

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4068066号  
(P4068066)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月18日(2008.1.18)

(51) Int.Cl.

F 1

A61K 31/428	(2006.01)	A 61 K 31/428
A61P 17/16	(2006.01)	A 61 P 17/16
A61K 8/49	(2006.01)	A 61 K 8/49
A61Q 17/04	(2006.01)	A 61 Q 17/04
A61Q 1/12	(2006.01)	A 61 Q 1/12

請求項の数 4 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-583365 (P2003-583365)
(86) (22) 出願日	平成15年4月14日 (2003.4.14)
(65) 公表番号	特表2005-529869 (P2005-529869A)
(43) 公表日	平成17年10月6日 (2005.10.6)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2003/003870
(87) 國際公開番号	W02003/086341
(87) 國際公開日	平成15年10月23日 (2003.10.23)
審査請求日	平成18年4月4日 (2006.4.4)
(31) 優先権主張番号	02405311.8
(32) 優先日	平成14年4月17日 (2002.4.17)
(33) 優先権主張國	欧洲特許庁 (EP)
(31) 優先権主張番号	2135/02
(32) 優先日	平成14年12月16日 (2002.12.16)
(33) 優先権主張國	スイス (CH)

(73) 特許権者	396023948 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリデイング インコーポレーテッド Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. スイス国、4057 バーゼル、クリベツ クシュトラーセ 141
(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(74) 代理人	100075225 弁理士 篠田 文雄
(72) 発明者	ワーグナー、バルバラ ドイツ国、79539 レールラハ、イム ・フォーゲルザング 10

最終頁に続く

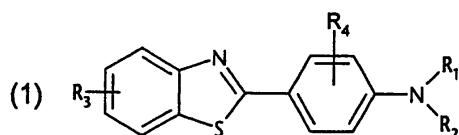
(54) 【発明の名称】アミノフェニルベンゾチアゾール化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 :

【化 1】



(式中、

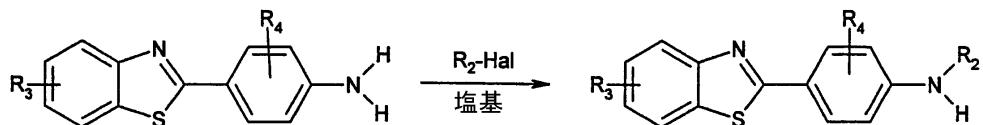
R<sub>1</sub>は、水素；C<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>アルキル、またはカルボキシ-C<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>アルキルであり；R<sub>2</sub>は、分枝状または非分枝状のC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>アルキルであり；R<sub>3</sub>は、水素；またはC<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>アルキルであり；R<sub>4</sub>は、水素である)

で示される化合物のUVフィルターとしての使用。

【請求項 2】

R<sub>1</sub>が、水素である、請求項1記載の式(1)で示される化合物の製造方法であって、R<sub>3</sub>-で置換された2-(4-アミノフェニル)ベンゾチアゾールが、以下のスキーム：

## 【化2】



(式中、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、請求項1に定義したとおりである)によって、塩基を用いて適切なハロアルカン／ハロアラルカン( $R_2$ -Hal)でアルキル化される製造方法。

10

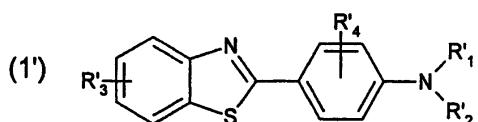
## 【請求項3】

少なくとも1つの、請求項1記載の式(1)で示される化合物を、化粧品として許容され得る担体または助剤と一緒に含む化粧品製剤。

## 【請求項4】

式：

## 【化4】



20

(式中、

$R'_1$ は、水素； $C_1 \sim C_{22}$ アルキルまたはカルボキシ- $C_1 \sim C_{22}$ アルキルであり；

$R'_2$ は、分枝状または非分枝状の $C_6 \sim C_{12}$ アルキルであり；

$R'_3$ は、水素；または $C_1 \sim C_{22}$ アルキルであり；

$R'_4$ は、水素である)

で示される化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

30

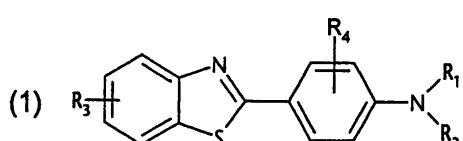
本発明は、特にヒトおよび動物の、毛髪および皮膚をUV光から防御するための、UVフィルターとしてのアミノフェニルベンゾチアゾール化合物の使用、それらの化合物の製造方法、ならびにそれらの化合物を含む化粧品製剤に関する。

## 【0002】

本発明は、式：

## 【0003】

## 【化5】



40

## 【0004】

(式中、

$R_1$ および $R_2$ は、それぞれ他から独立して、水素；非置換か、あるいはハロ-、アミノ-、モノ-もしくはジ- $C_1 \sim C_5$ アルキルアミノ-、シアノ-、または $C_1 \sim C_5$ アルコキシ-で置換された、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル、カルボキシ- $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、カルボキシ- $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、もしくは $C_6 \sim C_0$ アリール- $C_1 \sim C_5$ アルキル；カルバモイル；またはスルファモイルであるか；あるいは

50

は

$R_1$ および $R_2$ が、それらに結合する窒素原子と一緒にになって5～7員の複素環基を形成し；

$R_3$ は、水素；または $C_1$ ～ $C_{22}$ アルキルであり；

$R_4$ は、水素；ヒドロキシ； $C_1$ ～ $C_{22}$ アルキル；または $C_1$ ～ $C_{22}$ アルコキシである)で示される化合物のUVフィルターとしての使用に関する。

【0005】

$C_1$ ～ $C_{22}$ アルキル基は、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、アミル、イソアミルまたはtert-アミル、ヘキシリル、2-エチルヘキシリル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシルまたはエイコシリルなどの直鎖状または分枝状のアルキル基である。

【0006】

$C_5$ ～ $C_{10}$ シクロアルキルは、例えばシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニルまたはシクロデシル、特にシクロヘキシリルである。それらの基は、例えば1個以上の同一または異なる $C_1$ ～ $C_4$ アルキル基、特にメチルで、そして/またはヒドロキシで置換されていてもよい。シクロアルキル基が1個以上の置換基で置換されている場合、それらは、好ましくは1、2または4個、特に1または2個の同一または異なる置換基で置換されている。

【0007】

$C_6$ ～ $C_{10}$ アリールは、ナフチル、または特にフェニルである。

【0008】

$C_1$ ～ $C_{22}$ アルコキシ基は、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシリオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシ、オクタデシルオキシまたはエイコシリルオキシなどの直鎖状または分枝状基である。

【0009】

複素環基は、1、2、3または4個の同一または異なる環内ヘテロ原子を含む。特に好ましいのは、1、2または3個、特に1または2個の同一または異なるヘテロ原子を含む複素環式化合物である。複素環式化合物は、単環式または多環式、例えば単環式、二環式または三環式であってもよい。それらは、好ましくは単環式または二環式、特に単環式である。環は、好ましくは5、6または7員である。式(1)で示される化合物内に生じる基を生成し得る単環および二環の複素環系の例は、例えばピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピラン、チオピラン、1,4-ジオキサン、1,2-オキサジン、1,3-オキサジン、1,4-オキサジン、インドール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリンおよびチオモルホリンである。

【0010】

不飽和複素環式化合物は、例えば1、2または3個の不飽和二重結合を環内に含んでいてもよい。単環および多環の複素環式化合物内の5員および6員環は、特に芳香族化合物であってもよい。

【0011】

$C_6$ ～ $C_{10}$ アリールおよびヘテロアリール基は、非置換であってもよく、または1個以上、例えば1、2、3または4個の同一または異なる置換基を含んでいてもよく、それらはいずれの位置にあってもよい。そのような置換基の例は、例えば $C_1$ ～ $C_4$ アルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、 $C_1$ ～ $C_4$ アルコキシ、トリフルオロメチル、シアノ、ヒドロキシカルボニル、 $C_1$ ～ $C_4$ アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アミノ、 $C_1$ ～ $C_4$ アルキルアミノ、ジ- $C_1$ ～ $C_4$ アルキルアミノおよび $C_1$ ～ $C_4$ アルキルカルボニルアミノである

10

20

30

40

50

。

【 0 0 1 2 】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素であり、好ましくはフッ素または塩素である。

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、好ましいのは、

$R_4$ が、水素である、式(1)で示されるUVフィルターの使用である。

【 0 0 1 4 】

好ましいのは、特に

$R_1$ および $R_2$ が、それぞれ他から独立して、水素；非置換か、あるいはハロゲン、アミノ、モノ-もしくはジ- $C_1 \sim C_5$ アルキルアミノ、シアノ、または $C_1 \sim C_5$ アルコキシで置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり；

$R_3$ が、水素；または $C_1 \sim C_5$ アルキルである、式(1)で示される化合物である。

【 0 0 1 5 】

特に好ましいのは、

$R_1$ および $R_2$ が、それぞれ他から独立して、水素；もしくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであるか；または

$R_1$ および $R_2$ が一緒にになって、5～7員の複素環基を形成し；

$R_3$ が、水素；または $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、

$R_4$ が、水素である、式(1)で示される化合物である。

20

【 0 0 1 6 】

非常に好ましいのは、

$R_1$ が、水素であり；

$R_2$ が、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり；

$R_3$ が、水素；または $C_1 \sim C_5$ アルキルであり；

$R_4$ が、水素である、式(1)で示される化合物であり、特に

$R_2$ が、分枝状または非分枝状の $C_6 \sim C_{12}$ アルキル、特にn-ヘキシル；n-オクチル；または2-エチルヘキシルである、式(1)で示される化合物である。

【 0 0 1 7 】

同様に非常に好ましいのは、

30

$R_4$ が、ヒドロキシである、式(1)で示される化合物である。

【 0 0 1 8 】

本発明による化合物の例は、以下の表に列挙されている。

【 0 0 1 9 】

【表1】

化合物の式	構造	$\lambda_{\max}$ [nm] (EtOH)	$\epsilon$	$E$ (196, 1cm)
(2)		343	32692	1360
(3)		366	38894	837
(4)		358	39746	1127
(5)		366	42328	1313
(6)		356	42328	1397
(7)		366	44209	1082
(8)		356	38141	1175
(9)		365	38053	1079

<u>化合物 の式</u>	<u>構造</u>	$\lambda_{\max}$ [nm] (EtOH)	$\epsilon$	<u>E</u> (196, 1cm)
(10)		357	22669	765
(11)		366	38237	823
(12)		356	37927	1076
(13)		366	36567	634
(14)		356	38173	934
(15)		355	41401	1174
(16)		357	37122	1252
(17)		364	42514	1117

化合物の式	構造	$\lambda_{\max}$ [nm] (EtOH)	$\epsilon$	$E$ (196, 1cm)
(18)		355	39164	1459
(19)		358	39 095	1613
(20)		381	51 869	1738
(21)		3450	35 890	1057

## 【0020】

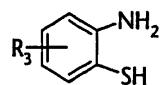
アミノフェニルベンゾチアゾール化合物は、文献で知られており、幾つかは市販されている。

## 【0021】

本発明による式(1)で示される化合物は、例えば適宜、酸化剤の存在下で、式：

## 【0022】

## 【化6】



## 【0023】

で示されるR<sub>3</sub>-で置換されたo-アミノチオフェノールの、R<sub>1</sub>-、R<sub>2</sub>-およびR<sub>4</sub>-で置換されたp-アミノ-ベンゾアルデヒドとの縮合によって製造してもよい[R. C. Elderfield, "Heterocyclic Compounds," Vol. 5, 508 ff, O. Sus et al., UP Patent 3257204 (1966), H. P. Lankelma et al., J. Amer. Chem. Soc. 54, 379, (1932)、またはStephen et al., J. Chem. Soc. (1950) 1722]。

## 【0024】

L. C. Galatis, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1967 (1948)により、o-アミノ-チオフェノールをR<sub>1</sub>-およびR<sub>2</sub>-で置換されたp-アミノ-安息香酸と縮合させても、一般式(1)で示される化合物が得られる。

## 【0025】

R<sub>1</sub>が、水素であり、R<sub>2</sub>が、非置換か、または置換されたアラルキル基である、一般式(1)で示されるベンゾチアゾール化合物は、R<sub>3</sub>-で置換された2-(4'-アミノフェニル)ベンゾチアゾールを非置換か、または置換されたベンゾアルデヒドと反応させて、対応するアゾメチンを形成させることによって得られるが、それを極性溶媒中でボロン酸ナトリウムを用いて非常に簡単に水素化して、対応する2-(4'-ベンジルアミノフェニル)ベンゾチアゾール誘導体を形成させてもよい[J. H. Billmann et al., J. Org. Chem. 22, 1068, (1957)]。

## 【0026】

R<sub>4</sub>および/またはR<sub>2</sub>が、非置換か、または置換された、アルキルまたはアラルキル基

10

20

30

40

50

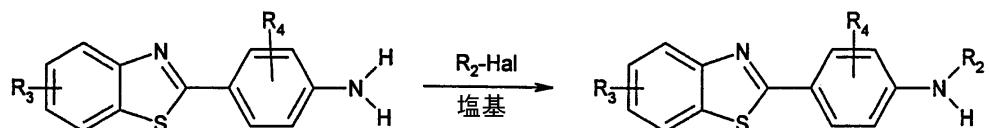
である、一般式(1)で示されるベンゾチアゾール化合物は、市販の2-(4-アミノフェニル)-6-メチルベンゾチアゾールの直接アルキル化によって製造することもできる。DE-OS-51738と同様に、強酸の存在下の適切なアルコールを、アルキル化剤として用いることができる。

## 【0027】

R<sub>1</sub>が、水素である、本発明による式(1)で示される化合物は、以下のスキーム：

## 【0028】

## 【化7】



10

## 【0029】

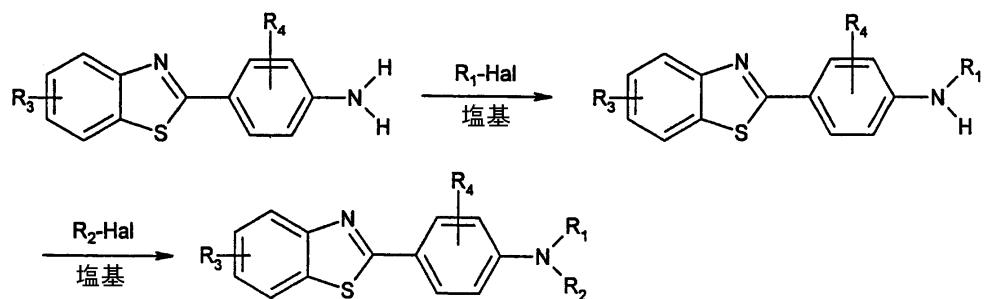
(式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、請求項1で定義したとおりである)による、塩基を用いた適切なハロアルカン／ハロアラルカンでのアルキル化によって、R<sub>3</sub>-で置換された2-(4-アミノフェニル)-ベンゾチアゾールから製造される。

## 【0030】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が、アルキルまたはアリールアルキルである、式(1)で示される化合物は、以下のスキーム：

## 【0031】

## 【化8】



20

30

## 【0032】

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、請求項1で定義したとおりである)による、塩基を用いた適切なハロアルカン／ハロアラルカンでのアルキル化によって、R<sub>3</sub>-で置換された2-(4-アミノフェニル)ベンゾチアゾールから製造される。

## 【0033】

塩基としては、水素化ナトリウムなどの金属水素化物、例えばナトリウムメタノラート、ナトリウムエタノラートもしくはカリウムtert-ブタノラートなどのアルカリ金属アルコラート、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、またはEt<sub>3</sub>N、(isopropyl)EtNもしくはキナリジン(quinalidine)などのアミン塩基を用いてもよい。同様に、塩基性イオン交換物質を用いてもよい。反応は、塩基を添加せずに実施されてもよい。

## 【0034】

反応は、好ましくはジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミド中で実施されるが、メタノール、エタノール、イソブタノール、tert-ブタノールまたはイソプロパノールなどのプロトン性溶媒も可能である。加えて、反応は、ヘキサン、トルエンまたはキシレンなどの脂肪族または芳香族溶媒中で実施されてもよい。ジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランなどのエーテル、または

40

50

クロロホルムもしくはジクロロメタンなどのハロゲン化溶媒も可能である。同様に、溶媒混合物を使用することもできる。

**【0035】**

反応は、-78℃から反応混合物の沸点までの温度で実施されてもよく、好ましくは10~120℃で進行させる。

**【0036】**

通常は、大過剰のアルキル化剤が用いられ、反応後に残留するアルキル化剤を、真空蒸留によって除去する。好ましいのは、アミノフェニルベンゾチアゾール1molに基づいて、ハロアルカン/ハロアラルカン1.0~8.0molを使用することである。

**【0037】**

生成物は、適切な溶剤からの再結晶、または適切な溶離液を用いたカラムクロマトグラフィー分離によって精製される。

**【0038】**

本発明は、式(1)で示される化合物の製造方法にも関する。

**【0039】**

本発明による式(1)で示される化合物は、UVフィルターとして、換言すれば紫外線に感受性のある有機材料、特にヒトおよび動物の、皮膚および毛髪をUV光の損傷作用から防御するのに特に適している。それ故、これらの化合物は、化粧品、医薬品および獣医薬品配合物中の日焼け止め剤として適している。これらの化合物は、溶解形態と微粉碎状態の両方で用いることができる。

**【0040】**

本発明によるUV吸収剤は、溶解状態(可溶性有機フィルター、可溶化された有機フィルター)または微粉碎状態(ナノスカラー有機フィルター、粒状有機フィルター、UV吸収剤顔料)のいずれかで用いることができる。

**【0041】**

アルキル置換基を含まないか、または低級アルキル置換基のみを含む、式(1)で示されるトリアジン化合物は、低い油溶性および高い融点を特徴とする。それ故、それは、特に適した微粉碎状態のUV吸収剤である。

**【0042】**

微粒子の製造に適したいずれか公知の方法、例えば：

- 硬質粉碎媒体、例えばボールミル内のケイ酸ジルコニウムボールと、水または適切な有機溶媒中の保護界面活性剤または保護ポリマーとを用いる湿式粉碎(ポンプ給送可能な分散体のための低粘度微粉碎法)；

- 連続または不連続(バッチ式)混練機を用いた湿式混練(ポンプ給送が不能なペーストのための高粘度微粉碎法)。湿式混練法では、溶媒(水または化粧品として許容され得る油)、粉碎補助剤(界面活性剤、乳化剤)およびポリマー粉碎補助剤を用いてもよい。両方の方法を別々に用いてもよい。

- 適切な溶媒、例えば水性懸濁液もしくは有機溶媒を含む懸濁液、または水、エタノール、ジクロロエタン、トルエン、とりわけN-メチルピロリドンなどの真の溶液からの噴霧乾燥；

- UVフィルターを溶解した超臨界流体(例えばCO<sub>2</sub>)のRESS法(超臨界溶液急速膨張法、Rapid Expansion of Supercritical Solutions)による膨張、あるいは二酸化炭素流体の、適切な有機溶媒中の1つ以上のUVフィルターの溶液と一緒に膨張、

- 超臨界流体を含む適切な溶媒からの再沈澱(GASR法=ガス非溶媒再結晶化法、Gas Anti-Solvent Recrystallisation/PACA法=圧縮非溶媒を用いる沈殿法、Precipitation with Compressed Antisolvents)

を微粉碎されたUV吸収剤の製造のために用いることができる。

**【0043】**

微粉碎された有機UV吸収剤の製造のための粉碎装置として、例えばジェットミル、ボールミル、振動ミルまたはハンマーミル、好ましくは高速混合ミルを用いてもよい。より

10

20

30

40

40

50

好ましいミルは、近代型のボールミルで、これらのミルタイプの製造業者は、例えばNetzsch (LMZミル)、Drais (DCP-viscoflowまたはcosmo)、Buhler AG (遠心ミル) またはBachhoferである。粉碎は、好ましくは粉碎補助剤を用いて実施される。微粉碎された有機UV吸収剤の製造のための混練装置の例は、代表的なシグマ - フックバッチ式混練機 (sigma-hook batch kneaders) に加え、連続バッチ式混練機 (IKA-Werke) または連続式混練機 (Werner und PfleidererのContinua) である。

## 【0044】

上記微粉碎工程全ての有用な低分子量粉碎補助剤は、以下の「乳化剤」および「界面活性剤」の章に開示されたとおりの界面活性剤および乳化剤である。

## 【0045】

水分散液のための有用なポリマー粉碎補助剤は、MW > 5000 g / mol の化粧品として許容され得る水溶性ポリマー、例えばアクリラート (Salcareタイプ)、修飾または非修飾多糖類、ポリグルコシドまたはキサンタンガムである。更に、アルキル化ビニルビロリドンポリマー、ビニルビロリドン / 酢酸ビニルコポリマー、アシルグルタマート、アルキルポリグルコシド、セテアレス - 25 またはリン脂質を用いてもよい。油分散液が、化粧品として許容され得るワックス状ポリマーまたは天然ワックスをポリマー粉碎補助剤として含むことによって、加工時および加工後の粘度を調整してもよい。

## 【0046】

有用な溶媒は、水、ブライン、(ポリ)エチレングリコール、または水溶性分散液のためのグリセリンであり、同じく油溶性分散液のための「エモリエント剤」と記載される化粧品として許容され得る油である。

## 【0047】

そのようにして得られた、微粉碎されたUV吸収剤は、通常0.02 ~ 2 μm、好ましくは0.05 ~ 1.5 μm、特に0.1 ~ 1.0 μmの平均粒子径を有する。

## 【0048】

そのUV吸収剤は、粉末形態で乾燥して用いることもできる。そのために、UV吸収剤は、真空噴霧法、向流式噴霧乾燥などの公知の粉碎法にかけられる。そのような粉末は、0.1 ~ 2 μmの粒子径を有する。凝集塊の発生を避けるために、UV吸収剤は、微粉碎工程の前に界面活性化合物、例えば陰イオン性、非イオン性もしくは両性界面活性剤、例えばリン脂質、またはPVP、アクリラートなどの公知のポリマーでコーティングすることができる。

## 【0049】

本発明による化粧品配合物または医薬品組成物は、表1 ~ 3に記載されたとおりの1つ以上の更に別のUVフィルターを含むことができる。

## 【0050】

その化粧品製剤または医薬品製剤は、慣例的方法を用いてUV吸収剤を助剤と物理的に混合することによって、例えば単に個々の成分を一緒に攪拌することによって、特に、既に公知の化粧用UV吸収剤、例えばメトキシケイ皮酸オクチル、サリチル酸イソオクチルエステルなどの溶解特性を利用することによって製造することができる。そのUV吸収剤は、例えば更に処置を行わずに、または微粉碎状態で、または粉末形態で用いることができる。

## 【0051】

化粧品製剤又は医薬品製剤は、組成物の総重量を基にして、0.05 ~ 40重量%の1つのUV吸収剤またはUV吸収剤混合物を含んでいる。

## 【0052】

本発明による式(1)で示されるUV吸収剤と、場合により更に別の光防御剤(表1 ~ 3に記載したとおり)との混合比(重量比)1 : 99 ~ 99 : 1、特に1 : 95 ~ 95 : 1、好ましくは10 : 90 ~ 90 : 10の利用が好ましい。特に興味深いのは、混合比20 : 80 ~ 80 : 20、特に40 : 60 ~ 60 : 40、好ましくは約50 : 50である。そのような混合物は、とりわけ溶解度を改善するため、またはUV吸収率を上昇させるた

10

20

30

40

50

めに用いることができる。

【0053】

本発明による式(1)で示されるUV吸収剤、またはUVフィルターの混合物は、皮膚、毛髪および/または天然もしくは人工ヘアカラーの保護に有用である。

【0054】

【表2】

表1. 本発明によるUV吸収剤と一緒に追加として用い得る適切なUVフィルター物質	
<p>p-アミノ安息香酸誘導体、例えば4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルエステル</p>	
サリチル酸誘導体、例えばサリチル酸2-エチルヘキシルエステル;	10
ベンゾフェノン誘導体、例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンおよびその5-スルホン酸誘導体;	
ジベンゾイルメタン誘導体、例えば1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオン;	
ジフェニルアクリラート、例えば2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリラートおよび3-(ベンゾフラン)2-シアノアクリラート;	
ベンゾフラン誘導体、特にEP-A-582189、US-A-5338539、US-A-5518713およびEP-A-613893に記載された2-(p-アミノフェニル)ベンゾフラン誘導体;	
ポリマーUV吸収剤、例えばEP-A-709080に記載されたマロン酸ベンジリデン誘導体;	
ケイ皮酸誘導体、例えば4-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシルエステルおよびイソアミルエステル、またはUS-A-5601811およびWO97/00851に記載されたケイ皮酸誘導体;	
ショウノウ誘導体、例えば3-(4'-メチル)ベンジリデン-ボルナン-2-オン、3-ベンジリデン-ボルナン-2-オン、N-[2(および4)-2-オキシボルン-3-イリデン-メチル]ベンジル]アクリラミドポリマー、硫酸3-(4'-トリメチルアンモニウム)ベンジリデン-ボルナン-2-オンメチル、3,3'-(1,4-フェニレンジメチル)ビス(7,7-ジメチル-2-オキソ-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-メタンスルホン酸)および塩、3-(4'-スルホ)ベンジリデン-ボルナン-2-オンおよび塩;ショウノウベンズアルコニウムメトスルファート;	20
ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、例えば2-(4'-メトキシフェニル)-4,6-ビス(2'-ヒドロキシ-4'-n-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン;2,4-ビス{[4-(3-(2-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン;2,4-ビス{[4-(2-エチル-ヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-[4-(2-メトキシエチル-カルボキシル)フェニルアミノ]-1,3,5-トリアジン;2,4-ビス{[4(トリス(トリメチルシリルオキシシリル)プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン;2,4-ビス{[4-(2"-メチルプロペニルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン;2,4-ビス{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-ヘプタメチルトリシリル-2"-メチル-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン;2,4-ビス{[4-(3-(2-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-[4-エチルカルボキシ]フェニルアミノ]-1,3,5-トリアジン;	30
ベンゾトリアゾール化合物、例えば2,2'-メチレン-ビス(6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール;	
トリアニリノ-s-トリアジン誘導体、例えば2,4,6-トリアニリン-(p-カルボ-2'-エチル-1'-オキシ)-1,3,5-トリアジン、ならびにUS-A-5332568、EP-A-517104、EP-A-507691、WO93/17002およびEP-A-570838に開示されたUV吸収剤;	
2-フェニルベンゾイミダゾール-5-スルホン酸およびその塩;	
o-アミノ安息香酸メンチル;	
酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、雲母、MnO、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZrO <sub>2</sub> がコーティングされた、またはコーティングされていない物理的日焼け止め剤。(表面コーティング:ポリメチルメタクリラート、メチコーン(CAS 9004-73-3に記載されたメチル水素ポリシロキサン)、ジメチコーン、トリイソステアリン酸イソプロピルチタン(CAS 61417-49-0に記載)、ステアリン酸マグネシウムのような金属石鹼(CAS 4086-70-8に記載)、C9-15リン酸フルオロアルコールのようなリン酸パーフルオロアルコール(CAS 74499-44-8; JP5-86984、JP4-330007に記載)。一次粒子径は、平均15nm~35nmで、分散体の粒子径は、100nm~300nmの範囲内である。	40
DE10011317、EP1133980およびEP1046391に開示されたアミノヒドロキシベンゾフェノン誘導体	
EP1167358に開示されたフェニル-ベンゾイミダゾール誘導体	
"Sunscreens", Eds. J. Lowe, N. A. Shaath, Marcel Dekker, Inc. New York and Basle or in Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992)に記載されたUV吸収剤も、追加のUV防御物質として用いることができる。	

【0055】

【表3】

表2. 本発明によるUV吸収剤と一緒に追加として用い得る適切なUVフィルター物質が、以下の特許に記載されている（略語T:表、R:行、Comp:化合物、Ex:特許の化合物の実施例、p:ページ）	
DE 100331804	Tab 1 p 4, tab 2 + 3 p 5
EP 613893	Ex 1-5 + 15, T 1, pp 6-8
EP 1000950	Comp. 表 1, pp 18-21
EP 1005855	T 3, p 13
EP 1008586	Ex 1-3, pp 13-15
EP 1008593	Ex 1-8, pp 4-5
EP 1027883	化合物 VII, p 3
EP 1027883	Comp I-VI, p 3
EP 1028120	Ex 1-5, pp 5-13
EP 1059082	Ex 1; T 1, pp 9-11
EP 1060734	T 1-3, pp 11-14
EP 1064922	化合物 1-34, pp 6-14
EP 1081140	Ex 1-9, pp 11-16
EP 1103549	化合物 1-76, pp 39-51
EP 1108712	4, 5-ジモルホリノ-3-ヒドロキシピリダジン
EP 1123934	T 3, p 10
EP 1129695	Ex 1-7, pp 13-14
EP 1167359	Ex 1 p 11 及び ex 2 p 12
EP 420707 B1	Ex 3, p 13 (CAS Regno 80142-49-0)
EP 503338	T 1, pp 9-10
EP 517103	Ex 3,4,9,10 pp 6-7
EP 517104	Ex 1, T 1, pp 4-5; Ex 8, T 2, pp 6-8
EP 626950	全化合物
EP 669323	Ex 1-3, p 5
EP 780382	Ex 1-11, pp 5-7
EP 823418	Ex 1-4, pp 7-8
EP 826361	T 1, pp 5-6
EP 832641	Ex 5+6 p 7; t 2, p 8
EP 832642	Ex 22, T 3 pp, 10-15; T 4, p 16
EP 852137	T 2, pp 41-46
EP 858318	T 1, p 6
EP 863145	Ex 1-11, pp 12-18
EP 895776	48~58行目の Comp., p 3; R 25+33, p 5
EP 911020	T 2, p 11-12
EP 916335	T 2-4, pp 19-41
EP 924246	T 2, p 9
EP 933376	Ex 1-15, pp 10-21
EP 944624	Ex 1+2, pp 13-15
EP 945125	T 3 a+b, pp 14-15
EP 967200	Ex 2; T 3-5, pp 17-20
EP 969004	Ex 5, T 1, pp 6-8
JP 2000319629	CAS Reg. No. 80142-49-0, 137215-83-9, 307947-82-6
US 5635343	pp 5-10 の全化合物
US 5338539	Ex 1-9, pp 3+4
US 5346691	Ex 40, p 7; T 5, p 8

10

20

30

40

表2. 本発明によるUV吸収剤と一緒に追加として用い得る適切なUVフィルター物質が、以下の特許に記載されている（略語T:表、R:行、Comp:化合物、Ex:特許の化合物の実施例、p:ページ）

US 5801244	Ex 1-5, pp 6-7
WO 0149686	Ex 1-5, pp 16-21
WO 0168047	pp 85-96 の表
WO 0181297	Ex 1-3 pp 9-11
WO 0238537	全化合物 p 3, 1~10 行目の化合物 p 4
WO 9217461	Ex 1-22, pp 10-20
WO 9220690	実施例3~6のポリマー化合物
WO 9301164	T 1+2, pp 13-22
WO 9714680	Ex 1-3, p 10

10

【 0 0 5 6 】

【表4】

表3. 本発明によるUV吸収剤と一緒に追加として用い得る適切なUVフィルター物質			
No.	化学名	CAS No.	
1	(+/-)-1, 7, 7-トリメチル-3-[ (4-メチルフェニル)メチレン]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-オン	36861-47-9	
2	1, 7, 7-トリメチル-3-(フェニルメチレン)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-オン	15087-24-8	
3	(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン	1641-17-4	
4	2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン	131-56-6	
5	2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン	131-55-5	
6	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	131-57-7	
7	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸	4065-45-6	
8	2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン	131-54-4	
9	2, 2'-ジヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン	131-53-3	
10	10	α-(2-オキソボルン-3-イリデン)トルエン-4-スルホン酸およびその塩	56039-58-8
11	1-[4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル]-3-(4-メトキシフェニル)ブロパン-1, 3-ジオン	70356-09-1	
12	メチルN, N, N-トリメチル-4-[ (4, 7, 7-トリメチル-3-オキソビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-イリデン)メチル]アニリニウムスルファート	52793-97-2	
20	22	3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル-2-ヒドロキシベンゾエート	118-56-9
23	p-メトキシケイ皮酸イソペンチル	71617-10-2	
27	o-アミノ安息香酸メンチル	134-09-8	
28	サリチル酸メンチル	89-46-3	
29	2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシル	6197-30-4	
30	4-(ジメチルアミノ)安息香酸2-エチルヘキシル	21245-02-3	
31	4-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	5466-77-3	
32	サリチル酸2-エチルヘキシル	118-60-5	
33	安息香酸, 4, 4', 4''-(1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリイルトリイミノ)トリス(2-エチルヘキシル)エステル; 2, 4, 6-トリアニリノ(p-カルボ-2'-エチルヘキシル-1'-オキシ)-1, 3, 5-トリアジン	88122-99-0	
34	4-アミノ安息香酸	150-13-0	
35	安息香酸, 4-アミノ-, エチルエステル, オキシランを含むポリマー	113010-52-9	
38	2-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール-5-スルホン酸	27503-81-7	
39	2-プロペンアミド, N[[4-[ (4, 7, 7-トリメチル-3-オキソビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-イリデン)メチル]フェニル]メチル]-, ホモポリマー	147897-12-9	
40	サリチル酸トリエタノールアミン	2174-16-5	
41	3, 3'-(1, 4-フェニレンジメチレン)ビス[7, 7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-メタンスルホン酸]	90457-82-2	
42	酸化チタン	13463-67-7	
44	酸化亜鉛	1314-13-2	
45	2, 2'-メチレン-ビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール	103597-45-1	
40			

表3. 本発明によるUV吸収剤と一緒に追加として用い得る適切なUVフィルター物質

46	2, 4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン	187393-00-6	
47	1H-ベンゾイミダゾール-4, 6-ジスルホン酸, 2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス-, ニナトリウム塩	180898-37-7	
48	安息香酸, 4, 4'-[[6-[[4-[(1, 1-ジメチルエチル)アミノ]カルボニル]フェニル]アミノ]1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル]ジイミノ]ビス-, ビス(2-エチルヘキシル)エステル	154702-15-5	
49	フェノール, 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-[2-メチル-3-[1, 3, 3, 3-テトラメチル-1-[(トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサンイル]プロピル]-	155633-54-8	10
50	$\alpha$ -(トリメチルシリル)オメガ(トリメチルシリルオキシ)ポリ[オキシ(ジメチルシリレン)]-co-[オキシ(メチル)(2-{p-[2, 2-ビス(エトキシカルボニル)ビニル]フェノキシ}-1-メチレンエチル)シリレン]-co-[オキシ(メチル)(2-{p-[2, 2-ビス(エトキシカルボニル)ビニル]フェノキシ}プロパー-1-エニル)シリレン]	207574-74-1	
51	ベンゼンスルホン酸, 3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシ-5-(1-メチルプロピル)-, ナトリウム塩	92484-48-5	
52	安息香酸, 2-[4-(ジエチルアミノ)-2-ヒドロキシベンゾイル]-, ヘキシリエステル	302776-68-7	
53	1-ドデカンアミニウム, N-[3-[[4-(ジメチルアミノ)ベンゾイル]アミノ]プロピル]-N, N-ジメチル-, 4-メチルベンゼンスルホン酸(1:1)との塩	156679-41-3	20
54	1-プロパンアミニウム, N, N, N-トリメチル-3-[(1-オキソ-3-フェニル-2-プロペニル)-アミノ]-, クロリド	177190-98-6	
55	1H-ベンゾイミダゾール-4, 6-ジスルホン酸, 2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス-	170864-82-1	
56	1, 3, 5-トリアジン, 2, 4, 6-トリス(4-メトキシフェニル)-	7753-12-0	
57	1, 3, 5-トリアジン, 2, 4, 6-トリス[4-[(2-エチルヘキシル)オキシ]フェニル]-	208114-14-1	
58	1-プロパンアミニウム, 3-[[3-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]アミノ]-N, N-ジエチル-N-メチル, 硫酸メチル(塩)	340964-15-0	
59	2-プロペン酸, 3-(1H-イミダゾール-4-イル)-	104-98-3	30
60	安息香酸, 2-ヒドロキシ-, [4-(1-メチルエチル)フェニル]メチルエステル	94134-93-7	
61	1, 2, 3-プロパントリオール, 1-(4-アミノ安息香酸)	136-44-7	
62	ベンゼン酢酸, 3, 4-ジメトキシ-a-オキソ-	4732-70-1	
63	2-プロペン酸, 2-シアノ-3, 3-ジフェニル, エチルエステル	5232-99-5	

## 【0057】

本発明によるUV吸収剤と一緒に追加として用い得る適切なUVフィルター物質は、いずれかのUV-AおよびUV-Bフィルター物質である。

## 【0058】

化粧品製剤または医薬品製剤は、例えばクリーム、ゲル、ローション、アルコール性溶液、水性/アルコール性溶液、エマルジョン、ワックス/脂肪組成物、スティック製剤、粉末または軟膏であってもよい。化粧品製剤または医薬品製剤は、上述のUVフィルターに加えて、以下に記載する更に別の助剤を含んでいてもよい。

## 【0059】

水および油含有エマルジョン(例えばW/O、O/W、O/W/OおよびW/O/Wエマルジョンまたはミクロエマルジョン)として、製剤は、例えば、組成物の総重量に基づいて、1つ以上のUV吸収剤を0.1~30重量%、好ましくは0.1~15重量%、特に0.5~10重量%、

10

20

30

40

50

組成物の総重量に基づいて、少なくとも1つの油成分を1～60重量%、特に5～50重量%、好ましくは10～35重量%、

組成物の総重量に基づいて、少なくとも1つの乳化剤を0～30重量%、特に1～30重量%、好ましくは4～20重量%、

組成物の総重量に基づいて、水を10～90重量%、特に30～90重量%、

および更に別の化粧品として許容され得る助剤を0～88.9重量%、特に1～50重量%、

含んでいる。

#### 【0060】

本発明による化粧品または医薬組成物／製剤は、以下に記載したとおりの1種以上の追加の化合物を含んでいてもよい。 10

#### 【0061】

##### 脂肪アルコール

セチルアルコール、ステアリルアルコール、セテアリルアルコール、オレイルアルコール、オクチルドデカノール、C<sub>12</sub>～C<sub>15</sub>アルコールの安息香酸、アセチル化ラノリンアルコールなどをはじめとする6～18個、好ましくは8～10個の炭素原子を含む脂肪アルコールを基にしたゲルベ(Guerbet)アルコール。

#### 【0062】

##### 脂肪酸のエステル

直鎖状C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>脂肪酸の、直鎖状C<sub>3</sub>～C<sub>24</sub>アルコールとのエステル、分枝状C<sub>6</sub>～C<sub>1</sub><sub>3</sub>カルボン酸の、直鎖状C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>脂肪アルコールとのエステル、直鎖状C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>脂肪酸の、分枝状アルコール、特に2-エチルヘキサノールとのエステル、ヒドロキシカルボン酸の、直鎖状または分枝状C<sub>6</sub>～C<sub>22</sub>脂肪アルコールとのエステル、特にリンゴ酸ジオクチル、直鎖状および/または分枝状脂肪酸の、多価アルコール(例えばプロピレングリコール、ダイマージオールまたはトリマートリオール)および/またはゲルベアルコールとのエステル、例えばカプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、カプリン酸、ラウリル酸、イソトリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキドン酸、ガドレイン酸、ベヘン酸およびエルカ酸、ならびに工業銘柄のその混合物(例えば天然油脂の減圧か、レレンオキソ合成(Roelen's oxosynthesis)からのアルデヒドの還元か、または不飽和脂肪酸の二量体化で得られる)の、アルコール、例えばイソプロピルアルコール、カプロンアルコール、カプリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、カプリンアルコール、ラウリルアルコール、イソトリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルモレイル(palmitoleyl)アルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、エライジル(elaidyl)アルコール、ペトロセリニルアルコール、リノイルアルコール、リノレニルアルコール、エレオステアリルアルコール、アラキジル(arachidyl)アルコール、ガドレイル(gadoleyl)アルコール、ベヘニル(behenyl)アルコール、エルシル(erucyl)アルコールおよびブラシジル(brassidyl)アルコール、ならびに工業銘柄のその混合物(例えば、油脂を基にした工業銘柄のメチルエステルの高圧水素化、またはレレンオキソ合成からのアルデヒドの高圧水素化で、そして不飽和脂肪アルコールの二量体化での単量体画分として得られるもの)とのエステル。 20 30 40

#### 【0063】

そのようなエステル油の例は、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸イソプロピル、オレイン酸イソプロピル、ステアリン酸n-ブチル、ラウリン酸n-ヘキシル、オレイン酸n-デシル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸イソノニル、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、2-ヘキシルラウラート、ステアリン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-オクチルドデシル、オレイン酸オレイル、エルカ酸オレイル、オレイン酸エルシル、エルカ酸エルシル、オクタン酸セテアリル、パルミチン酸セチル、ステアリン酸セ 50

チル、オレイン酸セチル、ベヘン酸セチル、酢酸セチル、ミリスチン酸ミリスチル、ベヘン酸ミリスチル、オレイン酸ミリスチル、ステアリン酸ミリスチル、パルミチン酸ミリスチル、乳酸ミリスチル、ジカプリル酸／カプリン酸プロピレングリコール、ヘプタン酸ステアリル、リンゴ酸ジイソステアリル、ヒドロキシステアリン酸オクチルなどである。

#### 【0064】

他の助剤

2, 6 - ナフタル酸ジエチルヘキシル、アジピン酸ジ - n - ブチル、アジピン酸ジ(2 - エチルヘキシル)、コハク酸ジ(2 - エチルヘキシル)および酢酸ジイソトリデシル、ならびにジオレイン酸エチレングリコール、ジイソトリデカン酸エチレングリコール、ジ(2 - エチルヘキサン酸)プロピレングリコール、ジイソステアリン酸プロピレングリコール、ジペラルゴン酸プロピレングリコール、ジイソステアリン酸ブタンジオールおよびジカプリル酸ネオペンチルグリコールなどのジオールエステル。C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub>脂肪アルコールおよび／またはゲルベ(Guerbet)アルコールの、芳香族飽和または不飽和カルボン酸、特に安息香酸とのエステル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub>ジカルボン酸の、1 ~ 22個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルコール、または2 ~ 10個の炭素原子および2 ~ 6個のヒドロキシ基を有するポリオールとのエステル。

#### 【0065】

グリセリルエステルおよび誘導体をはじめとする天然または合成トリグリセリド

他のアルコールとの反応によって修飾されたC<sub>6</sub> ~ C<sub>18</sub>脂肪酸を基にしたジ - またはトリ - グリセリド(カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド、小麦胚芽グリセリドなど)。カプリン酸ポリグリセリル - 4、イソステアリン酸ポリグリセリル - 2などのポリグリセリンの脂肪酸エステル(ポリグリセリル - n)、またはヒマシ油、水添植物油、甘扁桃(sweet almond)油、小麦胚芽油、ごま油、水添綿実油、ココナッツ油、アボカド油、コーン油、水添ヒマシ油、シアバター、ココアバター、大豆油、ミンク油、ひまわり油、サフラン油、マカダミアナッツ油、オリーブ油、水添獸脂、アブリコットカーネル油、ヘーゼルナッツ油、ルリヂサ(borage)油など。

#### 【0066】

長鎖酸とアルコールとのエステルを含むワックスに加え、ワックス様の性質を有する化合物、例えばカルナウバワックス、ビーズワックス(白色または黄色)、ラノリンワックス、カンデリラワックス、オゾケライトワックス、和ロウ、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、セレシン、セテアリルエステルワックス、合成ビーズワックスなど。セテアリルアルコールまたは部分グリセリドなどの親水性ワックス。

#### 【0067】

真珠光沢のあるワックス

アルキレングリコールエステル、特にジステアリン酸エチレングリコール；脂肪酸アルカノールアミド、特にココ脂肪酸ジエタノールアミド；部分グリセリド、特にステアリン酸モノグリセリド；多価で、非置換か、またはヒドロキシ置換されたカルボン酸の、6 ~ 22個の炭素原子を含む脂肪アルコールとのエステル、特に酒石酸の長鎖エステル；総数で少なくとも24個の炭素原子を有する脂肪物質、例えば脂肪アルコール、脂肪ケトン、脂肪アルデヒド、脂肪エーテルおよび脂肪カルボナート、特にラウロンおよびジステアリルエーテル；ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸またはベヘン酸などの脂肪酸；12 ~ 22個の炭素原子を有するオレフィンエポキシドの、12 ~ 22個の炭素原子を有する脂肪アルコールでの開環生成物、および／または2 ~ 15個の炭素原子と2 ~ 10ヒドロキシ基とを有するポリオールでの開環生成物、ならびにそれらの混合物

#### 【0068】

炭化水素油

鉱物油(軽油および重油)、ペトロラタム(黄色または白色)、ミクロクリスタリンワックス、パラフィンおよびイソパラフィン化合物、ポリデセン、ポリブテンなどの水添イソパラフィン分子、水添ポリイソブテン、スクアラン、イソヘキサデカン、イソドデカン、ならびに植物および動物界の他のもの

10

20

30

40

50

## 【0069】

シリコーンおよびシロキサン（有機置換されたポリシロキサン）

室温では液体または樹脂形態のいずれかであってもよいジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状シリコーン、ならびにアミノ-、脂肪酸-、アルコール-、ポリエーテル-、エポキシ-、フッ素-、グリコシド-および/またはアルキル修飾されたシリコーン化合物。直鎖状ポリシロキサン、ジメチコーン（Dow Corning 200 fluid, Rhodia Mirasil DM）、ジメチコノール、環状シリコーン液、シクロペンタシロキサン揮発物（Dow Corning 345 fluid）、フェニルトリメチコーン（Dow Corning 556 fluid）。200～300個のジメチルシロキサン単位の平均鎖長を有するジメチコーンと、水添シリケートとの混合物であるシメチコーンも適している。加えて、Todd et al.による適切な揮発性シリコーンの詳細な調査を、Cosm. Toil. 91, 27 (1976)において見出してもよい。10

## 【0070】

フッ素化または過フッ素化油

パーフルオロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロ pentan、ポリパーフルオメチルイソプロピルエーテル

## 【0071】

乳化剤

いずれの乳化剤も、従来どおり組成物に用いることができる。乳化剤系は、例えばカルボン酸およびその塩；ナトリウム、カリウムおよびアンモニウムのアルカリ石鹼、カルシウムまたはマグネシウムの金属石鹼、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびオレイン酸などの有機系石鹼を含んでいてもよい。リン酸アルキルまたはリン酸エステル、酸性リン酸、リン酸ジエタノールアミン、セチルリン酸カリウム。エトキシ化カルボン酸またはポリエチレングリコールエステル、アクリル酸PEG-n。8～22個の炭素原子を有する直鎖状脂肪アルコール、12～22個の炭素原子を有する脂肪酸とアルキル基内に8～15個の炭素原子を有するアルキルフェノールを伴なう分枝状の2～30molのエチレンオキシドおよび/または0～5molのプロピレンオキシド。ラウレス-n、セテアレス-n、ステアレス-n、オレス-nなどの脂肪アルコールポリグリコールエーテル。ステアリン酸PEG-n、オレイン酸PEG-n、PEG-nココアート（PEG-n cocoate）などの脂肪酸ポリグリコールエーテル。モノグリセリドおよびポリオールエステル。ポリオールを伴なうエチレンオキシド1～30molの付加生成物のC<sub>12</sub>～C<sub>22</sub>脂肪酸モノ-およびジ-エステル。モノステアリン酸グリセリン、ジイソステアリン酸ジイソステアロイルポリグリセリル-3、ジイソステアリン酸ポリグリセリル-3、ジイソステアリン酸トリグリセリル、セスキイソステアリン酸ポリグリセリル-2またはダイマー酸ポリグリセリルなどの脂肪酸とポリグリセリンとのエステル。複数のそれらの物質の分類からの化合物の混合物も適している。脂肪酸ポリグリコールエステル、例えばモノステアリン酸ジエチレングリコール、脂肪酸とポリエチレングリコールとのエステル、脂肪酸とサッカロースとのエステル、例えばスクロエステル（sucrose esters）、グリセリンとサッカロースとのエステル、例えばスクログリセリド。ソルビトールおよびソルビタン、6～22個の炭素原子を有する飽和および不飽和脂肪酸のソルビタンモノ-およびジ-エステル、ならびにエチレンオキシド付加生成物。ポリソルバート-n系、セスキイソステアラート、ソルビタン、PEG-(6)-イソステアリン酸ソルビタン、ラウリン酸PEG-(10)-ソルビタン、ジオレイン酸PEG-17ソルビタンなどのソルビタンエステル。グルコース誘導体、C<sub>8</sub>～C<sub>22</sub>アルキル-モノおよびオリゴ-グリコシド、および糖成分として好ましいグルコースとのエトキシ化類似体。セスキステアリン酸メチルグルセス-20、ステアリン酸ソルビタン/スクロースココアート、セスキステアリン酸メチルグルコース、セテアリルアルコール/セテアリルグルコシドなどのO/W乳化剤。ジオレイン酸メチルグルコース/イソステアリン酸メチルグルコースなどのW/O乳化剤。スルファートおよびスルホナート化誘導体、ジアルキルスルホスクシナート、コハク酸ジオクチル、ラウリルスルホン酸アルキル、直鎖状スルホナート化パラフィン、スルホナート20304050

化テトラプロピレンスルホナート、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウムおよびエタノールアミン、硫酸ラウリルエーテル、ラウレス硫酸ナトリウム、スルホスクシナート、イソチオン酸アセチル、硫酸アルカノールアミド、タウリン、メチルタウリン、硫酸イミダゾール。アミン誘導体、アミン塩、エトキシリ化アミン、アルキルイミダゾリン、ピリジン誘導体、イソキノテイン、塩化セチルピリジニウム、臭化セチルピリジニウムなどの複素環を含む鎖を有する酸化アミン、臭化セチルトリメチルアンモニウム (cetyltrimethylbromide ammonium bromide) (CTBA)、ステアリルアルコニウムなどの第四級アンモニウム。アミド誘導体、アクリルアミドDEAなどのアルカノールアミド、PEG-nアクリルアミドなどのエトキシリ化アミド、オキシデアミド。ポリシロキサン/ポリアルキル/ポリエーテルコポリマーおよび誘導体、ジメチコーン、コポリオール、シリコーン、ポリエチレンオキシドコポリマー、シリコングリコールコポリマー。プロポキシ化またはPOE-n-エーテル(Meroxapols)、Polaxamersまたはポリ(オキシエチレン)m-ブロック-ポリ(オキシプロピレン)n-ブロック(オキシエチレン)。分子中に少なくとも1個の第四級アンモニウム基、少なくとも1個のカルボキシレート、および/またはスルホネート基を含む双性イオン性界面活性剤。特に適している双性イオン性界面活性剤は、ベタイン、例えばN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシナート、ココアルキルジメチルアンモニウムグリシナート、N-アシルアミノプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムグリシナート、ココアシルアミノプロピルジメチルアンモニウムグリシナートおよび2-アルキル-3-カルボキシメチル-3-ヒドロキシエチルイミダゾリンで、それぞれがアルキル基またはアシル基内に8~18個の炭素原子を有するもの、ならびにココアシルアミノエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルグリシナート、N-アルキルベタイン、N-アルキルアミノベタインである。アルキルイミダゾリン、アルキロペプチド、リボアミノ酸、自己乳化性塩基およびK.F. DePoloのA Short textbook of cosmetology, Chapter 8, Table 8-7, p250-251に記載された化合物。

## 【0072】

PEG-6ビーズワックス(および)ステアリン酸PEG-6(および)イソステアリン酸ポリグリセリル-2[Apifac]、ステアリン酸グリセリル(および)ステアリン酸PEG-100、[Arlacel 165]、ステアリン酸PEG-5グリセリル[arlatone 983 S]、オレイン酸ソルビタン(および)リシノール酸ポリグリセリル-3[Arlacel 1689]、ステアリン酸ソルビタンおよびスクロースココアート[arlatone 2121]、ステアリン酸グリセリルおよびラウレス-23[Cerasynth 945]、セテアリルアルコールおよびセテス-20[Cetomacrogol Wax]、セテアリルアルコールおよびポリソルバート-60およびPEG-150およびステアラート-20[Polawax GP200, Polawax NF]、セテアリルアルコールおよびセテアリルポリグルコシド[Emulgade PL 1618]、セテアリルアルコールおよびセテアレス-20[Emulgade 1000NI, Cosmowax]、セテアリルアルコールおよびPEG-40ヒマシ油[Emulgade F Special]、セテアリルアルコールおよびPEG-40ヒマシ油およびセテアリル硫酸ナトリウム[Emulgade F]、ステアリルアルコールおよびステアレス-7およびステアレス-10[Emulgator E 2155]、セテアリルアルコールおよびスゼアレス(szeareth)-7およびステアレス-10[Emulsifying wax U.S.N.F.]、ステアリン酸グリセリルおよびステアリン酸PEG-75[Gelot 64]、酢酸プロピレングリコールセテス-3[Heteester PCS]、酢酸プロピレングリコールイソセスキ-3(propylene glycol isoceth-3 acetate)[Heteester PHA]、セテアリルアルコールおよびセテス-12およびオレス-12[Lanbritol Wax N21]、ステアリン酸PEG-6およびステアリン酸PEG-32[Tefose 1500]、ステアリン酸PEG-6およびセテス-20およびステアレス-20[Tefose 2000]、ステアリン酸PEG-6およびセテス-20およびステアリン酸グリセリルおよびステアレス-20[Tefose 2561]、ステアリン酸グリセリルおよびセテアレス-20[Teginacid H, C, X]などの非イオン性基剤。

## 【0073】

ステアリン酸PEG-2SE、ステアリン酸グリセリルSE[Monelgine, Cutina KD]

10

20

30

40

50

、ステアリン酸プロピレングリコール [Tegin P] などの陰イオン性アルカリ性基剤。セテアリルアルコールおよびセテアリル硫酸ナトリウム [Lanette N, Cutina LE, Crodacol GP]、セテアリルアルコールおよびラウリル硫酸ナトリウム [Lenette W]、リン酸トリラネス - 4 (trilaneth-4 phosphate) およびステアリン酸グリコールおよびステアリン酸 P E G - 2 [Sedefos 75]、ステアリン酸グリセリンおよびラウリル硫酸ナトリウム [Teginacid Special] などの陰イオン性酸性基剤。セテアリルアルコールおよび臭化セトリモニウムなどの陽イオン性酸性基剤。

#### 【0074】

乳化剤は、組成物の総重量に基づいて、例えば 1 ~ 30 重量%、特に 4 ~ 20 重量%、好ましくは 5 ~ 10 重量% の量で用いてもよい。

10

#### 【0075】

O/W 乳化剤中に配合される場合、そのような乳化剤系の好ましい量は、油相の 5 % ~ 20 % であってもよい。

#### 【0076】

##### 助剤および添加剤

化粧品 / 医薬品製剤、例えばクリーム、ゲル、ローション、アルコール性溶液、水性 / アルコール性溶液、エマルジョン、ワックス / 脂肪組成物、スティック製剤、粉末または軟膏は、更に別の助剤および添加剤として、マイルドな界面活性剤、過脂肪剤、稠度調節剤、増粘剤、ポリマー、安定化剤、生物起源の活性成分、消臭活性成分、ふけ取り剤、皮膜形成剤、膨潤剤、更に別の UV 光防御因子、抗酸化剤、ヒドロトロピー剤、防腐剤、防虫剤、セルフタンニング剤、可溶化剤、香料油、着色剤、制菌剤などを追加として含んでいてもよい。

20

#### 【0077】

##### 過脂肪剤

過脂肪剤としての使用に適した物質は、例えばラノリンおよびレシチン、ポリエトキシル化またはアクリル化ラノリンおよびレシチン誘導体、ポリオール脂肪酸エステル、モノグリセリドならびに脂肪酸アルカノールアミドであり、最後のものは、同時に気泡安定剤として作用する。

#### 【0078】

##### 界面活性剤

30

適切なマイルドな界面活性剤、換言すれば皮膚に特に良好に許容される界面活性剤の例としては、脂肪アルコールポリグリコールエーテルスルファート、硫酸モノグリセリド、スルホコハク酸モノ - および / またはジ - アルキル、脂肪酸イセチオナート、脂肪酸サルコシナート、脂肪酸タウリド、脂肪酸グルタマート、スルホン酸 - オレフィン、エーテルカルボン酸、アルキルオリゴグルコシド、脂肪酸グルカミド、アルキルアミドベタイン、および / または蛋白質脂肪酸縮合生成物が挙げられ、最後のものは、好ましくは小麦蛋白質に基づくものである。

#### 【0079】

##### 稠度調節剤 / 増粘剤およびレオロジー改質剤

二酸化シリコーン、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、多糖またはその誘導体、例えばヒアルロン酸、キサンタンガム、グアーガム (guar guar)、寒天、アルギン酸塩、カラゲナン、ゲラン、ペクチン、または修飾セルロース、例えばヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース。加えて、網状アクリル酸のポリアクリラートまたはホモポリマー、およびポリアクリルアミド、カルボマー (carbopol 980、981、1382 タイプ, ETD 2001, ETD2020, Ultrez 10)

40

または Salcare 類、例えば Salcare SC80 (ステアレス - 10 アリルエーテル / アクリラートコポリマー)、Salcare SC81 (アクリラートコポリマー)、Salcare SC91 および Salcare AST (アクリル酸ナトリウムコポリマー / PPG - 1 トリデセス - 6)、sepigel 305 (ポリアクリルアミド / ラウレス - 7)、Simulgel NS および Simulgel EG (アクリル酸ヒドロキシエチル / アクリロイルジメチルタウリン酸ナトリウムコポリマー)、Stabilen 3

50

0 (アクリラート/イソデカン酸ビニル架橋ポリマー)、Pemulen TR-1 (アクリラート/C 10~30 アクリル酸アルキル架橋ポリマー)、Luvigel EM (アクリル酸ナトリウムコポリマー)、Aculyne 28 (アクリラート/メタクリル酸ベヘネス-25コポリマー)など。

#### 【0080】

##### ポリマー

適切な陽イオン性ポリマーは、例えば陽イオン性セルロース誘導体、例えばAmercholのPolymer JR400という名称で入手し得る第四級化ヒドロキシメチセルロース、陽イオン性デンプン、ジアリルアンモニウム塩とアクリルアミドとのコポリマー、第四級化ビニルピロリドン/ビニルイミダゾールポリマー、例えばLuviquat (登録商標) (BASF)、ポリグリコールとアミンとの縮合生成物、第四級化コラーゲンポリペプチド、例えばラウリルジモニウムヒドロキシプロピル加水分解コラーゲン (Lamequat (登録商標) L/Grunau)、第四級化小麦ポリペプチド、ポリエチレンイミン、陽イオン性シリコーンポリマー、例えばアミドメチコーン、アジピン酸とジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミンとのコポリマー (Cartaretin / Sandoz)、アクリル酸の塩化ジメチルジアリルアンモニウムとのコポリマー (Merquat550/Chemviron)、例えばFR-A-2252840に記載のようなポリアミノポリアミドおよびその架橋水溶性ポリマー、場合により微結晶として分散された、陽イオン性キチン誘導体、例えば第四級化キトサン；ジハロアルキル、例えばジブロモブタンの、ビスジアルキルアミン、例えばビスジメチルアミノ-1,3-プロパンとの縮合生成物、陽イオン性グアーガム、例えばCelaneseのJaguar C-17、Jaguar C-16、第四級化アンモニウム塩ポリマー、例えばMiranolのMirapol A-15、Mirapol AD-1、Mirapol AZ-1である。陰イオン性、双性イオン性、両性、および非イオン性ポリマーとしては、例えば酢酸ビニル/クロトン酸コポリマー、ビニルピロリドン/アクリル酸ビニルコポリマー、酢酸ビニル/マレイン酸ブチル/アクリル酸イソボルニルコポリマー、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸コポリマーおよびそのエステル、非架橋ポリアクリル酸およびポリオールで架橋されたポリアクリル酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド/アクリラートコポリマー、オクチルアクリルアミド/メタクリル酸メチルメタクリル酸tert-ブチルアミノエチル/メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルコポリマー、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー、ビニルピロリドン/メタクリル酸ジメチルアミノエチル/ビニルカプロラクタム三元重合体、ならびに場合により誘導されたセルロースエーテルおよびシリコーンが考慮される。更に、EP1093796 (3~8ページ、17~68段落) に記載されたポリマーを用いてもよい。

#### 【0081】

##### 生物起源の活性成分

生物起源の活性成分が、例えばトコフェロール、酢酸トコフェロール、パルミチン酸トコフェロール、アスコルビン酸、デオキシリボ核酸、レチノール、ビスアボロール (bisabolol)、アラントイン、フィタントリオール、パンテノール、AHA酸、アミノ酸、セラミド、擬似セラミド、エッセンシャルオイル、植物抽出液およびビタミン複合体を意味することと理解されるべきである。

#### 【0082】

##### 消臭活性成分

消臭活性成分としては、例えば制汗剤、例えばアルミニウムクロロヒドレート (J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)を参照) が考慮される。例えば式  $A_1 \cdot (OH)_5 \cdot C_1 \times 2 \cdot 5 H_2O$  に対応するアルミニウムクロロヒドレートが、Frankfurt (FRG) のHoechst AGの商標Locron (登録商標) として市販されており、その使用が特に好ましい (J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)参照)。クロロヒドラートの他に、ヒドロキシ酢酸アルミニウムおよび酸性アルミニウム/ジルコニウム塩を使用することもできる。エステラーゼ阻害剤は、更に別の消臭活性成分として添加されてもよい。そのような阻害剤は、好ましくはクエン酸トリメチル、クエン酸トリプロピル、クエン酸トリイソプロピル、クエン酸トリブチルなどのクエン酸トリアルキル、特にクエン酸トリエチル (Hydagen CAT, Henke

10

20

30

40

50

I) であり、それは酵素活性を阻害し、それによって臭気形成を抑制する。エステラーゼ阻害剤として考慮される更に別の物質は、硫酸またはリン酸ステロール、例えば硫酸またはリン酸ラノステロール、コレステロール、カンペステロール、スティグマステロールおよびシトステロール、ジカルボン酸およびそのエステル、例えばグルタル酸、グルタル酸モノエチルエステル、グルタル酸ジエチルエステル、アジピン酸、アジピン酸モノエチルエステル、アジピン酸ジエチルエステル、マロン酸およびマロン酸ジエチルエステル、ならびにヒドロキシカルボン酸およびそのエステル、例えばクエン酸、リンゴ酸、酒石酸または酒石酸ジエチルエステルである。細菌叢に影響を与え、汗分解菌を殺す、またはその増殖を阻害する抗菌活性成分が、同様に製剤（特にスティック製剤）中に存在することができる。例としては、キトサン、フェノキシエタノール、およびグルコン酸クロルヘキシジンが挙げられる。5 - クロロ - 2 - (2, 4 - デクロロフェノキシ) - フェノール (Triclosan, Irgasan, Ciba Specialty Chemicals Inc) も、特に効果的であることが証明されている。10

## 【0083】

## 制汗剤

制汗剤として、例えばクライマゾール (climbazole)、オクトピロックスおよび亜鉛ピリチオンを用いてもよい。

## 【0084】

## 皮膜形成剤

慣例的な皮膜形成剤としては、例えばキトサン、微結晶性キトサン、第四級化キトサン、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン / 酢酸ビニルコポリマー、高比率のアクリル酸を含有する第四級セルロース誘導体のポリマー、コラーゲン、ヒアルロン酸およびその塩、ならびに類似の化合物が挙げられる。20

## 【0085】

## 抗酸化剤

一次光防御物質に加えて、紫外線が皮膚または毛髪を透過する際に誘発される光化学反応連鎖を妨害する抗酸化剤類の二次光防御物質を使用することもできる。そのような抗酸化剤の代表的な例は、アミノ酸（例えばグリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプトファン）およびその誘導体、イミダゾール（例えばウロカン酸）およびその誘導体、D, L - カルノシン、D - カルノシン、L - カルノシンおよびその誘導体（例えばアンセリン）などのペプチド、カロチノイド、カロテン、リコ펜およびその誘導体、クロロゲン酸およびその誘導体、リポ酸およびその誘導体（例えばジヒドロリポ酸）、金チオグルコース、プロピルチオウラシルおよびその他のチオール（例えばチオレドキシン、グルタチオン、システイン、シスチン、シスタミン、ならびにそのグリコシル、N - アセチル、メチル、エチル、プロピル、アミル、ブチル、ラウリル、パルミトイyl、オレイル、リノレイル、コレステリルおよびグリセリルエステル）およびその塩、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジステアリル、チオジプロピオン酸およびその誘導体（エステル、エーテル、ペプチド、脂質、ヌクレオチド、ヌクレオシドおよび塩）、ならびにスルホキシイミン化合物（例えばブチオニンスルホキシイミン、ホモシステインスルホキシイミン、ブチオニンスルホン類、ペンタ - 、ヘキサ - 、ヘプタ - チオニンスルホキシイミン）、ならびに（金属）キレート化剤（例えばヒドロキシ脂肪酸、パルミチン酸、フィチン酸、ラクトフェリン）、ヒドロキシ酸（例えばクエン酸、乳酸、リンゴ酸）、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ビリルビン、ビリベルジン、EDTA、EDDS、EGTA およびその誘導体、不飽和脂肪酸およびその誘導体（たとえばリノレン酸、リノール酸、オレイン酸）、葉酸およびその誘導体、ユビキノンおよびユビキノールおよびその誘導体、ビタミンC およびその誘導体（例えばパルミチン酸アスコルビル、アスコルビルリン酸マグネシウム、酢酸アスコルビル）、トコフェロールおよびその誘導体（例えば酢酸ビタミンE）、ビタミンA および誘導体（例えばパルミチン酸ビタミンA）、ならびにベンゾイン樹脂の安息香酸コニフェリル、ルチン酸およびその誘導体、グリコシルルチン、フェルラ酸、フルフリリデングルシトール、カルノシン、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシ30  
40  
50

アニソール、ノルジヒドログアヤレチン酸 (nordihydroguaiaretic acid)、トリヒドロキシブチロフェノン、尿酸およびその誘導体、マンノースおよびその誘導体、スーパー・オキシドジスムターゼ、N-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]スルファニル酸 (およびその塩、例えば二ナトリウム塩)、亜鉛およびその誘導体 (例えばZnO、ZnSO<sub>4</sub>)、セレンおよびその誘導体 (例えばセレンメチオニン)、スチルベンおよびその誘導体 (例えばスチルベンオキシド、trans-スチルベンオキシド)、ならびに上述の活性成分の、本発明による適切な誘導体 (塩、エステル、エーテル、糖、スクレオチド、スクレオシド、ペプチドおよび脂質) である。HALS (=「ヒンダードアミン系光安定化剤」) 化合物を挙げることができる。存在する抗酸化剤の量は、式(1)で示されるUV吸収剤の重量に基づいて、通常0.001~30重量%、好ましくは0.01~3重量%である。

## 【0086】

## ヒドロトロピー剤

流動性を改善するために、ヒドロトロピー剤、例えば少数の炭素原子を含むエトキシリ化または非エトキシリ化モノアルコール、ジオールもしくはポリオール、またはそのエーテル (例えばエタノール、イソプロパノール、1,2-ジプロパンジオール、プロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル；ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよび類似の製品) を使用することもできる。その目的のために考慮されるポリオールは、好ましくは2~15個の炭素原子、および少なくとも2個のヒドロキシ基を有する。そのポリオールは、更に別の官能基、特にアミノ基を含んでいてもよく、そして/または窒素で修飾されていてもよい。代表的な例は、以下の通りである：グリセリン、アルキレングリコール、例えばエチレングリコール、ジ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、ヘキシレングリコール、および100~1000Daの平均分子量を有するポリエチレングリコール；1.5~10の固有縮合度を有する工業的オリゴグリセリン混合物、例えば40~50重量%のジグリセリン含量を有する工業的ジグリセリン混合物；メチロール化合物、例えば特にトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリトリトールおよびジペンタエリトリトール；低級アルキルグルコシド、特にアルキル基内に1~8個の炭素原子を有するもの、例えばメチルおよびブチルグルコシド；5~12個の炭素原子を有する糖アルコール、例えばソルビトールまたはマンニトール；5~12個の炭素原子を有する糖、例えばグルコースまたはサッカロース；アミノ糖、例えばグルカミン；ジアルコールアミン、例えばジエタノールアミンまたは2-アミノ-1,3-プロパンジオール。

## 【0087】

## 防腐剤

適切な防腐剤としては、例えばメチル-、エチル-、プロピル-、ブチル-パラベン類、ベンズアルコニウムクロリド、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、デヒドロ酢酸、ジアゾリジニル尿素、2-ジクロロベンジルアルコール、DMDMヒダントイントイン、ホルムアルデヒド溶液、メチルジブロモグルタニトリル、フェノキシエタノール、ヒロドキシメチルグリシン酸ナトリウム、イミダゾリジニル尿素、トリクロサンおよび以下の参考資料に列挙された更に別の物質分類 : K. F. DePolo-A Short textbook of cosmetology, Chapter 7, Table 7-2, 7-3, 7-4 および7-5, p210-219。

## 【0088】

## 制菌剤

制菌剤の代表的な例は、2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル、クロルヘキシジン (1,6-ジ(4-クロロフェニルビグアニド)ヘキサン) またはTCC (3,4,4'-トリクロロカルバニリド) など、グラム陽性菌に対する特異的作

10

20

30

30

40

50

用を有する防腐剤である。多数の芳香性物質およびエーテル油も、抗菌性を有している。代表的な例は、クローブ油、ミント油およびタイム油中の活性成分オイゲノール、メントールおよびチモールである。該当する天然消臭剤は、ライム花油に存在するテルペンアルコールファルネソール(3,7,11-トリメチル-2,6,10-ドデカトリエン-1-オール)である。モノラウリン酸(monodaurate)グリセリンも、静菌剤になることが証明されている。存在する追加の制菌剤の量は、製剤の固形分に基づいて、通常0.1~2重量%である。

## 【0089】

香料油として、天然および/または合成の芳香性物質の混合物を挙げることができる。  
天然の芳香性物質は、例えば花(ユリ、ラベンダー、バラ、ジャスミン、ネロリ、イラン  
イラン)から、茎および葉(ゼラニウム、パチョリ、ブチグレン)から、果実(アニシード、コリアンダー、カラウェイ(caraway)、ネズ)から、果実皮(ベルガモット、レモン、オレンジ)から、根(マース、アンジェリカ、セロリ、カルダモン、コスタス(costus)、アイリス、ショウブ(calamus))から、木(マツの木、ビャクダン、ガイアカムの木、シーダーの木、シタン)から、ハーブおよび草(タラゴン、レモングラス、セージ、  
タイム)から、針状葉および小枝(トウヒ、マツ、ヨーロッパアカマツ(Scots pine)、コウザンマツ(mountain pine))から、樹脂およびバルサム(ガルバヌム、エレミ、ベンゾイン、ミルラ、乳香、オポパナックス(opopanax))からの抽出物である。動物原料の物質、例えばシベットおよびカストリウムも考慮される。代表的な合成芳香性物質は、  
例えばエステル、エーテル、アルデヒド、ケトン、アルコールまたは炭化水素類の製品である。エステル類の芳香性物質の化合物は、例えば酢酸ベンジル、イソブチル酸フェノキシエチル、酢酸p-tert-ブチルシクロヘキシリ、酢酸リナリル、酢酸ジメチルベンジルカルビニル、酢酸フェニルエチル、安息香酸リナリル、ギ酸ベンジル、グリシン酸エチルメチルフェニル、プロピオン酸アリルシクロヘキシリ、プロピオン酸スチラリル、およびサリチル酸ベンジルである。エーテル類としては、例えばベンジルエチルエーテルが挙げられ；アルデヒド類としては、例えば8~18個の炭化水素原子を有する直鎖状アルカナール、シトラール、シトロネラール、シトロネリルオキシアセトアルデヒド、シクラメンアルデヒド、ヒドロキシシトロネラール、リリアールおよびボージュナール(bourgeonal)が挙げられ；ケトン類としては、例えばイオノン類、イソメチルイオノンおよびメチルセドリルケトンが挙げられ；アルコール類としては、例えばアнетール、シトロネロール、オイゲノール、イソオイゲノール、ゲラニオール、リナロール、フェニルエチルアルコールおよびテルピノールが挙げられ；炭化水素類としては、主にテルペン類およびバルサム類が挙げられる。しかし、魅力的な香気と一緒に生じる、様々な芳香性物質の混合物を使用することが好ましい。主に芳香成分として用いられ、比較的低揮発性のエーテル油、例えばセージ油、カモミール油、クローブ油、メリッサ油、シナモンの葉の油、ライム花の油、ネズの実の油、ベチベル油、乳香油、ガルバヌム油、ラボラヌム(labolanum)油およびラバンジン油も香料油として適している。好ましいのは、ベルガモット油、ジヒドロミルセノール、リリアール(lilial)、リラール(lyral)、シトロネロール、フェニルエチルアルコール、ヘキシリ桂皮アルデヒド、ゲラニオール、ベンジルアセトン、シクラメンアルデヒド、リナロール、ボイスアンブレンフォルテ(boisambrene forte)、アンブロキサン(ambroxan)、インドール、ヘジオン、サンデリス(sandelice)、レモン油、タンゲリン油、オレンジ油、アリルアミルグリコラート、シクロバータル(cyclovertal)、ラバンジン油、マスカティルセージ油、ダマスクン、ブルボンゼラニウム油、サリチル酸シクロヘキシリ、バートフィクスクール(vertofix coeur)、イソ-E-スーパー、フィクソリドNP(Fixolide NP)、エバニール(evernyl)、イラルデインガンマ(iraldein gamma)、フェニル酢酸、酢酸ゲラニル、酢酸ベンジル、ローズオキシド、ロミラ(romillat)、イロチル(irotyl)およびフローラマ(floramat)の、単独または互いに混和した使用である。

## 【0090】

着色剤

10

20

30

40

50

例えばFarbstoffkommission der Deutchen Forschungsgemeinschaftの発行物 "Kosmetische Faerbemittel" , Verlag Chemie, Weinheim, 1984, page 81~106に編集されたような、化粧の目的に適していて認められた物質が、着色剤として用いられてもよい。着色剤は、全混合物に基づいて、通常0.001~0.1重量%の濃度で用いる。

#### 【0091】

##### 他の助剤

その上、その化粧品製剤は、助剤として、シリコーンなどの消泡剤、マレイン酸などの構造物質、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンもしくはジエチレングリコールなどの可溶化剤、ラテックス、スチレン／PVPもしくはスチレン／アクリルアミドコポリマーなどの不透明化剤、EDTA、NTA、アラニン二酢酸もしくはホスホン酸などの錯化剤、プロパン／ブタン混合物、N<sub>2</sub>O、ジメチルエーテル、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>もしくは空気などの高圧ガス剤、酸化染料前駆体などのいわゆるカップラーおよび顕色剤成分、チオグリコール酸との誘導体、チオ乳酸、システアミン、チオリンゴ酸もしくはメルカプトエタンスルホン酸などの還元剤、または過酸化水素、臭化カリウムもしくは臭化ナトリウムなどの酸化剤を含むことができる。10

#### 【0092】

適切な防虫剤は、例えばN,N-ジエチル-m-トルアミド、1,2-ペンタンジオールまたは防虫剤3535が考慮され；適切なセルフタンニング剤は、例えばジヒドロキシアセトンおよび／またはエリトルロースまたはジヒドロキシアセトンおよび／またはW001/85124に記載されたとおりのジヒドロアセトン前駆体および／またはエリトルロースである。20

#### 【0093】

##### S P F 増強剤としてのポリマービーズまたは中空球

先に列挙したUV吸収剤とUV吸収剤混合物と、スチレン／アクリラートコポリマー、シリカビーズ、球状ケイ酸マグネシウム、架橋ポリメチルメタクリラート(PMMA; Micropearl M305 Seppic)のような非活性成分などのS P F 増強剤との組合せは、日焼け製品のUV防御性をより強化させることができる。中空球(holosphere)添加剤(Sunsphere(登録商標)ISP, Silica Shell Kobo)は、輻射線を偏光させ、それにより光子の有効路長が増加する(EP0893119)。これまで述べたビーズの幾つかは、伸ばす際に柔らかい感じを与える。その上、そのようなビーズ、例えばMicropearl M305の光学活性は、反射現象を除去することによって皮膚の輝きを調節することができ、間接的にUV光を散乱させることができる。O/Wエマルジョン中に配合される場合、好ましくはそのようなS P F 増強剤の量は、エマルジョンの総量の1%~10%でなければならない。30

#### 【0094】

##### 化粧品または医薬品製剤

化粧品または医薬品配合物は、種々の化粧品製剤中に含まれる。例えば、特に以下の製剤が考慮される：

- スキンケア製剤、例えば錠剤型または液体石鹼の形態の皮膚洗浄およびクレンジング製剤、非石鹼洗剤または洗浄用練り剤；
- 入浴製剤、例えば液体(フォームバス、ミルク、シャワー用製剤)または固形入浴製剤、例えばバスキューブおよびバスソルト；
- スキンケア製剤、例えばスキンエマルジョン、マルチエマルジョンまたはスキンオイル；
- 例えはデイクリーム(day cream)またはパウダークリームの形態のフェイシャルメイクアップ、おしろい(粉または固形)、ほお紅またはクリームメークアップなどの化粧用パーソナルケア製剤；例えばアイシャドウ製剤、マスカラ、アイライナー、アイクリームまたはアイフィックス(eye-fix)クリームなどのアイケア製剤；例えばリップスティック、リップグロス、リップコントアーペンシルなどのリップケア製剤；マニキュア、マニキュア落とし剤、爪硬化剤またはキューティクル落としなどのネールケア製剤；
- フットケア製剤、例えば足浴、フットパウダー、フットクリームまたはフットバルサ40
- 50

ム、スペシャルデオドラント、および制汗剤またはたこ除去用製剤；

- サンミルク、ローション、クリームもしくはオイル、サンプロックもしくはトロピカル (tropicals)、プレタンニング製剤またはアフターサン製剤などの光防御製剤；
- スキンタンニング製剤、例えばセルフタンニングクリーム；
- 脱色製剤、例えば皮膚を漂白するための製剤または美白製剤；
- 防虫剤、例えば防虫オイル、ローション、スプレーまたはスティック；
- 消臭スプレー、ポンプ式スプレー、デオドラントゲル、スティックまたはロールオンなどの消臭剤；
- 制汗剤、例えば制汗スティック、クリームまたはロールオン；
- 傷ついた皮膚をクレンジングおよびケアするための製剤、例えば合成洗剤（固体または液体）、ピーリングもしくはスクラブ (scrub) 製剤、またはピーリングマスク；
- 化学薬品の形態の除毛製剤（脱毛）、例えば除毛パウダー、液体除毛製剤、クリームまたはペースト形態の除毛製剤、ゲル形態またはエアロゾルフォームの除毛製剤；
- シェービング製剤、例えばシェービングソープ、泡状シェービングクリーム、非泡状シェービングクリーム、フォームおよびゲル、ドライシェービングのためのプレシェーブ製剤、アフターシェーブまたはアフターシェーブローション；
- フレグランス製剤、例えばフレグランス（オードコロン、オードトアレ、オードパルファン、パルファンドトアレ、パルファン）、香料油または香料クリーム；
- 化粧用ヘアトリートメント製剤、例えばシャンプーおよびコンディショナーの形態の洗髪製剤、ヘアケア製剤、例えばプレトリートメント製剤、ヘアトニック、スタイリングクリーム、スタイリングゲル、ポマード、ヘアリンス、トリートメントパック、強力ヘアトリートメント、ヘアストラクチャリング製剤、例えばパーマネントウェーブのためのヘアウェーブ製剤（ホットウェーブ、マイルドウェーブ、コールドウェーブ）、縮毛矯正製剤、液体ヘアセッティング製剤、ヘアフォーム、ヘアスプレー、漂白製剤、例えば過酸化水素溶液、ライトニングシャンプー、漂白クリーム、漂白パウダー、漂白ペーストもしくはオイル、一時的、半永久もしくは永久ヘアカラー、自動酸化染料を含む製剤、またはヘンナもしくはカモミールなどの天然ヘアカラー。

#### 【0095】

列挙された最後の配合物は、種々の形態、例えば：

- W / O、O / W、O / W / O、W / O / WまたはPITエマルジョン、および全種類のミクロエマルジョンのような液体製剤の形態で、
- ゲルの形態で、
- オイル、クリーム、ミルクもしくはローションの形態で、
- パウダー、ラッカー、錠剤もしくはメーキアップの形態で、
- スティックの形態で、
- スプレー（高圧ガスを含むスプレーまたはポンプ式スプレー）もしくはエアロゾルの形態で、
- 泡の形態で、または
- ペーストの形態で、

存在してもよい。

#### 【0096】

皮膚のための化粧品製剤として特に重要なのは、サンミルク、ローション、クリーム、オイル、サンプロックもしくはトロピカルなどの光防御製剤、プレタンニング製剤またはアフターサン製剤、およびスキンタンニング製剤、例えばセルフタンニングクリームである。特に興味があるのは、サンプロテクトクリーム、サンプロテクトローション、サンプロテクトミルク、およびスプレーの形態のサンプロテクト製剤である。

#### 【0097】

毛髪用の化粧品製剤として特に重要なのは、ヘアトリートメントのための上述の製剤、特にシャンプー、ヘアコンディショナーの形態の洗髪製剤、ヘアケア製剤、例えばプレトリートメント製剤、ヘアトニック、スタイリングクリーム、スタイリングゲル、ポマード

、ヘアリンス、トリートメントパック、強力ヘアトリートメント、縮毛矯正製剤、液体ヘアセッティング製剤、ヘアフォームおよびヘアスプレーである。特に興味があるのは、シャンプーの形態の洗髪製剤である。

#### 【0098】

シャンプーは、例えば以下の組成を有する：本発明によるUV吸収剤0.01～5重量%、ラウレス-2-硫酸ナトリウム12.0重量%、コカミドプロピルベタイン4.0重量%、塩化ナトリウム3.0重量%、そして水を添加して100%とする。

#### 【0099】

例えば、特に以下のヘア化粧配合物を用いてもよい。

a<sub>1</sub>) 本発明によるUV吸収剤と、PEG-6-C<sub>10</sub>オキソアルコールと、セスキオレイン酸ソルビタンとからなり、水および所望のいずれか第四級アンモニウム化合物、例えば4%ミンクアミドプロピルジメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムクロリドまたはQuaternium80が添加された自己乳化性原料配合物、10

a<sub>2</sub>) 本発明によるUV吸収剤と、クエン酸トリプチルと、モノオレイン酸PEG-20-ソルビタンとからなり、水および所望のいずれか第四級アンモニウム化合物、例えば4%ミンクアミドプロピルジメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムクロリドまたはQuaternium80が添加された自己乳化性原料配合物、20

b) プチルトリグリコールとクエン酸トリプチル中の、本発明によるUV吸収剤の四倍濃縮溶液(quat-doped solutions)；

c) 本発明によるUV吸収剤の、n-アルキルピロリドンとの混合物または溶液。20

#### 【0100】

そのような配合物の他の代表的成分は、防腐剤、殺菌剤および静菌剤、香料、染料、顔料、増粘剤、湿潤剤、保湿剤、脂肪、油、ワックス、または化粧品配合物およびパーソナルケア配合物の他の代表的成分、たとえばアルコール、ポリアルコール、ポリマー、電解質、有機溶媒、ケイ素誘導体、エモリエント剤、乳化剤、乳化界面活性剤、界面活性剤、分散剤、抗酸化剤、抗刺激剤および抗炎症剤などである。

#### 【0101】

【表5】

化粧品製剤および医薬品製剤の例(X=好ましい組合わせ)O/W系:

成分	1	2	3	4	5	6	7	8
<u>乳化剤</u>								
セチルリン酸カリウム 2%-5%	X							
セテアリルアルコール／リン酸ジセチル／リン酸セテスー10 2%-6%		X						
ステアリルフタルアミド酸ナトリウム1%-2%			X					
セテアリルアルコール／メト硫酸ベヘントリモニウム 1%-5%				X				
Quaternium-32 1%-5%					X			
ジメチコーンコポリオール／カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド 1%-4%						X		
ステアレス-2／ステアレス-21 2%-5%							X	
ジステアリン酸ポリグリセリルメチルグルコース 1%-4%								X
親油性エモリエント剤／分散油(dispersant oil) 15%-20%	X	X	X	X	X	X	X	X
<u>脂肪アルコールおよび／またはワックス 1%-5%</u>	X	X	X	X	X	X	X	X
増粘剤(水膨潤性増粘剤) 0.5% - 1.5%	X	X	X	X	X	X	X	X
防腐剤 0.5% - 1%	X	X	X	X	X	X	X	X
キレート化剤(EDTAなど) 0%-0.2%	X	X	X	X	X	X	X	X
抗酸化剤 0.05% - 0.2%	X	X	X	X	X	X	X	X
脱イオン水 Qs 100%	X	X	X	X	X	X	X	X
香料油 0.1% - 0.4%	X	X	X	X	X	X	X	X
本発明によるUV吸収剤 1% - 20%	X	X	X	X	X	X	X	X
表1~3に記載されたUV吸収剤 1-3 0% - 30%	X	X	X	X	X	X	X	X

【0102】

10

20

30

【表6】

## W/O系

成分	1	2	3	4	5
<u>乳化剤</u>	X	X	X	X	X
ジポリヒドロキシステアリン酸ポリグリセリル-2 2%-4%	X	X	X	X	X
ジポリヒドロキシステアリン酸PEG-30 2%-4%		X X			
<u>菜種油ソルビトールエステル 1%-5%</u>			X X		
PEG-45／ドデシルグリコールコポリマー 1%-5%				X	
オレイン酸ソルビタン／リシノール酸ポリセロール-3 1%-5%					X
親油性エモリエント剤／分散油 10% - 20%	X	X	X	X	X
脂肪アルコールおよび／またはワックス 10% - 15%	X	X	X	X	X
電解質 (NaCl, MgSO <sub>4</sub> ) 0.5% - 1%	X	X	X	X	X
ポリオール相(プロピレングリコール、グリセリン) 1% - 8%	X	X	X	X	X
防腐剤 0.3% - 0.8%	X	X	X	X	X
香料油 0.1% - 0.4%	X	X	X	X	X
キレート化剤 (EDTAなど) 0% - 0.2%	X	X	X	X	X
抗酸化剤 0.05% - 0.2%	X	X	X	X	X
脱イオン水 Qs 100%	X	X	X	X	X
本発明によるUV吸収剤 1% - 20%	X	X	X	X	X
表1～3に記載されたUV吸収剤 1-3 0% - 30%	X	X	X	X	X

10

20

30

40

【0103】

【表7】

## W/Oシリコーン系

成分	1	2	3	4
<u>乳化剤</u>				
ジメチコンコポリオール／シクロメチコーン 5%-10%	X		X	
ラウリルメチコンコポリオール 5%-10%		X		X
<u>シリコーン相</u>				
シクロペンタシロキサン 15%-25%	X			X
ジメチコーン 15%-25%		X	X	
<u>シリコーンエラストマー</u>				
ジメチコーン／ビニルジメチコーン架橋ポリマー 1%-10%	X	X	X	X
<u>保湿剤／ポリオール(プロピレングリコール、グリセリンなど)</u> 2%-8%	X	X	X	X
キレート化剤(EDTAなど) 0%-0.2%	X	X	X	X
抗酸化剤 0.05%-0.2%	X	X	X	X
防腐剤 0.3%-0.8%	X	X	X	X
香料油 0.1%-0.4%	X	X	X	X
脱イオン水 Qs 100%	X	X	X	X
本発明によるUV吸収剤 1% - 20%	X	X	X	X
表1～3に記載されたUV吸収剤 1-3 0%-30%	X	X	X	X

【0104】

【表8】

マルチプルエマルション

成分	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
<u>一次エマルション W1/O</u>												
ジポリヒドロキシステアリン酸PEG-30 2%-6%	X									X		X
セチルジメチコーンコポリオール 1%-3%		X							X			
ジポリヒドロキシステアリン酸PEG-30／ス テアレス-2／ステアレス-21 4%-6%			X					X				
ジポリヒドロキシステアリン酸ポリグリセリ ル-2 1%-3%				X			X					
リシノール酸ポリグリセリル-6 1%-3%					X	X					X	
油相 15%-30%												
脂肪酸エステル	X	X	X	X	X						X	X
天然および合成トリグリセリド							X	X	X	X	X	X
炭化水素油	X	X	X	X	X						X	X
シリコーン油							X	X	X	X	X	X
防腐剤 0.3% - 0.8%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
脱イオン水 qs 100%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
イオン性单官能基性O/W乳化剤												
ステアリン酸ソルビタン／スクロースココア ート 3% - 7%	X							X				X
ラウリン酸スクロース 3%-7%		X					X				X	
ポロキサマー 407 3%-7%			X			X			X			
ソルビン酸モノオレイン酸ポリオキシエチレ ン(20) 3%-5%				X	X						X	
一次エマルション W1/O 50%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
増粘剤(水膨潤性ポリマー) 0.3%-1%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
脱イオン水 Qs 100%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
香料油 0.1%-0.4%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
本発明によるUV吸収剤 1%-20%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
表1～3に記載されたUV吸収剤 1-3 0% - 30%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

【0105】

10

20

30

【表9】

O1/W/O2 エマルション

成分	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
一次エマルション O1/W								
PEG-60水添ヒマシ油 25%	X			X	X			X
ステアレス-25 25%		X	X			X	X	
油相 75%								
脂肪酸エステル	X		X					
天然および合成トリグリセリド		X		X				
炭化水素油					X		X	
シリコーン油						X		X
防腐剤 0.3% - 0.8%	X	X	X	X	X	X	X	X
脱イオン水 Qs 100%	X	X	X	X	X	X	X	X
非イオン多官能基W/O乳化剤 2%-5%	X	X	X	X	X	X	X	X
ワックス 1%-5%	X	X	X	X	X	X	X	X
油相 20%-30%	X	X	X	X	X	X	X	X
脂肪酸エステル								
天然および合成トリグリセリド								
炭化水素油								
シリコーン油								
一次エマルション O1/W 15%	X	X	X	X	X	X	X	X
電解質 (NaCl, MgSO <sub>4</sub> ) 0.1%-0.5%	X	X	X	X	X	X	X	X
脱イオン水 Qs 100%	X	X	X	X	X	X	X	X
香料油 0.1%-0.4%	X	X	X	X	X	X	X	X
本発明によるUV吸収剤 1%-20%	X	X	X	X	X	X	X	X
表1~3に記載されたUV吸収剤 1-3 0%-30%	X	X	X	X	X	X	X	X

10

20

【0106】

【表10】

ミクロエマルション

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
界面活性剤										
PEG-8カプリル酸／カプリン酸グリセリド 10%-25%	X			X	X			X	X	
PPG-5-セテス-20 10%-25%		X	X			X	X			X
コサーファクタント										
イソステアリン酸ポリグリセリル-6 5%-15%	X		X							
ジイソステアリン酸ポリグリセリル-3 5%-15%		X		X						
ジオレイン酸ポリグリセリル-6 5%-15%					X		X			
PPG-10セチルエーテル 5%-15%						X		X		
エトキシジグリコール 5%-15%									X	X
油相 10%-80%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
安息香酸イソステアリル										
イソステアリン酸イソステアリル										
PEG-7グリセリルココアート										
シクロメチコン										
ポリアルコール／保湿剤 1%-10%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
防腐剤 0.3-0.8%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
香料油 0.1%-0.4%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
脱イオン水 qs 100%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
本発明によるUV吸収剤 1%-20%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
表1~3に記載されたUV吸収剤 1-3 0%-30%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

【0107】

10

20

【表 1 1】

O/Wスプレーエマルション

<u>成分</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
<u>乳化剤</u>						
リン酸アルキル 0.1%-5%	X			X	X	
グルコシド誘導体 0.1%-5%		X	X			X
<u>可溶化剤</u>						
エトキシル化グリセリルエーテル 0.1%-1%	X		X			
ポリソルベート 0.1%-1%		X		X		
エトキシル化オレイルエーテル 0.1%-1%					X	X
<u>皮膜形成剤</u>						
PVP/VAc コポリマー 1%-10%	X		X		X	
PVM/MA コポリマー 1%-10%		X		X		X
油相 5%-20%	X	X	X	X	X	X
天然油(メドウフォーム、ジョジョバ、マカダミア…)						
<u>脂肪酸エステル</u>						
<u>鉱物油</u>						
<u>シリコーン油</u>						
アルコール 0%-50%	X	X	X	X	X	X
増粘剤 0.1%-0.5%	X	X	X	X	X	X
<u>ポリアクリルラート</u>						
ケイ酸アルミニウム／マグネシウム						
<u>ガム</u>						
中和剤 0%-1%	X	X	X	X	X	X
ポリアルコール／保湿剤 1%-5%	X	X	X	X	X	X
キレート化剤(EDTAなど) 0%-0.2%	X	X	X	X	X	X
抗酸化剤 0.05%-0.2%	X	X	X	X	X	X
脱イオン水 qs 100%	X	X	X	X	X	X
香料油 0.1%- 0.5%	X	X	X	X	X	X
防腐剤 0.4%-1%	X	X	X	X	X	X
本発明によるUV吸収剤 1% - 20%	X	X	X	X	X	X
表1～3に記載されたUV吸収剤 1-3 0% - 30%	X	X	X	X	X	X

10

20

30

【 0 1 0 8 】

【表 1 2】

G-水性

成分	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
<b>増粘剤</b>												
天然増粘剤 1%-5%	X					X	X					X
半合成増粘剤 1%-5%		X			X			X			X	
合成増粘剤 0.3% - 1.3%			X	X					X	X		
中和剤 0.5% - 1.5%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
ポリオールー保湿剤 5%-50%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>膜形成剤／コンディショナー</b>												
Polyquaternium 系 1%-5%	X	X	X				X	X	X			
PVM/MA コポリマー 1%-5%				X	X	X				X	X	X
防腐剤 0.5%-1%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
キレート化剤(EDTAなど) < 0.1%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
脱イオン水. qs 100%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
香料油 0.05%-0.4%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>可溶化剤</b>												
エトキシル化グリセリルエーテル 0.1%-5%	X	X	X									
ポリソルベート 0.1%-5%				X	X	X						
エトキシル化オレイルエーテル 0.1%-5%							X	X	X	X	X	X
本発明によるUV吸収剤 1%-20%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
表1～3に記載されたUV吸収剤 1-3 0%-30%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

【 0 1 0 9 】

【表13】

含油ゲル

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<u>増粘剤</u>										
水添レシチン 1%-10%	X									X
シリカジメチルシリラート 1%-10%		X							X	
シリカ 1%-5%			X					X		
C <sub>24-28</sub> アルキルジメチコン 1%-5%				X			X			
ステアリン酸アルミニウムまたはマグネシウム 1%-5%					X	X				
ポリオールー保湿剤 5%-70%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
油相 20% - 90%										
ジカプリリルエーテル	X					X		X		
フェニルトリメチコン		X					X			
水添ポリイソブテン			X							
イソステアリン酸イソプロピル				X					X	
親油ゲル基剤(鉱物油および水添ブチレン／エチレンまたはエチレン／プロピレン スチレンコポリマー)					X					X
シリコーンワックス 1%-10%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
ベヘン酸ジメチノール										
ステアリン酸ジメチノール										
香料油 0.1%-0.5%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
抗酸化剤 0.05%-0.2%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
本発明によるUV吸収剤 1%-20%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
表1～3に記載されたUV吸収剤 1-3 0%-30%	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

10

20

【0110】

【表14】

ライト／ドライ系化粧油

成分	1	2	3	4
<u>親油性基剤</u>				
炭化水素油 30%-70%	X			X
脂肪酸エステル(分枝状または非分枝状) 10%-50%		X	X	
<u>ライト感剤 (Light feel agent)</u>				
シリコーン／シロキサン 0% - 10%	X		X	
過フッ素化油およびパーカルオロエーテル 0%-10%		X		X
粘化剤 0%-10%	X	X	X	X
<u>ワックス</u>				
長鎖酸とアルコールとのエステル 0% - 2%	X	X	X	X
抗酸化剤 0.1%-1%	X	X	X	X
可溶化剤／分散剤 0%-5%	X	X	X	X
香料油 0.1%-0.5%	X	X	X	X
本発明によるUV吸収剤 1%-20%	X	X	X	X
表1～3に記載されたUV吸収剤 1-3 0%-30%	X	X	X	X

30

40

【0111】

## 【表 1 5】

発泡／ムース製品

成分	
SD アルコール 40 0%-8%	X
高圧ガス剤 8%-15%	X
非イオン性乳化剤／界面活性剤 0.5% - 3%	X
腐蝕防止剤 0% - 1%	X
香料油 0.1% - 0.5%	X
防腐剤 0.1%-1%	X
その他 0%-1%	X
本発明によるUV吸収剤 1%-20%	X
表1～3に記載されたUV吸収剤 1-3 0%-30%	X

10

## 【0 1 1 2】

## 【表 1 6】

ステック製品

成分	
ワックス 15%-30%	X
天然およびシリコーン油 20%-75%	X
ラノリン誘導体 5%→50%	X
ラノリンのエステル	x
アセチル化ラノリン	x
ラノリン油	x
着色剤および顔料 10% - 15%	X
抗酸化剤 0.1% - 0.8%	X
香料油 0.1% - 2%	X
防腐剤 0.1%-0.7%	X
本発明によるUV吸収剤 1%-20%	X
表1～3に記載されたUV吸収剤 1-3 0%-30%	X

20

30

## 【0 1 1 3】

## 【表17】

液体およびコンパクト

成分	1	2
<u>液体ファンデーション</u>		
パウダー相 10%-15%	X	
油相 30% - 40%; 75% (無水形態に関してのみ)	X	
増粘剤／沈殿防止剤 1%-5%	X	
膜形成ポリマー 1%-2%	X	
抗酸化剤 0.1% - 1%	X	
香料油 0.1% - 0.5%	X	
防腐剤 0.1%-0.8%	X	
脱イオン水 Qs 100%	X	
<u>コンパクトパウダー</u>		
パウダー相 15%-50%	X	
油相 15% - 50%	X	
ポリオール相 5% - 15%	X	
抗酸化剤 0.1%-1%	X	
香料油 0.1% - 0.5%	X	
防腐剤 0.1%-0.8%	X	
<u>2種の製品形態で</u>		
本発明によるUV吸収剤 1%-20%	X	X
表1~3に記載されたUV吸収剤 1-3 0%-30%	X	X

10

20

## 【0114】

## 【表18】

コンディショニングシャンプー

成分	1
一次界面活性剤(先に列挙) 5%-10%	X
二次界面活性剤(先に列挙) 5%-15%	X
気泡安定剤(先に列挙) 0%-5%	X
脱イオン水 40%-70%	X
活性成分 0 -10%	X
コンディショナー	x
脱脂剤	x
湿潤剤	x
増粘剤／レオロジー改質剤 0%-3%	X
保湿剤 0 %-2%	X
pH 調整剤 0 %-1%	X
防腐剤 0.05 %-1%	X
香料油 0.1%-1%	X
抗酸化剤 0.05 %-0.20%	X
キレート化剤 (EDTA) 0%-0.2%	X
不透明化剤 0%-2%	X
本発明によるUV吸収剤 1%-20%	X
表1~3に記載されたUV吸収剤 1-3 0%-30%	X

30

40

## 【0115】

本発明による化粧品製剤は、日光の損傷作用からの、ヒトの皮膚の優れた防御によって特徴づけられる。

## 【0116】

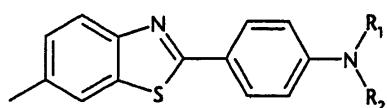
製造例

50

実施例 1：式：

【0117】

【化9】



【0118】

で示されるジアルキル化化合物の合成のための一般的な作業手法

10

2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - メチルベンゾチアゾール (0.12 mol) を、無水テトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、-10 に冷却した。水素化ナトリウム 6.34 g (0.264 mol) を、-5 ~ -10 で溶液に少しづつ添加した。反応混合物を 10 で 30 分間攪拌した。無水テトラヒドロフラン 200 ml に溶解した適切なハロアルカン 0.28 mol を、反応温度が 10 を超えないような手法で滴下した。その後、反応混合物を沸点まで加熱して、約 20 時間還流した。反応が完了した後、メタノール 10 ml を添加し、その後ロータリーエバボレータを用いて反応混合物を最初の量の半量まで減量させた。蒸留水 200 ml を添加した後、粗生成物を酢酸エチルで抽出した。ついで、シクロヘキサンと酢酸エチルとの混合物を用いたシリカゲルのカラムクロマトグラフィーによって純粋な生成物を得て、80 、 0.02 ミリバールの高真空中で乾燥させた。

20

【0119】

以下の化合物を、この方法で製造してもよい。

【0120】

【表 1 9】

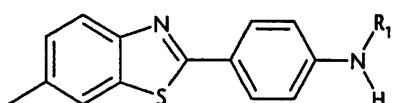
<u>化合物 の式</u>	<u>一般式</u>		10
	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	
(3)			$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 366 \text{ nm}; \epsilon = 38\,894,$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 837$
(7)			$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 366 \text{ nm}; \epsilon = 44\,209,$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1082$
(9)			$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 365 \text{ nm}; \epsilon = 38\,053,$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1079$
(11)			$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 366 \text{ nm}; \epsilon = 38\,273,$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 823$
(13)			$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 366 \text{ nm}; \epsilon = 36\,567,$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 634$
(15)			$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 355 \text{ nm}; \epsilon = 41\,401,$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1174$
(17)			$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 364 \text{ nm}; \epsilon = 42\,514,$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1117$

【0 1 2 1】

実施例 2：式：

【0 1 2 2】

【化 1 0】



【0 1 2 3】

で示されるモノアルキル化化合物の合成のための一般的な作業方法

2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - メチルベンゾチアゾール 0 . 1 2 m o l を、無水テトラヒドロフラン 2 0 0 m l に溶解し、- 1 0 に冷却した。水素化ナトリウム 3 . 1 7 g (0 . 1 3 2 m o l ) を、- 5 ~ - 1 0 で溶液に少しづつ添加した。その後、反応混合物を 1 0 で 3 0 分間攪拌した後、無水テトラヒドロフラン 2 0 0 m l に溶解した適切なハロアルカン 0 . 1 3 m o l を滴下した。反応混合物を沸点まで加熱した後、反応が完

了するまで約20時間還流し、その後、メタノール10mlを添加し、ロータリーエバボレータを用いて反応混合物を最初の量の半量まで濃縮させた。蒸留水200mlを添加した後、粗生成物を酢酸エチルで抽出した。ついで、シクロヘキサンと酢酸エチルとの混合物を用いたシリカゲルのカラムクロマトグラフィーによって純粋な生成物を得て、80、0.02ミリバールの高真空中で乾燥させた。

## 【0124】

以下の化合物を、この方法で製造してもよい。

## 【0125】

## 【表20】

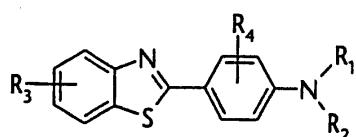
化合物 の式	<u>一般式</u>	
	$R_1$	
(4)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 358 \text{ nm}; \epsilon = 39746, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1127$
(6)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 356 \text{ nm}; \epsilon = 42328, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1397$
(8)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 356 \text{ nm}; \epsilon = 38141, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1175$
(10)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 357 \text{ nm}; \epsilon = 22669, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 765$
(12)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 356 \text{ nm}; \epsilon = 37927, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1076$
(14)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 356 \text{ nm}; \epsilon = 38173, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 934$
(16)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 357 \text{ nm}; \epsilon = 37122, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1252$
(18)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 355 \text{ nm}; \epsilon = 39164, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1459$

## 【0126】

実施例3：式：

## 【0127】

## 【化11】



10

20

30

40

50

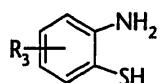
## 【0128】

で示される化合物の合成のための一般的な作業手順

これらの化合物は、適切に R<sub>3</sub> 置換された式：

## 【0129】

## 【化12】



## 【0130】

10

で示される o - アミノチオフェノールを、例えばDE2333378もしくはE. Barni et al., J. Heterocyclic Chem. 20, 1517-1521 (1983)によるそれ自体が公知の手法で、適切な R<sub>1</sub> - 、 R<sub>2</sub> - および R<sub>4</sub> - で置換された p - アミノ安息香酸誘導体と縮合することによって、または例えばDE2333378および本明細書に引用された参考文献により、適切な R<sub>1</sub> - 、 R<sub>2</sub> - および R<sub>4</sub> - で置換された p - アミノベンズアルデヒド誘導体と縮合することによって、製造してもよい。

## 【0131】

以下の化合物を、この方法で製造してもよい。

## 【0132】

## 【表21】

20

	<u>一般式</u>		
<u>化合物の式</u>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
(19)	H	H	$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 358 \text{ nm}; \epsilon = 39\,095;$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1613$
(20)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 381 \text{ nm}; \epsilon = 51\,869;$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1738$
(21)		H	$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 3450 \text{ nm}; \epsilon = 35\,890$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1057$

30

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

A 6 1 Q 5/02 (2006.01)  
C 0 7 D 277/66 (2006.01)

A 6 1 Q 5/02  
C 0 7 D 277/66 C S P

(72)発明者 エーリス，トーマス

ドイツ国、7 9 1 0 0 フライブルク、ハリエット・シュトラウブ - シュトラーセ 2 3

(72)発明者 モンジア，セバスティアン

フランス国、エフ - 6 8 5 1 0 ジーレンツ、リュ・デ・フォーヴェット 9

(72)発明者 アイヒン，カイ

ドイツ国、7 9 5 9 9 ヴィットリンゲン、ハーゲナーシュトラーセ 3 1

審査官 早乙女 智美

(56)参考文献 米国特許第0 2 3 3 4 3 4 8 ( U S , A )

特開昭5 9 - 1 6 5 0 5 0 ( J P , A )

特開平1 1 - 1 0 0 3 1 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 31/428

A61K 8/49

A61P 17/16

A61Q 1/00-19/00

C07D 277/66