

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4154719号
(P4154719)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月18日(2008.7.18)

| | |
|--------------|------------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| A 6 1 K 8/40 | (2006.01) A 6 1 K 8/40 |
| A 6 1 K 8/42 | (2006.01) A 6 1 K 8/42 |
| A 6 1 K 8/46 | (2006.01) A 6 1 K 8/46 |
| A 6 1 K 8/49 | (2006.01) A 6 1 K 8/49 |
| A 6 1 Q 1/02 | (2006.01) A 6 1 Q 1/02 |

請求項の数 2 (全 70 頁) 最終頁に続く

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-520442 (P2004-520442) |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年7月1日(2003.7.1) |
| (65) 公表番号 | 特表2005-538072 (P2005-538072A) |
| (43) 公表日 | 平成17年12月15日(2005.12.15) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/EP2003/006955 |
| (87) 國際公開番号 | W02004/006878 |
| (87) 國際公開日 | 平成16年1月22日(2004.1.22) |
| 審査請求日 | 平成18年6月13日(2006.6.13) |
| (31) 優先権主張番号 | 02405582.4 |
| (32) 優先日 | 平成14年7月10日(2002.7.10) |
| (33) 優先権主張國 | 歐州特許庁(EP) |

| | |
|-----------|---|
| (73) 特許権者 | 396023948 チバ ホールディング インコーポレーテ ッド C i b a H o l d i n g I n c . 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 | 100068618 弁理士 粟 経夫 |
| (74) 代理人 | 100104145 弁理士 宮崎 嘉夫 |
| (74) 代理人 | 100080908 弁理士 館石 光雄 |
| (74) 代理人 | 100093193 弁理士 中村 齊夫 |

最終頁に続く

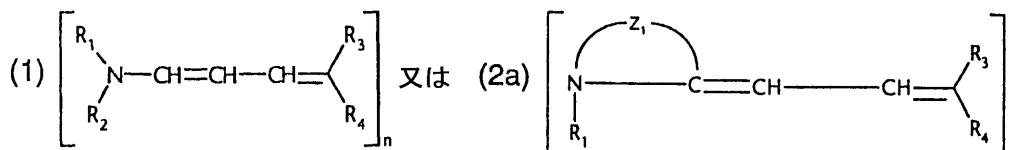
(54) 【発明の名称】化粧品用途のためのメロシアニン誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式 (1) 又は (2a) :

【化 1】



10

[式中、

R₁ 及び R₂ は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基、シクロ - 炭素原子数 3 ないし 8 のアルキル基、又は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基により若しくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 6 ないし 2 0 のアリール基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ はそれらを結合している窒素原子と一緒にになって - (CH₂)_m - 環を形成し、該環は、中断されていないか又は - O - 基により若しくは - NH - 基により中断されており、

R₃ はシアノ基、- COOR₅ 基、- CONHR₅ 基、- COR₅ 基、又は - SO₂R₅ 基、- CONR₁R₅ 基を表わし、

20

R_4 はシアノ基、 $-COOR_6$ 基、 $-CONHR_6$ 基、 $-COR_6$ 基、又は $-SO_2R_6$ 基、 $-CONR_2R_6$ 基を表わし、

R_5 及び R_6 は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基、シクロ-炭素原子数 3 ないし 8 のアルキル基、又は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基により置換された炭素原子数 6 ないし 2 0 のアリール基を表わし、

或いは、 R_3 及び R_4 は一緒になって、又は、 R_5 及び R_6 は一緒になって、5-ないし 7-員の、单環式の、炭素環式又はヘテロ環式環を形成し、

Z_1 は $-(CH_2)_1$ 基を表わし、該基は、中断されていないか又は $-O-$ 基、 $-S-$ 基により若しくは $-NR_7$ 基により中断されており、及び / 又は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基により置換されており、

R_7 は炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基を表わし、

l は 1 ないし 4 を表わし、

m は 1 ないし 7 を表わし、

n は 1 ないし 4 を表わし、

$n = 2$ のとき、 R_1 、 R_5 又は R_6 は二価アルキル基を表わし、或いは、 R_1 及び R_2 はそれらを結合している 2 個の窒素原子と一緒になって $-(CH_2)_m$ 基を形成し、

$n = 3$ のとき、 R_1 、 R_5 又は R_6 は三価アルキル基を表わし、

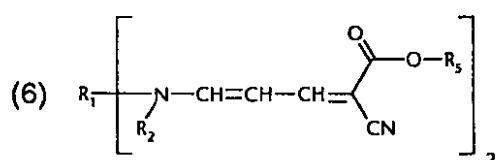
$n = 4$ のとき、 R_1 、 R_5 又は R_6 は四価アルキル基を表わし、そして

前記式 (1) 中の R_1 及び R_2 が同時に水素原子を表わさない。] で表わされる化合物少なくとも 1 種又はそれより多くと、化粧品の許容され得るキャリア又は助剤を含む、化粧品製剤。

【請求項 2】

次式 (6) :

【化 2】



[式中、

R_1 は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキレン基を表わし、

R_2 は炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基を表わし、或いは、 R_1 及び R_2 はそれらを結合している 2 個の窒素原子と一緒になって $-(CH_2)_m$ 基を形成し、

R_5 は炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、

m は 1 ないし 7 を表わす。] で表わされる化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒト及び動物の髪及び皮膚を紫外線から保護する際のメロシアニン誘導体の使用及び、この様な化合物を含む化粧品組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

本発明に従って使用するための化合物は、次式：

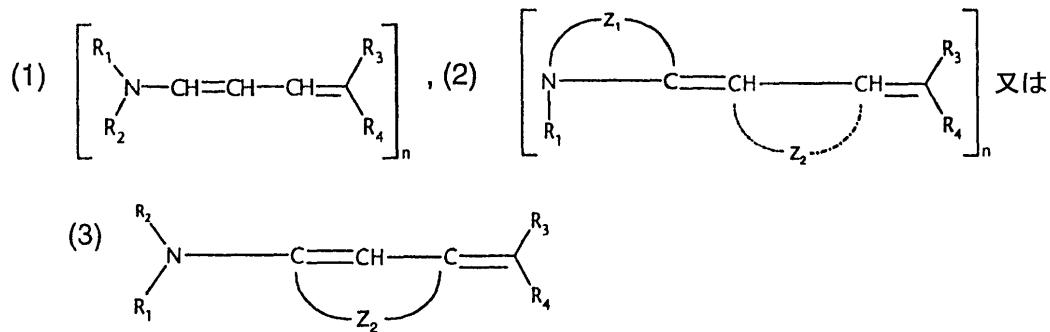
10

20

30

40

【化1】



10

[式中、

R_1 及び R_2 は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基、シクロ - 炭素原子数 3 ないし 8 のアルキル基、又は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基により若しくは炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 6 ないし 2 0 のアリール基を表わし、或いは、 R_1 及び R_2 はそれらを結合している窒素原子と一緒にになって $-\left(CH_2 \right)_m-$ 環を形成し、該環は、中断されていないか又は $-O-$ 基により若しくは $-NH-$ 基により中断されており、

R_3 はシアノ基、 $-COOR_5$ 基、 $-CONHR_5$ 基、 $-COR_5$ 基、又は $-SO_2R$ 基、 $-CONR_1R_5$ 基を表わし、

R_4 はシアノ基、 $-COOR_6$ 基、 $-CONHR_6$ 基、 $-COR_6$ 基、又は $-SO_2R$ 基、 $-CONR_2R_6$ 基を表わし、

R_5 及び R_6 は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基、シクロ - 炭素原子数 3 ないし 8 のアルキル基、又は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基により置換された炭素原子数 6 ないし 2 0 のアリール基を表わし、

或いは、 R_3 及び R_4 は一緒にになって、又は、 R_5 及び R_6 は一緒にになって、5 - ないし 7 - 員の、单環式の、炭素環式又はヘテロ環式環を形成し、

Z_1 及び Z_2 は互いに独立して $-\left(CH_2 \right)_1-$ 基を表わし、該基は、中断されていないか又は $-O-$ 基、 $-S-$ 基により若しくは $-NR_7-$ 基により中断されており、及び/又は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基により置換されており、

R_7 は炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基を表わし、

m は 1 ないし 4 を表わし、

n は 1 ないし 7 を表わし、

n は 1 ないし 4 を表わし、

$n = 2$ のとき、 R_1 、 R_5 又は R_6 は二価アルキル基を表わし、或いは、 R_1 及び R_2 はそれらを結合している 2 個の窒素原子と一緒にになって $-\left(CH_2 \right)_m-$ 環を形成し、

$n = 3$ のとき、 R_1 、 R_5 又は R_6 は三価アルキル基を表わし、

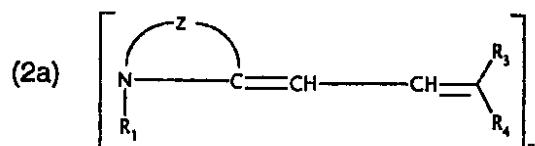
$n = 4$ のとき、 R_1 、 R_5 又は R_6 は四価アルキル基を表わし、

前記式 (1) 中の R_1 及び R_2 が同時に水素原子を表わさない。] で表わされる化合物に対応する。

【0003】

前記式 (1) で表わされる化合物又は次式：

【化2】



[両式中、

R_1 及び R_2 は互いに独立して水素原子、炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基、又は

40

50

、非置換又は炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基により若しくは炭素原子数 1 ないし 5 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 6 ないし 20 のアリール基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ はそれらを結合している窒素原子と一緒にになって - (C_{H₂})_m - 環を形成し、該環は、中断されていないか又は - O - 基により若しくは - NH - 基により中断されており、

R₃ はシアノ基、 - COOR₅ 基、 - CONHR₅ 基、 - COR₅ 基、又は - SO₂R₅ 基を表わし、

R₄ はシアノ基、 - COOR₆ 基、 - CONHR₆ 基、 - COR₆ 基、又は - SO₂R₆ 基を表わし、

R₅ 及び R₆ は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 22 のアルキル基、又は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基により置換された炭素原子数 6 ないし 20 のアリール基を表わし、 10

或いは、R₅ 及び R₆ は一緒にになって、 5 - ないし 7 - 員の、単環式の、炭素環式又はヘテロ環式環を形成し、

Z は互いに独立して - (C_{H₂})₁ - 基を表わし、該基は、中断されていないか又は - O - 基、 - S - 基により若しくは - NR₇ - 基により中断されており、及び / 又は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基により置換されており、

R₇ は炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基を表わし、

l は 1 ないし 4 を表わし、

m は 1 ないし 7 を表わし、 20

n は 1 ないし 4 を表わし、

n = 2 のとき、R₁、R₅ 又は R₆ は二価アルキル基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ はそれらを結合している 2 個の窒素原子と一緒にになって - (C_{H₂})_m - 環を形成し、

n = 3 のとき、R₁、R₅ 又は R₆ は三価アルキル基を表わし、

n = 4 のとき、R₁、R₅ 又は R₆ は四価アルキル基を表わし、

前記式 (1) 中の R₁ 及び R₂ が同時に水素原子を表わさない。] で表わされる化合物の使用が好ましい。

【0004】

本発明は特に、前記式 (1) 又は (2a) で表される化合物少なくとも 1 種又はそれより多くと、化粧品の許容され得るキャリア又は助剤を含む、化粧品製剤に関するものである。 30

前記式 (1) で表わされる化合物は、E，E-、E，Z- 又は Z，Z- 異性体の形態で存在し得る。

【0005】

炭素原子数 1 ないし 22 のアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状の、非置換の又は置換されたアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - プチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基、n - デシル基、n - ドデシル基、n - オクタデシル基、エイコシル基、メトキシエチル基、エトキシプロピル基、2 - エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、クロロプロピル基、N，N - ジエチルアミノプロピル基、シアノエチル基、フェニチル基、ベンジル基、p - 第三ブチルフェニチル基、p - 第三オクチルフェノキシエチル基、3 - (2,4 - ジ第三アミルフェノキシ) プロピル基、エトキシカルボニルメチル - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル基又は 2 - フリルエチル基を表わす。 40

【0006】

炭素原子数 1 ないし 6 のアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、第二ブトキシ基、第三ブトキシ基、アミルオキシ基、イソアミルオキシ基又は第三アミルオキシ基を表わす。

【0007】

炭素原子数 6 ないし 10 のアリール基は、例えば、フェニル基、トリル基、アニシル基、メシチル基、クロロフェニル基、2,4 - ジ第三アミルフェニル基及びナフチル基を表 50

わす。

【0008】

ヘテロ環式基は、1個、2個、3個又は4個の同一又は異なる環ヘテロ原子を含む。1個、2個又は3個の、とりわけ1個又は2個の同一又は異なる環ヘテロ原子を含むヘテロ環が特に好ましい。前記ヘテロ環は、単-又は多-環式、例えば、単-、二-又は三-環式であり得る。それらは好ましくは、単-又は二-環式、とりわけ単-環式である。前記環は好ましくは、5、6又は7の環員を含む。式(1)又は(2)で表わされる化合物中に生じる基が誘導され得る単環式及び二環式のヘテロ環式システムは、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-チアゾール、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、モルホリン及びチオモルホリンである。

【0009】

R_5 及び R_6 が一緒になって、5-ないし7-員の、単環式、炭素環式又はヘテロ環式環を形成するとき、この様な環は、例えば、1,3-ジオキソシクロヘキサン環、例えば、ジメドン環、1,3-ジオキソ-5,5-ジエチルシクロヘキサン環；1,3-ジアザ-2,4,6-トリオキソシクロヘキサン環、例えば、バルビツール酸環、1,3-ジメチルバルビツール酸環、1-フェニルバルビツール酸環、1-メチル-3-オクチルバルビツール酸環、1-エチル-3-オクチルオキシ-カルボニルエチルバルビツール酸環；1,2-ジアザ-3,5-ジオキソシクロヘキサン環、例えば、1,2-ジアザ-1,2-ジメチル-3,5-ジオキソシクロヘキサン環、1,2-ジアザ-1,2-ジフェニル-3,5-ジオキソシクロヘキサン環；或いは、2,4-ジアザ-1-アルコキシ-3,5-ジオキソシクロヘキサン環、例えば、2,4-ジアザ-1-エトキシ-4-エチル-3,5-ジオキソシクロヘキサン環、2,4-ジアザ-1-エトキシ-4-[3-(2,4-ジ第三アミルフェノキシ)プロピル]-3,5-ジオキソシクロヘキサン環等である。

【0010】

式(1)又は(1)で表わされる化合物であって、前記式中、

R_1 及び R_2 が互いに独立して水素原子、炭素原子数1ないし22のアルキル基を表わし、或いは、 R_1 及び R_2 がそれらを結合している窒素原子と一緒にになって- $(CH_2)_m$ 環を形成し、該環は、中斷されていないか又は-O-基により若しくは-NH-基により中斷されており、

R_3 がシアノ基、-COOR₅基、-CONHR₅基、-COR₅基、又は-SO₂R₅基を表わし、

R_4 がシアノ基、-COOR₆基、-CONHR₆基、-COR₆基、又は-SO₂R₆基を表わし、

R_5 及び R_6 が互いに独立して炭素原子数1ないし22のアルキル基、又は炭素原子数6ないし20のアリール基を表わし、そして

Zが前記において定義されたものと同じ意味を表わす、化合物の本発明に従う使用が好ましい。

【0011】

これらの化合物のなかで、式(1)又は(1)で表わされる化合物であって、前記式中、

R_3 がシアノ基を表わし、そして

R_4 が-CONHR₆基を表わし、そして

R_6 が炭素原子数1ないし22のアルキル基、又は炭素原子数6ないし20のアリール基を表わす化合物、

並びに、とりわけ、式(1)又は(1)で表わされる化合物であって、前記式中、

R_6 が炭素原子数4ないし20のアルキル基を表わす化合物、が特に好ましい。

【0012】

式(1)又は(1)で表わされる化合物であって、前記式中、

R₁ 及び R₂ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ がそれらを結合している窒素原子と一緒にになって - (C H₂)_m 環を形成し、該環は、中断されていないか又は - O - 基により若しくは - NH - 基により中断されており、

R₃ が - COOR₅ 基を表わし、

R₄ がシアノ基、- COOR₆ 基又は - SO₂R₆ 基を表わし、

R₅ 及び R₆ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基、又は炭素原子数 6 ないし 2 0 のアリール基を表わし、そして

m が 1 ないし 7 を表わす、

化合物も好ましい。

【0013】

これらの化合物のなかで、式(1)又は(1)で表わされる化合物であって、前記式中、

R₁ 及び R₂ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ がそれらを結合している窒素原子と一緒にになって - (C H₂)_m 環を形成し、該環は、中断されていないか又は - O - 基により若しくは - NH - 基により中断されており、

R₃ が - COOR₅ 基を表わし、

R₄ が - COOR₆ 基を表わし、

R₅ 及び R₆ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基、又は炭素原子数 6 ないし 2 0 のアリール基を表わし、そして

m が 1 ないし 7 を表わす化合物、

並びに、式(1)又は(1)で表わされる化合物であって、前記式中、

R₁ 及び R₂ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ がそれらを結合している窒素原子と一緒にになって - (C H₂)_m 環を形成し、該環は、中断されていないか又は - O - 基により若しくは - NH - 基により中断されており、

R₃ が - COOR₅ 基を表わし、

R₄ がシアノ基を表わし、

R₅ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基、又は炭素原子数 6 ないし 2 0 のアリール基を表わし、そして

m が 1 ないし 7 を表わす化合物、

並びに、式(1)又は(1)で表わされる化合物であって、前記式中、

R₁ 及び R₂ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ がそれらを結合している窒素原子と一緒にになって - (C H₂)_m 環を形成し、該環は、中断されていないか又は - O - 基により若しくは - NH - 基により中断されており、

R₃ が - COOR₅ 基を表わし、

R₄ が - SO₂R₆ 基を表わし、

R₅ 及び R₆ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基、又は炭素原子数 6 ないし 2 0 のアリール基を表わし、そして

m が 1 ないし 7 を表わす化合物、が好ましい。

【0014】

更に、次式：

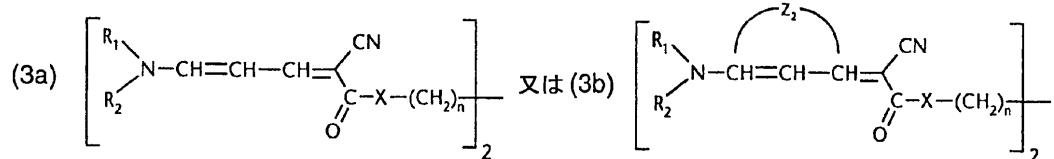
10

20

30

40

【化3】



[式中、

R₁ 及び R₂ は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ はそれらを結合している 2 個の窒素原子と一緒にになって - (C₂H₂)_m 環を形成し、

X は - O - 基又は - NH - 基を表わし、

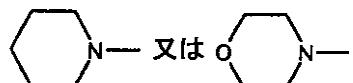
Z₂ は - (C₂H₂)₁ 基を表わし、該基は、中断されていないか又は - O - 基、 - S - 基により若しくは - NR₇ - 基により中断されており、及び / 又は、非置換又は炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基により置換されており、

n は 1 ないし 3 を表わす。] で表わされる化合物、

並びに、とりわけ、式 (3) で表わされる化合物であって、前記式中、

R₁ 及び R₂ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ がそれらを結合している窒素原子と一緒にになって、次式：

【化4】

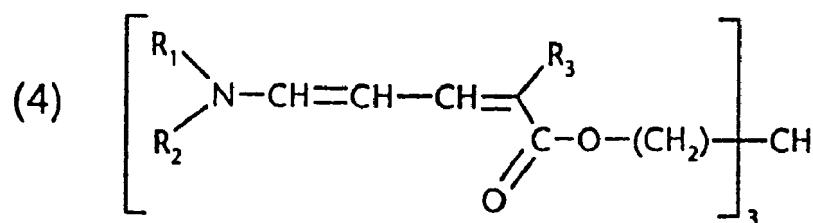


で表わされる基を形成する化合物、の使用が好ましい。

【0015】

更に、次式：

【化5】



[式中、

R₁ 及び R₂ は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ はそれらを結合している窒素原子と一緒にになって - (C₂H₂)_m 環を形成し、該環は、中断されていないか又は - O - 基により若しくは - NH - 基により中断されており、

R₃ はシアノ基、 - COOR₅ 基、 - CONHR₅ 基、 - COR₅ 基、又は - SO₂R₅ 基を表わし、そして

R₅ 及び R₆ は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基又は炭素原子数 6 ないし 2 0 のアリール基を表わす。] で表わされる化合物、

並びに、とりわけ、式 (4) で表わされる化合物であって、前記式中、

R₁ 及び R₂ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、或いは、R₁ 及び R₂ がそれらを結合している窒素原子と一緒にになって、次式：

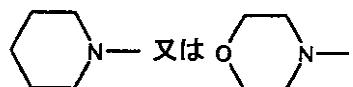
10

20

30

40

【化6】



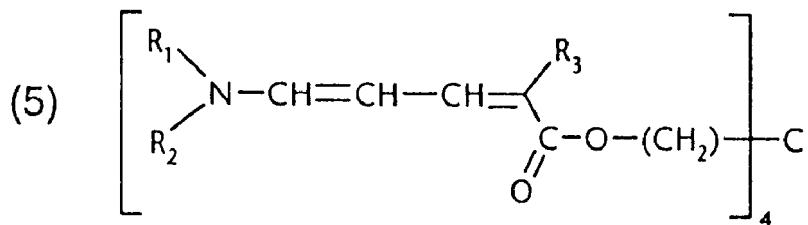
で表わされる基を形成する化合物、
の使用が好ましい。

【0016】

更に、次式：

【化7】

10



[式中、

R₁ 及び R₂ は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、或いは
、R₁ 及び R₂ はそれらを結合している窒素原子と一緒にになって - (C H₂)_m 環を形成
し、該環は、中断されていないか又は - O - 基により若しくは - N H - 基により中断され
ており、

20

R₃ はシアノ基、 - C O O R₅ 基、 - C O N H R₅ 基、 - C O R₅ 基、又は - S O₂ R
5 基を表わし、そして

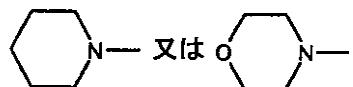
R₅ は炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基又は炭素原子数 6 ないし 2 0 のアリール基
を表わす。] で表わされる化合物、

並びに、とりわけ、式 (4) で表わされる化合物であって、前記式中、

R₁ 及び R₂ は互いに独立して炭素原子数 1 ないし 2 2 のアルキル基を表わし、或いは
、R₁ 及び R₂ はそれらを結合している窒素原子と一緒にになって、次式：

30

【化8】



で表わされる基を形成する化合物、
の使用が好ましい。

【0017】

好ましく使用される式 (2) で表わされる化合物は、式中、

Z が、オキサゾリジン環、ピロリジン環又はチアゾリジン環の形成を引き起こす原子団
を表わす、

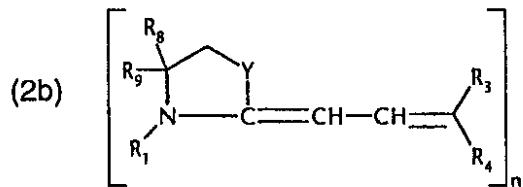
40

化合物である。

【0018】

これらの化合物のなかで非常に特別に好ましいものは、次式：

【化9】



[式中、

R₈ 及び R₉ は互いに独立して水素原子又は炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基を表わ 10 し、そして

Y は - O - 基、 - S - 基又は - CH₂ - 基を表わし、そして

R₁、R₃、R₄ 及び n は請求項 1 において定義されたものと同じ意味を表わす。] で 11 表わされる化合物である。

【0019】

特別に好ましいものは、式(2a)で表わされる化合物であって、式中、

R₁ が互いに独立して炭素原子数 1 ないし 12 のアルキル基を表わし、

R₃ がシアノ基、 - COOR₅ 基、 - COR₅ 基又は - SO₂R₅ 基を表わし、

R₄ が - COR₆ 基又は - COOR₆ 基を表わし、

R₅ 及び R₆ が互いに独立して非置換又は炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基により若 20 しくは炭素原子数 1 ないし 5 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 6 ないし 20 のアリール基を表わす、

化合物である。

【0020】

本発明に従って使用するための別の化合物は、以下の本文中の表 M C 1 に記載されてい 12 る。

【0021】

【表1】

| 表MC1 | | |
|---------------------|----|-----------------------|
| 次式 で表わされる 化合物 | 構造 | λ_{\max} [nm] |
| MC01 | | 362 (MeOH) |
| MC02 | | 374 (MeOH) |
| MC03 | | 372 (MeOH) |
| MC04 | | 361 (MeOH) |
| MC05 | | 362 (MeOH) |
| MC06 | | 374 (MeOH) |
| MC07 | | 375 (EtOH) |
| MC08 | | 373 (MeOH) |

【0022】

【表2】

| 次式 で表わされる 化合物 | 構造 | λ_{\max} [nm] |
|---------------------|----|-----------------------|
| MC09 | | 370 (MeOH) |
| MC10 | | 362 (MeOH) |
| MC11 | | 375 (MeOH) |
| MC12 | | 392 (MeOH) |
| MC13 | | 380 (MeOH) |
| MC14 | | 392 (MeOH) |
| MC15 | | 384 (MeOH) |

【 0 0 2 3 】

【表3】

| 表MC1 | | |
|---------------------|----|-----------------------|
| 次式 で表わされる 化合物 | 構造 | λ_{\max} [nm] |
| MC16 | | 390 (MeOH) |
| MC17 | | 385 (MeOH) |
| MC18 | | 384 (MeOH) |
| MC19 | | 373 (MeOH) |
| MC20 | | 389 (MeOH) |
| MC21 | | 374 (MeOH) |
| MC22 | | 395 (MeOH) |
| MC23 | | 378 (EtOH) |

【0024】

【表4】

| 表MC1 | | |
|---------------------|----|-----------------------|
| 次式 で表わされる 化合物 | 構造 | λ_{\max} [nm] |
| MC24 | | 388 (MeOH) |
| MC25 | | 395 (MeOH) |
| MC26 | | 374 (MeOH) |
| MC27 | | 385 (MeOH) |
| MC28 | | 373 (MeOH) |
| MC29 | | 383 (MeOH) |
| MC30 | | 385 (MeOH) |
| MC31 | | 394 (MeOH) |
| MC32 | | 387 (MeOH) |

【0025】

【表5】

【 0 0 2 6 】

本発明に従って使用するための別のメロシアニン誘導体が表MC2に記載されている。

【表6】

表MC2a

| $ \begin{array}{c} * \longrightarrow \text{R}_1 \\ \\ \text{N} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{R}_3 \\ \\ \text{R}_2 \\ ** \longrightarrow \text{R}_2 \end{array} $ | | | | |
|--|------------------------------------|------------------------------------|---|---|
| | <u>R</u> ₁ | <u>R</u> ₂ | <u>R</u> ₃ | <u>R</u> ₄ |
| MC41 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | -COOC ₆ H ₁₃ -(n) | COOC ₆ H ₁₃ -(n) |
| MC42 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | COOC ₈ H ₁₇ -(n) | COOC ₈ H ₁₇ -(n) |
| MC43 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | COOC ₈ H ₁₇ -(i) | COOC ₈ H ₁₇ -(i) |
| MC44 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | COOC ₈ H ₁₇ -(i) | CN |
| MC45 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | COOC ₈ H ₁₇ -(n) | CN |
| MC46 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | COOC ₁₀ H ₂₁ -(n) | CN |
| MC47 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | COOC ₁₀ H ₂₁ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC48 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | COOC ₁₂ H ₂₅ -(n) | CN |
| MC49 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | COOC ₁₂ H ₂₅ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC50 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CN | CONHC ₈ H ₁₇ -(n) |
| MC51 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CN | CONHC ₈ H ₁₇ -(i) |
| MC52 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CN | CONHC ₁₀ H ₂₁ -(n) |
| MC53 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CN | CONHC ₁₂ H ₂₅ -(n) |
| MC54 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₄ H ₉ -(n) | COOC ₄ H ₉ -(n) |
| MC55 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₆ H ₁₃ -(n) | COOC ₆ H ₁₃ -(n) |
| MC56 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₆ H ₁₃ -(n) | CN |
| MC57 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₆ H ₁₃ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC58 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₈ H ₁₇ -(n) | COOC ₈ H ₁₇ -(n) |
| MC59 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₈ H ₁₇ -(n) | CN |
| MC60 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₈ H ₁₇ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC61 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₈ H ₁₇ -(i) | COOC ₈ H ₁₇ -(i) |
| MC62 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₈ H ₁₇ -(i) | CN |
| MC63 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₈ H ₁₇ -(i) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC64 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₁₀ H ₂₁ -(n) | CN |
| MC65 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | COOC ₁₀ H ₂₁ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |

10

20

30

【0027】

【表7】

| 表MC2a | | | | |
|-------|--|-----------------|-----------------------|------------------------|
| | R_1 | R_2 | R_3 | R_4 |
| MC66 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_{12}H_{25}-(n)$ | CN |
| MC67 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $COOC_{12}H_{25}-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| MC68 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | CN | $CONHC_6H_{13}-(n)$ |
| MC69 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | CN | $CONHC_8H_{17}-(n)$ |
| MC70 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | CN | $CONHC_8H_{17}-(i)$ |
| MC71 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | CN | $CONHC_{10}H_{21}-(n)$ |
| MC72 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | CN | $CONHC_{12}H_{25}-(n)$ |
| MC73 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $COOC_4H_9-(n)$ | $COOC_4H_9-(n)$ |
| MC74 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $COOC_4H_9-(n)$ | CN |
| MC75 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $COOC_4H_9-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| MC76 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $COOC_6H_{13}-(n)$ | CN |
| MC77 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $COOC_6H_{13}-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| MC78 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $COOC_8H_{17}-(n)$ | CN |
| MC79 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $COOC_8H_{17}-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| MC80 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $COOC_8H_{17}-(i)$ | CN |
| MC81 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $COOC_8H_{17}-(i)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| MC82 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | CN | $CONHC_6H_{13}-(n)$ |
| MC83 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | CN | $CONHC_8H_{17}-(n)$ |
| MC84 |  $\text{**} \quad *$ | | $COOC_4H_9-(n)$ | $COOC_4H_9-(n)$ |
| MC85 | | | $COOC_6H_{13}-(n)$ | $COOC_6H_{13}-(n)$ |
| MC86 | | | $COOC_8H_{17}-(n)$ | $COOC_8H_{17}-(n)$ |
| MC87 | | | $COOC_8H_{17}-(n)$ | CN |
| MC88 | | | $COOC_8H_{17}-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| MC89 | | | $COOC_8H_{17}-(i)$ | $COOC_8H_{17}-(i)$ |
| MC90 | | | $COOC_8H_{17}-(i)$ | CN |
| MC91 | | | $COOC_8H_{17}-(i)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| MC92 | | | $COOC_{10}H_{21}-(n)$ | CN |

【0028】

【表8】

| 表MC2a | | | | |
|-------|---|--|---|---|
| | <u>R</u> ₁ | <u>R</u> ₂ | <u>R</u> ₃ | <u>R</u> ₄ |
| MC93 |  ** * * |  * * * | COOC ₁₀ H ₂₁ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC94 | | | COOC ₁₂ H ₂₅ -(n) | CN |
| MC95 | | | COOC ₁₂ H ₂₅ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC96 | | | CN | CONHC ₆ H ₁₃ -(n) |
| MC97 | | | CN | CONHC ₈ H ₁₇ -(n) |
| MC98 | | | CN | CONHC ₈ H ₁₇ -(i) |
| MC99 | | | CN | CONHC ₁₀ H ₂₁ -(n) |
| MC100 | | | CN | CONHC ₁₂ H ₂₅ -(n) |
| MC101 | | | CN | CONHC ₁₈ H ₃₇ -(n) |
| MC102 | | | COOC ₄ H ₉ -(n) | COOC ₄ H ₉ -(n) |
| MC103 |  * * * |  * * * | COOC ₆ H ₁₃ -(n) | COOC ₆ H ₁₃ -(n) |
| MC104 | | | COOC ₈ H ₁₇ -(n) | COOC ₈ H ₁₇ -(n) |
| MC105 | | | COOC ₈ H ₁₇ -(n) | CN |
| MC106 | | | COOC ₈ H ₁₇ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC107 | | | COOC ₈ H ₁₇ -(i) | COOC ₈ H ₁₇ -(i) |
| MC108 | | | COOC ₈ H ₁₇ -(i) | CN |
| MC109 | | | COOC ₈ H ₁₇ -(i) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC110 | | | COOC ₁₀ H ₂₁ -(n) | CN |
| MC111 | | | COOC ₁₀ H ₂₁ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC112 | | | COOC ₁₂ H ₂₅ -(n) | CN |
| MC113 |  * * * |  * * * | COOC ₁₂ H ₂₅ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC114 | | | CN | CONHC ₆ H ₁₃ -(n) |
| MC115 | | | CN | CONHC ₈ H ₁₇ -(n) |
| MC116 | | | CN | CONHC ₈ H ₁₇ -(i) |
| MC117 | | | CN | CONHC ₁₀ H ₂₁ -(n) |
| MC118 | | | CN | CONHC ₁₂ H ₂₅ -(n) |
| MC119 | | | CN | CONHC ₁₈ H ₃₇ -(n) |
| MC120 | | | | |

【表9】

| 表MC2b | | | | |
|-------|-----------------|-----------------|----|---|
| | R_1 | R_2 | X | n |
| MC121 | C_2H_5 | C_2H_5 | O | 1 |
| MC122 | C_2H_5 | C_2H_5 | O | 2 |
| MC123 | C_2H_5 | C_2H_5 | O | 3 |
| MC124 | C_2H_5 | C_2H_5 | NH | 1 |
| MC125 | C_2H_5 | C_2H_5 | NH | 2 |
| MC126 | C_2H_5 | C_2H_5 | NH | 3 |
| MC127 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | O | 1 |
| MC128 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | O | 2 |
| MC129 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | O | 3 |
| MC130 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | NH | 1 |
| MC131 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | NH | 2 |
| MC132 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | NH | 3 |
| MC133 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | O | 1 |
| MC134 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | O | 2 |
| MC135 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | O | 3 |
| MC136 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | NH | 1 |
| MC137 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | NH | 2 |
| MC138 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | NH | 3 |

【0030】

10

20

30

【表10】

| 表MC2b | |
|---|--|
| $\begin{array}{c} * \longrightarrow R_1 \\ ** \longrightarrow R_2 \end{array} \left[\begin{array}{c} N-CH:CH-CH=C \\ \quad \quad \\ O \quad CN \end{array} \right]_2 - X-(CH_2)_n -$ | |
| MC139 | |
| MC140 | |
| MC141 | |
| MC142 | |
| MC143 | |
| MC144 | |
| MC145 | |
| MC146 | |
| MC147 | |
| MC148 | |
| MC149 | |
| MC150 | |

10

20

表MC2c:

| $\begin{array}{c} * \longrightarrow R_1 \\ ** \longrightarrow R_2 \end{array} \left[\begin{array}{c} N-C=C-C= \\ \quad \quad \\ H \quad H \quad \\ O \quad OCH_2 \quad CH \end{array} \right]_3$ | | | |
|---|-----------------|-----------------|--------------|
| MC151 | R_1 | R_2 | R_3 |
| MC152 | C_2H_5 | C_2H_5 | CN |
| MC153 | C_2H_5 | C_2H_5 | $SO_2C_6H_6$ |
| MC154 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | CN |
| MC155 | $C_4H_9-(n)$ | $C_4H_9-(n)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| MC156 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | CN |
| MC157 | $C_8H_{17}-(i)$ | $C_8H_{17}-(i)$ | $SO_2C_6H_6$ |
| MC158 | | | CN |

30

【0031】

【表 1 1】

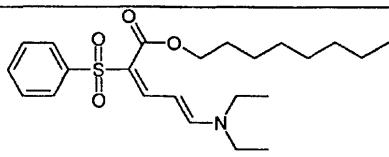
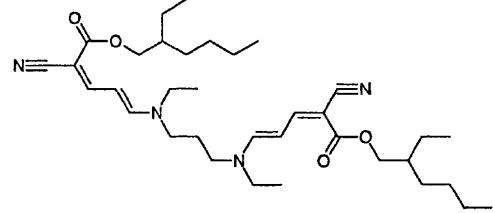
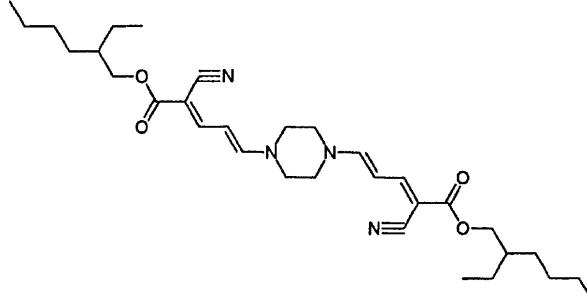
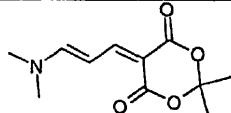
表MC2d:

| 化合物 | <u>R</u> ₁ | <u>R</u> ₂ | <u>R</u> ₃ |
|-------|--|-------------------------------------|---|
| MC162 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CN |
| MC163 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC164 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | CN |
| MC165 | C ₄ H ₉ -(n) | C ₄ H ₉ -(n) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC166 | C ₈ H ₁₇ -(i) | C ₈ H ₁₇ -(i) | CN |
| MC167 | C ₈ H ₁₇ -(i) | C ₈ H ₁₇ -(i) | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC168 |  C_6H_{10} | | CN |
| MC169 | C_6H_{10} $\text{**} \quad *$ | | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| MC170 | | | CN |

【 0 0 3 2 】

【表 1 2】

| 表MC2d: | | |
|--|---|---|
| $\text{--} \xrightarrow{\quad} \left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{N} - \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}_2 \end{array} \right] \text{C} \xrightarrow{\quad} \left[\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{CH}_2 \end{array} \right] \text{C} \xrightarrow{4} \text{--}$ | | |
| MC171 |  | SO ₂ C ₆ H ₆ |
| | | 10 |

| 表 MC2e: | |
|---------|--|
| 化合物 | 構造 |
| MC172 |  |
| MC173 |  |
| MC174 |  |
| MC175 |  |

【 0 0 3 3 】

【表 1 3 】

| <u>表 MC2e:</u> | |
|----------------|-----------|
| <u>化合物</u> | <u>構造</u> |
| MC176 | |
| MC177 | |
| MC178 | |
| MC179 | |
| MC180 | |
| MC181 | |
| MC182 | |

【 0 0 3 4 】

【表 1 4】

| 表 MC2e: | |
|---------|----|
| 化合物 | 構造 |
| MC183 | |
| MC184 | |
| MC185 | |
| MC186 | |

10

20

30

本発明に従って選択された多数の化合物の分光分析データは、表 MC3 に記載されている。

【0035】

【表15】

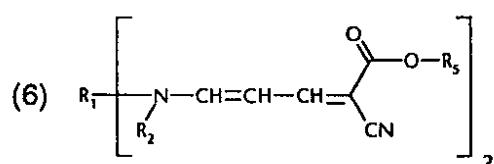
| 表MC3 本発明の多数の選択された化合物の分光分析データ | | | | |
|------------------------------|--------|------------------------------|------------|---------------|
| 次式で表わされる 化合物 | MW | λ_{max} | ϵ | $E(1\%, 1cm)$ |
| MC07 | 403.61 | 375 | 66 987 | 1660 |
| MC37 | 477.71 | 371 | 70 217 | 1564 |
| MC172 | 421.60 | 371 | 72 697 | 1724 |
| MC39 | 306.45 | 380 | 62 423 | 2037 |
| MC173 | 596.86 | 390 | 92 208 | 1545 |
| MC23 | 287.45 | 378 | 60 076 | 2090 |
| MC174 | 552.76 | 398 | 146 379 | 2650 |
| MC187 | 318.46 | 382 | 65 495 | 2057 |
| MC116 | 320.44 | 381 | 62 217 | 1942 |
| MC175 | 225.25 | 383 | 68 073 | 3022 |
| MC177 | 213.24 | 373 | 53 060 | 2488 |
| MC178 | 255.27 | 373 | 37 684 | 1476 |
| MC179 | 253.30 | 377 | 49 461 | 1953 |
| MC180 | 269.34 | 378 | 56 849 | 2111 |
| MC181 | 283.33 | 371 | 47 704 | 1684 |
| MC182 | 325.45 | 377 | 60 559 | 1423 |
| MC183 | 610.89 | 386 370 (sh) | 110 883 | 2570 |
| MC184 | 388.56 | 399 (アセトニトリル) | | |
| MC185 | 374.57 | 388 368 (sh) (アセトニトリル) | | |
| MC186 | 351.45 | 376 (アセトニトリル) | | |

本発明に従って使用される式(1)又は(2)で表わされるメロシアニン化合物は、公知化合物の場合もあるが、しかし、新規化合物も含む。

【0036】

新規化合物は、次式：

【化10】



[式中、

R₁ は炭素原子数1ないし4のアルキレン基を表わし、

R₂ は炭素原子数1ないし5のアルキル基を表わし、或いは、R₁ 及びR₂ はそれらを結合している2個の窒素原子と一緒にになって-(CH₂)_m環を形成し、

R₅ は炭素原子数1ないし22のアルキル基を表わし、

10

20

30

40

50

m は 1 ないし 7 を表わす。] で表わされる化合物に対応する。

【0037】

本発明の紫外線吸収剤は、溶解された状態（可溶性有機フィルター、可溶化された有機フィルター）又は微細化された状態（ナノ尺度の有機フィルター、粒子状有機フィルター、紫外線吸収顔料）で使用され得る。

【0038】

微粒子の製造のために適する如何なる公知方法も使用し得、例えば、

- 硬質粉碎媒体、例えばボールミル中のジルコニウムシリケートボール及び、水中又は適する有機溶剤中の保護界面活性剤又は保護ポリマー、を用いる湿式ミリング（ポンプ移送可能な分散液のための、低粘度微細化方法）、

10

- 連続又は不連続（バッチ）混練機を使用する湿式混練（ポンプ移送不可能なペーストのための、高粘度微細化方法）が使用し得る。湿式混練のために、溶剤（水又は化粧品において許容され得るオイル）、粉碎助剤（界面活性剤、乳化剤）及びポリマー状粉碎助剤を使用し得る。

前記二つの方法とも、好ましく使用され得る。

- 適する溶剤、例えば水性懸濁液又は有機溶剤を含む懸濁液からの、或いは水、エタノール、ジクロロエタン、トルエン又はN-メチルピロリドン等中の真溶液からの噴霧乾燥、

- 紫外線フィルターが溶解された超臨界流体（例えば、CO₂）のRESSプロセス [超臨界溶液の急速膨張 (Rapid Expansion of Supercritical al Solutions)] に従った膨張、或いは、適する有機溶剤中の1種又はそれより多くの紫外線フィルターの溶液と一緒にになった液体二酸化炭素の膨張、

20

- 超臨界流体を含む、適する溶剤からの再沈殿 [GASRプロセス = ガス逆溶剤再結晶 (Gas Anti-Solvent Recrystallisation) / PCAプロセス = 圧縮された逆溶剤を用いる沈殿 (Precipitation with Compressed Anti-Solvent)]

も、微細化された紫外線吸収剤の製造のために使用することができる。

【0039】

微細化された有機紫外線吸収剤の製造のためのミリング装置としては、例えば、ジェットミル、ボールミル、振動ミル又はハンマーミル、好ましくは、高速ミキシングミルが使用され得る。更に好ましいミルは、モーダーンボールミルである；これらの種類のミルの製造者は、例えば、ネッシュ (Netzsch) (LMZミル)、ドライス (Drais) [DCP-ビスコフロー (Viscoflow) 又はコスモ (Cosmo)]、ビューラー (Buehler) AG (遠心ミル) 又はバッハホーファー (Bachhofer) である。粉碎は好ましくは、粉碎助剤を用いて行われる。

30

【0040】

微細化された有機紫外線吸収剤の製造のための混練装置の例は、典型的にはシグマ-ブレードバッチ混練機であるが、しかし、シリアルバッチ混練機 [lKA - ヴェルケ (Werke)] 又は連続混練機 [ヴェルナー及びブフライデラー (Werner und Pfeiderer) 製のコンチヌア (Continua)] でもよい。

40

【0041】

上記微細化プロセスの全てのための有用な低分子量粉碎助剤は、表題 “乳化剤”、“界面活性剤” 及び “脂肪アルコール” のセクションにおいて以下に開示された界面活性剤及び乳化剤である。

【0042】

水分散液のための有用なポリマー状粉碎助剤は、Mn > 500 g / モルの、化粧品において許容され得る水溶性ポリマー、例えば、アクリレート [サルケア (Salcare) 型]、変性又は未変性多糖類、ポリグルコシド又はキサンタンガムである。更に、アルキル化ビニルピロリドンポリマー、ビニルピロリドン / 酢酸ビニルコポリマー、アシルグルタメート、アルキルポリグルコシド、セテアレス (Ceteareth) - 25 又はリン脂質が使用され得る。オイル分散液は、加工中及び加工後の粘度を調節するためのポリマ

50

ー状粉碎助剤として、化粧品において許容され得るワックス状ポリマー又は天然ワックスを含み得る。他の有用なポリマー状粉碎助剤は、表題”ポリマー”のセクションにおいて以下に開示されている。

【0043】

有用な溶剤は、水、ブライン、(ポリ)エチレングリコール、グリセロール又は化粧品において許容され得るオイルである。他の有用な溶剤は、表題”脂肪酸エステル”、”グリセリルエステル及び誘導体を包含する、天然及び合成トリグリセリド”、”真珠光沢のあるワックス”、”炭化水素オイル”及び”シリコーン又はシロキサン”のセクションにおいて以下に開示されている。

【0044】

そして得られた微細化された紫外線吸収剤は、通常、0.02ないし2ミクロン、好みしくは0.03ないし1.5ミクロン、そしてより特別には0.05ないし1.0ミクロンの平均粒径を有する。

【0045】

本発明の紫外線吸収剤は、乾燥粉末形態でも使用され得る。この目的のために、前記紫外線吸収剤は、公知粉碎方法、例えば真空アトマイゼーション、向流噴霧乾燥等に付される。このような粉末は、0.1 μm ないし2 μm の粒径を有している。凝集の発生を避けるために、前記紫外線吸収剤は、微粉碎プロセスに先立って、表面活性化合物、例えば、アニオン性、非イオン性又は両性界面活性剤、例えば、リン脂質又は公知ポリマー、例えばPVP、アクリレート等をコートされ得る。

【0046】

本発明の紫外線吸収剤は、化粧品用の特定のキャリア中で、例えば、固体脂質ナノ粒子(SLN)中で又は、紫外線吸収剤がカプセル封入されている不活性ゾル-ゲルミクロカプセル中で、使用され得る。

【0047】

本発明の化粧品製剤又は医薬組成物は、下記表1～3に記載された別の紫外線吸収剤1種又はそれより多くを含み得る。

【0048】

化粧品又は医薬製剤は、紫外線吸収剤を助剤と、慣用の方法、例えば個々の成分を一緒に単に攪拌することにより、とりわけ、既知の化粧品紫外線吸収剤、例えばオクチルメトキシシンナメート、サリチル酸イソオクチルエステル等の溶解性を使用することにより、物理的に混合することにより製造することができる。前記紫外線吸収剤は、例えば、別の処理をすることなく、又は微細化された状態において、又は粉末形態において、使用され得る。

【0049】

化粧品又は医薬製剤は、組成物の全重量に基づいて、紫外線吸収剤又は紫外線吸収剤混合物0.05重量%ないし40重量%を含む。

【0050】

本発明の式(1)で表わされる紫外線吸収剤と所望による別の光保護剤(下記表1～3に記載されたもの)との、重量に基づいて、1:99ないし99:1、とりわけ1:95ないし95:1、そして特別には10:90ないし90:10の混合比率の使用が好みしい。とりわけ興味のあるのは、20:80ないし80:20、とりわけ40:60ないし60:40、そして好みしくは約50:50の混合比率である。このような混合物は、とりわけ、溶解度を向上させるため又は紫外線吸収性を増大させるために使用され得る。

【0051】

本発明の式(1)で表わされる紫外線吸収剤、又は紫外線フィルターの組み合わせは、皮膚、髪及び/又は天然若しくは人工の髪用着色料を保護するために有用である。

【0052】

一 物質

(紫外線吸収剤の一般的な範囲は左側欄に記載されている; 具体的な化合物は右側欄に示されている)

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。

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。

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及びその5-スルホン酸誘導体。 10

ジフェニルアクリレート、例えば、2-エチルヘキシル2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、及び3-(ベンゾフラニル)2-シアノアクリレート。

3-イミダゾール-4-イルアクリル酸及びエステル。

ベンゾフラン誘導体、とりわけ、欧州特許出願公開第582189号明細書、米国特許出願公開第5338539号明細書、米国特許出願公開第5518713号明細書及び欧州特許出願公開第613893号明細書に記載された2-(p-アミノフェニル)ベンゾフラン誘導体。 20

ポリマー状紫外線吸収剤、例えば、欧州特許出願公開第709080号明細書に記載されたベンジリデンマロネート誘導体。

桂皮酸誘導体、例えば、4-メトキシ桂皮酸2-エチルヘキシルエステル及びイソアミルエステル又は、誘導体米国特許出願公開第5601811号明細書及び国際特許出願公開第97/00851号パンフレットに記載された桂皮酸誘導体。 25

カンファー誘導体、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(及び4)-2-(オキシボルン-3-イリデン-メチル)ベンジル]アクリルアミドポリマー、3-(4'-トリメチルアンモニウム)ベンジリデン-ボルナン-2-オンメチルスルフェート、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)及びその塩、3-(4'-スルホ)ベンジリデン-ボルナン-2-オン及びその塩、カンファーベンザルコニウムメトスルフェート。 30

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'-ヘプタメチルトリシリル-2

10

20

30

40

50

” - 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 - エチルカルボニル) フェニルアミノ] 1 , 3 , 5 - トリアジン。

コートされた又はコートされていない物理的防焼け止め剤、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、雲母、一酸化マンガン、三酸化二鉄、三酸化ニセリウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア（表面コーティング：ポリメチルメタクリレート、メチコーン（ケミカルアブストラクト（CAS 9004-73-3）に記載されているメチルハイドロジェンポリシロキサン）、ジメチコーン、イソプロピルチタントリイソステアレート（CAS 61417-49-0に記載されているもの）、金属石鹼、例えばステアリン酸マグネシウム（CAS 4086-70-8に記載されているもの）、ペルフルオロアルコールホスフェート、例えば、炭素原子数9ないし15のフルオロアルコールホスフェート（CAS 74499-44-8、特開平5-86984号明細書、特開平4-330007号明細書に記載されているもの）。一次粒径は、平均値で15nm～35nmであり、そして粒径分布は100nm～300nmの範囲内にある。

ドイツ国特許第10011317号明細書、欧州特許第1133980号明細書及び欧州特許第1046391号明細書に開示されたアミノヒドロキシ - ベンゾフェノン誘導体。

欧州特許第1167358号明細書に開示されたフェニル - ベンズイミダゾール誘導体。

【0053】

表2. 本発明の紫外線吸収剤と共に付加的に使用され得る、適する紫外線フィルタ
ー物質

（紫外線吸収剤の一般的な範囲は左側欄に記載されている；特別な化合物は右側欄に示されている）

ドイツ国特許第10331804号明細 第4頁の表1並びに第5頁の表2及び表
書 3

欧州特許第613893号明細書 第6～8頁の実施例1～5及び実施例1
5、表1

欧州特許第1000950号明細書 第18～21頁の表1の化合物

欧州特許第1005855号明細書 第13頁の表3

欧州特許第1008586号明細書 第13～15頁の実施例1～3

欧州特許第1008593号明細書 第4～5頁の実施例1～8

欧州特許第1027883号明細書 第3頁の化合物VII

欧州特許第1027883号明細書 第3頁の化合物I～VII

| | | |
|--------------------------|---|----|
| 欧洲特許第 1 0 2 8 1 2 0 号明細書 | 第 5 ~ 1 3 頁の実施例 1 ~ 5 | |
| 欧洲特許第 1 0 5 9 0 8 2 号明細書 | 第 9 ~ 1 1 頁の実施例 1 、表 1 | |
| 欧洲特許第 1 0 6 0 7 3 4 号明細書 | 第 1 1 ~ 1 4 頁の表 1 ~ 3 | |
| 欧洲特許第 1 0 6 4 9 2 2 号明細書 | 第 6 ~ 1 4 頁の化合物 1 ~ 3 4 | |
| 欧洲特許第 1 0 8 1 1 4 0 号明細書 | 第 1 1 ~ 1 6 頁の実施例 1 ~ 9 | 10 |
| 欧洲特許第 1 1 0 3 5 4 9 号明細書 | 第 3 9 ~ 5 1 頁の化合物 1 ~ 7 6 | |
| 欧洲特許第 1 1 0 8 7 1 2 号明細書 | 4 , 5 - ジモルホリノ - 3 - ヒドロキシ ピリダジン | |
| 欧洲特許第 1 1 2 3 9 3 4 号明細書 | 第 1 0 頁の表 3 | |
| 欧洲特許第 1 1 2 9 6 9 5 号明細書 | 第 1 3 ~ 1 4 頁の実施例 1 ~ 7 | |
| 欧洲特許第 1 1 6 7 3 5 9 号明細書 | 第 1 1 頁の実施例 1 及び第 1 2 頁の実施 例 2 | 20 |
| 欧洲特許第 1 2 5 8 4 8 1 号明細書 | 第 7 ~ 8 頁の実施例 1 | |
| 欧洲特許公告第 4 2 0 7 0 7 号明細書 | 第 1 3 頁の実施例 3 (C A S 登録番号 8 0 1 4 2 - 4 9 - 0) | |
| 欧洲特許第 5 0 3 3 3 8 号明細書 | 第 9 ~ 1 0 頁の表 1 | |
| 欧洲特許第 5 1 7 1 0 3 号明細書 | 第 6 ~ 7 頁の実施例 3 、 4 、 9 、 1 0 | 30 |
| 欧洲特許第 5 1 7 1 0 4 号明細書 | 第 4 ~ 5 頁の実施例 1 、表 1 ; 第 6 ~ 8 頁の実施例 8 、表 2 | |
| 欧洲特許第 6 2 6 9 5 0 号明細書 | 全ての化合物 | |
| 欧洲特許第 6 6 9 3 2 3 号明細書 | 第 5 頁の実施例 1 ~ 3 | |
| 欧洲特許第 7 8 0 3 8 2 号明細書 | 第 5 ~ 7 頁の実施例 1 ~ 1 1 | 40 |
| 欧洲特許第 8 2 3 4 1 8 号明細書 | 第 7 ~ 8 頁の実施例 1 ~ 4 | |
| 欧洲特許第 8 2 6 3 6 1 号明細書 | 第 5 ~ 6 頁の表 1 | |
| 欧洲特許第 8 3 2 6 4 1 号明細書 | 第 7 頁の実施例 5 及び実施例 6 ; 第 8 頁 の表 2 | |

表 2 . 本発明の紫外線吸収剤と共に付加的に使用され得る、適する紫外線フィルタ
ー物質

(紫外線吸収剤の一般的な範囲は左側欄に記載されている；具体的な化合物は右側欄に示されている)

欧洲特許第 8 3 2 6 4 2 号明細書 第 10 ~ 15 頁の実施例 2 2 、表 3 ；第 16 頁の表 4

欧洲特許第 8 5 2 1 3 7 号明細書 第 4 1 ~ 4 6 頁の表 2

10

欧洲特許第 8 5 8 3 1 8 号明細書 第 6 頁の表 1

欧洲特許第 8 6 3 1 4 5 号明細書 第 1 2 ~ 1 8 頁の実施例 1 ~ 1 1

欧洲特許第 8 9 5 7 7 6 号明細書 第 3 頁第 4 8 ~ 5 8 列、第 5 頁 2 5 列及び 3 3 列の化合物

欧洲特許第 9 1 1 0 2 0 号明細書 第 1 1 ~ 1 2 頁の表 2

欧洲特許第 9 1 6 3 3 5 号明細書 第 1 9 ~ 4 1 頁の表 2 ~ 4

20

欧洲特許第 9 2 4 2 4 6 号明細書 第 9 頁の表 2

欧洲特許第 9 3 3 3 7 6 号明細書 第 1 0 ~ 2 1 頁の実施例 1 ~ 1 5

欧洲特許第 9 4 4 6 2 4 号明細書 第 1 3 ~ 1 5 頁の実施例 1 及び実施例 2

欧洲特許第 9 4 5 1 2 5 号明細書 第 1 4 ~ 1 5 頁の表 3 a 及び 3 b

欧洲特許第 9 6 7 2 0 0 号明細書 第 1 7 ~ 2 0 頁の実施例 2 、表 3 ~ 5

30

欧洲特許第 9 6 9 0 0 4 号明細書 第 6 ~ 8 頁の実施例 5 、表 1

特許第 2 0 0 0 3 1 9 6 2 9 号明細書 C A S 登録番号 8 0 1 4 2 - 4 9 - 0 、
1 3 7 2 1 5 - 8 3 - 9 、 3 0 7 9 4 7
- 8 2 - 6

米国特許第 5 6 3 5 3 4 3 号明細書 第 5 ~ 1 0 頁の全ての化合物

米国特許第 5 3 3 8 5 3 9 号明細書 第 3 ~ 4 頁の実施例 1 ~ 9

40

米国特許第 5 3 4 6 6 9 1 号明細書 第 7 頁の実施例 4 0 ；第 8 頁の表 5

米国特許第 5 8 0 1 2 4 4 号明細書 第 6 ~ 7 頁の実施例 1 ~ 5

国際特許出願公開第 0 1 4 9 6 8 6 号パ
ンフレット 第 1 6 ~ 2 1 頁の実施例 1 ~ 5

国際特許出願公開第 0 1 6 8 0 4 7 号パ
ンフレット 第 8 5 ~ 9 6 頁の表

50

国際特許出願公開第 0181297 号パ 第 9 ~ 11 頁の実施例 1 ~ 3
ンフレット

国際特許出願公開第 0238537 号パ 第 3 頁の全ての化合物、第 4 頁第 1 ~ 10
ンフレット 列の化合物

国際特許出願公開第 9217461 号パ 第 10 ~ 20 頁の実施例 1 ~ 22
ンフレット

10

国際特許出願公開第 9220690 号パ 実施例 3 ~ 6 のポリマー状化合物
ンフレット

国際特許出願公開第 9301164 号パ 第 13 ~ 22 頁の表 1 及び表 2
ンフレット

国際特許出願公開第 9714680 号パ 第 10 頁の実施例 1 ~ 3
ンフレット

【0055】

20

表 3 . 本発明の紫外線吸収剤と共に付加的に使用され得る、適する紫外線フィルタ
ー物質

(紫外線吸収剤の一般的な範囲は左側欄に記載されている；具体的な化合物は右側
欄に示されている)

| 番号 | 化学名 | C A S 番号 |
|----|--|----------------|
| 1 | (+ / -) - 1 , 7 , 7 - トリメチル - 3 - [(36861 - 47 - 9 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 | 30 |
| 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 エノン | 40 |
| 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 | 50 |

| | | | |
|----|---|-----------------------|----|
| 9 | 2, 2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフ エノン | 1 3 1 - 5 3 - 3 | |
| 10 | - (2 - オキソボルン - 3 - イリデン) トルエ ン - 4 - スルホン酸及びその塩 | 5 6 0 3 9 - 5 8 - 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) プロパン - 1 , 3 - ジオン | 7 0 3 5 6 - 0 9 - 1 | 10 |
| 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] ヘプト - 2 - イリデン) メチル] アニリニ ウムスルフェート | 5 2 7 9 3 - 9 7 - 2 | |
| 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 | 1 1 8 - 5 6 - 9 | |
| 23 | イソペンチルp - メトキシンナメート | 7 1 6 1 7 - 1 0 - 2 | 20 |
| 27 | メンチルo - アミノベンゾエート | 1 3 4 - 0 9 - 8 | |
| 28 | メンチルサリチレート | 8 9 - 4 6 - 3 | |
| 29 | 2 - エチルヘキシル 2 - シアノ - 3, 3 - ジフェ ニルアクリレート | 6 1 9 7 - 3 0 - 4 | |
| 30 | 2 - エチルヘキシル 4 - (ジメチルアミノ) ベン ゾエート | 2 1 2 4 5 - 0 2 - 3 | 30 |
| 31 | 2 - エチルヘキシル 4 - メトキシンナメート | 5 4 6 6 - 7 7 - 3 | |
| 32 | 2 - エチルヘキシルサリチレート | 1 1 8 - 6 0 - 5 | |
| 33 | 安息香酸の、 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 エステル又はトリス (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 | 8 8 1 2 2 - 9 9 - 0 | 40 |
| 34 | 4 - アミノ安息香酸 | 1 5 0 - 1 3 - 0 | |
| 35 | 安息香酸の、 4 - アミノエステル又はエチルエス テル、 オキシランとのポリマー | 1 1 3 0 1 0 - 5 2 - 9 | |
| 38 | 2 - フェニル - 1H - ベンズイミダゾール - 5 - スルホン酸 | 2 7 5 0 3 - 8 1 - 7 | |

3 9 2 - プロベンアミドN - [[4 - [4 , 7 , 7 - 1 4 7 8 9 7 - 1 2 - 9
トリメチル - 3 - オキソビシクロ [2 . 2 . 1]
ヘプト - 2 - イリデン) メチル] フェニル] メチ
ル] - ホモポリマー

4 0 トリエタノールアミンサリチレート 2 1 7 4 - 1 6 - 5

【 0 0 5 6 】

表 3 . 本発明の紫外線吸収剤と共に付加的に使用され得る、適する紫外線フィルタ
ー物質

(紫外線吸収剤の一般的な範囲は左側欄に記載されている；具体的な化合物は右側
欄に示されている)

4 1 3 , 3 ' - (1 , 4 - フェニレンジメチレン) ビ 9 0 4 5 7 - 8 2 - 2
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]

4 2 二酸化チタン 1 3 4 6 3 - 6 7 - 7

4 4 酸化亜鉛 1 3 1 4 - 1 3 - 2

4 5 2 , 2 ' - メチレン - ビス [6 - (2 H - ベンゾ 1 0 3 5 9 7 - 4 5 - 1
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]

4 6 2 , 4 - ビス { [4 - (2 - エチルヘキシルオキ 1 8 7 3 9 3 - 0 0 - 6
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

4 7 2 , 2 ' - ビス (1 , 4 - フェニレン) - 1 H - 1 8 0 8 9 8 - 3 7 - 7
ベンズイミダゾール - 4 , 6 - ジスルホン酸 2 ナ
トリウム塩

4 8 4 , 4 ' - ビス [[6 - [[4 - [[1 , 1 - ジ 1 5 4 7 0 2 - 1 5 - 5
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] 安息香酸ビス (2 - エチルヘキ
シル) エステル

4 9 2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 1 5 5 6 3 3 - 5 4 - 8
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] - フェ
ノール

5 0 ジメチコジエチルベンザルマロネート 2 0 7 5 7 4 - 7 4 - 1

5 1 3 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 9 2 4 8 4 - 4 8 - 5
4 - ヒドロキシ - 5 - (1 - メチルプロピル) ベ

10

20

30

40

50

ンゼンスルホン酸 1 ナトリウム塩

5 2 2 - [4 - (ジエチルアミノ) - 2 - ヒドロキシルベンゾイル] 安息香酸ヘキシリエステル 3 0 2 7 7 6 - 6 8 - 7

5 3 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 - 1 - ドデカナミニウムと、4 - メチルベンゼンスルホン酸との塩 (1 : 1) 1 5 6 6 7 9 - 4 1 - 3

5 4 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] - 1 - プロパナミニウムクロリド 1 7 7 1 9 0 - 9 8 - 6

5 5 2 , 2 ' - ビス (1 , 4 - フェニレン) - 1 H - ベンズイミダゾール - 4 , 6 - ジスルホン酸 1 7 0 8 6 4 - 8 2 - 1

5 6 2 , 4 , 6 - トリス (4 - メトキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン 7 7 5 3 - 1 2 - 0

5 7 2 , 4 , 6 - トリス [4 - [(2 - エチルヘキシリル) オキシ] フェニル] - 1 , 3 , 5 - トリアジン 2 0 8 1 1 4 - 1 4 - 1

5 8 3 - [[3 - [3 - (2 H - 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 - 1 - プロパナミニウムメチルスルフェート (塩) 3 4 0 9 6 4 - 1 5 - 0

5 9 3 - (1 H - イミダゾール - 4 - イル) - 2 - プロペン酸 1 0 4 - 9 8 - 3

6 0 2 - ヒドロキシ - 安息香酸 [4 - (1 - メチルエチル) フェニル] メチルエステル 9 4 1 3 4 - 9 3 - 7

6 1 1 , 2 , 3 - プロパントリオール 1 - (4 - アミノベンゾエート) 1 3 6 - 4 4 - 7

6 2 3 , 4 - ジメトキシ - - オキソ - ベンゼン酢酸 4 7 3 2 - 7 0 - 1

6 3 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニル - 2 - プロペン酸エチルエステル 5 2 3 2 - 9 9 - 5

6 4 アントラニル酸 p - メント - 3 - イルエステル 1 3 4 - 0 9 - 8

6 5 2 , 2 ' - ビス (1 , 4 - フェニレン) - 1 H - ベンズイミダゾール - 4 , 6 - ジスルホン酸 1 ナトリウム塩又はフェニルジベンズイミダゾールテトラスルホン酸 2 ナトリウム又はネオ - ヘリオバ

10

20

30

40

50

ン (N e o - H e l i o p a n) A P

【0057】

本発明の紫外線吸収剤と共に付加的に使用し得る適する紫外線フィルター物質は、全ての紫外線A及び紫外線Bフィルター物質である。

【0058】

化粧品又は医薬製剤は、例えば、クリーム、ゲル、ローション、アルコール及び水／アルコール溶液、乳液、ワックス／脂肪配合物、スティック製剤、パウダー又は軟膏であつてよい。上記紫外線フィルターに加えて、化粧品又は医薬製剤は、下記のような別の助剤を含んでもよい。

10

【0059】

水 - 及びオイル - 含有乳液（例えば、W/O、O/W、O/W/O及びW/O/W乳液又はミクロ乳液）として、製剤は、例えば、配合物の全重量に基づいて、1種又はそれより多くの紫外線0.1ないし30重量%、好ましくは0.1ないし15重量%、そしてとりわけ0.5ないし10重量%；配合物の全重量に基づいて、少なくとも1種のオイル成分1ないし60重量%、とりわけ5ないし50重量%、そして好ましくは10ないし35重量%；配合物の全重量に基づいて、少なくとも1種の乳化剤0ないし30重量%、とりわけ1ないし30重量%、そして好ましくは4ないし20重量%；配合物の全重量に基づいて、水10ないし90重量%、とりわけ30ないし90重量%；及び化粧品において許容され得る助剤0ないし88.9重量%、とりわけ1ないし50重量%を含む。

20

【0060】

本発明の化粧品又は医薬配合物／製剤は、下記のような1種又は1種より多くの付加的な化合物を含んでもよい。

【0061】

脂肪アルコール

6個ないし18個、好ましくは8個ないし10個の炭素原子を有する脂肪アルコールをベースとし、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、炭素原子数12ないし15のアルコールのベンゾエート、アセチル化ラノリンアルコール等を含むガーベット (Guérbeet) アルコール。

30

【0062】

脂肪酸エステル

炭素原子数6ないし24の直鎖状脂肪酸と炭素原子数3ないし24の直鎖状アルコールとのエステル、炭素原子数6ないし13の分岐鎖状カルボン酸と炭素原子数6ないし24の直鎖状脂肪アルコールとのエステル、炭素原子数6ないし24の直鎖状脂肪酸と分岐鎖状アルコール、とりわけ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と炭素原子数6ないし22の直鎖状又は分岐鎖状脂肪アルコールとのエステル、とりわけジオクチルマレート、直鎖状及び／又は分岐鎖状脂肪酸と多価アルコール（例えば、プロピレングリコール、二量体ジオール又は三量体トリオール）及び／又はガーベット (Guérbeet) アルコールとのエステル、例えば、カプロン酸、カブリル酸、2-エチルヘキサン酸、カブリノ酸、ラウリン酸、イソトリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチチン酸、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、リノレイン酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキシン酸、ガドレイン酸、ベヘン酸及びエルカ酸及びこれらの工業グレード混合物〔例えば、天然の脂肪及びオイルの圧力除去により、ロウレン (Roulein) のオキソ合成からのアルデヒドの還元により、又は不飽和脂肪酸の二量化により、得られたもの〕と、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、カブリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、カブリノアルコール、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、エライジルアルコール、ペトロセリ

40

50

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、アラキジルアルコール、ガドレイルアルコール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコール及びブラシジルアルコール及びそれらの工業グレード混合物 [例えば、脂肪及びオイル又はロウレン (R o e l e n) のオキソ合成からのアルデヒドをベースとする工業グレードメチルエステルの高压水素化により、及び不飽和脂肪アルコールの二量化におけるモノマーフラクションとして得られたもの] 。

【 0 0 6 3 】

この様なエステルオイルの例は、イソプロピルミリステート、イソプロピルパルミテート、イソプロピルステアレート、イソプロピルイソステアレート、イソプロピルオレエート、n - プチルステアレート、n - ヘキシルラウレート、n - デシルオレエート、イソオクチルステアレート、イソノニルステアレート、イソノニルイソノナノエート、2 - エチルヘキシルパルミテート、2 - ヘキシルラウレート、2 - ヘキシルデシルステアレート、2 - オクチルドデシルパルミテート、オレイルオレエート、オレイルエラケート、エラシルオレエート、エラシルエラケート、セテアリルオクタノエート、セチルパルミテート、セチルステアレート、セチルオレエート、セチルベヘネート、セチルアセテート、ミリスチルミリステート、ミリスチルベヘネート、ミリスチルオレエート、ミリスチルステアレート、ミリスチルパルミテート、ミリスチルラクテート、プロピレングリコールジカブリレート / カブレート、ステアリルヘプタノエート、ジイソステアリルマレート、オクチルヒドロキシステアレート等である。

【 0 0 6 4 】

他の助剤

ジエチルヘキシル 2 , 6 - ナフタレート、ジ - n - プチルアジペート、ジ (2 - エチルヘキシル) アジペート、ジ (2 - エチルヘキシル) スクシネート及びジイソトリデシルアセテート、並びに更にジオールエステル、例えば、エチレングリコールジオレエート、エチレングリコールジイソトリデカノエート、プロピレングリコールジ (2 - エチルヘキサノエート) 、プロピレングリコールジイソステアレート、プロピレングリコールジペラルゴネート、ブタンジオールジイソステアレート及びネオペンチルグリコールジカブリレート。炭素原子数 6 ないし 2 4 の脂肪アルコール及び / 又はガーベットアルコールと、飽和及び / 又は不飽和の芳香族カルボン酸、とりわけ安息香酸とのエステル、炭素原子数 2 ないし 1 2 のジカルボン酸と、1 個ないし 2 2 個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐鎖状アルコール又は、2 個ないし 1 0 個の炭素原子を有し且つ 2 個ないし 6 個のヒドロキシル基を有するポリオールとのエステル、或いはイミノジコハク酸及びイミノジコハク酸塩 [C A S 7 4 0 8 - 2 0 - 0] 又はラテックス粒子。

【 0 0 6 5 】

グリセリルエステル及び誘導体を含む、天然又は合成トリグリセリド

他のアルコールとの反応により変性された、炭素原子数 6 ないし 1 8 の脂肪酸に基づくジ - 又はトリ - グリセリド (カプリル / カプリントリグリセリド、小麦胚グリセリド等) 。ポリグリセロールの脂肪酸エステル (ポリグリセリル - n 例えはポリグリセリル - 4 カブレート、ポリグリセリル - 2 イソステアレート等) 又はひまし油、水素化植物油、スイートアーモンド油、小麦胚油、ゴマ油、水素化綿実油、ココナッツ油、アボガド油、コーン油、水素化ひまし油、シアバター、ココアバター、大豆油、ミンク油、ヒマワリ油、ベニバナ油、マカデミアナッツ油、オリーブ油、水素化獸脂、杏仁油、ヘーゼルナッツ油、ルリヂサ油等。

【 0 0 6 6 】

長鎖酸とアルコールとのエステルを含むワックス並びに、ワックス様の性質を有する化合物、例えば、カルナバワックス、蜜蠟 (白色又は黄色) 、ラノリンワックス、カンデリラ蠟、オゾケライト、木蠟、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、セレンシン、セテアリルエステルワックス、合成蜜蠟等。更に、親水性ワックス、例えば、セテアリルアルコール又は部分グリセリド。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

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、とりわけエチレングリコールジステアレート；脂肪酸アルカノールアミド、とりわけココ脂肪酸ジエタノールアミド；部分グリセリド、とりわけステアリン酸モノグリセリド；多価の、非置換又はヒドロキシ-置換されたカルボン酸と、6個ないし22個の炭素原子を有する脂肪アルコールとのエステル、とりわけ酒石酸の長鎖エステル；全体で少なくとも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、脂肪エーテル及び脂肪カーボネート、とりわけラウロン及びジステアリルエーテル；脂肪酸、例えばステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸又はベヘン酸、12個ないし22個の炭素原子を有するオレフィンエポキシドと、12個ないし22個の炭素原子を有する脂肪アルコール及び/又は2個ないし15個の炭素原子及び2個ないし10個のヒドロキシ基を有するポリオールとの開環生成物、並びにこれらの混合物。

【0068】

炭化水素オイル

鉱油（軽質及び重質）、ペトロラタム（黄色及び白色）、マイクロクリスタリンワックス、パラフィン及びイソパラフィン化合物、水素化イソパラフィン分子、例えばポリデセン及びポリブテン、水素化ポリイソブテン、スクアラン、イソヘキサデカン、イソドデカン及び植物又は動物由来の他のもの。

【0069】

シリコーン又はシロキサン（有機置換されたポリシロキサン）

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、及び更にアミノ-、脂肪酸-、アルコール-、ポリエーテル-、エポキシ-、フッ素原子-、グリコシド-及び/又はアルキル-変性されたシリコーン化合物であって、室温で、液体又は樹脂形態であり得る化合物。直鎖状ポリシロキサン、ジメチコーン〔ダウコーニング200フルード（Dow Corning 200 fluid）、ローディアミラシルDM（Rhodia Mirasil DM）〕、ジメチコノール、環状シリコーン液、シクロペンタシリコーン揮発性物質〔ダウコーニング345液（Dow Corning 345 fluid）〕、フェニルトリメチコーン〔ダウコーニング556フルード（Dow Corning 556 fluid）〕。更に適するものは、200ないし300ジメチルシロキサンユニットの平均鎖長を有するジメチコーンと、水素化シリケートとの混合物であるシメチコーンである。適する揮発性シリコーンの、トッド（Todd）らによる詳細な調査は、更に、Cosm. Tool. 91, 27 (1976) 中に見出され得る。

【0070】

フッ素化又は完全フッ素化オイル

ペルフルオロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ポリペルフルオロメチルイソイソプロピルエーテル。

【0071】

乳化剤

どの様な慣用に使用される乳化剤も、前記配合剤のために使用され得る。乳化剤システムは、例えば、カルボン酸及びその塩；ナトリウム、カリウム及びアンモニウムのアルカリ石鹼；カルシウム又はマグネシウムの金属石鹼；ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及びオレイン酸のような有機ベースの石鹼等を含み得る。アルキルホスフェート又はホスホン酸エステル、酸ホスフェート、ジエタノールアミンホスフェート、カリウムセチルホスフェート。エトキシリ化カルボン酸又はポリエチレングリコールエステル、PEG-nアクリレート。エチレンオキシド2ないし30モルから及び/又はプロピレンオキシド0ないし5モルから12個ないし22個の炭素原子を有する脂肪酸及びアルキル基中に8個ないし15個の炭素原子を有するアルキルフェノールが分岐する、8個ないし22個の炭素原子を有する直鎖状の脂肪アルコール。脂肪アルコールポリグリコールエーテル、例えば、ラウレス-n、セテアレス-n、ステアレス-n、オレス-n。脂肪酸ポリグリ

10

20

30

40

50

コールエーテル、例えば、PEG-n-ステアレート、PEG-n-オレエート、PEG-n-ココエート。モノグリセリド及びポリオールエステル。エチレンオキシド1ないし30モルとポリオールとの付加生成物の炭素原子数12ないし22の脂肪酸モノ-及びジ-エステル。脂肪酸及びポリグリセロールエステル、例えば、グリセロールモノステアレート、ジイソステアロイルポリグリセリル-3-ジイソステアレート、ポリグリセリル-3-ジイソステアレート、トリグリセリルジイソステアレート、ポリグリセリル-2-セスキイソステアレート又はポリグリセリルダイマレート。多数の前記種類の物質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、ジエチレングリコールモノステアレート、脂肪酸及びポリエチレングリコールエステル、脂肪酸及びサッカロースエステル、例えばスクロースエステル、グリセロール及びサッカロースエステル、例えばスクロースグリセリド。ソルビトール及びソルビタン、6個ないし22個の炭素原子を有する飽和及び不飽和脂肪酸のソルビタンモノ-及びジ-エステル並びにエチレンオキシド付加生成物。ポリソルベート-nシリーズ、ソルビタンエステル、例えばセスキイソステアレート、ソルビタン、PEG-(6)-ソルビタンイソステアレート、PEG-(10)-ソルビタンラウレート、PEG-17-ソルビタンジオレート。グルコース誘導体、炭素原子数8ないし22のアルキル-モノ及びオリゴ-グリコシド並びに、好ましい砂糖成分としてグルコースを持つエトキシル化同族体。O/W乳化剤、例えば、メチルグルセス-20セスキステアレート、ソルビタンステアレート/スクロースココエート、メチルグルコースセスキステアレート、セテアリルアルコール/セテアリルグルコシド。W/O乳化剤、例えば、メチルグルコースジオレート/メチルグルコースイソステアレート。スルフェート及びスルホン化誘導体、ジアルキルスルホスクシネート、ジオクチルスクシネート、アルキルラウリルスルホネート、直鎖状スルホン化パラフィン、スルホン化テトラプロピレンスルホネート、ナトリウムラウリルスルフェート、アンモニウム及びエタノールアミンラウリルスルフェート、ラウリルエーテルスルフェート、ナトリウムラウレススルフェート、スルホスルシネート、アセチルイソチオネート、アルカノールアミドスルフェート、タウリン、メチルタウリン、イミダゾールスルフェート。アミン誘導体、アミン塩、エトキシル化アミン、ヘテロ環を含む鎖を持つオキシアミン、例えば、アルキルイミダゾリン、ピリジン誘導体、イソキノリン、セチルピリジニウムクロリド、セチルピリジニウムプロミド、第四アンモニウム、例えばセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTBA)、ステアリルアルコニウム。アミド誘導体、アルカノールアミド、例えばアシルアミドDEA、エトキシル化アミド、例えばPEG-nアシルアミド、オキシジアミド。ポリシロキサン/ポリアルキル/ポリエーテルコポリマー及び誘導体、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、シリコーングリコールコポリマー。プロポキシル化又はPOE-nエーテル[メロキサポールズ(Mero xapolis)]、ポラキサマー(Polaxamer)又はポリ(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種の第四アンモニウム基及び少なくとも1種のカルボキシレート及び/又はスルホネート基を持つ両性イオン界面活性剤。とりわけ適する両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-ジメチルアンモニムグリシネート、ココアルキルジメチルアンモニムグリシネート、N-アシルアミノプロピル-N,N-ジメチルアンモニムグリシネート、それぞれ、アルキル基又はアシル基中に8個ないし18個の炭素原子を有するココアシルアミノプロピルジメチルアンモニムグリシネート及び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、及び更に、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ネート、N-アルキルベタイン、N-アルキルアミノベタイン。アルキルイミダゾリン、アルキルペプチド、リポアミノ酸、自己乳化ベース並びに、ケイ.エフ.デポロ(K.F. De Pollo)、「化粧品学のショートテキストブック(A short textbook of cosmetology)」、第8章、表8-7、第250~251頁、に記載された化合物。

【0072】

非イオン性乳化剤、例えば、PEG-6蜜蠟(及び)PEG-6ステアレート(及び)

10

20

30

40

50

ポリグリセリル 2 - イソステアレート [アピファック (A p i f a c)] 、グリセリルステアレート (及び) P E G - 1 0 0 ステアレート。 [アルラセル (A r l a c e l) 1 6 5] 、 P E G - 5 グリセリルステアレート [アルラトン (A r l a t o n e) 9 8 3 S] 、ソルビタンオレエート (及び) ポリグリセリル - 3 リシノレート [アルラセル (A r l a c e l) 1 6 8 9] 、ソルビタンステアレート及びスクロースココエート [アルラトン (A r l a t o n e) 2 1 2 1] 、グリセリルステアレート及びラウレス - 2 3 [セラシンス (C e r a s y n t h) 9 4 5] 、セテアリルアルコール及びセテス - 2 0 [セトマクロゴールワックス (c e t o m a c r o g o l w a x)] 、セテアリルアルコール及びポリソルベート 6 0 及び P E G - 1 5 0 及びステアレート - 2 0 [ポラワックス (p o l a w a x) G P 2 0 0 、ポラワックス (p o l a w a x) N F] 、セテアリルアルコール及びセテアリルポリグルコシド [エマルガード (E m u l g a d e) P L 1 6 1 8] 、セテアリルアルコール及びセテアレス - 2 0 [エマルガード (E m u l g a d e) 1 0 0 0 N I 、コスモワックス (C o s m o w a x)] 、セテアリルアルコール及び P E G - 4 0 ひまし油 [エマルガード (E m u l g a d e) F スペシャル] 、セテアリルアルコール及び P E G - 4 0 ひまし油及びナトリウムセテアリルスルフェート [エマルガード (E m u l g a d e) F] 、ステアリルアルコール及びステアレス - 7 及びステアレス - 1 0 [エマルゲータ (E m u l g a t o r) E 2 1 5 5] 、セテアリルアルコール及びステアレス - 7 及びステアレス - 1 0 [乳化ワックス U . S . N . F] 、グリセリルステアレート及び P E G - 7 5 ステアレート [ゲロット (G e l o t) 6 4] 、プロピレングリコールセテス - 3 アセテート [ヘテスター (H e t e s t e r) P C S] 、プロピレングリコルイソセス - 3 アセテート [ヘテスター (H e t e s t e r) P H A] 、セテアリルアルコール及びセテス - 1 2 及びオレス - 1 2 [ランブリトールワックス (L a n b r i t o l W a x) N 2 1] 、 P E G - 6 ステアレート及び P E G - 3 2 ステアレート [テフォス (T e f o s e) 1 5 0 0] 、 P E G - 6 ステアレート及びセテス - 2 0 及びステアレス - 2 0 [テフォス (T e f o s e) 2 0 0 0] 、 P E G - 6 ステアレート及びセテス - 2 0 及びグリセリルステアレート及びステアレス - 2 0 [テフォス (T e f o s e) 2 5 6 1] 、グリセリルステアレート及びセテアレス - 2 0 [テジナシッド (T e g i n a c i d) H . C . X] 。

【 0 0 7 3 】

非イオン性乳化剤、例えば、 P E G - 2 ステアレート S E 、グリセリルステアレート S E [モネルジン (M o n e l g i n e) 、クチナ (C u t i n a) K D] 、プロピレングリコールステアレート [テジン (T e g i n) P] 、セテアリルアルコール及びナトリウムセテアリルスルフェート [ラネット (L a n e t t e) N 、クチナ (C u t i n a) L E 、クロダコル (C r o d a c o l) G P] 、セテアリルアルコール及びナトリウムラウリルスルフェート [ラネット (L a n e t t e) W] 、トリラネス - 4 ホスフェート及びグリコールステアレート及び P E G - 2 ステアレート [セデフォス (S e d e f o s) 7 5] 、グリセリルステアレート及びナトリウムラウリルスルフェート [テジナシッド (T e g i n a c i d) スペシャル] 。カチオン酸ベース、例えば、セテアリルアルコール及びセトリモニウムプロミド。

【 0 0 7 4 】

乳化剤は、配合物の全重量に基づいて、例えば、1ないし30重量%、とりわけ4ないし20重量%、そして好ましくは5ないし10重量%の量、使用され得る。

【 0 0 7 5 】

O / W 乳剤に製剤化されるとき、この様な乳化剤システムの好ましい量は、オイル相の5%ないし20%を構成し得る。

【 0 0 7 6 】

助剤及び添加剤

化粧品 / 医薬製剤、例えば、クリーム、ゲル、ローション、アルコール性及び水性 / アルコール性溶液、乳液、ワックス / 脂肪配合物、スティック製剤、パウダー又は軟膏は、別の助剤及び添加剤として、低刺激性界面活性剤、過脂肪剤 (s u p e r f a t t i n g)

agents)、コンシスティンシー調整剤、増粘剤、ポリマー、安定剤、生物由来の活性成分、脱臭活性成分、ふけ防止剤(anti-dandruff agents)、フィルム形成剤、膨張剤、別の紫外線保護因子、酸化防止剤、屈水性剤(hydrotropic agents)、防腐剤、防虫剤、セルフタニング剤(self-tanning agents)、可溶化剤、芳香オイル、着色料、バクテリア抑制剤等を更に含み得る。

【0077】

過脂肪剤

過脂肪剤として使用するため適する物質は、例えば、ラノリン及びレシチン、並びに更に、ポリエトキシル化又はアクリレート化ラノリン及びレシチン誘導体、ポリオール脂肪酸エステル、モノグリセリド及び脂肪酸アルカノールアミド(後者は同時にフォーム安定剤として機能する)である。

【0078】

界面活性剤

適する低刺激性界面活性剤、即ち、皮膚によりとりわけ許容な物質、の例は、脂肪アルコールポリグリコールエーテルスルフェート、モノグリセリドスルフェート、モノ-及びノ-又はジ-アルキルスルホスクシネート、脂肪酸イソチオネート、脂肪酸ザルコシネート、脂肪酸タウリド、脂肪酸グルタメート、-オレフィンスルホネート、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及びノ-又はプロテイン脂肪酸縮合生成物(後者は好ましくは、小麦プロテインをベースとする)を包含する。

【0079】

コンシスティンシー調整剤/増粘剤及びレオロジー変性剤

二酸化珪素、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、多糖類及びその誘導体、例えば、ヒアルロン酸、キサンタンガム、グアール-グアール、寒天、アルギネート、カラゲナン、ゲラン、ペクチン、又は変性されたセルロース、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、ポリアクリレート又は架橋されたアクリル酸のホモポリマー、及びポリアクリルアミド、カルボマー[カルボポール(Carbopol)タイプ980、981、1382、ETD2001、ETD2020、ウルトレーズ(Ultreze)10]又はサルケア(Salcare)レンジ、例えば、サルケアSC80(ステアレス-10アリルエーテル/アクリレートコポリマー)、サルケアSC81(アクリレートコポリマー)、サルケアSC91及びサルケアAST(アクリル酸ナトリウムコポリマー/PPG-1トリデセス-6)、セピゲル(Sepigel)305(ポリアクリルアミド/ラウレス-7)、シムルゲル(Simulgel)NS及びシムルゲルEG(ヒドロキシエチルアクリレート/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)、スタビレン(Stabilen)30(アクリレート/ビニルイソデカノエートクロスポリマー)、ペムレン(Pemulen)TR-1(アクリレート/炭素原子数10ないし30のアルキルアクリレートクロスポリマー)、ルヴィゲル(Luvigel)EM(アクリル酸ナトリウムコポリマー)、アクリン(Acelyn)28(アクリレート/ベヘネス-25メタクリレートコポリマー)等。

【0080】

ポリマー

適するカチオン性ポリマーは、例えば、カチオン性セルロース誘導体、例えば、名称「ポリマーJR400」の下にアマーコル(Amerchol)社から入手可能な第四級化されたヒドロキシメチルセルロース、カチオン性澱粉、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、第四級化されたビニルピロリドン/ビニルイミダゾールポリマー、例えば、ルヴィクアット(Luviquat)(登録商標)(BASF社製)、ポリグリコールとアミンとの縮合生成物、第四級化された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[ラメクアット(Lamequat)(登録商標)L/グリューナウ(Gruenau)社製]、第四級化された小麦

10

20

30

40

50

ポリペプチド、ポリエチレンイミン、カチ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 [カータレチン (Cartaretin) / サンズ (Sandoz) 社] 、アクリル酸とジメチルジアリルアンモニウムクロリドとのコポリマー [メルクアット (Merquat) 550 / ケムヴィロン (Chemviron) 社] 、例えば、フランス国、特許出願公開第 2252840 号明細書に記載されたポリアミノポリアミド、及びその架橋された水溶性ポリマー、カチオン性キチン誘導体、例えば、所望により、マイクロクリスタルとして分散された、第四級化されたキトサン；ジハロアルキル、例えばジプロモブタンと、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、カチオン性グアールガム、例えば、セラネス (Cekanese) 社製のジャガール (Jaguar) C - 17 、ジャガール C - 16 ；第四級化されたアンモニウム塩ポリマー、例えば、ミラノール (Miranol) 社製のミラポール (Mirapol) A - 15 、ミラポール A D - 1 、ミラポール A Z - 1 。アニオン性、両性イオン性、両性及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、ビニルビロリドン / 酢酸ビニルコポリマー、酢酸ビニル / プチルマレート / イソボルニルアクリレートコポリマー、メチルビニルエーテル / 無水マレイン酸コポリマー及びそのエステル、非架橋性ポリアクリル酸及びポリオールで架橋されたポリアクリル酸、アクリルアミドブロピルトリメチルアンモニウムクロリド / アクリレートコポリマー、オクチルアクリルアミド / メチルメタクリレート - 第三ブチル - アミノエチルメタクリレート / 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートコポリマー、ポリビニルビロリドン、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 / ジメチルアミノエチルメタクリレート / ビニルカプロラクタムターポリマー及び更に、所望により派生されたセルロースエーテル及びシリコーンが考慮される。更に、欧州特許第 1093796 号明細書 (第 3 ~ 8 頁、第 17 ~ 68 段落) に記載されたポリマーを使用し得る。

【 0081 】

生物由来の活性成分

生物由来の活性成分は、例えば、トコフェロール、トコフェロールアセテート、トコフェロールパルミテート、アスコルビン酸、デオキシリボ核酸、レチノール、ビサボロール、アラントイン、フィタントリオール、パンテノール、A H A 酸、アミノ酸、セラミド、ブソイドセラミド、エッセンシャルオイル、植物抽出物及びビタミン複合体を意味するものと理解される。

【 0082 】

脱臭活性成分

脱臭活性成分として、例えば、制汗剤、例えばアルミニウムクロロハイドレート [J . Soc . Cosm . Chem . 24, 281 (1973) 参照] が考慮される。ドイツ連邦共和国、フランクフルトのヘキスト社 (Hoechst AG) の登録商標ロクロン (L o c r o n) の下に、例えば、式 $A1_2(OH)_5Cl \cdot 2 \cdot 5H_2O$ に対応するアルミニウムクロロハイドレートの市販品が入手可能であり、その使用がとりわけ好ましい [J . Pharm . Pharmacol . 26, 531 (1975) 参照] 。前記クロロハイドレート以外に、アルミニウムヒドロキシアセテート及び酸性アルミニウム / ジルコニウム塩を使用することも可能である。別の脱臭活性成分として、エステラーゼ阻害剤を添加してもよい。この様な阻害剤は好ましくはトリアルキルシトレート、例えば、トリメチルシトレート、トリプロピルシトレート、トリイソプロピルシトレート、トリブチルシトレート及び、とりわけトリエチルシトレート [ヘンケル (Henkel) 社製のヒダゲン (Hydagen) CAT] であり、これらは酵素活性を阻害し、従って、臭気の生成を減少させる。エステラーゼ阻害剤として考慮する別の物質は、ステロールスルフェート又はホスフェート、例えば、ラノステロール、コレステロール、カンペステロール、スチグマステロール及びシトステロールスルフェート又はホスフェート；ジカルボン酸及びそのエステル、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、アジピンモノエチルエステル酸、アジピンジエチルエステル酸、マロ

10

20

30

40

50

ン酸及びマロン酸ジエチルエステル並びにヒドロキシカルボン酸及びそのエステル、例えば、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸又は酒石酸ジエチルエステルである。ジャームフロラ (germ flora) に影響を及ぼし、そして汗分解性バクテリアを殺すか又はその成長を阻害する抗バクテリア活性成分が同様に、前記製剤中に（とりわけ、スティック製剤中に）存在し得る。その例は、キトサン、フェノキシエタノール及びクロルヘキシジングルコネートを包含する。5-クロロ-2-(2,4-ジクロロフェノキシ)フェノール [チバスペシャルティケミカルズ社 (Ciba Speciality Chemicals Inc.) 製のトリクロサン (Triclosan)、イルガサン (Irgasan)] がとりわけ有効であることも証明された。

【0083】

10

ふけ防止剤

ふけ防止剤として、例えば、クライムバゾール、オクトピロックス及び亜鉛ピリチオンが使用され得る。

【0084】

フィルム形成剤

慣用のフィルム形成剤は、例えば、キトサン、微結晶性キトサン、第四級化されたキトサン、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、アクリル酸を高比率で含む第四級セルロース誘導体のポリマー、コラーゲン、ヒアルロン酸及びその塩並びに同様の化合物を包含する。

【0085】

20

酸化防止剤

第一光保護物質に加えて、紫外線が皮膚又は髪を貫通するとき誘発される光化学反応鎖を中断する種類の酸化防止剤からなる第二光保護物質を使用することも可能である。この様な酸化防止剤の典型例は、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）及びその誘導体、イミダゾール（例えば、ウロカニン酸）及びその誘導体、ペプチド、例えば D, L - カルノシン、D - カルノシン、L - カルノシン及びその誘導体（例えば、アンセリン）、カロチノイド、カロテン、リコ펜及びその誘導体、クロロゲン酸及びその誘導体、リポ酸及びその誘導体（例えば、ジヒドロリポ酸）、アウロチオグリコース、プロピルチオウラシル並びに他のチオール（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、シスタミン並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、パルミトイル、オレイル、リノレイル、コレステリル及びグリセリルエステル）及び更にその塩、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、チオジプロピオニン酸及びその誘導体（エステル、エーテル、ペプチド、リピド、ヌクレオチド、ヌクレシチド及び塩）及び更にスルホキシミン化合物（例えば、ブチオニンスルホキシミン、ホモシステインスルホキシミン、ブチオニンスルホン、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタ-チオニンスルホキシミン）、更に（金属）キレート剤（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 及びその誘導体、不飽和脂肪酸及びその誘導体（例えば、リノレン酸、リノール酸、オレイン酸）、葉酸及びその誘導体、ユビキノン及びユビキノール及びその誘導体、ビタミン C 及び誘導体（例えば、アスコルビルパルミテート、マグネシウムアスコルビルホスフェート、アスコルビルアセテート）、トコフェロール及び誘導体（例えば、ビタミン E アセテート）、ビタミン A 及び誘導体（例えば、ビタミン A パルミテート）及び更にベンゾイン樹脂のコニフェリルベンゾエート、ルチン酸及びその誘導体、グリコシルルチン、フェルラ酸、フルフリリデンゲルシトール、カルノシン、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ノルジヒドロガイアレチン酸、トリヒドロキシブチロフェノン、尿酸及びその誘導体、マンノース及びその誘導体、スーパー-オキシドジスムターゼ、N-[3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]スルファニル酸（及びその塩、例えば、2ナトリウム塩）、亜鉛及びその誘導体（例えば、ZnO、ZnSO₄）、セレ

30

40

50

ン及びその誘導体（例えば、セレンメチオニン）、スチルベン及びその誘導体（例えば、スチルベンオキシド、トランス-スチルベンオキシド）並びに、前述の活性成分の本発明の適する誘導体（塩、エステル、エーテル、糖、ヌクレオチド、ヌクレオシド、ペプチド及びリピド）。H S L S (= “立体障害アミン光安定剤”) 化合物も挙げ得る。別の合成及び天然の酸化防止剤は、例えば、国際特許出願公開第0025731号パンフレット：構造1～3（第2頁）、構造4（第6頁）、構造5及び6（第7頁）並びに化合物7～33（第8～14頁）、に記載されている。

【0086】

存在する酸化防止剤の量は通常、式（1）で表わされる紫外線吸収剤の重量に基づいて、0.001～30重量%、好ましくは0.01～3重量%である。

10

【0087】

屈水性剤

流れ挙動を改善するために、屈水性剤、例えば、少数の炭素原子を持つエトキシル化又は非エトキシル化モノ-アルコール、ジオール又はポリオール又はそれらのエーテル（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、グリセロール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピルグリコールモノメチルエーテル、プロピルグリコールモノエチルエーテル、プロピル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及び同様の生成物）を用いることも可能である。前記目的のために考慮されるポリオールは、好ましくは2個ないし15個の炭素原子及び少なくとも二つのヒドロキシ基を有する。前記ポリオールは更に官能基、とりわけアミノ基も含み得、及び/又は窒素原子で変性され得る。典型例は以下のものである：グルセロール、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、及び更に、100ないし1000ダルトンの平均分子量を有するポリエチレングリコール；1.5ないし10の固有縮合度を有する工業グレードのオリゴグリセロール混合物、例えばジグリセロール含有率40ないし50重量%を有する工業グレードのジグリセロール混合物；メチロール化合物、例えば、とりわけ、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及びジペンタエリトリトール；低級アルキルグルコシド、とりわけアルキル基中に1個ないし8個の炭素原子を有するもの、例えば、メチル及びブチルグルコシド；5個ないし12個の炭素原子を有する糖アルコール、例えば、ソルビトール又はマンニトール；5個ないし12個の炭素原子を有する糖、例えば、グルコース又はサツカロース；アミノ糖、例えばグルカミン；ジアルコルジアミン、例えば、ジエタノールアミン又は2-アミノ-1,3-プロパンジオール。

20

【0088】

防腐剤及びバクテリア抑制剤

適する防腐剤は、例えば、メチル、エチル、プロピル及びブチルパラベン、ベンザルコニウムクロリド、2-ブロモ-2-ニトロ-ブロパン-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、D M D Aヒダントイン、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、ナトリウムヒドロキシメチルグリシネット、イミダゾリジニル尿素、トリクロサン及び更に、下記文献：ケイ.エフ.デポロ（K. F. De Pollo）、「化粧品学のショートテキストブック（A short textbook of cosmetology）」、第7章、表7-2、7-3、7-4及び7-5、第210～219頁、に記載された種類の物質を包含する。

30

【0089】

バクテリア抑制剤

バクテリア抑制剤の典型例は、グラム陽性菌に対して特別な作用を有する防腐剤、例えば、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

40

50

ン(1,6-ジ(4-クロロフェニル-ビグアニド)ヘキサン)又はTCC(3,4'-トリクロロカルバニリド)である。多数の芳香族物質及びエーテル様オイルも抗菌性を有している。典型例は、クローブオイル中の、ミントオイル中の、そしてタイムオイル中の活性成分オイゲノール、メントール及びチモールである。興味深い天然脱臭剤は、テルペンアルコールのファルネソール(3,7,11-トリメチル2,6,10-ドデカトリエン-1-オール)であり、これは、ライムプロッサムオイル中に存在する。グリセロールモノラウレートは静菌剤であることも証明された。存在する付加的なバクテリア抑制剤の量は通常、製剤の固形分含有率に基づいて、0.1ないし2重量%である。

【0090】

芳香オイル

10

天然及び/又は合成芳香物質の混合物を、芳香オイルとして挙げ得る。天然芳香物質は、例えは、花(ユリ、ラベンダー、バラ、ジャスミン、ネロリ、イラン-イラン)からの、茎及び葉(ゼラニウム、パチョリ、ブチグレイン)からの、果実(アニス、コリアンダー、フェンネル、杜松)からの、果実の皮(ベルガモット、レモン、オレンジ)からの、根(ニクズク、アンゲリカ、セロリ、カルダモン、フクジンソウ、アイリス、菖蒲)からの、木(松、白檀、ユソウボク、シーダー、紫檀)からの、ハーブ及びグラス(タラゴン、レモングラス、セージ、タイム)からの、針葉及び小枝(トウヒ、マツ、スコットランドマツ、モンタナマツ)からの、樹脂及びバルサム(ガルバナム、エレミ、ベンゾイン、マー、オリバナム、オポバナックス)からの、抽出物である。動物原料、例えは、シベット及びカストリウム、も考慮される。典型的な合成芳香物質は、例えは、エステル、エーテル、アルデヒド、ケトン、アルコール又は炭化水素タイプの生成物である。エステルタイプの芳香物質は、例えは、ベンジルアセテート、フェノキシエチルイソブチレート、p-第三ブチル-シクロヘキシルアセテート、リナリルアセテート、ジメチルベンジルカルビニルアセテート、フェニルエチルアセテート、リナリルベンゾエート、ベンジルホルメート、エチルメチルフェニルグリシネート、アリルシクロヘキシルプロピオネット、スチラリルプロピオネット及びベンジルサリチレートである。前記エーテルは、例えは、ベンジルエチルエーテルを包含する;前記アルデヒドは、例えは、8個ないし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、リリアール及びブルジョナールを包含する;前記ケトンは、例えは、イオノン、イソメチルイオノン及びメチルセドリルケトンを包含する;前記アルコールは、例えは、アネトール、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及びテルピノールを包含する;そして、前記炭化水素は、主にテルペン及びバルサムを包含する。しかしながら、一緒にになって魅力的な香りを生じさせる種々の芳香物質の混合物を使用することが好ましい。アロマ成分として主に使用される比較的揮発性が低いエーテル様オイル、例えは、セージオイル、カモミールオイル、クローブオイル、ミリッサオイル、シナモン葉オイル、ライム花オイル、杜松ベリーオイル、ベチベルオイル、オリバナムオイル、ガルバナムオイル、ラブダナムオイル及びラバンジンオイル、も芳香オイルとして適する。ベルガモットオイル、ジヒドロミルセノール、リリアル、リラル、シトロネロール、フェニルエチルアルコール、ヘキシルシンナムアルデヒド、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、ボイサムブレンフォルテ、アムブロキサン、インドール、ヘジオン、サンデライス、レモンオイル、タンジェリンオイル、オレンジオイル、アリルアミルグリコレート、シクロバータル、ラバンジンオイル、ムスカテルセージオイル、ダマスコーン、バーボンゼラニウムオイル、シクロヘキシルサリチレート、ベルトフィックスクール、イソ-イー-スーパー(iso-E-Super)、フィクソライド(Fixolide)NP、エバーニル、イラルデインガンマ、フェニル酢酸、ゲラニルアセテート、ベンジルアセテート、ローズオキシド、ロミラット、イロチル及びフロラマートを単独で又は、互いに混合して使用するのが好ましい。

【0091】

着色料

20

30

40

50

例えば、ヴァインハイムの化学出版社、ファルブシュトッフコミッショントーデア・ドイツ・ツェン・フォルシュングスゲマインシャフト (F a r b s t o f f k o m m i s s i o n d e r D e u t s c h e n F o r s c h u n g s g e m e i n s c h a f t) の 1984 年の刊行物 “化粧品の着色物質 (K o s m e t i s c h e F a e r b e m i t t e l) ”、第 81 ~ 106 頁に編集されたような、化粧品の目的のために適し且つ許容された物質が、着色料として使用され得る。着色料は通常、全混合物に基づいて、0.001ないし 0.1 重量 % の濃度で使用される。

【0092】

他の助剤

更に、化粧品製剤は、助剤として、消泡剤、例えばシリコーン；構成剤、例えばマレイン酸；可溶化剤、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール又はジエチレングリコール；乳白剤、例えばラテックス、スチレン / P V P 又はスチレン / アクリルアミドコポリマー；錯化剤、例えば E D T A 、 N T A 、アラニン二酢酸又はホスホン酸；加圧ガス、例えばプロパン / ブタン混合物、 N₂ O 、ジメチルエーテル、 C O₂ 、 N₂ 又は空気；酸化染料前駆体としての、いわゆるカップラー成分及び顕色剤成分；還元剤、例えばチオグリコール酸及びその誘導体、チオ乳酸、システアミン、チオリンゴ酸又はメルカブトエタンスルホン酸；或いは酸化剤、例えば過酸化水素、臭素酸カリウム又は臭素酸ナトリウムを含むことも可能である。

適する防虫剤は、例えば、 N , N - ジメチル - m - トルアミド、 1 , 2 - ベンタンジオール又は防虫剤 3535 ；適するセルフタニング剤は、例えばジヒドロキシアセトン及び / 又はエリスルロース、或いは、国際特許出願公開第 01 / 85124 号パンフレットに記載されたジヒドロキシアセトン及び / 又はジヒドロキシアセトン前駆体及び / 又はエリスルロース。

【0093】

S P F 増強剤としてのポリマー状ビーズ又は中空球

上記紫外線吸収剤と、及び上記紫外線吸収剤の組み合わせと、 S P F 増強剤、例えばスチレン / アクリレートコポリマー、シリカビーズ、球状マグネシウムシリケート、架橋されたポリメチルメタクリレート [P M M A ; ミコパール M 305 セピック (M i c o p e a r l M 305 S e p p i c)] のような非活性成分との組み合わせは、日焼け製品の紫外線保護を極大化し得る。中空球添加物 [シリカシェルズコボ . (S i l i c a S h e l l s K o b o .) 社製のサンスフィアーズ I S P (S u n s p h e r e s I S P) (登録商標)] は輻射線を偏向させ、従って、光子の有効路程は増加する (欧州特許第 0893119 号明細書を参照) 。前述の幾つかのビーズは、塗る時の柔らかな手触り (s o f t f e e l) を与える。更に、この様なビーズ、例えばミコパール M 305 の光学活性は、反射現象を除去することにより、皮膚の艶 (s k i n - s h i n e) を調節し得、そして紫外線を間接的に散乱させ得る。

【0094】

化粧品及び医薬製剤

化粧品及び医薬製剤は、広範な化粧品製剤中に含まれている。例えば、とりわけ、下記の製剤が考慮される：

- スキンケア製剤、例えば、タブレット形態又は液体石鹼、合成洗剤又はウォシングペーストの形態の皮膚 - ウォシング及びクレンジング製剤；
- バス製剤、例えば、液体 (フォームバス、ミルク、シャワー製剤) 又は固形バス製剤、例えば、バスキューブ及びバスソルト；
- スキンケア製剤、例えば、スキン乳液、マルチ乳剤又はスキンオイル；
- 化粧品パーソナルケア製剤、例えば、日中用クリームの形態の顔メイクアップ又はパウダークリーム、フェイスパウダー (ルーズ又はプレスト) 、ルージュ又はクリームメイクアップ、アイ - ケア製剤、例えば、アイシャドー製剤、マスカラ、アイライナー、アイクリーム又はアイ - フィックスクリーム；リップ - ケア製剤、例えば、リップスティック、リップグロス、リップコンターペンシル、ネイル - ケア製剤、例えば、マニキュア、マニ

10

20

30

40

50

キュア除去液、ネイルハードナー又はキューティクル除去液；

- フットケア製剤、例えば、フットバス、フットパウダー、フットクリーム又はフットバルサム、スペシャルデオドラント及び発汗抑制剤又はタコ除去製剤；
- 光保護製剤、例えば、サンミルク、ローション、クリーム又はオイル、サンプロック又はトロピカル、プレタニング製剤又はアフターサン製剤；
- スキンタニング製剤、例えば、セルフタニングクリーム；
- 脱色製剤、例えば、皮膚漂白用製剤又は皮膚増白製剤；
- 防虫剤、例えば、防虫オイル、ローション、スプレー又はスティック；
- 脱臭剤、例えば、脱臭スプレー、ポンプアクションスプレー、脱臭ゲル、スティック又はロール - オン；
- 発汗抑制剤、例えば、発汗抑制スティック、クリーム又はロール - オン；
- 傷ついた皮膚をクレンジングするため又はケアするための製剤、例えば、合成洗剤（固体又は液体）、ピーリング又はスクラップ製剤又はピーリングマスク；
- 化学的形態の脱毛製剤（除毛）、例えば、脱毛パウダー、液体脱毛製剤、クリーム - 又 - ペースト - 形態の脱毛製剤、ゲル形態又はエアゾールフォームの脱毛製剤；
- シェービング製剤、例えば、シェービング石鹼、フォーミングシェービングクリーム、非発泡シェービングクリーム、フォーム及びゲル、ドライシェービングのためのプレシェーブ製剤、アフターシェーブ又はアフターシェーブローション；
- 芳香製剤、例えば、芳香剤（オーデコロン、オードトワレ、オードパルファム、パルファムドトワレ、パヒューム）、パヒュームオイル又はパヒュームクリーム；
- 化粧品ヘアトリートメント製剤、例えば、シャンプー又は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、ヘアリングス、トリートメントパック、インテンシブヘアトリートメント、ヘア構成製剤、例えば、パーマネントウェーブ（ホットウェーブ、マイルドウェーブ、コールドウェーブ）のためのヘアウェービング製剤、ヘアストレートニング製剤、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、増白シャンプー、ブリーチングクリーム、ブリーチングパウダー、ブリーチングペースト又はオイル、随時の、半 - 恒久的な又は恒久的な染髪剤、自動酸化染料を含む製剤、又は天然染髪剤、例えば、ヘナ又はカモミール。

【0095】

プレゼンテーションフォーム

記載された最終的な製剤は、広範な製剤形態、例えば：

- W / O、O / W、O / W / O、W / O / W又はP I T 乳液及び全ての種類のミクロ乳液として液体製剤の形態で、
- ゲルの形態で、
- オイル、クリーム、ミルク又はローションの形態で、
- パウダー、ラッカー、タブレット又はメイクアップの形態で、
- スティックの形態で、
- スプレー（加圧ガスを伴うスプレー又はポンプ作用スプレー）又はエアゾールの形態で、
- フォームの形態で、或いは
- ペーストの形態で、

存在し得る。

【0096】

皮膚のための化粧品製剤としてとりわけ重要なものは、光保護製剤、例えば、サンミルク、ローション、クリーム、オイル、サンプロック又はトロピカル、プレタニング製剤又はアフターサン製剤、更に、スキンタニング製剤、例えば、セルフタニングクリームである。とりわけ興味のあるものは、日焼け防止クリーム、日焼け防止ローション、日焼け防止ミルク、及び、スプレーの形態の日焼け防止製剤である。

【0097】

10

20

30

40

50

髪のための化粧品製剤としてとりわけ重要なものは、ヘアトリートメントのための上述の製剤、とりわけ、シャンプーの形態の染髪製剤、ヘアコンディショナー、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、インテンシブヘアトリートメント、ヘアストレートニング製剤、液体ヘアセッティング製剤、ヘアフォーム及びヘアスプレーである。とりわけ興味のあるものは、シャンプーの形態の染髪製剤である。

【0098】

シャンプーは、例えば、下記の組成を有する：本発明の紫外線吸収剤0.01ないし5重量%、ナトリウムラウレス-2-スルフェート12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%、及び100%までの水。

10

【0099】

例えば、とりわけ、下記のヘア - 化粧品製剤が使用され得る：

a₁) 本発明の紫外線吸収剤、PEG-6-炭素原子数10のオキソアルコール及びソルビタンセスキオレートを含み、これに、水及び何らかの望ましい第四級アンモニウム化、例えば、ミンカ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又はクオーテルニウム(Quaternium)80、4%が添加されている、自発的に乳化するストック製剤；

a₂) 本発明の紫外線吸収剤、トリプチルシトарат及びPEG-20-ソルビタンモノオレエートを含み、これに、水及び何らかの望ましい第四級アンモニウム化、例えば、ミンカ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又はクオーテルニウム(Quaternium)80、4%が添加されている、自発的に乳化するストック製剤；

20

b) プチルトリグリコール及びトリプチルシトарат中の、本発明の紫外線吸収剤のクワットドープされた(quate-doped)溶液；

c) 本発明の紫外線吸収剤と、n-アルキルピロリドンとの混合物又は溶液。

【0100】

この様な製剤中の他の典型的な成分は、防腐剤、殺菌剤及び静菌剤、芳香剤、染料、顔料、増粘剤、モイスチャライジング剤、湿潤剤、脂肪、オイル、ワックス或いは、化粧品及びパーソナルケア製剤の他の典型的な成分、例えば、アルコール、多価アルコール、ポリマー、電解質、有機溶剤、シリコン誘導体、皮膚軟化剤、乳化剤又は乳化界面活性剤、界面活性剤、分散剤、酸化防止剤、抗刺激剤及び抗炎症剤等である。

30

【0101】

化粧品及び医薬製剤の例 (X = 好ましい組み合わせ)

O/Wシステム

成分

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
|---|---|---|---|---|---|---|---|

乳化剤

セチルリン酸カリウム 2% ~ 5%

x

40

セテアリルアルコール / ジセチルホスフェート
/ セテス-10ホスフェート 2% ~ 6%

x

ステアリルタルアミド酸ナトリウム 1% ~
2%

x

セテアリルアルコール / ベヘントリモニウムメ
トルホン酸 1% ~ 5%

x

50

| | | | |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|----|
| クオーターニウム - 32 | 1 % ~ 5 % | x | |
| ジメチコーンコポリオール / カプリル酸 / カプリル酸トリグリセリド | 1 % ~ 4 % | x | |
| ステアレス - 2 / ステアレス - 21 | 2 % ~ 5 % | x | |
| ポリグリセリルメチルグルコースジステアレート | 1 % ~ 4 % | x | 10 |
| 親油性の皮膚軟化用 / 分散剤オイル | 15 % ~ 20 % | x x x x x x x x | |
| 脂肪アルコール及び / 又はワックス | 1 % ~ 5 % | x x x x x x x x | 20 |
| 増粘剤 (水 - 膨張性増粘剤) | 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 | |
| キレート剤 (EDTAのようなもの) | 0 % ~ 0.2 % | x x x x x x x x | 30 |
| 酸化防止剤 | 0.05 % ~ 0.2 % | x x x x x x x x | |
| 脱イオン水 | 合計して 100 % となる量 | x x x x x x x x | |
| 香料オイル | 0.1 % ~ 0.4 % | x x x x x x x x | |
| 本発明の紫外線吸収剤 | 0.1 % ~ 20 % | x x x x x x x x | |
| 表 1 ~ 3 に記載された紫外線吸収剤 | 0 % ~ 30 % | x x x x x x x x | 40 |

【0102】
W/O システム

| 成分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------------|-----------|-----------|---|---|---|
| 乳化剤 | x x x x x | | | | |
| ポリグリセリル - 2 ジポリヒドロキシステアレート | 2 % ~ | x x x x x | | | |

4 %

PEG - 30 ジポリヒドロキシステアレート 2 % ~ 4 % x

菜種油ソルビトールエステル 1 % ~ 5 % x

PEG - 45 / ドデシルグリコールコポリマー 1 % ~ 5 % x

ソルビタンオレエート / ポリセロール - 3 リシノレート 1 % ~ 5 % 10

親油性の皮膚軟化用 / 分散剤オイル 10 % ~ 20 % x x x x x

脂肪アルコール及び / 又はワックス 10 % ~ 15 % x x x x x

電解質 (塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム) 0.5 % ~ 1 % x x x x x

ポリオール相 (プロピレングリコール、グリセロール) 1 % ~ 8 % 20

防腐剤 0.3 % ~ 0.8 % x x x x x

香料オイル 0.1 % ~ 0.4 % x x x x x

キレート剤 (EDTA のようなもの) 0 % ~ 0.2 % x x x x x

酸化防止剤 0.05 % ~ 0.2 % x x x x x

脱イオン水 合計して 100 % となる量 x x x x x 30

本発明の紫外線吸収剤 0.1 % ~ 20 % x x x x x

表 1 ~ 3 に記載された紫外線吸収剤 0 % ~ 30 % x x x x x

【 0103 】

W / シリコーンシステム成分 1 2 3 4

40

乳化剤

ジメチコーンコポリオール / シクロメチコーン 5 % ~ 10 % x x

ラウリルメチコーンコポリオール 5 % ~ 10 % x x

シリコーン相

シクロペンタシロキサン 15 % ~ 25 % x x

50

ジメチコーン 15% ~ 25%

x x

シリコーンエラストマー

ジメチコーン / ビニルジメチコーンクロスポリマー 1% ~ 10% x x x x

10

湿潤剤 / ポリオール (プロピレングリコール、グリセロール等) 2% ~ 8% x x x x

キレート剤 (EDTAのようなもの) 0% ~ 0.2% x x x x

酸化防止剤 0.05% ~ 0.2% x x x x

防腐剤 0.3% ~ 0.8% x x x x

20

香料オイル 0.1% ~ 0.4% x x x x

脱イオン水 合計して100%となる量 x x x x

本発明の紫外線吸収剤 0.1% ~ 20% x x x x

表1~3に記載された紫外線吸収剤 0% ~ 30% x x x x

【0104】

複合乳化剤

30

成分 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

第一乳化剤W1/O

PEG-30ジポリヒドロキシステアレート x 2% ~ 6%

セチルジメチコーンコポリオール 1% ~ 3% x

40

PEG-30ジポリヒドロキシステアレート / ステアレス-2 / ステアレス-21 4% ~ 6%

ポリグリセリル-2ジポリヒドロキシステアレート 1% ~ 3% x x

50

| | | | |
|-------------------------------|----|---|---|
| ポリグリセリル - 6 リシノレート 1 % ~ 3 % | × | × | × |
| オイル相 15 % ~ 30 % | | | |
| 脂肪酸エステル | × | × | × |
| 天然及び合成トリグリセリド | × | × | × |
| 炭化水素オイル | × | × | × |
| シリコーンオイル | × | × | × |
| 防腐剤 0.3 % ~ 0.8 % | × | × | × |
| 脱イオン水 合計して 100 % となる量 | × | × | × |
| イオン性一官能性 O / W 乳化剤 | 20 | | |
| ソルビタンステアレート / ス | × | × | × |
| クロースココエート 3 % ~ 7 % | | | × |
| スクロースラウレート 3 % ~ 7 % | × | × | × |
| ポロキサマー 407 3 % ~ 7 % | × | × | × |
| ポリオキシエチレン (20) | × | × | × |
| ソルベートモノレート 3 % ~ 5 % | | | × |
| 第一乳化剤 W 1 / O 50 % | × | × | × |
| 増粘剤 (水 - 膨張性ポリマー) 0.3 % ~ 1 % | 40 | × | × |
| 脱イオン水 合計して 100 % となる量 | 40 | × | × |
| 香料オイル 0.1 % ~ 0.4 % | × | × | × |
| 本発明の紫外線吸収剤 0.1 % ~ 20 % | 50 | × | × |

表 1 ~ 3 に記載された紫外線 吸收剤 × × × × × × × × × × × × ×
0 % ~ 30 %

【 0 1 0 5 】

O 1 / W / O 2 乳化剤

| 成分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|---|---|---|---|---|---|---|---|
|----|---|---|---|---|---|---|---|---|

第一乳化剤 W 1 / O

PEG - 60 水素化ひまし油 25 %

× × × ×

10

ステアレス - 25 25 %

× × × ×

オイル相 75 %

脂肪酸エステル

× ×

天然及び合成トリグリセリド

× ×

20

炭化水素オイル

× ×

シリコーンオイル

× ×

防腐剤 0.3 % ~ 0.8 %

× × × × × × × ×

脱イオン水 合計して 100 % となる量

× × × × × × × ×

30

非イオン性多官能性 W / O 乳化剤

2 % ~ 5 %

× × × × × × × ×

ワックス 1 % ~ 5 %

× × × × × × × ×

オイル相 20 % ~ 30 %

× × × × × × × ×

脂肪酸エステル

天然及び合成トリグリセリド

40

炭化水素オイル

シリコーンオイル

第一乳化剤 O 1 / W 15 %

× × × × × × × ×

電解質 (塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム)

0.1 % ~ 0.5 %

× × × × × × × ×

脱イオン水 合計して 100 % となる量

× × × × × × × ×

50

香料オイル 0 . 1 % ~ 0 . 4 % × × × × × × × × ×

本発明の紫外線吸収剤 0 . 1 % ~ 2 0 % × × × × × × × × ×

表 1 ~ 3 に記載された紫外線吸収剤 0 % ~ 3 0 % × × × × × × × × ×

【 0 1 0 6 】

ミクロ乳化剤

10

| 成分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|

界面活性剤

PEG - 8 カプリル / カプリングリセリド 10 % ~ 25 % × × × × × ×

PPG - 5 - セテス - 20 10 % ~ 25 % × × × × × ×

20

共 - 界面活性剤

ポリグリセリル - 6 イソステアレート 5 % ~ 15 % × ×

ポリグリセリル - 3 ジイソステアレート 5 % ~ 15 % × ×

ポリグリセリル - 6 ジオレエート 5 % ~ 15 % × ×

30

PPG - 10 セチルエーテル 5 % ~ 15 % × ×

エトキシジグリコール 5 % ~ 15 % × ×

オイル相 10 % ~ 80 % × × × × × × × × × ×

イソステアリルベンゾエート × × × × × × × × × ×

40

イソステアリルイソステアレート × × × × × × × × × ×

PEG - 7 グリセリルココエート × × × × × × × × × ×

シクロメチコーン × × × × × × × × × ×

ポリアルコール / 濡潤剤 1 % ~ 10 % × × × × × × × × × ×

50

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 防腐剤 0 . 3 % ~ 0 . 8 % | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × |
| 香料オイル 0 . 1 % ~ 0 . 4 % | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × |
| 脱イオン水 合計して 100 % となる量 | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × |
| 本発明の紫外線吸収剤 0 . 1 % ~ 2 0 % | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × |
| 表 1 ~ 3 に記載された紫外線吸収剤 0 % ~ 30 % | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × | × |

【 0 1 0 7 】

O / W 噴霧乳化剤

| 成分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------|---|---|---|---|---|----|
| 乳化剤 | | | | | | |
| アルキルホスフェート 0 . 1 % ~ 5 % | × | | | × | × | |
| ゲルコシド誘導体 0 . 1 % ~ 5 % | | × | × | | | × |
| 可溶化剤 | | | | | | |
| エトキシル化グリセリルエーテル 0 . 1 % ~ 1 % | × | | × | | | |
| ポリソルベート 0 . 1 % ~ 1 % | | × | | × | | |
| エトキシル化オレイルエーテル 0 . 1 % ~ 1 % | | | | × | × | |
| フィルム形成性剤 | | | | | | |
| P V P / V A コポリマー 1 % ~ 10 % | × | | × | | × | |
| P V M / M A コポリマー 1 % ~ 10 % | | × | | × | | × |
| オイル相 5 % ~ 20 % | × | × | × | × | × | × |
| 天然オイル (メドウホーム油、ホホバ油、マカデミア油等) | × | × | × | × | × | × |
| 脂肪酸エステル | × | × | × | × | × | × |
| 鉱油 | × | × | × | × | × | × |
| シリコーン油 | × | × | × | × | × | × |
| アルコール 0 % ~ 50 % | × | × | × | × | × | 50 |

| | | | | | | | |
|--|---|---|---|---|---|---|----|
| 増粘剤 0 . 1 % ~ 0 . 5 % | × | × | × | × | × | × | × |
| ポリアクリレート | × | × | × | × | × | × | × |
| アルミニウム / マグネシウムシリケート | × | × | × | × | × | × | × |
| ガム | × | × | × | × | × | × | × |
| 中和剤 0 % ~ 1 % | × | × | × | × | × | × | 10 |
| ポリアルコール / 湿潤剤 1 % ~ 5 % | × | × | × | × | × | × | × |
| キレート剤 (E D T A のようなもの) 0 % ~ 0 . 2 % | × | × | × | × | × | × | × |
| 酸化防止剤 0 . 0 5 % ~ 0 . 2 % | × | × | × | × | × | × | × |
| 脱イオン水 合計して 1 0 0 % となる量 | × | × | × | × | × | × | × |
| 香料オイル 0 . 1 % ~ 0 . 5 % | × | × | × | × | × | × | 20 |
| 防腐剤 0 . 4 % ~ 1 % | × | × | × | × | × | × | × |
| 本発明の紫外線吸収剤 0 . 1 % ~ 2 0 % | × | × | × | × | × | × | × |
| 表 1 ~ 3 に記載された紫外線吸収剤 0 % ~ 3 0 % | × | × | × | × | × | × | × |

【 0 1 0 8 】

G - 水溶液

| 成分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|
| 増粘剤 | | | | | | | | | | | | |
| 天然増粘剤 1 % ~ 5 % | x | | | | x | x | | | | x | | |
| 半合成増粘剤 1 % ~ 5 % | | x | | | 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 - 湿潤剤 5 % ~ 5 0 % | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x |
| <u>フィルム形成性剤 / コンディショナー</u> | | | | | | | | | | | | |
| ポリクオータニウムシリード | x | x | x | | | | x | x | x | | | |

ズ 1 % ~ 5 %

P V M / M A コポリマー 1
% ~ 5 %

防腐剤 0 . 5 % ~ 1 %

キレート剤 (E D T A として
) < 0 . 1 %

脱イオン水 合計して 1 0 0
% となる量

香料オイル 0 . 0 5 % ~ 0
. 4 %

可溶化剤

エトキシル化グリセリルエー
テル 0 . 1 % ~ 5 %

ポリソルベート 0 . 1 % ~
5 %

エトキシル化オレイルエー
ル 0 . 1 % ~ 5 %

本発明の紫外線吸収剤 0 .
1 % ~ 2 0 %

表 1 ~ 3 に記載された紫外線
吸収剤 0 % ~ 3 0 %

【 0 1 0 9 】

オレオゲル

成分 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

増粘剤

水素化レクチン 1 % ~ 1 0 %

シリカジメチルシリケート 1 % ~ 1
0 %

シリカ 1 % ~ 5 %

炭素原子数 2 4 ないし 2 8 のアルキル
ジメチコーン 1 % ~ 5 %

10

20

30

40

50

| | | | | |
|---|-------------------------|---|---|----|
| ステアリン酸アルミニウム又はマグネシウム 1 % ~ 5 % | x x | | | |
| ポリオール - 湿潤剤 5 % ~ 70 % | x x x x x x x x x x x x | | | |
| オイル相 20 % ~ 90 % | | | | |
| ジカブリリルエーテル | x | x | x | |
| フェニルトリメチコーン | x | x | x | 10 |
| 水素化ポリイソブテン | x | | | |
| イソプロピルイソステアレート | x | x | x | |
| オレオゲルベース (鉱油及び水素化ブチレン / エチレン又はエチレン / 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 | x x x x x x x x x x x x | | | 20 |
| ジメチコノールベヘネート | x x x x x x x x x x x x | | | |
| ジメチコノールステアレート | x x x x x x x x x x x x | | | |
| 香料オイル 0.1 % ~ 0.5 % | x x x x x x x x x x x x | | | |
| 酸化防止剤 0.05 % ~ 0.2 % | x x x x x x x x x x x x | | | |
| 本発明の紫外線吸収剤 0.1 % ~ 20 % | x x x x x x x x x x x x | | | 30 |
| 表 1 ~ 3 に記載された紫外線吸収剤 0 % ~ 30 % | x x x x x x x x x x x x | | | |

【 0 1 1 0 】
ライト / ドライ化粧品オイル

| 成分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 40 |
|---------------------------------|---|---|---|---|----|
| <u>親油性ベース</u> | | | | | |
| 炭化水素オイル 30 % ~ 70 % | x | | | x | |
| 分岐鎖状又は非分岐鎖状の脂肪酸エステル 10 % ~ 50 % | | x | x | | |
| ライトフィール剤 | | | | | |
| シリコーン / シロキサン 0 % ~ 10 % | x | | x | | |

完全フッ素化オイル及びペルフルオロエーテル × ×

増粘剤 0 % ~ 10 % × × × ×

ワックス

長鎖酸とアルコールとのエステル 0 % ~ 2 % × × × ×

酸化防止剤 0 . 1 % ~ 1 % × × × ×

10

可溶化剤 / 分散剤 0 % ~ 5 % × × × ×

香料オイル 0 . 1 % ~ 0 . 5 % × × × ×

本発明の紫外線吸収剤 0 . 1 % ~ 20 % × × × ×

表 1 ~ 3 に記載された紫外線吸収剤 0 % ~ 30 % × × × ×

【 0 1 1 1 】

発泡 / ムース製品

20

成分

S D アルコール 40 0 % ~ 8 % ×

加圧ガス 8 % ~ 15 % ×

非イオン性乳化剤 / 界面活性剤 0 . 5 % ~ 3 % ×

腐食防止剤 0 % ~ 1 % ×

30

香料オイル 0 . 1 % ~ 0 . 5 % ×

防腐剤 0 . 1 % ~ 1 % ×

ミセレイニアス 0 % ~ 1 % ×

本発明の紫外線吸収剤 0 . 1 % ~ 20 % ×

表 1 ~ 3 に記載された紫外線吸収剤 0 % ~ 30 % ×

40

【 0 1 1 2 】

スティック製品

成分

ワックス 15 % ~ 30 % ×

天然及びシリコーンオイル 20 % ~ 75 % ×

50

| | | | |
|------------------|---------------|---|----|
| ラノリン誘導体 | 5 % ~ > 50 % | × | |
| ラノリンエステル | | × | |
| アセチル化ラノリン | | × | |
| ラノリンオイル | | × | |
| 着色料及び顔料 | 10 % ~ 15 % | × | 10 |
| 酸化防止剤 | 0.1 % ~ 0.8 % | × | |
| 香料オイル | 0.1 % ~ 2 % | × | |
| 防腐剤 | 0.1 % ~ 0.7 % | × | |
| 本発明の紫外線吸収剤 | 0.1 % ~ 20 % | × | |
| 表1~3に記載された紫外線吸収剤 | 0 % ~ 30 % | × | 20 |

【0113】

リキッド及びコンパクト

| <u>成分</u> | | <u>1</u> | <u>2</u> |
|---------------------|---------------------------------|----------|----------|
| <u>リキッドファンデーション</u> | | | |
| パウダー相 | 10 % ~ 15 % | × | |
| オイル相 | 30 % ~ 40 % ; 75 % (無水形態に対してのみ) | × | 30 |
| 増粘剤 / 懸濁剤 | 1 % ~ 5 % | × | |
| フィルム形成性ポリマー | 1 % ~ 2 % | × | |
| 酸化防止剤 | 0.1 % ~ 1 % | × | |
| 香料オイル | 0.1 % ~ 0.5 % | × | |
| 防腐剤 | 0.1 % ~ 0.8 % | × | 40 |
| 脱イオン水 | 合計して100 % となる量 | × | |

コンパクトパウダー

| | | | |
|--------|-------------|---|----|
| パウダー相 | 15 % ~ 50 % | × | |
| オイル相 | 15 % ~ 50 % | × | |
| ポリオール相 | 5 % ~ 15 % | × | 50 |

| | | | |
|----------------------|-------------------|-----|----|
| 酸化防止剤 | 0 . 1 % ~ 1 % | x | |
| 香料オイル | 0 . 1 % ~ 0 . 5 % | x | |
| 防腐剤 | 0 . 1 % ~ 0 . 8 % | x | |
| <u>前記二つの製品形態に対して</u> | | x | |
| 本発明の紫外線吸収剤 | 0 . 1 % ~ 2 0 % | x x | 10 |
| 表 1 ~ 3 に記載された紫外線吸収剤 | 0 % ~ 3 0 % | x x | |

【 0 1 1 4 】

コンディショニングシャンプー

| | | | |
|--------------------|-----------------------|----------|----|
| <u>成分</u> | | <u>1</u> | |
| 第一界面活性剤 (先に記載したもの) | 5 % ~ 1 0 % | x | 20 |
| 第二界面活性剤 (先に記載したもの) | 5 % ~ 1 5 % | x | |
| フォーム安定剤 (先に記載したもの) | 0 % ~ 5 % | x | |
| 脱イオン水 | 4 0 % ~ 7 0 % | x | |
| アクティブ | 0 % ~ 1 0 % | x | |
| コンディショナー | | x | 30 |
| リファッティング剤 | | x | |
| モイスチャライジング剤 | | x | |
| 増粘剤 / レオロジー変性剤 | 0 % ~ 3 % | x | |
| 湿潤剤 | 0 % ~ 2 % | x | |
| p H - 調整剤 | 0 % ~ 1 % | x | 40 |
| 防腐剤 | 0 . 0 5 % ~ 1 % | x | |
| 香料オイル | 0 . 1 % ~ 1 % | x | |
| 酸化防止剤 | 0 . 0 5 % ~ 0 . 2 0 % | x | |
| キレート剤 (E D T A) | 0 % ~ 0 . 2 0 % | x | |
| 不透明剤 | 0 % ~ 2 % | x | 50 |

本発明の紫外線吸収剤 0 . 1 % ~ 2 0 %

x

表 1 ~ 3 に記載された紫外線吸収剤 0 % ~ 3 0 %

x

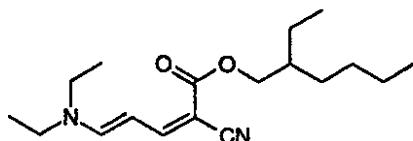
下記の実施例において、パーセントは重量に基づいている。

【0115】

製造例実施例 1 : 下記式で表わされる化合物の製造

【化11】

(101)



10

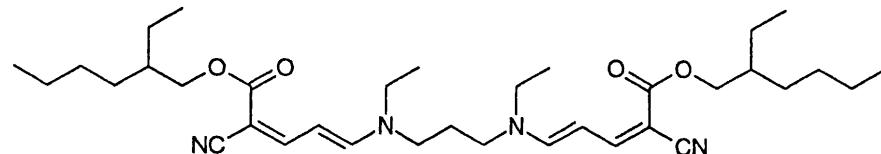
N - (3 - アニリノ - アリリデン) アニリン (4 . 5 g 、 0 . 0 2 モル) 及びシアノ酢酸 2 - エチルヘキシリルエステル (4 . 2 g 、 0 . 0 2 1 モル) を、無水酢酸 1 0 m L 中 8 5 ~ 9 0 で 2 時間攪拌した。真空中で過剰の無水酢酸を除去した後、この反応バッチを氷上に注ぎ、そして得られた沈澱を濾別し、そして多量の水で洗浄した。真空中 6 0 で乾燥後、中間体生成物を乾燥エタノール 1 0 m L 中に投与し、そしてジエチルアミン (3 . 1 g 、 0 . 0 4 2 モル) を添加した。反応混合物を 5 0 ~ 5 5 で 2 時間攪拌した。エタノール及び過剰のアミンを、その後、真空中で溜去した。トルエンとアセトンの混合物 (9 . 5 : 0 . 5) 中の残渣を、メルク (M e r k) 社製のシリカゲル 6 0 上で分別濾過し、そして単離した。純粋な生成物を高真空下 6 0 で乾燥した。収量 : 4 . 5 g (理論量の 7 3 . 5 %)。

【0116】

実施例 2 : 下記式で表わされる化合物の製造

【化12】

(102)



20

N - (3 - アニリノ - アリリデン) アニリン (4 . 5 g 、 0 . 0 2 モル) 及びシアノ酢酸 2 - エチルヘキシリルエステル (4 . 2 g 、 0 . 0 2 1 モル) を、無水酢酸 1 0 m L 中 8 5 ~ 9 0 で 2 時間攪拌した。真空中で過剰の無水酢酸を除去した後、この反応バッチを氷上に注ぎ、そして得られた沈澱を濾別し、そして多量の水で洗浄した。真空中 6 0 で乾燥後、中間体生成物を乾燥エタノール 1 0 m L 中に投与し、そしてジエチル - 1 , 3 - プロパンジアミン (1 . 3 g 、 0 . 0 1 モル) を添加した。反応混合物を 5 0 で 2 時間攪拌した。その後、エタノールを溜去し、そしてトルエンとアセトンの混合物 (9 : 1) 中の残渣を、メルク (M e r k) 社製のシリカゲル 6 0 上で分別濾過し、そして単離した。その後、純粋な生成物を真空下 6 0 で乾燥した。収量 : 4 . 4 g (理論量の 7 3 %)。

。

【0117】

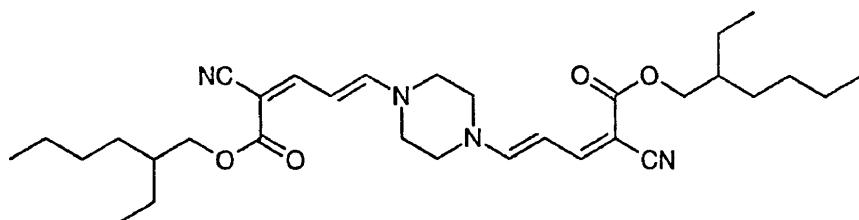
実施例 3 : 下記式で表わされる化合物の製造

40

30

【化13】

(103)



N - (3 - アニリノ - アリリデン) アニリン (4 . 5 g 、 0 . 0 2 モル) 及びシアノ酢酸 2 - エチルヘキシリルエステル (4 . 2 g 、 0 . 0 2 1 モル) を、無水酢酸 1 0 m L 中 8 5 ~ 9 0 で 2 時間攪拌した。真空中で過剰の無水酢酸を除去した後、この反応バッチを氷上に注ぎ、そして得られた沈澱を濾別し、そして多量の水で洗浄した。真空中 6 0 で乾燥後、中間体生成物を乾燥エタノール 1 0 m L 中に投与し、そしてピペラジン (0 . 8 g 、 0 . 0 1 モル) を添加した。反応混合物を 5 0 ~ 5 5 で 2 時間攪拌し、エタノールを真空中で溜去した。次いで、トルエンとアセトンの混合物 (9 : 1) を使用する、メルク (M e r k) 社製のシリカゲル 6 0 上でのカラムクロマトグラフィーにより、純粋な生成物を得、これを真空中 6 0 で乾燥した。収量 : 3 . 9 g (理論量の 6 9 %) 。

【0118】

使用例

実施例 4 : O / W 乳液

20

(A) :

| | |
|--------------------------|---------|
| 式 (1 0 1) で表わされる紫外線吸収剤 | 3 g |
| ゴマ油 | 1 0 g |
| グリセリルステアレート | 4 g |
| ステアリン酸 | 1 g |
| セチルアルコール | 0 . 5 g |
| ポリソルベート 2 0 | 0 . 2 g |

(B) :

| | |
|---------------------------------|----------------|
| プロピレングリコール | 4 g |
| プロピルパラベン | 0 . 0 5 g |
| メチルパラベン | 0 . 1 5 g |
| トリエタノールアミン | 0 . 1 g |
| カルボマー (c a r b o m e r) 9 3 4 | 0 . 1 g |
| 水 | 1 0 0 m L まで添加 |

乳液の製造

相 (A) :

最初に、紫外線吸収剤をゴマ油に溶解した。 (A) の他の成分をそれに添加し、そして混合した。

40

相 (B) :

プロピルパラベン及びメチルパラベンをプロピレングリコールに溶解した。その後、水 6 0 m L を添加し、7 0 への加熱を行い、その後、カルボマー 9 3 4 をその中に乳化した。

乳液 :

機械的エネルギーを激しく適用しながら、(A) を (B) にゆっくり添加した。水を添加することにより、容量を 1 0 0 m L に調整した。

【0119】

50

| <u>実施例 5 : 日中用ケアクリーム、タイプ O / W</u> | <u>重量 %</u> | |
|--|-----------------|----|
| <u>I N C I 名称</u> | <u>(使用量)</u> | |
| パート A グルセリルステアレート (及び) セテアリール アルコール (及び) セチルパルミテート (及び) ココグリセリド | 4 . 0 | |
| セテアレス - 12 | 4 . 0 | |
| セテアリルアルコール | 2 . 0 | 10 |
| ジカプリリルエーテル | 4 . 5 | |
| エチルヘキシルステアレート | 4 . 0 | |
| ヘキシルラウレート | 3 . 5 | |
| エチルヘキシルトリアゾン | 1 . 0 | |
| ベンジリデンマロネートポリシロキサン | 2 . 0 | 20 |
| H D I / トリメチロールヘキシル - ラクトン クロスポリマー (及び) シリカ | 5 . 0 | |
| ステアリルジメチコーン | 1 . 0 | |
| ジメチコーン | 2 . 0 | |
| セチルアルコール | 0 . 8 | 30 |
| 式 (101) で表わされる化合物 | 2 . 0 | |
| パート B 水 | 合計して 100 % となる量 | |
| 水 (及び) スクレログルカン (及び) フェノキシエタノール | 2 . 0 | |
| グリセロール | 2 . 0 | |
| パート C ステアレス - 10 アリルエーテル / アクリレートコモノマー | 0 . 45 | 40 |
| フェノキシエタノール (及び) メチル パラベン (及び) エチルパラベン (及び) プチルパラベン (及び) プロピルパラベン (及び) イソブチル パラベン | 0 . 7 | |
| パート D 水 (及び) トコフェリルアセテート (及び) カプリリル / カプリントリグリセリド (及び) ポリソルベート 80 (及び) レシチン | 4 . 0 | 50 |

パート E 水 (及び) 水酸化ナトリウム

適量

芳香剤

適量

製造手順 :

パート A 及びパート B を別々に 80 ℃ に加熱した。連続的に攪拌しながら、パート A をパート B に注入した。その後混合物を、11000 rpm で 20 秒間ウルトラツラックス (Ultra Turrax) を用いて均質化した。この混合物を 60 ℃ に冷却し、そしてパート C を添加した。30 ℃ 以下の温度でパート D を添加し、そして水酸化ナトリウムを用いて、6.5 と 7.0 の間に pH 値を調整した。最後に、芳香剤を添加した。

【0120】

実施例 6 : 日焼け防止クリーム、タイプ O/W

| <u>INC</u> I 名称 | <u>重量 %</u> (使用量) |
|-----------------|------------------------|
|-----------------|------------------------|

| | |
|-----------------------------------|-----|
| パート A ポリグリセリル - 3 メチルグルコースジステアレート | 2.0 |
|-----------------------------------|-----|

| | |
|----------|-----|
| デシルオレエート | 5.7 |
|----------|-----|

20

| | |
|--------------|-----|
| イソプロピルパルミテート | 5.8 |
|--------------|-----|

| | |
|--------------------|-----|
| カプリル / カプリントリグリセリド | 6.5 |
|--------------------|-----|

| | |
|--------------------|-----|
| 式 (101a) で表わされる化合物 | 2.0 |
|--------------------|-----|

| | |
|-------------------|-----|
| エチルヘキシルメトキシシンナメート | 5.0 |
|-------------------|-----|

| | |
|----------|-----|
| セチルアルコール | 0.7 |
|----------|-----|

30

| | |
|--------------|-----|
| パート B グリセロール | 3.0 |
|--------------|-----|

| | |
|-------|-----|
| カルボマー | 0.3 |
|-------|-----|

| | |
|---|-----------------|
| 水 | 合計して 100 % となる量 |
|---|-----------------|

| | |
|---------------------------|-----|
| パート C フェノキシエタノール (及び) メチル | 0.5 |
|---------------------------|-----|

| | |
|-------------------|--|
| パラベン (及び) エチルパラベン | |
|-------------------|--|

| | |
|-------------------|--|
| (及び) ブチルパラベン (及び) | |
|-------------------|--|

| | |
|---------------------|--|
| プロピルパラベン (及び) イソブチル | |
|---------------------|--|

40

| | |
|------|--|
| パラベン | |
|------|--|

| | |
|-----------------------------|-----|
| パート D メチレンビス - ベンゾトリアゾリルテトラ | 8.0 |
|-----------------------------|-----|

| | |
|-------------------------|--|
| メチルブチルフェノール (及び) 水 (及び) | |
|-------------------------|--|

| | |
|-----------------------|--|
| デシルグルコシド (及び) プロピレングリ | |
|-----------------------|--|

| | |
|------------------|--|
| コール (及び) キサンタンガム | |
|------------------|--|

| | |
|---|------|
| 水 | 20.0 |
|---|------|

| | |
|-----------------------|----|
| パート E 水 (及び) 水酸化ナトリウム | 適量 |
|-----------------------|----|

50

芳香剤

適量

製造手順 :

パートA及びパートBを別々に75℃に加熱した。攪拌しながら、パートAをパートBに注入した。その後混合物を、11000rpmで15秒間ウルトラツラックス(Ultratrax)を用いて均質化した。この混合物を60℃に冷却し、そしてパートC及びパートDを配合した。この混合物を再び短時間(5秒/11000rpm)均質化し、そして中程度の攪拌をしながら更に冷却した。室温で、水酸化ナトリウム溶液を用いて、5.5と6.0の間にpH値を調整した。最後に、芳香剤を添加した。 10

【0121】

| 実施例7：日中用ケア紫外線防止ローション | 重量% | |
|--------------------------|--------------|----|
| INC1名称 | (使用量) | |
| パートA オレス-3ホスフェート | 0.6 | |
| ステアレス-21 | 2.5 | |
| ステアレス-2 | 1.0 | 20 |
| セチルアルコール | 0.8 | |
| ステアリルアルコール | 1.5 | |
| トリベヘニン | 0.8 | |
| イソヘキサデカン | 8.0 | |
| 式(101)で表わされる化合物 | 5.0 | 30 |
| パートB 水 | 合計して100%となる量 | |
| グリセロール | 2.0 | |
| メチレンビス-ベンゾトリアゾリルテトラ | 3.0 | |
| メチルブチルフェノール(及び)水(及び) | | |
| デシルグルコシド(及び)プロピレングリ | | |
| コール(及び)キサンタンガム | | 40 |
| EDTA2ナトリウム | 0.1 | |
| パートC 水 | 20.0 | |
| ジアゾリジニル尿素(及び)ヨード | 0.15 | |
| プロピニルブチルカルバメート | | |
| プロピレングリコール | 4.0 | |
| パートD アクリル酸ナトリウムコポリマー(及び) | 1.5 | |
| 液体パラフィン(及び)PPG-1 | | 50 |

| | | |
|--------------------------|---------|----|
| トリデセス - 6 シクロペンタシロキサン | 4 . 5 | |
| P E G - 1 2 ジメチコーン | 2 . 0 | |
| トコフェリルアセテート | 0 . 4 5 | |
| 水 (及び) クエン酸 | 適量 | |
| パート E 芳香剤 | 適量 | 10 |

製造手順 :

パート A 及びパート B を別々に 75 ℃ に加熱した。連続的に攪拌しながら、パート A をパート B に注入した。乳化後即座に、パート D からの、SF1202 と SF1288 の混合物中に配合した。その後、11000 rpm で 30 秒間ウルトラツラックス (Ultra Turrax) を用いて均質化した。65 ℃ に冷却し、そしてサルケア (SALCA RE) (登録商標) SC91 を配合した。50 ℃ 以下の温度で、パート C を添加した。35 ℃ 又はそれ以下で、ビタミン E アセテートを配合し、そしてその後、クエン酸を用いて pH 値を調整した。室温で、パート E を添加した。

20

【0122】

| <u>実施例 8 : 日焼け防止クリーム、タイプ O / W</u> | <u>重量 %</u> | |
|--|-----------------|----|
| <u>I N C I 名称</u> | <u>(使用量)</u> | |
| パート A ポリグリセリル - 3 メチルグルコース ジステアレート | 2 . 0 | |
| デシルオレエート | 5 . 7 | |
| イソプロピルパルミテート | 5 . 8 | 30 |
| カプリル / カプリントリグリセリド | 6 . 5 | |
| 式 (101) で表わされる化合物 | 2 . 0 | |
| エチルヘキシルメトキシシンナメート | 5 . 0 | |
| セチルアルコール | 0 . 7 | |
| パート B グリセロール | 3 . 0 | 40 |
| カルボマー | 0 . 3 | |
| 水 | 合計して 100 % となる量 | |
| パート C フェノキシエタノール (及び) メチル パラベン (及び) エチルパラベン (及び) プチルパラベン (及び) プロピルパラベン (及び) イソブチル パラベン | 0 . 5 | |
| | | 50 |

| | | |
|-------|---|---------|
| パート D | 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 (及び) 水 (及び) デシルグルコシド (及び) プロピレングリ コール (及び) キサンタンガム | 8 . 0 |
| | 水 | 2 0 . 0 |
| パート E | 水 (及び) 水酸化ナトリウム | 適量 |
| | | 10 |
| | 芳香剤 | 適量 |

製造手順 :

パート A 及びパート B を別々に 75 ℃ に加熱した。攪拌しながら、パート A をパート B に注入した。その後混合物を、11000 rpm で 15 秒間ウルトラツラックス (U l t r a T u r r a x) を用いて均質化した。この混合物を 60 ℃ に冷却し、そしてパート C 及びパート D を配合した。この混合物を再び短時間 (5 秒 / 11000 rpm) 均質化した。中程度の攪拌をしながら更に冷却した後、室温で水酸化ナトリウム溶液を用いて pH 値を調整した。pH が 5.5 と 6.0 の間の溶液が得られた。最後に、芳香剤を添加した。

【 0123 】

| 実施例 9 : 日焼け防止クリーム、タイプ O / W | 重量 % (使用量) |
|---|-----------------|
| パート A ポリグリセリル - 3 メチルグルコース ジステアレート | 2 . 0 |
| デシルオレエート | 5 . 7 |
| イソプロピルパルミテート | 5 . 8 |
| カプリル / カプリントリグリセリド | 6 . 5 |
| 式 (101) で表わされる化合物 (50 %) とウヴィヌル (U v i n u l) A (登録商標) 、加えて C A S 登録番号 302776 - 68 - 7 (50 %) の混合物 | 2 . 0 |
| エチルヘキシルメトキシシンナメート | 5 . 0 |
| セチルアルコール | 0 . 7 |
| パート B グリセロール | 3 . 0 |
| カルボマー | 0 . 3 |
| 水 | 合計して 100 % となる量 |
| パート C フェノキシエタノール (及び) メチル パラベン (及び) エチルパラベン | 0 . 5 |

(及び) プチルパラベン (及び)
 プロピルパラベン (及び) イソブチル
 パラベン

| | | | |
|-------|---|---------|----|
| パート D | 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 (及び) 水 (及び) デシルグルコシド (及び) プロピレングリ コール (及び) キサンタンガム | 8 . 0 | |
| | 水 | 2 0 . 0 | 10 |
| パート E | 水 (及び) 水酸化ナトリウム | 適量 | |
| | 芳香剤 | 適量 | |

製造手順 :

パート A 及びパート B を別々に 75 ℃ に加熱した。攪拌しながら、パート A をパート B に注入した。混合物を、11000 rpm で 15 秒間ウルトラツラックス (Ultrarax) を用いて均質化した。60 ℃ に冷却し、そしてパート C 及びパート D を配合した。この混合物を再び短時間 (5 秒 / 11000 rpm) 均質化した。中程度の攪拌をしながら更に冷却した後、室温で水酸化ナトリウム溶液を用いて、5.5 と 6.0 の間に pH 値を調整した。最後に、芳香剤を添加した。

【0124】

| 実施例 10 : 日焼け防止クリーム、タイプ O / W | 重量 % (使用量) | |
|--|-----------------|----|
| <u>I N C I 名称</u> | | |
| パート A ポリグリセリル - 3 メチルグルコース ジステアレート | 2 . 0 | |
| デシルオレエート | 5 . 7 | 30 |
| イソプロピルパルミテート | 5 . 8 | |
| カプリル / カプリントリグリセリド | 6 . 5 | |
| 式 (101) で表わされる化合物 (50 %) とベンジリデンカンファー、CAS 登録番号 36861 - 47 - 9 (50 %) の混合物 エチルヘキシルメトキシシンナメート | 2 . 0 | |
| | 5 . 0 | 40 |
| セチルアルコール | 0 . 7 | |
| パート B グリセロール | 3 . 0 | |
| カルボマー | 0 . 3 | |
| 水 | 合計して 100 % となる量 | |
| パート C フェノキシエタノール (及び) メチル | 0 . 5 | 50 |

パラベン (及び) エチルパラベン
 (及び) プチルパラベン (及び)
 プロピルパラベン (及び) イソブチル
 パラベン

| | | |
|-------|---|-------------|
| パート D | 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 (及び) 水 (及び) デシルグルコシド (及び) プロピレングリ コール (及び) キサンタンガム | 8 . 0 10 |
| | 水 | 2 0 . 0 |
| パート E | 水 (及び) 水酸化ナトリウム | 適量 |
| | 芳香剤 | 適量 |

製造手順 :

パート A 及びパート B を別々に 75 ℃ に加熱した。攪拌しながら、パート A をパート B に注入した。混合物を、11000 rpm で 15 秒間ウルトラツラックス (Ultratrax) を用いて均質化した。60 ℃ に冷却し、そしてパート C 及びパート D を配合した。この混合物を再び短時間 (5 秒 / 11000 rpm) 均質化した。中程度の攪拌をしながら更に冷却した後、室温で水酸化ナトリウム溶液を用いて pH 値を調整した。pH が 5.50 と 6.00 の間の溶液が得られた。最後に、芳香剤を添加した。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I |
|-------------|--------|-----------|
| A 6 1 Q | 1/12 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 5/02 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 17/04 | (2006.01) |
| A 6 1 Q | 19/00 | (2006.01) |
| C 0 7 C | 255/28 | (2006.01) |
| C 0 7 D | 295/14 | (2006.01) |
| | | C S P A |

(74)代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(74)代理人 100109690

弁理士 小野塚 薫

(74)代理人 100131266

弁理士 高 昌宏

(74)代理人 100093414

弁理士 村越 祐輔

(74)代理人 100131141

弁理士 小宮 知明

(72)発明者 ヴァーグナー,バルバラ

ドイツ国, 7 9 5 3 9 レラッハ, イム フォーゲルザング 1 0

(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,ハリート-シュトラウプ-シュトラーセ 2 3

(72)発明者 エイチン,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 岩下 直人

(56)参考文献 國際公開第00/020388(WO, A1)

特開平11-100318(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 8/40

A61K 8/42

A61K 8/46

A61K 8/49

A61Q 1/02

A61Q 1/12

A61Q 5/02

A61Q 17/04

A61Q 19/00

C07C 255/28

C07D 295/14