

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C07C 13/08 (2006.01)

(45) 공고일자

2006년09월27일

(11) 등록번호

10-0630018

(24) 등록일자

2006년09월22일

(21) 출원번호

10-1999-0049173

(65) 공개번호

10-2000-0035293

(22) 출원일자

1999년11월08일

(43) 공개일자

2000년06월26일

(30) 우선권주장

98121456.2

1998년11월11일

유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자

디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.
네덜란드 앤엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1

(72) 발명자

브링 헨알랜
스위스체하-1244슈렉스124르테드슈렉스

휴베어울리슈
스위스체하-8703에르렌바슈12포렌스트라세

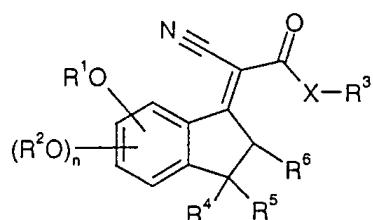
(74) 대리인

김창세

심사관 : 강영진

(54) 신규한 인다닐리텐 화합물**요약**

본 발명은 자외선을 흡수하는데 효과적인 신규한 인다닐리텐 화합물 및 하기 화학식 1의 상기 인다닐리텐 화합물을 포함하는 광 차단 조성물에 관한 것이다:

화학식 1

상기 식에서,

X는 O 또는 NH를 나타내고,

R¹은 C₁-C₂₀ 알킬, 1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C₂-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 알케닐, C₃-C₂₀ 알키닐 또는 YS기를 나타내고;

R^2 는 C_1-C_{20} 알킬, 1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C_2-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 알케닐, C_3-C_{20} 알키닐 또는 YS기를 나타내거나, 또는 R^1 및 R^2 가 인접한 C-원자에서 결합하여 디옥소메틸렌 고리를 형성하고;

R^3 은 C_1-C_{20} 알킬, 1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C_2-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 알케닐, C_3-C_{20} 알키닐 또는 YS기를 나타내고;

R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 H 또는 C_2-C_{20} 알킬을 나타내고;

n은 0, 1 또는 2를 나타내고,

Y는 연결기를 나타내고,

S는 실란-, 올리고실록산- 또는 폴리실록산-잔기를 나타내고,

단, R^1 , R^2 및 R^3 중에서 1개 이상은 YS를 나타낸다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 자외선을 흡수하는데 효과적인 신규한 인다닐리덴 화합물 및 상기 인다닐리덴 화합물을 포함하는 광 차단 조성물에 관한 것이다.

인다닐리덴 화합물을 포함하는 광 차단 조성물은 유럽 특허 공개공보 제 0823 418 A2 호에 개시되어 있다. 이 공개공보는 구체적으로 시아노-(2,3-디하이드록시-1H-인덴-1-일리덴)아세트산 에스테르 화합물에 관한 것이다. 이러한 화합물은 화장품에서 일반적으로 사용되는 매질, 구체적으로 오일 및 지방에 대해 충분한 용해도를 갖지 않는다. 또한, 활성 성분이 피부를 통해 침투하기보다는 피부의 표면상에 잔류하는 것이 바람직하다.

연결기를 통해 실란-, 올리고실록산- 또는 폴리실록산 잔기에 분지된 인다닐리덴 잔기를 갖는 화합물은 침투의 문제점을 극복하면서 개선된 용해도를 나타내는 것으로 발견되었다.

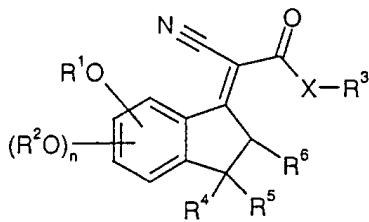
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 우수한 광 차단 특성을 나타내면서, 기존의 광 차단제의 문제점인 피부 침투로 인한 문제점이 해결된 화합물 및 이를 함유한 조성물을 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 하기 화학식 1의 화합물에 관한 것이다:

화학식 1



상기 식에서,

X는 O 또는 NH를 나타내고,

R¹은 C₁-C₂₀ 알킬, 1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C₂-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 알케닐, C₃-C₂₀ 알키닐 또는 YS기를 나타내고;

R²는 C₁-C₂₀ 알킬, 1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C₂-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 알케닐, C₃-C₂₀ 알키닐 또는 YS기를 나타내거나, 또는 R¹ 및 R²가 인접한 C-원자에서 결합하여 디옥소메틸렌 고리를 형성하고;

R³은 C₁-C₂₀ 알킬, 1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C₂-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 알케닐, C₃-C₂₀ 알키닐 또는 YS기를 나타내고;

R⁴, R⁵, R⁶은 각각 독립적으로 H 또는 C₂-C₂₀ 알킬를 나타내고;

n은 0, 1 또는 2를 나타내고,

Y는 연결기를 나타내고,

S는 실란-, 올리고실록산- 또는 폴리실록산-잔기를 나타내고,

단, R¹, R² 및 R³중에서 1개 이상은 YS를 나타낸다.

"C₁-C₂₀ 알킬"이라는 용어는, 본문에서 탄소수 1 내지 20인 직쇄 또는 분지된 포화 탄화수소 잔기를 나타내며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 2-에틸-헥실, 옥틸 등을 들 수 있다.

"1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C₂-C₂₀ 알킬"이라는 용어는, 본문에서 탄소수 19 이하의 직쇄 또는 분지된 포화 탄화수소 잔기를 나타내며, 예를 들면 -(CH₂-O)-, -(CH₂-CH₂-O)-, -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O) 등을 들 수 있다.

"C₃-C₂₀ 알케닐"이라는 용어는, 본문에서 탄소수 3 내지 20을 가지고 이중 결합을 포함하는 직쇄 또는 분지된 불포화 탄화수소 잔기를 나타내며, 예를 들면 프로펜-2-일, 프로펜-3-일, 부텐-3-일, 부텐-4-일, 펜텐-4-일, 펜텐-5-일 등을 들 수 있다.

"C₃-C₂₀ 알키닐"이라는 용어는, 본문에서 3중 결합을 포함하는 탄소수 3 내지 20의 직쇄 또는 분지된 불포화 탄화수소 잔기를 나타내며, 예를 들면 프로파일 등을 들 수 있다.

"연결기"라는 용어는, 본문에서 실란, 올리고실록산 또는 폴리실록산 잔기를 UV 흡수 발색단 잔기에 연결하는 C₃-C₁₂ 이가 알킬렌 또는 알케닐렌 쇄를 나타낸다. "C₃-C₁₂ 이가 알킬렌 쇄"는 직쇄 또는 분지된 포화 탄화수소 잔기를 나타내며, 예를 들면 3-프로필렌, 2-프로필렌, 2-메틸-3-프로필렌, 3-부틸렌, 4-부틸렌, 4-펜틸렌, 5-펜틸렌, 6-헥실렌 등을 들 수 있다. "C₃-C₁₂ 이가 알케닐렌 쇄"라는 용어는 1개 또는 다수의 이중 결합을 포함하는 불포화 탄화수소 잔기를 나타내며,

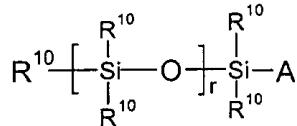
예를 들어 2-프로펜-2-일렌, 2-프로펜-3-일렌, 3-부텐-3-일렌, 3-부텐-4-일렌, 4-펜텐-4-일렌, 4-펜텐-5-일렌, (3-메틸)-펜타-2,4-디엔-4- 또는 5-일렌, 11-도데센-11-일렌 등을 들 수 있다. 쇄 내부에 1개 또는 다수의 산소 원자가 삽입되어, 예를 들어 2-에틸옥시-에트-2-일렌, 4-부틸옥시-2-에트-2-일렌, 3,6-디옥사-8-옥틸렌 등을 형성할 수 있다. 바람직한 연결기는 3-프로필렌, 4-부틸렌, 2-프로펜-2-일렌, 2-프로펜-3-일렌 또는 3-부텐-4-일렌을 들 수 있다.

"실란"이라는 용어는, 본문에서 R^7 , R^8 및 R^9 가 각각 독립적으로 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시 또는 폐널을 나타내는 일반식 $-SiR^7R^8R^9$ 의 기를 나타낸다.

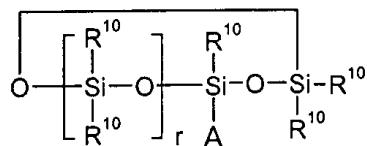
" C_1-C_6 알킬" 및 " C_1-C_6 알콕시"는 직쇄 또는 분지쇄로서, 예를 들면 C_1-C_6 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 3급-부틸, 텍실, (1,1,2-디메틸프로필)을 나타내고, C_1-C_6 알콕시는 각각 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시-n-부톡시, 3급-부톡시, 텍톡시를 나타낸다. 알킬-실란기, 예를 들어 트리메틸실란, 트리에틸실란, 트리프로필실란, 트리이소프로필실란, 디메틸 3급-부틸실란, 디메틸 텍실실란, 프리페닐실란, 디메틸페닐실란 등이 바람직하다.

"올리고실록산"이라는 용어는, 본문에서 $m \geq 0, 1$ 또는 2 이고, $n \geq 3, 2$ 또는 1 이고, $m+n \geq 3$ 인 일반식 $-SiR^{10}_m(OSiR^{10})_n$ 인 기 또는 하기 화학식 2a 또는 화학식 2b의 기를 들 수 있다:

화학식 2a



화학식 2b



상기 식에서,

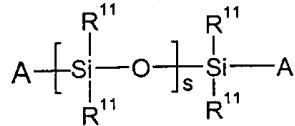
A는 연결기 Y에 대한 결합을 나타내고,

R^{10} 은 C_1-C_6 알킬 또는 폐널을 나타내고,

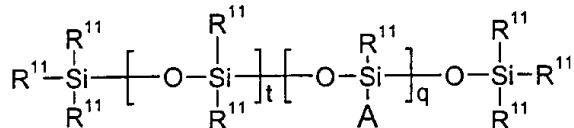
r은 1 내지 9를 나타낸다.

"폴리실록산"이라는 용어는, 본문에서 하기 화학식 3a 또는 화학식 3b의 기를 나타낸다:

화학식 3a



화학식 3b



상기 식에서,

A는 연결기 Y에 대한 결합을 나타내고,

R¹¹은 C₁-C₆ 알킬 또는 페닐을 나타내고,

s는 4 내지 250을 나타내고,

t는 5 내지 250을 나타내고,

q는 1 내지 30을 나타낸다.

잔기 R¹ 및 R²는 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬, 가장 바람직하게는 메틸 또는 YS기이다.

잔기 R³은 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬, 가장 바람직하게는 에틸 또는 YS기이다.

잔기 R⁴ 및 R⁵은 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬, 가장 바람직하게는 메틸이다.

잔기 R⁶은 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬, 가장 바람직하게는 메틸 또는 수소이다.

잔기 R¹⁰ 및 R¹¹은 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬, 가장 바람직하게는 메틸이다.

"n"은 바람직하게는 0 또는 1이다.

"r"은 바람직하게는 1 내지 3이다.

"s"는 바람직하게는 5 내지 150이다.

"q"는 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 통계학적인 평균치인 약 4이다.

"t"는 바람직하게는 5 내지 150, 보다 바람직하게는 통계학적인 평균치인 약 60이다.

R¹, R² 또는 R³은 각각 YS를 나타낸다. 따라서, 실란-, 올리고실록산- 또는 폴리실록산 잔기는 Y를 통해 인단 고리 또는 카복시 또는 아미드 기에 연결될 수 있다. 바람직하게는 실란-, 올리고실록산- 또는 폴리실록산 잔기가 카복시기 또는 아미드 기(R³은 YS임)에 연결된다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 R²가 C₁-C₂₀ 알킬, 1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C₂-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 알케닐, C₃-C₂₀ 알키닐이거나, 또는 R¹ 및 R²가 인접한 C-원자에서 서로 결합하여 디옥소메틸렌 고리를 형성하는 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 연결기가 UV 흡수 발색단 잔기에 실란, 올리고실록산 또는 폴리실록산 잔기를 연결하는 C₃-C₁₂ 이가 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내는 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 S가 일반식 -SiR⁷R⁸R⁹의 기(이때, R⁷, R⁸, 및 R⁹가 각각 독립적으로 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알콕시 또는 페닐이다)를 나타내는 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 R^1 및 R^2 가 C_1-C_6 알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 보다 바람직하게는 메틸 또는 YS기를 나타내는 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 R^3 이 C_1-C_6 알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 보다 바람직하게는 에틸 또는 YS기인 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 R^4 및 R^5 가 C_1-C_6 알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 보다 바람직하게는 메틸인 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 R^6 이 C_1-C_6 알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 보다 바람직하게는 메틸 또는 수소인 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 R^{10} 이 C_1-C_6 알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 보다 바람직하게는 메틸인 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 r 이 1 내지 3인 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 R^{11} 이 C_1-C_6 알콜, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 보다 바람직하게는 메틸인 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 s 가 5 내지 150인 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 t 가 5 내지 150, 바람직하게는 통계학적인 평균치가 약 60인 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화학식 1에서 q 가 2 내지 10, 바람직하게는 통계학적인 평균치가 약 4인 화합물에 관한 것이다.

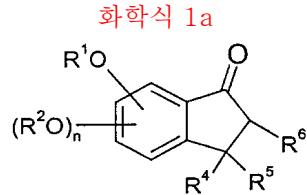
본 발명은, 상기 화학식 1에서 n 이 0 또는 1인 화합물에 관한 것이다.

본 발명은, 상기 화합물을 포함하는 광 차단 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 종래의 UV-A 및/또는 UV-B 차단제를 포함함을 특징으로 하는 광 차단제 조성물에 관한 것이다.

화학식 I의 화합물은 하기와 같이 제조될 수 있다.

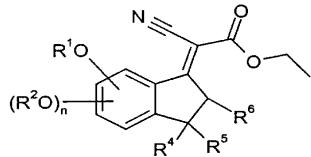
제 1 단계에서, 하기 화학식 1a는 공지된 반응에 따라 제조될 수 있다(문헌 참고[F. Camps, Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.(1984), 39B (12), 1801-5; Tetrahedron Letters 27, 2941(1973)] 참조):



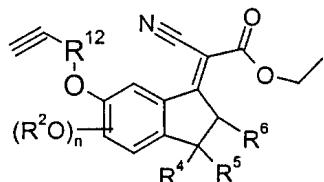
상기 식에서, R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 및 n 은 전술한 바와 같다.

제 2 단계에서, 화학식 1b, 화학식 1c, 및 화학식 1d의 인다닐리덴 화합물은 크뇌베나겔 반응(Knoevenagel reaction)으로 공지된 반응에 따라 제조된다:

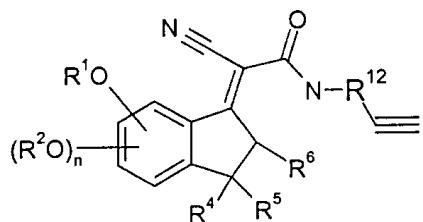
화학식 1b



화학식 1c



화학식 1d

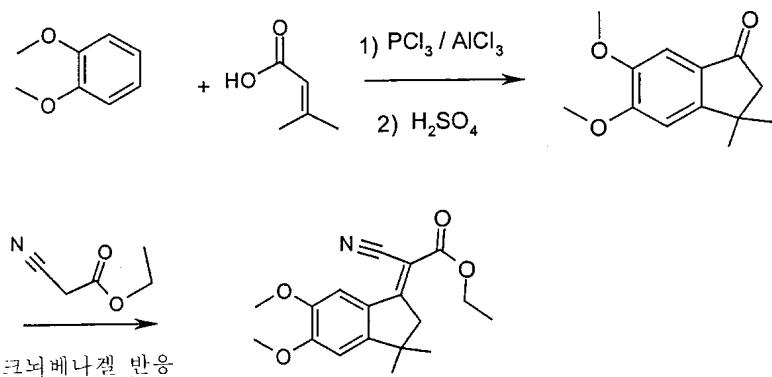


상기 식에서, R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 및 n 은 전술한 바와 같고, R^{12} 는 C_3-C_{12} 이가 알킬렌 또는 알케닐렌 쇄이다.

전술한 바와 같이, C_3-C_{12} 이가 알킬렌- 또는 알케닐렌 쇄에는 1개 또는 다수의 산소 원자가 삽입될 수도 있다.

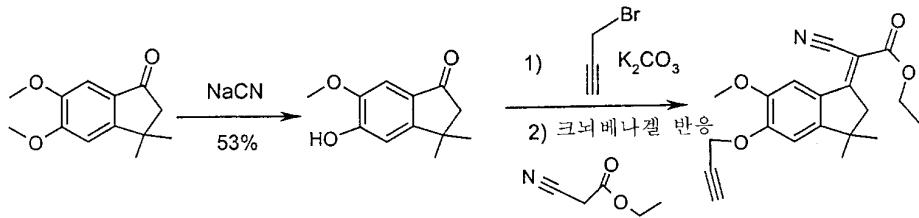
화학식 1b의 인다닐리덴 화합물을 제조하는 예는, R^1 및 R^2 가 메틸이고, n 이 1이고, R^4 및 R^5 가 메틸이고, R^6 가 수소이고, X 가 산소인 화합물에 대해, 하기에 제시하였다. 이에 따라 R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 및 n 이 전술한 바와 같은 상응하는 화합물이 제조될 수 있다. 세부사항은 실시예 1에 기술되어 있다.

반응식 1



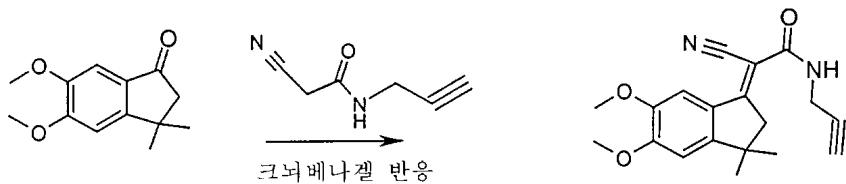
화학식 1c의 인다닐리덴 화합물을 제조하는 예는, R^2 가 메틸이고, n 이 1이고, R^4 및 R^5 가 메틸이고, R^6 이 수소이고, X 가 산소인 화합물에 대해 하기에 제시하였다. 이에 따라서, R^2, R^4, R^5, R^6 및 n 이 전술한 바와 같은 상응하는 화합물을 제조할 수 있다. 세부사항은 실시예 11a 및 실시예 11b에 기술되어 있다.

반응식 2



화학식 1d의 인다닐리덴 화합물을 제조하는 예는, R¹ 및 R²가 메틸이고, n이 1이고, R⁴ 및 R⁵가 메틸이고, R⁶가 수소이고, X가 질소인 화합물에 대해 하기에 제시하였다. 이에 따라 R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶ 및 n이 전술한 바와 같이 정의된 상응하는 화합물을 따라서 제조할 수 있다. 세부사항은 실시예 8a 및 8b에 기술되어 있다.

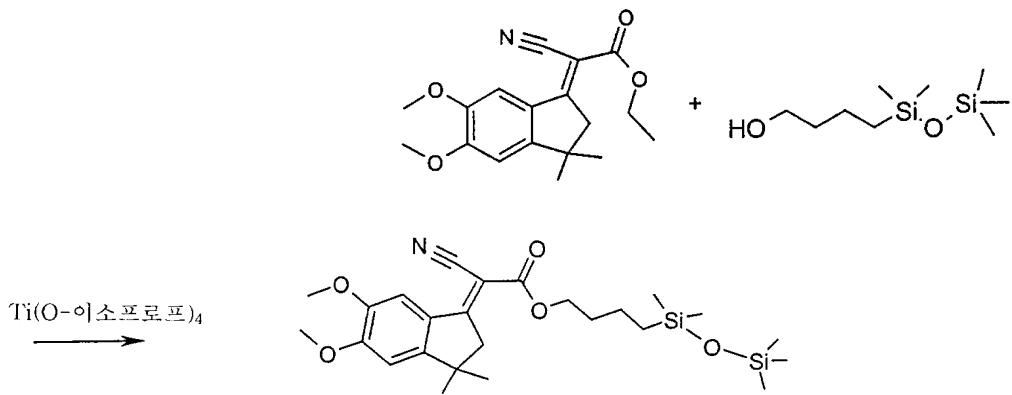
반응식 3



제 3 단계는, 화학식 1b, 화학식 1c 및 화학식 1d인 인다닐리덴 화합물이 에스테르 교환반응 또는 수소화 규소 첨가 반응에 의해 공지된 방법에 따라 YS기에 연결된다.

에스테르 교환 반응의 예는, 화학식 1b(이때, X는 산소이고, R¹ 및 R²는 메틸이고, n은 1이고, R⁴ 및 R⁵는 메틸이고, R⁶은 수소이다)의 화합물과 ZYS의 화합물[이때, Z는 하이드록시이고, Y는 4-부틸이고, S는 화학식 2a(이때, R¹⁰은 메틸이고, r은 1이다)의 올리고실록산이다] 사이의 하기 반응에 대해 제시하였다. 세부사항은 실시예 2에 기술되어 있다. 이에 따라 X가 산소인 화학식 1인 상응하는 화합물(예를 들어 실시예 3 내지 실시예 7)을 제조할 수 있다:

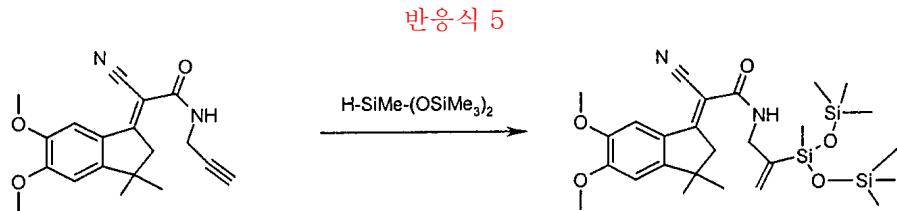
반응식 4



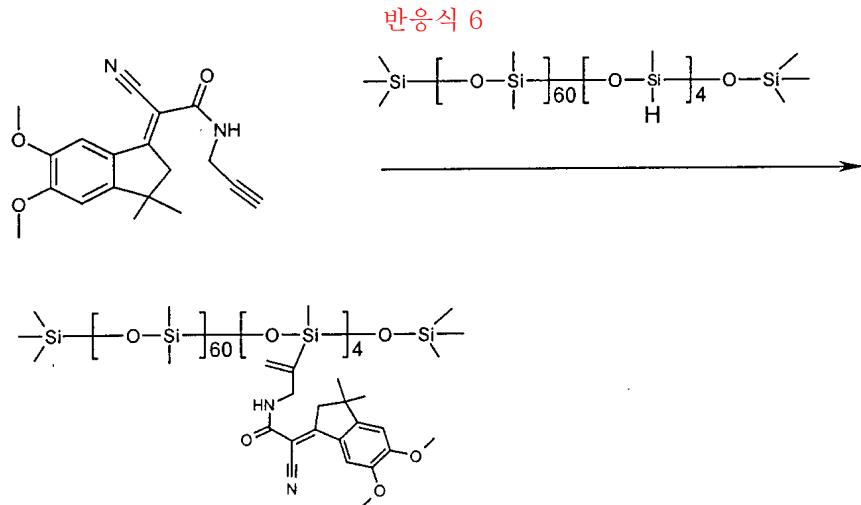
수소화 규소 첨가 반응에서, 화학식 1c 및 화학식 1d의 화합물은 전술한 바와 같은 올리고실록산- 또는 폴리실록산 잔기에 상응하는 SiH 함유 올리고실록산- 또는 폴리실록산 화합물과 반응한다.

수소화 규소 첨가 반응의 2가지 예는, 각각 화학식 1d의 화합물과 SiH 함유 올리고실록산과의 반응 및 화학식 1d의 화합물과 폴리실록산 화합물간의 반응을 들 수 있다. 세부사항은 실시예 8, 9 및 10에 기술되어 있다. 이에 따라 X가 질소이고, R³이 YS인 화학식 1의 상응하는 화합물이 제조될 수 있다.

(a) 실시예 8에 따른 수소화 규소 첨가 반응:



(b) 실시예 9에 따른 수소화 규소 첨가 반응:



실시예 11 및 실시예 12는 화학식 1c의 화합물과, 각각 SiH 함유 올리고실록산 화합물 및 폴리실록산 화합물과의 수소화 규소 첨가 반응을 기술하고 있다. 이에 따라 X가 질소이고 R¹이 YS인 화합물이 제조될 수 있다.

신규한 광 차단제의 제조법, 특히 피부 보호용 제제의 제조법 및 매일 사용하는 화장품내의 태양광 차단 제제의 제조법은, 화장품 기재내에 광 차단제로서 유용한 화학식 1의 화합물을 도입시키는 것을 포함한다. 편의에 따라, 이러한 도입과정에서 그밖의 종래의 UV-A 및 각각 UV-B 여과제가 혼합될 수 있다. 상기 UV 여과제를 혼합하면 상승 효과를 나타낼 수 있다. 광 차단제의 제조법은 당 분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 화학식 1의 화합물 및 그밖의 공지된 UV-여과제의 양은 중요하지 않다. 적당량은 약 0.5 내지 약 12%이다.

적당한 UV B 여과제, 즉 최대 흡수파장이 약 290 내지 320 nm인 물질은, 예를 들어 하기 물질의 광범위한 부류에 속하는 유기 화합물을 들 수 있다:

- 에틸, 프로필, 부틸, 이소부틸, 옥틸디메틸, 아밀디메틸, 에톡실화 에틸, 프로폭실화 에틸글리세릴 또는 에틸글리코실 p-아미노벤조에이트 등과 같은 p-아미노벤조산 유도체;
- 2-에틸헥실 2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트(옥토크릴렌), 에틸 2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트 등과 같은 아크릴레이트;
- 메틸 아닐리늄 메토설페이트 등과 같은 아닐린 유도체;
- 메틸 안트라닐레이트 등과 같은 안트라닐산 유도체;
- 벤조페논-1 내지 벤조페논-12 등과 같은 벤조페논 유도체;
- 메틸 벤질리덴 캄포, 3-벤질리덴 캄포, 캄포 벤즈알코늄 메토설페이트, 폴리아크릴아미도메틸 벤질리덴 캄포, 설포 벤질리덴 캄포, 설포메틸벤질리덴 캄포, 테레프탈리덴 디캄포 설폰산 등과 같은 캄포 유도체;

- 옥틸 메톡시신나메이트 또는 에톡시에틸 메톡시신나메이트, 디에탄올아민 메톡시신나메이트, 이소아밀 메톡시신나메이트 등과 같은 신나메이트 유도체 및 실록산에에 결합된 신남산 유도체;
- 디갈로일 트리올리에이트 등과 같은 갈릴산;
- 페닐벤즈아미다졸 셀폰산 및 이들의 염과 같은 이미다졸 유도체;
- 이소프로필벤질, 벤질, 부틸, 옥틸, 이소옥틸 또는 호모멘틸 살리실레이트와 같은 살리실레이트 유도체 등;
- 드로메트리아졸, 하이드록시디부틸페닐-, 하이드록시디아밀페닐-, 하이드록시옥틸페닐- 또는 하이드록시페닐벤즈트리아졸 등과 같은 트리아졸 유도체;
- 옥틸 트리아존, 디옥틸 부타미도트리아존 등과 같은 트리아존 유도체;
- 미립자화된 TiO_2 와 같은 안료.

제제는 하기와 같은 UV-A 여과제를 추가로 포함할 수도 있다:

- 4-3급 부틸-4'-메톡시디벤조일 메탄 등과 같은 디벤조일메탄 유도체;
- 미립자화된 ZnO 와 같은 안료;
- 유럽 특허 공개공보 제 0693483 A1 호, 유럽 특허 공개공보 제 0704437 A2 호, 유럽 특허 공개공보 제 0704444 A1 호 및 유럽 특허 공개공보 제 0780382 A1 호에서 기술하는 바와 같은 트리아진 화합물;
- 유럽 특허 공고공보 제 0538431 B1 호, 유럽 특허 공고공보 제 0709080 A1 호 및 유럽 특허 공고공보 제 0358584 B1 호에서 기술하는 바와 같은 유기실록산 화합물;
- 유럽 특허 공개공보 제 895776 A2 호에서 기술하는 바와 같은 말로네이트.

"미립자화"라는 용어는, 약 5 nm 내지 약 200 nm, 특히 약 15 nm 내지 약 100 nm인 입경을 지칭한다.

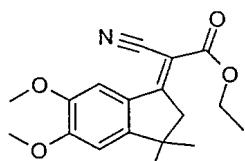
본 발명의 범주에서 광 차단 조성물에서 유용한 화장품용 기제로서는, 화장품용 요구사항에 부합하는 임의의 종래의 제제, 예를 들어 크림, 로션, 유화제, 고약, 젤, 용액, 스프레이, 스틱 및 유제를 사용할 수 있다(문헌[Sunscreens, Development, Evaluation and Regulatory Aspects, ed. N. Y. Lowe, N. A. Shaath, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 1990] 참고).

이들의 친지질성에 관련하여, 화학식 1의 화합물은 오일 함유 화장품용 제제, 예를 들어 디메티콘을 함유하는 화장품용 제제에 혼입될 수 있다.

하기 실시예에서 본 발명을 보다 상세하게 설명하고 있지만, 이것은 임의의 방법으로 이들의 범주를 제한하려는 것은 아니다.

실시예 1

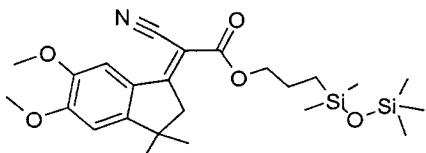
시아노-(2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-일리텐) 아세트산 에틸 에스테르



2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-온(CAS No [4136-26-9]; 문헌[F. Camps, Z. Naturforsch., B: Anog. Chem., Org. Chem. (1984), 39B(12), 1801-5]의 제조법 참고) 122g(0.55 mol), 에틸 시아노아세테이트 63.3g(0.56 mol), 피페리딘 12g(0.14 mol), 벤조산 12g(0.1 mol) 및 톨루엔 1000mL를 서로 혼합하고, 48시간 동안 환류 하에서 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 희석된 HCl, Na₂CO₃ 수용액 및 물로 세척하고, MgSO₄로 건조 시켰다. 용매를 제거하고, EtOH로부터 결정화하여 123.8g의 황색 고체(융점: 148-149°C)를 수득하였다. 수율: 71%; E^{1%}_{cm}: 790(최대 파장: 367 nm; 에탄올에서 측정); 용해도: 세티올(Cetiol) LC에서 0.35%임.

실시예 2

시아노-(2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-일리텐) 아세트산-3-(1,1,3,3,3-펜타메틸-디실록산일)-프로필 에스테르



(a) 3-(1,1,3,3,3-펜타메틸-디실록산일)-프로판올

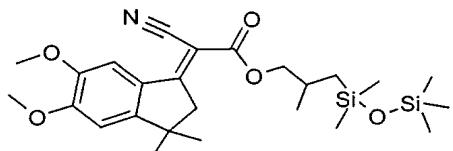
불활성 대기 하에서 50mL의 반응 플라스크를 13.6mL(200 mmol)의 알릴 알콜 및 촉매작용량의 디비닐-테트라메틸 디실록산 백금 착제로 채우고, 60°C까지 가열하였다. 19.5mL(100 mmol)의 펜타메틸 디실록산을 적가 깔때기를 통해 천천히 첨가하였다. 발열 반응 혼합물을 밤새 75°C에서 교반하고, 그다음 105 내지 107°C에서 40 내지 41 밀리바에서 비그룩스 칼럼(Vigreux column)을 통해 증류하였다. 수율: 투명한 액체 18.3g(이론치의 88.5%임).

(b) 에스테르 교환 반응

증류 브릿지가 장착되어 있고 진공에 연결되어 있는 25mL의 반응 플라스크를, 2g(6.3 mmol)의 시아노-(2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-일리텐) 아세트산 에틸 에스테르(실시예 1 참조), 1.37g(6.6 mmol)의 3-(1,1,3,3,3-펜타메틸-디실록산일)-프로판올(앞부분 참고) 및 3mg의 테트라이소프로필 오르쏘 티타네이트로 채웠다. 혼합물을 360 밀리바에서 115 내지 120°C로 가열하고, 11시간 동안 교반하였다. 과량의 실릴화 알콜은 100°C/0.2 밀리바에서 제거하고, 잔류하는 생성물을 헥산:에틸아세테이트(9.1 내지 8:2)를 사용하여 SiO₂로 크로마토그래피하여 1.2g(41%)의 액상 생성물(융점: 약 25°C; UV 364 nm(ϵ =26,093))을 수득하였고, 이것은 화장품용 용매에 대해 우수한 용해도를 나타내고, 예를 들면 세티올 LC(코코-카프릴레이트/카프레이트)에서 20% 이상을 나타내고, 크로다몰(Crodamol) DA(디이소프로필 아디페이트)에도 혼화 가능하다. 생성물은 파이렉스 필터를 통해 헤라이우스(Heraeus)의 Hg-램프 150W를 사용하는 경우 에탄올 용액으로 고도로 희석하여도 우수한 광안정성을 나타냈다.

실시예 3

시아노-(2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-일리텐) 아세트산-3-(1,1,3,3,3-펜타메틸-디실록산일)-2-메틸-프로필 에스테르



(a) 3-(1,1,3,3,3-펜타메틸-디실록산일)-2-메틸 프로판올

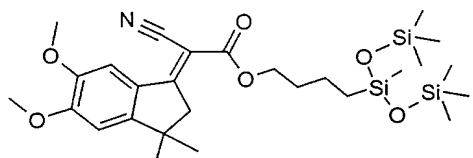
실시예 2a의 반응을, 알릴 알콜 대신에 2-메트알릴 알콜을 사용하여 반복하였다. 105°C/40×10² Pa에서 증류시킨 후, 81%의 투명한 액체 생성물을 수득하였다.

(b) 에스테르 교환 반응

실시예 2b의 반응을, 3-(1,1,3,3,3-펜타메틸 디실록산일)-프로판을 대신에 3-(1,1,3,3,3-펜타메틸 디실록산일)-2-메틸 프로판을(앞부분 참고)을 사용하여 반복하였다. 15시간의 반응 시간 후, 생성물을 농축하고 전술한 바와 같이 크로마토그래피하여, 실시예 2b에서 기술한 바와 동일한 정도의 용해도 및 광안정성을 가지는 57%의 액체 물질(UV 364 nm ($\epsilon=25,200$))을 수득하였다.

실시예 4

시아노-(2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-일리텐) 아세트산 4-(1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트리메틸 실릴)-옥시]-디실록산일)-부틸 에스테르



(a) 4-(1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트리메틸 실릴)-옥시]-디실록산일)-부탄올

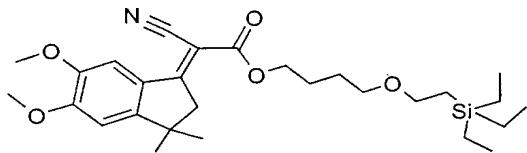
1,1,3,3,3-펜타메틸 디실록산 대신에 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸 트리실록산을 사용하고, 알릴알콜 대신에 3-부텐올을 사용하여 실시예 2a의 반응을 반복하였다. 78°C/0.1×10²Pa에서 증류하여, 83%의 투명한 액체 생성물을 수득하였다.

(b) 에스테르 교환 반응

증류 브릿지가 장착되어 있고 진공에 연결되어 있는 25mℓ의 반응 플라스크를, 1.67g(5.3 mmol)의 시아노-(2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-일리텐) 아세트산 에틸 에스테르(실시예 1 참조), 1.64g(5.6 mmol)의 4-(1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트리메틸 실릴)-옥시]-디실록산일)-부탄올(앞부분 참조) 및 3mg의 테트라이소프로필 오르쏘티타네이트로 채웠다. 9시간 동안 교반하면서 125°C에서 270 밀리바의 진공하에서 혼합물을 가열하였다. 과량의 실릴화된 알콜을 0.2 밀리바에서 제거하고, 잔류 생성물을 헥산:에틸아세테이트(9.1 내지 7:3)에서 SiO₂로 크로마토그래피하여 2.3g(78%)의 액체(UV 364 nm($\epsilon=25,800$) 및 376 nm($\epsilon=25,180$))를 수득하였다. 생성물은 세티올 LC 및 크로다몰 DA에 혼합가능하였고, 파이렉스 필터와 함께 헤라이우스의 Hg-램프 150W를 사용하는 경우, 에탄올 용액으로 고도로 희석하여도 우수한 광안정성을 나타냈다.

실시예 5

시아노-(2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-일리텐) 아세트산-4-(2-트리에틸실란일-에톡시)-부틸 에스테르



(a) 4-(2-트리에틸실란일-에톡시)-부탄올

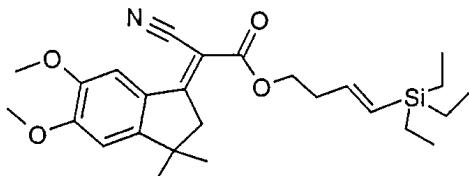
1,4-부탄디올-모노 비닐에테르 11.6mℓ(100 mmol) 및 촉매 작용량의 디비닐-테트라메틸 디실록산 백금 착체를 불활성 대기하에서 50mℓ의 반응 플라스크에 채우고, 60°C로 가열하였다. 10.4g(90 mmol)의 트리에틸실란을 첨가 할때기를 통해 천천히 적가하였다. 발열 반응 혼합물을 18시간 동안 75°C에서 교반한 후, 105 내지 107°C/0.2 밀리바에서 10cm의 비그록스 칼럼을 통해 증류하였다. 15.2g(이론치의 66%)의 투명한 액체를 수득하였다(순도: 기체 크로마토그래피에 따르면 98.7%임).

(b) 에스테르 교환 반응

3-(1,1,3,3,3-펜타메틸-디실록산일)-프로판올 대신에 4-(2-트리에틸실란일-에톡시)-부탄올(앞부분 참조)을 사용하여 실시예 2b의 반응을 반복하였다. 8시간의 반응 시간 후, 생성물을 농축하고, 전술한 바와 같이 크로마토그래피하여 실시예 2b에서 기술한 바와 같은 동일한 용해도 및 광안정도를 갖는 70%의 액체 물질(UV 364 nm($\epsilon=27,126$))을 수득하였다.

실시예 6

시아노-(2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-일리텐) 아세트산-4-트리에틸실란일-부트-3-에닐 에스테르



(a) 4-트리에틸실란일-1-부트-3-에놀

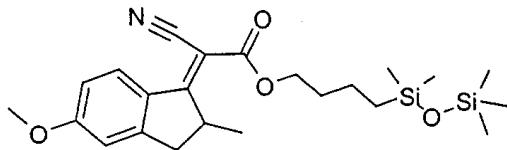
불활성 대기 하에서 1-부틴-3-올 및 촉매작용량의 비스(1,5-사이클로옥타디엔)-디-Rh(I)-디클로라이드 및 트리페닐포스핀으로 50mL의 반응 플라스크를 채웠다. 적가 깔때기를 통해 트리에틸실란을 천천히 적가하였다. 반응 혼합물을 72시간 동안 실온에서 교반한 후, 회전식 증발기에서 농축시켰다. 생성물을 헥산:에틸아세테이트(95:5 내지 70:30)를 통해 크로마토그래피하여 황색 액체 86%를 수득하였다. 기체 크로마토그래피에 의한 순도: 트랜스 생성물 96% 및 시스 생성물 3.4%.

(b) 에스테르 교환 반응

3-(1,1,3,3,3-펜타메틸-디실록산일)-프로판올 대신에 4-트리에틸실란일-1-부트-3-에놀(앞부분 참고)을 사용하여 실시예 2b의 반응을 반복하였다. 9시간의 반응 시간 후, 생성물을 농축시키고, 전술한 바와 같이 크로마토그래피하여, 실시예 2b에서 기술한 바와 같은 동일한 용해도 및 광안정성을 갖는, 65%의 반결정성 물질(UV 368 nm($\epsilon=26,748$))을 수득하였다.

실시예 7

시아노-(2,3-디하이드로-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일리텐) 아세트산-4-(1,1,3,3-펜타메틸-디실록산일)-부틸 에스테르



(a) 4-(1,1,3,3,3-펜타메틸-디실록산일)-부탄올

불활성 대기 하에서 10.3mL의 3-부텐-1-올 및 촉매작용량의 디비닐메틸 테트라메틸 디실록산 백금 착체로 50mL의 반응 플라스크를 채우고 60°C로 가열하였다. 19.5mL의 펜타메틸 디실록산을 적가 깔때기를 통해 천천히 적가하였다. 반응 혼합물을 3시간 동안 75 내지 80°C에서 교반한 후, 110 내지 115°C/38×10² Pa에서 10cm의 칼럼을 통해 증류하였다. 수득량: 투명한 액체 18.9g(이론치의 86%).

(b) 2,3-디하이드로-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-온

5-메톡시 인다논을 문헌[G. Cainelli 등, Tetrahedron Letters 27, 2491(1973)]에 따라 에탄올내 철 펜타카보닐 및 KOH의 존재하에 포름알데하이드 수용액으로 처리하였다. SiO_2 에서 크로마토그래피(헥산:에틸아세테이트=7:3)를 수행하여 수율이 44%인 백색 결정을 수득하였다(융점: 73 내지 76°C).

(c) 시아노-(2,3-디하이드로-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일리덴)아세트산 2-에틸-헥실 에스테르

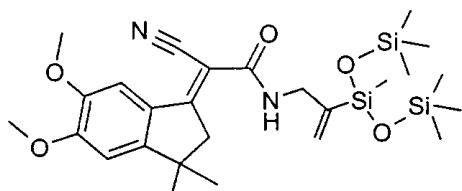
100m ℓ 의 톨루엔내 촉매작용량의 피롤리딘 및 벤조산의 존재하에 전술한 2,3-디하이드로-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-온(5.2g)을 2-에틸-헥실 시아노 아세테이트 5.9g과 반응하였다. 동시에 물을 분리하면서 반응 혼합물을 30시간 동안 환류하였다. 찬 반응 혼합물을 물로 세척하고, 농축시키고, 2%의 프로판올을 함유하는 톨루엔에서 SiO_2 를 통해 크로마토그래피하여, 2.6g의 황색 액체를 수득하였다. UV 347 nm(ϵ 33,450), MS: 355(M^+), 243(100%), 226, 198.

(d) 에스테르 교환 반응

3-(1,1,3,3,3-펜타메틸-디실록산일)-프로판올을 대신하여 4-(1,1,3,3,3-펜타메틸 디실록산일)-부탄올을 사용하고 실시예 1의 생성물 대신에 전술한 시아노-(2,3-디하이드로-5-메톡시-2-메틸-1H-인덴-1-일리덴) 아세트산-2-에틸-헥실 에스테르를 사용하여, 실시예 2b의 반응을 반복하였다. 9시간의 반응 시간 후에, 생성물을 농축한 후, 5시간 동안 전술한 바와 같이 새로운 3-(1,1,3,3,3-펜타메틸-디실록산일)-프로판올로 처리하였다. 전술한 바와 같이, 혼합물을 농축하고 크로마토그래피하여, 실시예 2b에서 기술한 바와 동일한 용해도 및 광안정성을 갖는 30%의 액체 물질(347 nm(ϵ =32,500))을 수득하였다.

실시예 8

시아노-(2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-일리덴) 아세트산-2-(1,3,3,3-테트라메틸-1-[트리메틸 실릴]-옥시]-디실록산일)-프로프-2-에닐 아미드



(a) 2-시아노-N-프로프-2-이닐-아세트아미드

15.4m ℓ (240 mmol)의 프로파길 아민 및 17.1m ℓ (160 mmol)의 에틸 시아노의 혼합물을 반응 플라스크에서 40°C까지 7시간 동안 가열하였다. 형성된 결정성 물질을 17시간 동안 70°C로 가열하였다. 그다음, 냉각된 적색의 생성물을 고 진공하에서 건조시켜 18.4g(94%)의 적색 분말(융점: 100 내지 103°C)을 수득하였다.

(b) 2-시아노-2-(5,6-디메톡시-3,3-디메틸-인단-1-일리덴)-N-프로프-2-이닐 아세트아미드

물 분리기 및 환류 응축기가 장착되어 있는 50m ℓ 의 반응 플라스크를, 20m ℓ 의 톨루엔내 2.2g의 2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-온(전술한 실시예 1 참고) 및 1.2g의 2-시아노-N-프로프-2-이닐-아세트아미드(전술한 부분 참고), 촉매작용량의 피롤리딘 및 벤조산으로 채웠다. 동시에 물을 제거하면서 반응 혼합물을 24시간 동안 환류시켰다. 그다음, 찬 반응 혼합물내 생성물을 여거하고, 에틸아세테이트에서 재결정하여 1.13g의 백색 결정(융점: 202–205°C, UV 362 nm(ϵ =24,992); 용해도: 0.04%(세티올 LC에서 측정함))을 수득하였다.

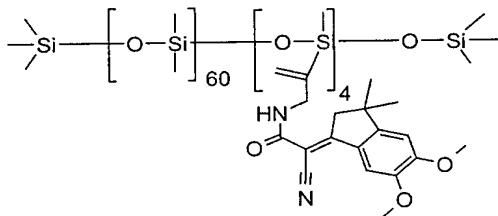
(c) 수소화 규소 첨가 반응

불활성 대기하에서 10m ℓ 의 톨루엔내 전술한 2-시아노-2-(5,6-디메톡시-3,3-디메틸-인단-1-일리덴)-N-프로프-2-이닐-아세트아미드(320mg), 220mg의 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸 트리실록산 및 촉매작용량의 디비닐-테트라메틸 디실록산 백금 착체를 3구-반응 플라스크에 놓고, 95°C에서 48시간 동안 교반하였다. 생성물 용액을 물/메탄올(1:10)의 혼합물로 세척하고, 농축하여 550mg(100%)의 황색 액체를 수득하였다(UV 360 nm(ϵ =22,069), MS: 546(M^+), 531, 299, 270, 269

(100%). NMR은, 수소화 규소 첨가 생성물의 이웃자리(vicinal) 생성물과 동일탄소(geminal) 생성물이 1:2임을 나타낸다. 생성물은 세티올 LC 및 크로다몰 DA에서 혼합가능하고 실시예 2b에서 기술한 바와 같은 동일한 광안정성을 나타낸다.

실시예 9

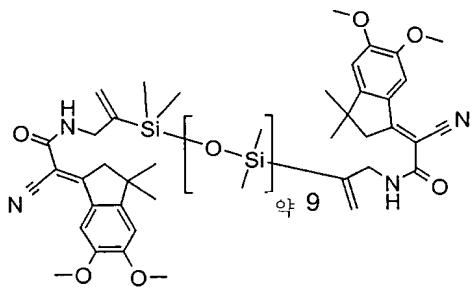
통계학적인 평균치가 하기 일반식에 해당되는 폴리실록산:



불활성 대기하에서 10mℓ의 톨루엔내 2-시아노-2-(5,6-디메톡시-3,3-디메틸-인단-1-일리텐)-N-프로프-2-이닐 아세트아미드(320mg), 1180mg의 폴리실록산 Ae-151(웨커-케미 게엠베하(Wacker-Chemie GmbH)) 및 촉매작용량의 디비닐-테트라메틸 디실록산 백금 착체를 3구 반응 플라스크에 넣고 48시간 동안 95℃로 가열하였다. 생성물의 용액을 물/메탄올(1:10)의 혼합물로 세척하고 농축하여 1500mg(100%)의 황색 액체(UV 360 nm(E=210.6))를 수득하였다. 생성물은 세티올 LC 및 크로다몰 DA에 용해가능하고 실시예 2b에서 기술한 바와 같은 동일한 광안정성을 나타낸다.

실시예 10

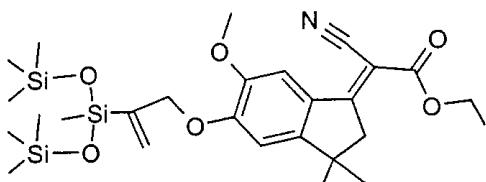
α -(디메틸-[2N-[2-시아노-2-(5,6-디메톡시-3,3-디메틸-인단-1-일리텐)-아세트아미드]-1-메틸렌-에틸]- ω -(디메틸-[2N-[2-시아노-2-(5,6-디메톡시-3,3-디메틸-인단-1-일리텐)-아세트아미드]-1-메틸렌-에틸]-폴리-(옥시)-(디메틸)-실렌), n~9



불활성 대기하에서 10mℓ의 톨루엔내 2-시아노-2-(5,6-디메톡시-3,3-디메틸-인단-1-일리텐)-N-프로프-2-이닐-아세트아미드(320mg), 340mg의 폴리실록산 VP-1085(웨커-케미 게엠베하) 및 촉매작용량의 탄소상 5% Pt를 3구 반응 플라스크에 넣고, 105℃까지 44시간 동안 가열하였다. 생성물 용액을 셀라이트를 통해 여과하고, 물/메탄올(1:10)의 혼합물로 세척하고, 농축하여 560mg(85%)의 황색 액체를 수득하였다(UV 360 nm(E=329)). 생성물은 세티올 LC 및 크로다몰 DA에 혼합가능하고, 실시예 2b에서 기술한 바와 같이 동일한 광안정성을 나타내었다.

실시예 11

시아노-(6-메톡시-3,3-디메틸-5-[2-((1,3,3,3-테트라메틸-1-[(트리메틸 실릴)-옥시]-디실옥사닐)-알릴옥시]-인단-1-일리텐)-아세트산 에틸 에스테르



(a) 6-메톡시-3,3-디메틸-5-하이드록시-인단-1-온

환류 응축기가 장착되어 있는 3구 반응 플라스크에, 44.5mℓ의 디메틸 포름아미드내 5g의 2,3-디하이드로-5,6-디메톡시-3,3-디메틸-1H-인덴-1-온(실시예 1 참고) 및 5.5g의 나트륨 시아나이드의 혼합물을 40시간 동안 100℃에서 교반하였다. 그다음, 혼합물을 NaH_2PO_4 수용액에 붓고, 에틸 아세테이트로 4회 추출하고, Na_2CO_3 로 건조시키고 농축시켰다. 조질의 생성물은 1%의 메탄올을 함유하는 메틸렌 클로라이드로 크로마토그래피하여 2.5g의 백색 결정을 수득하였다(용점: 105–107°C. MS: 206(M^+), 191(100%), 163, 131, 103).

(b) 6-메톡시-3,3-디메틸-5-프로프-2-이닐옥시-인단-1-온

9mℓ의 1-메틸 피롤리돈내 6-메톡시-3,3-디메틸-5-하이드록시-인단-1-온 (2.2g), 1.5g의 프로파길 브로마이드 및 3.7g의 K_2CO_3 를 25mℓ의 반응 플라스크에 넣고 1시간 동안 교반하였다. 그다음 추가로 이것을 1시간 동안 100°C에서 교반하였다. 반응 혼합물을 물 및 에틸 아세테이트에 분배시켰다. 유기 상을 1N NaOH 용액 및 NaCl 용액으로 세척하고, Na_2SO_4 로 건조시키고, 농축시켜 2.7g의 황색 액체를 수득하였다(UV 310 nm($\epsilon=18,734$), MS:244(M^+), 229,105(100%))

(c) 시아노-(6-메톡시-3,3-디메틸-5-프로프-2-이닐옥시-인단-1-일리덴)-아세트산 에틸 에스테르

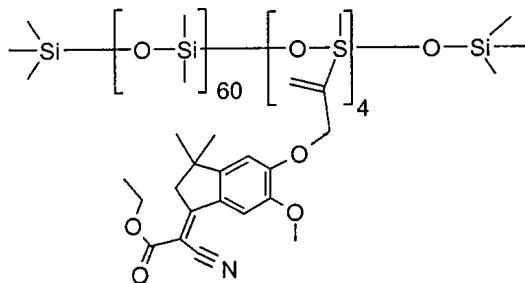
20mℓ의 크실렌내 1.0 당량의 피롤리딘 및 벤조산의 존재하에, 전술한 6-메톡시-3,3-디메틸-5-프로프-2-이닐옥시-인단-1-온(2.44g)을 1.13g의 에틸 시아노 아세테이트로 처리하였다. 동시에 물을 제거하면서, 반응 혼합물을 30시간 동안 환류시켰다. 그다음, 찬 반응 혼합물을 물로 세척하고, 농축하고 헥산/에틸 아세테이트로 SiO_2 를 통해 크로마토그래피하여 0.7g의 황색 결정을 수득하였다(용점: 132–136°C; UV 362 nm($\epsilon=23,222$); MS: 339(M^+), 324, 300(100%)).

(d) 수소화 규소 첨가 반응

15mℓ내 툴루엔내 시아노-(6-메톡시-3,3-디메틸-5-프로프-2-이닐옥시-인단-1-일리덴)-아세트산 에틸 에스테르(500 mg), 330mg의 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸 트리실록산 및 촉매작용량의 디비닐-테트라메틸 디실록산 백금 착체를, 불활성 대기하에서 3구 반응 플라스크에 넣고 24시간 동안 78°C까지 가열하였다. 생성물 용액을 농축하고, SiO_2 를 통해 헥산/에틸 아세테이트(9:1)로 여과한 후, 다시 농축하여 590mg(71%)의 황색 액체를 수득하였다(UV 367 nm($\epsilon=23,515$), MS: 561 (M^+), 546,509(100%)). NMR결과는 이웃자리 수소화 규소 첨가 생성물과 동일탄소 수소화규소 첨가 생성물의 2:1 혼합물을 나타내었다. 생성물은 세티올 LC 및 크로다몰 DA에 혼합가능하고, 실시예 2b에서 기술한 바와 동일한 광안정성을 나타냈다.

실시예 12

통계적인 평균치가 하기 일반식을 따르는 폴리실록산:

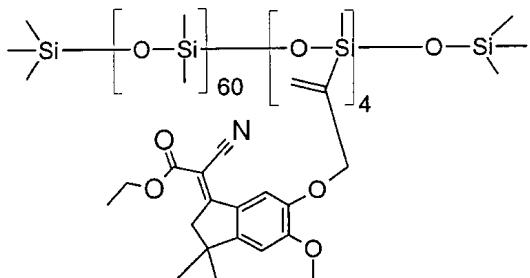


10mℓ의 툴루엔내 시아노-(6-메톡시-3,3-디메틸-5-프로프-2-이닐옥시-인단-1-일리덴)-아세트산 에틸 에스테르(280 mg), 770mg의 폴리실록산 Ae-151(웨커-케미 게엠베하) 및 촉매작용량의 디비닐-테트라메틸 디실록산 백금 착체를, 불활성 대기하에서 3구 반응 플라스크에 넣고, 20시간 동안 80°C로 가열하였다. 생성물 용액을 물/메탄올(1:10)의 혼합물로 세

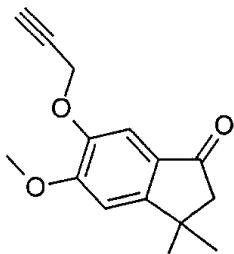
척하고, 농축하고, SiO_2 로 여과하여, 1100mg(100%)의 황색 액체를 수득하였다(UV 366 nm($\epsilon=26,172/E=180.5$)). NMR은 이웃자리 수소화규소 첨가 생성물과 동일탄소 수소화 규소 첨가 생성물 둘다를 나타냈다. 생성물은 세티올 LC 및 크로다 몰 DA에 혼합가능하며 실시예 2b에서 기술하는 바와 같이 동일한 광안정성을 나타낸다.

실시예 13

통계학적인 평균 수치가 하기 일반식에 따르는 폴리실록산



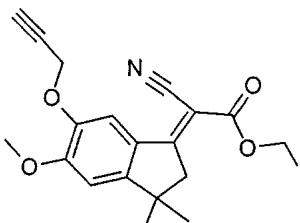
제 1 단계에서 5-메톡시-3,3-디메틸-6-프로프-2-이닐옥시-인단-1-온은 하기와 같이 제조하였다.



300mℓ의 DMF내 45.8g의 5-메톡시-3,3-디메틸-6-하이드록시-인단-1-온(CAS N°[98910-58-8]), 24.4g의 프로파길 클로라이드 및 8.9g의 NaH를 실온에서 1시간 동안 교반한 후, 50°C에서 20시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 물과 틀루엔 사이에 분배하였다. 유기 상을 Na_2CO_3 및 물로 세척하고, Na_2SO_4 로 건조시키고, 농축시켜 41.7g의 갈색 액체를 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): 1.41(s, 6H); 2.52–2.58(m, 3H); 3.99(s, 3H); 4.79(d, $J=2\text{Hz}$, 2H); 6.89(s, 1H); 7.27(s, 1H).

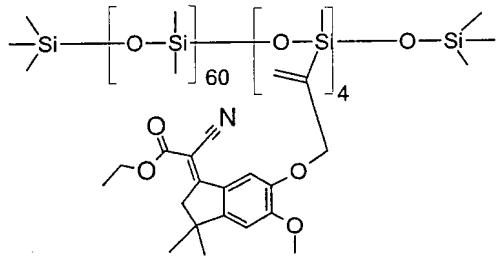
하기 일반식 시아노-(5-메톡시-3,3-디메틸-6-프로프-2-이닐옥시-인단-1-일리덴)-아세트산 에틸 에스테르를 제조하기 위해서, 1300mℓ의 사이클로헥산내 16g의 피페리딘 및 16g의 벤조산의 존재하에 41.7g의 전술한 5-메톡시-3,3-디메틸-6-프로프-2-이닐옥시-인단-1-온을 21.49g의 에틸 시아노 아세테이트로 처리하였다:



동시에 물을 분리하면서, 반응 혼합물을 24시간 동안 환류하였다. 그다음, 찬 반응 혼합물을 물, HCl 1%, Na_2CO_3 및 물로 세척하였다. 반응 혼합물을 농축하고, EtOH에서 재결정화하여 24.3g의 황색 결정을 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): 1.33(s, 6H); 1.38(t, $J=2\text{Hz}$, 3H), 2.57(t, $J=2\text{Hz}$, 1H); 3.37(s, 3H); 3.99(s, 3H); 4.31(q, $J=7\text{Hz}$, 2H); 4.83(d, $J=2\text{Hz}$, 2H); 6.80(s, 1H); 8.26(s, 1H).

α -(트리메틸실릴)- ω -(트리메틸실릴-옥시)-폴리-(옥시-(디메틸)- 및 약 7.5%의 메틸-(6-[1-시아노-에틸옥시-아세틸-(5-메톡시-3,3-디메틸-인단-1-일리덴]-1-메틸렌-에트-2-옥시)-실렌)



75mℓ내 톨루엔내 16.13g의 전술한 시아노-(5-메톡시-3,3-디메틸-6-프로프-2-이닐옥시-인단-1-일리덴)-아세트산 에틸 에스테르, 54.95g의 폴리실록산 Ae-151(웨커 케미 계엠베하) 및 촉매작용량의 Pt/C(헤라이우스 타입 k-0101)를 110℃에서 28시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 여과하고, 그다음 물/메탄올(1:5)로 세척한 후, 농축하여 67.8g의 황색 액체를 수득하였다(UV 368 nm(E=150)). NMR은 이웃자리 수소화 규소 첨가 생성물 및 동일탄소 수소화 규소 첨가 생성물을 나타낸다. 생성물은 세티올 LC 및 크로다몰 DA에 혼합가능하고, 실시예 2b에서 기술하는 바와 같이 동일한 광안정성을 나타낸다.

용해도

화학식 1의 화합물은 화장품용 용매에 우수한 용해도를 나타낸다. 실시예 2 내지 12의 화합물은 크로다몰 DA에 혼화가능하다. 세티올 LC내의 용해도는 실시예 2, 3, 5 및 6의 화합물에 대해서는 20% 보다 크고, 실시예 4 및 실시예 8 내지 12의 화합물에 대해서는 세티올 LC에 혼화가능하다.

하기 표 1에서는 유럽 특허 공개공보 제 0823 418 A2 호에 제시되어 있는 인다닐리덴 화합물의 용해도 및 본 발명에 따른 화합물의 용해도를 제시하였다.

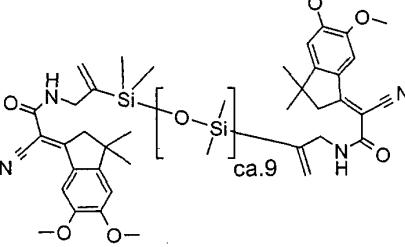
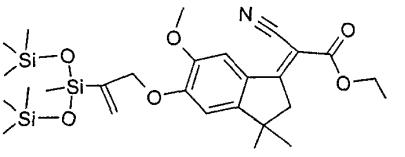
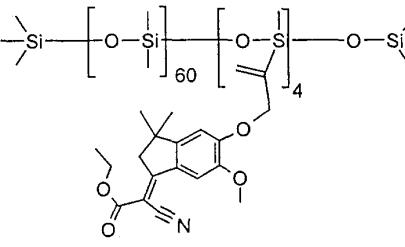
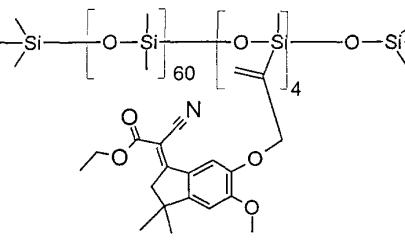
[표 1a]

화합물	세타울 LC에서의 용해도	크로다몰 DA에서의 용해도
	0.35%	1.71%
	0.10%	0.60%
	0.09%	—
	0.04%	—
	>20%	혼화 가능 함
	>20%	혼화 가능 함

[표 1b]

	혼화가능함	혼화가능함
	>20%	혼화가능함
	>20%	혼화가능함
	혼화가능함	혼화가능함
	혼화가능함	혼화가능함
	혼화가능함	혼화가능함

[표 1c]

	혼화가능함 ca.9	혼화가능함
	혼화가능함	혼화가능함
	혼화가능함	혼화가능함
	혼화가능함	혼화가능함

하기 실시예 14 내지 16은 본 발명에 의해 제공된 광 차단제를 설명한다.

이러한 실시예에서, 선택된 상표명은 하기의 의미를 갖는다:

암피솔 디아(Amphisol Dea): 파리 아르젠틀일 페-95101 지보단 루르 에스.에이 소재의 암피솔 디아의 상표명으로 판매되는 디에탄올아민 세틸포스페이트;

카보폴(Carbopol) 934: 미국 오하이오주 44141 브렉스빌 소재의 비.에프.굿리치 컴파니(B. F. Goodrich Company)에 의해 카보폴의 상품명으로 판매되는 카르보머;

세라필(Ceraphyl) 375: 독일 프레켄 ISP 클로벌 테크놀로지 도이치랜드 게임베하(ISP Global Technologies Deutschland GmbH)에 의해 세라필 375의 상표명으로 판매되는 이소스테아릴 네오펜타노에이트;

세티올 LC: 독일 듀셀도르프 헨켈 KgA에 의해 세티올 LC의 상표명으로 판매되는 코코-카프릴레이트/카프레이트;

크로다몰 DA: 크로다(Croda)에 의해 크로다몰 DA의 상표명으로 판매되는 디이소프로필아디페이트;

데몰(Dermol) 185: 베넬(Bernel)에 의해 상표명 데몰 185로 판매되는 이소스테아릴 네오펜타노에이트;

에디타(Edeta) BD: 독일 루트비그사펜 소재의 바스프 아게(BASF AG)에 의해 상표명 에디타 BD로 판매되는 디나트륨 EDTA;

에스톨 GTEH 3609: 독일 엠메리흐 유니케마 케미 게엠베하(Unichema Chemie GmbH)에 의해 상표명 에스톨 GTEH 3609로 시판중인 트리옥타노인;

에스톨 GMM 3650: 유니케마에 의해 상표명 에스톨 GMM 3650으로 판매되는 글리세릴 미리스테이트;

가넥스 V-220: ISP에서 상표명 가넥스 V-220으로 시판중인 PVP/에이코센 공중합체;

니파진(Nipagin) M: 웨일즈/영국 폰티프리드 미드 그램 소재의 니파 래버레이터리 리미티드(Nipa Lab. Ltd.)에서 상표명 니파진 M으로 판매중인 메틸파라벤;

파솔(Parsol) MCX: 바젤 체하-4070 소재의 에프 호프만-라 로슈(F. Hoffmann-la Roche Ltd)에서 상표명 파솔 MCX로 판매중인 옥틸 메톡시신나메이트;

파솔 1789: 로슈에 의해 파솔 1789의 상표명으로 판매중인 4-t-부틸-4'-메톡시-디벤조일-메탄;

파솔 5000: 로슈에 의해 파솔 5000의 상표명으로 판매되는 4-메틸벤질리텐 캄포;

페노닙(Phenonip): 니파에 의해 상표명 페노닙으로 판매중인 페녹시에탄올 및 메틸-, 에틸-, 프로필- 및 부틸-파라벤;

T-코트(T-Cote) 031: 미국 뉴욕주 11975 웨인스코트 소재의 선스마트에 의해 T-코트 031의 상표명으로 판매되는 티타늄 디옥사이드 및 디메티콘;

실시예 14

실시예 2에서 기술한 생성물 2%를 함유하는 O/W 광범위 스펙트럼의 태양광 차단 로션의 제조

성분 (% w/w)	성분	화합물의 명칭/INCI 명칭
A 부분		
2.0	파솔 MCX	옥틸 메톡시신나메이트
2.0	실시예 2의 생성물	
3.0	파솔 1798	4-t-부틸-4'-메톡시-디벤조일 메탄
12.0	세티올 LC	코코-카프릴레이트/카프레이트
4.0	데몰 185	이소스테아릴 네오펜타노에이트
0.25	디에틸렌글리콜 모노스테아레이트	PEG-2-스테아레이트
1.0	세틸알콜	세틸알콜
0.25	MPOB/PPOB	메틸-프로필파라벤
0.1	EDTA BD	EDTA-나트륨 염
1.0	암파솔 디아	디에탄올아민 세틸포스페이트
B 부분		
20.0	퍼볼렌 TR-1(+%)	아크릴레이트 C10-C30 알킬아크릴레이트
48.6	탈이온수	탈이온수
5.0	프로필렌글리콜	1,2-프로판디올
0.8	KOH(10%)	수산화칼륨

A 부분을 반응기에서 85°C까지 가열하였다. B 부분을 10분 동안 천천히 첨가한 후, KOH를 첨가한 후, 냉각하고, 유화액을 탈기시켰다.

실시예 15

실시예 8에서 기술한 생성물 4%를 함유한 O/W 음이온성 광범위 스펙트럼의 태양광 차단 로션의 제조

% (w/w)	성분	화합물의 명칭/INCI 명칭
A 부분		
3.0	파솔 MCX	옥틸 메톡시신나메이트
4.0	실시예 8의 생성물	
3.0	파솔 5000	4-메틸벤질리덴 캄포
4.0	파솔 1789	4-t-부틸-4'-메톡시-디벤조일-메탄
2.0	클리세릴 모노스테아레이트	글리세릴 스테아레이트
2.0	세틸 알콜 엑스트라	세틸 알콜
2.0	가넥스 V-220	PVP/에이코센 공중합체
4.0	세라필 375	이소스테아릴 네오펜타노에이트
4.0	세라필 847	옥틸도데실 스테아로일 스테아레이트
2.0	암피솔 K	칼륨 세틸포스페이트
0.1	에디타 BD	이나트륨 EDTA
0.6	페노닙	페녹시에탄올 및 메틸-, 에틸-, 프로필- 및 부틸-파라벤
B 부분		
11.2	탈이온수	탈이온수
50.0	카보풀 934 1% 용액	카르보머
5.0	프로필렌글리콜	1,2-프로판디올
0.2	니파진 M	메틸파라벤
3.0	KOA(10%)	수산화칼륨
적당량	향료 오일	향료

A 부분을 반응기에서 85°C까지 가열하였다. 균일한 B 부분을 첨가한 후, 예비가열된 KOH(75°C)를 첨가하고, 냉각시킨 후 유화액을 탈기시켰다.

실시예 16

피부 투과량이 낮고 실시예 9에서 기술한 생성물 4%를 함유하는 안료를 함유하는 O/W 광범위 스펙트럼의 태양 광 차단 크림의 제조

% (w/w)	성분	화합물의 명칭/INCI 명칭
A 부분		
8.0	유럽 특허 공개공보 제 0709080 A1호에 기재되어 있는 폴리실록산 A	폴리실록산 분지된 벤즈알말로네이트 UV-B 태양 광선 차단 크림
4.0	실시예 9의 생성물	
6.0	T-코트 031	티타늄 디옥사이드 및 디메티콘
10.0	에스톨 GTEH 3609	트리옥타노인
1.0	세틸 알콜	세틸 알콜
4.0	에스톨 GMM 3650	글리세릴 미리스테이트
0.05	부틸화된 하이드록시톨루엔	BHT
0.1	에디타 BD	이나트륨 EDTA
0.6	페노닙	페녹시에탄올 및 메틸파라벤 및 에틸파라벤 및 프로필파라벤 및 부틸파라벤
2.0	암피솔 K	칼륨 세틸 포스페이트
B 부분		
50.8	탈이온수	탈이온수
10.0	카보풀 980 1% 용액	카르보머 980
3.0	글리세린	글리세린
C 부분		
0.5	KOH 10% 용액	수산화 나트륨
D 부분		
적당량	향료 오일	향료

방법

교반하면서 A 부분의 성분을 85°C로 가열하였다. 8000 t/분으로 터빈으로 30초 동안 혼합한 후, B 부분 및 C 부분의 성분을 균일한 혼합물에 첨가하였다. 교반하면서 혼합물을 75°C로 가열하였다. 40°C로 냉각시킨 후, D 부분의 성분을 첨가하였다. 손실된 물을 보충하고, 혼합물을 교반하면서 실온으로 냉각한 후, 8000t/분으로 터빈으로 30초 동안 혼합하였다.

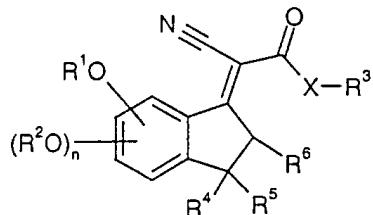
발명의 효과

본 발명에 따라 우수한 광 차단 효과를 나타내면서 피부 침투에 의한 문제점이 해결된 화합물 및 조성물을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위**청구항 1.**

하기 화학식 1의 화합물:

화학식 1



상기 식에서,

X는 O 또는 NH를 나타내고,

R¹은 C₁-C₂₀ 알킬, 1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C₂-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 알케닐, C₃-C₂₀ 알키닐 또는 YS기를 나타내고;

R²는 C₁-C₂₀ 알킬, 1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C₂-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 알케닐, C₃-C₂₀ 알키닐 또는 YS기를 나타내거나, 또는 R¹ 및 R²가 인접한 C-원자에서 결합하여 디옥소메틸렌 고리를 형성할 수 있고;

R³은 C₁-C₂₀ 알킬, 1개 이상의 메틸렌기가 산소로 대체된 C₂-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 알케닐, C₃-C₂₀ 알키닐 또는 YS기를 나타내고;

R⁴, R⁵, R⁶은 각각 독립적으로 H 또는 C₁-C₂₀ 알킬을 나타내고;

n은 0, 1 또는 2를 나타내고,

Y는 1개 또는 2개의 산소 원자가 삽입될 수 있는 C₃-C₁₂ 이가 알킬렌 또는 알케닐렌 쇄를 나타내고,

S는 실란-, 올리고실록산- 또는 폴리실록산-잔기를 나타내고,

단, R¹, R² 및 R³중 하나 이상은 YS를 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

Y가 3-프로필렌, 2-프로필렌, 2-메틸-3-프로필렌, 3-부틸렌, 4-부틸렌, 4-펜틸렌, 5-펜틸렌, 6-헥실렌, 2-프로펜-2-일렌, 2-프로펜-3-일렌, 3-부텐-3-일렌, 3-부텐-4-일렌, 4-펜텐-4-일렌, 4-펜텐-5-일렌, (3-메틸)-펜타-2,4-디엔-4 또는 5-일렌, 11-도데센-11-일렌, 2-에틸옥시-에트-2-일렌, 4-부틸옥시-에트-2-일렌 또는 3,6-디옥사-8-옥틸렌을 나타내는 화합물.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

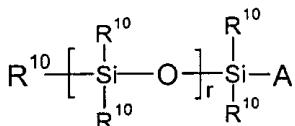
S가 트리메틸실란, 트리에틸실란, 트리프로필실란, 트리이소프로필실란, 디메틸-3급-부틸실란, 디메틸텍실실란, 트리페닐실란 또는 디메틸페닐실란을 나타내는 화합물.

청구항 4.

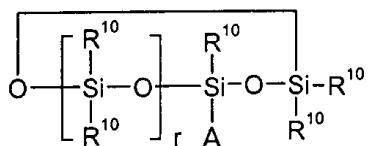
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

S가 일반식 $-SiR^{10}_m(OSiR^{10}_3)_n$ 의 기(이때, $m \geq 0, 1$ 또는 2 이고, $n \geq 1, 2$ 또는 3 이고, $m+n \leq 3$ 이다), 또는 화학식 2a 또는 화학식 2b의 기를 나타내는 화합물:

화학식 2a



화학식 2b



상기 식에서,

A는 Y에 대한 결합을 나타내고,

R^{10} 은 C_1-C_6 알킬 또는 페닐을 나타내고,

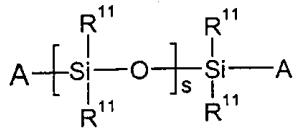
r은 1 내지 9를 나타낸다.

청구항 5.

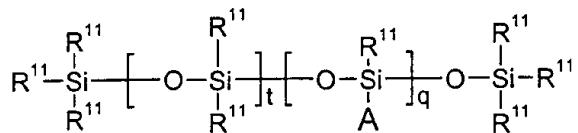
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

S가 하기 화학식 3a 또는 화학식 3b의 폴리실록산기를 나타내는 화합물:

화학식 3a



화학식 3b



상기 식에서,

A는 Y에 대한 결합을 나타내고,

R¹¹은 C₁-C₆ 알킬 또는 페닐을 나타내고,

s는 4 내지 250을 나타내고,

t는 5 내지 250을 나타내고,

q는 1 내지 30을 나타낸다.