

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成25年11月14日(2013.11.14)

【公表番号】特表2013-507509(P2013-507509A)

【公表日】平成25年3月4日(2013.3.4)

【年通号数】公開・登録公報2013-011

【出願番号】特願2012-533636(P2012-533636)

【国際特許分類】

C 0 8 G 77/14 (2006.01)

C 0 7 F 7/18 (2006.01)

A 6 1 K 8/89 (2006.01)

A 6 1 Q 17/04 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 77/14

C 0 7 F 7/18 L

C 0 7 F 7/18 J

A 6 1 K 8/89

A 6 1 Q 17/04

【手続補正書】

【提出日】平成25年9月17日(2013.9.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

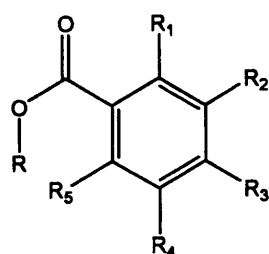
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機ケイ素の進行性光保護ポリマーを調製する方法であって、式(I)のモノマー：

【化1】

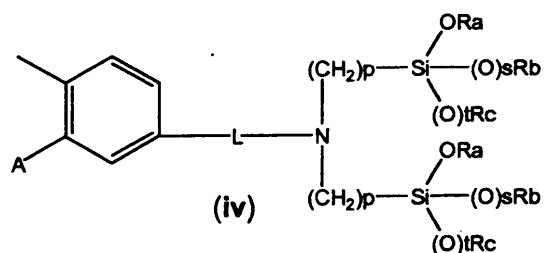
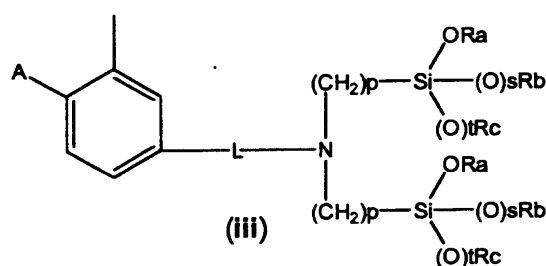
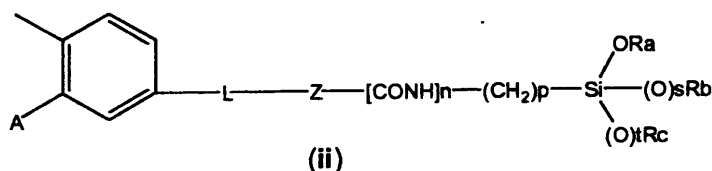
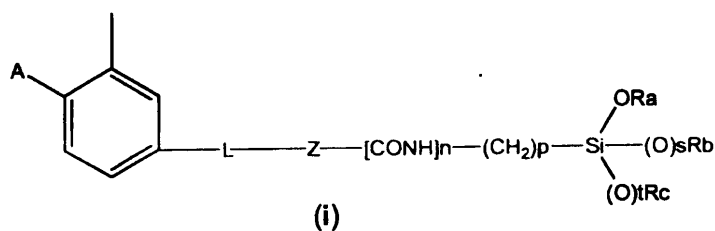


(I)

(式中、

Rは、(i)、(ii)、(iii)、及び(iv)：

## 【化2】



からなる群から選択され；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は、H、直鎖又は分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキル、 $OR_6$ 、 $NHR_7$ 、 $NR_8R_9$ 、 $COOH$ 、 $COOR_{10}$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHR_{11}$ 、 $CONR_{12}R_{13}$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $SO_2NHR_{14}$ 、及び  $SO_2NR_{15}R_{16}$  からなる群から独立に選択され；

$R_6$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；

$R_7$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；

$R_8$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり、かつ、 $R_9$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであるか；あるいは、 $R_8$  と  $R_9$  とは、それらが結合している窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジン又はモルホリン環を形成し；

$R_{10}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；

$R_{11}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；

$R_{12}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり、かつ、 $R_{13}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであるか；あるいは、 $R_{12}$  と  $R_{13}$  とは、それらが結合している窒素原子と一緒にあってピロリジン、ピペリジン又はモルホリン環を形成し；

$R_{14}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；

$R_{15}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり、かつ、 $R_{16}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであるか；あるいは、 $R_{15}$  と  $R_{16}$  とは、それらが結合している窒素原子と一緒にあってピロリジン、ピペリジン又はモルホリン環を形成し；

A は、H、直鎖又は分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキル、 $OR'_1$ 、 $NH_2$ 、 $NHR'_2$  又は  $NR'_3R'_4$  であり；

L は、単結合、 $-CH_2-$  又は  $-CH_2-CH(R_L)-$  であり；

Z は、NH 又は O であり；

$R_a$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、直鎖若しくは分岐 ( $C_2 - C_6$ ) アルケニル、( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキル又はフェニルであり；

$R_b$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、直鎖若しくは分岐 ( $C_2 - C_6$ ) アルケニル、( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキル又はフェニルであり；

$R_c$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、直鎖若しくは分岐 ( $C_2 - C_6$ ) アルケニル、( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキル又はフェニルであり；

$R'_1$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；

$R'_2$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；

$R'_3$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり、かつ、 $R'_4$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであるか；あるいは、 $R'_3$  と  $R'_4$  とは、それらが結合している窒素原子と一緒にあってピロリジン、ピペリジン又はモルホリン環を形成し；

$R_L$  は、H、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；

n は、0 及び 1 から選択される整数であり；

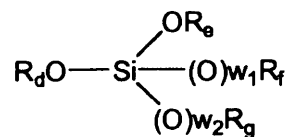
p は、2、3 及び 4 から選択される整数であり；

s は、0 及び 1 から選択される整数であり；

t は、0 及び 1 から選択される整数である）

と式 (IV) の化合物：

【化 3】



(IV)

(式中、

$R_d$  は、直鎖又は分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキルであり；

$R_e$ 、 $R_f$  及び  $R_g$  は、独立に、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、直鎖若しくは分岐 ( $C_2 - C_6$ ) アルケニル、( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキル又はフェニルであり、 $w_1$  及び  $w_2$  は、独立に 0 又は 1 である)

とのアルカノール/水混合物 (アルカノールは、1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルカノールである) 中の反応を含んでなる、方法。

## 【請求項 2】

アンモニア、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、モノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、及びトリアルカノールアミンからなる群から選択される窒素含有塩基性化合物の存在によりさらに特徴づけられ、ここで、アルキル基及びアルカノール基は両方とも 1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

アルカノール / 水混合物が、エタノール / 水混合物である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項において定義された方法により得ることができる、ミクロ又はナノ粒子の形態を示す、有機ケイ素の進行性光保護ポリマー。

## 【請求項 5】

ヒト又は動物の生体を UV 照射から保護することに用いるための化粧又は皮膚科用組成物であって、請求項 4 において定義された有機ケイ素の進行性光保護ポリマーを含んでなる化粧又は皮膚科用組成物。

## 【請求項 6】

UV 吸収剤の光化学的前駆体としての、請求項 4 において定義された光保護ポリマーの使用。

## 【請求項 7】

太陽への曝露時間及び太陽の照射の程度に応じた進行性の UV 保護に用いるための、ヒト又は動物の生体に適用するための化粧又は皮膚科用組成物であって、請求項 4 において定義された光保護ポリマーを含んでなる化粧又は皮膚科用組成物。

## 【請求項 8】

請求項 4 において定義された有機ケイ素の進行性光保護ポリマー又はそれらの混合物を含んでなる、化粧又は皮膚科用組成物。

## 【請求項 9】

保護能力の増強された日焼け止め化合物にその場で光化学的に変換され易い、有効量の有機ケイ素ポリマー又はそれらの混合物を含んでなる、請求項 8 に記載の化粧又は皮膚科用組成物。

## 【請求項 10】

ポリマー含有率の範囲が、組成物の合計重量に基づいて重量で 0.01% ~ 40% である、請求項 8 又は 9 に記載の化粧又は皮膚科用組成物。

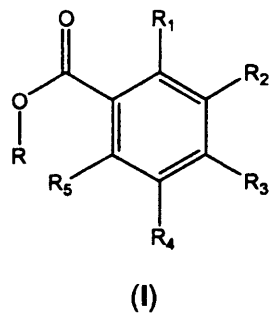
## 【請求項 11】

アポベンゾン、2 - エチルヘキシル - p - メトキシシナメート、オキシベンゾン、オクチルジメチル p - アミノ安息香酸、ジオキシベンゾン、エチル - 4 - [ビス(ヒドロキシプロピル)]アミノベンゾエート、2 - エチルヘキシル - 2 - シアン - 3, 3 - ジフェニルアクリレート、2 - エチルヘキシルサリチレート、グリセリル p - アミノベンゾエート、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルサリチレート、メチルアントラニレート、p - ジメチルアミノ安息香酸、2 - エチルヘキシル p - ジメチルアミノベンゾエート、2 - フェニルベンズイミダゾール - 5 - スルホン酸、2 - p - ジメチルアミノフェニル - 5 - スルホニウムベンゾオキサゾン酸、スルイソベンゾン、ヘキシル 2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンゾイル)ベンゾエート、2 - (4 - メチルベンジリデン) - カンファー、及び 4 - イソプロピルジベンゾイルメタンから選択される日焼け止め化合物をさらに含んでなる、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の化粧又は皮膚科用組成物。

## 【請求項 12】

式 (I) のモノマー：

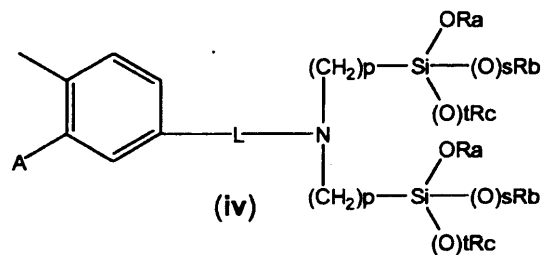
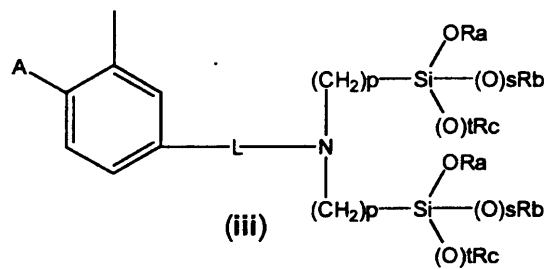
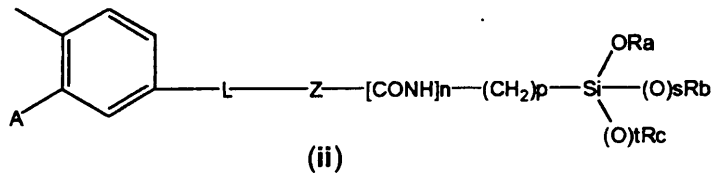
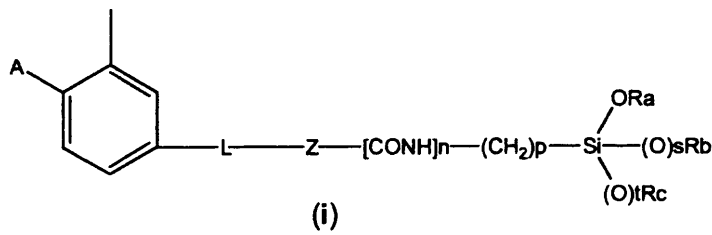
## 【化4】



(式中：

Rは、(i)、(ii)、(iii)、及び(iv)：

## 【化5】



からなる群から選択され；

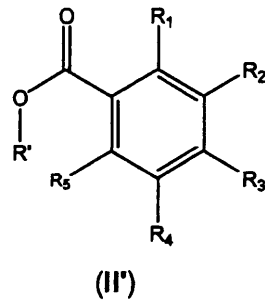
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、H、直鎖又は分岐(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)シクロアルキル、OR<sub>6</sub>、NH<sub>2</sub>、NHR<sub>7</sub>、NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>、COOH、COOR<sub>10</sub>、CONH<sub>2</sub>、CONHR<sub>11</sub>、CONR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NHR

- $R_{14}$ 、及び  $SO_2NR_{15}R_{16}$  からなる群から独立に選択され；  
 $R_6$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；  
 $R_7$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；  
 $R_8$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルで、かつ、 $R_9$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであるか；あるいは、 $R_8$  と  $R_9$  とは、それらが結合している窒素原子と一緒にあってピロリジン、ピペリジン又はモルホリン環を形成し；  
 $R_{10}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；  
 $R_{11}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；  
 $R_{12}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルで、かつ、 $R_{13}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであるか；あるいは、 $R_{12}$  と  $R_{13}$  とは、それらが結合している窒素原子と一緒にあってピロリジン、ピペリジン又はモルホリン環を形成し；  
 $R_{14}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；  
 $R_{15}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルで、かつ、 $R_{16}$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであるか；あるいは、 $R_{15}$  と  $R_{16}$  とは、それらが結合している窒素原子と一緒にあってピロリジン、ピペリジン又はモルホリン環を形成し；  
 $A$  は、 $H$ 、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキル、 $OR'_1$ 、 $NH_2$ 、 $NHR'_2$  又は  $NR'_3R'_4$  であり；  
 $L$  は、単結合、 $-CH_2-$  又は  $-CH_2-CH(R_L)-$  であり；  
 $Z$  は、 $NH$  又は  $O$  であり；  
 $R_a$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、直鎖若しくは分岐 ( $C_2 - C_6$ ) アルケニル、( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキル又はフェニルであり；  
 $R_b$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、直鎖若しくは分岐 ( $C_2 - C_6$ ) アルケニル、( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキル又はフェニルであり；  
 $R_c$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル、直鎖若しくは分岐 ( $C_2 - C_6$ ) アルケニル、( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキル又はフェニルであり；  
 $R'_1$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；  
 $R'_2$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；  
 $R'_3$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルで、かつ、 $R'_4$  は、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであるか；あるいは、 $R'_3$  と  $R'_4$  とは、それらが結合している窒素原子と一緒にあってピロリジン、ピペリジン又はモルホリン環を形成し；  
 $R_L$  は、 $H$ 、直鎖若しくは分岐 ( $C_1 - C_6$ ) アルキル又は ( $C_3 - C_6$ ) シクロアルキルであり；  
 $n$  は、0 及び 1 から選択される整数であり；  
 $p$  は、2、3 及び 4 から選択される整数であり；  
 $s$  は、0 及び 1 から選択される整数であり；  
 $t$  は、0 及び 1 から選択される整数であり；  
ただし、 $R$  が (i) である場合は、 $A$ 、 $L$ 、 $Z$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $s$ 、 $t$ 、及び  $R_1 \sim R_5$  が同時にそれぞれ  $H$ 、単結合、 $O$ 、 $O$ 、 $3$ 、 $1$ 、 $1$ 、及び全て  $H$  であることができない)  
若しくはそれらの鏡像異性体型、又は化粧品的に若しくは皮膚科学的に許容される塩。

## 【請求項 13】

R が基 (i) 又は (ii) である、請求項 12 において定義されるモノマーを調製する方法であって、式 (II') の化合物：

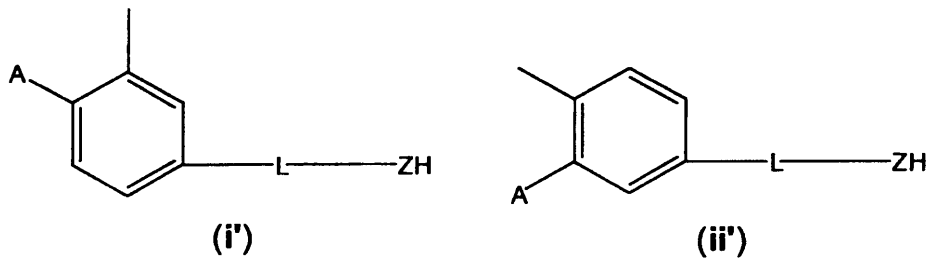
## 【化 6】



(式中、

R' は、(i') 又は (ii') ) :

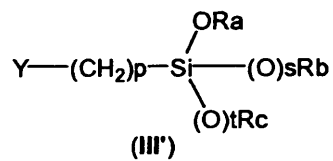
## 【化 7】



であり、

R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub>、A、L 及び Z は、請求項 12 において定義された通りである) と式 (III')

## 【化 8】



(式中、

Y は、Cl、Br、I、及び O=C=N からなる群から選択され、

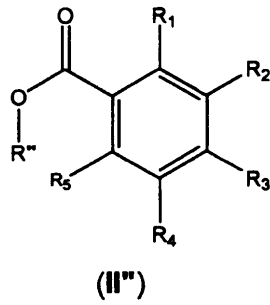
p、s、t、Ra、Rb、及び Rc は、請求項 12 において定義された通りである)

との反応を含んでなり、(II') と (III') とのモル比は 1 : 1 ~ 1 : 2 の範囲内である、方法。

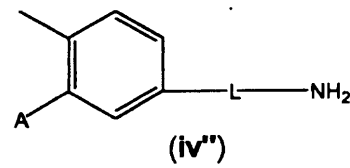
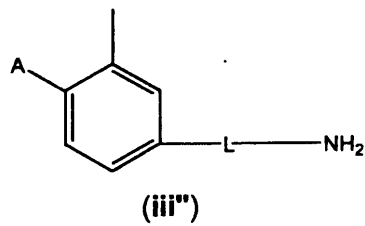
## 【請求項 14】

R が基 (iii) 又は (iv) である、請求項 12 において定義されるモノマーを調製する方法であって、式 (II'') の化合物：

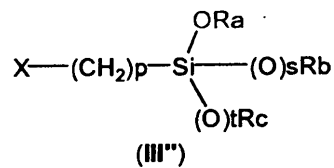
【化 9】



(式中、  
R'' は、基 (iii'') 又は (iv'') :  
【化 10】



であり、  
R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub>、A、及び L は、請求項 1 2 において定義された通りである ) と式 ( I I I '' )  
の化合物 :  
【化 1 1】



(式中、  
X は、Cl、Br、及び I からなる群から選択され ;  
p、s、t、Ra、Rb 及び Rc は、請求項 1 2 において定義された通りである )  
との反応を含んでなり、( I I '' ) と ( I I I '' ) とのモル比は 1 : 4 である、方法。