



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.

A61K 8/35 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2007-0008655

(43) 공개일자

2007년01월17일

(21) 출원번호 10-2006-7022131

(22) 출원일자 2006년10월25일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년10월25일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/051865

(87) 국제공개번호

WO 2005/107692

국제출원일자 2005년04월26일

국제공개일자

2005년11월17일

(30) 우선권주장 10 2004 021 805.6 2004년05월03일 독일(DE)
10 2004 029 239.6 2004년06월17일 독일(DE)(71) 출원인 짐리즈 게엠베하 운트 캄파니 카게
독일 홀쯔민덴 데-37603, 뮬렌펠트스트라세 1(72) 발명자 코흐 오스카
독일, 괴팅겐 37079, 리싸본스트라쎄 36
온코크, 빌리암
독일, 라인베크 21465, 아르투르-골트-슈미트-베그 12

(74) 대리인 이세진

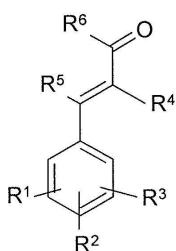
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 신규한 UV 흡수제로서의 벤질리덴-β-디카르보닐 화합물

(57) 요약

피부과용 제형에 특히 메톡시신남에이트 유도체 및/또는 디조일메탄 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 UV 필터와 조합하는 UV 필터로서 하기 화학식 1을 가지되,

[화학식 1]



상기 식에서

R^1-R^3 은 서로 독립적으로 수소, C_1-C_8 -알킬 또는 C_1-C_8 -알콕시이고,

R^4 는 COR , CO_2R , $CONR_2$ 이되, R 은 C_1-C_8 -알킬 또는 C_3-C_8 -사이클로알킬이며,

R^5 는 H 또는 C_1-C_8 -알킬이고,

R^6 은 아릴, 최대 세 개의 C_1-C_8 -알킬- 또는 C_1-C_8 -알콕시 또는 C_3-C_8 -사이클로알킬에 의해 치환된 아릴이며,

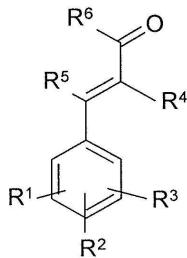
R^4 가 COR 이라면 R^5 가 H라는 것을 전제로 하는 화합물의 용도에 대한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1을 가지되,

[화학식 1]



상기 식에서

R^1-R^3 은 서로 독립적으로 수소, C_1-C_8 -알킬 또는 C_1-C_8 -알콕시이고,

R^4 는 COR , CO_2R , $CONR_2$ 이되, R 은 C_1-C_8 -알킬 또는 C_3-C_8 -사이클로알킬이며,

R^5 는 H 또는 C_1-C_8 -알킬이고,

R^6 은 아릴, 최대 세 개의 C_1-C_8 -알킬- 또는 C_1-C_8 -알콕시 또는 C_3-C_8 -사이클로알킬에 의해 치환된 아릴이며,

R^4 가 COR 이라면 R^5 가 H라는 것을 전제로 하는 화합물의 피부과용 제형에 특히 메톡시신남에이트 유도체 및/또는 디벤조일메탄 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 UV 필터와 조합되는 UV 필터로서의 용도.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

R^1-R^3 이 서로 독립적으로 수소, C_1-C_8 -알킬 또는 C_1-C_8 -알콕시이고,

R^4 는 CO_2R 이 되, R 은 C_1-C_8 -알킬이며,

R^5 는 H 또는 C_1-C_8 -알킬이고,

R^6 은 아릴 또는 최대 세 개의 C_1-C_8 -알킬 또는 C_1-C_8 -알콕시에 의해 치환된 아릴인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

R^1 은 메톡시이고,

R^2 및 R^3 은 H이며,

R^4 는 CO_2R 이 되, R 은 C_2-C_5 -알킬이고,

R_6 은 페닐 또는 최대 세 개의 C_1-C_8 -알킬 또는 C_1-C_8 -알콕시에 의해 치환된 페닐인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 4.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서,

R^1 은 메톡시로서, 치환기 R_4 , R_5 및 R_6 을 갖는 라디칼에 대한 파라 위치에 위치하고,

R^2 및 R^3 은 H이며,

R^4 는 CO_2R 이 되, R 은 C_4-C_5 -알킬이고,

R^5 는 H 또는 C_1-C_8 -알킬이며,

R^6 은 페닐인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 5.

제 1항에 있어서,

R^6 은 C_3-C_8 -사이클로알킬인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 6.

제 5항에 있어서,

R^6 은 사이클로헥실인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 7.

제 5항 또는 제 6항에 있어서,

R^4 는 CO_2R 이 되, R 은 C_1-C_8 -알킬인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 8.

제 5항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서,

R^4 는 CO_2R 이 되, R 은 에틸인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 9.

UV 흡수제로서 적어도 하나 이상의 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 기재된 화학식 1의 화합물을 함유하는 화장용 또는 피부과용 제형.

청구항 10.

제 9항에 있어서,

- 하나 이상의 특히 메톡시신남에이트 유도체 및/또는 디벤조일메탄 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 추가 UV 흡수제 및/또는

- 금속 산화물의 코팅 또는 코팅되지 않은 안료를 추가로 함유하는 화장용 또는 피부과용 제형.

청구항 11.

제 10항에 있어서,

UV 흡수제와 안료는 제형의 자외선 차단 지수가 시너지 효과적으로 증가하도록 협력할 수 있도록 선택되고 서로에 대하여 각각의 양으로 특정되는 것을 특징으로 하는 화장용 또는 피부과용 제형.

청구항 12.

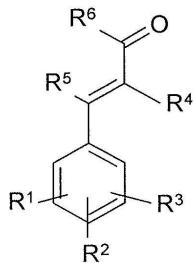
제 10항에 있어서,

UV 흡수제는 제형의 임계 파장 λ_{crit} 가 $>380nm$ 이도록 선택되고 서로에 대하여 각각의 양으로 특정되는 것을 특징으로 하는 화장용 또는 피부과용 제형.

청구항 13.

하기 화학식 1을 가지되,

[화학식 1]



상기 식에서

R¹은 C₁-C₈-알콕시로서, 치환기 R⁴, R⁵ 및 R⁶을 갖는 라디칼에 대한 파라 위치에 위치하고,

R² 및 R³은 수소이며,

R⁴는 CO₂R이되, R은 C₁-C₈-알킬이고,

R⁵는 수소이며,

R⁶은 페닐 또는 사이클로헥실인 화합물.

청구항 14.

제 13항에 있어서,

R⁴는 CO₂R이되, R은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸 또는 이소-아밀이고

R⁶은 페닐인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 15.

제 14항에 있어서.

R⁴는 CO₂R이되, R은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소-부틸 또는 tert-부틸이고,

R⁶은 사이클로헥실인 것을 특징으로 하는 화합물.

명세서

기술분야

본 발명은 선스크린 조성물 및 데이(day) 및 헤어 케어 제품과 같은 화장용 및 피부과용 제형에서 UV 필터(흡수제)로서의 벤질리텐- β -디카르보닐 화합물의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 대응되는 화장용 및 피부과용 제형에 관한 것이다. 아울러, 본 발명은 UV-B 필터로서 도입할 수 있는 신규한 벤질리텐- β -디카르보닐 화합물에 관한 것이다.

배경기술

자외선은 파장에 따라 UV-A (320~400nm) 및 UV-B (280~320nm) 선으로 분류된다. 해로운 작용, 즉 일광 화상(홍반)은 결정적으로 UV-B 선에 의해 유발된다. 또한, 피부에 관한 연구는 UV-A 선도 피부 손상을 유발한다는 것을 보여준다. 이러한 범위의 선은 피부의 초기 노화 내지 피부암을 초래한다.

이러한 발견으로 현대 피부과용 선스크린은 두 영역, 즉 UV-A 및 UV-B를 차단하는 것이 필수적이다. 또한, 이러한 이유로 예를 들면 캄퍼 유도체, 살리실산 유도체, 벤조페논, 신남에이트, 벤즈이미다졸 및 트리아진과 같은 공지된 UV-B 흡수제에 더하여 신규한 UV-A 흡수제가 개발되어 왔다. 4-디메틸에틸-4'-메톡시디벤조일메탄이 대표적인 것 중 하나이다.

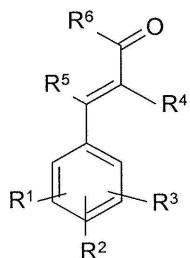
그러나, 단점은 선스크린 조성물에 UV-A와 UV-B 흡수제를 조합하여 도입하게 되면 종종 비양립성이 일어난다는 것이다. 예를 들어 4-디메틸에틸-4'-메톡시디벤조일메탄 및 옥틸 메톡시신남에이트의 조합은 상호작용 때문에 광안정적(photostable)이지 못하다. 이로 인하여 보호 작용이 햇빛에서 급격하게 감소한다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 일차 목적은 그 자체로 광안정일 뿐 아니라 다른 UV 필터와도 광안정성 측면에서 양립할 수 있는 화장용 제형을 형성하는 UV 필터(UV 흡수제), 특히 UV-B 필터를 제공하는 것이다. 본 발명에서는 통상적인 화장용 오일 중에 UV 필터의 용해성이 높은 것이 바람직하다.

본 발명의 일차 목적은 화장용 또는 피부과용 제형에 UV 필터 (바람직하게는 UV-B 필터)로서 하기 화학식 1의 화합물을 이용함으로써 달성된다.

화학식 1



상기 식에서

R¹~R³은 서로 독립적으로 수소, C₁~C₈-알킬 또는 C₁~C₈-알콕시이고,

R⁴는 COR, CO₂R, CONR₂이되, R은 C₁~C₈-알킬 (바람직하게는) 또는 C₃~C₈-사이클로알킬이며,

R⁵는 H 또는 C₁~C₈-알킬이고,

R⁶은 아릴, 최대 세 개의 C₁~C₈-알킬- 또는 C₁~C₈-알콕시 또는 C₃~C₈-사이클로알킬에 의해 치환된 아릴이다.

본 발명에서는 R⁴가 COR이라면 R⁵가 H라는 것을 전제로 한다.

본 발명에서 화합물은 그림 화학식으로 나타내는데; 각각의 경우에 선택된 그림에 의한 설명과 관계없이; 각각의 그림 화학식은 나타낸 화합물의 모든 가능한 형태(configuration)의 이성질체 및 이들의 혼합물을 포함한다; 특히 가능한 E/Z 이성질체 (및 이의 혼합물)가 포함되고, 키랄 중심이 존재하는 경우, 각각의 경우에 R 및 S 거울상 이성질체 (및 이의 혼합물)가 포함된다.

활성을 발휘하는 양으로 (전술된) 하나 이상의 화학식 1에 따른 화합물을 화장용 또는 피부과용 제형의 다른 구성성분들과 혼합하여 화장용 또는 피부과용 제형을 제조하는 방법이 본 발명에 따른 용도에 대응된다.

활성을 발휘하는 양으로 (전술된) 하나 이상의 화학식 1에 따른 화합물을 또 다른 구성성분을 함유한 화장용 또는 피부과용 제형의 형태로 피부 또는 모발에 적용하여 UV 선, 특히 UV-B 선에 대하여 피부 또는 모발을 보호하는 방법이 본 발명에 따른 용도에 대응된다.

본 발명에 따라 이용되는 화학식 1의 화합물은 메톡시신남에이트 유도체 및/또는 디벤조일메탄 유도체를 포함한 그룹으로부터 선택된 UV 필터와 조합하는 것이 특히 적합하다; 그러한 조합은 놀랍게도 상당한 광안정성을 보이는 것으로 증명되었다.

본 발명의 화합물은 DE 10 87 902 A1호에 (매우 광범위한) 일반식의 형태로 개시되어 있지만, 단지 산업용 UV에 대한 보호 작용을 위한 것으로서, 특정한 기술 분야와 특정한 요구사항 측면에서 상당한 차이가 있다. 플라스틱, 필름, 섬유 또는 그와 유사한 것으로 산업용 UV 필터의 도입 (및 고정)은 피부에 적용되어 피부에 침투하여야 하는 화장용 제형(예, O/W 유화액)으로의 도입과는 UV 필터의 화학적 구조에 따라 완전히 다른 것이다.

DE 19755650A1은 광안정적인 UV 필터로서 도입될 수 있는 치환된 알파-메틸-스티렌 유도체를 개시하고 있다. 여기서 개시된 화합물은 항상 알파-메틸기 및 (R^3 및 R^4 로 표기된) 두 개의 동일한 말단기를 포함한다. 본 발명에 따라 도입되는 화합물과는 대조적으로 개시된 화합물은 UV-A 필터이다.

본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 우수한 UV-B 필터이고 매우 특정한 방식으로 (다른 UV 필터와 함께) 광안정적인 혼합물을 형성한다.

화장용 또는 피부과용 제형에 UV 필터로서 사용하기에 특히 바람직한 화학식 1의 화합물은

R^1-R^3 은 서로 독립적으로 수소, C_1-C_8 -알킬 또는 C_1-C_8 -알콕시이고,

R^4 는 CO_2R 이되, R은 C_1-C_8 -알킬이며,

R^5 는 H 또는 C_1-C_8 -알킬이고,

R^6 은 아릴 또는 최대 세 개의 C_1-C_8 -알킬 또는 C_1-C_8 -알콕시에 의해 치환된 아릴이다.

R^4 는 COR 또는 $CONR_2$ 인 화합물과는 대조적으로 상술된 도입하기에 바람직한 화합물은 화장용 오일에 용이하게 용해된다. 이소프로필 미리스테이트, Miglyol-812 또는 Witconol TN과 같은 화장용 오일에서 본 발명에 도입하기에 바람직한 화합물의 용해도는 최종 혼합물 (용액)의 총 중량을 기준으로 10 중량% 보다 높은 반면에 R^4 가 COR 또는 $CONR_2$ 인 화합물의 용해도는 10 중량% 보다 낮은 편이다.

R^1 은 메톡시이고,

R^2 및 R^3 은 H이며,

R^4 는 CO_2R 이되, R은 C_2-C_5 -알킬이고,

R^6 은 페닐 또는 최대 세 개의 C_1-C_8 -알킬- 또는 C_1-C_8 -알콕시에 의해 치환된 페닐인 화학식 1의 화합물의 이용이 특히 바람직하다.

이러한 화합물의 이용이 특히 광안정적인 혼합물을 생산하며, 이는 하기 실시예에 나타난다.

특히 양호한 용해도를 위하여

R^1 은 메톡시로, 이는 치환체 R_4 , R_5 및 R_6 을 갖는 라디칼에 대한 파라 위치에 위치하고,

R^2 및 R^3 은 수소이며,

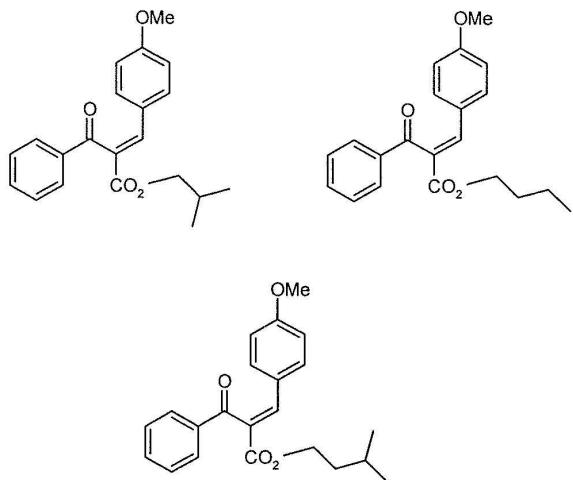
R^4 는 CO_2R 이되, R 은 C_4-C_5 -알킬 (바람직하게는 n-부틸)이고,

R^5 는 H 또는 C_1-C_8 -알킬이며,

R^6 은 페닐인 화합물의 이용이 특히 바람직하다.

R 이 C_1-C_3 -알킬인 다른 동일한 화합물과는 달리 R 이 C_4-C_5 -알킬인 화합물은 (고체가 아니라) 액체이므로, 특히 바람직한 화합물이 도입될 때, 최종 화장용 또는 피부과용 제형에서 결정화될 위험은 없다.

하기 화합물이 UV-B 범위에 대한 UV 필터로서 사용하기에 바람직하다.



R^6 이 C_3-C_8 -사이클로알킬, 바람직하게는 사이클로헥실인 상기 화학식 1의 화합물은 화장용 또는 피부과용 제형에서 UV 필터로서 사용하기에 특히 바람직하다. 이들이 사용되었을 때 특히 광안정적인 제형이 생산된다.

이러한 경우에 바람직하게는 특히 양호한 용해도를 달성하기 위하여 R^4 는 CO_2R 이되, R 은 C_1-C_8 -알킬이고, 바람직하게는 R 이 메틸 또는 에틸이다. R 이 에틸인 경우에 용해도가 특히 우수하다.

본 발명에 따라 이용되는 벤질리덴- β -디카르보닐 화합물은 특히 급성 (일광 화상) 및 만성 (피부의 조기 노화) 피부 손상에 대한 보호를 위하여 화장용 또는 피부과용 제형, 특히, 선스크린 조성물, 페이 케어 제품 및 헤어 케어 제품에 UV 필터 (UV 흡수제)로서 사용될 수 있다.

본 발명에 따라 이용되는 벤질리덴- β -디카르보닐 화합물이 상응하는 제형(조제품)에 개별적으로 또는 혼합물로 도입될 수 있다; 상기 화합물은 다른 물질군의 UV 흡수제와 조합되거나, 그들과 목적한 혼합물에서 서로 조합되어 도입될 수 있다.

본 발명에 따른 화장용 또는 피부과용 제형(조제품)은

- (치환체의 일반적인 또는 바람직한 의미를 갖는) 전술된 하나 이상의 화학식 1의 화합물을 UV 흡수제로서 포함한다.

바람직한 화장용 또는 피부과용 제형은 추가로

- 특히 메톡시신남에이트 유도체 (p-메톡시신남산 에스테르) 및/또는 디벤조일메탄 유도체를 포함한 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 추가 UV 흡수제 및/또는

- 코팅 또는 코팅되지 않은 금속 산화물의 안료를 포함한다.

이러한 측면은 하기, 특히 후술되는 바람직한 실시예에서 구체적으로 설명된다. 본 발명에 따른 화장용 또는 피부과용 제형에 도입되는 UV 흡수제와 안료는 제형의 자외선 차단 지수가 시너지 효과적으로 증가하도록 협력할 수 있도록 선택되고 서로에 대하여 각각의 양으로 특정된다.

도입된 UV 흡수제는 임계 파장 λ_{crit} 가 $>380\text{nm}$ 이도록 선택되고 서로 특정 양으로 조합되어야 한다. 본 발명에서 임계 파장은 $290\text{-}400\text{nm}$ 의 적분값 중에서 스펙트럼의 흡수 커브의 적분값이 90%에 도달한 값에서의 파장이다.

화학식 1의 화합물과 조합될 수 있는 UV 흡수제는 예를 들면 다음과 같다:

■ p-아미노벤조산

■ (25mol) 에톡시화된 p-아미노벤조산 에틸 에스테르

■ p-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실 에스테르

■ (2mol) N-프로폭실화된 p-아미노벤조산 에틸 에스테르

■ p-아미노벤조산 글리세롤 에스테르

■ 살리실산 호모멘틸 에스테르 (호모살레이트)(Neo-Heliopan[®] HMS)

■ 살리실산 2-에틸헥실 에스테르 ((Neo-Heliopan[®] OS)

■ 트리에탄올아민 살리실레이트

■ 4-이소프로필벤질 살리실레이트

■ 안트라닐산 멘틸 에스테르 (Neo Heliopan[®] MA)

■ 디이소프로필신남산 에틸 에스테르

■ p-메톡시신남산 2-에틸헥실 에스테르 (Neo Heliopan[®] AV)

■ 디이소프로필신남산 멘틸 에스테르

■ p-메톡시신남산 이소아밀 에스테르 ((Neo Heliopan[®] E 1000)

- p-메톡시신남산 디에탄올아민 염
- p-메톡시신남산 이소프로필 에스테르
- 2-에틸헥실 2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트 (Neo Heliopan® 303)
- 에틸 2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트
- 2-페닐벤즈이미다졸설폰산 및 염 (Neo Heliopan® Hydro)
- 3-(4'-트리메틸암모늄)-벤질리덴-보르난-2-온 메틸 설페이트
- 테레프탈리덴-디보르난설폰산 및 염 (Mexoryl® SX)
- 4-t-부틸-4'-메톡시-디벤조일메탄(아보벤존)/(Neo Heliopan® 357)
- β -이미다졸-4(5)-아크릴산(우로칸산)
- 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논 (Neo Heliopan® BB)
- 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논-5-설폰산
- 디하이드록시-4-메톡시벤조페논
- 2,4-디하이드록시벤조페논
- 테트라하이드록시벤조페논
- 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논
- 2-하이드록시-4-n-옥톡시벤조페논
- 2-하이드록시-4-메톡시-4'-메틸벤조페논
- 3-(4'-설포)벤질리덴-보르난-2-온 및 염
- 3-(4'-메틸벤질리덴)-d,l-캄페 (Neo Heliopan® MBC)
- 3-벤질리덴-d,l-캄페
- 4-이소프로필디벤조일메탄
- 2,4,6-트리아닐리노-(p-카르보-2'-에틸헥실-1'-옥시)-1,3,5-트리아진
- 폐닐렌-비스-벤즈이미다질-테트라설폰산 디소듐 염 (Neo Heliopan® AP)
- 2,2'-(1,4-페닐렌)-비스-(1H-벤즈이미다졸-4,6-디설폰산), 모노소듐 염
- N-[(2 및 4)-[2-(옥소보른-3-일리덴)메틸]벤질]-아크릴아미드 중합체

- 폐놀, -(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-(2-메틸-3(1,3,3,3-테트라메틸-1-(트리메틸실릴)-옥시)-디실록시아닐)-프로필), (Mexoryl[®] XL)
- 4,4'-(6-[4(1,1-디메틸)-아미노카르보닐]-페닐아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일)디이미노]-비스-(벤조산-2-에틸헥실 에스테르) (Uvasorb[®] HEB)
- 2,2'-메틸렌-비스-(6-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀), (Tinosorb[®] M)
- 2,4-비스-[4-(2-에틸헥실옥시)-2-하이드록시페닐]-1,3,5-트리아진
- 벤질리덴말로네이트-폴리실록산 (Parsol[®] SLX)
- 글리세릴 에틸헥사노에이트 디메톡시신남에이트
- 디소듐 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시-5,5'-디설포-벤조페논
- 디프로필렌 글리콜 살리실레이트
- 소듐 하이드록시메톡시벤조페논 설포네이트
- 4,4',4-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일트리이미노)-트리스-벤조산 트리스(2-에틸헥실 에스테르) (Uvinul[®] T150)
- 2,4-비스-[{(4-(2-에틸-헥실옥시)-2-하이드록시)-페닐]-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진 소듐 염
- 2,4-비스-[{(4-(3-설포나토)-2-하이드록시-프로필옥시)-2-하이드록시}-페닐]-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진
- 2,4-비스-[{(3-(2-프로필옥시)-2-하이드록시-프로필옥시)-2-하이드록시}-페닐]-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진
- 2,4-비스-[{4-(2-에틸-헥실옥시)-2-하이드록시}-페닐]-6-[4-(2-메톡시에틸-카르보닐)-페닐아미노]-1,3,5-트리아진
- 2,4-비스-[{4-(3-(2-프로필옥시)-2-하이드록시-프로필옥시)-2-하이드록시}-페닐]-6-[4-(2-에틸카르복시닐)-페닐아미노]-1,3,5-트리아진
- 2,4-비스-[{4-(2-에틸-헥실옥시)-2-하이드록시}-페닐]-6-(1-메틸-파롤-2-일)-1,3,5-트리아진
- 2,4-비스-[{4-트리스-(트리메틸실록시-실릴프로필옥시)-2-하이드록시}-페닐]-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진
- 2,4-비스-[{4-(2"-메틸프로필렌옥시)-2-하이드록시}-페닐]-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진
- 2,4-비스-[{4-(1',1',1',3'5',5',5'-헵타메틸실록시-2"-메틸-프로필옥시)-2-하이드록시}-페닐]-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진
- 2-(4-디에틸아미노-2-하이드록시벤조일)-벤조산 헥실 에스테르 (Uvinul[®] A Plus)
- DE 100 55 940 (= WO 02/38537)에 따른 인달리덴 화합물

본 발명에서 조합하기에 특히 적합한 UV 흡수제는

- p-아미노벤조산
- 3-(4'-트리에틸암모늄)-벤질리덴-보르난-2-온 메틸 에스테르
- 살리실산 호모멘틸 에스테르 (Neo-Heliopan® HMS)
- 2-하이드록시-4-메톡시-벤조페논 (Neo Heliopan® BB)
- 2-페닐벤즈이미다졸설폰산 (Neo Heliopan® Hydro)
- 테레프탈리덴-디보르난설폰산 및 염 (Mexoryl® SX)
- 4-tert-부틸-4'메톡시디벤조일메탄 (Neo Heliopan® 357)
- 3-(4'-설포)벤질리덴-보르난-2-온 및 염
- 2-에틸헥실 2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트 (Neo Heliopan® 303)
- N-[(2 및 4)-[2-옥소보른-3-일리덴]메틸]벤질]-아크릴아미드 중합체
- p-메톡시신남산 2-에틸헥실 에스테르 (Neo Heliopan® AV)
- (25mol) 에톡시화된 p-아미노벤조산 에틸 에스테르
- p-메톡시신남산 이소아밀 에스테르 (Neo Heliopan® E 1000)
- 2,4,6-트리아닐리노-(p-카르보-2'-에틸헥실-1'-옥시)-1,3,5-트리아진 (Uvinal® T150)
- 폐놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-(2-메틸-3(1,3,3,3-테트라메틸-1-(트리메틸실릴)-옥시)-디실록시아닐)-프로필, (Mexoryl® XL)
- 4,4'-[(6-[4-(1,1-디메틸)-아미노카르보닐]-페닐아미노]-1,3,5-트리아진-2,4-디일)-디이미노]-비스-(벤조산 2-에틸헥실 에스테르) (UvasorbHEB)
- 3-(4'-메틸벤질리덴)-d,l-캄퍼 (Neo Helipan® MBC)
- 3-벤질리덴캄퍼
- 살리실산 2-에틸헥실 에스테르 (Neo Helipan® OS)
- 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실 에스테르 (Padimate O)
- 하이드록시-4-메톡시-벤조페논-5-설폰산 및 Na 염
- 2,2'-메틸렌-비스-(6-(2H-벤즈트리아졸-2-일)-4-1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페놀, (Tinosorb® M)
- 폐닐렌-비스-벤즈이미다질-테트라설폰산 디소듐 염 (Neo Heliopan® AP)

■ 2,4-비스-[{(4-(2-에틸-헥실옥시)-2-하이드록시)-페닐]-6-(4-메톡시페닐)-

1,3,5-트리아진 (Tinosorb® S)

■ 벤질리덴말로네이트-폴리실록산 (Parsol® SLX)

■ 멘틸 안트라닐레이트 (Neo Heliopan® MA)

■ 2-(4-디에틸아미노-2-하이드록시벤조일)-벤조산 헥실 에스테르 (Uvinul® A

Plus)

■ DE 100 55 940 (=WO 02/38537)에 따른 인달리덴 화합물

본 발명에 따른 제형에 중합체-결합된 또는 중합체성의 UV 흡수제, 특히 WO-A-92/20690에 개시된 것과 같은 것을 이용하는 것이 이롭다. UV에 대한 보호 작용을 갖는 선스크린 및 데이 케어 제품에는 본 발명에 따라 이용되는 벤질리덴-β-디카르보닐 화합물과 예를 들면 이산화 티타늄, 산화 아연 및 산화 철 또는 Tinosorb® M과 같은 미세하게 분할된 무기 및 유기 안료의 조합이 마찬가지로 가능하다.

전술된 본 발명에 따라 화학식 1의 벤질리덴-β-디카르보닐 화합물과 조합되어 도입될 수 있는 UV 필터는 물론 이에 한정하는 것이 아니다.

최종 화장용 또는 피부과용 제형에 (모노- 또는 폴리-) 설폰화된 수용성 UV 필터 물질, 예를 들면 페닐렌-비스-벤즈이미다질-테트라설폰산 디소듐 염 및 이의 염 및/또는 이의 대응되는 디설폰산 및 이의 염 및/또는 2-페닐벤즈이미다졸-5-설폰산 및 이의 염 및/또는 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논-5-설폰산 및 이의 염 및/또는 4-(2-옥소-3-보른일리-데메틸)-벤젠설폰산 및 이의 염 및/또는 2-메틸-5-(2-옥소-3-보른일리덴-메틸)-벤젠설폰산 및 이의 염 및/또는 벤젠-1,4-디-(2-옥소-3-보른일리덴메틸)-10-설폰산 및 이의 염이 존재하는 것을 목적으로 한다면, 이들의 총 양은 제형의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 6.0 중량%의 범위 내에서 선택한다.

최종 화장용 또는 피부과용 제형에 (화학식 1의 화합물을 포함한) 지용성 UV 필터 물질, 예를 들면 4,4',4''-(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리일트리이미노)-트리스-벤조산-트리스-(2-에틸헥실 에스테르) 및/또는 4-tert-부틸-4'-메톡시-디벤조일메탄 및/또는 4-메틸벤질리덴캄퍼 및/또는 옥틸디메틸-p-아미노벤조산 및/또는 Mexoryl® XL 및/또는 Uvasorb® HEB 및/또는 Tinosorb® S 및/또는 벤조페논-3 및/또는 Parsol® SLX 및/또는 Neo Heliopan® MA이 존재하는 것을 목적으로 한다면, 이들의 총 양은 제형의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 6.0 중량%의 범위 내에서 선택한다.

최종 화장용 또는 피부과용 제형에 2-에틸헥실-p-메톡시-신남에이트 및/또는 p-메톡시신남산 이소아밀 에스테르가 존재하는 것을 목적으로 한다면, 이들의 총 양은 제형의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 15.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 7.5 중량%의 범위 내에서 선택한다.

최종 화장용 또는 피부과용 제형에 에틸헥실-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트가 존재하는 것을 목적으로 한다면, 이의 총 양은 제형의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 15.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10.0 중량%의 범위 내에서 선택된다.

최종 화장용 또는 피부과용 제형에 하나 이상의 살리실산 유도체의 총 양은 많은 경우에 제형의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 15.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10.0 중량%의 범위 내에서 선택한다. 에틸헥실 살리실레이트가 선택된다면, 이의 총 양은 0.1 내지 5.0 중량%의 범위로부터 선택하는 것이 이롭다. 호모멘틸 살리실레이트가 선택된다면, 이의 총 양은 0.1 내지 10.0 중량%의 범위로부터 선택하는 것이 이롭다.

특히 바람직한 (a) p-메톡시신남산 에스테르 (메톡시신남에이트) 및/또는 디벤조일메탄 유도체 및 (b) 화학식 1의 화합물의 조합은 광안정적인 방식으로 예를 들면 4-tert-부틸-4'-메톡시디벤조일메탄을 0.1 내지 5 중량%로, 바람직하게는 1

내지 3 중량%로, p-메톡시신남산 에틸헥실 또는 이소아밀 에스테르를 0.1 내지 10 중량%로, 바람직하게는 1 내지 7.5 중량%로, 본 발명에 따라 도입되는 화학식 1의 화합물을 적어도 0.2 중량%로, 바람직하게는 1 내지 6 중량%로 도입함으로써 제형화될 수 있다.

비율의 범위로 보면, 1부의 디벤조일메탄 유도체, 2.5-3.5 부의 p-메톡시신남산 에스테르 및 1.5-2.5 부의 본 발명에 따라 도입되는 벤질리덴-β-디카르보닐 화합물이 바람직하게 설정된 것이다. 1부의 디벤조일메탄 유도체, 3부의 p-메톡시신남산 에스테르 및 2부의 본 발명에 따라 도입되는 벤질리덴-β-디카르보닐 화합물의 조합이 특히 바람직하다.

상기 세 가지 성분의 조합에 예를 들면 메틸벤질리덴캄퍼, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트, 옥틸트리아존, Uvasorb[®] HEB, Tinosorb[®] S, Tinosorb[®] M, 에틸헥실 살리실레이트, 호모멘틸 살리실레이트 및 페닐렌벤즈이미다졸설폰산 또는 페닐렌-비스-벤즈이미다졸테트라설폰산 디소듐 염, Mexoryl[®] SX, Mexoryl[®] XL, Parsol[®] SLX, Uvinul[®] A Plus 또는 DE 100 55 940에 따른 인달리덴 화합물과 같은 하나 이상의 매우 광안정적인 UV 흡수제를 첨가하는 것이 이롭다.

화장용 또는 피부과용 제형에 화학식 1의 벤질리덴-β-디카르보닐 화합물을 다른 UV 필터와 조합하여 사용함으로써 자외선 차단 지수(sun protection factor)에서의 시너지 효과적인 증가가 달성된다. 자외선 차단 지수에서의 시너지 효과적인 증가의 예시는 화학식 1의 화합물과 에틸헥실 메톡시신남에이트 또는 옥토크릴렌을 모두 포함하거나, 화학식 1의 화합물과 에틸헥실 메톡시신남에이트 및 2-페닐벤즈이미다졸설폰산, 또는 에틸헥실 메톡시신남에이트 및 메틸벤질리덴캄퍼, 또는 에틸헥실 메톡시신남에이트 및 4-t-부틸-4'-메톡시-디벤조일메탄, 또는 Neo Heliopan[®] AP 및 에틸헥실 메톡시신남에이트의 조합, 또는 화학식 1의 화합물, 메틸벤질리덴캄퍼 및 산화아연의 조합을 포함한 화장용 또는 피부과용 유화액이다. 화학식 1의 화합물과 디벤조일메탄, 메틸벤질리덴캄퍼, 2-페닐벤즈이미다졸설폰산, Neo Heliopan[®] AP, Mexoryl[®] SX, Mexoryl[®] XL, Parsol[®] SLX, Tinosorb[®] S, Tinosorb[®] M, Uvinul[®] T150, Uvasorb[®] HEB, Uvinul[®] A Plus 또는 DE 100 55 940호에 따른 인달리덴 화합물, 마이크로안료, 산화아연 및 이산화티타늄의 조합이 마찬가지로 자외선 차단 지수에서 시너지 효과적인 증가를 보인다. 전술된 UV 필터의 조합은 단지 예시로서 제공된 것이다. 시너지 효과는 다른 UV 필터와의 조합으로도 일어난다. 따라서, 이미 앞서 언급된 특히 적합한 모든 UV 흡수제 (UV 필터) 및 하기 간행물에서 승인된 모든 UV 필터가 단독으로 또는 다른 필터와 조합된 형태로 화학식 1의 화합물과 조합되어 도입될 수 있다.

미국: 식품의약국(FDA). 시판되는 사람용 선스크린 의약품에 대한 모노그래프로서의 간행물.

유럽: 화장용제의 기술적 발전에 대한 가입국들의 법적 규정에 대한 접근을 위한 의회 지침 76/768 EEC. 유럽연합의 관보로서의 간행물.

일본: 후생성(MHW)의 화장품 지침에 대한 간행물.

독일: 식품 및 기호품에 관한 법(LMBG)에 따른 화장용제에 대한 규정에 관한 간행물.

호주: 의약품 관리국(TGA)에 의한 등록부 및 호주 의약품 등록청(ARTG)에 의한 간행물.

자외선 차단 지수에서의 시너지 효과적인 증가는 전술된 조합에 의해 달성된다.

화학식 1의 화합물과 UV-A 흡수제의 조합이 최적의 광대역(broad-band) 보호 작용 (290-400nm)을 발생시킨다. 화학식 1의 화합물과 Neo Heliopan[®] AP (UV-AII 흡수제) 및 DE 100 55 940 (UV-AI 흡수제)에 따른 인달리덴 화합물의 조합이 특히 이러한 광범위한 UV에 대한 보호 작용을 발휘한다. 화학식 1의 화합물과 조합하는데 있어서, 그것만으로 또는 화학식 1의 화합물 및 Neo Heliopan[®] AP 및/또는 DE 100 55 940에 따른 인달리덴 화합물과 조합하는데 바람직한 UV-A 필터는 Mexoryl[®] SX, Mexoryl[®] XL, Tinosorb[®] M, Tinosorb[®] S, 벤조페논-3, 벤조페논-4, Neo Heliopan[®] 357, Neo Heliopan[®] MA 및 Uvinul[®] A Plus이다.

화학식 1의 화합물과 Neo Heliopan® AP 및 예를 들면 에틸헥실 메톡시신남에이트와 같은 UV-B 필터 또는 UV-B 필터 혼합물 및 예를 들면, 산화 아연, 이산화 티타늄과 같은 코팅 또는 코팅되지 않은 미세하게 분산된 금속 산화물을 조합함으로써 >380nm의 임계 파장 λ_{crit} 으로 UV 광대역 보호 작용이 달성된다(Diffey in Int. J. Cosm. Science 16, 47 (1994) 참조).

본 발명에 따라 이용되는 화학식 1에 따른 벤질리덴-β-디카르보닐 화합물의 일부는 표준 조건(25°C; 1013mbar) 하에서 (결정) 고체이고 상대적으로 긴 보관 시간 후에 재결정화되는 문제점을 방지하기 위하여 화장용 제형에 충분히 용해되어야 한다(앞서 언급된 액상이기 때문에 특히 바람직한 화학식 1의 화합물에 대한 내용 참조). 재결정화를 방지하기 위하여 충분한 양의 오일 성분, 액상의 지용성 UV 흡수제 또는 통상적으로 화장용 제형에 도입되는, 예를 들면 에탄올, 이소프로판올 또는 1-부탄올과 같은 알코올이 도입된다. 하기 오일 성분 및/또는 UV 흡수제를 이용하는 것이 본 발명에 따라 이용되는 화학식 1의 벤질리덴-β-디카르보닐 화합물 결정의 충분한 용해도를 달성하는데 특히 바람직하다.

에틸헥실 메톡시신남에이트, 이소아밀 메톡시신남에이트, 옥토크릴렌, 에틸헥실 살리실레이트, 호모살레이트, 멘틸 안트라닐레이트, 파디메이트 O, 디이소프로필 아디페이트, C₁₂₋₁₅-알킬 벤조에이트 (Witconol TN), 부틸렌 글리콜 디카프릴레이트/디카프레이트 (Miglyol 8810), 코코글리세리드((Myritol 331), 카프릴/카프르 트리글리세리드 (Miglyol 812), 세테아릴 이소-노나노에이트 (Cetiol SN), PVP/헥사데켄 공중합체 (Unimer U151), 아디프산/디에틸렌 글리콜/이소노나노산 공중합체 (Lexorez 100), 프로필렌 글리콜 디카프릴레이/디카프레이트 (Myritol PC), 헥실 라우레이트 (Cetiol A), 디카프릴 에테르 (Cetiol OE), 디에틸헥실 나프탈레이트 (HallbriteTQ), 부틸옥틸 살리실레이트 (HallbriteBHB), 디부틸 아디페이트 (Cetiol B), 트리에틸 시트레이트 (Hydagen CAT), 프로필렌 글리콜 디벤조에이트 (Finsolv PG 22), 트리부틸 시트레이트, 디옥틸 말레이트 (Ceraphyl 45), 디프로필렌 글리콜 디벤조에이트 (Benzoflex 245), 아세틸트리부틸 시트레이트 (Citroflex A-4), 아세틸트리에틸 시트레이트(Citroflex A-2). 본 발명에 따라 도입될 수 있는 오일이 전술된 바에 의해 국한되는 것은 아니다.

화학식 1에 따른 화합물을 함유한 화장용 유화액의 유상에 도입되는 모든 구성성분의 총 양은 바람직하게는 0.5 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 15 중량%의 범위 내이다. 전술된 모든 오일 성분 및 액상의 지용성 UV 필터가 모든 결정성의 지용성 UV 필터를 위한 우수한 용매이다.

UV 흡수제가 의복으로부터 제거되지 않아 얼룩으로 남는다면 상당한 문제이다. 특히, UV-A 흡수제 tert-부틸메톡시디벤조일메탄은 직물에 제거될 수 없는 얼룩을 남기는 것으로 알려져 있다. 본 발명에 따라 이용되는 벤질리덴-β-디카르보닐 화합물은 직물로부터 매우 용이하게 제거될 수 있으므로 그러한 단점을 가지고 있지 않다.

선스크린 제품은 내수성(water-resistant)이어서, 사용자, 특히 어린이가 수영 또는 목욕 중일 때에도 충분한 UV에 대한 보호 작용을 제공하여야 한다. 본 발명에 따라 이용되는 화합물은 일정한 정도로 그러한 조건에 부합된다. 본 발명에 따른 벤질리덴-β-디카르보닐 화합물 3%를 함유한 O/W 유화액의 경우에 세정 후 UV 흡수제의 지속성이 97%로 측정되었고, W/O 유화액의 경우에는 95%이었다. 예를 들면, Neo Heliopan® AP, Mexoryl® SX, 벤조페논-4, Neo Heliopan® Hydro 및/또는 전술된 지용성의 UV 흡수제와 같은 수용성의 모노- 또는 폴리설폰화된 UV 필터를 함유한 선스크린 제품의 내수성은 화학식 1의 화합물과 조합됨으로써 상당히 증가될 수 있다.

또한, 본 발명에서 언급된 UV 흡수제를 예를 들면 EP-A 496 434, EP-A 313 305 및 WO-94/04128에 나열된 것과 같은 칼레이트 성분 또는 폴리아스파르트산 및 에틸렌디아민-테트라메틸-포스폰산 염과 조합하는 것이 상당히 이롭다.

아울러, 본 발명에서는 해로운 UV 선에 대한 보호 작용을 통상적인 UV 필터 또는 본 발명에 따른 UV 필터를 그것만으로 동일한 총 양이 도입되었을 때 달성할 수 있는 보호 범위를 초과하도록 강화하기 위하여 통상적인 UV 흡수제와 조합하여 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물의 이용을 제공한다(시너지 효과).

본 발명에 따른 화장용 또는 피부과용 제형에서 UV 필터 물질 (UV-A, UV-B 및/또는 광대역 필터)의 총 양은 상기 물질이 단독 또는 다른 물질과의 목적한 혼합물이든지 간에 제형의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10.0 중량%, 특히 0.5 내지 5.0 중량%의 범위가 이롭다.

본 발명에 따른 화장용 및 피부과용 제형은 필수적이지는 않지만, 미세하게 분포된 금속 산화물 및/또는 물에 난용성이거나 불용성인 다른 금속 화합물, 특히 티타늄 산화물(1102), 아연 산화물(ZnO), 철 산화물(예, Fe₂O₃), 지르코늄 산화물

(ZrO₂), 실리콘 산화물(SiO₂), 망간 산화물(예, MnO), 알루미늄 산화물(Al₂O₃), 세륨 산화물(예, Ce₂O₃), 대응되는 금속의 혼합된 산화물 및 그러한 산화물의 혼합물을 기반으로 한 무기 안료를 포함한다. 이러한 안료는 X-선에 무정형이거나 X-선에 무정형이지 않다. 이들은 TiO₂를 기반으로 한 안료가 특히 바람직하다.

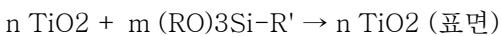
X-선에 무정형인 산화물 안료는 X-선 회절 분석에서 결정 구조 또는 검출 가능한 결정 구조가 나타나지 않은 금속 산화물 또는 반금속 산화물이다. 그러한 안료는 불꽃 반응에 의해, 예를 들면 불꽃에서 금속 할로겐화물 또는 반금속 할로겐화물을 수소 및 공기 (또는 순수 산소)와 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

X-선에 무정형인 산화물 안료는 화장용, 피부과용 또는 약제학적 제형에 중점제 및 딕소트로피제(thixotropy agent)로서, 유화액 및 분산액을 안정화시키는 흐름 보조제 및 (예를 들어 미세하게 분할된 가루 또는 분말의 부피를 증가시키기 위한) 담체 물질로서 도입된다. X-선에 무정형이고 화장용 또는 피부과용 조성물의 제형에서 사용되는 공지된 산화물 안료는 예를 들면 고순도의 실리콘 산화물이다. X-선에 무정형이고 5 내지 40nm의 입자 크기 및 50 내지 400m²/g, 바람직하게는 150 내지 300m²/g 범위의 활성 표면 (BET)을 갖는 고순도의 이산화 실리콘 안료가 바람직하고, 상기 입자가 매우 균일한 치수를 갖는 구형의 입자로서 간주된다. 육안으로 이산화 실리콘 안료는 뭉치지 않는 하얀 가루로서 검출된다. 이산화 실리콘 안료는 Aerosil[®] (CAS No. 7631-85-9) 또는 Carb-O-Sil이라는 이름으로 상업적으로 판매된다.

특히 이로운 Aerosil[®] 유형은 예를 들면 Aerosil[®] 0X50, Aerosil[®] 130, Aerosil[®] 150, Aerosil[®] 200, Aerosil[®] 300, Aerosil[®] 380, Aerosil[®] MQX 80, Aerosil[®] MOX 170, Aerosil[®] COK 84, Aerosil[®] R 202, Aerosil[®] R 805, Aerosil[®] R 812, Aerosil[®] R 972, Aerosil[®] R 974, Aerosil[®] R976이다.

본 발명에 따른 화장용 또는 피부과용 선스크린 제형은 0.1 내지 20 중량%, 이롭게는 0.5 내지 10 중량%, 보다 특히 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 X-선에 무정형인 산화물 안료를 포함한다.

본 발명에서 X-선에 무정형이지 않은 무기 안료는 소수성의 형태, 즉 표면에 발수성 처리가 제공된 것이 이롭다. 이러한 표면 처리는 당업계에 공지된 공정에 따라 안료에 얇은 소수성의 층을 제공하는 것을 포함할 수 있다. 상기 공정은 예를 들면 하기 반응에 의해 소수성의 표면 층을 형성하는 것을 포함한다.



상기 식에서, n 및 m은 목적한 바에 따라 도입되는 화학량론적인 변수이고, R 및 R'은 목적한 유기 라디칼이다. 예를 들어 DE-A 33 14 742와 유사하게 제조된 소수성화된 안료가 바람직하다.

예시로서 상품명 T805로 Degussa사에 의해 판매되는 것과 같은 TiO₂ 안료가 예로서 언급될 수 있다. 마찬가지로 예를 들어 Degussa사로부터 나온 상품명 T817로 이용 가능한 것과 같은 TiO₂/Fe₂O₃ 혼합된 산화물이 또한 바람직하다.

최종 화장용 또는 피부과용 제형에서 무기성 안료, 특히 소수성 무기 마이크로안료의 총 양은 제형의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10.0, 특히 0.5 내지 6.0 중량%의 범위 내이다.

본 발명에 따른 화장용 및/또는 피부과용 제형은 통상적인 조성물을 가질 수 있고 화장용 및/또는 피부과용 햇빛에 대한 보호용으로 그리고 피부 및/또는 모발의 트리트먼트, 케어 및 세정용으로 그리고 장식용 화장품 분야에서 메이크업 제품으로서 작용할 수 있다. 본 발명에 따른 제형은 빌드-업 (build-up)에 따라 피부 보호 크림, 클렌징 밀크, 선스크린 로션, 영양 크림, 데이 또는 나이트 크림 등으로 이용될 수 있다. 본 발명에 따른 제형을 약제학적 제형을 위한 베이스로서 사용하는 것이 가능하며 이롭다. 이러한 화장용 및 피부과용 제형은 스킨 케어 또는 메이크업 제품의 형태인 것이 특히 바람직하다. 크림, 젤, 로션, 알코올성 및 수성/알코올성의 용액, 유화액 또는 스틱 조제품이 전형적인 형태이다. 이러한 조성물은 추가 보조 물질 및 첨가제로서 온화한 계면활성제, 공유화제(co-emulsifier), 과지방제(supperfatting agent), 진주광택 왁스, 지속성 부여제, 중점제, 중합체, 실리콘 화합물, 지방, 왁스, 안정화제, 생체 활성 화합물, 탈취 활성 화합물, 항비듬제, 필름 형성제, 팽윤제, 수증성제(hydropic agent), 방부제, 해충 퇴치제, 유연제, 인공 자가-유연제(예, 디하이드록시아세톤), 용해제, 향유, 염료, 세균 억제제 및 그와 유사한 것을 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 화장용 및 피부과용 제형을 사용할 경우에는 화장품 분야에서 통상적인 방식으로 피부 및/또는 모발에 충분한 양으로 적용한다.

본 발명에 따른 화장용 및/또는 피부과용 제형은 피부 및 모발의 보호를 위한 화장용 조성물의 형태인 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 따라 이용되는 UV-A, UV-B 및/또는 광대역 필터에 더하여 적어도 하나의 무기 안료, 바람직하게는 무기 마이크로안료를 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 화장용 및/또는 피부과용 제형은 그러한 제형에 통상적으로 사용되는 예를 들면 방부제, 살세균제, 향수, 거품 억제 물질, 염료, 착색 작용을 갖는 안료, 중점제, 보습 및/또는 수분 보유 물질, 지방, 오일, 왁스 또는 알코올, 폴리올, 중합체, 거품 안정화제, 전해질, 유기 용매 또는 실리콘 유도체와 같은 화장용 또는 피부과용 제형의 다른 통상적인 구성 성분과 같은 화장용 보조 물질을 함유할 수 있다. 가능한 비이온성 유화제 또는 분산제는 폴리글리세릴-2-디폴리하드록시스테아레이트(Dehymuls[®] PGPH), 폴리글리세릴-3-디이소-스테아레이트(Lameform[®] TGI), 폴리글리세릴-4-이소스테아레이트(Isolan[®] GI 34), 폴리글리세릴-3-올레이트, 디이소스테아릴-폴리글리세릴-3-디이소스테아레이트(Isolan[®] PDI), 폴리글리세릴-3-메틸글루코오스 스테아레이트(Tego Carey[®] 450), 폴리글리세릴-3-밀랍(Cera Bellina[®]), 폴리글리세릴-4-카프레이트(polyglycerol caprate T2010/90), 폴리글리세릴-3-세틸 에테르(Chimexane[®] NL), 폴리글리세릴-3-디스테아레이트(Cremophor[®] GS 32), 폴리글리세릴-2-스테아레이트(Hostacerin[®] DGMS) 및 폴리글리세릴-폴리리시놀레이트(Admul[®] WOL 1403) 및 이의 혼합물에 의해 형성된 그룹이다.

도입될 화장용 또는 피부과용 보조 및 담체 물질 및 향수의 특정 양은 당업자에 의해 간단한 시행 오차 과정을 통하여 특정한 제품의 성질에 따라 용이하게 결정될 수 있다.

항산화제의 추가 함량이 일반적으로 바람직하다. 본 발명에서는 화장용 및/또는 피부과용 용도에 적합하거나 통상적인 모든 항산화제가 바람직한 항산화제로서 사용할 수 있다.

항산화제로는 아미노산(예, 글리신, 히스티딘, 티로신, 트립토판) 및 이의 유도체, 이미다졸(예, 우로칸산) 및 이의 유도체, D,L-카르노신, D-카르노신, L-카르노신 및 이의 유도체(예, 안세린)와 같은 웨타이드, 카로테노이드, 카로텐(예, a-카로텐, b-카로텐, 리코펜) 및 이의 유도체, 클로로겐산 및 이의 유도체, 리폰산 및 이의 유도체(예, 디하이드로리폰산), 아우로티오글루코오스, 프로필-티오우라실 및 기타 티올(예, 티오레독신, 글루타티온, 시스테인, 시스틴, 시스타민 및 이들의 글리코실, N-아세틸, 메틸, 에틸, 프로필, 아밀, 부틸 및 라우릴, 팔미토일, 올레일, γ-리놀레일, 콜레스테릴 및 글리세릴 에스테르) 및 이들의 염, 디라우릴 티오디프로피오네이트, 디스테아릴 티오디프로피오네이트, 티오디프로피온산 및 이의 유도체(예, 에스테르, 에테르, 웨타이드, 리피드, 뉴클레오타이드, 뉴클레오사이드 및 염)뿐만 아니라 매우 적은 용인된 양(예, pmol 내지 $\mu\text{mol}/\text{kg}$)으로 설포시민 화합물(예, 부티오닌 설포시민, 호모시스테인 설포시민, 부티오닌 설폰, 펜타-, 헥사-, 헵타티오닌 설포시민), 추가로(금속) 칼레이트제(예, α-하이드록시-지방산, 팔미트산, 피트산, 락토페린), α-하이드록시산(예, 시트르산, 락트산, 말산), 흙산, 담즙산, 담즙 추출물, 빌리루빈, 빌리베르딘, EDTA, EGTA 및 이의 유도체, 불포화 지방산 및 이의 유도체(예, γ-리놀렌산, 리놀레산, 올레산), 폴산 및 이의 유도체, 유비퀴논, 유비퀴놀 및 이의 유도체, 비타민 C 및 유도체(예, 아스코르빌 팔미테이트, Mg 아스코르빌 포스페이트, 아스코르빌 아세테이트), 토코페롤 및 유도체(예, 비타민 E 아세테이트), 비타민 A 및 유도체(비타민 A 팔미테이트)뿐만 아니라 벤조인 수지의 코니페릴벤조에이트, 루트산 및 이의 유도체, α-글리코실루틴, 페롤산, 퍼페리텐글루시톨, 카르노신, 부틸하이드록시톨루엔, 부틸하이드록시아니솔, 노르디하이드로구아이아크 수지산, 노르디하이드로구아이아레트산, 트리하이드록시부티로페논, 요산 및 이의 유도체, 만노스 및 이의 유도체, 아연 및 이의 유도체(예, ZnO, ZnSO₄), 셀레늄 및 이의 유도체(예, 셀레늄 메티오닌), 스틸벤 및 이의 유도체(예, 스틸벤 산화물, 트랜스-스틸벤 산화물) 및 전술된 활성 화합물의 본 발명에 따라 적합한 유도체(염, 에스테르, 에테르, 당, 뉴클레오타이드, 뉴클레오사이드, 웨타이드 및 리피드)로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

제형 중에 전술된 항산화제(하나 이상의 화합물)의 양은 제형의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.001 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 0.05 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다.

비타민 E 및/또는 이의 유도체가 항산화제라면, 제형의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 10 중량%의 범위로부터 특정 농도를 선택하는 것이 이롭다.

비타민 A 또는 비타민 A 유도체 또는 카로텐 또는 이의 유도체가 항산화제라면, 제형의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 10 중량%의 범위로부터 특정 농도를 선택하는 것이 이롭다.

지방상(lipid phase)은 하기 물질 그룹으로부터 선택할 수 있다:

- 미네랄 오일, 미네랄 왁스;
- 카프르 또는 카프릴산의 트리글리세리드와 같은 오일 및 추가로 예를 들면 캐스터유와 같은 천연 오일;
- 지방, 왁스 및 기타 천연 및 합성 지방 물질, 바람직하게는 지방산과 저급 알코올, 예 이소프로판올, 프로필렌 글리콜 또는 글리세롤과의 에스테르 또는 지방 알코올과 저급 알칸산 또는 지방산과의 에스테르;
- 알킬 벤조에이트;
- 예를 들면 디메틸폴리실록산, 디에틸폴리실록산, 디페닐폴리실록산 및 이의 혼합된 형태와 같은 실리콘유.

본 발명에서 유화액, 올레오겔(oleogel) 또는 하이드로분산액 또는 리포분산액의 유상은 3 내지 30개의 C 원자 쇄 길이를 갖는 포화 및/또는 불포화된, 분지 및/또는 미분지된 알칼카르복시산과 3 내지 30개의 C 원자 쇄 길이를 갖는 포화 및/또는 불포화된, 분지 및/또는 미분지된 알코올의 에스테르로 이루어진 그룹으로부터, 방향족 카르복시산과 3 내지 30개의 C 원자 쇄 길이를 갖는 포화 및/또는 불포화된, 분지 및/또는 미분지된 알코올의 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택된 물질을 포함한다. 그러한 에스테르 오일은 이소프로필 미리스테이트, 팔미테이트, 스테아레이트, 올레이트, n-부틸 스테아레이트, n-헥실 라우레이트, n-데실 올레이트, 이소옥틸 스테아레이트, 이소-노닐 스테아레이트, 이소노닐 이소노나네이트, 2-에틸헥실 팔미테이트, 에틸헥실 라우레이트, 2-헥실-데실 스테아레이트, 2-옥틸도데실 팔미테이트, 올레일 올레이트, 올레이 에루케이트, 에루실 올레이트 및 그러한 에스테르의 합성, 반합성 및 예를 들면, 요요바유와 같은 천연 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

유상은 분지 및 미분지된 탄화수소 및 탄화수소 왁스, 실리콘유, 디알킬 에테르로 이루어진 그룹, 포화 또는 불포화된, 분지 또는 미분지된 알코올 및 지방산 트리글리세리트, 즉 8 내지 24개, 특히, 12 내지 18개의 C 원자 쇄 길이를 갖는 포화 및/또는 불포화된, 분지 및/또는 미분지된 알칸카르복시산의 트리글리세롤 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 지방산 트리글리세리드는 예를 들면 올리브유, 해바라기유, 대두유, 땅콩유, 평지씨유, 아몬드유, 팜유, 코코넛유, 팜핵유 및 그와 유사한 것과 같은 합성, 반합성 및 천연 오일로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

이러한 오일 및 왁스 구성성분의 목적한 혼합물은 본 발명에 이롭게 도입될 수 있다. 적합하다면 유상의 단독 리피드 성분으로서 (상당한 용량의 UV를 흡수하지 않는) 예를 들면 세틸 팔메테이트인 왁스를 도입하는 것이 이롭다.

유상은 2-에틸헥실 이소스테아레이트, 오크릴도데카놀, 이소트리데실 이소노나노에이트, 이소에이코산, 2-에틸헥실 코코에이트, C₁₂₋₁₅-알킬 벤조에이트, 카프릴/카프르산 트리글리세리드, 디카프릴 에테르로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 함유한다.

C₁₂₋₁₅-알킬 벤조에이트와 2-에틸헥실 이소스테아레이트의 혼합물, C₁₂₋₁₅-알킬 벤조에이트 및 이소트리데실 이소노나노에이트의 혼합물 및 C₁₂₋₁₅-알킬 벤조에이트, 2-에틸헥실 이소스테아레이트 및 이소트리데실 이소노나노에이트의 혼합물이 특히 이롭다.

유상은 환식 또는 직쇄의 실리콘유의 함유량을 가질 수 있지만, 실리콘유에 더하여 추가 함유량의 다른 유상 구성성분을 이용하는 것이 바람직하다.

사이클로메티콘(옥타메틸사이클로테트라실록산)이 이용 가능한 실리콘으로 도입될 수 있다. 그러나, 기타 실리콘유, 예를 들면 헥사메틸사이클로트리실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리(메틸페닐실록산)도 본 발명에서 이용될 수 있다.

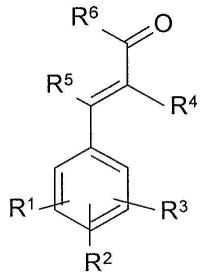
사이클로메티콘과 이소트리데실 이소노나노에이트의 혼합물 및 사이클로메티콘 및 2-에틸헥실 이소스테아레이트의 혼합물이 특히 이롭다.

본 발명에 따른 제형의 수상은 선택적으로 알코올, 디올 또는 폴리올 (저급 알킬) 및 이들의 에테르, 바람직하게는 에탄올, 이소프로판올, 폴리필렌 글리콜, 글리세롤, 에틸렌 글리콜 모노에틸 또는 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸, 모노에틸 또는 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 또는 모노에틸 에테르 및 유사 생산물 그리고 추가로 알코올 (저급 알킬), 예를 들면, 에탄올, 1,2-프로판디올 및 글리세롤을 그리고 특히 실리콘 산화물, 알루미늄 실리케이트, 폴리사카라이드 및 예를 들면 히알루론산, 크산탄검 및 하이드록시프로필메틸셀룰로오스와 같은 유도체로 이루어진 그룹으로부터

선택된 증점제를, 특히 이롭게는 폴리아크릴레이트로 이루어진 그룹으로부터, 바람직하게는 소위 Carbopol, 예를 들면 980, 981, 1382, 2984 및 5984 유형의 Carbopol로 이루어진 그룹으로부터 선택된 폴리아크릴레이트를 각각의 경우에 단독으로 또는 조합하여 함유한다. 화장용 조성물에 도입되는 원료 물질 및 활성 화합물은 DE 199 19 630 A1에 포괄적으로 기재되어 있다.

본 발명은 화학식 1의 신규 화합물에 관한 것으로서,

[화학식 1]



상기 식에서

R¹은 치환체 R⁴, R⁵ 및 R⁶을 갖는 라디칼에 대한 파라 위치에 위치하는 C₁-C₈-알콕시로, 바람직하게는 메톡시이고,

R² 및 R³은 수소이며,

R⁴는 CO₂R이되, R은 C₁-C₈-알킬이고,

R⁵는 H이며,

R⁶은 페닐 또는 사이클로헥실이다.

본 발명에서 바람직한 화합물은

상기 식에서

R⁴는 CO₂R이되, R은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 이소-아밀, 바람직하게는 n-부틸이고,

R⁶은 페닐이다.

또한, 바람직한 화합물은

R⁴는 CO₂R이되, R은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소-부틸 또는 tert-부틸, 바람직하게는 에틸이고,

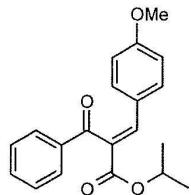
R⁶은 사이클로헥실이다.

본 발명의 특히 바람직한 양태는 (광안정성을 위한 실시예, 제법 실시예 등을 포함한) 하기 실시예 및 첨부된 특허청구범위에 개시되어 있다.

실시예

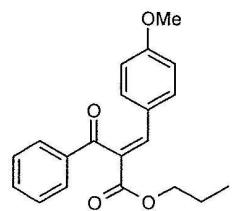
제조 및 흡수 특성에 대한 실시예

실시예 1



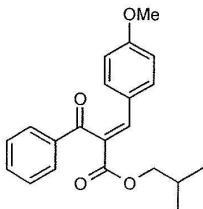
1 mol 벤조일아세트산 이소프로필 에스테르 및 1 mol 아니스알데히드를 200g의 톨루엔에 함께 첨가하고 0.1 mol 암모늄 아세테이트 및 0.1 mol 프로피온산을 첨가하였다. 상기 혼합물을 끓는점까지 가열하고 형성된 물은 물 분리기를 통하여 흘려보냈다. 4시간 후에 혼합물을 실온까지 냉각하고 100g의 물로 세정하고 생산물은 E/Z 혼합물(86:14)로서 증류되었다. 수율: 이론값의 60% 흡광도: 316nm에서 640

실시예 2



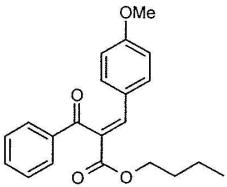
1 mol 벤조일아세트산 n-프로필 에스테르를 실시예 1과 유사하게 반응시켰다. 수율: 이론값의 60% (E/Z 혼합물 86:14) 흡광도: 316nm에서 660

실시예 3



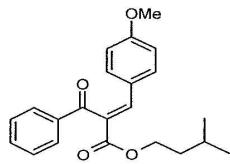
1 mol 벤조일아세트산 이소부틸 에스테르를 실시예 1과 유사하게 반응시켰다. 수율: 이론값의 60% (E/Z 혼합물 80:20) 흡광도: 316nm에서 640

실시예 4



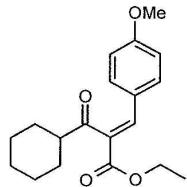
1 mol 벤조일아세트산 n-부틸 에스테르를 실시예 1과 유사하게 반응시켰다. 수율: 이론값의 60% (E/Z 혼합물 85:15) 흡광도: 316nm에서 660

실시예 5



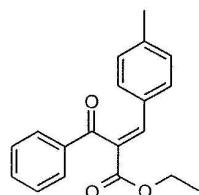
1 mol 벤조일아세트산 이소아밀 에스테르를 실시예 1과 유사하게 반응시켰다. 수율: 이론값의 60% (E/Z 혼합물 86:14)
흡광도: 316nm에서 630

실시예 6



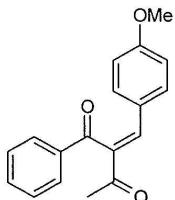
1 mol 3-사이클로헥실-3-옥소-프로피온산 에틸 에스테르를 실시예 1과 유사하게 반응시켰다. 수율: 이론값의 60% (E/Z 혼합물 70:30) 흡광도: 316nm에서 700

실시예 7



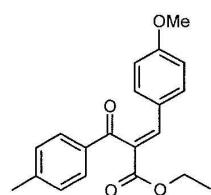
1 mol 벤조일아세트산 에틸 에스테르를 실시예 1과 유사하게 p-톨릴알데히드와 반응시켰다. 수율: 이론값의 60% (E/Z 혼합물 84:16) 흡광도: 292nm에서 690

실시예 8



1 mol 벤조일아세트산을 실시예 1과 유사하게 반응시켰다. 수율: 이론값의 60% (E/Z 혼합물 15:85). 순수한 Z 이성질체는 메탄올로부터의 재결정화에 의해 고체 (녹는점 76°C)로서 수득되었다. 흡광도: 323nm에서 816

실시예 9



1 mol p-메틸벤조일아세트산 에틸 에스테르를 실시예 1과 유사하게 아니스알데히드와 반응시켰다. 수율: 이론값의 60% (E/Z 혼합물 86:14) 흡광도: 316nm에서 690

제법 실시예 1

생체 외에서 SPF 3이고 내수성인 선스크린 소프트 크림 (O/W)

부	원료 물질	INCI 명	중량%
A	Crodafos MCA	세틸 포스페이트	1.50
	Cutina MD	글리세릴 스테아레이트	2.00
	Copherol 1250	토코페릴아세테이트	0.50
	Lanette 16	세틸 알코올	1.00
	Tegosoft TN	C 12-15 알킬 벤조에이트	24.00
	Prisorine 3505	이소스테아르산	1.00
	화학식 1 의 UV 필터 화합물		3.00
B	증류수	물 (아쿠아)	59.60
	액상의 EDETA B	티트라소듐 EDTA	0.20
	글리세롤, 99 %	글리세롤	3.00
	페녹시에탄올	페녹시에탄올	0.70
	Solbrol M	메틸파라벤	0.20
	Solbrol P	프로필파라벤	0.10
	Carbopol ETD 2050	카르보머	0.20
C	10 % 수산화나트륨 수용액	수산화나트륨	2.70
D	향유	향수 (방향)	0.30

제조 공정

A 부 : 약 85°C까지 가열.

B 부 : Carbopol을 제외한 원료 물질의 무게를 달고 울트라 투렉스(Ultra Turrax)를 이용하여 Carbopol에 분산. 약 85°C 까지 가열. A에 B를 첨가.

C 부 : A/B에 즉시 첨가하고 데우면서 균질화 (울트라 투렉스). 교반하면서 냉각.

D 부 : 첨가 및 교반.

제법 실시예 2

생체 외에서 SPF 20이고 선스크린 로션 (O/W)

부	원료 물질	INCI 명	종량%
A	Crodafos MCA	세틸 포스페이트	1.50
	Cutina MD	글리세릴 스테아레이트	2.00
	Copherol 1250	토코페릴아세테이트	0.50
	Lanette 16	세틸 알코올	1.00
	Tegosoft TN	C 12-15 알킬 벤조에이트	10.60
	Prisorine 3505	이소스테아르산	1.00
	화학식 1 의 UV 필터 화합물		2.00
	Neo Heliopan® AV	에틸 헥실 메톡시신남에이트	5.00
B	증류수	물 (아쿠아)	55.07
	액상의 EDETA B	테트라소듐 EDTA	0.20
	글리세롤, 99 %	글리세롤	3.00
	페녹시에탄올	페녹시에탄올	0.70
	Solbrol M	메틸파라벤	0.20
	Solbrol P	프로필파라벤	0.10
	Carbopol ETD 2050	카르보머	0.20
C	10% 수산화 나트륨 수용액	수산화나트륨	3.30
	Neo Heliopan® Hydro, NaOH로 중화된 15%의 용액	페닐벤조아이미다졸 살포산	13.33
D	향유	향수 (방향)	0.30

제조 공정

A 부 : 약 85°C까지 가열.

B 부 : Carbopol을 제외한 원료 물질의 무게를 달고 울트라 투랙스(Ultra Turrax)를 이용하여 Carbopol에 분산. 약 85°C 까지 가열. A에 B를 첨가.

C 부 : A/B에 즉시 첨가하고 데우면서 균질화 (울트라 투랙스). 교반하면서 냉각.

D 부 : 첨가 및 교반.

제법 실시예 3

생체 외에서 SPF 6인 선스크린 밀크 (O/W)

부	원료 물질	INCI 명	중량%
A	Tegin M	글리세릴 스테아레이트	2.50
	Tagat S	PEG-30 글리세릴 스테아레이트	1.95
	Lanette O	세테아릴 알코올	2.20
	Copherol 1250	토코페릴아세테이트	0.50
	Miglyol 8810	부틸렌 글리콜 디카프릴레이트 /카프레이트	12.00
	Tegsoft TN	C12-C15 알킬 벤조에이트	8.00
	Phenonip	페녹시에탄올 (및) 메틸파라벤 (및) 부틸파라벤 (및) 에틸파라벤 (및) 프로필파라벤	0.15
	화학식 1 의 UV 필터 화합물		5.00
B	증류수	물 (아쿠아)	43.90
	EDETA BD	디소듐 EDETA	0.10
	1,2-프로필렌 글리콜	프로필렌 글리콜	2.00
	Phenonip	페녹시에탄올 (및) 메틸파라벤 (및) 부틸파라벤 (및) 에틸파라벤 (및) 프로필파라벤	0.30
C	증류수	물 (아쿠아)	19.00
	Carbopol 2050	카르보머	0.40
	NaOH, 10%	수산화나트륨	1.70
D	향유	향수 (방향)	0.30

제조 공정

A 부 : 80-85℃까지 가열

B 부 : 80-85℃까지 가열하고, 교반하면서 A 부에 B 부를 첨가

C 부 : 물에 Carbopol을 분산하고 교반하면서 NaOH로 중화.

약 60℃에서 교반하면서 C 부를 첨가. 실온 (25℃)까지 냉각.

D 부 : 첨가 및 교반

제법 실시예 4

생체 외에서 SPF 21인 선스크린 로션 (O/W)

부	원료 물질	INCI 명	중량%
A	Tegin M	글리세릴 스테아레이트	2.50
	Tagat S	PEG-30 글리세릴 스테아레이트	1.95
	Lanette O	세테아릴 알코올	2.20
	Copherol 1250	토코페릴아세테이트	0.50
	Miglyol 8810	부틸렌 글리콜 디카프릴레이트 /카프레이트	12.00
	Tegosoft TN	C12-C15 알킬 벤조에이트	8.00
	Phenonip	페녹시에탄올 (및) 메틸파라벤 (및) 부틸파라벤 (및) 에틸파라벤 (및) 프로필파라벤	0.20
	화학식 1 의 UV 필터 화합물		2.00
	Neo Heliopan® AV	에틸헥실 메톡시신남에이트	5.00
	Neo Heliopan® 357	부틸 메톡시디벤조일메탄	1.00
B	증류수	물 (아쿠아)	39.35
	EDETA BD	디소듐 EDETA	0.10
	1,2-프로필렌 글리콜	프로필렌 글리콜	2.00
	Phenonip	페녹시에탄올 (및) 메틸파라벤 (및) 부틸파라벤 (및) 에틸파라벤 (및) 프로필파라벤	0.30
	비타민 C	아스코르브산	0.10
C	증류수	물 (아쿠아)	20.00
	Carbopol 2050	카르보머	0.40
	NaOH, 10 %	수산화 나트륨	1.70
D	향유	향수 (방향)	0.30

제조 공정

A 부 : 80-85°C까지 가열.

B 부 : 80-85°C까지 가열하고, 교반하면서 A 부에 B 부를 첨가.

C 부 : 물에 Carbopol을 분산하고 교반하면서 NaOH로 중화.

C 부를 약 60°C에서 교반하면서 첨가. 실온까지 냉각.

D 부 : 첨가 및 교반.

제법 실시예 5

생체 외에서 SPF 11인 선스크린 로션 (O/W)

부	원료 물질	INCI 명	종량%
A	Eumulgin VL 75	라우릴 글루코시드 (및) 폴리글리세릴-2- 디폴리하이드록시스테아레이트 (및) 글리세롤	3.00
	Tegosoft TN	C12-25 알킬 벤조에이트	20.00
	Copherol 1250	토코페릴아세테이트	0.50
	화학식 1 의 UV 필터 화합물		3.00
	향유	향수 (방향)	0.20
	Neo Heliopan® 303	옥토크릴렌	5.00
	Carbopol 2984	카르보머	0.35
	Pemulen TR-1	아크릴레이트/C10-30 알킬아크릴레이트 교차중합체	0.15
B	증류수	물 (아쿠아)	60.50
	EDETA BD	디소듐 EDTA	0.10
	글리세롤, 99 %	글리세롤	5.00
	페녹시에탄올	페녹시에탄올	0.70
	Solbrol M	메틸파라벤	0.20
	Solbrol P	프로필파라벤	0.10
C	NaOH, 10%	수산화나트륨	1.20

제조 공정

A 부 : (약 70°C까지 가열된) 오일 또는 액상 UV 필터에 화학식 1에 따른 UV 흡수제를 용해. 약 30°C까지 냉각하고, Carbopol 및 Pemulen을 제외 한 남은 구성성분을 첨가하고 실온에서 혼합 (약 5분 동안 교반). Carbopol 및 Pemulen에서 교반.

B 부 : 가열하면서 페녹시에탄올에 Solbrol을 용해. 물과 글리세롤을 혼합하고 교반하면서 A 부에 첨가. 약 60분 동안 교반.

C 부 : A/B 부에 첨가하고, 울트라 투액스를 이용하여 균질화.

제법 실시예 6

생체 외에서 SPF 4이고, 내수성인 선스크린 크림 (W/O)

부	원료 물질	INCI 명	종량%
A	Dehymuls PGPH	폴리글리세릴-2 디폴리하이드록시스테아레이트	5.00
	Copherol 1250	토코페릴아세테이트	0.50
	Permulin 3220	오조케라이트	0.50
	징크 스테아레이트	징크 스테아레이트	0.50
	Tegosoft TN	C12-15 알킬 벤조에이트	25.00
	화학식 1 의 UV 필터 화합물		5.00
B	증류수	물 (아쿠아)	57.90
	EDETA BD	디소듐 EDTA	0.10
	글리세롤, 99 %	글리세롤	4.00
	페녹시에탄올	페녹시에탄올	0.70
	Solbrol M	메틸파라벤	0.20
	Solbrol P	프로필파라벤	0.10
	황산 마그네슘	황산 마그네슘	0.50

제조 공정

A 부: 약 85°C까지 가열

B 부: 약 85°C까지 가열 (산화 아연 없이; 울트라 튜랙스를 이용하여 산화 아연을 분산).

A에 B를 첨가.

교반하면서 냉각하고, 이어서 균질화.

제법 실시예 7

생체 외에서 SPF 40인 선스크린 소프트 크림 (W/O)

부	원료 물질	INCI 명	중량%
A	Dehymuls PGPH	폴리글리세릴-2 디폴리하이드록시스테아레이트	5.00
	Copherol 1250	토코페릴아세테이트	0.50
	Permulgin 3220	오조케라이트	0.50
	징크 스테아레이트	징크 스테아레이트	0.50
	Tegosoft TN	C12-15 알킬 벤조에이트	10.00
	화학식 1의 UV 필터 화합물		2.00
	Neo Heliopan® 303	옥토크릴렌	5.00
	Neo Heliopan® MBC	4-메틸벤질리덴 캄퍼	3.00
	중성의 산화 아연	산화 아연	5.00
B	증류수	물 (아쿠아)	62.90
	EDETA BD	디소듐 EDTA	0.10
	글리세롤, 99 %	글리세롤	4.00
	페녹시에탄올	페녹시에탄올	0.70
	Solbrol M	메틸파라벤	0.20
	Solbrol P	프로필파라벤	0.10
	황산 마그네슘	황산 마그네슘	0.50
C	향유	향수 (방향)	0.20

제조 공정

A 부: 약 85°C까지 가열

B 부: 약 85°C까지 가열 (산화 아연 없이; 울트라 튜랙스를 이용하여 산화 아연을 분산).

A에 B를 첨가.

교반하면서 냉각.

C 부: 첨가 및 이어서 균질화.

제법 실시예 8

선스크린 밀크 (W/O)

부	원료 물질	INCI 명	증량%
A	Dehymuls PGPH	폴리글리세릴-2 디폴리하이드록시스테아레이트	3.00
	Beeswax 8100	밀랍	1.00
	Monomuls 90-0-18	글리세릴 올레이트	1.00
	징크 스테아레이트	징크 스테아레이트	1.00
	Cetiol SN	세테아릴 이소노나노에이트	5.00
	Cetiol OE	디카프릴일 에테르	5.00
	Tegosoft TN	C12-15 알킬 벤조에이트	4.00
	Copherol 1250	토코페릴아세테이트	0.50
	Solbrol P	프로필파라벤	0.10
	Neo Heliopan® OS	에틸헥실 살리실레이트	5.00
	Neo Heliopan® AV	에틸헥실 메톡시신남에이트	7.50
	화학식 1 의 UV 필터 화합물		1.50
B	증류수	물 (아쿠아)	44.10
	Trilon BD	디소듐 EDTA	0.10
	글리세롤, 99 %	글리세롤	5.00
	Solbrol M	메틸파라벤	0.20
	페녹시에탄올	페녹시에탄올	0.70
	Neo Heliopan® AP NaOH로 중화된 10% 용액	디소듐 페닐 디벤즈이미다졸 테트라설포네이트	15.00
C	향유	향수 (방향)	0.30
	비사볼룰	비사볼룰	0.10

제조 공정

A 부: 약 85°C까지 가열.

B 부: 약 85°C까지 가열. A에 B를 첨가, 교반하면서 냉각.

C 부: 첨가 및 이어서 균질화.

제법 실시예 9

UV에 대한 보호 작용을 갖는 데이 케어 크림

부	원료 물질	INCI 명	증량 %
A	Emulgade PL 68/50	세테아릴 글리코시드 (및) 세테아릴 알코올	4.50
	Cetiol PGL	헥실데칸올 (및) 헥실데실 라우레이트	8.00
	Myritol 331	코코글리세리드	8.00
	Copherol 1250	토코페릴 아세테이트	0.50
	Neo Heliopan® E1000	이소아밀-p-메톡시신남에이트	2.00
	화학식 1 의 UV 필터 화합물		2.00
B	증류수	물 (아쿠아)	45.40
	글리세롤	글리세롤	3.00
	Phenonip	페녹시에탄올 (및) 메틸파라벤 (및) 부틸파라벤 (및) 에틸파라벤 (및) 프로필파라벤	0.50
C	증류수	물 (아쿠아)	25.00
	Carbopol ETD 2050	카르보머	0.20
	NaOH, 10%	수산화나트륨	0.60
D	향유	향수 (방향)	0.30

제조 공정

A 부: 80°C까지 가열.

B 부: 80°C까지 가열. 교반하면서 A 부에 첨가.

C 부: 물에 Carbopol을 분산하고 수산화나트륨 용액으로 중화. 약 55°C에서 A/B 부에 첨가.

D 부: 실온에서 첨가하고 교반.

제법 실시예 10

선스크린 스프레이

부	원료 물질	INCI 명	중량%
A	탈염수	물 (아쿠아)	69.50
	글리세롤, 99 %	글리세롤	4.00
	1,3-부틸렌 글리콜	부틸렌 글리콜	5.00
	D-판텐올	판텐올	0.50
	Lara Care A-200	갈락토아라비난	0.25
B	Baysilone oil M 10	디메티콘	1.00
	Edeta BD	디소듐 EDTA	0.10
	Copherol 1250	토코페릴 아세테이트	0.50
	Cetiol OE	디카프릴일 에테르	3.00
	Neo Heliopan® HMS	호모살레이트	5.00
	Neo Heliopan® AV	에틸헥실 메톡시신남에이트	6.00
	Neo Heliopan® 357	부틸 메톡시디벤조일메탄	1.00
	화학식 1 의 UV 필터 화합물		2.00
	천연의 알파 비사볼룰	비사볼룰	0.10
	Pemulen TR-2	아크릴레이트/C10-30 알킬 아크릴레이트 교차중합체	0.25
C	페녹시에탄올	페녹시에탄올	0.70
	Solbrol M	메틸파라벤	0.20
	Solbrol P	프로필파라벤	0.10
D	NaOH, 10%	수산화나트륨	0.60
E	향유	방향 (향수)	0.20

제조 공정

A 부: 교반하면서 A 부의 다른 구성성분에 Lara Care A-200을 용해.

B 부: (Pemulen을 제외한) 모든 원료 물질을 무게를 달고 가열하면서 결정구조 물질을 용해. 이에 Pemulen을 분산. A 부에 B 부를 첨가하고 1분 동안 교반.

C + D 부를 첨가하고 울트란 투랙스를 이용하여 1-2분 동안 다시 균질화.

제법 실시예 11

선스크린 하이드로분산액 젤 (밤)

부	원료 물질	INCI 명	중량%
A	증류수	물 (아쿠아)	74.90
	Carbopol 1342	아크릴레이트/C10-30 알킬 아크릴레이트 교차종합체	1.00
	트리에탄올아민	트리에탄올아민	1.20
B	Neo Heliopan® Hydro, TEA로 증화된 30% 용액	페닐벤즈이미다졸 살폰산	10.00
C	Neo Heliopan® AV	에틸헥실 메톡시신남에이트	3.00
	화학식 1의 UV 필터 화합물		2.00
	이소프로필 미리스테이트	이소프로필 미리스테이트	4.00
	Baysilone OIL PK 20	페닐 트리메티콘	3.00
	Phenonip	페녹시에탄올 (및) 메틸파라벤 (및) 부틸파라벤 (및) 에틸파라벤 (및) 프로필파라벤	0.50
	향유	향수 (방향)	0.30
	천연의 비사볼룰	비사볼룰	0.10

제조 공정

A 부: 물에 Carbopol을 분산하고 수산화 나트륨 용액으로 중화.

B 부: 교반하면서 A 부에 첨가.

C 부: (최대 40°C로) 가열하면서 결정구조의 구성성분을 C 부의 다른 원료 물질에 용해하고, A/B 부에 첨가. 골고루 교반하고, 이어서 균질화 (Homozenta).

제법 실시예 12

UV 필터를 함유한 헤어 컨디셔너

부	원료 물질	INCI 명	중량%
A	Emulgade 1000 NI	세테아릴 알코올 (및) 세테레스-20	2.00
	Lanette 16	세틸 알코올	1.00
	Neo Heliopan® AV	2-에틸헥실 메톡시신남에이트	3.00
	화학식 1의 UV 필터 화합물		1.00
B	증류수	물 (아쿠아)	91.70
	Edeta BD	디소듐 EDTA	0.10
	Phenonip	페녹시에탄올 (및) 메틸파라벤 (및) 부틸파라벤 (및) 에틸파라벤 (및) 프로필파라벤	0.40
	Dehyquart A-CA	세트리모늄 클로라이드	0.20
	NaOH, 1%	수산화 나트륨	0.30
C	향유	향수 (방향)	0.30

제조 공정

A 부: 80°C까지 가열

B 부: 80°C까지 가열. 교반하면서 A 부에 첨가.

C 부: 40°C에서 첨가하고 실온까지 냉각.

제법 실시예 13

선스크린 로션 (O/W)

부	원료 물질	INCI 명	중량%
A	Tegin M	글리세릴 스테아레이트	2.50
	Tagat S	PEG-30 글리세릴 스테아레이트	1.95
	Lanette O	세테아릴 알코올	2.20
	Hallbrite TQ	디에틸헥실나프탈레이트	7.00
	Cetiol B	디부틸 아디페이트	5.00
	Tegosoft TN	C12-C15 알킬 벤조에이트	4.00
	Myritol PC	프로필렌 글리콜 디카프릴레이트/디카프레이트	4.00
	Phenonip	페녹시에탄올 (및) 메틸파라벤 (및) 부틸파라벤 (및) 에틸파라벤 (및) 프로필파라벤	0.15
	화학식 1 의 UV 필터 화합물		2.00
	Neo Heliopan® AV	에틸헥실 메톡시신남에이트	5.00
B	증류수	물 (아쿠아)	42.80
	1,2-프로필렌 글리콜	프로필렌 글리콜	2.00
	Phenonip	페녹시에탄올 (및) 메틸파라벤 (및) 부틸파라벤 (및) 에틸파라벤 (및) 프로필파라벤	0.30
C	증류수	물 (아쿠아)	19.00
	Carbopol 2050	카르보머	0.40
	NaOH, 10%	수산화나트륨	1.70

제조 공정

A 부: 80-85°C까지 가열.

B 부: 80-85°C까지 가열하고, 교반하면서 A 부에 B 부 첨가.

C 부: 물에 Carbopol을 분산하고 교반하면서 NaOH로 중화. 교반하며

약 60°C에서 C 부를 첨가.

광안정성의 테스트에 대한 실시예:

광안정성 테스트는 Heraeus의 Suntester를 이용하여 실시하였다. 290-400nm의 UV 범위를 기반으로 한 조사 세기는 80W/m²이다. 조사 시간은 총 4시간이고, UV 필터의 광분해는 조사 시간 2 및 4시간 후에 HPLC 분석에 의해 측정하였다. UV 필터 혼합물의 조사는 이소프로필 미리스테이트 용액으로 실시하였다. 백분율 값은 조사 없이 측정된 값 (농도의 감소)에 대한 것이다.

비교 측정 (기준)

3% 옥틸 메톡시신남에이트 (OMC)

1% 4-디메틸에틸-4'-메톡시디벤조일메탄 (DMDBM)

시간	OMC	DMDBM
2시간	58%	67%
4시간	76%	87%

본 발명에 따라 이용되는 화합물 A1, A2 및 본 발명에 따라 이용되지 않을 화합물 B1, B2 및 B3을 하기에서 비교하였다.

(본 발명에 따른) 실험 1:

3% 옥틸 메톡시신남에이트 (OMC)

1% 4-디메틸에틸-4'-메톡시디벤조일메탄 (DMDBM)

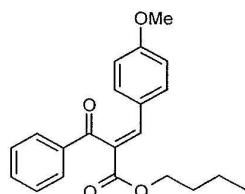
2% 화합물 A1 (n-부틸 에스테르), 화학식 1의 바람직한 화합물로서, 치환기 R₄, R₅ 및 R₆을 갖는 라디칼에 대한 파라 위치에 위치하는 R¹은 메톡시이고,

R² 및 R³은 수소이며,

R⁴는 CO₂R이 되고, R은 n-부틸이고,

R⁵는 H이며

R⁶은 페닐이다.



시간	A1	OMC	DMDBM
2시간	0%	12%	24%
4시간	0%	17%	38%

화합물 A1 자체 뿐만 아니라 공동 UV 필터 OMC 및 DMDBM도 비교 측정에 비하여 우수한 광안정성을 보여주었다.

각주 : 모든 화합물 (A₁-알킬 에스테르)에 대한 추가 실험은 상세하게 기술하지 않았으나, 유사한 정도로 양호한 광안정성 값을 나타내었다.

상기 화합물에서

치환기 R₄, R₅ 및 R₆을 갖는 라디칼에 대한 파라 위치에 위치하는 R¹이 메톡시이고,

R² 및 R³은 수소이며,

R^4 는 CO_2R 이 되, R 은 C_1-C_5 -알킬이고,

R^5 는 H이며

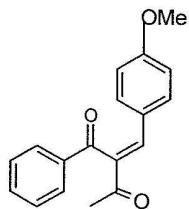
R^6 은 페닐이다.

(본 발명에 따른) 실험 2

3% 옥틸 메톡시신남에이트 (OMC)

1% 4-디메틸에틸-4'-메톡시디벤조일메탄 (DMDBM)

2% 화합물 A2 (각주 : A2는 고체이다)



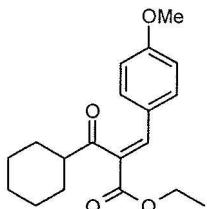
시간	A2	OMC	DMDBM
2시간	3%	11%	20%
4시간	3%	17%	28%

(본 발명에 따른) 실험 3

3% 옥틸 메톡시신남에이트 (OMC)

1% 4-디메틸에틸-4'-메톡시벤조일메탄 (DMDBM)

2% 화합물 A3



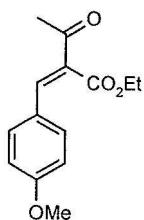
시간	A2	OMC	DMDBM
2시간	0%	11%	20%
4시간	0%	17%	28%

(본 발명에 따라 이용되지 않는) 실험 4

3% 옥틸 메톡시신남에이트 (OMC)

1% 4-디메틸에틸-4'-메톡시디벤조일메탄 (DMDBM)

2% 화합물 B1



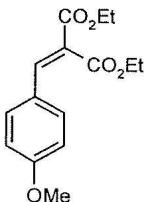
시간	B1	OMC	DMDBM
2시간	7%	11%	27%
4시간	12%	18%	48%

(본 발명에 따라 이용되지 않는) 실험 5

3% 옥틸 메톡시신남에이트 (OMC)

1% 4-디메틸에틸-4'-메톡시디벤조일메탄 (DMDBM)

2% 화합물 B2



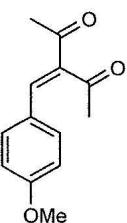
시간	B2	OMC	DMDBM
2시간	2%	15%	27%
4시간	7%	30%	60%

(본 발명에 따라 이용되지 않는) 실험 6

3% 옥틸 메톡시신남에이트 (OMC)

1% 4-디메틸에틸-4'-메톡시디벤조일메탄 (DMDBM)

2% 화합물 B3



시간	A3	OMC	DMDBM
2시간	0%	13%	27%
4시간	8%	25%	52%

용해도에 대한 실시 예 (중량당 백분율)

물질	이소프로필 미리스테이트	Miglyol-812	Witconol-TN
A1-메틸 에스테르	<10%	<10%	<10%
A1-에틸 에스테르	<10%	<10%	<10%
A1-이소프로필 에스테르	>10%	>10%	>10%
A1-n-프로필 에스테르	>10%	>10%	>10%
A1-이소부틸 에스테르	>20%	>20%	>20%
A1-n-부틸 에스테르	>20%	>20%	>20%
A1-이소아밀 에스테르	>20%	>20%	>20%
A2	<10%	<10%	<10%
A3	>20%	>20%	>20%

(중량당 백분율에 대한 데이터)

실험된 화합물의 구조에 관해서는 실험 1-3을 참조한다.