

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4398932号
(P4398932)

(45) 発行日 平成22年1月13日 (2010. 1. 13)

(24) 登録日 平成21年10月30日 (2009. 10. 30)

(51) Int. Cl.

F I

A 6 1 K 8/19 (2006. 01)

A 6 1 K 8/19

A 6 1 K 8/35 (2006. 01)

A 6 1 K 8/35

A 6 1 K 8/37 (2006. 01)

A 6 1 K 8/37

A 6 1 K 8/49 (2006. 01)

A 6 1 K 8/49

A 6 1 Q 1/00 (2006. 01)

A 6 1 Q 1/00

請求項の数 11 外国語出願 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-303399 (P2005-303399)
 (22) 出願日 平成17年10月18日 (2005. 10. 18)
 (65) 公開番号 特開2006-117670 (P2006-117670A)
 (43) 公開日 平成18年5月11日 (2006. 5. 11)
 審査請求日 平成17年12月12日 (2005. 12. 12)
 (31) 優先権主張番号 0452368
 (32) 優先日 平成16年10月19日 (2004. 10. 19)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 391023932
 ロレアル
 フランス国パリ、リュ ロワイヤル 1 4
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 ダディエル・カンドゥ
 フランス・9 1 5 7 0・ビヴレ・リュ・ド
 ウ・ラ・マルタニエール・4 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジベンゾイルメタン誘導体、ビスレゾルシニルトリアジン化合物、及び前記ジベンゾイルメタンの励起三重項エネルギーを受容可能な化合物を含む光保護組成物；光安定化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化粧品的に許容可能な支持体中に、

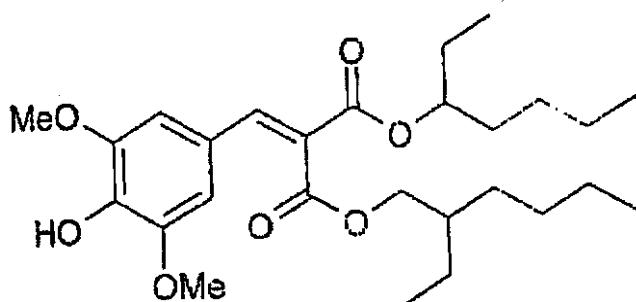
(a) ブチルメトキシジベンゾイルメタンである、ジベンゾイルメタン誘導体タイプの少なくとも一つのUVスクリーニング剤、及び

(b) 2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン (ビス-エチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン) (ビスレゾルシニルトリアジン化合物)、及び

(c) 以下のもの：

i . 下式：

【化 1】



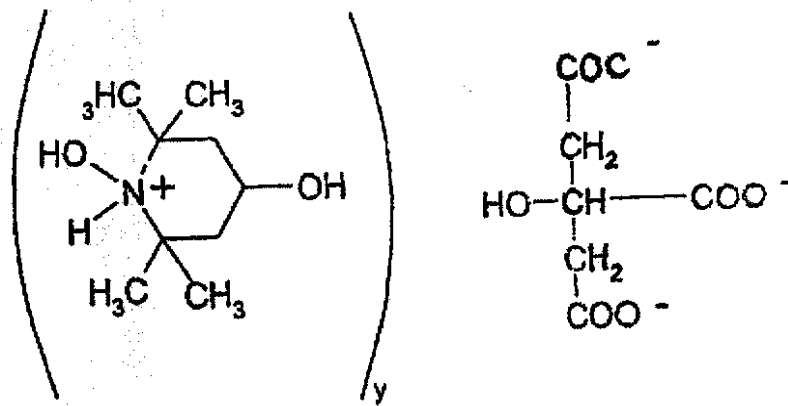
10

20

を有するジエチルヘキシルシリリングリデンマロナート；及び

i i . 以下の構造：

【化 2】



10

[式中、 $y = 3$ である]。

のトリス（テトラメチルヒドロキシピペリジノール）シトラート；

から選択される、前記ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な少なくとも一つの化合物

を含むことを特徴とする、皮膚、唇、爪、毛髪、睫毛、眉毛、及び／または頭皮への使用のための光保護組成物。

20

【請求項 2】

前記ジベンゾイルメタン誘導体が、組成物の全重量に対して0.01から10重量％の範囲の含量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

ビスレゾルシニルトリアジン化合物が、組成物の全重量に対して0.1から20重量％の範囲の濃度で存在する、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な化合物が、40kcal/mol から70kcal/mol の範囲の励起三重項エネルギーを有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 5】

ジベンゾイルメタン誘導体の三重項エネルギーを受容可能な化合物が、組成物の全重量に対して0.1から25重量％の範囲の含量で存在する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

更にアントラニラート；サリチル酸誘導体；カンファー誘導体；ベンゾフェノン誘導体； β , β -ジフェニルアクリラート誘導体；ベンゾトリアゾール誘導体；ベンザルマロナート誘導体；ベンズイミダゾール誘導体；イミダゾリン；ビス-ベンザゾリル誘導体；p-アミノ安息香酸（PABA）誘導体；メチレンビス（ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール）誘導体；ベンゾキサゾール誘導体；スクリーニングポリマー及びスクリーニングシリコーン； α -アルキルスチレンベースのダイマー誘導体；4,4'-ジアリールブタンジエン、並びにこれらの混合物から選択される有機光保護剤または、処理化または非処理の金属酸化物の顔料またはナノ顔料であることを特徴とする鉱物光保護剤を含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 7】

有機UVスクリーニング剤が以下の化合物：

エチルヘキシルサリチラート、

オクトクリレン、

フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、

50

ベンゾフェノン-3、
 ベンゾフェノン-4、
 ベンゾフェノン-5、
 ジエチルアミノヒドロキシベンゾイルヘキシルベンゾアート、
 4-メチルベンジリデンカンファー、
 テレフタリリデンカンファースルホン酸、
 ニナトリウムフェニルジベンズイミダゾールテトラスルホナート、
 メチレンビス(ベンゾトリアゾリル)テトラメチルブチルフェノール、
 エチレンヘキシルトリアゾン、
 ビス(エチルヘキシルオキシフェノール)メトキシフェニルトリアジン、
 ジエチルヘキシルブタミドトリアゾン、
 ドロメトリゾールトリシロキサン、
 ポリシリコーン-15、
 1,1-ジカルボキシ(2,2'-ジメチルプロピル)-4,4'-ジフェニルブタジエン、
 2,4-ビス[5-(1(ジメチルプロピル)ベンゾキサゾール-2-イル(4-フェニル)イミノ]-6-(2-エチルヘキシル)イミノ-1,3,5-トリアジン、
 及びこれらの混合物

10

から選択されることを特徴とする、請求項 6 に記載の組成物。。

【請求項 8】

前記顔料またはナノ顔料が、処理化または非処理の酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ジルコニウム、または酸化セリウム、及びこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 6 に記載の組成物。

20

【請求項 9】

更に皮膚を人工的に日焼けさせる及び/または着色化するための少なくとも一つの薬剤を含むことを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

更に脂肪物質、有機溶媒、イオン性または非イオン性の、親水性または親油性の増粘剤、柔軟剤、湿潤剤、不透明化剤、安定化剤、皮膚軟化剤、シリコーン、消泡剤、香料、防腐剤、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両イオン性または両性界面活性剤、フィラー、ポリマー、噴射剤、及び酸性化剤または塩基性化剤から選択される少なくとも一つのアジュバントを含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 11】

ビスレゾルシニルトリアジン化合物と、請求項 1 から 37 のいずれか一項に定義された前記ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な化合物との組合せを介した、UV 放射に対する請求項 1 から 10 のいずれか一項に定義されたジベンゾイルメタン誘導体の光安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジベンゾイルメタン誘導体、ビスレゾルシニルトリアジン化合物、及び以下のもの：

40

- i . 4-ヒドロキシベンジリデンマロナート誘導体または4-ヒドロキシシンナマート誘導体；
- ii . フルオレン誘導体；
- iii . ピペリジノール塩；
- iv . これらの混合物

から選択される、前記ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な化合物を含む、局所使用のための光保護組成物に関する。

【0002】

本発明はまた、ビスレゾルシニルトリアジン化合物と、前述のもののようなジベンゾイ

50

ルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを許容可能な化合物との組合せを介した、UV照射に対する少なくとも一つのジベンゾイルメタン誘導体の光安定化方法に関する。

【背景技術】

【0003】

280 nmから400 nmの間の波長を有する光照射はヒトの表皮のタンニングを生じ、とりわけUV-B光線として知られている280から320 nmの間の波長を有する光線は自然な日焼けの形成を害することができる皮膚火傷と紅斑を引き起こすことが既知である。これらの理由及び美的な理由のため、この自然な日焼けを制御して、皮膚の色を制御する手段に対する一定の需要が存在している；かくしてこのUV-B照射は遮断されるべきである。

10

【0004】

皮膚の日焼けを生ずる320から400 nmの間の波長を有するUV-A光線は、特に敏感肌または日光照射に継続的に曝露されている肌の場合、そこに負の変化を誘導する傾向を有することも知られている。UV-A光線は、皮膚の未成熟な老化を導く皮膚の弾性の損失としわの出現を特に生ずる。それらは、紅斑反応の誘引を促進し、または特定の患者においてこの反応を増幅し、光毒性または光アレルギー性反応の原因ともなり得る。かくして、例えば皮膚の自然な弾性の保存のような美的及び美容的な理由のため、ますます増大する多数の人々が、その肌に対するUV-A光線の効果を制御することを望んでいる。かくして、UV-A照射を遮断することも所望されている。

20

【0005】

UV照射に対する皮膚及びケラチン物質の保護の目的のため、UV-A範囲及びUV-B範囲で活性である有機スクリーニング剤を含む抗日光組成物が一般的に使用されている。これらのスクリーニング剤の大多数は脂溶性である。

【0006】

この点で、UV-Aスクリーニング剤の一つの特に有利なファミリーは、ジベンゾイルメタン誘導体、特に高い固有の吸収力を有する4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンから現在ではなる。UV-A範囲で活性であるスクリーニング剤としてそれ自体周知である製品であるこれらのジベンゾイルメタン誘導体は、特に仏国特許出願FR-A-2 326 405及びFR-A-2 440 933、並びに欧州特許出願EP-A-0 114 607に記載されている；4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンはさらに、Roche Vitamins社により"Parsol 178 9"の商標名で現在市販されている。

30

【0007】

不幸にも、ジベンゾイルメタン誘導体は、紫外線照射（特にUV-A）に比較的感受性である製品であることが見出されており、即ちとりわけ、それらはこのUVの作用の下で多かれ少なかれ迅速に分解する厄介な傾向を有する。かくして、天然で受けることを企図されている紫外線照射に対するジベンゾイルメタン誘導体の光化学的安定性のこの実質的な欠如は、日光に長期的に曝露されている間に一定の保護を達成することを不可能にし、そのためユーザーは、UV光線に対する肌の有効な保護を得るために、規則的且つ緊密な時間間隔でその適用を繰り返さなければならない。

40

【0008】

この技術的問題を解決するために、ジベンゾイルメタン誘導体を、前記ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な化合物と組み合わせることが従来技術ですでに提案されている。これは例えば、米国特許第5 993 789号、第6 113 931号、第6 126 925号、及び第6 284 916号においてナフタレン誘導体について記載されている。さらに、米国特許出願第2004 0057912号、第2004 0057914号、第2004 0057916号、及び第2004 06272号においてフルオレン誘導体について記載されている。これはまた、特許出願WO 03/007906に記載されているもののような4-ヒドロキシベンジリデンマロナート誘導体または4-ヒドロキシシナマート誘導体の場合に当てはまる。しかしながら、これらの化合物で得られるジベンゾイルメタン誘導体の光化学的安定性は、いまだ十分に満足とはいえない。

50

【 0 0 0 9 】

特許出願WO 02/17873、DE 100 08 895、及びFR 2 801 812は、ジベンゾイルメタン、ビスレゾルシニルトリアジンスクリーニング剤、及びナフタレンジカルボン酸ジエステルまたはポリエステル（即ち2,6-ジエチルヘキシルナフタレート）の組合せを含む製剤を開示している。これらの特定の化合物は、皮膚寛容の問題を呈する傾向を有する。

【特許文献 1】 仏国特許出願FR-A-2 326 405

【特許文献 2】 仏国特許出願FR-A-2 440 933

【特許文献 3】 欧州特許出願EP-A-0 114 607

【特許文献 4】 米国特許第5 993 789号

【特許文献 5】 米国特許第6 113 931号

10

【特許文献 6】 米国特許第6 126 925号

【特許文献 7】 米国特許第6 284 916号

【特許文献 8】 米国特許出願第2004 0057912号

【特許文献 9】 米国特許出願第2004 0057914号

【特許文献 10】 米国特許出願第2004 0057916号

【特許文献 11】 米国特許出願第2004 06272号

【特許文献 12】 国際出願WO 03/007906

【特許文献 13】 国際出願WO 02/17873

【特許文献 14】 DE 100 08 895

【特許文献 15】 FR 2 801 812

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本出願人は驚くべきことに、上述のジベンゾイルメタン誘導体に、有効量のビスレゾルシニルトリアジンと、以下のもの：

i . 4-ヒドロキシベンジリデンマロナート誘導体または4-ヒドロキシシンナマート誘導体；

i i . フルオレン誘導体；

i i i . ビペリジノール塩；

i v . これらの混合物

30

から選択される、前記ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な化合物とを組合せることによって、これらの同じジベンゾイルメタン誘導体の光化学的安定性（または光安定性）を実質的に且つ顕著に改良できることを見出した。

【 0 0 1 1 】

この本質的な発見は、本発明の基礎を形成する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

かくして、本発明の主題の一つによれば、前記ジベンゾイルメタン誘導体に、少なくとも一つのビスレゾルシニルトリアジンと、以下のもの：

i . 4-ヒドロキシベンジリデンマロナート誘導体または4-ヒドロキシシンナマート誘導体；

40

i i . フルオレン誘導体；

i i i . ビペリジノール塩；

i v . これらの混合物

から選択される、前記ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な少なくとも一つの化合物とを組合せることを含む、UV放射に対する少なくとも一つのジベンゾイルメタン誘導体の安定性を改良するための方法が提案される。

【 0 0 1 3 】

本発明の別の主題は、化粧品的に許容可能な支持体中に、

(a) ジベンゾイルメタン誘導体タイプの少なくとも一つのUVスクリーニング剤、及び

50

(b) 少なくとも一つのビスレゾルシニルトリアジン化合物、及び

(c) 以下のもの：

i . 4-ヒドロキシベンジリデンマロナート誘導体または4-ヒドロキシシンナマート誘導体；

ii . フルオレン誘導体；

iii . ピペリジノール塩；

iv . これらの混合物

から選択される、ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な少なくとも一つの化合物

を含むことを特徴とする、局所使用のための化粧品または皮膚科学的組成物に関する。

10

【0014】

本発明の主題はまた、ジベンゾイルメタン誘導体のUV光に対する安定性を改良するための、少なくとも一つのジベンゾイルメタン誘導体を含む化粧品または皮膚科学的組成物における、ビスレゾルシニルトリアジンと、前述のようなジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な少なくとも一つの化合物との組み合わせの使用である。

【0015】

本発明の特徴、態様、及び利点は、以下の明細書の記載を読むことで明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

20

ジベンゾイルメタン誘導体としては、非制限的な態様で、以下のものが特に挙げられる：

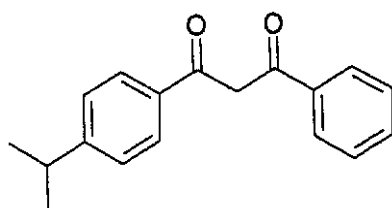
- 2-メチルジベンゾイルメタン；
- 4-メチルジベンゾイルメタン；
- 4-イソプロピルジベンゾイルメタン；
- 4-tert-ブチルジベンゾイルメタン；
- 2,4-ジメチルジベンゾイルメタン；
- 2,5-ジメチルジベンゾイルメタン；
- 4,4'-ジイソプロピルジベンゾイルメタン；
- 4,4'-ジメトキシジベンゾイルメタン；
- 4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン；
- 2-メチル-5-イソプロピル-4'-メトキシジベンゾイルメタン；
- 2-メチル-5-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン；
- 2,4-ジメチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン；
- 2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン。

30

【0017】

前述のジベンゾイルメタン誘導体の中では、下式に対応するMerck社により"Eusolex 80 20"の名称で市販されている4-イソプロピルジベンゾイルメタンが特に使用される：

【化1】

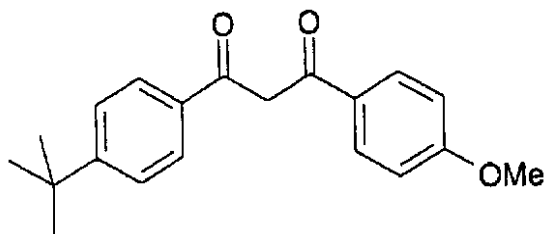


40

【0018】

Roche Vitamins社により"Parsol 1789"の商標名で市販されている、4-(tert-ブチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタンまたはブチルメトキシジベンゾイルメタンを使用することがとりわけ好ましい；このスクリーニング剤は、下式に対応する：

【化 2】



【 0 0 1 9 】

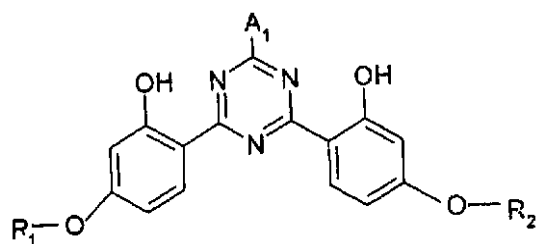
ジベンゾイルメタン誘導体（類）は、本発明に係る組成物中に、組成物の全重量に対して好ましくは0.01から10重量％、より好ましくは0.1から6重量％の範囲の含量で存在して良い。

10

【 0 0 2 0 】

本発明に係るビスレゾルシニルトリアジン化合物は、下式（I）に対応する：

【化 3】



(i)

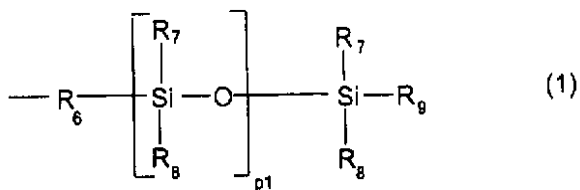
20

〔式中、

（i） R_1 及び R_2 基は、同一でも異なっても良く、 $C_3 - C_{18}$ アルキル基； $C_2 - C_{18}$ アルケニル基、または式 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-OT_1$ 残基を表し、式中 T_1 は水素原子あるいは $C_1 - C_8$ アルキル基であり；

（ii） R_1 及び R_2 基は、同一でも異なっても良く、下式（1）の残基を表しても良く；

【化 4】



(1)

30

式中、

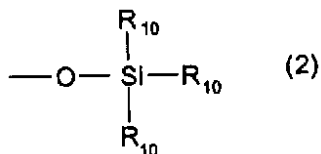
- R_6 は共有結合；直鎖状または分枝状 $C_1 - C_4$ アルキル基、または式 $-C_{m1}H_{2m1}-O-$ 残基を表し、式中 m_1 は 1 から 4 の数であり；

- p_1 は 0 から 5 の数であり；

- R_7 、 R_8 、及び R_9 基は、同一でも異なっても良く、 $C_1 - C_{18}$ アルキル基； $C_1 - C_{18}$ アルコキシ基、または下式の残基を表し；

40

【化 5】

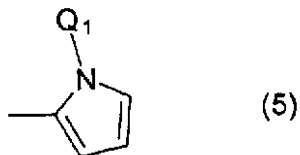
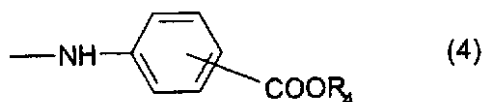
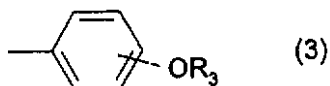


(2)

式中、 R_{10} は $C_1 - C_5$ アルキル基であり；

- A_1 は、下式の一つに対応する残基を表し；

【化 6】



10

式中、

- R₃ は水素原子、C₁ - C₁₀ アルキル基、式 - (CH₂CHR₅-O)_{n₁}R₄ の残基を表し、式中n₁ は1 から 16 の数、または式 - CH₂ - CH(OH) - CH₂ - OT₁ 残基を表し、式中T₁ は上述と同じ意味を有し、
- R₄ は水素、金属カチオンM、C₁ - C₅ アルキル基、または式 - CH₂m₂ - OT₁ 残基を表し、式中m₂ は1 から 4 の数であり、T₁ は上述と同じ意味を有し、
- Q₁ はC₁ - C₈ アルキル基である]。

20

【0021】

前述の式 (I) 及び (1) から (5) では、

- アルキル基は直鎖状または分枝状であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、アミル、イソアミル、tert-アミル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、またはオクタデシルから選択されて良く；
- アルケニル基は例えば、アリル、メタリル、イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、イソブテニル、n-ペンタ-2,4-ジエニル、3-メチルブト-2-エニル、n-オクト-2-エニル、n-ドデス-2-エニル、イソドデセニル、及びn-オクタデス-4-エニルから選択され；
- アルコキシ基は直鎖状または分枝状であり、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、アミロキシ、イソアミロキシ、及びtert-アミロキシから選択され；
- C₁ - C₅ モノアルキルアミノまたはジアルキルアミノ基は、例えばメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、n-ブチルアミノ、sec-ブチルアミノ、tert-ブチルアミノ、ペンチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、及びメチルエチルアミノ；
- 金属カチオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または例えばリチウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、及び亜鉛から選択される金属カチオンである。

30

40

【0022】

本発明の式 (I) のビスレゾルシニルトリアジン誘導体は、それ自体すでに既知であるスクリーニング剤である。それらは、特許出願EP-A-0 775 698に記載され、そこに示された合成方法によって調製される。

【0023】

使用されて良い式 (I) の化合物の例として、以下のものが挙げられる：

- 2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；
- 2,4-ビス{[4-(3-(2-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]

50

フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；
 - 2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-[4-(2-メトキシエチルカルボニル)フェニルアミノ]-1,3,5-トリアジン；
 - 2,4-ビス{[4-トリス(トリメチルシロキシシリルプロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；
 - 2,4-ビス{[4-(2"-メチルプロペニルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；
 - 2,4-ビス{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-ヘプタメチルトリシロキシ-2"-メチルプロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；
 - 2,4-ビス{[4-(3-(2-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-[4-(エチルカルボキシル)フェニルアミノ]-1,3,5-トリアジン；
 - 2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(1-メチルピロール-2-イル)-1,3,5-トリアジン。

【0024】

本発明によってとりわけ好ましいビスレゾルシニルトリアジンから由来する化合物は、以下のものからなる群から選択される：

- 2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；
 - 2,4-ビス{[4-トリス(トリメチルシロキシシリルプロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン；
 - 2,4-ビス{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-ヘプタメチルトリシロキシ-2"-メチルプロピルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン。

【0025】

Ciba-Geigy社により"Tinosorb S"の商標名で市販されている製品のような、2,4-ビス{[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル}-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、またはビス-エチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン(INCI名)がとりわけ使用される。

【0026】

式(I)のビスレゾルシニルトリアジン化合物は、組成物の全重量に対して0.1から20重量%、好ましくは1から10重量%、より好ましくは2から8重量%の範囲の濃度で、本発明に係るスクリーニング組成物中に一般的に存在する。

【0027】

本発明によれば、ビスレゾルシニルトリアジン(類)は、UV照射の影響下で励起されるジベンゾイルメタン分子の励起状態を脱活性化し、それを基底状態に戻させるために、前記ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な化合物と組み合わせて使用される。

【0028】

前記ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な化合物は、例えば以下のものから選択される：

(i) 4-ヒドロキシベンジリデンマロナート誘導体、または4-ヒドロキシシンナマート誘導体、例えば特許出願WO 03/007 906に記載のもの；
 (ii) フルオレン誘導体、例えば米国特許出願第2004 00579912号、第2004 00579914号、第2004 00579916号、及び第2004 062 726号に記載のもの；
 (iii) ピペリジノール塩、例えば特許出願WO 03/007 906に記載のもの；
 (iv) これらの混合物。

【0029】

一つの好ましい形態によれば、前記ジベンゾイルメタン誘導体の励起三重項エネルギーを受容可能な化合物は、40kcal/molから70kcal/molの範囲の励起三重項エネルギーを有する。

【0030】

10

20

30

40

50

励起三重項エネルギーは、J. Gonzenbach, T.J. Hill及びT.G. Truscott #The Triplet Energy Levels in UVA and UVB Sunscreen", J. Photochem. Photobiol. B: Biol., Vo. 16, 337-379頁 (1992)による文献に記載されたように、酸素摂動またはリン光の技術を紹介して測定されて良い。酸素摂動の技術は、高圧の酸素下、即ち2000psiの環境に配置された際の、化合物のUV吸収スペクトルを測定することを含む。これらの条件下で、スピンスペクトルの法則は摂動され、UVに対する前記化合物の曝露は基底状態の直接励起によって最低の励起三重項を導く。遷移が生じる波長 λ (μm 単位)を使用して、 $E = 28.635 / \lambda$ の式からkcal/mol単位の三重項のエネルギーを計算し、この式は等式 $E = h\nu$ (式中Eはエネルギーであり、hはプランク定数であり、 ν は電磁波の周波数である)から由来する。

10

【0031】

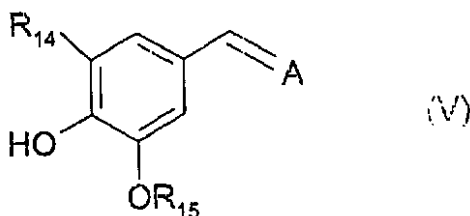
リン光の技術は、励起三重項の脱活性化の間に多くの化合物がリン光を放射するという事実に基づく。リン光が生ずる波長を測定することによって、励起三重項エネルギーは上記のように計算されて良い。励起三重項エネルギーは、リン光アクセサリを備えた分光測定器を使用して、サンプルのリン光スペクトルを測定することによって決定されて良い。そのような励起三重項は、例えばA.J. Gordon及びR.A. Ford, "The Chemist Companion", John Wiley & Sons, 351-355頁 (1992)による文献において広く報告されている。

【0032】

好ましく使用される4-ヒドロキシベンジリデンマロナート誘導体または4-ヒドロキシシンナマート誘導体として、下式(V)のものが挙げられる：

20

【化7】



[式中、

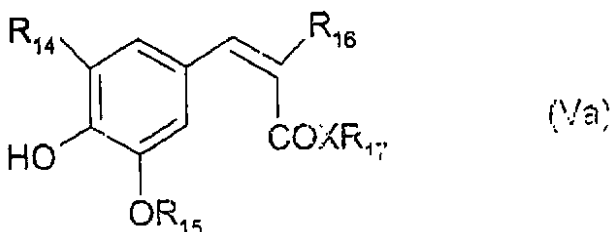
Aはカルボニル官能基を含む二つの一価基を含む、UV放射を吸収する発色団基であり；
 R_{14} は水素、直鎖状または分枝状 $C_1 - C_8$ アルキル基、あるいは直鎖状または分枝状 $C_1 - C_8$ アルコキシ基を表し、
 R_{15} は直鎖状または分枝状 $C_1 - C_8$ アルキル基を表す]。

30

【0033】

これらの化合物として、下式(Va)のものが好ましく使用される：

【化8】



40

[式中、

R_{14} は水素、直鎖状または分枝状 $C_1 - C_8$ アルキル基、あるいは直鎖状または分枝状 $C_1 - C_8$ アルコキシ基を表し、
 R_{15} は水素、あるいは直鎖状または分枝状 $C_1 - C_8$ アルキル基を表し、
 R_{16} は $-C(O)CH_3$ 、 $-CO_2R_{12}$ 、 $-C(O)NH_2$ 、及び $-C(O)N(R_{13})_2$ から選択され、
XはOまたはNHを表し、
 R_{17} は直鎖状または分枝状 $C_1 - C_{30}$ アルキル基を表し、

50

R_{18} は直鎖状または分枝状 $C_1 - C_{20}$ アルキル基を表し、

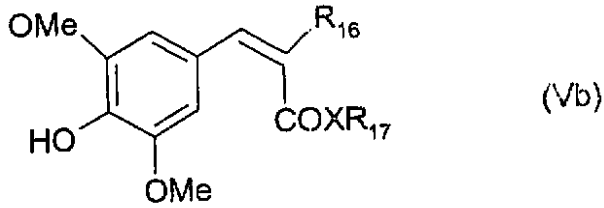
R_{19} はそれぞれ独立に直鎖状または分枝状 $C_1 - C_{18}$ アルキル基を表す]。

【0034】

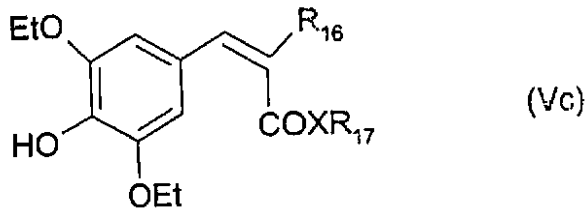
これらの化合物として、下式 (Vb) または (Vc) のものが特に好ましく使用される

:

【化9】



10



[式中、

R_{16} は $-CO_2R_{12}$ を表し、

R_{17} は直鎖状または分枝状 $C_1 - C_8$ アルキル基を表し、

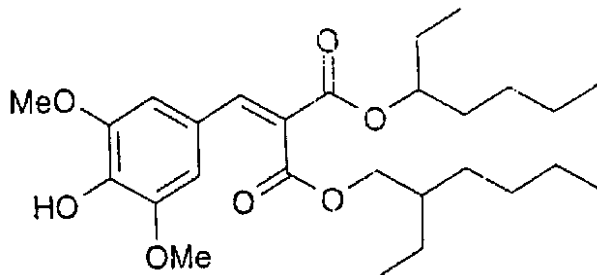
R_{18} は直鎖状または分枝状 $C_1 - C_8$ アルキル基を表し、

X は O を表す]。

【0035】

特に使用される化合物として、下式を有するジエチルヘキシルシリリングリデンマロネート (INCI 名) が挙げられる:

【化10】



30

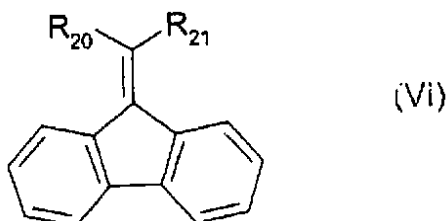
例えば Merck 社により Oxynex ST の商標名で市販されている市販品である。

【0036】

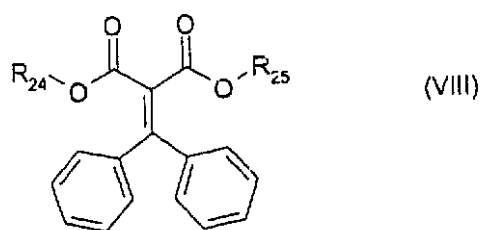
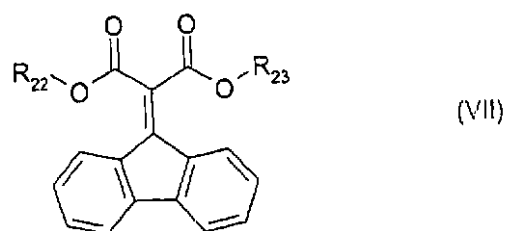
本発明に係るフルオレン誘導体としては、下式 (VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、及び (XIII) の一つに対応するもの、例えば米国特許出願第 2004 00579912 号、第 2004 00579914 号、第 2004 00579916 号、及び第 2004 062776 号に記載されたもの、及びこれらの化合物の混合物が好ましく使用される:

40

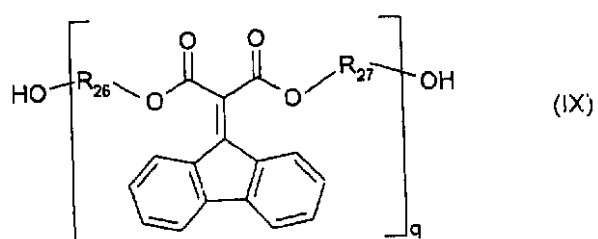
【化11】



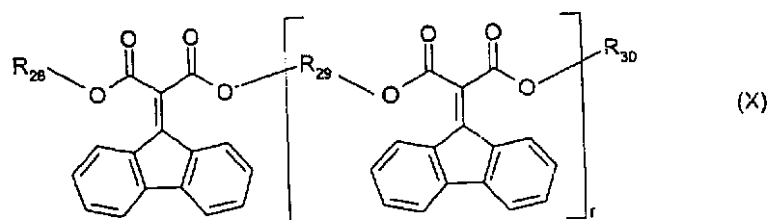
【化 1 2】



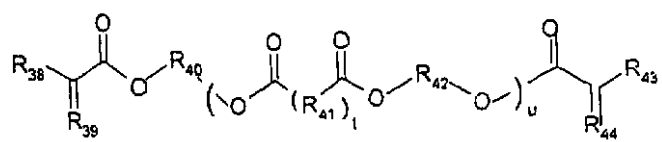
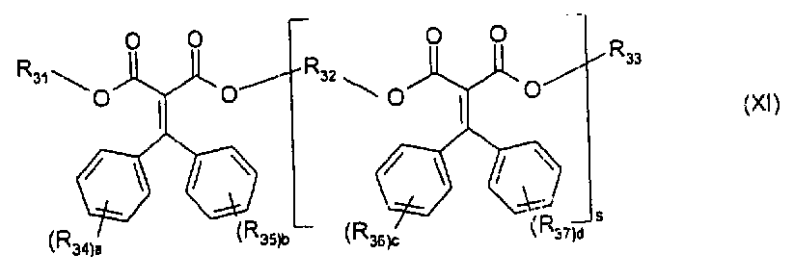
10



20

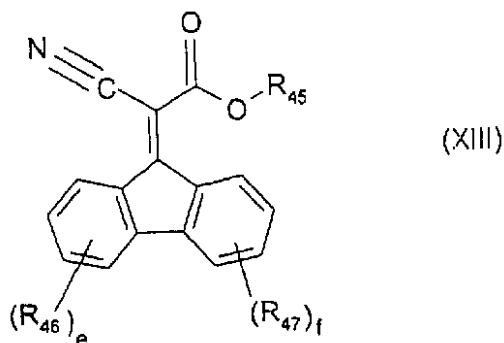


30



40

【化 1 3】

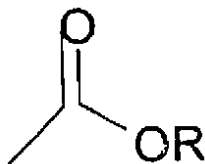


10

[式中、

- R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、及び R_{36} 基は、同一でも異なっても良く、任意に置換された直鎖状または分枝状 $C_1 - C_{30}$ アルキル基；任意に置換された $C_3 - C_8$ シクロアルキル；任意に置換された一環、二環、または三環式アリール基；任意に置換された一環、二環、または三環式ヘテロアリール；任意に置換された $C_3 - C_{14}$ ヘテロシクロアルキル；アミノまたはシアノ基；下式のエステル基を表し；

【化 1 4】



20

{ 式中 R は任意に置換された直鎖状または分枝状 $C_1 - C_{30}$ アルキル基、または任意に置換された $C_3 - C_8$ シクロアルキルを表す }

- R_{39} 及び R_{44} 基は、同一でも異なっても良く、置換されたまたはされていないジフェニルメチレン；置換されたまたはされていない9H-フルオレンを表し；

- R_{45} 基は、任意に置換された直鎖状または分枝状 $C_1 - C_{30}$ アルキル基；任意に置換された直鎖状または分枝状 $C_1 - C_{30}$ ヒドロキシアルキル；任意に置換された $C_3 - C_8$ シクロアルキル；任意に置換された一環、二環、または三環式アリール基；任意に置換された一環、二環、または三環式ヘテロアリール；任意に置換された $C_3 - C_{14}$ ヘテロシクロアルキル；任意に置換されたエーテル；アミノ基を表し；

30

- R_{46} 及び R_{47} 基は、互いに独立に、水素、任意に置換された直鎖状または分枝状 $C_1 - C_{30}$ アルキル基；任意に置換された直鎖状または分枝状 $C_1 - C_{30}$ ヒドロキシアルキル；任意に置換された $C_3 - C_8$ シクロアルキル；任意に置換された一環、二環、または三環式アリール基；任意に置換された一環、二環、または三環式ヘテロアリール；任意に置換された $C_3 - C_{14}$ ヘテロシクロアルキル；アミノ基、シアノ、ヒドロキシル、アミドまたはイミド、ハロゲン、任意に置換されたエーテル、エステル、またはウレタンを表し；

40

q 、 r 、 s 、及び t は1から100の数であり；

a 、 b 、 c 、 d 、 e 、及び f は0から4の数であり；

u は0から100の数である]。

【0037】

式(VI)の化合物としては、 R_{20} 及び R_{21} 基が分枝状 $C_1 - C_{15}$ アルキル基を表す化合物、とりわけ同時に2-エチルヘキシルを表す化合物(即ち2-エチルヘキシル(9H-フルオレン-9-イリデン)アセタート)が特に好ましく使用される。

【0038】

式(VII)の化合物としては、 R_{22} 及び R_{23} 基が分枝状 $C_1 - C_{15}$ アルキル基

50

を表す化合物、とりわけ R_{16} 及び R_{17} 基が同時にイソプロピルまたは2-エチルヘキシルを表す化合物が特に好ましく使用される。

【0039】

特にジイソプロピルフルオレンマロナート（またはジイソプロピル9H-フルオレン-9-イリデンマロナート）、及びビス（2-エチルヘキシル）フルオレンマロナート（またはビス（2-エチルヘキシル）9H-フルオレン-9-イリデンマロナート）が挙げられる。

【0040】

式（VII I）の化合物としては、 R_{24} 及び R_{25} 基が分枝状 $C_3 - C_{20}$ アルキル基を表す化合物、特に同時に2-エチルヘキシルを表す化合物が特に好ましく使用される。

【0041】

式（X）の化合物としては、 R_{28} 、 R_{29} 、及び R_{30} 基が分枝状 $C_1 - C_{15}$ アルキル基を表す化合物、とりわけ R_{28} 及び R_{30} 基が同時に2-エチルヘキシルを表す化合物が特に好ましく使用される。

【0042】

式（XI）の化合物としては、 R_{31} 、 R_{32} 、及び R_{33} 基が分枝状 $C_1 - C_{15}$ アルキル基を表す化合物、とりわけ R_{31} 及び R_{33} 基が同時に2-エチルヘキシルを表す化合物が特に好ましく使用される。

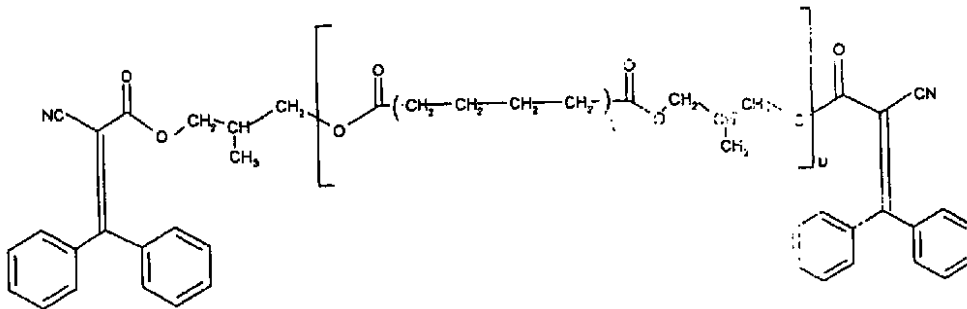
【0043】

式（XII）の化合物としては、 R_{40} 及び R_{42} 基が $C_1 - C_{15}$ アルキル基、特に2-メチルプロピル基を表し、 R_{41} が直鎖状 $C_1 - C_{15}$ アルキル基、特にn-ブチル基を表し； R_{38} 及び R_{43} 基が同時にシアノ基を表し、 R_{39} 及び R_{44} 基がジフェニルメチレン基を表す化合物が特に好ましく使用される。

【0044】

とりわけ以下の構造を有するポリマーの使用が好ましい：

【化15】



[式中、 $t = 1$ であり、 u は2から10の数である]。

【0045】

式（XIII）の化合物としては、 e 及び f は0に等しく、 R_{45} 基が分枝状 $C_3 - C_{20}$ アルキル基または $C_1 - C_{15}$ ヒドロキシアルキル基を表す化合物が特に好ましく使用される。

【0046】

式（XIII I）の化合物としては、 R_{45} 基が、ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシ-n-ブチル、1-ヒドロキシ-1-メチルプロピル、1-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル、及び2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルから選択されるヒドロキシアルキルを表す化合物が特に好ましく使用される。

【0047】

とりわけ（XIII I）の化合物としては、 e 及び f が0に等しく、 R_{39} 基が2-エチルヘキシルを表す化合物（即ち2-エチルヘキシルシアノ（9H-フルオレン-9-イリデン）アセタートまたはオクトフルオレン）が特に好ましく使用される。

【0048】

本発明に係るピペリジノールとしては、下式（XIV）の化合物が好ましく使用される

10

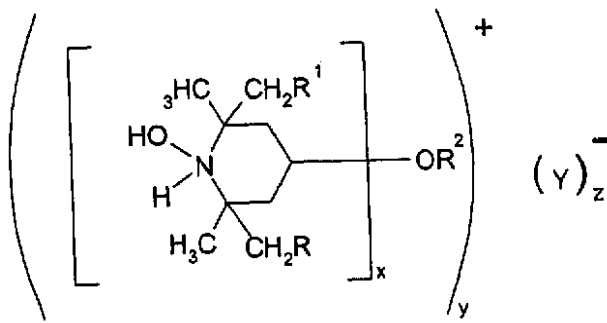
20

30

40

50

:
【化 1 6】



10

(XIV)

[式中、

R^1 は水素またはメチルを表し；

x は1または2であり；

1) x が1に等しい場合、

R^2 は水素； $C_1 - C_{18}$ アルキル基； $C_2 - C_{18}$ アルケニル基；プロパルギル基；グリシジル基；1から20の酸素原子で中断された $C_2 - C_{50}$ アルキル基であって、前記アルキル基が1から10のヒドロキシル基で置換されたもの、または別法として前記酸素原子

20

で中断され同時に前記ヒドロキシル基で置換されたもの；カルボキシル基または $-COOZ$ 基で置換された $C_1 - C_4$ アルキル基を表し、

式中、 Z は水素、 $C_1 - C_4$ アルキル、フェニル、 $(COO^-)_p M^{p+}$ 基で置換された $C_1 - C_4$ アルキルを表し、

式中、 p は1から3の整数であり、 M は周期表の1、2及び3族から得られる金属イオン、または Zn 、 Cu 、 Ni 若しくは Co であり、あるいは別法として M は $N^{p+}(R'')_4$ であり、 R'' は $C_1 - C_8$ アルキルまたはベンジルである；

2) x が2である場合、

R^1 は $C_1 - C_{12}$ アルキレン基； $C_4 - C_{12}$ アルケニレン基；キシリレン基；1から20の酸素原子で中断された $C_1 - C_{50}$ アルキレン基で、前記アルキル基が1から10のヒドロキシル基で置換されたもの、または別法として前記酸素原子で中断され同時に前記ヒドロキシル基で置換されたものを表し；

30

Y は有機または鉱物アニオンを表し；

カチオン y の総電荷はアニオン z の総電荷に等しい]。

【0049】

アニオン Y としては、ホスファート、ホスホナート、カルボナート、ピカルボナート、ニトラート、クロリド、ブロミド、ビスルフィト、スルフィト、ビスルファート、ボラート、ホルマート、アセタート、ベンゾアート、シトラート、オキサラート、タートラート、アクリラート、ポリアクリラート、フマラート、マレアート、イタコナート、グリコラート、グルコナート、マラート、マンデラート、チグラート、アスコルバート、ポリメタ

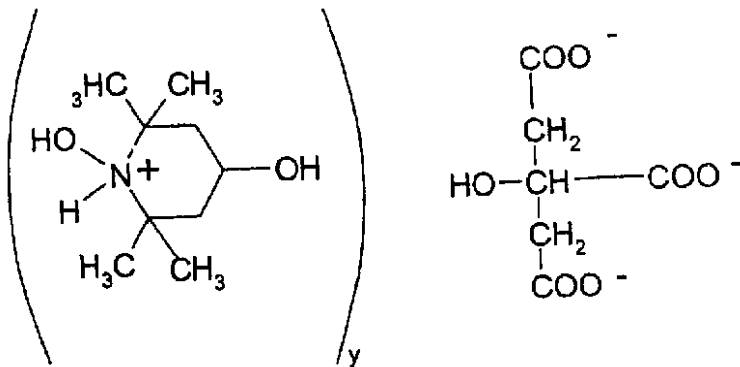
40

クリラート、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレンジアミン五酢酸のカルボキシラート、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホナート、アルキルスルホナート、またはアリールスルホナートが挙げられる。

【0050】

式(XIV)の化合物としては、 R^1 及び R^2 が水素を表し、 $x = 1$ であり、 Y がシトラートアニオンを表す化合物、特に以下の構造のトリス(テトラメチルヒドロキシピペリジノール)シトラートが特に好ましく使用される：

【化 17】



10

[式中、 $y = 3$ である]。

例えばCiba-Geigy社によりTinoguard QまたはTinoguard S-FXの名称で市販されている製品が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

本発明に係るジベンゾイルメタン誘導体の三重項エネルギーを受容可能な化合物は、本発明に係る組成物中に、組成物の全重量に対して0.1から25重量%、好ましくは0.2から10重量%、より好ましくは0.2から7重量%の範囲の含量で存在して良い。

【 0 0 5 2 】

本発明によれば、ジベンゾイルメタン誘導体の三重項エネルギーを受容可能な化合物 / ビスレゾルシニルトリアジンの光安定化混合物は、所定の組成物におけるジベンゾイルメタン誘導体の光安定性の適切で有意な改良を得るための十分量で使用される。使用される光安定化剤のこの最小量は、組成物の開始時点で存在するジベンゾイルメタンの量に従って、且つ組成物に採用される化粧品的に許容可能な支持体の性質に従って変化してよい。それは、光安定性を測定するための標準試験によって困難なく決定されて良い。

20

【 0 0 5 3 】

本発明に係る組成物はまた、水溶性または脂溶性または一般的に使用される化粧品溶媒に不溶性である、他の更なるUV A活性及び/またはUV B活性有機または鉱物光保護剤を含んでも良い。

【 0 0 5 4 】

更なる有機光保護剤は、アントラニラート；サリチル酸誘導体；カンファー誘導体；ベンゾフェノン誘導体； β , β -ジフェニルアクリラート誘導体；ビスレゾルシニルトリアジンタイプのもの以外のトリアジン誘導体；ベンゾトリアゾール誘導体；ベンザルマロナート誘導体；ベンズイミダゾール誘導体；イミダゾリン；特許EP 669 323及びUS 2 463 264に記載されたようなビス-ベンザゾリル誘導体；p-アミノ安息香酸 (PABA) 誘導体；特許出願US 5 237 071、US 5 165 355、GB 2 303 549、DE 197 26 184、及びEP 893 119に記載されたようなメチレンビス (ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール) 誘導体；特許出願EP 0 832 642；EP 1 027 883、EP 1 300 137、及びDE 101 62 844に記載されたもののようなベンゾキサゾール誘導体；特許出願WO 93/04665に特に記載されたもののようなスクリーニングポリマー及びスクリーニングシリコーン；特許出願DE 198 55 649に記載されたもののような α -アルキルスチレンから誘導されたダイマー；特許出願EP 0 967 200、DE 197 46 654、DE 197 55 649、EP-A-1 008 586、EP 1 133 980、及びEP 133 981に記載されたもののような4,4-ジアリールブタンジエン、並びにこれらの混合物から特に選択されて良い。

30

40

【 0 0 5 5 】

更なる有機光保護剤の例として、INCI名で以下に表されるものが挙げられる：

【 0 0 5 6 】

パラ-アミノ安息香酸誘導体：

PABA、

エチルPABA、

50

エチルジヒドロキシプロピル P A B A、
ISP社により"Escalol 507"の名称で特に市販されているエチルヘキシルジメチル P A B A
、
グリセリル P A B A、
BASF社により"Uvinul P25"の名称で市販されている P E G -25 P A B A。

【 0 0 5 7 】

サリチル酸誘導体：

Rona/EM Industries社により"Eusolex HMS"の名称で市販されているホモサラート、
Harrmann and Reimer社により"Neo Heliopan"の名称で市販されているエチルヘキシルサ
リチラート、
Scher社により"Dipsal"の名称で市販されているジプロピレングリコールサリチラート、
Haarmann and Reimer社により"Neo Heliopan TS"の名称で市販されている T E A サリチラ
ート。

10

【 0 0 5 8 】

β , β -ジフェニルアクリラート誘導体：

BASF社により"Univul N539"の商標名で特に市販されているオクトクリレン、
BASF社により"Uvinul N35"の商標名で特に市販されているエトクリレン。

【 0 0 5 9 】

ベンゾフェノン誘導体：

BASF社により"Uvinul 400"の商標名で市販されているベンゾフェノン-1、
BASF社により"Uvinul D50"の商標名で市販されているベンゾフェノン-2、
BASF社により"Uvinul M40"の商標名で市販されているベンゾフェノン-3またはオキシベン
ゾン、
BASF社により"Uvinul MS40"の商標名で市販されているベンゾフェノン-4、
ベンゾフェノン-5、
Norquay社により"Helisorb 11"の商標名で市販されているベンゾフェノン-6、
American Cyanamid社により"Spectra-Sorb UV-24"の商標名で市販されているベンゾフェ
ノン-8、
BASF社によりの商標名で市販されているベンゾフェノン-9、
ベンゾフェノン-12、
BASF社により"Uvinul A Plus"の商標名で市販されているジエチルアミノフヒドロキシベ
ンゾイルヘキシルベンゾアート。

20

30

【 0 0 6 0 】

ベンジリデンカンファー誘導体：

Chimex社により"Mexoryl SD"の名称で製造されている3-ベンジリデンカンファー、
Merck社により"Eusolex 6300"の名称で市販されている4-メチルベンジリデンカンファー
、
Chimex社により"Mexoryl SL"の名称で製造されているベンジリデンカンファースルホン酸
、
Chimex社により"Mexoryl SO"の名称で製造されているカンファーベンズアルコニウムメト
スルファート、
Chimex社により"Mexoryl SX"の名称で製造されているテレフタリリデンカンファースルホ
ン酸、
Chimex社により"Mexoryl SW"の名称で製造されているポリアクリルアミドメチルベンジリ
デンカンファー。

40

【 0 0 6 1 】

フェニルベンズイミダゾール誘導体：

Merck社により"Eusolex 232"の商標名で特に市販されているフェニルベンズイミダゾール
スルホン酸、
Haarmann and Reimer社により"Neo Heliopan AP"の商標名で市販されている二ナトリウム

50

フェニルジベンズイミダゾールテトラスルホナート。

【 0 0 6 2 】

フェニルベンゾトリアゾール誘導体：

Rhodia Chimie社により"Silatrizole"の名称で市販されているドロメトリゾールトリシロキサン、

Fairmount Chemical社により"MIXXIM BB/100"の商標名で固体形態で、またはCiba Specialty Chemicals社により"Tinosorb M"の商標名で水性分散物として微粉化形態で市販されている、メチレンビス（ベンゾトリアゾリル）テトラメチルブチルフェノール。

【 0 0 6 3 】

トリアジン誘導体：

BASF社により"Uvinul T150"の商標名で特に市販されているエチルヘキシルトリアゾン、Sigma 3V社により"Uvasorb HEB"の商標名で市販されているジエチルヘキシルブタミドトリアゾン、

2,4,6-トリス（ジイソブチル4'-アミノベンザルマロナート）-s-トリアジン。

【 0 0 6 4 】

アントラニリン酸誘導体：

Haarmann and Reimer社により"Neo Heliopan MA"の商標名で市販されているメンチルアントラニラート。

【 0 0 6 5 】

イミダゾリン誘導体：

エチルヘキシルジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリンプロピオナート。

【 0 0 6 6 】

ベンザルマロナート誘導体：

Hoffmann LaRoche社により"Parsol SLX"の商標名で市販されている、例えばポリシリコーン-15といった、ベンザルマロナート官能基を含むポリオルガノシロキサン。

【 0 0 6 7 】

4,4-ジアリールブタンジエン誘導体：

1,1-ジカルボキシ（2,2'-ジメチルプロピル）-4,4-ジフェニルブタンジエン。

【 0 0 6 8 】

ベンゾキサゾール誘導体：

Sigma 3V社によりUvasorb K2Aの名称で市販されている2,4-ビス[5-(1-ジメチルプロピル)ベンゾキサゾール-2-イル(4-フェニル)イミノ]-6-(2-エチルヘキシル)イミノ-1,3,5-トリアジン

並びにこれらの混合物。

好ましい更なる有機光保護剤は以下のものから選択される：

エチルヘキシルサリチラート、

オクトクリレン、

フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、

ベンゾフェノン-3、

ベンゾフェノン-4、

ベンゾフェノン-5、

ジエチルアミノヒドロキシベンゾイルヘキシルベンゾアート、

4-メチルベンジリデンカンファー、

テレフタリリデンカンファースルホン酸、

二ナトリウムフェニルジベンズイミダゾールテトラスルホナート、

メチレンビス（ベンゾトリアゾリル）テトラメチルブチルフェノール、

エチレンヘキシルトリアゾン、

ビス（エチルヘキシルオキシフェノール）メトキシフェニルトリアジン、

ジエチルヘキシルブタミドトリアゾン、

ドロメトリゾールトリシロキサン、

10

20

30

40

50

ポリシリコン-15、

1,1-ジカルボキシ(2,2'-ジメチルプロピル)-4,4-ジフェニルブタジエン、

2,4-ビス[5-(ジメチルプロピル)ベンゾキサゾール-2-イル(4-フェニル)イミノ]-6-(2-エチルヘキシル)イミノ-1,3,5-トリアジン、

及びこれらの混合物。

【0069】

更なる鉱物光保護剤は、処理化または非処理の金属酸化物の顔料、とりわけナノ顔料（主要粒子の平均径が一般的に5nmから100nmの間、好ましくは10nmから50nmの間であるもの）、例えば酸化チタン（非晶質またはルチル及び/またはアナターゼ形態の結晶化されたもの）、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、または酸化セリウムのナノ顔料から選択される。

10

【0070】

処理化ナノ顔料は、例えばCosmetics & Toiletries, 1990年2月, Vol. 105, pp. 53-64に記載されたような化合物、例えばアミノ酸、ピーズワックス、脂肪酸、脂肪アルコール、アニオン性界面活性剤、レイシチン、脂肪酸のナトリウム、カリウム、亜鉛、鉄、またはアルミニウム塩、金属（チタンまたはアルミニウム）アルコキシド、ポリエチレン、シリコン、タンパク質（コラーゲンまたはエラスチン）、アルカノールアミン、酸化ケイ素、酸化金属、ナトリウムヘキサメタホスファート、アルミナ、またはグリセロールで、化学的、電気的、機械化学的、及び/または機械的性質の一つ以上の表面処理を施した顔料である。

20

【0071】

処理化ナノ顔料は、特に以下のもので処理された酸化チタンであって良い：

- シリカ及びアルミナ、例えばTayca社製の"Microtitanium Dioxide MT 500 SA"及び"Microtitanium Dioxide MT 100 SA"の製品、並びにTioxide社製の"Tioveil Fin"、"Tioveil OP"、"Tioveil MOTG"、及び"Tioveil IPM"の製品、
- アルミナ及びアルミニウムステアレート、例えばTayca社製の"Microtitanium Dioxide MT 100 T"の製品、
- アルミナ及びアルミニウム라우レート、例えばTayca社製の"Microtitanium Dioxide MT 100 S"の製品、
- 酸化鉄及び鉄ステアレート、例えばTayca社製の"Microtitanium Dioxide MT 100 F"の製品、
- シリカ、アルミナ、及びシリコン、例えばTayca社製の"Microtitanium Dioxide MT 100 SAS"、"Microtitanium Dioxide MT 600 SAS"、及び"Microtitanium Dioxide MT 500 SAS"の製品、
- ナトリウムヘキサメタホスファート、例えばTayca社製の"Microtitanium Dioxide MT 150 W"の製品、
- オクチルトリメトキシシラン、例えばDegussa社製の"T-805"の製品、
- アルミナ及びステアリン酸、例えばKemira社製の"UVT-M160"の製品、
- アルミナ及びグリセロール、例えばKemira社製の"UVT-M212"の製品、
- アルミナ及びシリコン、例えばKemira社製の"UVT-M262"の製品。

30

40

【0072】

シリコンで処理された他の酸化チタンナノ顔料は、好ましくは基本粒子の平均径が25nmから40nmの間であるオクチルトリメチルシランで処理された TiO_2 、例えばDegussa Silices社により"T805"の商標名で市販されている製品、基本粒子の平均径が21nmであるポリジメチルシロキサンで処理された TiO_2 、例えばCardre社により"70250 Cardre UF TiO2Si3"の商標名で市販されている製品、基本粒子の平均径が25nmであるポリジメチルハイドロゲンシロキサンで処理されたアナターゼ/ルチル TiO_2 、例えばColor Techniques社により"Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic"の商標名で市販されている製品である。

【0073】

50

非被覆酸化チタンナノ顔料は、例えば"Microtitanium Dioxide MT 500 B"または"Micro titanium Dioxide MT 600 B"の商標名でTayca社により市販されている製品、"P 25"の名称でDegussa社により市販されている製品、"Oxyde de titane transparent PW"の名称でWacker社により市販されている製品、"UFTR"の名称でMyoshi Kasei社により市販されている製品、"ITS"の名称でTomen社により市販されている製品、並びに"Tioveil AQ"の名称でTi oxide社により市販されている製品である。

【 0 0 7 4 】

非被覆酸化亜鉛ナノ顔料は、例えば以下のものである：

- Sunsmart社により"Z-Cote"の名称で市販されている製品；
- Elementis社により"Nanox"の名称で市販されている製品；
- Nanophase Technologies社により"Nanogard WCD 2025"の名称で市販されている製品

10

【 0 0 7 5 】

被覆酸化亜鉛ナノ顔料は、例えば以下のものである：

- Toshiba社により"Zinc Oxide CS-5"の名称で市販されている製品（ポリメチルヒドロゲンシロキサンで被覆されたZnO）；
- Nanophase Technologies社により"Nanogard Zinc Oxide FN"の名称で市販されている製品（Finsolv TN、C₁₂-C₁₅アルキルベンゾアート中の40%分散物として）；
- Daito社により"Daitopersion ZN-30"及び"Daitopersion ZN-50"の名称で市販されている製品（シクロポリメチルシロキサン/オキシエチレン化ポリジメチルシロキサン中の分散物、シリカとポリメチルヒドロゲンシロキサンで被覆された30%または50%のナノ酸化亜鉛を含む）；
- Daikin社により"NFD Ultrafine ZNO"の名称で市販されている製品（シクロペンタシロキサン中の分散物として、パーフルオロアルキルホスファートと、パーフルオロアルキルエチルに基づくコポリマーとで被覆されたZnO）；
- Shin-Etsu社により"SPD-Z1"の名称で市販されている製品（シクロジメチルシロキサン中に分散された、シリコングラフト化アクリルポリマーで被覆されたZnO）；
- ISP社により"Escalol Z100"の名称で市販されている製品（エチルヘキシルメトキシシンナマート/PVP-ヘキサデセン/メチコーンコポリマー混合物中に分散されたアルミナ処理化ZnO）；
- Fuji Pigment社により"Fuji ZNO-SMS-10"の名称で市販されている製品（シリカとポリメチルシルセスキオキサンで被覆されたZnO）；
- Elementis社により"Nanox Gel TN"の名称で市販されている製品（ヒドロキシステアリン酸重縮合物を有するC₁₂-C₁₅アルキルベンゾアート中に55%の濃度で分散されたZnO）。

20

30

【 0 0 7 6 】

非被覆酸化セリウムナノ顔料は、Rhone-Poulenc社により"Colloidal Cerium Oxide"の名称で市販されている。

【 0 0 7 7 】

非被覆酸化鉄ナノ顔料は、例えば"Nanogard WCD 2002 (FE 45B)"、"Nanogard Iron FE 45 BL AQ"、"Nanogard FE 45R AQ"、及び"Nanogard WCD 2006 (FE 45R)"の名称でArnaud社により、または"TY-220"の名称でMitsubishi社により市販されている。

40

【 0 0 7 8 】

被覆酸化鉄ナノ顔料は、例えば"Nanogard WCD 2008 (FE 45B FN)"、"Nanogard WCD 2009 (FE 45B 556)"、"Nanogard FE 45 BL 345"、及び"Nanogard FE 45 BL"の名称でArnaud社により、または"Transparent Iron Oxide"の名称でBASF社により市販されている。

【 0 0 7 9 】

金属酸化物の混合物、特に二酸化チタンと二酸化セリウムのシリカ被覆等重量混合物を含む、二酸化チタンと二酸化セリウムの混合物が特に挙げられ、それは"Sunveil A"の名称でIkeda社により市販され、並びに二酸化チタンと二酸化亜鉛のアルミナ、シリカ、及

50

びシリコーン被覆混合物が挙げられ、それは例えばKemira社により市販されている"M 261"の製品であり、または二酸化チタンと二酸化亜鉛のアルミナ、シリカ、及びグリセロール被覆混合物が挙げられ、それは例えばKemira社により市販されている"m 211"の製品である。ナノ顔料は、非変性形態または顔料ペーストの形態で、即ち例えば文献GB-A-2 206 339に記載されているように、分散剤との混合物として、本発明に係る組成物に導入されて良い。

【0080】

更なる光保護剤は、本発明に係る組成物中に、組成物の全重量に対して0.01から20重量%の範囲で、好ましくは組成物の全重量に対して0.1から10重量%の範囲の割合で一般的に存在する。

10

【0081】

本発明に係る組成物は、皮膚を人工的に日焼けさせる及び/または着色化するための薬剤(自己日焼け剤)、とりわけジヒドロキシアセトン(DHA)を含んでも良い。それらは好ましくは、組成物の全重量に対して0.1から10重量%の範囲の量で存在する。

【0082】

本発明に係る組成物はさらに、脂肪物質、有機溶媒、イオン性または非イオン性の、親水性または親油性の増粘剤、柔軟剤、湿潤剤、不透明化剤、安定化剤、皮膚軟化剤、シリコーン、消泡剤、香料、防腐剤、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両イオン性または両性界面活性剤、活性剤、フィラー、ポリマー、噴射剤、酸性化剤または塩基性化剤、あるいは化粧品及び/または皮膚科学において通常使用されるいずれかの他の成分から特に選択される、標準的な化粧品アジュバントを含んでも良い。

20

【0083】

脂肪物質は、オイルまたはワックスまたはそれらの混合物からなってよい。用語「オイル」は、室温で液体である化合物を意味する。用語「ワックス」は、室温で固体または実質的に固体であり、一般的に35より高温の融点を有する化合物を意味する。

【0084】

オイルとしては、鉱物オイル(パラフィン);植物オイル(スイートアーモンドオイル、マカダミアオイル、グレープシードオイル、またはホホバオイル);合成オイル、例えばパーヒドロスクアレン、脂肪アルコール、脂肪酸、または脂肪エステル(例えばWitco社により"Finsoolv TN"または"Witconol TN"の商標名で市販されているC₁₂-C₁₅アルキルベンゾアート、オクチルパルミタート、イソプロピルラノラート、及びカプリン酸/カプリル酸トリグリセリドを含むトリグリセリド)、オキシエチレン化またはオキシプロピレン化脂肪エステル及びエーテル;シリコーンオイル(シクロメチコン及びポリジメチルシロキサン、またはPDMS)、あるいはフルオロオイル、及びポリアルキレンが挙げられる。

30

【0085】

ワックス状化合物としては、パラフィン、カルナウバワックス、ビーズワックス、及び水素化ヒマシオイルが挙げられる。

【0086】

有機溶媒としては、低級アルコール及びポリオールが挙げられる。これらのポリオールは、グリコール及びグリコールエーテル、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、またはジエチレングリコールから選択されて良い。

40

【0087】

親水性増粘剤としては、カルボキシビニルポリマー、例えばカルボボール製品(カーボマー)及びペミュレン製品(アクリラート/C₁₀-C₃₀アルキルアクリラートコポリマー);ポリアクリルアミド、例えばSEPPIC社によりSepigel 305(CTF A名:ポリアクリルアミド/C₁₃-14イソパラフィン/ラウレス7)またはSimulgel 600(CTF A名:アクリルアミド/ナトリウムアクリロイルジメチルタウラートコポリマー/イソヘキサデカン/ポリソルバート80)の名称で市販されている架橋化コポリマー;2-アクリ

50

ルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ポリマー及びコポリマーで任意に架橋化及び／または中和されたもの、例えば"Hostacerin AMPS"の商標名でHoechst社により市販されているポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)(CTFA名:アンモニウムポリアクリルジメチルタウラミド);ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロースベースの誘導体;ポリサッカリド、特にキサンタンゴムのようなゴム;並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0088】

親油性増粘剤、変性クレー、例えばヘクトライト及びその誘導体、例えばベントンの名称で市販されている製品が挙げられる。

【0089】

活性剤としては以下のものが挙げられる:

- 抗汚染剤及び／またはフリーラジカル捕獲剤;
- 脱色素剤及び／または色素沈着促進剤;
- 抗グリケーション剤;
- NOシンターゼインヒビター;
- 皮膚または表皮巨大分子の合成の刺激剤及び／またはその分解の防止剤;
- 線維芽細胞増殖の刺激剤;
- ケラチノサイト増殖の刺激剤;
- 筋弛緩剤;
- 引き締め剤;
- 角質溶解剤;
- 保湿剤;
- 抗炎症剤;
- 細胞のエネルギー代謝への作用剤;
- 駆虫剤;
- サブスタンスPまたはCGRPアンタゴニスト。

【0090】

言うまでもなく、当業者は上述の任意の更なる化合物(類)及びその量を選択するのに注意を払い、本発明に係る組成物に固有に関連する有利な特性が、考慮される添加によって負に影響されないまたは実質的に負に影響されないようにするであろう。

【0091】

本発明に係る組成物は、特に水中油型または油中水型エマルションの調製のために企図されるものといった、当業者に周知の方法によって調製されて良い。それらは特に、クリームまたは乳液のような単純なまたは複雑なエマルション(O/W、W/O、O/W/O、W/O/Wエマルション)の形態で存在して良く、あるいはローション、パウダー、または固体チューブの形態で存在して良く、あるいはエアゾールとして任意に実装されても良く、ムースまたはスプレーの形態で存在しても良い。

【0092】

本発明に係る組成物は好ましくは、水中油型または油中水型エマルションの形態で存在する。

【0093】

前記エマルションは一般的に、両性、アニオン性、カチオン性、及び非イオン性乳化剤から選択される少なくとも一つの乳化剤を含み、それらは単独でまたは混合物として使用される。全記入化剤は、得られるエマルション(W/OまたはO/W)に従って適切に選択される。

【0094】

W/Oエマルションの調製のために使用されて良い乳化界面活性剤としては、例えばソルビタン、グリセロールまたは糖アルキルエステルまたはエーテル;シリコーン界面活性剤、例えばジメチコーンコポリオール、例えばDow Corning社により"DC 5225 C"の名称で市販されているシクロメチコーンとジメチコーンコポリオールとの混合物、及びDow Corn

10

20

30

40

50

ing社により"Dow Corning 5200 Formulation Aid"の名称で市販されているラウリルメチ
コーンコポリオールのようなアルキルジメチコーンコポリオール; Goldschmidt社によりA
bil EM 90Rの名称で市販されている製品のようなセチルジメチコーンコポリオール、及び
Goldschmidt社によりAbil WE 09の名称で市販されている、セチルジメチコーンコポリオ
ール、ポリグリセリルイソステアレート(4 mol)、及びヘキシルラウレートの混合物
が挙げられる。一つ以上の共乳化剤がそこに添加されても良く、それらはポリオールアル
キルエステルを含む群から有利に選択されて良い。ポリオールアルキルエステルとしては
特に、グリセロール及び/またはソルビタンエステル、例えばポリグリセリルイソステア
レート、例えばGoldschmidt社によりIsolan GI 34の名称で市販されている製品、ソルビ
タンイソステアレート、例えばICI社によりArlacel 987の名称で市販されている製品、ソ
ルビタングリセリルイソステアレート、例えばICI社によりArlacel 986の名称で市販され
ている製品、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

【0095】

O/Wエマルションのための乳化剤としては、非イオン性乳化剤、例えばソルビタンの
オキシアルキレン化(とりわけポリオキシエチレン化)脂肪酸エステル; オキシアルキレ
ン化(オキシエチレン化及び/またはオキシプロピレン化)脂肪酸エステル; オキシアル
キレン化(オキシエチレン化及び/またはオキシプロピレン化)脂肪アルキルエーテル;
糖エステル、例えばスクロースステアレート; 糖の脂肪アルキルエーテル、特にポリアル
キルグルコシド(APG)、例えば例えばPlantaren 2000及びPlantaren 1200の名称でし
れぞれHenkel社により市販されているデシルグルコシド及びラウリルグルコシド、例えば
SEPPIC社によりMontanov 68の名称で、Goldschmidt社によりTegocare CG90の名称で、及
びHenkel社によりEmulgade KE3302の名称で市販されている、任意にセトステアリルアル
コールとの混合物としてのセトステアリルグルコシド、並びにSEPPIC社によりMontanov 2
02の名称で市販されている、例えばアラキジルアルコール、ベヘニルアルコール、及びア
ラキジルグルコシドの混合物の形態のアラキジルグルコシドが挙げられる。本発明の一つ
の特定の実施態様によれば、前述のアルキルポリグルコシドと対応する脂肪アルコールと
の混合物は、例えば文献WO-A-92/06778に記載されているように、自己乳化組成物の形態
で存在してよい。

20

【0096】

エマルションである場合、このエマルションの水性相は、既知の工程にしたがって調製
された非イオン性ベシクル分散物を含んでも良い(Bangham, Standish and Watkins, J. M
ol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991、及びFR 2 416 008)。

30

【0097】

本発明に係る組成物は、特に皮膚、唇、及び/または毛髪の保護及び/またはケア、及
び/または皮膚及び/または唇のメイクアップのための、皮膚(頭皮を含む)、唇、及び
毛髪、数多くの処理、特に美容的処理における応用が見出される。

【0098】

本発明の別の主題は、皮膚、唇、爪、毛髪、睫毛、眉毛、及び/または頭皮を処理する
ための化粧品製品、特にケア製品及びメイクアップ製品の製造のための、上述の本発明に
係る組成物の使用からなる。

40

【0099】

本発明に係る化粧品組成物は例えば、液体から半液体の顔及び/または身体のためのケ
ア製品及び/または抗日光製品、例えば乳液、多かれ少なかれ濃厚なクリーム、クリーム
-ゲル、及びペーストとして使用されて良い。それらは任意にエアゾールとして実装され
て良く、ムースまたはスプレーの形態で存在して良い。

【0100】

本発明によれば、蒸発可能な流体ローションの形態の本発明に係る組成物は、加圧装置
によって細かい粒子の形態で皮膚または毛髪に適用される。本発明に係る装置は当業者に
周知であり、エアゾールポンプまたは「アトマイザー」、または噴射剤を含むエアゾール
容器、並びに噴射剤として圧縮エアを使用するエアゾールポンプを含む。後者のポンプは

50

、米国特許第4 077 441号及び第4 850 517号に記載されている（この明細書の内容の内挿的な一部を形成する）。

【0101】

本発明によれば、エアゾール形態に実装された組成物は一般的に、従来の噴射剤、例えばヒドロフルオロ化合物、ジクロロジフルオロメタン、ジフルオロエタン、ジメチルエーテル、イソブタン、n-ブタン、プロパン、またはトリクロロフルオロメタンを含む。それらは組成物の全重量に対して15から50重量%の範囲の量で好ましくは存在する。

【0102】

本発明を説明する具体的であるが非制限的ではない実施例が以下に提供される。

【実施例】

【0103】

組成例1及び2

以下の化合物が調製され、量は重量パーセンテージを表す。

【0104】

【表1】

相	組成	処方1	処方2
A相	ポリジメチルシロキサン	0.5	0.5
	防腐剤	1	1
	ステアリン酸	1.5	1.5
	グリセリルモノステアレート／PEGステアレート混合物（100EO）	1	1
	セチルステアリルグルコシド、セチルアルコール、及びステアリルアルコールの混合物	2	2
	セチルアルコール	0.5	0.5
	4tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	2	2
	C ₁₂ －C ₁₃ アルキルベンゾアート	10	5
	ビス（エチルヘキシルオキシフェノール）メトキシフェニルトリアジン（Ciba-Geigy 社製の Tinosorb S）	3	3
	N-ラウロイルイソプロピルサルコシナート	20	20
	ジエチルヘキシルシリリングリデンマロナート（Merck 社製の Oxydex ST）	1	-
B相	トリス（テトラメチルヒドロキシピペリジノール）シトレート（Ciba-Geigy 社製の Tinoguard Q）	-	2（AM）
	脱イオン水	qs 100	qs 100
	錯化剤	0.1	0.1
	グリセロール	5	5
	キサンタンゴム	0.2	0.2
C相	モノセチルホスファート	1	1
	イソヘキサデカン	1	1
	アクリル酸／ステアリルメタクリレートコポリマー	0.2	0.2
	トリエタノールアミン	qs pH	qs pH

*AM＝活性物質

【0105】

方法：

全ての成分を含む水性相（B相）を、ウォーターバスで80 に加熱する。全ての成分

10

20

30

40

50

を含む脂肪相（A相）をウォーターバスで80℃に加熱する。ローターステイター（Moritz社製の機械）で攪拌しながらA相をB相に乳化する。C相を取り込ませ、穏やかに攪拌しながら混合物を室温に冷却する。製造の最後で所望の値にpHを調節するために、トリエタノールアミンを導入する。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
A 6 1 Q 17/04	(2006.01)	A 6 1 Q 17/04
A 6 1 Q 19/00	(2006.01)	A 6 1 Q 19/00

審査官 岩下 直人

(56)参考文献 国際公開第 0 2 / 0 1 7 8 7 3 (WO , A 1)
 国際公開第 0 3 / 0 7 5 8 7 5 (WO , A 1)
 国際公開第 0 3 / 0 5 3 3 8 9 (WO , A 1)
 特表 2 0 0 3 - 5 3 2 6 6 5 (J P , A)
 欧州特許出願公開第 0 0 8 9 7 7 1 5 (E P , A 1)
 国際公開第 2 0 0 4 / 0 2 6 1 9 7 (WO , A 1)
 国際公開第 0 0 / 0 5 7 8 5 0 (WO , A 1)
 国際公開第 0 3 / 0 0 7 9 0 6 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 A 6 1 K 8 / 1 9
 A 6 1 K 8 / 3 5
 A 6 1 K 8 / 3 7
 A 6 1 K 8 / 4 9
 A 6 1 Q 1 / 0 0
 A 6 1 Q 1 7 / 0 4
 A 6 1 Q 1 9 / 0 0