## (19) **日本国特許庁(JP)**

# (12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2017-500290 (P2017-500290A)

(43) 公表日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.  A 6 1 K 8/60  A 6 1 K 8/97  A 6 1 K 8/31  A 6 1 K 8/89	FI (2006.01) A61K (2006.01) A61K (2017.01) A61K (2006.01) A61K (2006.01) A61K 審査請求 未	8/31 8/89	テーマコード (参考) 4CO83 全講求 未請求 (全 49 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号 (86) (22) 出願日 (85) 翻訳文提出日 (86) 国際出願番号 (87) 国際公開日 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国	特願2016-532554 (P2016-532554) 平成26年12月17日 (2014.12.17) 平成28年5月19日 (2016.5.19) PCT/EP2014/078160 W02015/097029 平成27年7月2日 (2015.7.2) 1363528 平成25年12月24日 (2013.12.24) フランス (FR)	(71) 出願人 (74) 代理人 (74) 代理人 (72) 発明者	ロレアル フランス国パリ、リュ ロワイヤル 14 100108453 弁理士 村山 靖彦 100110364 弁理士 実広 信哉 セリーヌ・ドゥリプス フランス・F-91380・チリー・マザ ラン・レジドンス・クロワ・ブランシュ・ 23
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】油、非イオン性界面活性剤、及びC-グリコシド化合物を含む化粧用組成物

## (57)【要約】

本発明は、(a)少なくとも1種の油と、(b)HLB値が8.0~14.0、好ましくは9.0~13.5、より好ましくは10.0~13.0の、少なくとも1種の非イオン性界面活性剤と、(c)少なくとも1種のC-グリコシド化合物と、(d)水とを含む、ナノエマルション又はマイクロエマルションの形態の化粧用組成物に関する。化粧用組成物は、透明性又はやや半透明性の外観を有するナノエマルション又はマイクロエマルションの形態であってよい。

#### 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

- (a) 少なくとも1種の油と、
- (b) HLB値が8.0~14.0、好ましくは9.0~13.5、好ましくは10.0~13.0の、少なくとも1種の非イオン性界面活性剤と、
  - (c) 少 な く と も 1 種 の C グ リ コ シ ド 化 合 物 と 、
  - (d) 水と

を含む、ナノエマルション又はマイクロエマルションの形態の化粧用組成物。

## 【請求項2】

油(a)が、植物由来の油、鉱油、合成油、シリコーン油、及び炭化水素系油からなる群から選択される、請求項1に記載の化粧用組成物。

#### 【請求項3】

油(a)が、室温で液体の形態である炭化水素系油から選択される、請求項1又は2に記載の化粧用組成物。

### 【請求項4】

油(a)が、600g/mol未満の分子量を有する油から選択される、請求項1~3のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

#### 【請求項5】

油(a)の量が、組成物の総質量に対して0.1質量%~50質量%、好ましくは1質量%~40質量%、より好ましくは3質量%~30質量%の範囲である、請求項1~4のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

【請求項6】

非イオン性界面活性剤(b)が、

- エチレンオキシド単位を1~60個含むポリエチレングリコール、ソルビタン、エチレンオキシド単位を2~30個含むグリセロール、及びグリセロール単位を2~12個含むポリグリセロールからなる群から選択される少なくとも1種のポリオールと、少なくとも1種の飽和又は不飽和の直鎖状又は分枝状C<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>アルキル鎖を含む少なくとも1種の脂肪酸とのエステルから選択される、45 以下の温度で流体である界面活性剤、
- 脂肪酸又は脂肪族アルコールとカルボン酸とグリセロールとの混合エステル、
- 糖の脂肪酸エステル及び糖の脂肪族アルキルエーテル、
- グリセロールの脂肪酸エステル、ソルビタンの脂肪酸エステル及びソルビタンのオキシエチレン化脂肪酸エステル、エトキシル化脂肪酸エーテル及びエトキシル化脂肪酸エステルから選択される、45 以下の温度で固体である界面活性剤、
- エチレンオキシド(A)とプロピレンオキシド(B)とのブロックコポリマー、並びに
- シリコーン界面活性剤

から選択される、請求項1~5のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

## 【請求項7】

非イオン性界面活性剤(b)が、

- ポリエチレングリコールイソステアレート又はオレエート(エチレンオキシド8~10mo l )、
- ポリエチレングリコールイソセチル、ベヘニルエーテル、又はイソステアリルエーテル(エチレンオキシド8~10mol)、
- グリセロール単位を3~6個含むモノラウリン酸又はジラウリン酸ポリグリセリル、
- グリセロール単位を3~6個含むモノ(イソ)ステアリン酸ポリグリセリル、
- グリセロール単位を3~6個含むモノオレイン酸ポリグリセリル、及び
- グリセロール単位を3~6個含むジオレイン酸ポリグリセリル

から選択されることを特徴とする、請求項1~6のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

## 【請求項8】

非イオン性界面活性剤(b)が、ポリグリセリン脂肪酸エステル、好ましくは脂肪酸と重合度が4以上のポリグリセロールを70%以上含むポリグリセロールとのエステル、好ましく

10

20

30

3(

40

は脂肪酸と重合度が4~11のポリグリセロールを60%以上の量で含むポリグリセロールとのエステル、より好ましくは脂肪酸と重合度が5のポリグリセロールを30%以上の量で含むポリグリセロールとのエステルから選択される、請求項1~7のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

## 【請求項9】

非イオン性界面活性剤(b)の量が、組成物の総質量に対して0.1質量%~30質量%、好ましくは1質量%~25質量%、より好ましくは3質量%~20質量%の範囲である、請求項1~6のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

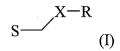
## 【請求項10】

非イオン性界面活性剤(b)の油(a)に対する比率が、0.25~6、好ましくは0.3~3、より好ましくは0.4~1.5である、請求項1~9のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

#### 【請求項11】

C- グリコシド化合物(c)が、次式:

## 【化1】



#### [式中、

- Rは、OH、COOH、Y、及びCOOR" $_2$ (式中、R" $_2$ は、飽和 $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、Yは、1  $\sim 5$ 個の(OR $_a$ )基で任意選択により置換されているフェニル基又は複素環を示す)から選択される少なくとも1つの基で任意選択により置換されていてよい飽和又は不飽和 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、特に $C_1 \sim C_4$  アルキル基を表し、
- Sは、L及び/又はD型のピラノース及び/又はフラノース形態の、単糖、又は20個以下の糖単位、特に6個以下の糖単位を含む多糖を表し、前記単糖又は多糖は、遊離のヒドロキシル基で、及び任意選択により、1つ以上の任意選択により保護されたアミン官能基で置換されていることが可能であり、
- Xは、以下の基: -CO-、-CH(OR')-、-CH(NH $_2$ )-、CHNR $_b$ R $_c$ 、CHNHOR $_d$ 、-C(OR')-、-C(NH $_2$ )-、CNR $_b$ R $_c$ 、CNHOR $_d$ 、-CH(NHCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ OH)-、-CH(NHPh)-及び-CH(CH $_3$ )-から選択される基、特に-CO-基、-CH(OH)-基又は-CH(NH $_2$ )-基、より特定すると-CH(OH)-基を表し、
- R'は、
- \* 水素原子、
- \* 飽和直鎖状C1~C18アルキル基、
- \* 不飽和直鎖状C2~C18アルキル基、
- \* 飽和又は不飽和分枝状C3~C18アルキル基、
- \* 飽和又は不飽和C5又はC6環状基、
- \* 直鎖状若しくは分枝状、飽和若しくは不飽和C2~C18、又は飽和若しくは不飽和C5若しくはC6環状アシル基

#### を示し、

## Raは、

- 水素原子、
- 直鎖状若しくは分枝状C1~C4アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基、
- 直鎖状若しくは分枝状C2~C18アシル基又は直鎖状若しくは分枝状C2~C18アルケニルカルボニル基

## を示し、

## Rbは、

- 水素原子、
- 直鎖状C2~C18若しくは分枝状C3~C18アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基又は-CH(Z<sub>1</sub>)-CO<sub>2</sub>Z<sub>2</sub>基(式中、

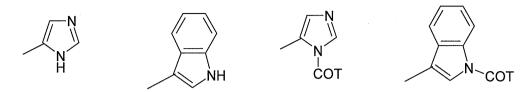
10

20

30

 $Z_1$  は、水素原子又は直鎖状若しくは分枝状C1~C6、又は飽和若しくは不飽和の環状C3~C6 アルキル基を示し、前記基は、=NH、-NH $_2$ 、-N(T) $_2$ 、=0、-OH、-OT、-SH、-ST、-C0 $_2$ T、フェニル、-OH若しくは-OTで置換されているフェニル、

### 【化2】



から選択される少なくとも1つの基で任意選択により置換されており、且つ/又は-NH-基、-N-(COT)-基若しくは-S-基で中断されており、ここでTは、直鎖状若しくは分枝状C1~C6若しくは環状C3~C6アルキル基を示し、

 $Z_2$  は、 水素原子又は直鎖状C1~C6アルキル基を示す) を示し、

## R。は、

- 水素原子、
- 直鎖状C1~C4若しくは分枝状C3~C4アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基(前記基は、任意選択によりフェニル基で置換されている)を示し、

## Rdは、

- 水素原子、
- 直鎖状C1~C18若しくは分枝状C3~C18アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C18炭化水素系基(前記基は、任意選択によりフェニル基で置換されている)を示し、

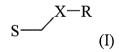
結合S-CH<sub>2</sub>-Xは、C-アノマー性の結合を表し、 でも でもよい]

で表され、又は化粧料として許容されるその塩、その溶媒和物、例えば水和物、又はその光学異性体若しくは幾何異性体である、請求項1~10のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

### 【請求項12】

C- グリコシド化合物(c)が、次式:

## 【化3】



## [式中、

- Rは、非置換直鎖状 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、とりわけ $C_1 \sim C_2$ アルキル基、特にメチルを示し、
- Sは、D-グルコース、D-キシロース、N-アセチル-D-グルコサミン、及びL-フコースから特に選択される前述の単糖、特にD-キシロースを表し、
- Xは、-CO-、-CH(OH)-、及び-CH(NH<sub>2</sub>)-から選択される基、優先的には-CH(OH)-基を表す]

で表される、請求項1~11のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

#### 【請求項13】

C- グリコシド化合物 (c) が、C- -D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン又はC- -D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン、好ましくはC- -D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパンである、請求項1~12のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

## 【請求項14】

C-グリコシド化合物(c)が、次式(II):

10

20

30

40

## 【化4】

[式中、

10

20

30

- 式(II)の化合物は、キシロース誘導体であり、
- Yは、任意選択により1~5個の $(OR_a)$ 基で置換されている、フェニル基又は複素環を示し、

(5)

- W=-OR'、(=O)、NR<sub>b</sub>R<sub>c</sub>、NHOR<sub>d</sub>であり、
- R'は、
- \* 水素原子、
- \* 飽和直鎖状C1~C18アルキル基、
- \* 不飽和直鎖状C2~C18アルキル基、
- \* 飽和又は不飽和分枝状C3~C18アルキル基、
- \* 飽和又は不飽和C5又はC6環状基、
- \* 直鎖状若しくは分枝状、飽和若しくは不飽和C2~C18、又は飽和若しくは不飽和C5若しくはC6環状アシル基

を示し、

Raは、

- 水素原子、
- 直鎖状若しくは分枝状C1~C4アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基、
- 直鎖状若しくは分枝状C2~C18アシル基又は直鎖状若しくは分枝状C2~C18アルケニルカルボニル基

を示し、Yが、2~5個の $(OR_a)$ 基で置換されているフェニル基又は複素環を示す場合、2つの隣接する $OR_a$ 基は一緒になって二価の $-O-CH_2-O$ 基を形成することができ、但し、W=OHの場合、化合物は、該OHを有する炭素に対して のエチレン性二重結合を含まないものとし

R<sub>b</sub>は、

- 水素原子、
- 直鎖状C2~C18若しくは分枝状C3~C18アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基又は-CH(Z<sub>1</sub>)-CO<sub>2</sub>Z<sub>2</sub>基(式中、

 $Z_1$ は、水素原子又は直鎖状若しくは分枝状C1~C6、又は飽和若しくは不飽和の環状C3~C6 アルキル基を示し、前記基は、=NH、-NH $_2$ 、-N(T) $_2$ 、=0、-OH、-OT、-SH、-ST、-C0 $_2$ T、フェニル、-OH若しくは-OTで置換されているフェニル、

【化5】

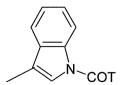
40

50









から選択される少なくとも1つの基で任意選択により置換されており、且つ/又は-NH-基、-N-(COT)-基、若しくは-S-基で中断されており、ここでTは、直鎖状若しくは分枝状C1~C6若しくは環状C3~C6アルキル基を示し、

Z<sub>2</sub>は、水素原子又は直鎖状C1~C6アルキル基を示す) を示し、

R。は、

- 水素原子、
- 直鎖状C1~C4若しくは分枝状C3~C4アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基(前記基は、任意選択によりフェニル基で置換されている)を示し、

Rdは、

- 水素原子、
- 直鎖状C1~C18若しくは分枝状C3~C18アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C18炭化水素系基(前記基は、任意選択によりフェニル基で置換されている)を示す]

で表され、又は化粧料として許容されるその塩、その溶媒和物、例えば水和物、若しくはその立体異性体である、請求項1~13のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

## 【請求項15】

C-グリコシド化合物(c)が、前記式(II):

### [式中、

- 前記式(II)の化合物は、キシロース誘導体であり、
- Yは、任意選択により1~3個の(OR<sub>a</sub>)基で置換されている、フェニル基又は複素環を示し、

- W=-OR'、(=O)、NR<sub>b</sub>R<sub>c</sub>、NHOR<sub>d</sub>であり、

- R'は、
- \* 水素原子、
- \* 直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和C1~C4アルキル基、
- \* 直鎖状又は分枝状のC1~C6アシル基

を示し、

## Raは、

- 水素原子、
- 直鎖状又は分枝状のC1~C4アルキル基、
- 直鎖状又は分枝状のC1~C6アシル基

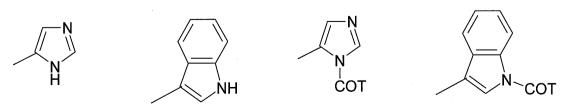
を示し、Yが、2個又は3個の $(OR_a)$ 基で置換されているフェニル基又は複素環を示す場合、2つの隣接する $OR_a$ 基は一緒になって二価の $-O-CH_2-O$ 基を形成することができ、但し、W=OHの場合、化合物は、該OHを有する炭素に対して のエチレン性二重結合を含まないものとし、

## R<sub>b</sub>は、

- 水素原子、
- 直鎖状C2~C8若しくは分枝状C3~C8アルキル基、又は-CH(Z1)-C02Z2基(式中、

 $Z_1$  は、水素原子又は直鎖状若しくは分枝状C1~C6、又は飽和若しくは不飽和の環状C3~C6 アルキル基を示し、前記基は、=NH、-NH $_2$ 、-N(T) $_2$ 、=0、-OH、-OT、-SH、-ST、-CO $_2$ T、フェニル、-OH若しくは-OTで置換されているフェニル、

【化6】



から選択される少なくとも1つの基で任意選択により置換されており、且つ/又は-NH-基、-N-(COT)-基、若しくは-S-基で中断されており、ここでTは、直鎖状C1~C6若しくは環状C5~C6アルキル基を示し、

10

20

30

30

40

Z<sub>2</sub>は、水素原子又は直鎖状C1~C6アルキル基を示す) を示し、

R。は、

- 水素原子、
- 任意選択によりフェニル基で置換されている、直鎖状C1~C4又は分枝状C3~C4アルキル基

を示し、

R<sub>d</sub>は、

- 水素原子、
- 任意選択によりフェニル基で置換されている、直鎖状C1~C4又は分枝状C3~C4アルキル基

を示す]

であり、又は化粧料として許容されるその塩、その溶媒和物、例えば水和物、若しくはその立体異性体であることを特徴とする、請求項1~14のNずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項16】

C-グリコシド化合物(c)が、前記式(II)であり、

化合物1 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル) ブチル] テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

## 【化7】

OH OH OH OH (1)

化合物2 4-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1-[(3R,4S,5R)-3,4,5-トリヒドロキシテトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル]ブタン-2-オン 【化8】

化合物3 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシフェニル) ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

## 【化9】

化合物4 4- (4- ヒドロキシフェニル) -1- [ (3R, 4S, 5R) -3, 4, 5- トリヒドロキシテトラヒドロ-2H- ピラン-2-イル] ブタン-2-オン

## 【化10】

化合物5 (3R,4S,5R)-2-[2-(ベンジルアミノ)-4-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール 【化11】

化合物6 {[3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1-{[(3R,4S,5R)-3,4,5-トリヒドロキシテトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル]メチル}プロピル]アミノ}(フェニル)酢酸エチル 【化12】

10

20

30

20

30

40

化合物7 (3E)-4-フェニル-1-[(3R,4S,5R)-3,4,5-トリヒドロキシテトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル]ブタ-3-エン-2-オン

## 【化13】

化合物8 (3E)-4-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシフェニル)-1-[(3R,4S,5R)-3,4,5-トリヒドロキシテトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル]ブタ-3-エン-2-オン

## 【化14】

化合物9 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシフェニル) ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

## 【化15】

化合物10 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)ブチル] テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

30

40

50

## 【化16】

化合物11 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(2,4-ジ-ヒドロキシフェニル)ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

## 【化17】

化合物12 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(3-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル) ブチル] テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール 【化 1 8 】

化合物13 5,9-アンヒドロ-1,2,4-トリデオキシ-1-ピリジン-3-イル-D-キシロノニトール 【化 1 9 】

化合物14 (3R,4S,5R)-2-[(2E)-2-(メトキシイミノ)-4-フェニルブチル]テトラヒドロ-2H

## - ピラン-3,4,5-トリオール 【化 2 0 】

化合物15 5,9-アンヒドロ-1,2,4-トリデオキシ-7-0-ペンタノイル-1-フェニル-D-キシロノン-3-ウロース

## 【化21】

化合物16 5,9-アンヒドロ-1,2,4-トリデオキシ-1-(3,4,5-トリメトキシフェニル)-D-キシロノニトール

### 【化22】

から選択されることを特徴とする、請求項1~15のいずれか一項に記載の組成物。

### 【請求項17】

C-グリコシド化合物(c)が、前記式(II)であり、前記化合物(1)及び(11)から選択されることを特徴とする、請求項1~16のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項18】

C- グリコシド化合物 (c) の量が、組成物の総質量に対して0.01質量%~20質量%、好ましくは0.1質量%~15質量%、より好ましくは1質量%~10質量%の範囲である、請求項1~17のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

## 【請求項19】

上記の(b)以外の少なくとも1種の非イオン性界面活性剤及び/又は少なくとも1種のイオン性界面活性剤を更に含む、請求項1~18のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

10

30

40

#### 【請求項20】

少なくとも1種のポリオールを更に含む、請求項1~19のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

#### 【請求項21】

0/W型エマルションの形態であり、油(a)が、数平均粒径が300nm以下、好ましくは10nm~150nmの液滴の形態である、請求項1~20のいずれか一項に記載の化粧用組成物。

#### 【請求項22】

皮膚、毛髪、粘膜、爪、まつ毛、瞼、及び/又は頭皮を処置するための非治療的方法であって、請求項1~21のいずれか一項に記載の化粧用組成物を皮膚、毛髪、粘膜、爪、まつ毛、瞼、又は頭皮に適用することを特徴とする、非治療的方法。

#### 【請求項23】

請求項1~21のいずれか一項に記載の化粧用組成物の使用であって、身体皮膚用の、及び/又は顔面皮膚用の、及び/又は粘膜用の、及び/又は頭皮用の、及び/又は毛髪用の、及び/又は爪用の、及び/又はまつ毛用の、及び/又は瞼用の、ケア製品としての若しくはケア製品中での、及び/又は洗浄製品としての若しくは洗浄製品中での、及び/又はメイクアップ製品としての若しくはメイクアップ製品中での、及び/又はメイクアップ除去製品としての若しくはメイクアップ除去製品中での、使用。

## 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### [0001]

本発明は、組成物、とりわけナノエマルション又はマイクロエマルションの形態の化粧 用組成物に関する。

## 【背景技術】

#### [0002]

水中油型(O/W型)エマルション又は油中水型(W/O型)エマルションは、化粧料及び皮膚科分野で、詳細には乳液、クリーム、トナー、セラム又はオードトワレ等の化粧料の製造用として知られている。特に、O/W型ナノエマルション又はマイクロエマルション等の微細エマルションは、その透明性又はやや半透明性の外観のために、特に化粧料において有利である。

### [0003]

化粧料又は皮膚科分野において、水中油型(O/W型)エマルションを使用することは既知の実践法である。水性相中に分散された油性相(又は親油性相)から構成されているこれらのエマルションは、外側の水性相を有し、したがって、それらがもたらすフレッシュな感覚のために使用が快適な製品である。しかし、存在する油の量が過多の場合は、安定性を欠くという欠点がある。現在のところ、ある種の適用例では、油が皮膚に快適さを与え、栄養を与え、また、こうした油がメイクアップを取り除く特性を有している場合はメイクアップの除去もできることから、多量の油を有することは有利である。

## [0004]

更に、微細エマルション、即ち油性相が非常に小型の液滴、即ち粒径が4 μ m 未満の液滴の形態であるエマルションを有することは有利であるが、その理由は、これらの微細エマルションでは、化粧料の感触が快適であり、粒が粗いエマルションよりも概して安定性であるからである。

### [ 0 0 0 5 ]

これらのエマルションは、特に、転相温度技術(PITエマルション)によって調製でき、油性相を構成する小球の平均粒径は、所与の範囲内、即ち0.1から4μmの間(100~4000nm)である。転相温度(PIT)乳化の原理は、理論上、当業者に知られており、1968年にK. Shin odaによって記載された(J. Chem. Soc. Jpn.、1968年、89、435)。この乳化技術により安定性の微細エマルションを得ることが可能であることが示された(K. Shinoda及びH. Sait o、J. Colloid Interface Sci.、1969年、30、258)。この技術は、早くも1972年には、Mitsui等(「Application of the phase-inversion-temperature method to the emulsifica

10

20

30

40

tion of cosmetics」;T. Mitsui、Y. Machida及びF. Harusawa、American Cosmet. Perfu m.、1972年、87、33) によって化粧料に適用された。

## [0006]

この技術の原理は以下の通りである:O/W型エマルション(油性相への水性相の導入)が、 系の転相温度、即ち、使用する乳化剤の親水特性及び親油特性間の平衡に達する温度より 高い温度で調製され、より高い温度、即ち、転相温度より高い温度(>PIT)では、エマルシ ョンは油中水型になり、冷却すると、エマルションは転相温度で反転し、先にマイクロエ マルションの状態を通過して、水中油型のエマルションになる。この方法により、概して 4 μ m 未 満 の 直 径 を 有 す る エ マ ル シ ョ ン を 容 易 に 得 る こ と が 可 能 に な る 。 従 来 か ら 使 用 さ れ る 水 中 油 型 の 乳 化 性 界 面 活 性 剤 は 、 8 ~ 18 の 範 囲 のHLB( 親 水 性 / 親 油 性 バ ラ ン ス ) を 有 す る 。これらの乳化剤は、その両親媒性構造のために、油性相/水性相界面に位置し、したが って分散油滴を安定化する。

[0007]

しかし、油性相を多量含有するO/W型微細エマルションを生成することは困難であり、 その理由は、こうしたエマルションが不安定になる傾向があり、この不安定化は水性相及 び油性相の合体及び分離を招き、油を遊離させるためである。こうしたエマルションの安 定性を改善するために、乳化剤の濃度を高めてもよいが、高濃度の乳化剤は、粗い質感、 粘 着 感 、 又 は べ た つ き 感 を も た ら し 得 、 皮 膚 、 目 及 び 頭 皮 に 対 し て 安 全 性 の 懸 念 が 生 じ 得 る。

[ 0 0 0 8 ]

特に、O/W型ナノエマルション又はマイクロエマルション等の微細エマルションは、そ の透明性又はやや半透明性の外観のために、特に化粧料において有利である。

[0009]

例えば、JP-A-H09-110635は、界面活性剤としてのポリグリセリン脂肪酸エステルとC<sub>10</sub> ~C っっ脂肪族2-ヒドロキシ酸との組合せを使用して形成される微細エマルションを記載し ている。更に、JP-A-H11-71256は、ポリグリセリン脂肪酸エステルとベタインとの組合せ を使用して形成される微細エマルションを記載している。

[0010]

しかし、特定のタイプの非イオン性界面活性剤を微細エマルションの調製に使用する場 合、 エマルションの 透 明性 又 はや や 半 透 明 性 の 外 観 及 び エマル ション の 安 定 性 は 不 十 分 で ある。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0011]

【特許文献 1 】JP-A-H09-110635

【特許文献 2 】JP-A-H11-71256

【特許文献3】US-A-5 364 633

【特許文献 4 】US-A-5 411 744

【特許文献 5】WO02/051 828

【特許文献 6 】EP 2 376 510

【特許文献 7 】FR 1 262 731

【非特許文献】

[0012]

【非特許文献 1】K. Shinoda、J. Chem. Soc. Jpn.、1968年、89、435

【非特許文献2】K. Shinoda及びH. Saito、J. Colloid Interface Sci.、1969年、30、2 58

【非特許文献 3 】「Application of the phase–inversion–temperature method to the e mulsification of cosmetics」;T. Mitsui、Y. Machida及びF. Harusawa、American Cosm et. Perfum.、1972年、87、33

【非特許文献4】Walter Noll、Chemistry and Technology of Silicones(1968年)、Acad

20

10

30

40

emic Press

【非特許文献 5 】Griffin、J. Soc. Cosm. Chem. 1954 (Vol. 5)、249~256頁

【非特許文献 6】F. Puisieux及びM. Seiller、Galenica 5: Les systemes disperses -Tome I - Agents de surface et emulsions [Galenica 5: Dispersed systems - Volume I - Surface agents and emulsions] - Chapter IV - Notions de HLB et de HLB critiq ue [Notions of HLB and of critical HLB]、153~194頁 - paragraph 1.1.2. Determina

ue [Notions of HLB and of critical HLB]、153~194頁 - paragraph 1.1.2. Determina tion de HLB par voie experimentale [Experimental determination of HLB]、164~180 頁

【非特許文献7】Griffin W.C.、J Soc.Cosmet. Chemists、Vol. 5、249頁、1954年 【非特許文献8】Satoshi Tomomasa等、Oil Chemistry、Vol. 37、No. 11 (1988)、48~5 3頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0013]

本発明の一目的は、透明性又はやや半透明性の、好ましくは透明性の外観を有するナノエマルション又はマイクロエマルションの形態の化粧用組成物を提案することである。

[0014]

詳細に研究した後、本発明者等は、ナノエマルション又はマイクロエマルション等の微細エマルションの形成を困難にする非イオン性界面活性剤を使用した場合でも、エマルションの外観が透明性又はやや半透明性の、好ましくは透明性の、ナノエマルション又はマイクロエマルションの形態の安定性化粧用組成物を生成することが可能であることを発見した。

【課題を解決するための手段】

[0015]

したがって、本発明は、

- (a) 少なくとも1種の油と、
- (b) HLB値が8.0~14.0、好ましくは9.0~13.5、より好ましくは10.0~13.0の、少なくとも 1種の非イオン性界面活性剤と、
- (c) 好ましくは式(I) で表される、少なくとも1種のC-グリコシド化合物と、
- (d) 水と

を含む、ナノエマルション又はマイクロエマルションの形態の化粧用組成物に関する。

[0016]

本発明による化粧用組成物は、透明性又はやや半透明性の外観を有し得るため、組成物は、好ましくはローション等に使用することができる。更に、本発明による化粧用組成物は、快適な質感をもたらし、保湿性を与え、また柔軟性を高めることができる。更に、分散相が油性相であって、1種以上の親油性有効成分、又は更に両親媒性有効成分を含む場合、該分散油性相は、有効物質の担体として作用し、有効成分の皮膚中への浸透を加速させることが可能であり、又は有効成分を皮膚上に分布させることが可能である。

[0017]

更に、本発明は、皮膚、毛髪、粘膜、爪、まつ毛、瞼及び/又は頭皮を処置する非治療的方法であって、本発明による化粧用組成物を皮膚、毛髪、粘膜、爪、まつ毛、瞼又は頭皮に適用することを特徴とする、方法にも関する。

[0018]

更に、本発明は、身体皮膚用の、及び/又は顔面皮膚用の、及び/又は粘膜用の、及び/又は頭皮用の、及び/又は毛髪用の、及び/又は爪用の、及び/又はまつ毛用の、及び/又は 瞼用の、ケア製品としての若しくはケア製品中での、及び/又は洗浄製品としての若しくは洗浄製品中での、及び/又はメイクアップ製品としての若しくはメイクアップ製品中での、及び/又はメイクアップ除去製品としての若しくはメイクアップ除去製品中での、本発明による化粧用組成物の使用にも関する。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

20

30

40

50

[0019]

本発明による化粧用組成物を、以下に詳述する。

[0020]

本発明による化粧用組成物は、少なくとも1種の油を含む。本明細書によれば、用語「油」は、大気圧(760mmHg)下の室温(25)で液体形態の脂肪性化合物又は物質を示す。油としては、化粧料中で一般に使用されているものを、単独で又はそれらを組み合わせて使用することができる。これらの油は揮発性であっても又は不揮発性であってもよく、好ましくは不揮発性である。

[0021]

油は、炭化水素油、シリコーン油等の非極性油、植物性油若しくは動物性油及びエステル油若しくはエーテル油等の極性油、又はこれらの混合物であってもよい。

[0022]

油(a)は、植物由来の油、動物性油、合成油、シリコーン油及び炭化水素油からなる群から選択されることが好ましい。

[0023]

植物性油の例として、例えば、亜麻仁油、ツバキ油、マカダミアナッツ油、トウモロコシ油、ヒマシ油、オリーブ油、アボカド油、サザンカ油、紅花油、ホホバ油、ヒマワリ油、アーモンド油、菜種油、ゴマ油、大豆油、落花生油、アルガン油及び杏仁油、並びにこれらの混合物を挙げることができる。

[0024]

動物性油の例として、例えば、スクアレン及びスクアランを挙げることができる。

[0025]

合成油の例として、イソドデカン及びイソヘキサデカン等のアルカン、脂肪酸エステル、脂肪酸エーテル、並びに人工C6~C22酸トリグリセリドを挙げることができる。

[0026]

脂肪酸エステルは、好ましくは、飽和又は不飽和の直鎖状又は分枝状の $C_1 \sim C_{26}$ 脂肪族一酸又はポリ酸の液体エステル、及び飽和又は不飽和の直鎖状又は分枝状の $C_1 \sim C_{26}$ 脂肪族モノアルコール又はポリアルコールの液体エステルであり、この脂肪酸エステルの炭素原子の総数は10個以上である。

[0027]

好ましくは、モノアルコールエステルの場合、アルコール及び酸の中から少なくとも1つは分枝状である。

[0028]

一酸のモノエステル、及びモノアルコールのモノエステルの中では、パルミチン酸エチル、パルミチン酸エチルへキシル、パルミチン酸イソプロピル、カルボン酸ジカプリリル、ミリスチン酸アルキル(ミリスチン酸イソプロピル又はミリスチン酸エチル等)、ステアリン酸イソセチル、イソノナン酸2-エチルヘキシル、イソノナン酸イソノニル、ネオペンタン酸イソデシル及びネオペンタン酸イソステアリルを挙げることができる。

[0029]

 $C_4 \sim C_{22}$ のジカルボン酸又はトリカルボン酸と $C_1 \sim C_{22}$ アルコールとのエステル、及びモノ、ジ又はトリカルボン酸と非糖 $C_4 \sim C_{26}$ ジ、トリ、テトラ又はペンタヒドロキシアルコールとのエステルも使用することができる。

[0030]

特に挙げることができるのは、セバシン酸ジエチル、ラウリルサルコシン酸イソプロピル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ビス(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジイソプロピル、アジピン酸ジ-n-プロピル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジイソステアリル、マレイン酸ビス(2-エチルヘキシル)、クエン酸トリイソプロピル、クエン酸トリイソセチル、クエン酸トリイソステアリル、トリ乳酸グリセリル、トリオクタン酸グリセリル、クエン酸トリオクチルドデシル、クエン酸トリオレイル、ジへプタン酸ネオペンチルグリコール、及びジイソノナン酸ジエチレングリコ

20

30

40

50

ールである。

## [0031]

使用できる脂肪酸エステルとして、 $C_6 \sim C_{30}$ 、好ましくは $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸の糖エステル及びジエステルが挙げられる。「糖」という用語は、アルデヒド官能基又はケトン官能基の有無にかかわらず、いくつかのアルコール官能基を含有する酸素含有炭化水素系化合物を意味し、これは少なくとも4個の炭素原子を含むことが想起される。これらの糖は、単糖、オリゴ糖又は多糖であってよい。

### [0032]

列挙できる好適な糖の例には、ショ糖(又はスクロース)、グルコース、ガラクトース、 リボース、フコース、マルトース、フルクトース、マンノース、アラビノース、キシロー ス及びラクトース、並びにこれらの誘導体、特にアルキル誘導体、例えばメチル誘導体、 例えばメチルグルコースが含まれる。

#### [0033]

脂肪酸の糖エステルは、とりわけ、前述の糖と直鎖状又は分枝状、飽和又は不飽和 $C_6 \sim C_{30}$ 、好ましくは $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸とのエステル又はエステルの混合物を含む群から選択されてもよい。それらが不飽和である場合、これらの化合物は1個から3個の共役又は非共役二重結合を含有していてもよい。

## [0034]

この変形形態によるエステルは、モノエステル、ジエステル、トリエステル、テトラエステル及びポリエステル、並びにこれらの混合物から選択することもできる。

#### [0035]

これらのエステルは、例えば、オレイン酸エステル、ラウリン酸エステル、パルミチン酸エステル、ミリスチン酸エステル、ベヘン酸エステル、ヤシ脂肪酸エステル、ステアリン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステル、カプリン酸エステル及びアラキドン酸エステル、又はこれらの混合物、例えば、特に、オレオパルミチン酸エステル、オレオステアリン酸エステル及びパルミトステアリン酸エステルの混合エステルであってよく、またテトラエチルヘキサン酸ペンタエリトリチルであってもよい。

#### [0036]

より特定すると、モノエステル及びジエステル、特にスクロース、グルコース若しくはメチルグルコースのモノ-又はジオレイン酸エステル、ステアリン酸エステル、ベヘン酸エステル、オレオパルミチン酸エステル、リノール酸エステル、リノレン酸エステル並びにオレオステアリン酸エステルが使用される。

#### [0037]

列挙できる例として、Amerchol社により名称Glucate(登録商標)DOで販売されている製品があり、これはジオレイン酸メチルグルコースである。

#### [0038]

脂肪酸エステルの好ましい例として、例えば、アジピン酸ジイソプロピル、アジピン酸ジオクチル、ヘキサン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸エチル、オクタン酸セチル、オクタン酸オクチルドデシル、ネオペンタン酸イソデシル、プロピオン酸ミリスチル、2-エチルヘキサン酸2-エチルヘキシル、オクタン酸2-エチルヘキシル、カプリル酸/カプリン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸エチルへキシル、ラウリン酸イソカーピル、パルミチン酸エチルへキシル、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソプロピル、オレイン酸イソデシル、トリス(2-エチルヘキサン酸)グリセリル、テトラキス(2-エチルヘキサン酸)ペンタエリトリチル(pentaerythrithyl tetrakis(2-ethylhexanoate))、コハク酸2-エチルヘキシル、及びセバシン酸ジエチル、並びにこれらの混合物を挙げることができる。

## [0039]

人工トリグリセリドの例として、例えば、トリミリスチン酸グリセリル、トリパルミチン酸グリセリル、トリリノレン酸グリセリル、トリラウリン酸グリセリル、トリカプリン

酸グリセリル、トリカプリル酸グリセリル、トリ(カプリン酸/カプリル酸)グリセリル及びトリ(カプリン酸/カプリル酸/リノレン酸)グリセリルを挙げることができる。

### [0040]

シリコーン油の例として、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン等の直鎖状オルガノポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状オルガノポリシロキサン、及びこれらの混合物を挙げることができる。

## [0041]

好ましくは、シリコーン油は、液体ポリジアルキルシロキサン、特に液体ポリジメチルシロキサン(PDMS)、及び少なくとも1つのアリール基を含む液体ポリオルガノシロキサンから選択される。

### [0042]

これらのシリコーン油はまた、有機変性であってもよい。本発明により使用できる有機変性シリコーンは、上に定義しているシリコーン油であり、これらの構造中に、炭化水素系基を介して結合されている1つ以上の有機官能基を含むシリコーン油である。

### [0043]

オルガノポリシロキサンは、Walter NollのChemistry and Technology of Silicones(1968年)、Academic Pressにおいて非常に詳細に定義されている。これらは、揮発性であっても不揮発性であってもよい。

#### [0044]

室温で液体又はペースト状である直鎖状又は環状シリコーン鎖を含む揮発性又は不揮発性ポリジメチルシロキサン(PDMS)、特にシクロヘキサシロキサン等のシクロポリジメチルシロキサン(シクロメチコーン);ペンダントである、又はシリコーン鎖の末端にあるアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基を含むポリジメチルシロキサン(これらの基は、2~24個の炭素原子を有する);フェニルトリメチコーン、フェニルジメチコーン、フェニルトリメチルシロキシジフェニルシロキサン、ジフェニルジメチコーン、ジフェニルメチルジフェニルトリシロキサン、2-フェニルエチルトリメチルシロキシシリケート、及びポリメチルフェニルシロキサン等のフェニルシリコーン等の、揮発性又は不揮発性シリコーン油を使用することができる。

### [0045]

炭化水素系油は、以下から選択してもよい。

- 直鎖状又は分枝状の、任意選択により環状のC<sub>6</sub>~C<sub>16</sub>低級アルカン。列挙できる例として、ヘキサン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン及びイソパラフィン、例えばイソヘキサデカン、イソドデカン及びイソデカン、並びに
- 16個超の炭素原子を含有する直鎖状又は分枝状の炭化水素、例えば流動パラフィン、流動パラフィンゲル、ポリデセン及び水素化ポリイソブテン、例えばParleam(登録商標)、及びスクアラン。

## [0046]

炭化水素油の好ましい例として、例えば、直鎖状又は分枝状炭化水素、例えば、鉱油(例えば、流動パラフィン)、パラフィン、ワセリン又はペトロラタム、ナフタレン等;水素化ポリイソブテン、イソエイコサン、及びデセン/ブテンコポリマー;並びにこれらの混合物を挙げることができる。

## [0047]

また、油(a)は、分子量が600g/mol未満である油から選択されることも好ましい。

## [ 0 0 4 8 ]

好ましくは、油 (a) は、1つ以上の $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素系鎖を含有する脂肪酸エステル(例えば、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、イソノナン酸イソノニル、及びパルミチン酸エチルヘキシル)、炭化水素油(例えば、イソドデカン、イソヘキサデカン及びスクアラン)、分枝状及び/又は不飽和 $C_{12} \sim C_{3.0}$ 脂肪アルコールタイプ、例えばオク

10

20

30

チルドデカノール又はオレイルアルコール、 並びにジカプリリルエーテル等の脂肪酸エー テルから選択される。

## [0049]

本発明による化粧用組成物における油(a)の量は、組成物の総質量に対して0.1質量%から50質量%、好ましくは1質量%から40質量%、より好ましくは5質量%から30質量%の範囲であってもよい。

### [0050]

## [非イオン性界面活性剤]

本発明による化粧用組成物は、少なくとも1種の特定の非イオン性界面活性剤を含んで もよい。

## [0051]

非イオン性界面活性剤は、HLB(親水性-親油性バランス)値が8.0~14.0、好ましくは9.0~13.5、より好ましくは10.0~13.0である。2種以上の非イオン性界面活性剤を使用する場合、HLB値は、全ての非イオン性界面活性剤のHLB値の平均質量によって決定される。

### [0052]

用語「HLB」は、当業者に周知であり、界面活性剤の親水性-親油性バランスを示す。

本発明に従って使用される界面活性剤のHLB又は親水性-親油性バランスは、刊行物J. Soc. Cosm. Chem. 1954 (Vol. 5)、249~256頁で定義される、GriffinによるHLB、又は実験によって決定され、著者F. Puisieux及びM. Seillerの刊行物、表題Galenica 5: Les systemes disperses - Tome I - Agents de surface et emulsions [Galenica 5: Dispers ed systems - Volume I - Surface agents and emulsions] - Chapter IV - Notions de HLB et de HLB critique [Notions of HLB and of critical HLB]、153~194頁 - paragr aph 1.1.2. Determination de HLB par voie experimentale [Experimental determination of HLB]、164~180頁に記載されるHLBである。

考慮されるべきなのは、好ましくは計算されたHLB値である。

計算されたHLBは、以下の係数であると定義される。

計算されたHLB=20 x 親水性部分のモル質量/モル質量の総計

オキシエチレン化脂肪アルコールの場合、親水性部分は、脂肪アルコールと縮合されているオキシエチレン単位に相当し、そして、計算されたHLB値は、GriffinによるHLB値(Griffin W.C.、J Soc.Cosmet. Chemists、Vol. 5、249頁、1954年)に相当する。

## [ 0 0 5 3 ]

HLB値が8.0から14.0、好ましくは9.0から13.5、より好ましくは10.0から13.0である非イオン性界面活性剤は、以下から選択されてもよい:

- (1) エチレンオキシド単位を1~60個含むポリエチレングリコール、ソルビタン、エチレンオキシド単位を2~30個含むグリセロール、及びグリセロール単位を2~12個含むポリグリセロールからなる群から選択される少なくとも1種のポリオールと、少なくとも1種の飽和又は不飽和の直鎖状又は分枝状C<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>アルキル鎖を含む少なくとも1種の脂肪酸とのエステルから選択される、45 以下の温度で流体である界面活性剤、
- (2) 脂肪酸又は脂肪アルコールとカルボン酸とグリセロールとの混合エステル、
- (3) 糖の脂肪酸エステル及び糖の脂肪族アルキルエーテル、
- (4) グリセロールの脂肪酸エステル、ソルビタンの脂肪酸エステル及びソルビタンのオキシエチレン化脂肪酸エステル、エトキシル化脂肪酸エーテル及びエトキシル化脂肪酸エステルから選択される、45 以下の温度で固体である界面活性剤、
- (5) エチレンオキシド(A) とプロピレンオキシド(B) とのブロックコポリマー、 並びに(6) シリコーン界面活性剤。

## [ 0 0 5 4 ]

45 以下の温度で流体である界面活性剤(1)は、特に:

- Uniqema社によりPEG 400という名称で販売されている、分子量400のポリエチレングリコールイソステアレート、
- Solvay社により販売されている、イソステアリン酸ジグリセリル、

10

20

30

20

30

40

50

- Solvay社により販売されている、2個のグリセロール単位を含むラウリン酸グリセリル
- ICI社によりSpan 80という名称で販売されている、オレイン酸ソルビタン、
- Nikko社によりNikkol SI 10Rという名称で販売されている、イソステアリン酸ソルビタン、
- Ulice社により販売されている、ヤシ油脂肪酸 -ブチルグルコシド又はカプリン酸 -ブチルグルコシド。

## [0055]

上記の非イオン性界面活性剤として使用できる脂肪酸又は脂肪アルコール(2)、カルボン酸及びグリセロールの混合エステルは、特に、8から22個の炭素原子を含有するアルキル鎖を有する脂肪酸又は脂肪アルコールの混合エステル、及びグリセロールを有する - ヒドロキシ酸及び/又はコハク酸の混合エステルを含む群から選択してもよい。 - ヒドロキシ酸は、例えば、クエン酸、乳酸、グリコール酸又はリンゴ酸、及びこれらの混合物でよい。

## [0056]

本発明のエマルション中で使用できる混合エステルが由来する脂肪酸又は脂肪アルコールのアルキル鎖は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、飽和であっても不飽和であってもよい。これらは、特に、ステアリン酸、イソステアリン酸、リノール酸、オレイン酸、ベヘン酸、アラキドン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、カプリン酸、イソステアリル、ステアリル、リノレイル、オレイル、ベヘニル、ミリスチル、ラウリル又はカプリル鎖、及びこれらの混合物であってよい。

#### [0057]

本発明のエマルション中で使用できる混合エステルの例として挙げることができるのは、Huls社によりImwitor 375の名称で販売されている、グリセロールと、クエン酸、乳酸、リノレン酸及びオレイン酸の混合物との混合エステル(CTFA名:クエン酸/乳酸/リノレン酸/オレイン酸グリセリル);Huls社によりImwitor 780Kの名称で販売されている、コハク酸及びイソステアリルアルコールとグリセロールとの混合エステル(CTFA名:コハク酸イソステアリルジグリセリル);Huls社によりImwitor 370の名称で販売されている、クエン酸及びステアリン酸とグリセロールとの混合エステル(CTFA名:ステアリン酸クエン酸グリセリル);Danisco社によりLactodan B30又はRylo LA30の名称で販売されている、乳酸及びステアリン酸とグリセロールとの混合エステル(CTFA名:ステアリン酸乳酸グリセリル)である。

#### [0058]

上記の非イオン性界面活性剤として使用できる糖の脂肪酸エステル(3)は、好ましくは、45 以下の温度で固体であってよく、特に、C<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>脂肪酸とスクロース、マルトース、グルコース又はフルクトースとのエステル又はエステル混合物、及びC<sub>14</sub>~C<sub>22</sub>脂肪酸とメチルグルコースとのエステル又はエステル混合物を含む群から選択してよい。

### [0059]

本発明において使用できるエステルの脂肪酸単位を形成するC<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>又はC<sub>14</sub>~C<sub>22</sub>脂肪酸は、それぞれ8~22個又は14~22個の炭素原子の、飽和又は不飽和の直鎖状アルキル鎖を含む。エステルの脂肪酸単位は、特に、ステアリン酸、ベヘン酸、アラキドン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸及びカプリン酸、並びにこれらの混合物から選択してよい。ステアリン酸が好ましくは使用される。

## [0060]

脂肪酸と、スクロース、マルトース、グルコース又はフルクトースとのエステル又はエステル混合物の例として挙げることができるのは、Croda社によりCrodesta F50、F70、F1 10及びF160という名称で販売されている製品等の、モノステアリン酸スクロース、ジステアリン酸スクロース及びトリステアリン酸スクロース、並びにこれらの混合物であり;脂肪酸と、メチルグルコースとのエステル又はエステル混合物の例として挙げることができるのは、Goldschmidt社によりTego-Care 450という名称で販売されている、メチルグルコ

20

30

40

50

ースポリグリセリル-3ジステアレートである。同様に挙げることができるのは、メチル-o-ヘキサデカノイル-6-D-グルコシド及びo-ヘキサデカノイル-6-D-マルトシド等の、グルコース又はマルトースのモノエステルである。

## [0061]

上記の非イオン性界面活性剤として使用できる糖の脂肪アルコールエーテル(3)は、45以下の温度で固体であってよく、特に、 $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪アルコールとグルコース、マルトース、スクロース又はフルクトースとのエーテル又はエーテル混合物、及び $C_{14} \sim C_{22}$ 脂肪アルコールとメチルグルコースとのエーテル又はエーテル混合物を含む群から選択してよい。これらは、特に、アルキルポリグルコシドである。

## [0062]

本発明のナノエマルション中に使用できる、エーテルの脂肪酸単位を形成するC<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>又はC<sub>14</sub>~C<sub>22</sub>脂肪アルコールは、それぞれ8~22個又は14~22個の炭素原子を含有する飽和又は不飽和の直鎖状アルキル鎖を含む。エーテルの脂肪酸単位は、特に、デシル、セチル、ベヘニル、アラキジル、ステアリル、パルミチル、ミリスチル、ラウリル、カプリル及びヘキサデカノイルの単位、並びにこれらの混合物、例えばセテアリルから選択してよい。

### [0063]

糖の脂肪アルキルエーテルの例として挙げることができるのは、デシルグルコシド及びラウリルグルコシド等のアルキルポリグルコシドであり、これは例えば、Henkel社により、それぞれ名称Plantaren 2000及びPlantaren 1200として販売されており、任意選択でセトステアリルアルコールとの混合物であるセトステアリルグルコシドがあり、例えばSEPPIC社によりMontanov 68の名称で、Goldschmidt社によりTego-Care CG90の名称で、Henkel社によりEmulgade KE3302の名称で販売されており、並びに、例えばSEPPIC社によりMontanov 202の名称で販売されている、アラキジルアルコールとベヘニルアルコールとアラキジルグルコシドとの混合物の形態のアラキジルグルコシドがある。

### [0064]

使用する界面活性剤は、より特定すると、モノステアリン酸スクロース、ジステアリン酸スクロース又はトリステアリン酸スクロース、及びこれらの混合物、ジステアリン酸メチルグルコースポリグリセリル-3、及びアルキルポリグルコシドである。

## [0065]

上記の非イオン性界面活性剤として使用できるグリセロールの脂肪酸エステル(4)は、45以下の温度で固体であり、12~22個の炭素原子及び1~12個のグリセロール単位を含有する飽和直鎖状アルキル鎖を含む少なくとも1種の酸から形成されるエステルを含む群から特に選択することができる。これらのグリセロールの脂肪酸エステルのうちの1種以上を、本発明中で使用することができる。

## [0066]

これらのエステルは、特に、ステアリン酸グリセリル、ベヘン酸グリセリル、アラキジン酸グリセリル及びパルミチン酸グリセリル、及びこれらの混合物から選択してよい。ステアリン酸グリセリル及びパルミチン酸グリセリルが、好ましくは使用される。

### [0067]

本発明において使用できる界面活性剤の例として挙げることができるのは、モノステアリン酸、ジステアリン酸、トリステアリン酸及びペンタステアリン酸デカグリセリル(CTF A名: ステアリン酸ポリグリセリル - 10、ジステアリン酸ポリグリセリル - 10、トリステアリン酸ポリグリセリル - 10、ペンタステアリン酸ポリグリセリル - 10)、例えばNikko社によってそれぞれNikkol Decaglyn 1S、2S、3S及び5Sの名称で販売されている製品、並びにモノステアリン酸ジグリセリル(CTFA名: ステアリン酸ポリグリセリル-2)、例えばNikko社によってNikkol DGMSの名称で販売されている製品である。

### [0068]

上記の非イオン性界面活性剤として使用できるソルビタンの脂肪酸エステル(4)は、45以下の温度で固体であり、 $C_{16} \sim C_{22}$ 脂肪酸とソルビタンとのエステル及び $C_{16} \sim C_{22}$ 脂肪

酸とソルビタンとのオキシエチレン化エステルを含む群から選択してよい。これらは、それぞれが16から22個の炭素原子を含有する少なくとも1つの飽和の直鎖状アルキル鎖を含む少なくとも1種の脂肪酸から、及びソルビトール又はエトキシル化ソルビトールから形成される。オキシエチレン化エステルは、1から100個のエチレングリコール単位、及び好ましくは2から40個のエチレンオキシド(EO)単位を一般に含む。

## [0069]

これらのエステルは、特に、ステアリン酸エステル、ベヘン酸エステル、アラキジン酸エステル及びパルミチン酸エステル、及びこれらの混合物から選択してよい。ステアリン酸エステル及びパルミチン酸エステルが好ましくは使用される。

## [0070]

本発明において使用できる上記の非イオン性界面活性剤の例として、ICI社によってSpan 60の名称で販売されている、モノステアリン酸ソルビタン(CTFA名:ステアリン酸ソルビタン)、ICI社によってSpan 40の名称で販売されている、モノパルミチン酸ソルビタン(CTFA名:パルミチン酸ソルビタン)、及びICI社によってTween 65の名称で販売されている、トリステアリン酸ソルビタン20 EO(CTFA名:ポリソルベート65)を挙げることができる。

#### [ 0 0 7 1 ]

上記の非イオン性界面活性剤として使用できる、温度45 以下で固体であるエトキシル化脂肪酸エーテル(4)は、好ましくは、1から100個のエチレンオキシド単位、及び16から22個の炭素原子を含有する少なくとも1つの脂肪アルコール鎖から形成されるエーテルである。エーテルの脂肪鎖は、特に、ベヘニル、アラキジル、ステアリル、及びセチル単位、並びにこれらの混合物、例えばセテアリルから選択してよい。列挙することができるエトキシル化脂肪酸エーテルの例は、エチレンオキシド単位を5個、10個、20個及び30個含むベヘニルアルコールエーテル(CTFA名:ベヘネス-5、ベヘネス-10、ベヘネス-20、ベヘネス-30)、例えばNikko社によってNikkol BB5、BB10、BB20及びBB30の名称で販売されている製品、並びにエチレンオキシド単位を2個含むステアリルアルコールエーテル(CTFA名:ステアレス-2)、例えばICI社によってBrij 72の名称で販売されている製品である。

## [0072]

上記の非イオン性界面活性剤として使用できる、温度45 以下で固体であるエトキシル化脂肪酸エステル(4)は、1から100個のエチレンオキシド単位、及び16から22個の炭素原子を含有する少なくとも1つの脂肪酸鎖から形成されるエステルである。エステルの脂肪鎖は、特に、ステアリン酸、ベヘン酸、アラキン酸、及びパルミチン酸単位、並びにこれらの混合物から選択してよい。列挙することができるエトキシル化脂肪酸エステルの例は、40個のエチレンオキシド単位を含むステアリン酸エステル、例えばICI社によってMyrj52の名称で販売されている製品(CTFA名:ステアリン酸PEG-40)、及び更には8個のエチレンオキシド単位を含むベヘン酸エステル(CTFA名:ベヘン酸PEG-8)、例えばGattefosse社によってCompritol HD5 ATOの名称で販売されている製品である。

## [0073]

本発明によるナノエマルション中で界面活性剤として使用できる、エチレンオキシド(A)とプロピレンオキシド(B)とのブロックコポリマー(5)は、特に、次式(IV):

 $HO(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y(C_2H_4O)_zH$  (IV)

[式中、x、y及びzは、x+zが2から100の範囲であり、yが14から60の範囲であるような整数である]

のブロックコポリマー及びこれらの混合物から、より特定すると、HLB値が8.0から14.0の 範囲である式(IV)のブロックコポリマーから選択することができる。

#### [0074]

本発明に従って使用できるシリコーン界面活性剤(6)として、特許文献US-A-5 364 633 及びUS-A-5 411 744に記載されているものを挙げることができる。

#### [0075]

上記の非イオン性界面活性剤として、シリコーン界面活性剤(6)は、好ましくは、次式(I):

10

20

30

40

## 【0076】 【化1】

### [0077]

[式中、

10

Aは、0から200の範囲の整数であり、

Bは、0から50の範囲の整数であり、但しA及びBが同時に0に等しくないことを条件とし、

xは、1から6の範囲の整数であり、

yは、1から30の範囲の整数であり、

zは、0から5の範囲の整数である]

の化合物であってよい。

## [0078]

20

30

40

50

本発明の好ましい実施形態によれば、式(I)の化合物中で、アルキル基はメチル基であり、xは2から6の範囲の整数であり、yは4から30の範囲の整数である。

## [0079]

式(I)のシリコーン界面活性剤の例として挙げることができるのは、次式(II):

[080]

【化2】

## [0081]

[式中、Aは20から105の範囲の整数であり、Bは2から10の範囲の整数であり、yは10から20の範囲の整数である]

の化合物である。

## [0082]

式(I)のシリコーン界面活性剤の例として同様に挙げることができるのは、式(III):  $H-(OCH_2CH_2)_y-(CH_2)_3-[(CH_3)_2SiO]_{A^{-1}}(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_y-OH (III)$  [式中、A'及びyは、10から20の範囲の整数である]

の化合物である。

[0083]

使用できる本発明の化合物は、Dow Corning社によりDC 5329、DC 7439-146、DC 2-5695及びQ4-3667の名称で販売されているものである。化合物DC 5329、DC 7439-146及びDC 2-5695は、それぞれAが22、Bが2、yが12であり;Aが103、Bが10、yが12であり;Aが27、Bが3、yが12である式(II)の化合物である。

## [0084]

化合物Q4-3667は、Aが15であり、yが13である式(III)の化合物である。

## [0085]

HLB値が8.0から14.0、好ましくは9.0から13.5、より好ましくは10.0から13.0である非

イオン性界面活性剤(b)は、以下から選択されることが好ましい:

- ポリエチレングリコールイソステアレート又はオレエート(エチレンオキシド8~10mol)、
- ポリエチレングリコールイソセチル、ベヘニルエーテル又はイソステアリルエーテル( エチレンオキシド8~10mol)、
- グリセロール単位を3~6個含むモノラウリン酸又はジラウリン酸ポリグリセリル、
- グリセロール単位を3~6個含むモノ(イソ)ステアリン酸ポリグリセリル、
- グリセロール単位を3~6個含むモノオレイン酸ポリグリセリル、及び
- グリセロール単位を3~6個含むジオレイン酸ポリグリセリル。

## [0086]

本発明の好ましい実施形態によれば、HLB値が8.0~14.0、好ましくは9.0~13.5、より好ましくは10.0~13.0の非イオン性界面活性剤は、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びモノオキシエチレン又はポリオキシエチレン脂肪酸エステルから選択される。

## [ 0 0 8 7 ]

ポリグリセリン脂肪酸エステルは、脂肪酸と重合度が4以上のポリグリセロールを70%以上含むポリグリセロールとのエステル、好ましくは脂肪酸と重合度が4~11のポリグリセロールを60%以上の量で含むポリグリセロールとのエステル、より好ましくは脂肪酸と重合度が5のポリグリセロールを30%以上の量で含むポリグリセロールとのエステルを含むことが好ましい。

## [ 0 0 8 8 ]

ポリグリセリン脂肪酸エステルは、2~30個の炭素原子、好ましくは6~30個の炭素原子、より好ましくは8~30個の炭素原子を含む、飽和又は不飽和酸、好ましくは飽和酸、例えばラウリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、カプリン酸、カプリル酸、及びミリスチン酸のモノエステル、ジエステル及びトリエステルから選択してもよい

## [0089]

ポリグリセリン脂肪酸エステルは、ラウリン酸PG-4、ラウリン酸PG-5、ジラウリン酸PG-5、オレイン酸PG-5、ジオレイン酸PG-5、トリカプリル酸PG-6、ミリスチン酸PG-5、トリミリスチン酸PG-5、ステアリン酸PG-5、イソステアリン酸PG-5、トリオレイン酸PG-5、カプリル酸PG-6、及びトリカプリル酸PG-6からなる群から選択することが好ましい。

## [0090]

モノオキシエチレン又はポリオキシエチレン脂肪酸エステルは、1~20個のオキシアルキレン、好ましくは3~15個のオキシアルキレン、より好ましくは8~10個のオキシアルキレンから誘導される(ポリ)オキシアルキレン断片を含有することが好ましい。

## [0091]

オキシアルキレン断片は、アルキレングリコール、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、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコール等から誘導されたものでよい。オキシアルキレン断片は、モル数が1~100、好ましくは2~50のエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを含有することができる。有利には、非イオン性界面活性剤は、オキシプロピレン単位を一切含まない。

## [ 0 0 9 2 ]

モノオキシエチレン又はポリオキシエチレン脂肪酸エステルは、2~30個の炭素原子、好ましくは6~30個の炭素原子、より好ましくは8~30個の炭素原子を含む、飽和又は不飽和酸、好ましくは飽和酸、例えばラウリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、カプリン酸、カプリル酸、及びミリスチン酸のモノエステル及びジエステルから選択してもよい。

### [0093]

列挙することができるモノオキシエチレン又はポリオキシエチレン脂肪酸エステルの例は、ポリエチレングリコールの、飽和又は不飽和の直鎖状又は分枝状 $C_2 \sim C_{30}$ 、好ましくは $C_6 \sim C_{30}$ 、より好ましくは $C_8 \sim C_{22}$ 酸エステルを含む。

10

20

30

40

#### [0094]

列挙することができるモノオキシエチレン又はポリオキシエチレン脂肪酸エステルの例は、エチレンオキシドと、ラウリン酸エステル、ミリスチン酸エステル、パルミチン酸エステル、ステアリン酸エステル、イソステアリン酸エステル、オレイン酸エステル又はベヘン酸エステル、及びこれらの混合物、特に8~30個のオキシエチレン基を含有するもの、例えばラウリン酸PEG-8~PEG-30(CTFA名: ラウリン酸PEG-8~ラウリン酸PEG-30)、ミリスチン酸PEG-8~PEG-30(CTFA名: ミリスチン酸PEG-8~ミリスチン酸PEG-30)、パルミチン酸PEG-8~PEG-30(CTFA名: パルミチン酸PEG-8~パルミチン酸PEG-30)、ステアリン酸PEG-8~PEG-30(CTFA名: ステアリン酸PEG-8~イソステアリン酸PEG-30)、オレイン酸PEG-8~PEG-30(CTFA名: イソステアリン酸PEG-8~イソステアリン酸PEG-30)、オレイン酸PEG-8~PEG-30(CTFA名: オレイン酸PEG-8~オレイン酸PEG-30)、ベヘン酸PEG-8~PEG-30(CTFA名: ベヘン酸PEG-30)、及びこれらの混合物との付加物を含む。

#### [0095]

ポリグリコール脂肪酸エステルは、イソステアリン酸PEG-8、ステアリン酸PEG-8、イソステアリン酸PEG-10、オレイン酸PEG-10、PEG-10イソセチルエーテル、PEG-10ベヘニルエーテル及びPEG-10イソステアリルエーテル、並びにこれらの混合物からなる群から選択されることが好ましい。

## [0096]

本発明による化粧用組成物中の、HLB値が8.0~14.0、好ましくは9.0~13.5、より好ましくは10.0~13.0の非イオン性界面活性剤(b)の量は、限定されず、組成物の総質量に対して0.1質量%~30質量%、好ましくは1質量%~25質量%、より好ましくは3質量%~20質量%の範囲であってよい。

## [0097]

[C-グリコシド化合物]

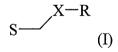
本発明による化粧用組成物は、少なくとも1種のC-グリコシド化合物を含む。

### [0098]

C- グリコシドは、好ましくは、以下の一般式(I):

[0099]

## 【化3】



## [0100]

[式中、

- Rは、OH、COOH、Y及びCOOR" $_2$ (式中、R" $_2$ は、飽和 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、Yは、1  $\sim$  5 個の(OR $_a$ )基で任意選択により置換されているフェニル基又は複素環を示す)から選択される少なくとも1つの基で任意選択により置換されていてよい飽和又は不飽和 $C_1 \sim C_{10}$ 、特に $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表し、
- Sは、L及び/又はD型のピラノース及び/又はフラノース形態の、単糖、又は20個以下の糖単位、特に6個以下の糖単位を含む多糖を表し、前記単糖又は多糖は、必ず遊離のヒドロキシル基で、及び任意選択により、1つ以上の任意選択により保護されたアミン官能基で置換されていることが可能であり、
- Xは、以下の基: -CO-、-CH(OR')-、-CH(NH $_2$ )-、CHNR $_b$ R $_c$ 、CHNHOR $_d$ 、-C(OR')-、-C(NH $_2$ )-、CNR $_b$ R $_c$ 、CNHOR $_d$ 、-CH(NHCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ OH)-、-CH(NHPh)-及び-CH(CH $_3$ )-から選択される基、特に-CO-基、-CH(OH)-基又は-CH(NH $_2$ )-基、より特定すると-CH(OH)-基を表し、
- R'は、
- \* 水素原子、
- \* 飽和直鎖状C1~C18アルキル基、
- \* 不飽和直鎖状C2~C18アルキル基、

10

20

30

40

- \* 飽和又は不飽和分枝状C3~C18アルキル基、
- \* 飽和又は不飽和C5又はC6環状基、
- \* 直鎖状若しくは分枝状、飽和若しくは不飽和C2 ~ C18、又は飽和若しくは不飽和C5若しくはC6環状アシル基

を示し、

## Raは、

- 水素原子、
- 直鎖状若しくは分枝状C1~C4アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基、
- 直鎖状若しくは分枝状C2~C18アシル基又は直鎖状若しくは分枝状C2~C18アルケニルカルボニル基

を示し、

## Rbは、

- 水素原子、
- 直鎖状C2~C18若しくは分枝状C3~C18アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基又は-CH(Z1)-CO2Z2基(式中、

 $Z_1$  は、水素原子又は直鎖状若しくは分枝状C1~C6、又は飽和若しくは不飽和の環状C3~C6 アルキル基を示し、前記基は、=NH、-NH $_2$ 、-N(T) $_2$ 、=0、-OH、-OT、-SH、-ST、-CO $_2$ T、フェニル、-OH若しくは-OTで置換されているフェニル、

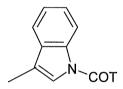
[0101]

【化4】









### [0102]

から選択される少なくとも1つの基で任意選択により置換されており、且つ/又は-NH-基、-N-(COT)-基若しくは-S-基で中断されており、ここでTは、直鎖状若しくは分枝状C1~C6若しくは環状C3~C6アルキル基を示し、

 $Z_2$  は、水素原子又は直鎖状若しくは分枝状 $C1 \sim C6$  アルキル基を示す)を示し、

## R<sub>c</sub>は、

- 水素原子、
- 直鎖状C1~C4若しくは分枝状C3~C4アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基(前記基は、任意選択によりフェニル基で置換されている)を示し、

## Raは、

- 水素原子、
- 直鎖状C1~C18若しくは分枝状C3~C18アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C18炭化水素系基(前記基は、任意選択によりフェニル基で置換されている)を示し、

結合S-CH<sub>2</sub>-Xは、C-アノマー性の結合を表し、 でも でもよい]

を有し、更に化粧料として許容されるその塩、その溶媒和物、例えば水和物、並びにその 光学異性体及び幾何異性体である。

## [0103]

本発明を実施する上で有用な式(I)のC-グリコシドは、特に、Rが、飽和の直鎖状 $C_1 \sim C_6$ 、特に $C_1 \sim C_4$ 、優先的には $C_1 \sim C_2$ アルキル基、より優先的にはメチル基を示すものである

10

20

30

40

20

30

40

50

#### [0104]

本発明における使用に適したアルキル基の中でも、とりわけ、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基を挙げることができる。

## [0105]

本発明の一実施形態によれば、C-グリコシド化合物は、Sが、L及び/又はD型のピラノース及び/又はフラノース形態の、単糖又は6個以下の糖単位を含む多糖を表し得、前記単糖又は多糖が、少なくとも1つの必然的に遊離されたヒドロキシル官能基及び/又は任意選択の1つ以上の必然的に保護されたアミン官能基を含有し、他の部分のX及びRは前述した定義をすべて維持する、式(I)に応じて使用することができる。

#### [0106]

有利には、本発明の単糖は、D-グルコース、D-ガラクトース、D-マンノース、D-キシロース、D-リキソース、D-フコース、

L- アラビノース、L- ラムノース、D- グルクロン酸、D- ガラクツロン酸、

D-イズロン酸、N-アセチル-D-グルコサミン及びN-アセチル-D-ガラクトサミンから選択してよく、有利には、D-グルコース、D-キシロース、N-アセチル-D-グルコサミン又はL-フコース、特にD-キシロースを示す。

### [0107]

より特定すると、6個以下の糖単位を含有する本発明の多糖は、D-マルトース、D-ラクトース、D-セロビオース、

D-マルトトリオース、D-イズロン酸及びD-グルクロン酸から選択されるウロン酸と、D-ガラクトサミン、D-グルコサミン、N-アセチル-D-ガラクトサミン及びN-アセチル-D-グルコサミンから選択されるヘキソサミンとを合わせた二糖、キシロビオース、メチル-・キシロビオシド、キシロトリオース、キシロテトラオース、キシロペンタオース及びキシロヘキサオースから有利に選択され得る少なくとも1種のキシロース、とりわけキシロビオースを含有し、1-4結合を介して結合される2つのキシロース分子で構成されるオリゴ糖から選択してよい。

## [0108]

より特定すると、Sは、D-グルコース、D-キシロース、L-フコース、D-ガラクトース及びD-マルトースから選択される単糖、とりわけD-キシロースを表し得る。

## [0109]

本発明に記載の化合物の許容される塩は、前記化合物の従来型の非毒性塩、例えば、有機酸又は鉱酸から形成されるものを含む。例えば、硫酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸又はホウ酸等の鉱酸の塩を挙げることができる。1つ以上のカルボン酸基、スルホン酸基又はリン酸基を含み得る有機酸の塩も挙げることができる。これらは、直鎖状、分枝状又は環状脂肪族酸、或いは芳香族酸でよい。これらの酸は、0及びNから選択される1個以上のヘテロ原子も、例えばヒドロキシル基の形態で、含み得る。とりわけプロピオン酸、酢酸、テレフタル酸、クエン酸及び酒石酸を挙げることができる。

### [0110]

式(I)の化合物が酸性基を含む場合、LiOH、NaOH、KOH、Ca(OH) $_2$ 、NH $_4$ OH、Mg(OH) $_2$ 若しくはZn(OH) $_2$ 等の無機塩基で又は第一級、第二級若しくは第三級アルキルアミン、例えばトリエチルアミン若しくはブチルアミン等の有機塩基で、酸性基の中性化を実施してもよい。この第一級、第二級、又は第三級アルキルアミンは、1個以上の窒素原子及び/又は酸素原子を含んでもよく、したがって、例えば1つ以上のアルコール官能基を含んでもよく、とりわけ、2-アミノ-2-メチルプロパノール、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノプロパノール、及び2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールを挙げることができる。リジン又は3-(ジメチルアミノ)プロピルアミンも挙げることができる。

#### 

本発明に記載の化合物に適した溶媒和物は、従来型の溶媒和物、例えば、溶媒の存在に

起因して前記化合物の調製の最終工程中に形成されるものを含む。例えば、水、又は直鎖 状 若 しくは 分 枝 状 の ア ル コ ー ル ( 例 え ば エ タ ノ ー ル 若 し く は イ ソ プ ロ パ ノ ー ル ) の 存 在 に 起 因する溶媒和物を挙げることができる。

## [0112]

第1の実施形態によれば、優先的には、式(I)[式中、

- Rは、非置換直鎖状C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル基、とりわけC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>、特にメチルを示し、
- Sは、D-グルコース、D-キシロース、N-アセチル-D-グルコサミン及び
- L-フコースから特に選択される前述の単糖、特にD-キシロースでを表し、
- Xは、-CO-、-CH(OH)-及び-CH(NH。)-から選択される基、優先的には-CH(OH)-基を表す] のC-グリコシド誘導体を使用する。

### [0113]

本 発 明 に お け る 使 用 に よ り 特 定 的 に 好 適 な C - グ リ コ シ ド 化 合 物 の 非 限 定 的 な 例 証 と し て 、とりわけ以下の化合物を挙げることができる:

- C- -D-キシロピラノシド-n-プロパン-2-オン、
- C- -D-キシロピラノシド-n-プロパン-2-オン、
- C- -D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン、
- C- -D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン、
- 1-(C- -D-フコピラノシド)プロパン-2-オン、
- 1-(C- -D-フコピラノシド)プロパン-2-オン、
- 1-(C- -L-フコピラノシド)プロパン-2-オン、
- 1-(C- -L-フコピラノシド)プロパン-2-オン、
- 1-(C- -D-フコピラノシド)-2-ヒドロキシプロパン、
- 1-(C- -D-フコピラノシド)-2-ヒドロキシプロパン、
- 1-(C- -L-フコピラノシド)-2-ヒドロキシプロパン、
- 1-(C- -L-フコピラノシド)-2-ヒドロキシプロパン、
- 1-(C- -D-グルコピラノシル)-2-ヒドロキシプロパン、
- 1-(C--D-グルコピラノシル)-2-ヒドロキシプロパン、
- 1-(C- -D-ガラクトピラノシル)-2-ヒドロキシプロパン、
- 1-(C- -D-ガラクトピラノシル)-2-ヒドロキシプロパン、
- 1-(C- -D-フコフラノシル)プロパン-2-オン、
- 1-(C- -D-フコフラノシル)プロパン-2-オン、
- 1-(C- -L-フコフラノシル)プロパン-2-オン、
- 1-(C- -L-フコフラノシル)プロパン-2-オン、
- C- -D-マルトピラノシド-n-プロパン-2-オン、
- C- -D-マルトピラノシド-n-プロパン-2-オン、
- C- -D-マルトピラノシド-2-ヒドロキシプロパン、
- C- -D-マルトピラノシド-2-ヒドロキシプロパン、これらの異性体及びこれらの混合 物。

## [0114]

一実施形態によれば、C- -D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン又はC- -D-キ シロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン、好ましくはC- -D-キシロピラノシド-2-ヒドロ キシプロパンを、有利には、本発明による組成物の調製のために使用してもよい。

## [0115]

特定の実施形態によれば、C-グリコシド化合物は、30質量%の有効物質を含有する水/プ ロピレングリコール混合物(60質量%/40質量%)溶液の形態のC- -D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン(又はヒドロキシプロピルテトラヒドロピラントリオール)であってよ 11.

## [0116]

本 発 明 に お け る 使 用 に 好 適 な C - グ リ コ シ ド 誘 導 体 は 、 と り わ け 、 文 献 WO02/051 828 に 記 載の合成法によって得ることができる。

10

20

### [0117]

第2の実施形態によれば、C-グリコシドは、好ましくは、一般式(I)[式中、Sはキシロースであり、Rは、Y基で置換されている飽和又は不飽和C2アルキル基を表し、前記Y基は、1~5個の(OR<sub>a</sub>)基で任意選択により置換されている、フェニル基又は複素環を示す]のC-グリコシドから選択され、次式(II)

[0118]

【化5】

[0119]

[式中、

- 式(I)の化合物は、キシロース誘導体であり、
- Yは、任意選択により1~5個の $(OR_a)$ 基で置換されている、フェニル基又は複素環を示し、
- W=-OR'、(=O)、NR<sub>b</sub>R<sub>c</sub>、NHOR<sub>d</sub>であり、
- R'は、
- \* 水素原子、
- \* 飽和直鎖状C1~C18アルキル基、
- \* 不飽和直鎖状C2~C18アルキル基、
- \* 飽和又は不飽和分枝状C3~C18アルキル基、
- \* 飽和又は不飽和C5又はC6環状基、
- \* 直鎖状若しくは分枝状、飽和若しくは不飽和C2~C18、又は飽和若しくは不飽和C5若しくはC6環状アシル基

を示し、

Raは、

- 水素原子、
- 直鎖状若しくは分枝状C1~C4アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基、
- 直鎖状若しくは分枝状C2~C18アシル基又は直鎖状若しくは分枝状C2~C18アルケニルカルボニル基

を示し、Yが、2~5個の $(OR_a)$ 基で置換されているフェニル基又は複素環を示すとき、2つの隣接する $OR_a$ 基は一緒になって二価の $-O-CH_2-O$ 基を形成することができ、但し、W=OHのとき、化合物は、このOHを有する炭素に対してのエチレン性二重結合を含まないものとし、

 $R_b l t$ 

- 水素原子、
- 直鎖状C2~C18若しくは分枝状C3~C18アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基又は-CH(Z<sub>1</sub>)-CO<sub>2</sub>Z<sub>2</sub>基(式中、

 $Z_1$  は、水素原子又は直鎖状若しくは分枝状C1~C6、又は飽和若しくは不飽和のC3~C6環状アルキル基を示し、前記基は、=NH、-NH $_2$ 、-N(T) $_2$ 、=0、-OH、-OT、-SH、-ST、-CO $_2$ T、フェニル、-OH若しくは-OTで置換されているフェニル、

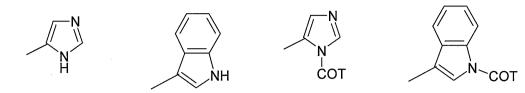
[0120]

10

20

30

### 【化6】



## [0121]

から選択される少なくとも1つの基で任意選択により置換されており、且つ/又は-NH-基、 -N- (COT) - 基若しくは-S-基で中断されており、ここでTは、直鎖状若しくは分枝状C1~C6 若しくは環状C3~C6アルキル基を示し、

Z。は、水素原子又は直鎖状若しくは分枝状C1~C6アルキル基を示す) を示し、

## R<sub>c</sub>は、

- 水素原子、
- 直鎖状C1~C4若しくは分枝状C3~C4アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C 3 ~ C4炭化水素系基(前記基は、任意選択によりフェニル基で置換されている) を示し、

## Rdは、

- 水素原子、
- 直鎖状C1~C18若しくは分枝状C3~C18アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽 和C3~C18炭化水素系基(前記基は、任意選択によりフェニル基で置換されている) を示す1

によって表され、更に化粧料として許容されるその塩、その溶媒和物、例えば水和物、及 びその立体異性体である。

## [0122]

本発明の目的のために、用語「複素環」は、0、S及びNから選択される少なくとも1個の ヘテロ原子を含む、芳香族基を含む、飽和又は不飽和の5-から10-員環状炭化水素系基を 示す。好ましくは、複素環は、ピリジン、ピリミジン又はインドール基、より優先的には ピリジン又はインドールを示す。

## [0123]

好ましい式(II)の化合物は、

- 式(II)の化合物が、キシロース誘導体であり、
- Yが、任意選択により1~5個の(OR<sub>a</sub>)基で置換されている、フェニル基又は複素環を示 し、
- W=-OR'、(=O)、NR<sub>b</sub>R<sub>c</sub>、NHOR<sub>d</sub>であり、
- R'が、
- \* 水素原子、
- \* 直鎖状若しくは分枝状、飽和若しくは不飽和C1~C12、又は飽和環状C5若しくはC6アル キル基、
- \* 直鎖状若しくは分枝状、飽和若しくは不飽和C1~C6、又は飽和環状C5若しくはC6アシル 基

## を示し、

## Raが、

- 水素原子、
- 直鎖状又は分枝状のC1~C4アルキル基、
- 直鎖状又は分枝状のC1~C6アシル基

を示し、Yが、2~5個の(ORa)基で置換されているフェニル基又は複素環を示すとき、2つ の隣接するOR<sub>a</sub>基は一緒になって二価の-O-CH₂-O基を形成することができ、但し、W=OHの とき、化合物は、このOHを有する炭素に対して のエチレン性二重結合を含まないものと 10

20

30

40

し、

R<sub>b</sub>が、

- 水素原子、
- 直鎖状C2~C12若しくは分枝状C3~C12アルキル基、又は-CH(Z1)-C02Z2基(式中、

 $Z_1$ は、水素原子又は直鎖状若しくは分枝状C1~C6、又は飽和若しくは不飽和の環状C3~C6 アルキル基を示し、前記基は、=NH、-NH $_2$ 、-N(T) $_2$ 、=O、-OH、-OT、-SH、-ST、-CO $_2$ T、フェニル、-OH若しくは-OTで置換されているフェニル、

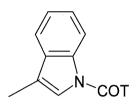
### [0124]

## 【化7】









## [0125]

から選択される少なくとも1つの基で任意選択により置換されており、且つ/又は-NH-基、-N-(COT)-基若しくは-S-基で中断されており、ここでTは、直鎖状C1~C6若しくは環状C5~C6アルキル基を示し、

Z<sub>2</sub>は、水素原子又は直鎖状C1~C6アルキル基を示す) を示し、

R<sub>c</sub>が、

- 水素原子、
- 直鎖状C1~C4若しくは分枝状C3~C4アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状の不飽和C3~C4炭化水素系基(前記基は、任意選択によりフェニル基で置換されている)を示し、

Rdが、

- 水素原子、
- 任意選択によりフェニル基で置換されている、直鎖状C1~C12又は分枝状C3~C12アルキル基を示す

もの、更に化粧料として許容されるその塩、その溶媒和物、例えば水和物、及びその立体 異性体である。

[0126]

本発明の目的のために、用語「複素環」は、O、S及びNから選択される少なくとも1個のヘテロ原子を含む、芳香族基を含む、飽和又は不飽和の5-から10-員環状炭化水素系基を示す。好ましくは、複素環は、ピリジン、ピリミジン又はインドール基、より優先的にはピリジン又はインドールを示す。

## [0127]

特に好ましい式(11)の化合物は、

- 式(II)の化合物が、キシロース誘導体であり、
- Yが、任意選択により1~3個の(OR<sub>a</sub>)基で置換されている、フェニル基又は複素環を示し、
- W=-OR'、(=O)、NR<sub>b</sub>R<sub>c</sub>、NHOR<sub>d</sub>であり、
- R'が、
- \* 水素原子、
- \* 直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和C1~C4アルキル基、
- \* 直鎖状又は分枝状のC1~C6アシル基

を示し、

R<sub>a</sub>が、

10

20

30

40

- 水素原子、
- 直鎖状又は分枝状のC1~C4アルキル基、
- 直鎖状又は分枝状のC1~C6アシル基

を示し、Yが、2個又は3個の $(OR_a)$ 基で置換されているフェニル基又は複素環を示すとき、2つの隣接する $OR_a$ 基は一緒になって二価の $-O-CH_2-O$ 基を形成することができ、但し、W=OHのとき、化合物は、このOHを有する炭素に対して のエチレン性二重結合を含まないものとし、

## R<sub>b</sub>が、

- 水素原子、
- 直鎖状 $C2 \sim C8$ 若しくは分枝状 $C3 \sim C8$ アルキル基、又は $-CH(Z_1) CO_2Z_2$ 基(式中、  $Z_1$ は、水素原子又は直鎖状若しくは分枝状 $C1 \sim C6$ 、又は飽和若しくは不飽和の環状 $C3 \sim C6$  アルキル基を示し、前記基は、-NH、 $-NH_2$ 、 $-N(T)_2$ 、-OH、-OH、-OH、-SH、-ST、 $-CO_2T$ 、フェニル、-OH若しくは-OTで置換されているフェニル、

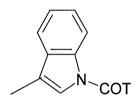
### [0128]

## 【化8】









20

10

### [0129]

から選択される少なくとも1つの基で任意選択により置換されており、且つ/又は-NH-基、-N-(COT)-基若しくは-S-基で中断されており、ここでTは、直鎖状C1~C6若しくは環状C5~C6アルキル基を示し、

Z<sub>2</sub>は、水素原子又は直鎖状C1~C6アルキル基を示す) を示し、

## $R_c$ が、

- 水素原子、
- 任意選択によりフェニル基で置換されている、直鎖状C1~C4又は分枝状C3~C4アルキル基

を示し、

## R<sub>d</sub>が、

- 水素原子、
- 任意選択によりフェニル基で置換されている、直鎖状C1~C4又は分枝状C3~C4アルキル基を示す

もの、更に化粧料として許容されるその塩、その溶媒和物、例えば水和物、及びその立体 異性体である。

## [0130]

40

30

本発明の目的のために、用語「複素環」は、0、S及びNから選択される少なくとも1個のヘテロ原子を含む、芳香族基を含む、飽和又は不飽和の5-から10-員環状炭化水素系基を示す。好ましくは、複素環は、ピリジン、ピリミジン又はインドール基、より優先的にはピリジン又はインドールを示す。

## [0131]

より特定して好ましい式(II)の化合物は、以下である。

化合物1 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

## [ 0 1 3 2 ]

【化9】

[0133]

化合物2 4-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1-[(3R,4S,5R)-3,4,5-トリヒドロキシテトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル]ブタン-2-オン

[0134]

【化10】

[0135]

化合物3 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシフェニル)ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

[0136]

【化11】

[ 0 1 3 7 ]

化合物4 4-(4-ヒドロキシフェニル)-1-[(3R,4S,5R)-3,4,5-トリヒドロキシテトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル] ブタン-2-オン

[ 0 1 3 8 ]

【化12】

HO OH OH

10

20

30

.

20

30

40

### [0139]

化合物5 (3R,4S,5R)-2-[2-(ベンジルアミノ)-4-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル) ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

[0140]

【化13】

## [0141]

化合物6  $\{[3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1-\{[(3R,4S,5R)-3,4,5-トリヒドロキシテトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル]メチル}プロピル]アミノ<math>\}(フェニル)$ 酢酸エチル

[0142]

【化14】

## [ 0 1 4 3 ]

化合物7 (3E)-4-フェニル-1-[(3R,4S,5R)-3,4,5-トリヒドロキシテトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル]ブタ-3-エン-2-オン

[0144]

【化15】

## [0145]

化合物8 (3E)-4-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシフェニル)-1-[(3R,4S,5R)-3,4,5-トリヒドロキシテトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル]ブタ-3-エン-2-オン

[0146]

## 【化16】

## [0147]

化合物9 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシフェニル)ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

[0148]

## 【化17】

## [0149]

化合物10 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)ブチル] テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

[0150]

## 【化18】

## [0151]

化合物11 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(2,4-ジ-ヒドロキシフェニル)ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

[ 0 1 5 2 ]

10

20

30

【化19】

[0153]

化合物12 (3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(3-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル) プチル] テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

【 0 1 5 4 】 【化 2 0 】

[0155]

化合物13 5,9-アンヒドロ-1,2,4-トリデオキシ-1-ピリジン-3-イル-D-キシロノニトール 【 0 1 5 6 】

【化21】

[ 0 1 5 7 ]

化合物14 (3R,4S,5R)-2-[(2E)-2-(メトキシイミノ)-4-フェニルブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール

[ 0 1 5 8 ]

【化22】

10

20

30

40

#### [0159]

化合物15 5,9-アンヒドロ-1,2,4-トリデオキシ-7-0-ペンタノイル-1-フェニル-D-キシロノン-3-ウロース

[0160]

【化23】

## [0161]

化合物16 5,9-アンヒドロ-1,2,4-トリデオキシ-1-(3,4,5-トリメトキシフェニル)-D-キシロノニトール

[ 0 1 6 2 ]

【化24】

## [0163]

式(II)のC-グリコシド化合物(c)は、好ましくは、化合物(1)及び(11)から選択される。 【 0 1 6 4 】

本発明によれば、C-グリコシド化合物(c)は、好ましくは、C- -D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン、 -D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン、化合物(1)及び(11)から、より特定すると、C- -D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン及び化合物(1)から選択される。

## [0165]

式(I)及び/又は(II)の化合物は、特許出願EP 2 376 510に記載の一般法に従って又は特許出願FR 1 262 731に従って合成してもよい。

## [0166]

言うまでもなく、本発明によれば、式(I)及び/又は(II)に対応するC-グリコシド誘導体は、単独で使用してもよいが、他のC-グリコシド誘導体との任意の比率による混合物として使用してもよい。

## [0167]

本発明による化粧用組成物におけるC-グリコシド(c)の量は、組成物の総質量に対して0.01質量%から20質量%、好ましくは0.1質量%から15質量%、より好ましくは1質量%から10質量%の範囲であってもよい。

[0168]

[水]

10

20

30

本発明による化粧用組成物は、水を含む。

## [0169]

水の量は、限定されず、組成物の総質量に対して50~99質量%、好ましくは55~95質量% 、より好ましくは60~90質量%の範囲であってよい。

# [0170]

#### [追加の界面活性剤]

本発明による化粧用組成物は、上記の(b)とは異なる少なくとも1種の非イオン性界面活性剤、及び/又は少なくとも1種の追加のイオン性界面活性剤も含んでよい。

## [0171]

追加の界面活性剤として、特にHLB値が8.0未満又は14.0超の、(b)とは異なる少なくとも1種の非イオン性界面活性剤を使用してもよい。

#### [0172]

追加の非イオン性界面活性剤としては、上記の(b)に列挙した化合物を挙げることができるが、追加の非イオン性界面活性剤は、HLB値が8.0未満、好ましくは9.0未満、より好ましくは10.0未満で、14.0超、好ましくは13.5超、より好ましくは13.0超である。

#### [ 0 1 7 3 ]

追加の界面活性剤として、少なくとも1種のイオン性界面活性剤を使用してもよい。イオン性界面活性剤は、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤から選択してもよく、より特定すると、アニオン性界面活性剤から選択する。

# [0174]

一実施形態によれば、本発明の組成物中に使用してもよいカチオン性界面活性剤は、第四級アンモニウム塩、例えば、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、クオタニウム-83、クオタニウム-87、クオタニウム-22、ベヘニルアミドプロピル-2,3-ジヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムクロリド、パルミチルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、及びステアルアミドプロピルジメチルアミンから選択される。

## [0175]

#### アニオン性界面活性剤

アニオン性界面活性剤は、カルボン酸基、硫酸基、スルホン酸基及びリン酸基から選択される少なくとも1つの基を含んでよい。リン酸アルキル、スルホコハク酸アルキル、アミノ酸誘導体、硫酸アルキル、硫酸アルキルエーテル、スルホン酸アルキル、イセチオン酸アルキル、タウリン酸アルキル、スルホ酢酸アルキル、アルキルポリペプチド及びアニオン性アルキルポリグルコシド誘導体、並びにこれらの混合物、8~22個の炭素原子を含有するアルキル基を使用してよい。

## [0176]

1)リン酸アルキルとして挙げることができる例は、リン酸モノアルキル及びリン酸ジアルキル、例えばKao Chemicals社により名称MAP 20(登録商標)で販売されているラウリルーリン酸塩、Cognis社により名称Crafol AP-31(登録商標)で販売されているモノエステルとジエステルとの混合物(主にジエステル)としてのリン酸ドデシルのカリウム塩、Cognis社により名称Crafol AP-20(登録商標)で販売されているオクチルのリン酸モノエステルとジエステルとの混合物、Condea社により名称Isofol 12 7 EO-Phosphate Ester(登録商標)で販売されているエトキシル化(EO 7mol)2-ブチルオクチルのリン酸モノエステルとジエステルとの混合物、Uniqema社により参照名Arlatone MAP 230K-40(登録商標)及びArlatone MAP 230T-60(登録商標)で販売されているモノ( $C_{12} \sim C_{13}$ )リン酸アルキルのカリウム塩又はトリエタノールアミン塩、Rhodia Chimie社により名称Dermalcare MAP XC-99/09(登録商標)で販売されているラウリルリン酸カリウム、並びにUniqema社により名称Arlatone MAP 160Kで販売されているセチルリン酸カリウムである。

## [0177]

2) 少なくとも1つのカルボン酸基を含む界面活性剤として、以下を挙げることができる: - アルキルアミドエーテルカルボン酸塩(AEC)、例えばKao Chemicals社により名称Akypo 10

20

30

40

Foam 30(登録商標)で販売されているラウリルアミドエーテルカルボン酸ナトリウム(3 E 0)、

- アルキルエーテルカルボン酸塩、例えばKao Chemicals社によりAkypo Soft 45 NV(登録商標)という名称で販売されているオキシエチレン化ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、Biologia E Tecnologia社によりOlivem 400(登録商標)という名称で販売されているオリーブ油由来のオキシエチレン-オキシエチレン-ポリオキシエチレン脂肪酸及びカルボキシメチル脂肪酸、又はNikkol社によりNikkol ECTD-6 NEX(登録商標)という名称で販売されているオキシエチレン化トリデシルエーテルカルボン酸ナトリウム、並びに
- 有機塩基又は無機塩基で中性化されている $C_6 \sim C_{22}$ アルキル鎖を有する脂肪酸塩(セッケン)、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミン、N-メチルグルカミン、リジン及びアルギニン。

#### [0178]

- 3) 特に、以下のようなアミノ酸誘導体を挙げることができる:
- サルコシン酸 (C6~C18) アルキル、例えば、Ciba社によってSarkosyl NL 97(登録商標)という名称で販売されている又はSEPPIC社によってOramix L 30(登録商標)という名称で販売されているラウロイルサルコシン酸ナトリウム、Nikkol社によってNikkol Sarcosina te MN(登録商標)という名称で販売されているミリストイルサルコシン酸ナトリウム、又はNikkol社によってNikkol Sarcosinate PN(登録商標)という名称で販売されているパルミトイルサルコシン酸ナトリウム、
- アラニン酸(C6~C18)アルキル、例えばNikkol社によりSodium Nikkol Alaninate LN 3 0(登録商標)という名称で販売されている、又はKawaken社によりAlanone ALE(登録商標)という名称で販売されているN-ラウロイル-N-メチルアミドプロピン酸ナトリウム、又はKawaken社によりAlanone ALTA(登録商標)という名称で販売されているトリエタノールアミン-N-ラウロイル-N-メチルアラニン、
- グルタミン酸 (C6~C18) アルキル、例えば、Ajinomoto社によってAcylglutamate CT-12 (登録商標)という名称で販売されているモノココイルグルタミン酸トリエタノールアミン、Ajinomoto社によってAcylglutamate LT-12(登録商標)という名称で販売されているラウロイルグルタミン酸トリエタノールアミン、
- アスパラギン酸 (C6~C18) アルキル、例えばMitsubishi社により名称Asparack (登録商標) で販売されているN-ラウロイルアスパラギン酸トリエタノールアミンとN-ミリストイルアスパラギン酸トリエタノールアミンとの混合物、
- グリシン酸(C6~C18)アルキル、例えばAjinomoto社により名称Amilite GCS-12(登録商標)及びAmilite GCK 12で販売されているN-ココイルグリシン酸ナトリウム、
- クエン酸(C6~C18)アルキル、例えばGoldschmidt社によりWitconol EC 1129という名称で販売されている、オキシエチレン-オキシエチレン-オキシエチレン(9mol)ココヤシアルコールのクエン酸モノエステル、
- ガラクツロン酸 (C6~C18) アルキル、例えばSoliance社により販売されている、ドデシルD-ガラクトシド-ウロン酸ナトリウム。

# [0179]

4) メチルタウリン酸 (C6~C18) アルキルとして挙げることができるのは、Clariant 社によってHostapon CT Pate (登録商標) という名称で販売されているパーム核油メチルタウリン酸ナトリウム塩; N-アシル-N-メチルタウリン酸塩、例えばClariant 社によりHostapon LT-SF (登録商標) という名称で販売されている、若しくはNikkol 社によりNikkol CMT-30-T (登録商標) という名称で販売されているN-ココイル-N-メチルタウリン酸ナトリウム、又はNikkol 社によりNikkol PMT (登録商標) という名称で販売されているパルミトイルメチルタウリン酸ナトリウムである。

#### [0180]

5) アルキルポリグルコシドのアニオン性誘導体は、特に、クエン酸塩、酒石酸塩、スルホコハク酸塩、カルボン酸塩及びアルキルポリグルコシドから得られるグリセロールエーテルであり得る。例えば、Cesalpinia社によりEucarol AGE-ET(登録商標)という名称で販売

10

20

30

されているココイルポリグルコシド(1,4)酒石酸エステルのナトリウム塩、SEPPIC社によりEssai 512 MP(登録商標)という名称で販売されているココイルポリグリコシド(1,4)スルホコハク酸エステルのニナトリウム塩、又はCesalpinia社によりEucarol AGE-EC(登録商標)の名称で販売されているココイルポリグルコシド(1,4)クエン酸エステルのナトリウム塩を挙げることができる。

#### [ 0 1 8 1 ]

アミノ酸誘導体は、アシルグリシン誘導体、特にアシルグリシン塩であることが好まし い。

## [0182]

アシルグリシン誘導体は、アシルグリシン塩(又はアシルグリシネート)又はグリシン塩 (又はグリシネート)、特に、以下から選択し得る:

[0183]

(i)式(I)

R-HNCH<sub>2</sub>COOX (I)

[式中、

- Rは、アシル基R'C=Oを表し、そのR'は、好ましくは、10から30個の炭素原子、好ましくは12から22個の炭素原子、好ましくは14から22個の炭素原子、より好ましくは16から20個の炭素原子を含む、飽和又は不飽和の、直鎖状又は分枝状の炭化水素系鎖を表し、
- Xは、例えば、アルカリ金属のイオン (Na、Li 又はK等、好ましくはNa又はK)、アルカリ 土類金属のイオン (Mg、アンモニウム基)、及びこれらの混合物から選択されるカチオンを 表す]

のグリシン酸アシル。

[0184]

該アシル基は、特に、ラウロイル、ミリストイル、ベヘノイル、パルミトイル、ステアロイル、イソステアロイル、オリボイル、ココイル及びオレオイルの基、並びにこれらの混合物から選択することができる。

[0185]

好ましくは、Rは、ココイル基である。

[0186]

ii)次式(II)

[0187]

【化25】

$$\begin{array}{c} R_2\\ I\\ R_1 \longrightarrow N^+ \operatorname{CH_2COO} \\ I\\ R_2 \end{array} \tag{II}$$

[0188]

[式中、

- R<sub>1</sub>は、10から30個の炭素原子、好ましくは12から22個の炭素原子、より好ましくは16から20個の炭素原子を含む、飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状の炭化水素系鎖を表し;R<sub>1</sub>は、有利には、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、セチル基、セテアリル基及びオレイル基、並びにこれらの混合物、好ましくはステアリル基及びオレイル基から選択され、
- R<sub>2</sub>基は、同一又は異なっており、R''OH基を表し、R''は、2から10個の炭素原子、好ましくは2から5個の炭素原子を含むアルキル基である]

のグリシネート。

[0189]

10

20

30

10

20

30

40

50

式(I)の化合物として、例えば、ココイルグリシン酸ナトリウムというINCI名を持つ化合物、例えばAjinomoto社により販売されているAmilite GCS-12、若しくはココイルグリシン酸カリウム、例えば、Ajinomoto社製のAmilite GCK-12を挙げることができる。

#### [0190]

式(II)の化合物として、グリシン酸ジヒドロキシエチルオレイル又はグリシン酸ジヒドロキシエチルステアリルを使用してもよい。

#### [0191]

追加の界面活性剤の量は、組成物の総質量に対して、0.01質量%~20質量%、好ましくは0.10質量%~10質量%、より好ましくは1質量%~5質量%であってよい。

## [0192]

[ポリオール]

本発明による組成物は、少なくとも1種のポリオールも含んでよい。

#### [0193]

本発明によれば、用語「ポリオール」は、2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物を示す。

## [0194]

ポリオールは、少なくとも2つのヒドロキシル基、好ましくは2~5つのヒドロキシル基を含む $C_2 \sim C_{1,2}$ ポリオール、好ましくは $C_{2,2,3}$ ポリオールであってよい。

# [0195]

ポリオールは、天然の又は合成のポリオールであってよい。ポリオールは、直鎖状、分 枝状又は環状の分子構造を有していてよい。

#### [0196]

ポリオールは、グリセロール及びその誘導体、並びにグリコール及びその誘導体から選択されてもよい。ポリオールは、とりわけ5~50個のエチレンオキシド基を含有する、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ベンチレングリコール、ヘキシレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、及びソルビトール等の糖からなる群から選択してもよい。

# [0197]

ポリオールは、組成物の総質量に対して、0.01質量%から30質量%、好ましくは0.1質量%から20質量%、例えば1質量%から10質量%の範囲の量で存在していてよい。

# [0198]

#### [増粘剤]

本発明による化粧用組成物は、少なくとも1種の増粘剤も含むこともできる。

## [0199]

増粘剤は、有機及び無機増粘剤から選択されてもよい。

#### [0200]

増粘剤は、好ましくは、会合性増粘剤並びにデンプン及びキサンタンガム等の多糖類から選択される。

## [0201]

本明細書において、用語「会合性増粘剤」は、親水性単位及び疎水性単位の両方を含む、例えば、少なくとも1つのC<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>脂肪鎖及び少なくとも1つの親水性単位を含む、両親媒性増粘剤を示す。

# [0202]

本発明による化粧用組成物の粘度は、特に限定されない。粘度は、25 で、好ましくはコーン - プレーン形状を有する、粘度計又はレオメーターを用いて、測定することができる。好ましくは、本発明による化粧用組成物の粘度は、例えば、25 及び1s<sup>-1</sup>で、1~200 OPa.s、好ましくは1~1000Pa.sであり得る。

## [ 0 2 0 3 ]

増粘剤は、組成物の総質量に対して、0.001質量%~10質量%、好ましくは0.01質量%~10

質量%、例えば0.1質量%~5質量%の範囲の量で存在してよい。

## [0204]

## [他の成分]

本発明による化粧用組成物は、様々な補助剤、老化防止剤、漂白剤、肌のべたつき防止剤、EDTA及びエチドロン酸等の金属イオン封鎖剤、紫外線安定剤、保存料、ビタミン又はプロビタミン、例えばパンテノール、乳白剤、香料、植物エキス、カチオン性ポリマー等、他の組成物、とりわけ化粧用組成物で以前から知られているその他の成分も有効な量で含むこともできる。

# [0205]

本発明による化粧用組成物は、少なくとも1種の有機溶媒も含むことができる。したがって、有機溶媒は、好ましくは水混和性である。列挙できる有機溶媒の例として、エタノール及びイソプロパノール等のC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルカノール;ベンジルアルコール及びフェノキシエタノール等の芳香族アルコール;これらの類似生成物;及びこれらの混合物を含む。

## [0206]

水溶性有機溶媒は、組成物の総質量に対して0から20質量%、好ましくは0.1質量%から10 質量%、より好ましくは0.5から5質量%の範囲の含有率で存在することができる。

## [0207]

#### 「製造及び性質」

本発明による化粧用組成物は、上記の必須成分及び任意選択の成分を、従来技術の方法に従って混合することにより製造できる。従来技術の方法は、高圧ホモジナイザーによる混合(高エネルギー法)を含む。変形形態として、化粧用組成物は、低エネルギー法、例えば、転相温度法(PIT)、転相濃度(PIC)、自己乳化(self-emulsification)等によって調製することができる。好ましくは、化粧用組成物は、低エネルギー法によって調製する。

#### [0208]

非イオン性界面活性剤(b)の油(a)に対する比率は、0.25から6、好ましくは0.3から3、より好ましくは0.4から1.5であってよい。特に、非イオン性界面活性剤(b)と油(a)との比率は、好ましくは1.5以下、例えば0.25から1.5、好ましくは0.3から1.5、より好ましくは0から1.5である。

# [0209]

本発明による化粧用組成物は、ナノエマルション又はマイクロエマルションの形態である。

# [0210]

用語「マイクロエマルション」は、2つの方法、すなわち広義と狭義とで定義され得る。すなわち、一例(「狭義のマイクロエマルション」)では、マイクロエマルションという用語は、油性成分、水性成分及び界面活性剤の3つの成分を含む三成分系を有する熱力学的に安定性の等方性単一液相を示し、他方の例(「広義のマイクロエマルション」)では、熱力学的に不安定な典型的エマルション系のうち、マイクロエマルションという用語は、粒径が小さいために透明又は半透明な外観を有するエマルションも含む(Satoshi Tomomasa等、Oil Chemistry、Vol. 37、No. 11 (1988)、48~53頁)。本明細書において、用語「マイクロエマルション」は、「狭義のマイクロエマルション」、すなわち熱力学的に安定性の等方性単一液相を示す。

#### [0211]

マイクロエマルションは、油がミセルにより溶解されているO/W型(水中油型)マイクロエマルション、水が逆転ミセルにより溶解されているW/O型(油中水型)マイクロエマルション、又は水性相と油性相との双方が連続構造を有するように界面活性剤の分子の会合数が無限とされている共連続マイクロエマルションの状態を示す。

#### [0212]

マイクロエマルションは、レーザー粒径分析法によって測定される数平均直径が100nm以下、好ましくは50nm以下、より好ましくは20nm以下の分散相を有してもよい。

# [0213]

10

20

30

用語「ナノエマルション」は、目下、サイズが350nm未満の分散相を特徴とするエマルションを示し、該分散相は、分散相/連続相界面で、薄板状タイプの液晶相を任意選択により形成することができる非イオン性界面活性剤(b)のクラウンによって安定化される。特定の不透明化剤が存在しない中で、ナノエマルションの透明性は小サイズの分散相から生じており、この小サイズは、機械的エネルギーの使用、特に高圧ホモジナイザーの使用によって得ることができる。

#### [ 0 2 1 4 ]

ナノエマルションは、その構造によって、マイクロエマルションと区別することが可能である。とりわけ、マイクロエマルションは、例えば、油(a)によって膨張した非イオン性界面活性剤(b)のミセルから形成される、熱力学的に安定性の分散体である。更に、マイクロエマルションは、製造のために、実質的な機械的エネルギーを必要としない。

[0215]

マイクロエマルションは、レーザー粒径分析法によって測定される数平均直径が300nm以下、好ましくは200nm以下、より好ましくは100nm以下の分散相を有してもよい。

#### [0216]

本発明による化粧用組成物は、O/W型のナノエマルション若しくはマイクロエマルション、W/O型のナノエマルション若しくはマイクロエマルション、又は共連続エマルションの形態であってもよい。本発明による化粧用組成物は、O/W型のナノエマルション又はマイクロエマルションの形態であることが好ましい。

[0217]

本発明による化粧用組成物は、O/W型エマルションの形態であることが好ましい。

[ 0 2 1 8 ]

油性層の液滴の平均粒径は、Vasco粒径分析器を用いた動的光散乱(DLS)によって測定される。

[0219]

これらの測定は、不希釈エマルションにおいて行なう。

[0220]

本発明の組成物の油性相の液滴の数平均粒径(μm)は、300nm未満、好ましくは10nmから 150nm、より好ましくは20nmから100nmである。

[0221]

本発明による化粧用組成物は、透明性又はやや半透明性の外観、好ましくは透明性の外観を有することができる。

[0222]

透明度は、可視領域中で吸光度計を用いて透過率を測定することによって測定できる(例えば、透明度は、25 でHach 2100Q携帯型濁度計を用いて測定する)。携帯型濁度計は、濁度を測定するための比濁原理を利用する。比濁による濁度測定は、液体中の懸濁体中の粒子によって散乱される光の検出によって決まる。測定単位は、NTUである。ねじ栓付きの、60×25cmの丸型ホウケイ酸ガラスタンクを使用する。必要なサンプルの量は、15mLである。測定範囲は、0~1000NTUである。サンプルは、希釈しないままで測定する。

[0223]

本発明による化粧用組成物は、好ましくは、1から200NTUの間、好ましくは5から100NTUの間の濁度を有し得る。

[0224]

# [方法及び使用]

本発明による化粧用組成物は、皮膚、毛髪、粘膜、爪、まつ毛、瞼、又は頭皮に適用することによって、皮膚、毛髪、粘膜、爪、まつ毛、瞼、及び/又は頭皮を処置する化粧方法等の非治療的方法に使用することができる。

[0225]

本発明はまた、身体皮膚用の、及び/又は顔面皮膚用の、及び/又は粘膜用の、及び/又は頭皮用の、及び/又は毛髪用の、及び/又は爪用の、及び/又はまつ毛用の、及び/又は瞼

10

20

30

40

用の、天然形態での、又はケア製品及び/若しくは洗浄製品及び/若しくはメイクアップ製品及び/若しくはメイクアップ除去製品における、本発明による化粧用組成物の使用にも 関する。

## [0226]

ケア製品は、ローション、クリーム、ヘアトニック、ケアコンディショナー、日焼け止め剤等であってもよい。クレンジング製品は、シャンプー、顔用洗浄剤、手用洗浄剤等であってもよい。メイクアップ製品は、ファンデーション、マスカラ、口紅、リップグロス、フェイスパウダー、アイシャドウ、マニキュア液等であってもよい。メイクアップ除去製品は、メイクアップクレンジング製品等であってもよい。

## 【実施例】

[0227]

本発明を、実施例によってより詳細に記述するが、これは本発明の範囲を限定すると解 釈されるべきではない。

[0228]

(粒径) 粒径は、不希釈条件下で、Vasco-2機(Cordouan Technologies社)を用いて測定する。

[0229]

(透明度) 透明度は、25 でHach 2100Q携帯型濁度計を用いて測定する。ねじ栓付きの、60×25cmの丸型ホウケイ酸ガラスタンクを使用する。必要なサンプルの量は、15mLである。測定範囲は、0~1000NTUである。サンプルは、希釈しないままで測定する。

[0230]

(実施例1及び比較例2)

Table 1(表1)に示す実施例1及び比較例2による以下の組成物を、Table 1(表1)に示す成分を混合することによって次のように調製する: (1)ミリスチン酸イソプロピル及びラウリン酸ポリグリセリル-5を混合して油性相を形成し、(2)油性相を約75 に加熱し、(3)水とプロパンジオール及び水中の42.5%の有効物質を含有する(3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオールとを混合し、(4)攪拌しながら水性相を油性相に添加して0/W型エマルションを得る。Table 1(表1)に示している成分の量の数値は、すべて有効物質の質量パーセントに基づいている。

[0231]

10

20

# 【表1】

	1	比較例 2	
ミリスチン酸イソプロピル	12	12	
オクチルドデカノール	1	1	
カプリン酸ポリグリセリル-2(Taiyo Kagaku 社 製の Sunsoft Q-10D-C)	4	4	10
ラウリン酸ポリグリセリル-5(Taiyo Kagaku 社 製の Sunsoft A-121E-C)	9	9	
プロパンジオール及び水中の 42.5%の有効物質を含有する(3R,4S,5R)-2-[2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)ブチル]テトラヒドロ-2H-ピラン-3,4,5-トリオール	12.3% AM	-	
ブチレングリコール	.2	2	
フェノキシエタノール	0,5	0,5	. 20
カプリリルグリコール	0.5	0,5	
水	qs100	qs100	

# [ 0 2 3 2 ]

実施例1及び比較例2に従って得られたO/W型エマルションの外観、油粒径及び透明度を、表2に示す。

[0233]

# 【表2】

# [実施例3及び比較例4]

	3	比較例 4
パルミチン酸エチルヘキシル	5	5
ラウリン酸ポリグリセリル-5(Taiyo Kagaku 社製の Sunsoft A-121E-C)	5	5
ブチレングリコール	20	20
メチルステアロイルタウリン酸ナトリウム(Nikko 製の Nikkol SMT)	0.1	0,1
フェノキシエタノール	0,5	0,5
カプリリルグリコール	0.5	0,5
ヒドロキシプロピルテトラヒドロピラントリオール	1% AM	
水	qs100	qs100

# [ 0 2 3 4 ]

以下の結果で明確に示すように、本発明によるO/W型エマルションの形態の化粧用組成物1及び3は、良好な透明度を示し、安定性であることが観察された。

# [ 0 2 3 5 ]

# 【表3】

# 表 2

	肉眼的外観	平均濁度 (NTU)	数平均直径 (nm)	安定性
1 本発明	透明な流体	25	20	45℃で2カ月間 安定している
2 比較例	乳白色の流体:2 相	> 1000	> 1000	2 相
3 本発明	透明な流体	77	30	45℃で2カ月間 安定している
4 比較例	乳白色の流体:2 相	>1000	> 1000	2 相

10

20

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/078160

(46)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K A61Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, EMBL, INSPEC, PAJ, WPI Data

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
х	US 2008/008673 A1 (WILLEMIN ET AL) 10 January 2008 (2008-01-10)  paragraph [0002] - paragraph [0006] paragraph [0015] - paragraph [0067] paragraph [0267] paragraph [0298] - paragraph [0307] paragraph [0333] paragraph [0371] - paragraph [0379] paragraph [0385] - paragraph [0386] claims	1-4,6-8, 11-13, 21-23
Y	EP 1 172 077 A1 (L'OREAL) 16 January 2002 (2002-01-16) paragraph [0001] - paragraph [0004] paragraph [0010] - paragraph [0011] examples claims	1-23

X See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents :
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*\*P\*\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- \*T° later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 April 2015	16/04/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Irwin, Lucy

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/078160

		PC1/EP2014/0/8160
C(Continue	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/067036 A1 (L'OREAL) 17 June 2010 (2010-06-17) page 1, line 3 - line 5 page 5, line 31 - page 6, line 23 page 7, line 7 - page 11, line 12 page 14, line 39 - page 15, line 7 examples 1-7 claims	1-23
Α	DE 10 2011 015191 A1 (HENKEL) 27 September 2012 (2012-09-27) paragraph [0001] - paragraph [0007] paragraph [0042] - paragraph [0043] paragraph [0048] - paragraph [0061] paragraph [0081] - paragraph [0084] claim 1	1-23
A	FR 2 903 002 A1 (L'OREAL) 4 January 2008 (2008-01-04) page 1, line 1 - line 6 page 2, line 21 - page 4, line 9 page 7, line 1 - line 3 page 15, line 4 - page 20, line 14 examples	1-23

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/078160

			don on patern laininy mer			PCT/EP	2014/078160
	itent document I in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US	2008008673	A1	10-01-2008	NON	NE .		
EP	1172077	A1	16-01-2002	AT DE DE EP ES FR JP KR US	24071 6010028 6010028 117207 219920 281156 200206893 2002000660 200203518 200603065	7 D1 7 T2 7 A1 5 T3 4 A1 5 A 6 A	15-06-2003 26-06-2003 11-03-2004 16-01-2002 16-02-2004 18-01-2002 08-03-2002 23-01-2002 21-03-2002 09-02-2006
WO	2010067036	A1	17-06-2010	CN EP ES FR JP US US	10224562 237651 252972 293979 201251155 201207674 201410583 201006703	0 A1 1 T3 7 A1 5 A 3 A1 7 A1	16-11-2011 19-10-2011 25-02-2015 18-06-2010 24-05-2012 29-03-2012 17-04-2014
DE	102011015191	A1	27-09-2012	CN DE EP JP US WO	10344268 10201101519 268854 201450878 201402360 201213065	1 A1 7 A2 9 A 05 A1	11-12-2013 27-09-2012 29-01-2014 10-04-2014 23-01-2014 04-10-2012
FR	2903002	A1	04-01-2008	EP FR JP US	189193 290300 200801355 200800319	2 A1 9 A	27-02-2008 04-01-2008 24-01-2008 03-01-2008
					200000313		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

## フロントページの続き

(51) Int.CI.			FΙ		テーマコード(参考)
A 6 1 K	8/86	(2006.01)	A 6 1 K	8/86	
A 6 1 K	8/37	(2006.01)	A 6 1 K	8/37	
A 6 1 Q	19/00	(2006.01)	A 6 1 Q	19/00	
A 6 1 Q	5/00	(2006.01)	A 6 1 Q	5/00	
A 6 1 Q	1/00	(2006.01)	A 6 1 Q	1/00	
A 6 1 Q	3/02	(2006.01)	A 6 1 Q	3/02	
A 6 1 Q	1/10	(2006.01)	A 6 1 Q	1/10	
A 6 1 Q	19/10	(2006.01)	A 6 1 Q	19/10	
A 6 1 Q	1/14	(2006.01)	A 6 1 Q	1/14	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,T J,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R O,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,H N,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

## (72)発明者 アン - ロール・ベルナール

アメリカ合衆国・ニュージャージー・07066・クラーク・ターミナル・アヴェニュー・111 ・ロレアル・ユーエスエー・アプライド・リサーチ

Fターム(参考) 4C083 AA121 AC011 AC092 AC112 AC122 AC172 AC351 AC352 AC421 AC422

AC441 AC792 AD041 AD051 AD111 AD151 AD161 AD201 AD202 BB04

BB11 BB13 CC02 CC03 CC11 CC14 CC23 CC28 CC31 DD01

DD33 DD35 EE01 EE06