

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4074193号
(P4074193)

(45) 発行日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日(2008.2.1)

(51) Int. Cl.		F I
A 6 1 K 8/00	(2006.01)	A 6 1 K 8/00
A 6 1 K 8/28	(2006.01)	A 6 1 K 8/28
A 6 1 K 8/26	(2006.01)	A 6 1 K 8/26
A 6 1 K 8/72	(2006.01)	A 6 1 K 8/72
A 6 1 Q 15/00	(2006.01)	A 6 1 Q 15/00

請求項の数 21 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-550933 (P2002-550933)	(73) 特許権者	590003065
(86) (22) 出願日	平成13年11月14日 (2001.11.14)		ユニリーバー・ナムローゼ・ベンノート
(65) 公表番号	特表2004-517093 (P2004-517093A)		シヤープ
(43) 公表日	平成16年6月10日 (2004.6.10)		オランダ国、3013・エイエル・ロッテ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/013253		ルダム、ヴェーナ 455
(87) 国際公開番号	W02002/049590	(74) 代理人	100062007
(87) 国際公開日	平成14年6月27日 (2002.6.27)		弁理士 川口 義雄
審査請求日	平成16年9月14日 (2004.9.14)	(72) 発明者	スミス, イアン・カール
(31) 優先権主張番号	0031264.5		イギリス国、マージーサイド・シー・エイ
(32) 優先日	平成12年12月21日 (2000.12.21)		チ・63・3・ジエイ・ダブリユ、ウイラ
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		ル、ペピントン、クオリー・ロード・イー
前置審査			スト、ユニリーバー・アール・アンド・デ
			イ・ポート・サンライト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制汗製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

収斂性発汗抑制アルミニウム塩またはアルミニウム/ジルコニウム混塩と水溶性ポリマーとから成り、

(i) ポリマーが、ブレンステッド酸基を含み、160よりも大きい酸価を有しており、水の存在下で収斂性発汗抑制塩に混合されると収斂性発汗抑制塩のゲル化助剤として作用すること、及び、

(i i) 塗布前はポリマーが収斂性発汗抑制塩から物理的に隔離されていること、を特徴とする制汗製品。

【請求項 2】

ポリマーが、50モル%未満の正荷電モノマー単位を有する有機ポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の制汗製品。

【請求項 3】

ポリマーが、炭素主鎖を有する有機ポリマーであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の制汗製品。

【請求項 4】

炭素主鎖が、エステル基またはアミド基に割り込まれていることを特徴とする請求項 3 に記載の制汗製品。

【請求項 5】

ポリマーが、非イオン性またはアニオン性であることを特徴とする請求項 2 から 4 のい

ずれか一項に記載の制汗製品。

【請求項 6】

ポリマーがカルボン酸基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制汗製品。

【請求項 7】

ポリマーの少なくとも一部がマレイン酸または無水マレイン酸のモノマー単位に由来することを特徴とする請求項 6 に記載の制汗製品。

【請求項 8】

担体材料を含む組成物から成ることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の制汗製品。

10

【請求項 9】

担体材料が疎水性液体であることを特徴とする請求項 8 に記載の制汗製品。

【請求項 10】

揮発性噴射剤を含むエアロゾル組成物から成ることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の制汗製品。

【請求項 11】

構造化剤を含むスティック組成物から成ることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の制汗製品。

【請求項 12】

構造化剤及び/または乳化剤を含むクリーム組成物から成ることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の制汗製品。

20

【請求項 13】

有機抗菌剤を含むことを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の制汗製品。

【請求項 14】

収斂性発汗抑制塩及びポリマーが独立の組成物として存在することを特徴とする請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の制汗製品。

【請求項 15】

収斂性発汗抑制塩とポリマーとの非相互作用性混合物から成る組成物であることを特徴とする請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の制汗製品。

30

【請求項 16】

本質的に無水の組成物であることを特徴とする請求項 15 に記載の制汗製品。

【請求項 17】

収斂性発汗抑制塩対ポリマーの重量比が $2.5 : 1$ 以下であることを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の制汗製品。

【請求項 18】

収斂性発汗抑制塩対ポリマーの重量比が $1 : 10$ 以上であることを特徴とする請求項 15 から 17 のいずれか一項に記載の制汗製品。

【請求項 19】

請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の制汗製品をヒトの身体に外用塗布することから成る制汗効果及び/または消臭効果を与える化粧方法。

40

【請求項 20】

収斂性発汗抑制アルミニウム塩またはアルミニウム/ジルコニウム混塩と、
ブレンステッド酸基を含み、160 よりも大きい酸価を有しており、水の存在下で収斂性発汗抑制塩のゲル化助剤として作用する水溶性ポリマーとを、
ヒトの身体表面で会合させることから成る制汗効果及び/または消臭効果を与える化粧方法。

【請求項 21】

収斂性発汗抑制塩とポリマーとを流体状担体材料中で混合することから成る請求項 15 から 18 のいずれか一項に記載の制汗組成物の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は制汗消臭製品の分野に関する。より詳細には本発明は、発汗抑制塩と、ブレンステッド酸基を含み水の存在下で発汗抑制塩に混合されると発汗抑制塩のゲル化助剤として作用する水溶性ポリマーとから成る制汗消臭製品に関する。

【背景技術】

【0002】

制汗消臭化粧品は公知である。典型的な制汗製品は、化粧品に適したピヒクルに組合せて収斂性のアルミニウム塩またはアルミニウム/ジルコニウム塩のような金属塩を含有する外用的に許容される組成物から成る。典型的な消臭製品は、不快な体臭の発生を遮蔽または阻害する1種または複数の薬剤を含有する外用的に許容される組成物から成る。この目的では抗菌剤が多用されている。このような制汗消臭化粧品は様々な製品形態、例えば、スティック、クリーム、軟質固体、ロールオンローション、エアロゾル、ポンプスプレー及び絞り出しスプレーのような形態で入手し得る。

【0003】

このような組成物はある程度の発汗抑制及び悪臭削減を果たすことはできるが、それらの使用に付随する問題があり、性能改善に関する要望が常に存在する。ある人達には高レベルの収斂性発汗抑制塩の塗布が皮膚を刺激することが問題になる。別の人達ではある種の抗菌剤によって同様の問題が生じる。別の問題としては、ときどきは必要となる高レベルの有効成分の配合が難しいことがある。慣用の発汗抑制物質または体臭消去物質を高濃度で使用することなく不快な体臭の良好な防御を果たすことが久しく待望されている。そうすれば、より廉価でより容易に配合できる(制汗活性物質の使用量を減少できるので)か、または、全般的に改善された官能特性をもつ制汗消臭製品が得られるであろう。慣用の発汗抑制物質または体臭消去物質の必要量を削減することによって得られる別の有利な効果は、身体に与えられるこのような“外来”物質の濃度が減少すること、及び、化学物質の使用及び処理の面で環境に対する影響が軽減されることである。

【0004】

上記の諸問題は過去においても様々な角度から検討され、例えばある種のポリマーを制汗活性物質として使用することが提案された。国際特許WO93/24105(Tranner)は、特定の水不溶性膜形成ポリマーの使用を記載しており、該発明の組成物中では従来の発汗抑制塩が必須成分でなく任意成分である。発汗抑制塩を含む該特許の実施例はまた、オクチルアクリルアミド/アクリレートコポリマーまたはPVP/アクリレートコポリマーを含む。発汗抑制塩とポリマーとの間の相互作用については全く言及されていない。膜形成ポリマーについては日本特許JP2290810(Nakagawaら)及び国際特許WO95/27473(Causton and Baines)においても言及されている。代替的な方法が欧州特許EP701812(Abrutynら)に記載されており、該特許では、汗の成分を吸収できる多孔質ポリマービーズが特許請求の範囲に記載されている。

【0005】

ポリマーはまた、皮膚に残留する発汗抑制塩の量を増加させることによって発汗抑制塩の性能を増進させるために使用されてきた。例えば、欧州特許EP222580(Klein and Sykes)は、この目的でジメチルジアリルアンモニウムクロリド(DMDAAC)ポリマーを使用することを記載している。

【0006】

身体手入れ製品を増粘するためにDMDAAC/アクリル酸型のコポリマーを使用することは欧州特許EP266,111(Boothera)及びEP478,327(Melby and Boothera)に記載されている。これらの特許のうち、後者は金属含有水性組成物を該コポリマーによって増粘することを検討している。

【0007】

アクリル酸含有ポリマーと発汗抑制塩とから成る水性組成物は国際特許WO 98 / 5 0 0 0 5 及びWO 98 / 4 8 7 6 8 (Ronら)に記載されている。これらの特許において提案された発明は、ポリマーの可逆的な熱増粘効果に関する。

【0008】

米国特許US 5, 194, 262及びUS 5, 271, 932 (Goldbergら)は、バイオ接着剤を有している水溶性シェル内部に封入された発汗抑制塩から成るマイクロカプセルを含む制汗組成物を記載している。水溶性シェル及びバイオ接着剤の双方に使用し得る成分としてポリアクリル酸が開示されている。

【発明の開示】

【0009】

我々は、皮膚に接触した発汗抑制塩と相互作用できるポリマーを添加することによって慣用の発汗抑制塩の性能が改善されることを発見した。

【0010】

従って本発明の第一の特徴によれば、発汗抑制塩と水溶性ポリマーとから成り、
(i) ポリマーが、プレステッド酸基を含んでおり、水の存在下で発汗抑制塩に混合されると発汗抑制塩のゲル化助剤として作用すること、及び、
(ii) 塗布前はポリマーが発汗抑制塩から物理的に隔離されていることを特徴とする制汗製品が提供される。

【0011】

本発明の第二の特徴によれば、本発明の第一の特徴に定義した制汗製品をヒトの身体に外用塗布することから成る制汗効果及び/または消臭効果を果たす化粧方法が提供される。

【0012】

上記に関連した本発明の特徴によれば、発汗抑制性と、プレステッド酸基を含み水の存在下で発汗抑制塩のゲル化助剤として作用する水溶性ポリマーとをヒトの身体表面で会合させることから成る制汗効果及び/または消臭効果を果たす化粧方法が提供される。

【0013】

本発明の第三の特徴によれば、発汗抑制塩と水溶性ポリマーとを流体状担体材料中で混合することから成る制汗組成物の製造方法が提供される。該ポリマーは、プレステッド酸基を含み、水の存在下で発汗抑制塩と混合されると発汗抑制塩のゲル化助剤として作用する。また、ポリマーは組成物中で発汗抑制塩から物理的に隔離されている。

【0014】

ヒトの身体に塗布したときに発汗抑制 (AP) 塩とポリマーとの間に生じる相互作用が本発明の必須要因である。成分間の相互作用は化学的相互作用であり、物質を増粘状態またはゲル化状態にする。成分間の相互作用は該成分がヒトの身体に接触するよりも有意に早い時期に生じないのが望ましい。このような早期相互作用は、製品の望ましくない増粘、デispens容易性の低下、官能特性の低下及び制汗性能及び/または消臭性能の低下のような多くの問題を生じるであろう。早期相互作用を回避するためにポリマーをAP塩から物理的に隔離して維持する。これは、独立組成物から成分を併用塗布することによって得られる。このような併用塗布は同時にまたは順次に行うことができ、順次塗布ではAP塩またはポリマーのいずれを先に塗布してもよい。

【0015】

あるいは、AP塩とポリマーとの非相互作用性混合物から成る組成物を使用してもよい。このような組成物は、AP塩から物理的に隔離されたポリマーを含む。この種の非相互作用性混合物は、AP塩とポリマーとが緊密に接触できないような混合物である。この種の混合物としては、非溶媒型担体材料中のAP塩とポリマーとの共存分散液がある。この基準を満たしていない混合物の例は、AP塩とポリマーとの双方を含む真溶液、及び、ポリマーに封入されたAP塩を含む混合物である。

【0016】

より特定のな本発明の特徴によれば、AP塩とポリマーとの非相互作用性混合物から成

10

20

30

40

50

る組成物は本質的に非水性の組成物である。本質的に非水性の組成物は、A P 塩に会合している水和水を除外した含水量が、10重量%未満、好ましくは5重量%未満、最も好ましくは1重量%未満である。本質的に非水性であることに加えて、A P 塩とポリマーとから成る組成物の多くが20重量%未満、またはもっとよい場合には10重量%未満の極性有機溶媒、例えば、エタノールのようなC₂ - C₄のアルコール（一価または多価）を含む。

【0017】

ポリマー

本発明のポリマーは水溶性であり、プレステッド酸基を含んでいる。更に、ポリマーは37以下の温度の水の存在下、例えばヒトの汗に含まれる水の存在下でA P 塩に混合されるとA P 塩のゲル化助剤として作用する。ゲル化補助の結果として、物質の増粘状態が得られる。即ち、3成分系（ポリマー、A P 塩、水）の粘度がポリマーまたはA P 塩の単独水溶液の粘度よりも高い値になる。理論的に確定されてはいないが、ポリマーの電気陰性基と発汗抑制塩に由来する多価水和金属カチオンとの間の化学的相互作用がゲル化補助に関与していると考えられる。

10

【0018】

ポリマーがゲル化助剤として作用できるか否かを判断するために使用し得る簡単な試験を実施例1として与える。この試験は本質的に、ポリマーの水溶液とA P 塩の水溶液とを混合し、粘度の増加を測定する段階から成る。

【0019】

本発明に使用されるポリマーの水に対する溶解度は37で測定したときに、好ましくは10g/リットル以上であり、より好ましくは50g/リットル以上であり、最も好ましくは100g/リットル以上である。ポリマーが水中で分散液でなく真溶液を形成することが必要である。このような真溶液は、Pharmacia Biotech Ultraspex 200分光光度計または同様の計器を使用して測定すると典型的には0.2未満、好ましくは0.1未満（600nmで1cmの路長）の吸光度を有している。また、ポリマーがpH7で水溶性であるのが望ましい。このpHに到達するためには、存在するプレステッド酸基のある程度の量を中和することが通常は必要である。

20

【0020】

ポリマー中のプレステッド酸基はプロトン付加形態で存在してもよく、または、酸基のような中和形態で存在してもよい。部分中和及び完全中和の双方の酸性ポリマーを本発明のゲル化助剤として使用し得る。適当なプレステッド酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基及びホスホン酸基がある。カルボン酸基が特に好ましい。プレステッド酸基は好ましくは、ポリマー1グラムあたり0.1ミリモルを上回る濃度、より好ましくはポリマー1グラムあたり1.0ミリモルを上回る濃度、最も好ましくはポリマー1グラムあたり3.0ミリモルを上回る濃度で存在する。これらの好ましいレベルは一塩基性プレステッド酸基に関する値であり、多塩基性プレステッド酸基の濃度はこの値に準じて減少する。水の添加によってプレステッド酸基を生成する無水物またはその他の基のような潜在的プレステッド酸基を存在させてもよい。

30

【0021】

好ましいポリマーは有機ポリマー、特に、極めて少数の正電荷を有している有機ポリマー、例えば、50モル%未満、好ましくは25モル%未満の正電荷モノマー単位を有している有機ポリマーである。特に好ましい有機ポリマーは非イオン性及びアニオン性のポリマーである。典型的なポリマーは、場合によってはエステルリンクまたはアミドリンクに割り込まれた炭素主鎖を有している。

40

【0022】

ポリマーの酸価は普遍的に使用されているポリマーのキャラクタリゼーション手段である。酸価は一般に、1グラムのポリマーを完全中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数に換算したポリマーの酸性度を表す。従って、測定単位はmg KOH/gという略号で表される。

50

【 0 0 2 3 】

本発明のポリマーの多くは160よりも大きい酸価を有している。好ましいポリマーは320よりも大きい酸価、場合によっては450よりも大きい酸価を有している。特に好ましいポリマーは580よりも大きい酸価を有している。これらの酸価は完全プロトン化状態のポリマーに基づく。即ち、“酸価”に関しては、実際に使用されるポリマーの中和度は無視する。酸価は実験的に測定してもよく、または、理論的に算定してもよい。後者の方法を使用するとき、ポリマー中に存在する酸無水物基は2つの酸基として算入する必要がある。このような無水物は一般に、水酸化カリウムによって二酸に加水分解されるからである。

【 0 0 2 4 】

好ましいカルボン酸基はアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、または、イタコニル無水物のようなモノマーをポリマー中に混在させることによってポリマーに導入し得る。プレnstेटド酸基のソースが無水モノマーだけであるとき、ポリマーの使用に先立って無水物基を少なくとも部分的に加水分解する必要がある。上記の酸及び/または無水モノマーのいずれかの混合物を含むモノマーも有利に使用し得る。特に好ましいポリマーは、少なくとも一部がマレイン酸及び/または無水マレイン酸モノマーに由来するポリマーである。

【 0 0 2 5 】

ときにはポリマー中に別のモノマーを含ませるのが望ましい。適当なモノマーは、メチルビニルエーテル、 $C_1 - C_8$ アルキルアクリレート及びメタクリレート、酢酸ビニル、エチレン及びプロピレンである。このようなモノマーの混在は、ポリマーの合成、ポリマーの容易な取り扱い及び/または配合を支援し、ポリマーのゲル化助剤性能を改善し得る。

【 0 0 2 6 】

ポリマーの分子量は好ましくは、500 - 5,000, 000、より特定的には10,000 - 3,000, 000、特に100,000 - 2,500, 000の範囲である。ポリマーについて適当な分子量を選択すると、配合の容易性、製品の審美性（特に製品の感触）及び製品の性能に関して有利な効果が得られる。

【 0 0 2 7 】

ポリマーは好ましくは、揮発性噴射剤の存在量を除外して組成物の0.5 - 20重量%、より好ましくは1 - 15重量%、最も好ましくは2 - 12重量%の量で組成物に含有される。

【 0 0 2 8 】

本発明の幾つかの実施態様では、ポリマーを微粒形態で使用する。このような形態で使用する時、ポリマー粒子は一般に0.1 - 200 μm の粒度を有しており、好ましくは平均粒度が3 - 50 μm の範囲である。発汗抑制剤も微粒形態で使用する時は、ポリマーがAPと同様の粒度を有するのがいっそう好ましい（後記参照）。

【 0 0 2 9 】

本明細書で言及した平均粒度は、典型的には光散乱技術によって測定される容積平均である。

【 0 0 3 0 】

発汗抑制塩

本発明に使用される発汗抑制塩はしばしば収斂性の塩、特に、アルミニウム塩及びアルミニウム/ジルコニウム混塩から選択され、無機塩及び有機アニオンとの塩の双方、及び、錯体も包含される。好ましい収斂性の塩はアルミニウム及びアルミニウム/ジルコニウムのハロゲン化物及びハロヒドレート塩例えばクロロヒドレートである。

【 0 0 3 1 】

アルミニウムハロヒドレートは通常は一般式 $Al_2(OH)_x Q_y \cdot w H_2 O$ によって定義され、式中のQは、塩素、臭素またはヨウ素を表し、xは2 - 5の変数であり、 $x + y = 6$ であり、 $w H_2 O$ は可変量の水和水を表す。活性化アルミニウムクロロヒドレート

10

20

30

40

50

として知られた特に有効なアルミニウム八口ヒドレート塩が欧州特許EP006,739 (Unilever PLC and NV)に記載されている。幾つかの活性化塩は水の存在下で増進された活性を保持していないが、実質的に無水の配合物、即ち、明らかな水相を含まない配合物中で有効である。

【0032】

ジルコニウム塩は通常は一般式 $ZrO(OH)_2 \cdot xQ_x \cdot wH_2O$ によって定義され、式中のQは、塩素、臭素またはヨウ素を表し、xは約1-2の数であり、wは約1-7の数であり、x及びwの双方が整数でない値でもよい。ジルコニルオキシハライド、ジルコニウムヒドロキシハライド及びそれらの組合せが好ましい。ジルコニウム塩の非限定例及びそれらの製造方法は1975年8月4日付けでSchmitzに付与されたベルギー特許825,146号及び米国特許第4,223,010号(Rubino)に記載されている。

10

【0033】

上記のアルミニウム塩及びアルミニウム/ジルコニウム塩は種々の量の配位水及び/または結合水を含んでいてもよく、及び/または、ポリマー種、混合物または錯体として存在してもよい。

【0034】

適当なアルミニウム-ジルコニウム錯体はしばしば、カルボキシレート基をもつ化合物、例えばアミノ酸を含む。適当なアミノ酸の例としては、トリプトファン、 α -フェニルアラニン、バリン、メチオニン、 β -アラニンがあり、最も好ましいアミノ酸はグリシンである。

20

【0035】

米国特許第3,792,068号(Procter and Gamble Co.)に開示されているようにアルミニウム八口ヒドレートとジルコニウムクロロヒドレートとの組合せをグリシンのようなアミノ酸と共に含む錯体を使用するのが好ましい。このようなAl/Zr錯体のあるものは文献ではZAGという通称で呼ばれている。ZAG活性物質は一般にアルミニウム、ジルコニウム及び塩化物をAl/Zr比が2-10、特に2-6の範囲、Al/Cl比が2.1-0.9の範囲で含み、更に可変量のグリシンを含む。この好ましい種類の活性物質は、Westwood、Summit及びReheisから入手できる。

30

【0036】

使用し得る別の活性物質としては、収斂性のチタン塩、例えば、英国特許GB2,299,506に記載されたチタン塩がある。

【0037】

発汗抑制塩は好ましくは、組成物の0.5-60重量%、より特定的には5-30または40重量%、特に5または10重量%から30または35重量%の量で組成物に含有される。

【0038】

組成物中の固体AP塩の割合は通常は、固体活性物質中に水和水が存在するときは水和水の重量、錯形成剤が存在するときは錯形成剤の重量も含めて計算する。しかしながら活性塩が溶液状態であるときは、その重量は水の存在量を除外して計算する。

40

【0039】

AP塩対ポリマーの重量比は好ましくは25:1以下、1:10以上、より特定的には25:1から1:10の範囲、特に10:1から1:5の範囲である。

【0040】

多くの場合AP塩は、微粒形態のAP塩が水不混和性液体担体中に懸濁している懸濁液の形態の組成物中に存在する。このような組成物中で、AP塩の粒度はしばしば0.1-200 μ mの範囲内に集中し、平均粒度はしばしば3-20 μ mである。20-50 μ mまたは0.1-3 μ mのようなもっと大きい平均粒度及びもっと小さい平均粒度も考察できる。

50

【0041】

任意の追加成分

発汗抑制塩及び/またはポリマーの担体材料は本発明の製品の極めて望ましい追加成分である。組成物は、揮発性噴射剤の存在量を除外して組成物の好ましくは30 - 98重量%、より好ましくは60 - 97重量%のレベルの担体材料を含有する。

【0042】

担体材料は疎水性または親水性の固体または液体でよい。好ましい担体材料は疎水性である。固体または液体状の担体材料は該当する製品形態の製造に典型的に使用される温度で流体であるのが極めて好ましい。使用し得る特に適当な疎水性液体状担体材料は、液体シリコン、即ち、液体ポリオルガノシロキサンである。このような材料は環状でも線状でもよく、例えば、Dow Corningのシリコン流体344、345、244、245、246、556及び200シリーズ、Union Carbide Corporationのシリコン7207及び7158、General ElectricのシリコンSF1202がある。あるいは、非シリコン系疎水性液体も使用し得る。このような材料としては、鉱油、水素化ポリイソブテン、ポリデセン、パラフィン、少なくとも10個の炭素原子を含むイソパラフィン、脂肪族または芳香族のエステル油(例えば、イソプロピルミリスレート、ラウリルミリスレート、イソプロピルパルミテート、ジイソプロピルセバケート、ジイソプロピルアジペート、または、 $C_8 - C_{18}$ アルキルベンゾエート)がある。

【0043】

使用し得る親水性の液体状担体材料は水及び極性有機溶媒である。ポリマー及び/または発汗抑制塩の担体材料として水を使用するときは、ポリマーと発汗抑制塩とを独立の組成物から塗布するのが極めて好ましい。これによって成分間に早期の相互作用が生じることを確実に防止し得る(上記参照)。使用し得る極性有機溶媒は、 $C_1 - C_4$ の一価アルコール類例えばエタノール及びイソプロパノール、並びに、ポリオール類例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール及びポリエチレングリコール、並びに、 $C_2 - C_8$ の1, 2-アルカンジオール類例えば1, 2-ヘキサジオールである。

【0044】

ときには消臭性能を増加させ得る追加成分は有機抗菌剤である。当業界で常用のこのクラスの薬剤の殆どを本発明の製品に添合し得る。添合レベルは好ましくは0.01 - 3%、より好ましくは0.03 - 0.5%である。好ましい有機抗菌剤はエタノールのような単なるアルコールよりも有効な抗菌剤である。好ましい有機抗菌剤はまた殺菌剤、例えば、セチルトリメチルアンモニウム塩のような第四アンモニウム化合物; クロロヘキシジン及びその塩; ジグリセロールモノカプレート、ジグリセロールモノラウレート、グリセロールモノラウレート、並びに、“Deodorant Ingredients”, S. A. Makin and M. R. Lowry, “Antiperspirants and Deodorants” 所収, 編者K. Laden (1999, Marcel Dekker, New York)に記載された同様の材料である。より好ましい抗菌剤は、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.03 - 0.3重量%で使用されZene

【0045】

構造化剤及び乳化剤はある種の製品形態に極めて望ましい別の追加成分である。これらの成分を使用する場合、構造化剤は好ましくは組成物の1 - 30重量%で存在し、乳化剤は好ましくは組成物の0.1 - 10重量%で存在する。ロールオン組成物では、このよう

な材料がロールボールによる製品のディスペンス速度の調節を助ける。スティック組成物では、このような材料が溶液または懸濁液からゲルまたは固体を形成させ得る。このような組成物に使用し得る適当な構造化剤としては、ヒドロキシプロピルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース系増粘剤、並びに、1,2-ヒドロキシステアリン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸のエステル、1,2-ヒドロキシステアリン酸のアミド、ステアリン酸、ペヘン酸及びそのジ-及びトリ-グリセリド類、N-ラウロイル-グルタミン酸ジブチルアミド、2-ドデシル-N,N-ジブチル-スクシンアミド及びジベンジリデンソルビトールのような繊維形成構造化剤がある。部分エステル化または完全エステル化した二糖類、例えば、セロピオースオクタノエートも使用でき、また、デキストリンパルミテートのような構造化剤も使用できる。ステロール類（例えば、シトセロール）及びステロールエステル類（例えばオリザノール）も組合せ使用するならば使用に適している。エマルジョンのポンプスプレー、ロールオン、クリーム及びゲル組成物は様々な油、蝋及び乳化剤を使用して形成できる。適当な乳化剤としては、steareth-2、steareth-20、steareth-21、ceteareth-20、グリセリルステアレート、セチルアルコール、セテアリアルアルコール、PEG-20ステアレート及びジメチコンコポリオールがある。懸濁液のエアロゾル、ロールオン、スティック及びクリームは、（流体組成物中では）沈殿を遅らせるため、及び、非流体状組成物には所望の製品粘稠度を与えるための構造化剤を必要とする。適当な構造化剤としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリアルアルコール、セチルアルコール、水素化ヒマシ油、蜜蝋、合成ワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィン蝋、鯨蝋、ジブチルラウロイルグルタミド、アルキルシリコンワックス、クアテルニウム-18ペントナイト、クアテルニウム-18ヘクトライト、シリカ及びプロピレンカーボネートがある。上記材料の幾つかはある種の組成物中で懸濁化剤の機能も果たす。

【0046】

ある種の本発明組成物中で望ましい別の乳化剤は香料可溶化剤及びウォッシュオフ剤である。前者の例としては、BASFからCremaphor RH及びCOのシリーズとして入手し得るPEG-水素化ヒマシ油であり、好ましくは1.5重量%以下、より好ましくは0.3-0.7重量%で存在する。後者の例はポリ(オキシエチレン)エーテルである。

【0047】

ある種の官能モディファイアーは本発明組成物中の別の望ましい成分である。このような材料は好ましくは組成物の20重量%以下のレベルで使用される。皮膚緩和剤、保湿剤、揮発性油、不揮発性油、及び、潤滑性を与える微粒固体はすべて官能モディファイアーの適当なクラスである。このような材料の例としては、シクロメチコン、ジメチコン、ジメチコノール、イソプロピルミリステート、イソプロピルパルミテート、タルク、微細シリカ（例えばAerosil 200）、微粒ポリエチレン（例えばAcumist B18）、多糖類、トウモロコシデンプン、C12-C15アルコールベンゾエート、PPG-3ミリスチルエーテル、オクチルドデカノール、C7-C14イソパラフィン、ジ-イソプロピルアジペート、イソソルビドラウレート、PPG-14ブチルエーテル、グリセロール、水素化ポリイソブテン、ポリデセン、二酸化チタン、フェニルトリメチコン、ジオクチルアジペート及びヘキサメチルジシロキサンがある。

【0048】

着香料もまた本発明組成物中の望ましい追加成分である。適当な材料としては香油のような慣用の香料があり、また、欧州特許EP545,556及びその他の刊行物に記載されているようないわゆるデオパーヒュームがある。添合レベルは好ましくは4重量%以下、より特定のには0.1-2重量%、特に0.7-1.7重量%である。

【0049】

組成物のある種の成分が2つ以上の機能を果たすことに注目されたい。このような成分は特に好ましい追加成分であり、それらの使用によってしばしば、費用及び配合スペースの節約を果たすことができる。このような成分の例には、構造化剤及び官能モディファイ

10

20

30

40

50

アの双方の機能を果たし得る多くの成分があり、例えばシリカである。

【0050】

含有させ得るまた別の追加成分は色素、及び、慣用のレベルの保存剤例えばC₁ - C₃のアルキルパラベンである。

【0051】

製品形態

本発明の製品は任意の形態を有している組成物から成り得る。製品が2つ以上の組成物から成るとき、これらの組成物が同じ形態を有しているのが好ましい。組成物の例としては、蠟基材のスティック、セッケン基材のスティック、圧縮粉末のスティック、ロールオン懸濁液または溶液、エマルジョン、ゲル、クリーム、絞り出しスプレー、ポンプスプレー及びエアロゾルがある。製品形態の各々がそれぞれに選択された追加成分を含有しており、追加成分のあるものは必須成分、あるものは任意成分である。上記の製品形態の各々に典型的な種類の成分を本発明の対応する組成物に添合し得る。

10

【0052】

本発明のロールオン組成物中に好ましくは、低レベルの不揮発性皮膚緩和剤、例えば0.2 - 2重量%のイソプロピルミリスレートまたはプロピレングリコールが存在している。制汗剤スティックは好ましい担体流体としてシクロメチコンを含んでいる。好ましくはまた、1種または複数の上記のようなエーテルまたはエステルが官能モディファイアとして存在している。これらの材料は沈殿を防ぐ機能を果たし得る。このような組成物中にはウォッシュオフ剤も望ましい。

20

【0053】

エアロゾル組成物

エアロゾルは本発明組成物の特に好ましい製品形態である。好ましくは噴射剤がこのような組成物中の主要成分であり、30 - 99重量部、より好ましくは50 - 95重量部を構成する。

【0054】

噴射剤は通常は、10よりも低い沸点をもつ液化炭化水素またはハロゲン化炭化水素ガス(特に、1,1-ジフルオロエタン及び/または1-トリフルオロ-2-フルオロエタンのようなフッ素化炭化水素)、特に0よりも低い沸点をもつこれらの物質から選択される。液化炭化水素ガスの使用が特に好ましく、プロパン、イソプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン及びイソペンタン及びそれらの2種以上の混合物のようなC₃ - C₆の炭化水素が特に好ましい。好ましい噴射剤はイソブタン、イソブタン/イソプロパン、イソブタン/プロパン、及び、イソプロパンとイソブタンとブタンとの混合物である。

30

【0055】

予定できるその他の噴射剤としては、ジメチルエーテルのようなアルキルエーテル、または、空気、窒素または二酸化炭素のような圧縮された非反応性ガスがある。

【0056】

噴射剤と混合される基本組成物は好ましい追加成分として以下の成分のいずれかを含み得る：担体材料(流体)、着香料、皮膚緩和剤(例えば、イソプロピルミリスレートまたはプロピレングリコール)、または、目詰まり防止剤(スプレーノズルに固体が詰まることを防止または最小限に抑えるため)。粉末状の沈殿を防止するために別の成分、例えば、不揮発性油、長鎖アルコール(例えばオクチルドデカノール)、エーテル(例えばPPG-14ブチルエーテル)またはジメチコン流体も添加し得る。

40

【0057】

エアロゾル組成物は通常は、慣用の充填装置及び充填条件を使用して配合物から発生する圧力に抵抗し得るエアロゾルキャニスターに充填される。キャニスターは、浸漬チューブ、弁及び配合物をディスペンスする噴霧ノズルを備えた市販の金属キャニスターが便利である。

【0058】

製造方法

50

適当な製造方法の詳細は関連する製品形態に依存する。製品がAP塩とポリマーとの非相互作用性混合物から成る組成物であるときは、基本的方法は、AP塩とポリマーとを流体状担体材料に添加し、AP塩とポリマーとを物理的に隔離して維持する段階から成る。この場合、流体状担体材料は製品の製造中に使用される温度で流動し得る材料である。AP塩とポリマーとの化学的相互作用を防止できるように混合することが必須条件である。特に好ましい方法では、本質的に無水の担体材料を使用する。無水担体材料に添加されるAP塩とポリマーとが微粉形態で存在するのがいっそう好ましい。

【実施例】

【0059】

(実施例1)

ポリマーのゲル化補助試験

存在する酸無水物基を完全に加水分解させるために十分な条件下で1.9重量%以下の濃度のポリマー水溶液を調製する。この溶液を、ブレンステッド酸基対発汗抑制金属イオンのモル比が1:1になるために十分な量の発汗抑制塩の水溶液(50重量%)と混合する。得られた溶液の粘度が双方の出発溶液の粘度よりも高いならば、ポリマーは発汗抑制剤のゲル化助剤である。

【0060】

1つの特定実施例では、0.42gのアルミニウムクロロヒドレートの50重量%溶液を9.97gのGantrez S-95の1.9%溶液(表1参照)に混合して、存在するアルミニウムイオン及びブレンステッド酸基の双方のモル濃度を0.2Mにした。2つの自由性流動溶液の混合によってゲル化した状態の物質が得られた。

【0061】

(実施例2-6)

発汗抑制試験

以下のプロトコルを使用して、表1に示す組成物の使用によって得られた汗の減量(即ち、制汗効果)を測定した。

【0062】

典型的に30名以上の女性から構成されたパネルによって試験した各制汗製品の性能を対照である非制汗製品の性能に比較した。パネリストはほぼ3週間(最低17日間)の“ウォッシュアウト”期間を過ごすように要求された。ウォッシュアウト期間中のパネリストには試験官によって与えられた非制汗性消臭製品以外の消臭製品または制汗製品の使用が禁止された。

【0063】

ウォッシュアウト期間の経過後、試験官は各パネリストの一方の腋の下に被験制汗製品(0.30g)を塗布し、他方の腋の下に対照となる非制汗製品を塗布した。この操作を1日1回ずつ3日間継続した。3回目の塗布後に、以後24時間は腕の下側を洗わないようにパネリストに要請した。

【0064】

製品の3回目即ち最終回の塗布の24時間後、温度40(±2)及び相対湿度40%(±5%)の高温室に入室させ40分間とどめてパネリストの発汗を誘発した。この期間の経過後、パネリストを高温室から退室させ、腋の下を乾くまで丁寧に拭いた。次に、各パネリストの各腋の下に予め計量した綿パッドを貼付し、パネリストを高温室に再度入室させて更に20分間とどめた。この期間の経過後、パッドを取り外し、再度計量した。これによって発生した汗の重量を計算できる。

【0065】

各パネリストの汗の減量(SWR)をパーセンテージ(%SWR)として計算し、Murphy and Levineによって“Analysis of Antiperspirant Efficacy Results”, J. Soc. Cosmetic Chemists, 1991(May), 42, 167-197に記載された方法に従って平均%SWR及び95%信頼区間を計算した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

表 1 は、指定された組成物で処理することによって得られた平均 % S W R 及び 9 5 % 信頼区間を示す。

【 0 0 6 7 】

表 1

表 1 の組成に関する値は重量パーセンテージであり、文字は比較例を表す。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

実施例 :	2	A	3	4	5	6	B	C
ACH ¹	11	11	0	0	0	0	0	0
AACH ²	0	0	11	11	11	11	11	0
Gantrez AN-119 ³	11	0	11	5.5	0	0	0	22
Gantrez S-95 ⁴	0	0	0	0	11	0	0	0
PAA ⁵	0	0	0	0	0	5.5	0	0
Bentone 38V ⁶	3	3	3	3	3	3	3	3
エタノール	1	1	1	1	1	0	1	1
プロピレン カーボネート	1	1	1	1	1	1	1	1
DC 245 ⁷	73	84	73	78.5	73	79.5	84	73
% SWR: 区間	48	34	51	51	50	49	35	0
95%	38-56	20-45	40-60	43-58	40-58	42-55	22-46	-13-11

1 . アルミニウムクロロヒドレート、Microdry Super Ultra Fine、Reheis 製

2 . 活性化アルミニウムクロロヒドレート、タイプ A 2 9 6、Guilini 製

3 . 無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの部分加水分解コポリマー（一塩基性プレンステッド酸基濃度：3 . 4 ミリモル / g ; 酸価：6 9 5 ; MW : 約 2 1 6 , 0 0 0）、International Speciality Products Inc. (ISP) 製

4 . マレイン酸とメチルビニルエーテルとのコポリマー（酸価：5 9 2 ; MW : 約 2 1 6 , 0 0 0）、ISP 製

5 . ポリ（アクリル酸）、分子量約 4 5 0 , 0 0 0、Polysciences, Inc. 製

6 . クアテルニウム - 1 8 ヘクトライト、Rheox 製

7 . D 5 シクロメチコーン流体、Dow Corning 製。

【 0 0 6 9 】

上記のロールオン制汗組成物は以下のように調製した。プロピレンカーボネートと DC 2 4 5 と存在するときはエタノールとの混合物に Benton 3 8 V をゆっくりと添加

し、均質になるまで攪拌した。次に発汗抑制塩とポリマーとをゆっくりと添加し、滑らかで均質な懸濁液が形成されるまで攪拌を継続した。

【0070】

表1に示した結果は、部分加水分解したGantrez AN 119を含むACHロールオン組成物の制汗性能が増進されていること（実施例2対実施例A）、及び、部分加水分解したGantrez AN 119（実施例3及び4）、Gantrez S-95（実施例5）またはポリ（アクリル酸）（実施例5）を含むACHロールオン組成物の制汗性能がゲル化補助ポリマー非含有（実施例E）または発汗抑制塩非含有（実施例C）の組成物に比較して増進されていることを示す。

【0071】

（実施例7）

別の発汗抑制試験

表2に示す組成物の使用によって得られた汗の減量を測定するために上記のプロトコルの修正プロトコルを使用した。修正プロトコルの違いは女性パネリストでなく男性パネリストを使用したこと；被験/対照製品を自分で塗布したこと；3回目即ち最終回の製品塗布後の高温室滞在期間を8-10時間にしたことである。組成物は表1の組成物と同様の手順で調製した。

【0072】

表2

【0073】

【表2】

実施例：	7	D	E
AACH ¹	11	11	22
Gantrez AN-139 ²	5.5	0	0
Bentone 38V	3	3	3
エタノール	1	1	1
プロピレン カーボネート	1	1	1
DC 245	78.5	84	73
% SWR:	56	35	55
95%区間	44-66	22-44	44-64

1. 前述と同じ（表1）

2. 無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの部分加水分解コポリマー（酸価：696；MW：約1,080,000）、ISP製。

【0074】

これらの結果は、Gantrez AN-139（部分加水分解）を含むロールオン組成物の制汗性能が比較実施例Dに比べて増進されていることを示す。比較実施例Eとの比較は、本発明の組成物を使用するときには発汗抑制塩の使用量を少なくして同じ制汗性能が得られることを示す。

【0075】

別のロールオン組成物

表1及び2の組成物と同様の手順で表3の組成物を調製した。どの組成物も十分な制汗

10

20

30

40

50

効果を示した。

【0076】

表3

諸成分は前述と同じである。

【0077】

【表3】

実施例：	8	9	10	11	12	13
AACH	5.5	3.2	2.2	16.5	18.8	19.8
Gantrez AN-119	16.5	18.8	19.8	5.5	3.2	2.2
Bentone 38V	3	3	3	3	3	3
エタノール	1	1	1	1	1	1
プロピレン カーボネート	1	1	1	1	1	1
DC 245	73	73	73	73	83	73

10

20

別のロールオン組成物

表1、2及び3の組成物と同様の手順で表4の組成物を調製した。どの組成物も十分な制汗効果を示した。

【0078】

表4

【0079】

【表4】

実施例：	14	15	16	17	18
AACH ¹	0	11	0	0	11
AZAG ²	11	0	11	11	0
Gantrez AN-119 ³	11	0	0	0	0
Gantrez AN-139 ⁴	0	0	5.5	0	0
Gantrez AN-169 ⁵	0	5.5	0	5.5	0
ポリ(イタコン酸) ⁶	0	0	0	0	5.5
Bentone 38V	3	3	3	3	3
エタノール	1	1	1	1	0
プロピレンカーボネート	1	1	1	1	1
DC 245	73	78.5	78.5	78.5	79.5

30

40

1. 前述と同じ

2. Aluminium zirconium tetrachlorohydrate gly., Q5-7167、Summit製

3. 前述と同じ

4. 前述と同じ

50

5. 無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの部分加水分解コポリマー（酸価：695；MW：約1,980,000）、ISP製

6. Polysciences, Inc. 製。

【0080】

軟質固体組成物

表5の軟質固体状の制汗組成物は以下の手順で調製した。Finsolv-TNを約115に加熱し、GP-1を添加し、GP-1が溶解するまで攪拌した。次に混合物を約90に冷却し、デキストリンパルミテートを添加し、再度溶解するまで攪拌した。次に混合物を約75-80に冷却し、AACH及びAN-119を添加した。攪拌を再開し、均質混合物が得られるまで継続した。次に混合物を約70に冷却し、適当なディスペンサーに移入した。

10

【0081】

周囲温度に冷却した後、双方の製品を前述のようにして評価すると、十分な制汗効果を与えることが判明した。

【0082】

表5

【0083】

【表5】

実施例：	19	20
AACH ¹	12.75	25.5
Gantrez AN-119 ²	12.75	12.75
GP-1 ³	1	1
デキストリンパルミテート	5	5
Finsolv-TN ⁴	68.5	55.75

20

1. 活性化アルミニウムクロロヒドレート、A-418、Summit製

30

2. 前述と同じ

3. N-ラウロイル-L-グルタミン酸ジ-n-ブチルアミド、Ajinomoto製

4. C12-15のアルキルベンゾエート、Finetex製。

【0084】

エアロゾル組成物

表6のエアロゾル制汗組成物を調製し以下の手順でパッケージした。DC245とBentone 38Vとを合わせて均質混合物が得られるまで攪拌した。次に着香料を攪拌しながら添加した。次いで攪拌を中止し、AACH及びAN-119を添加した。攪拌を再開し、均質混合物が得られるまで継続した。得られた混合物を、出入り弁の付いた慣用の消臭剤用アルミニウム缶に移し、CAP40液化揮発性噴射剤を噴射剤“移送缶”からポリエチレン移送デバイスを使用して弁経由で缶に導入した。最後に、製品を有効に噴霧塗布し得る適当なアクチュエーターを缶に装備した。

40

【0085】

表6

【0086】

【表 6】

実施例	21	22	23
AACH ¹	8	9	4
Gantrez AN-119 ²	2	1	1
着香料	0.65	0.65	0.3
DC245	14.25	14.25	7.1
CAP 40 ³	75.1	75.1	87.6

10

1. 活性化アルミニウムクロロヒドレート, タイプ A 2 9 6、Guilini 製

2. 前述と同じ

3. 噴射剤、ブタン、イソブタン及びプロパンの商標ミックス、Calor 製。

【0087】

全部の製品を前述のように評価すると、十分な制汗効果を与えることが知見された。

【0088】

スティック組成物

表7のスティック組成物を以下の手順で調製した。ステアリルアルコール、PEGジステアレート、トウゴマ蠟MP80及びDC245を約90に加熱し、均質混合物が得られるまで攪拌した。次にタルクを加えて混ぜ込み、次いでAZAG及びAN-119を添加した。攪拌を再開し、更に5分間継続して均質混合物とした。最後に、着香料を加えて混ぜ込み、組成物を適当なディスペンサーに移して、冷却して凝固させた。

20

【0089】

表 7

【0090】

【表 7】

実施例	24	25	26
AZAG ¹	24	12	24
AN-119 ²	12	12	6
着香料	1	1	1
Castorwax MP80 ³	4	4	4
ステアリルアルコール ⁴	14	14	14
PEG ジステアレート ⁵	1	1	1
タルク ⁶	3.2	3.2	3.2
DC245	to 100	to 100	to 100

30

40

1. Aluminium zirconium tetrachlorohydrate, Q5-7167, Summit 製

2. 前述と同じ

3. 水素化トウゴマ蠟、Aston Chemicals 製

4. Lanette 18, Henkel 製

5. Estol EO4 DS 3724, Unichema 製

6. Superfinoタルク、Cyprus Minerals 製。

フロントページの続き

(72)発明者 ライリー, ヒュー

イギリス国、マージーサイド・シー・エイチ・63・3・ジエイ・ダブリュ、ウイラル、ペピントン、クオリー・ロード・イースト、ユニバー・アール・アンド・デイ・ポート・サンライト

審査官 渡辺 仁

(56)参考文献 特開平01-160912(JP, A)

特開平03-109316(JP, A)

特開平04-356415(JP, A)

特開平03-284617(JP, A)

特開平05-105798(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 8/00

A61K 8/26

A61K 8/28

A61Q 15/00