



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01821002.3

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1221243C

[22] 申请日 2001.11.14 [21] 申请号 01821002.3

[30] 优先权

[32] 2000.12.21 [33] GB [31] 0031264.5

[86] 国际申请 PCT/EP2001/013253 2001.11.14

[87] 国际公布 WO2002/049590 英 2002.6.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.20

[71] 专利权人 荷兰联合利华有限公司

地址 荷兰鹿特丹

[72] 发明人 I·K·史密斯 H·里利

审查员 周 静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 防汗剂产品

[57] 摘要

本发明涉及使用包含防汗剂盐和水溶性聚合物的组合物来防汗的防汗剂产品以及达到防汗的方法，其特征在于：(i) 该聚合物含有布朗斯台德酸基团并当在水存在下与防汗剂盐混合时用作该防汗剂盐的共胶凝剂；和(ii) 在使用之前使该聚合物与防汗剂盐物理分离。

1. 一种包含防汗剂盐和水溶性聚合物的防汗剂产品，其特征在于：  
5 (i) 该聚合物含有布朗斯台德酸基团，并当在水存在下与防汗剂盐混合时用作该防汗剂盐的共胶凝剂；和  
(ii) 在施用之前该聚合物与防汗剂盐物理分离，  
在组合物中，防汗剂盐的引入量是基于该组合物重量计的 0.5-60%，聚合物的引入量是基于该组合物重量计的 0.5-20%。
2. 根据权利要求 1 的防汗剂产品，其特征在于该聚合物是具有  
10 少于 50 摩尔%的带正电荷的单体单元的有机聚合物。
3. 根据权利要求 1 或 2 的防汗剂产品，其特征在于该聚合物是具有碳主链、任选被酯或酰胺基团间隔的有机聚合物。
4. 根据权利要求 2 的防汗剂产品，其特征在于该聚合物是非离子的或阴离子的。
- 15 5. 根据权利要求 1 的防汗剂产品，其特征在于该聚合物的酸值大于 160。
6. 根据权利要求 1 的防汗剂产品，其特征在于该聚合物含有羧酸基团。
7. 根据权利要求 6 的防汗剂产品，其特征在于该聚合物至少部  
20 分衍生自马来酸或马来酸酐单体单元。
8. 根据权利要求 1 的防汗剂产品，其特征在于包括含载体材料的组合物。
9. 根据权利要求 8 的防汗剂产品，其特征在于该载体材料是疏水性液体。
- 25 10. 根据权利要求 1 的防汗剂产品，其特征在于包括含挥发性推进剂的气溶胶组合物。
11. 根据权利要求 1 的防汗剂产品，其特征在于包括含结构化剂的棒式组合物。
12. 根据权利要求 1 的防汗剂产品，其特征在于包括含结构化剂和/或乳化剂的膏式组合物。
- 30 13. 根据权利要求 1 的防汗剂产品，其特征在于包含有机抗微生物剂。

14. 根据权利要求 1 的防汗剂产品，其特征在于具有在独立组合  
物中存在的防汗剂盐和聚合物。

15. 根据权利要求 1 的防汗剂产品，其特征在于是一种含有防汗  
剂盐和聚合物的非相互作用性混合物的组合物。

5 16. 根据权利要求 15 的防汗剂产品，其特征在于是基本无水的组  
合物。

17. 根据权利要求 15 的防汗剂产品，其特征在于防汗剂盐和聚合  
物的重量比是 1:10-25:1。

10 18. 根据前述任一项权利要求的防汗剂产品用于达到防汗和/或除  
臭的美容用途。

19. 一种生产根据权利要求 15-17 任一项的防汗剂组合物的方  
法，包括在流体载体材料中使防汗剂盐和聚合物混合。

## 防汗剂产品

## 发明领域

5 本发明涉及防汗除臭剂产品的领域。更具体地说，本发明涉及含有防汗剂盐和水溶性聚合物的防汗除臭剂产品，该水溶性聚合物含有布朗斯台德酸基团并在水存在下与防汗剂盐混合时用作该防汗剂盐的共胶凝剂。

## 发明背景

10 美容防汗剂和除臭剂产品是公知的。典型的防汗剂产品包含局部可接受的含金属盐的组合物，例如收敛性铝或铝/锆盐，以及美容上适宜的工具。典型的除臭剂产品包含局部可接受的组合物，该组合物含有一种或多种能遮盖或抑制形成不良体味的试剂；抗微生物剂广泛用于该目的。这些美容防汗剂和除臭剂产品可以各种产品形式使用，例如作为棒、膏、软固体、滚球式露液、气溶胶、泵送式喷雾剂和挤压式喷雾剂。

虽然这些组合物提供一定程度的防汗作用和减少不良气味，但是存在与它们的使用相关的问题，所以总是希望具有改进的性能。遇到的问题使用高含量的收敛性防汗剂盐导致皮肤刺激。其它类似问题是与某些抗微生物剂有关。其它问题包括在有时需要高含量活性组分时的配制困难性。长期以来希望达到优异的防不良体味作用且不使用高浓度的常规防汗剂或除臭剂。这会使得防汗剂和除臭剂产品更便宜、更容易配制（通过减少防汗剂活性组分的用量），或通常具有改进的感官性能。其它要求较少量常规防汗剂或除臭剂的益处包括在化学使用和加工方面而言减少这些“外来”试剂在身体上的浓度和减少对环境的影

20 响。

25

过去已通过许多方式解决上述问题，包括例如使用某些聚合物作为防汗剂活性组分。W093/24105 (Tranner) 描述了使用特定的水不溶性成膜聚合物，其中常规的防汗剂盐是在该发明组合物中的非必要的任选组分。给出的包括防汗剂盐的例子还包含辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯或 PVP//丙烯酸酯的共聚物。没有关于防汗剂盐和聚合物之间相互作用的文献。在 JP2290810 (Nakagawa 等) 和 W0 95/27473 (Causton

30

和 Baines) 中也制备了成膜聚合物。另一种方法描述在 EP 701812 (Abrutyn 等) 中, 其中据说多孔聚合物珠能吸收汗液组分。

5 聚合物还已经用于通过增加防汗剂盐在皮肤上的残余量来改进防汗剂盐的性能。所以, EP 222580 (Klein 和 Sykes) 描述了二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 聚合物用于该目的。

在 EP 266 111 (Boothe 等) 和 EP 478 327 (Melby 和 Boothe) 中描述了使用 DMDAAC/丙烯酸类共聚物来增稠个人护理产品。后一专利讨论了通过所述共聚物来增稠含金属的含水组合物。

10 WO 98/50005 和 WO 98/48768 (Ron 等) 描述了含有含丙烯酸的聚合物和防汗剂盐的含水组合物。在这些专利中, 涉及聚合物的反向热增粘益处。

US 5 194 262 和 US 5 271 932 (Goldberg 等) 描述了含有微胶囊的防汗剂组合物, 这些微胶囊包含被包封在具有生物粘合剂的水溶性壳内的防汗剂盐。公开了聚丙烯酸作为水溶性壳和生物粘合剂两者的可能组分。

### 发明概述

我们已经发现常规防汗剂盐的性能可以通过加入能在接触皮肤时与防汗剂盐互相作用的聚合物来改进。

20 因此, 根据本发明的第一方面, 提供了一种包含防汗剂盐和水溶性聚合物的防汗剂产品, 其特征在于:

(i) 该聚合物含有布朗斯台德酸基团, 并在水存在下与防汗剂盐混合时用作该防汗剂盐的共胶凝剂; 和

(ii) 在施用之前该聚合物与防汗剂盐物理分离。

25 根据本发明的第二方面, 提供一种达到防汗和/或除臭有益效果的美容方法, 所述方法包括向人体局部施用在本发明第一方面中所述的防汗剂产品。

30 根据本发明的一个相关方面, 提供一种达到防汗和/或除臭有益效果的美容方法, 所述方法包括在人体表面使一种防汗剂盐和一种含布朗斯台德酸基团的水溶性聚合物在一起, 该聚合物在水存在下用作该防汗剂盐的共胶凝剂。

根据本发明的第三方面, 提供一种生产防汗剂组合物的方法, 包

括在流体载体材料中使防汗剂盐和水溶性聚合物混合，其中该聚合物含有布朗斯台德酸基团并在水存在下与防汗剂盐混合时用作该防汗剂盐的共胶凝剂，和其中该聚合物与该组合物中的防汗剂盐物理分离。

#### 5 本发明的详细描述

在施用于人体上时，防汗剂（AP）盐和聚合物之间的相互作用是本发明的必要因素。这些组分之间的相互作用本质上是化学的，导致物质的增稠或胶凝状态。希望在这些组分与人体接触之前，这些组分之间不会显著地发生相互作用。这种过早的相互作用会导致许多问题，包括不希望的产品增稠，分配差，感官性能差，以及防汗和/或除臭性能差。避免过早相互作用的措施包括使聚合物保持与 AP 盐的物理分离。这可以通过将来自独立组合物的组分共同施用来达到；这种共同施用是同时或连续进行的，其中 AP 盐或聚合物可以先施用。

或者，可以施用包含 AP 盐和聚合物的非相互作用性混合物的组合物。这些组合物包含与 AP 盐物理分离的聚合物。这种非相互作用性混合物是这样的，其中不可能有 AP 盐与聚合物进行紧密接触。这种混合物包括 AP 盐和聚合物在非溶剂载体物质中的共分散体。不满足该标准的混合物包括例如含 AP 盐和聚合物的真溶液，以及含有被该聚合物密封的 AP 盐的混合物。

20 在本发明的具体方面中，包含 AP 盐和聚合物的非相互作用性混合物的组合物是基本上非含水性的组合物。基本上非含水性组合物包含少于 10% 重量的水，优选少于 5% 重量的水，和最优选少于 1% 重量的水，不包括与 AP 盐缔合的任何水合水。除了是基本上非含水性的以外，许多含有 AP 盐和聚合物的组合物包含少于 20% 或甚至少于 10% 的极性有机溶剂，例如 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 醇（一元醇或多元醇），如乙醇。

#### 30 聚合物

本发明的聚合物是水溶性的，并包含布朗斯台德酸基团。另外，所述聚合物当在水、例如人体汗液中的水存在下在 37°C 或更低的温度下与 AP 盐混合时用作该 AP 盐的共胶凝剂。共胶凝导致物质的增稠状态，即三组分体系（聚合物，AP 盐，水）的粘度比聚合物或 AP 盐的单独水溶液的粘度高。在不希望受任何理论限制的情况下，据信共胶凝

涉及在聚合物上的负电性基团与来自防汗剂盐的多价水合金属阳离子之间的相互化学作用。

可以用于检测聚合物是否能用作共胶凝剂的简单实验在实施例 1 中给出。该实验基本上由将聚合物和 AP 盐的水溶液混合并观察粘度的增加组成。

在 37℃ 检测时，用于本发明的聚合物的水溶解度优选是 10g/l 或更大，更优选 50 g/l 或更大，最优选 100 g/l 或更大。要求聚合物在水中形成真溶液，而不是分散体；用 Pharmacia Biotech Ultrospec 200 Spectrophotometer 或类似仪器检测，这种真溶液典型地具有吸收性小于 0.2，优选小于 0.1，（在 600nm 下对于 1cm 的路径长度）。也希望聚合物在 pH7 下是水溶性的；要达到所述 pH，通常需要中和一定量的已存在的布朗斯台德酸基团。

聚合物中的布朗斯台德酸基团可以以其质子化形式存在，或可以以其作为盐基团的中和形式存在。部分中和和全部中和的酸性聚合物都可以用作本发明的共胶凝剂。合适的布朗斯台德酸基团包括羧酸基团、磺酸基团和膦酸基团。羧酸基团是特别优选的。布朗斯台德酸基团的浓度优选大于 0.1 摩尔/克聚合物，更优选浓度大于 1.0 摩尔/克聚合物，最优选浓度大于 3.0 摩尔/克聚合物。这些优选的浓度与一元布朗斯台德酸基团有关，且对于多元布朗斯台德酸基团，应该按比例减少该浓度。也可以存在潜在的布朗斯台德酸基团，例如酸酐或在添加水时能产生布朗斯台德酸基团的其它基团。

优选的聚合物是有机聚合物，特别是仅具有有限正电荷的有机聚合物，例如具有小于 50 摩尔%、优选小于 25 摩尔%的带正电荷的单体单元的有机聚合物。特别优选的有机聚合物是非离子和阴离子聚合物。典型的聚合物具有碳主链，任选地被酯或酰胺连接键间隔。

聚合物的酸值是广泛使用的表征手段。酸值通常表示聚合物的酸度，单位是完全中和 1 克聚合物所需的氢氧化钾的毫克数。因此，检测单位可以简写为 mg KOH/g。

本发明的许多聚合物具有大于 160 的酸值。优选的聚合物具有大于 320 的酸值或甚至大于 450 的酸值。特别优选的聚合物具有大于 580 的酸值。这些酸值是基于处于完全质子化状态的聚合物；即，对“酸值”而言，聚合物的实际中和程度被忽略。酸值可以通过实验检测，

或可以在理论上估计。当使用后一种方法时，在聚合物中存在的酸酐基团应该算作两个酸基团，这种酸酐通常被氢氧化钾水解成二酸。

可以通过将单体引入聚合物中而将优选的羧酸基团引入聚合物中，这些单体例如是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、马来酸酐或衣康酸酐。当布朗斯台德酸基团的唯一来源是酸酐单体时，则要求在使用聚合物之前酸酐基团至少被部分水解。也可以有利地使用含有上述任何酸和/或酸酐单体的混合物的聚合物。特别优选的聚合物是至少部分衍生自马来酸和/或马来酸酐单体的那些。

有时希望在聚合物中包含其它单体。合适的单体包括甲基乙烯基醚、丙烯酸  $C_1-C_8$  烷基酯和甲基丙烯酸  $C_1-C_8$  烷基酯、乙酸乙烯酯、乙烯和丙烯。引入这些单体会有助于聚合物的合成、易于处理和/或聚合物的配制，并可以提高聚合物作为共胶凝剂的性能。

聚合物的分子量优选在 500-5000000 的范围内，特别是 10000-3000000，尤其是 100000-2500000。选择聚合物的适宜分子量会带来易于配制、产品美感（特别是产品手感）和产品性能方面的益处。

在组合物中，聚合物的引入量优选是所述组合物的 0.5-20%重量，更优选 1-15%重量，最优选 2-12%重量，排除任何存在的挥发性推进剂。

在本发明的特定方面，聚合物以颗粒形式使用。当以这种形式使用时，聚合物颗粒的尺寸通常是 0.1-200 微米，优选平均粒度是 3-50 微米。当亦以颗粒形式使用防汗剂时，进一步优选聚合物具有与 AP 相似的粒度（参看下文）。

本说明书中的平均粒度是体积平均值，通常通过光散射技术测定。

### 防汗剂盐

在此处使用的防汗剂盐通常选自收敛性盐，具体包括铝盐和混合的铝/锆盐，包括无机盐、具有有机阴离子的盐、以及配合物。优选的收敛性盐是铝和铝/锆卤化物和卤代水合盐，例如氯水合物。

铝的卤代水合物通常由通式  $Al_2(OH)_xO \cdot wH_2O$  定义，其中 Q 代表氯、溴或碘，x 是 2-5 的变量， $x+y=6$ ，而  $wH_2O$  代表可变量的水合。特别有效的铝的卤代水合物盐已知为活化的铝的氯水合物，描述在 EP 006 739



(Unilever PLC 和 NV) 中。一些活化盐在水的存在下不能保持它们的改进活性，但可以用于基本无水的配料中，即不含明显水相的配料。

5 锆盐通常由通式  $ZrO(OH)_{2-x}Q_x \cdot wH_2O$  定义，其中 Q 代表氯、溴或碘，x 是约 1-2，w 是约 1-7；和 x 和 w 可以取非整数的值。优选的是卤氧化锆、羟基卤化锆、以及它们的组合。锆盐的非限制性例子以及它们的制备方法描述在比利时专利 825146 (Schmitz, 1975 年 8 月 4 日授

权) 和美国专利 4223010 (Rubino) 中。

上述铝和铝/锆盐可以具有不同量的配位和/或结合水，和/或可以作为聚合物、混合物或配合物存在。

10 合适的铝-锆配合物通常包括具有羧酸酯基团的化合物，例如氨基酸。合适的氨基酸包括例如色氨酸、 $\beta$ -苯基丙氨酸、缬氨酸、甲硫氨酸、 $\beta$ -丙氨酸，最优选甘氨酸。

非常希望使用铝的卤代水合物和锆的氯水合物以及氨基酸例如甘氨酸的组的配合物，公开在 US 3 792 068 (Procter and Gamble Co.) 中。在文献中，某些这些 Al/Zr 配合物通常称为 ZAG。ZAG 活性组分通常含有铝、锆和氯离子，其中 Al/Zr 之比在 2-10、尤其 2-6 的范围内，Al/Cl 之比为 2.1-0.9，以及甘氨酸的量可变。这种优选类型的活性组分可从 Westwood、Summit 和 Reheis 获得。

15 可以使用的其它活性组分包括收敛性钛盐，例如在 GB 2 299 506 中描述的那些。

在组合物中，防汗剂盐的引入量优选是基于该组合物重量计的 0.5-60%，特别是 5-30% 或 40%，尤其是 5 或 10% 至 30 或 35%。

25 在组合物中，固体 AP 盐的比例通常包括任何水合水和任何在固体活性组分中存在的配位剂的重量。但是，当活性盐处于溶液中时，其重量不包括任何存在的水。

AP 盐与聚合物的重量比优选是 25:1 或更小，1:10 或更大，特别是 25:1 至 1:10，尤其是 10:1 至 1:5。

30 在组合物中，AP 盐通常可以以分散体的形式存在，其中 AP 盐以颗粒形式悬浮在水不混溶性液体载体中。在这种组合物中，AP 盐的粒度通常在 0.1-200 微米的范围内，平均粒度通常为 3-20 微米。也可以考虑较大和较小的平均粒度，例如 20-50 微米或 0.1-3 微米。

### 任选的额外组分

用于防汗剂盐和/或聚合物的载体物质是本发明产品的非常希望的额外组分。组合物优选含有基于组合物重量计的 30-98%或更优选 60-97%的载体物质，不包括任何存在的挥发性推进剂。

- 5 载体物质可以是疏水或亲水的，固态或液态的。优选的载体物质是疏水的。非常优选的是，固态或液态载体物质在通常用于制备所述产品形式的温度下是流体。特别适宜使用的疏水性液态载体物质是液态硅氧烷，也就是说，液体聚有机硅氧烷。这些物质可以是环状的或线性的，包括例如 Dow Corning 硅油 344、345、244、245、246、556  
10 和 200 系列；Union Carbide Corporation Silicones 7207 和 7158；General Electric Silicone SF1202。或者，可以使用非硅氧烷类的疏水液体。这些物质包括矿物油类，氢化聚异丁烯，聚癸烯，链烷烃，含至少 10 个碳原子的异烷烃，以及脂族或芳族酯油（例如肉豆蔻酸异丙酯，肉豆蔻酸月桂酯，棕榈酸异丙酯，癸二酸二异丙酯，己二酸二  
15 异丙酯，或苯甲酸 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>烷基酯）。

- 可以使用的亲水液体载体物质包括水和极性有机溶剂。当水用作聚合物和/或防汗剂盐的载体材料时，非常优选从独立的组合物施用聚合物和防汗剂盐。这确保了各组分之间不会出现过早的相互作用（参见下文）。可以使用的极性有机溶剂包括 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>一元醇，例如乙醇和异丙醇，以及多元醇，例如丙二醇、二丙二醇、甘油、聚乙二醇，以及  
20 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-1,2-链烷二醇，如 1,2-己二醇。

- 能有时增大除臭性能的额外组分是有机抗微生物剂。在本领域中常用的大多数这类试剂可以引入本发明的产品中。引入量是 0.01-3%，更优选 0.03-0.5%。优选的有机抗微生物剂是比简单的醇例如乙醇更有效的  
25 那些。优选的有机抗微生物剂也是杀菌剂，例如季铵化合物，如十六烷基三甲基铵盐；洗必泰（chlorhexidine）及其盐；和单癸酸双甘油酯、单月桂酸二甘油酯、单月桂酸甘油酯以及相似的物质，如  
“Deodorant Ingredients”（S.A.Makin 和 M.R.Lowry）、  
“Antiperspirants and Deodorants”（K.Laden 编辑，1999, Marcel Dekker, New York）中所述。更优选的抗微生物剂是聚六亚甲基双胍盐（也称作聚氨基丙基双胍盐），例子是 Cosmocil CQ（从 Zeneca PLC 获得），优选用量最多为 1%，更优选 0.03-0.3%重量；2',4',4'-三氯，2-

羟基-二苯醚（三氯生），优选最多为该组合物的 1%重量，更优选 0.05-0.3%重量；和 3,7,11-三甲基-2,6,10-三烯醇（法尼醇），优选最多为该组合物的 1%重量，更优选最多 0.5%重量。

5 结构化剂和乳化剂是在特定产品形式中非常优选的额外组分。在使用时，结构化剂的用量优选是该组合物的 1-30%重量，而乳化剂的用量优选是组合物的 0.1-10%重量。在滚球式组合物中，这些物质帮助控制滚球分配产品的速率。在棒式组合物中，这些物质能从溶液或悬浮液形成凝胶或固体。适用于这些组合物的结构化剂包括纤维素类增稠剂，例如羟丙基纤维素和羟乙基纤维素，形成纤维的结构化剂例如  
10 12-羟基硬脂酸，12-羟基硬脂酸的酯，12-羟基硬脂酸的酰胺，硬脂酸，二十二烷酸和二-和三-甘油酯等，N-月桂酰基-戊二酸二丁基酰胺，2-十二烷基-N,N'-二丁基琥珀酰胺，和二亚苄基山梨醇。也可以使用部分或完全酯化的二糖类，例如纤维素二糖辛酸酯，例如棕榈酸糊精酯类的结构化剂。甾醇（例如β-谷甾醇）和甾醇酯（例如米谷酚）也适  
15 宜使用，当组合使用时。乳液泵式喷雾剂、滚球式剂、膏和凝胶组合物可以使用油类、蜡类和乳化剂来形成。合适的乳化剂包括硬脂基聚氧乙烯（2）醚、硬脂基聚氧乙烯（20）醚、硬脂基聚氧乙烯（21）醚、十六/十八醇聚氧乙烯（20）醚、硬脂酸甘油酯、十六醇、十六/十八醇、硬脂酸 PEG-20 酯、和聚二甲基硅氧烷共聚醇。悬浮气溶胶、滚球、  
20 棒和膏需要结构化剂来减缓沉积（在流体组合物中）和使所需的产物具有对非流体组合物的稠度。合适的结构化剂包括硬脂酸钠、硬脂醇、十六醇、氢化蓖麻油、蜂蜡、合成蜡、微晶蜡、石蜡、小烛树蜡、二丁基月桂酰基谷氨酰胺、烷基硅氧烷蜡、Quaternium-18 膨润土、Quaternium-18 锂蒙脱石、硅石和碳酸亚丙酯。一些上述材料也用作  
25 某些组合物中的悬浮剂。

在本发明的某些组合物中需要的其它乳化剂是香料增溶剂和洗除剂。前者的例子包括 PEG-氢化的蓖麻油，可以从 BASF 以 Cremaphor RH 和 CO 获得，优选存在量是最多 1.5%重量，更优选 0.3-0.7%重量。后者的例子包括聚氧乙烯醚。

30 某些感官改性剂是本发明组合物中的进一步希望的组分。这些材料的优选用量是组合物的最多 20%重量。润肤剂、润湿剂、挥发油、非挥发油和赋予润滑性的颗粒固体属于所有合适类型的感官改性剂。这

些材料包括例如环状聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷醇、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、滑石、细分二氧化硅（例如 Aerosil 200）、颗粒聚乙烯（例如 Acumist B18），多糖、玉米淀粉、苯甲酸 C12-C15 醇酯、PPG-3 肉豆蔻基醚、辛基十二醇、C7-C14 5 异烷烃，己二酸二异丙酯、月桂酸异山梨醇酯、PPG-14 丁基醚、甘油、氯化聚异丁烯、聚癸烯、二氧化钛、苯基三聚二甲基硅氧烷（trimethicone）、己二酸二辛酯和六甲基二硅氧烷。

香料也是本发明组合物中的希望的额外组分。合适的物质包括常规的香料，例如香料油，以及包括所谓的 deo-香料，如 EP 545 556 10 和其它出版物所述。引入量优选最多为 4%重量，特别是 0.1-2%重量，尤其是 0.7-1.7%重量。

应该注意的是组合物的某些组分具有一种以上的功能。这些组分是特别优选的额外组分，它们的使用通常会节省资金和配制空间。这些组分包括例如能同时作为结构化剂和感官改性剂的许多组分，例如 15 硅石。

其它可以使用的额外组分是常规量的着色剂和防腐剂，例如对羟基苯甲酸 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-烷基酯。

### 产品形式

20 本发明的产品可以包括任何形式的组合物。当产品包含一种以上的组合物时，优选这些组合物采取相同的形式。这些组合物包括例如蜡棒、皂棒、压缩粉末棒、滚球式悬浮液或溶液，乳液、凝胶、膏、挤压式喷雾剂、泵式喷雾剂以及气溶胶。每种产品形式包含其自身对额外组分的选择，一些是必要的，一些是任选的。对于上述产品形式 25 各自的典型组分类型可以引入本发明的相应组合物中。

本发明的滚球式组合物优选具有低水平的非挥发性润肤剂，例如 0.2-2%重量的肉豆蔻酸异丙酯或丙二醇。防汗剂棒具有环状聚二甲基硅氧烷作为优选的载体流体。还优选存在一种或多种上述醚或酯作为感官改性剂；这些材料可以用于隐蔽沉积物。洗除（wash off）剂也是 30 这些组合物中所希望的。

### 气溶胶组合物

本发明的气溶胶组合物是特别优选的产品形式。优选推进剂是这些组合物中的主要组分，含量为 30-99 重量份，更优选 50-95 重量份。

推进剂通常选自沸点低于 10℃ 的液化烃或卤化烃气体（特别是氟化烃，例如 1,1-二氟乙烷和/或 1-三氟-2-氟乙烷），特别是沸点低于 0℃ 的那些。特别优选使用液化烃气体，特别是 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 烃，包括丙烷、异丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷和异戊烷及其两种或多种的混合物。优选的推进剂是异丁烷，异丁烷/异丙烷，异丁烷/丙烷，以及异丙烷、异丁烷和丁烷的混合物。

其它可以考虑的推进剂包括烷基醚，例如二甲基醚或压缩的非活性气体，例如空气、氮气或二氧化碳。

与推进剂混合的基础组合物可以含有任何以下组分作为优选的额外组分：载体材料（流体）、香料、润肤剂（例如肉豆蔻异丙酯或丙二醇）或防结块剂（为了防止或尽量减少在喷嘴中出现固体阻塞）。

其它组分可以加入遮盖性粉末沉积物中，例如非挥发油、长链醇（例如辛基十二烷醇）、醚（例如 PPG-14 丁基醚）或聚二甲基硅氧烷流体。

气溶胶组合物通常填充入能耐受配料产生的压力的气溶胶罐中，并使用常规填充装置和条件。该罐可以方便地是从商业获得的金属罐，装有浸管、阀门和喷嘴，通过喷嘴分配配制物。

20

### 生产方法

相关的生产方法的细节取决于相关的产品形式。对于含有 AP 盐和聚合物的非相互作用性混合物的组合物的产品，基本的方法包括将 AP 盐和聚合物加入流体载体材料中，保持 AP 盐和聚合物的物理分离。在本文中，流体载体材料能在产品生产过程中使用的温度下流动。必要的是以能防止 AP 盐和聚合物之间发生化学相互作用的方式来进行混合。在特别优选的方法中，使用基本无水的载体流体。进一步优选加入无水载体流体中的 AP 盐和聚合物以颗粒形式存在。

25

### 实施例

#### 实施例 1: 聚合物共胶凝剂的实验

聚合物的水溶液在足以将任何存在的酸酐基团完全水解到

30

1.9%w/w 浓度的条件下制备。所述溶液与防汗剂盐的水溶液 (50%w/w) 混合, 其量足以得到布朗斯台德酸基团与防汗剂金属离子的摩尔比是 1:1。如果所得溶液的粘度大于两种原料溶液的粘度, 则聚合物是该防汗剂的共胶凝剂。

- 5 在特定的实施例中, 0.42g 的铝的氯水合物的 50%w/w 溶液与 9.97g 的 Gantrez S-95 的 1.9% 溶液 (参见表 1) 混合, 得到铝离子和布朗斯台德酸基团两者的摩尔数都是 0.2M。从两种自由流动的溶液混合得到凝胶状态的物质。

#### 10 实施例 2-6: 防汗实验

以下程序用于检测由于应用表 1 列出的组合物而导致的汗液重量的减少 (即, 防汗效果)。

- 15 在由 30 个或更多女性组成的小组中, 将每种防汗实验产品的性能与非防汗性对照产品的性能进行比较。在实验之前, 小组成员被要求完成约 3 个星期 (最少 17 天) 的“冲洗期”。在冲洗期, 小组成员被禁止使用任何除臭剂或防汗剂产品, 除了由实验操作者给予他们的非防汗除臭剂产品以外。

- 20 在冲洗期后, 实验操作者将防汗剂实验产品 (0.30g) 施用于每个小组成员的一个腋部, 而对另一个腋部施用非防汗性对照产品 (0.30g)。在三天中, 每天进行一次。在施用第三次后, 要求小组成员在下面的 24 小时内不得洗涤她们的胳膊。

- 25 在第三次和最后的产品施用后的 24 小时, 使小组成员在 40°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) 和 40% ( $\pm 5\%$ ) 相对湿度的热屋中出汗 40 分钟。然后, 小组成员离开热屋, 仔细地擦干她们的腋部。然后将预先称重的棉垫施用于每个小组成员的每个腋部, 让她们再在热屋中 20 分钟。然后, 去除这些垫, 再次称重, 从而计算出汗重量。

- 30 每个小组成员的汗液重量降低 (SWR) 以百分数 (%SWR) 来计算, 并根据 Murphy 和 Levine 在 “Analysis of Antiperspirant Efficacy Results” (J. Soc. Cosmetic Chemists, 1991 (5), 42, 167-197) 所述的方法计算平均 % SWR 和 95% 置信区间。

表 1 给出了用所示组合物处理得到的平均 %SWR 和 95% 置信区间。

表 1

表中给出的组成细节是重量百分数以及字母表示对比例。

实施例:	2	A	3	4	5	6	B	C
ACH <sup>1</sup>	11	11	0	0	0	0	0	0
AACH <sup>2</sup>	0	0	11	11	11	11	11	0
Gantrez AN-119 <sup>3</sup>	11	0	11	5.5	0	0	0	22
Gantrez S-95 <sup>4</sup>	0	0	0	0	11	0	0	0
PAA <sup>5</sup>	0	0	0	0	0	5.5	0	0
Bentone 38V <sup>6</sup>	3	3	3	3	3	3	3	3
乙醇	1	1	1	1	1	0	1	1
碳酸亚丙酯	1	1	1	1	1	1	1	1
DC 245 <sup>7</sup>	73	84	73	78.5	73	79.5	84	73
% SWR:	48	34	51	51	50	49	35	0
95%置信区间	38-56	20-45	40-60	43-58	40-58	42-55	22-46	-13-11

5 1、铝的氯水合物, Microdry Super Ultra Fine, 来自 Reheis.

2、活化的铝的氯水合物, 型号 A296, 来自 Guilini.

3、部分水解的马来酸酐和甲基乙烯基醚的共聚物(一元布朗斯台德酸基团浓度: 3.4 毫摩尔/克; 酸值: 695; MW: 约 216000), 来自 International Speciality Products Inc (ISP).

10 4、马来酸和甲基乙烯基醚的共聚物(酸值: 592; MW: 约 216000), 来自 ISP.

5、聚丙烯酸, 分子量约 450000, 来自 Polysciences, Inc.

6、Quatenium-18 锂蒙脱石, 来自 Rheox.

7、D5 环状聚二甲基硅氧烷流体, 来自 Dow Corning.

15 上述滚球防汗剂组合物按照以下方式制备。向碳酸亚丙酯、DC245

和如果存在的乙醇的混合物中缓慢加入 Bentone 38V, 搅拌直到成为均匀的。然后缓慢加入防汗剂盐和聚合物, 继续搅拌直到形成光滑的均匀悬浮液。

5 表 1 的结果显示含有部分水解的 Gantrez AN119 的 ACH 滚球式组合物的改进的防汗性能 (实施例 2 对实施例 A), 以及含有部分水解的 Gantrez AN119 (实施例 3 和实施例 4), Gantrez S-95 (实施例 5) 或聚丙烯酸 (实施例 5) 的 AACH 滚球式组合物与不含共胶凝剂聚合物 (实施例 B) 或不含防汗剂盐 (实施例 C) 相比的改进的防汗性能。

10 实施例 7: 其它防汗实验

对上述程序的改进用于检测由于使用表 2 的组合物导致的汗液重量降低。改进的程序的区别在于使用男性小组成员代替女性; 自身施用实验/对比产品; 和在第三次和最后的产品施用后在热屋中 8-10 小时。按照与表 1 相似的方式制备组合物。

15 表 2

实施例:	7	D	E
AACH <sup>1</sup>	11	11	22
Gantrez AN-139 <sup>2</sup>	5.5	0	0
Bentone 38V	3	3	3
乙醇	1	1	1
碳酸亚丙酯	1	1	1
DC 245	78.5	84	73
% SWR:	56	35	55
95% 置信区间	44-66	22-44	44-64

1、如前所述 (表 1)。

2、部分水解的马来酸酐和甲基烯基醚的共聚物 (酸值: 695; MW: 约 1080000), 来自 ISP。

20 这些结果表明当与对比例 D 相比时, 含有 Gantrez AN-139 的滚球



式组合物的改进的防汗性能。与对比例 E 相比显示，当使用本发明的组合物时，可以使用较少的防汗剂盐达到相同的防汗性能。

#### 其它滚球式组合物

- 5 表 3 的组合物按照与表 1 和 2 相似的方式制备。所有组合物都给出了满意的防汗有益效果。

表 3

各组分如前所述。

实施例:	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
乙醇	1	1	1	1	1	1
碳酸亚丙酯	1	1	1	1	1	1
DC 245	73	73	73	73	83	73

- 10 其它滚球式组合物

表 4 的组合物按照与表 1、2 和 3 相似的方式制备。所有组合物都给出了满意的防汗有益效果。

15

20

表 4

实施例:	14	15	16	17	18
AACH <sup>1</sup>	0	11	0	0	11
AZAG <sup>2</sup>	11	0	11	11	0
Gantrez AN-119 <sup>3</sup>	11	0	0	0	0
Gantrez AN-139 <sup>4</sup>	0	0	5.5	0	0
Gantrez AN-169 <sup>5</sup>	0	5.5	0	5.5	0
聚衣康酸 <sup>6</sup>	0	0	0	0	5.5
Bentone 38V	3	3	3	3	3
乙醇	1	1	1	1	0
碳酸亚丙酯	1	1	1	1	1
DC 245	73	78.5	78.5	78.5	79.5

- 1、如前所述。
- 2、铝锆的四氯代 hydrex gly., W5-7167, 来自 Summit.
- 5 3、如前所述。
- 4、如前所述。
- 5、部分水解的马来酸酐和甲基乙烯基醚的共聚物 (酸值: 695; MW: 约 1980000), 来自 ISP.
- 6、来自 Polysciences, Inc.

10

#### 软固体组合物

表 5 的软固体防汗剂组合物按照以下方式制备。将 Finsolv-TN 加热到约 115℃, 并加入 GP-1, 搅拌直到 GP-1 溶解。然后将混合物冷却到约 90℃, 加入棕榈酸糊精酯, 再次搅拌直到溶解。然后将混合物冷却到约 75-80℃, 加入 AACH 和 AN-119。再次搅拌直到获得均匀的混合物。然后将混合物冷却到约 70℃, 并转移到适宜的分配器中。

15

在冷却到环境温度后, 如前所述评价两种产品, 发现得到满意的防汗效果。

20

表 5

实施例:	19	20
AACH <sup>1</sup>	12.75	25.5
Gantrez AN-119 <sup>2</sup>	12.75	12.75
GP-1 <sup>3</sup>	1	1
棕榈酸糊精酯	5	5
Finsolv-TN <sup>4</sup>	68.5	55.75

- 1、活化的铝的氯水合物, A-418, 来自 Summit.
- 2、如前所述。
- 5 3、N-月桂酰基-L-谷氨酸二正丁基酰胺, 来自 Ajinomoto.
- 4、苯甲酸 C12-15 烷基酯, 来自 Finetex.

## 气溶胶组合物

- 表 6 的气溶胶防汗剂组合物按照以下方式制备和包装。将 DC245 和 Betone38V 一起搅拌直到获得均匀的混合物。然后在搅拌下加入香料物质。然后停止搅拌, 加入 AACH 和 AN-119。再次搅拌, 直到获得均匀的混合物。将所得的混合物转移到常规的铝制除臭剂罐中, 该罐具有阀门进口, 从推进剂“转移罐”经由阀门, 使用聚乙烯转移设备将 CAP40 液化挥发性推进剂引入该罐中。最后, 在罐上装配适宜的触
- 15 动器, 从而能有效地喷洒施用该产品。

表 6

实施例	21	22	23
AACH <sup>1</sup>	8	9	4
Gantrez AN-119 <sup>2</sup>	2	1	1
香料	0.65	0.65	0.3
DC245	14.25	14.25	7.1
CAP 40 <sup>3</sup>	75.1	75.1	87.6

- 1、活化的铝的氯水合物, 型号 A296, 来自 Guilini.
- 2、如前所述。

3、推进剂，丁烷、异丁烷和丙烷的比例混合物，来自 Calor。  
所有产品如前所述评价，发现获得了满意的防汗有益效果。

### 棒式组合物

- 5 表 7 的棒式组合物按照以下方式制备。将硬脂醇、PEG 二硬脂酸酯、Castorwax MP80 和 DC245 加热到约 90℃，搅拌直到获得均匀的混合物。然后加入滑石，并混合，然后加入 AZAG 和 AN-119。再次搅拌并持续 5 分钟，获得均匀的混合物。最后，加入香料并混合，然后将组合物转移到适宜的分配器中进行冷却和固化。

10 表 7

实施例	24	25	26
AZAG <sup>1</sup>	24	12	24
AN-119 <sup>2</sup>	12	12	6
香料	1	1	1
Castorwax MP80 <sup>3</sup>	4	4	4
硬脂醇 <sup>4</sup>	14	14	14
PEG 二硬脂酸酯 <sup>5</sup>	1	1	1
滑石 <sup>6</sup>	3.2	3.2	3.2
DC245	至 100	至 100	至 100

- 15 1、铝锆四氯化代 hydrex gly., Q5-7167, 来自 Summit。  
2、如前所述。  
3、氯化蓖麻油，来自 Aston Chemicals。  
4、Lanette 18, 来自 Henkel。  
5、Estol E04 DS 3724, 来自 Unichema。  
6、Superfino 滑石，来自 Cyprus Minerals。