



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

73883

C (45) Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen 10 12 1987
(51) Kv.k.4/Int.Cl.4 A 61 K 7/38

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patenttihakemus - Patentansökning	791833
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	07.06.79
(23)	Alkupäivä - Giltighetsdag	07.06.79
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	20.12.79 .
(44)	Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.87
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	19.06.78
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) P 2826757.4		

- (71) Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Henkelstrasse 67,
Düsseldorf-Holthausen, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE)
- (72) Rainer Osberghaus, Düsseldorf, Saksan liittotasavalta-
Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Heinänen Ab
- (54) Hajua poistavan aineyhdistelmän käyttö kosmeettisissa valmisteissa -
Användning av en avluktande komposition i kosmetiska produkter

Ihoa supistavat happamet aluminiumsuolet ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi ja tehokkaiksi aineiksi hikoilunestoaineissa. Sopivia happamia aluminiumsuoloja ovat sulfaatit, kloridit, asetaatit, boraatit, laktaatit, sulfamaatit, oksialkyylikloridit, ja aluminiumhydroksikloridit ovat näistä merkitykseltään tärkeimmät niiden erityisen tehokkaan vaikutuksen takia. Vaikka-kin aluminiumhydroksikloridit ovat osoittautuneet erittäin hyvin hikoilua estäviksi aineiksi, ei niiden käyttö ole kuitenkaan vailla pulmia, koska ne voivat tehokkaasti vaikuttavaina pitoisuusuksina aiheuttaa haitallisia sivuvaikutuksia. Hikoilunestoaineiden pitoisuuden alentaminen vähentää tällöin kuitenkin hajunpoistotehoa haitallisessa määrin.

Nyt on tehty se havainto, että aluminiumhydroksikloridien ihoa

supistava vaikutus on huomattavasti parannettavissa, jos niitä käytetään yhdessä sitruunahappo- ja/tai asetyylisitruunahappotrietyyliesterin kanssa. Keksinnön kohteena on täten tällaisen aineyhdistelmän käyttö kosmeettisissa valmisteissa tietyissä mainittujen aineosien keskinäisissä suhteissa ja sen olennaiset tunnusmerkit on esitetty patenttivaatimuksissa.

Keksinnön mukaan käytettävää sitruunahappotrietyyliesteriä voidaan tunnettuun tapaan valmistaa suorittamalla sitruunahapon aseotrooppinen esteröinti alkoholin kanssa, joka reaktio on selostettu US-patenttijulkaisussa 2 076 111 (referoitu julkaisussa Cehm. Zentralblatt 1937, II., s. 665). Keksinnön mukaan käytettävän asetyylisitruunahappotrietyyliesterin valmistus voidaan suorittaa saattamalla vastaava sitruunahappotrietyyliesteri reagoimaan asetyylikloridin kanssa, kuten Wislicenus on selostanut julkaisussa Liebings Annalen der Chemie, vol. 129, s. 192, ja vaihtoehtoisesti voidaan suorittaa sitruunahappotrietyyliesterin reaktio etikkahappoanhydridin kanssa, joka reaktio on selostettu US-patenttijulkaisussa 2 445 911 (referoitu julkaisussa Chemical Abstracts 1948, palsta 8818).

Keksinnön mukaiseen aineyhdistelmään sisällytettävä seos, jossa on 2- ja 3-tert-butyyl-4-hydroanisolia ja 2,6-di-tert-butyyl-4-metyylifenolia (butyylihydroksitolueeni) suhteissa 1:9-9:1, toimii yhdistelmässä hapettumista estävänä komponenttina.

Keksinnön mukaan käytettävä aineyhdistelmä, jossa on supistavaa, hapanta aluminiumhydroksikloridia ja sitruunahapon ja/tai asetyylisitruunahapon trietyyliesteriä sekä yllämainittua hapettumista estävää seosta voidaan, sikäli kuin ainesekoksen koostumus on sellainen, että se ei vaikuta haitallisesti aluminiumsuoloihin, muuttaa jatkokäsittelyllä miksi tahansa yleisesti deodoranttina käytettäväksi valmisteeksi, joita ovat esimerkiksi jauheet, puihot, pallolla levitettävät voiteet ja suihkeet. Jatkokäsittely suoritetaan tunnettuun tapaan yksinkertaisesti sekoittamalla tai liuottamalla aineyhdistelmä muihin komponentteihin, kuten veteen, liuottimiin, vahoihin, rasva-aineisiin, polyglykoleihin ja puutereiden perusaineisiin. Keksinnön mukaisesti saataviin kosmeettisiin valmisteisiin, joilla on hierpoistovaikutuksia, si-

säilytetään aluminiumhydroksikloridia 1-20 painoprosenttia, sopivimmin 5-15 painoprosenttia, sitruunahappotrietyyliesteriä ja/tai asetyyლისitruunahappotrietyyliesteriä 0,5-20 painoprosenttia, sopivimmin 2-10 painoprosenttia sekä mainittua hapettumista estävää komponenttia 0,01-5 painoprosenttia, sopivimmin 0,1-3 painoprosenttia laskettuna valmisteen kokonaismäärästä.

Ranskalaisesta patenttijulkaisusta 2 192 799 on jo ennestään tunnettua, että ainesekseen voidaan sekoittaa hienpoistoaineita, jotka perustuvat supistaviin suoloihin, jolloin tällä tavoin saadaan estetyksi tahrojen ja renkaiden muodostuminen vaatekappaleisiin, mikä aikaansaadaan sitruunahapon tai asetyyლისitruunahapon trietyyliesterin avulla. Tämänkaltaisesta aineenlisämisestä tahrojen muodostumisen estämiseksi ei kuitenkaan ole ollut millään tavoin pääteltävissä, että sitruunahapon tai asetyyლისitruunahapon trietyyliestereiden sekä edellämainittujen hapetuksen estoaineiden seoksella on voitu aikaansaada supistavan, happaman aluminiumhydroksikloridin erittäin suuri hienpoistovaiikutuksen lisääntyminen.

Seuraavissa esimerkeissä on esillä olevaa keksintöä selostettu lähemmin ilman, että täten millään tavoin rajoitettaisiin keksinnön suojapiiriä.

Esimerkkejä

Vertaileva tehokkuuden testaus suoritettiin joukolla koehenkilöitä. Tämä tapahtui siten, että kussakin testisarjassa käytettiin kolmea tuotetta (A, B ja C) ja kokeet suoritettiin vertailukokeina. Esivalmisteluna annettiin viidelletoista koehenkilölle kullekin yksi saippuakappale, joka ei sisältänyt mitään mikrobinvastaisia vaikutusaineita, sellaisin ohjein, että koko testiajan, joka kesti kolme viikkoa, ei tämän saippuan lisäksi saanut käyttää mitään muita saippuoita eikä myöskään hienpoistoaineita eikä myöskään parfyymiaineita. Ensimmäisen viikon aikana, joka oli esivamisteluviikko, koehenkilöt peseytyivät valvonnan ulkopuolella käyttämällä edellä mainittua saippuaa. Tämän jälkeen seuraavana viikkona alkoi varsinainen koe: aamuisin suoritettiin koehenkilöille valvonnan alaisina kainalokuopan pesut. Kokeiltavilla tuotteilla käsiteltiin tämän jälkeen viiden koe-

henkilön ryhmiä seuraavan kaavan mukaan, jolloin käsittely kohdistui heidän vasempaan ja oikeaan kainalokuoppaansa:

<u>vasen kainalokuoppa</u>	<u>oikea kainalokuoppa</u>	
tuote A	tuote B	5 koehenkilöä
tuote A	tuote C	5 koehenkilöä
tuote B	tuote C	5 koehenkilöä

Kolmannen viikon aikana vaihdettiin levityksen ajankohdat. Kun testattavia tuotteita oli levitetty, kiinnitettiin koehenkilöiden kainalokuoppien alle kainalolaput käyttämällä kuminauhoja, joita oli käytettävä seitsemän tunnin pituinen aika kerrallaan. Hajuvaikutuksen arviointia varten poistettiin kainalolaput koeajan (7 tuntia) päätyttyä, minkä jälkeen ne siirrettiin koodattuihin suljettaviin ja lämpötilaan 37°C lämmitettyihin lasiastioihin ja suljettuja lasiastioita pidettiin tämän jälkeen 15 minuuttia lämpötilassa 37°C. Kunkin koehenkilön olkalappujen vasen-oikea-hajunarvostelun ero (=1 testiobjektipari) suoritettiin käyttämällä kolmea kokenutta hajunarvostelijaa, jotka suorittivat arvostelunsa riippumatta toisistaan. Jokainen testaaja sai jokaista testipäivää kohti uuden koelomakkeen ja merkitsi siihen arvostelunsa seuraavan kaavan mukaan:

voimakkaampi haju = 1 piste
 heikompi haju = 0 pistettä
 sama haju = 0,5 pistettä molemmille näytteille.

Kokeen johtaja esitti tämän jälkeen arvostelujen summan testiobjektipareista seuraavan yhteenvetona:

<u>testiobjektiparien arvostelun Σ</u>		
A:B	x pistettä	: y pistettä
A:C	x' pistettä	: y' pistettä
B:C	x'' pistettä	: y'' pistettä

Arvosanojen yhteenlaskun perusteella, jolloin tulokset liittyivät toisiinsa, saatiin se järjestys, jossa kulloinkin suuremmat arvosanojen kokonaissummat esittivät tuotteen huonomman vaikutuksen:

<u>Tuote</u>	<u>Arvostelujärjestys</u>
A	x + x pistettä
B	y + x" pistettä
C	y' + y" pistettä

Maanantaita, joka oli kulloinkin tuotteiden ensimmäinen levityspäivä, ei käytetty arvosteluun molempien testiviikkojen aikana.

Seuraavassa esitetyistä taulukoista käy selville keksinnön mukaisten aineosesten edullinen vaikutus, joka ylittää sen, mikä olisi puhtaasti eri aineosien vaikutusten summa.

Seuraavissa kokeissa ovat käytettyjen lyhenteiden merkitykset seuraavat:

BHA	= asetoisomeeriseos 2- ja 3-tert-butyyli-4-hydroksianisoleista
BHT	= 2,6-di-tert-butyyli-4-metyylifenoli
ponnekaasu 11	= monofluoritrikloorimetaani
ponnekaasu 12	= difluoridikloorimetaani
ponnekaasu 114	= 1,2-tetrafluoridikloorietaani

Selostetussa arvostelussa on merkittävä ero ainakin 95-% tilastollisella varmuudella olemassa silloin, kun pisteiden ero ≥ 19 pistettä.

Koe 1

<u>Suihke A</u>	3,40 % aluminiumhydroksikloridia ($Al_6(OH)_{15}Cl_3$)
	0,10 % aerosiilia
	3,00 % kapryyli-/kapriinihappotriglyseridiä
	93,50 % ponnekaasua 11/12 60:40

<u>Suihke B</u>	3,40 % aluminiumhydroksikloridia
	3,00 % sitruunahappotrietyyliesteriä
	0,10 % BHA
	0,10 % BHT
	93,40 % ponnekaasua 11/12 60:40

Suihke C 0,16 % 2,4,4'-trikloori-2'-hydroksi-di-fenyy-
(vertailunäyte) lieetteriä
2,84 % kapryyli-/kapriinihappotriglyseridiä
97,00 % ponnekaasua 11/12 60:40

Tulkinta	Pisteitä	Hienhajua poistava vai- kut	Piste-ero
Suihke A	119,5	A > C	26,5
Suihke B	94,5	B > A	25,0
Suihke C	146,0	B > C	51,5

Koe 2

Suihke A 3,50 % aluminiumhydroksikloridia
0,10 % aerosiilia
3,00 % sitruunahappotrietyyliesteriä
ad 100 % ponnekaasua 11/12 60:40

Suihke B 3,50 % aluminiumhydroksikloridia
0,10 % aerosiilia
2,00 % isopropyylimyristaattia
ad 100 % ponnekaasua 11/12 60:40

Suihke C 3,50 % aluminiumhydroksikloridia
0,10 % aerosiilia
3,00 % asetyylitiruunahappotrietyyliesteriä
ad 100 % ponnekaasua 11/12 60:40

Tulkinta	Pisteitä	Hienhajua poistava vaikutus	Piste-ero
Suihke A	122,5	A = B A = C B = C	2,5 5,0 2,5
Suihke B	120,0		
Suihke C	117,5		

Kuten koetulosten perusteella on vakuuttavalla tavalla todettavissa, on supistavan, happaman aluminiumhydroksikloridin hienha-

jua poistavan vaikutuksen huomattava lisääntyminen saavutettavissa ainostaan käyttämällä keksinnön mukaisesti käytettävää kolmen aineen yhdistelmän muodostamaa ainesosaa.

Supistavan, happaman aluminiumhydroksikloridin keksinnön mukainen käyttö yhdistelmänä sitruunahapon ja/tai asetyylisitruunahapon trietyyliesterin ja mainittujen hapetuksen estoaineiden kanssa voi tapahtua kosmeettisissa ainesosuksissa, joilla on hienhajun poiston aikaansaava vaikutus, seuraavssa esitettävien reseptien mukaisesti:

Pallodeodorantti

aluminiumhydroksikloridia $Al_6(OH)_{15}Cl_3$	
(50-prosenttinen liuos)	12,0 paino-osaa
vettä	44,0 "
BHA + BHT 9:1	0,2 "
sitruunahappotrietyyliesteriä	3,8 "
nonyylifenolipolyglykolieetteriä	4,0 "
etanolia	15,5 "
hydroksietyyliiselluloosaa, 5-prosenttista liuosta	10,0 "
sorbiittiliuosta, 70-prosenttista	10,0 "
hajuaineita	0,5 "

Deodorantti-voide

setyyli/stearyylialkolia + n. 30 moolia etyleenioksidia, emulgiini B 3 ^(R)	
ainetta Dehydag	12,0 paino-osaa
polyoli-rasvahappoesteriä Cetiol HE ^(R) Dehydag	20,0 "
sitruunahappotrietyylieetteriä	5,0 "
BHA + BHT 1:9	0,05 "
aluminiumhydroksikloridia	30,0 "
$Al_6(OH)_{15}Cl_3$ 50-prosenttista liuosta	30,0 "
vettä	32,0 "
p-hydroksibentsoehappometyyliesteriä	0,45 "
hajuaineita	0,5 "

Pallodeodorantti

aluminiumhydroksikloridia $Al_6(OH)_{15}Cl_3$	12,0	paino-osaa
(50-prosenttista liuosta)	3,8	"
viinihappodietyyliesteriä	0,2	"
BHA : BHT 1:1	4,0	"
nonyylifenolipolyglykolieetteriä	15,5	"
etanolia	110,	"
hydroksietyyliiselluloosaa,	10,0	"
5-prosenttisena liuoksena	10,0	"
sorbiittiliuosta, 70-prosenttista	0,5	"
hajuaineita	44,0	"
vettä		

Deodorantti-voide

aluminiumhydroksikloridia $Al_6(OH)_{15}Cl_3$	30,0	paino-osaa
(50-prosenttinen liuos)	5,0	"
omenahappodietyyliesteriä	0,1	"
BHA + BHT 1:1		
setyyli/stearyylialkoholia + n. 30 moolia		
etyleenioksidi-emulgiinia B 3 ^(R) Dehydag	12,0	"
polyoli-rasvahappoesteriä, Cetiol		
HE ^(R) Dehydag	20,0	"
vettä	32,0	"
p-hydroksibentsoehappometyyliesteriä	0,4	"
hajuaineita	0,5	"

Hienhajun poistava suihke

aluminiumoksietyyliikloridia $Al_2(OC_2H_5)_5Cl$	6,0	paino-osaa
sitruunahappotrietyyliesteriä	3,5	"
BHA + BHT 1:1	0,5	"
isopropyylimyristaattia	3,0	"
propyleeniglykolia	3,0	"
etanolia	12,0	"
isopropanolia	9,0	"
hajuaineita	1,0	"
ponnekansu 12/114 60:40	60,0	"

Deodorantti-hajuvesi

polyoli-rasvahappoesteriä,		
Cetiol HE ^(R) Dehydag	6,0	paino-osaa
aluminiumhydroksikloridia $Al_6(OH)_{15}Cl_3$		
(50-prosenttista liuosta)	20,0	"
asetyylisitruunahappotripropyyliesteriä	5,0	"
BHA + BHT 1:1	0,5	"
glyserolia	3,0	"
etanolia, 96-prosenttista	50,0	"
hajuaineita	0,5	"
vettä	15,0	"

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Aineyhdistelmän, jossa on 1-20 painoprosenttia aluminiumhydroksikloridia, 0,5-20 painoprosenttia sitruunahappo- ja/tai asetyylisitruunahappotrietyyliesteriä sekä 0,01-5 painoprosenttia seosta, jossa on 2- ja 3-tert-butyli-4-hydroksianisolia ja 2,6-ditert-butyli-4-metyylifenolia suhteessa 1:9-9:1, laskettuna aineyhdistelmän sisältävän valmisteiden kokonaismäärästä, käyttö kosmeettisissa valmisteissa kehon hajun poistamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen aineyhdistelmän käyttö, t u n n e t t u siitä, että aineyhdistelmässä on 5-15 painoprosenttia aluminiumhydroksikloridia, 2-10 painoprosenttia sitruunahappo- ja/tai asetyylisitruunahappotrietyyliesteriä sekä 0,1-3 painoprosenttia seosta, jossa on 2- ja 3-tert-butyli-4-hydroksianisolia ja 2,6-ditert-butyli-4-metyylifenolia, laskettuna valmisteiden kokonaismäärästä.

73883

PATENTKRAV

1. Bruket av en ämneskombination, som innehåller 1-20 viktprocent aluminiumhydroxklorid, 0,5-20 viktprocent citronsyra- och/eller acetylcitronsyratrietylester samt 0.01-5 viktprocent av en blandning, som innehåller 2- och 3-tert-butyl-4-hydroxanisol och 2,6-ditert-butyl-4-metylfenol i förhållandet 1:9-9:1, räknat per den totala mängden av den produkt som innehåller ämneskombinationen, i kosmetiska preparat för avlägsning av kroppslukt.

2. Bruket av en ämneskombination enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det i ämneskombinationen ingår 5-15 viktprocent aluminiumhydroxklorid, 2-10 viktprocent citronsyra- och/eller acetylcitronsyratrietylester samt 0.1-3 viktprocent av en blandning, som innehåller 2- och 3-tert-butyl-4-hydroxanisol och 2,6-ditert-butyl-4-metylfenol, räknat per den totala mängden av produkten.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 456 639 (A 61 K 7/32).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 461 991 (A 61 K 7/32).