

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102264340 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 30

(21) 申请号 200980152631. 2	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2009. 10. 05	<i>A61K 8/11</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据	<i>A61K 8/28</i> (2006. 01)
08167668. 6 2008. 10. 27 EP	<i>A61K 8/37</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日	<i>A61K 8/86</i> (2006. 01)
2011. 06. 27	<i>A61Q 15/00</i> (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据	
PCT/EP2009/062901 2009. 10. 05	
(87) PCT申请的公布数据	
W02010/049236 EN 2010. 05. 06	
(71) 申请人 荷兰联合利华有限公司	
地址 荷兰鹿特丹	
(72) 发明人 M. P. 克罗珀 K. R. 弗兰克林	
L. J. 罗伯茨	
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司	
72001	
代理人 范赤 李连涛	

权利要求书 1 页 说明书 21 页

(54) 发明名称
止汗剂组合物

(57) 摘要

公开了止汗剂组合物。香料从具有由交联明胶制造的外壳的胶囊中迅速浸提进入挥发性硅油中。令人遗憾地,这种油对于无水止汗剂组合物而言更加有利。通过用作载体油、酯油或醚油,即使在有大量挥发性硅油存在下也可以极大地改善浸提的速率和程度或几乎使浸提停止。因此,通过使用酯或醚油作为其中悬浮止汗剂的全部或部分载液,改善了在施用于皮肤之后,止汗剂组合物长时间产生可检测香味的能力。

1. 一种无水止汗剂组合物,其包含
颗粒状止汗剂活性物,
芳香剂的水不溶性干燥颗粒状摩擦-敏感胶囊,和
所述颗粒状止汗剂活性物和芳香剂胶囊的液体载体,所述液体载体包括至少一种水不混溶油,
其中所述水不混溶油包括水不混溶醚油和 / 或水不混溶酯油或其共混物。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述水不混溶性油包括至少 20 wt% 的芳族酯。
3. 根据权利要求 2 的组合物,其中所述芳族酯包括苯甲酸烷基酯。
4. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述水不混溶性油包括至少 20 wt% 的聚环氧丙烷的 C3 至 C6 烷基醚衍生物。
5. 根据任一项在前权利要求的组合物,其中所述水不混溶性油包括 1 至 80 wt% 的挥发性硅油。
6. 根据权利要求 5 的组合物,其中所述挥发性硅油的比例为所述水不混溶性油的 30 至 70 wt%。
7. 根据权利要求 5 或 6 的组合物,其中所述水不混溶性油包括至多 5 wt% 的甘油三酯油。
8. 根据任一项在前权利要求的组合物,其中所述水不混溶性油包括至多 5 wt% 的非包封香料油或香料油混合物。
9. 根据任一项在前权利要求的组合物,其中所述水不混溶性油被固化。
10. 根据任一项在前权利要求的组合物,其包括 10 至 26 wt% 的所述止汗剂活性物,0.1 至 5 wt% 的所述芳香剂的水不溶性摩擦-敏感胶囊,30 至 60 wt% 的所述水不混溶性油,和 4 至 25 wt% 的固化剂。
11. 根据权利要求 1 至 8 任一项的组合物,其中所述水不混溶性油被稠化到至少 1000 mPa. s 的粘度。
12. 根据权利要求 11 的组合物,其包括 10 至 26 wt% 的所述止汗剂,0.1 至 5 wt% 的所述水不溶性摩擦-敏感包封香料,40 至 70 wt% 的所述水不混溶性油和 2 至 15 wt% 的所述增稠剂。
13. 根据权利要求 1 至 8 任一项的组合物,进一步包括推进剂。
14. 根据权利要求 13 的组合物,其包括基础组合物,所述基础组合物包括所述止汗剂活性物、所述包封香料和所述水不混溶性油,所述基础组合物与推进剂的重量比为 1:1 至 1:15。
15. 根据任一项在前权利要求的组合物,其中所述芳香剂的胶囊包括交联明胶外壳。
16. 根据任一项在前权利要求的组合物,其中所述香料胶囊内的香料包括里哪醇或 / 和柠檬烯。
17. 根据任一项在前权利要求的组合物,其不含乙醇。
18. 根据任一项在前权利要求的组合物,其进一步含有水敏包封香料。

止汗剂组合物

[0001] 技术领域

本发明涉及止汗剂组合物和更具体地涉及递送延迟释放香料的无水止汗剂组合物。

[0002] 背景技术

包括包封香料的止汗剂组合物在本领域中是已知的。这些组合物中的大多数包括湿气敏感包封,例如基于阿拉伯树胶或金合欢树胶、淀粉或某些改性淀粉的那些,而不是本发明中使用的水不溶性剪切敏感包封。

[0003] W02006/056096 (Givaudan SA) 公开了剪切敏感包封,主要关注其在织物调理剂组合物中的用途。在织物调理剂实施例中,作为实施例 9 还公开了无水止汗剂组合物,其包括含有 20% 香料的胶囊。该现有技术没有涉及包括具有更高包封香料水平和更低包封外壳水平的胶囊的止汗剂组合物。

[0004] 已经建议用于包封香料的一种材料是水不溶性的和剪切敏感的,其也可以被称作摩擦敏感的或压力敏感的。包封受到可能十分有力的摩擦或研磨而释放香料。这种包封材料先前已经被考虑主要用于水性的和通过引入漂洗水中而稀释的家庭护理组合物和特别是织物软化剂组合物,由此利用由这种材料制造的包封外壳在水性条件中的强度优点。

[0005] 在导致本发明的研究过程中,已经发现可以将香料的粉状剪切敏感包封引入无水止汗剂组合物中,在止汗剂组合物中疏水载液,在此也可以称作水不混溶液体,并且通常称为油,悬浮任选通过胶凝剂或增稠剂胶凝化或稠化的颗粒状止汗剂活性材料。但是,同样已经发现因为这种包封的有机包封材料本身是水不溶性的,并且其中悬浮香料胶囊的载液是水不混溶的,所以两种材料十分相容,以至于在由消费者使用之前存储组合物期间存在香料从胶囊中浸提出来的显著风险。

[0006] 由于一些原因,过早的浸提可能是严重的问题。第一,存储期间香料从胶囊损失意味着将有本身更少的保留香料用于通过摩擦接触在所需时间释放。因此,随着时间延长,通过引入包封香料所带来的延迟释放益处被削弱。止汗剂产品通常在长时间内使用,即存储,时间以周或月计,而非以天计,并且理想的是产品在其使用期内显示相似的芳香强度。此外,止汗剂产品可能在数周或甚至数月之后被消费者购买,并且还可能在被消费者购买很长时间之后才开始被使用。第二,单独的芳香剂组分可能在存储期间以不同的速率浸出包封,由此导致可检测的气味随时间而改变。显然,对于一种香料而言,理想的是用户在正常使用期内闻到相同的香味。第三,包封香料可以有利地与非包封香料一起使用,以便将最初施用止汗剂时香味的瞬间散出与随后香料的延迟触发释放结合起来。当存储期间香料已经过早地从包封释放时,其不仅改变香料之间的平衡,而且还可能改变非包封香料的实际特性。

[0007] 发明内容

本发明的目的是在将包封香料引入包括水不混溶油的无水止汗剂组合物中时,改善存储期间香料从水不溶性摩擦-敏感的包封香料中的损失。

[0008] 根据本发明的第一个方面,提供一种无水止汗剂组合物,其包括颗粒状止汗剂活性物,

芳香剂的水不溶性干燥颗粒状摩擦 - 敏感胶囊, 和颗粒状止汗剂活性物和芳香剂胶囊的液体载体, 所述液体载体包括至少一种水不混溶油,

其中水不混溶油包括水不混溶醚油和 / 或水不混溶酯油或其共混物。

[0009] 通过选择这种水不混溶油作为芳香剂香料的摩擦 - 敏感胶囊的载体油, 可以显著降低香料组分浸提进入油中的速率和程度, 在此芳香剂香料也称为芳香剂。

[0010] 通过使用这种芳香剂的水不溶性干燥颗粒状胶囊, 可以在皮肤上沉积芳香剂颗粒的剪切敏感胶囊的残留组分, 所述芳香剂颗粒的剪切敏感胶囊可以在出汗或不出汗时或者不管是否已经出汗时, 由于日常生活中的引起服装经过皮肤表面的正常臂部动作而破裂, 或者由于一部分身体周围的皮肤相对于另一部分移动, 例如腋下中的移动而破裂。这种干燥颗粒在皮肤表面上由于服装或皮肤对皮肤的相对运动发生破裂的敏感度的优点相应地得到利用。这一点能够改善恶臭掩盖和增强香味的长期感觉。

[0011] 虽然具有超出在此确定的优选范围的特征的一些胶囊可能提供如在此预期的一定残留香料释放活性, 但是选择满足那些范围的胶囊可将制备无水止汗剂组合物条件下的制造能力与可释放香料在腋下的更大可利用性结合。

[0012] 根据本发明的第二个方面, 提供根据第一个方面的组合物的用途, 其同时通过局部施用根据第一个方面的组合物而防止或减少局部出汗, 并且可以延长芳香剂的感觉, 即使当不出汗或者不管是否已经出汗时。

[0013] 通过使用本发明的组合物, 即使是在不出汗的情况下, 芳香剂也可以长时间释放, 对于一些在前公开的含芳香剂材料, 出汗可以起释放芳香剂的触发作用。

[0014] 本发明涉及无水组合物中水不混溶性油连同剪切敏感香料胶囊的选择。这种组合物可以由施涂器, 有时也称为分配器施用, 所述施涂器为接触式施涂器或非接触式施涂器。另外, 如果为条状, 该组合物可以类似于皂条被施用, 或者如果为存储在瓶中的乳剂或液体形式, 该组合物使用手指或专用施涂器, 例如刷子来施用, 或者吸收进入织造或非织造施涂器片或吸收在其上面来施用。

[0015] 组合物薄膜由接触式施涂器通过由邻近的施涂器直接输送到皮肤上来分配, 而非接触式施涂器以离开皮肤显著的距离, 例如 10 至 20 cm 设置, 对着皮肤喷射组合物。

[0016] 在此就和微胶囊同义的香料胶囊而论, 术语“剪切敏感”或“摩擦敏感”或“压力敏感”表示上臂摩擦通过邻近的胸壁或者通过上臂撞击邻近的胸壁, 使得皮肤接触皮肤或者皮肤接触手臂和 / 或胸部上的衣服, 胶囊能够释放其芳香剂内含物。

[0017] 用于形成剪切敏感胶囊的外壳的包封材料在此为水不溶性的。这一点意味着芳香剂胶囊并不仅仅由于水的存在而破裂, 也即它们不是水敏性的。水 - 或湿气敏感芳香剂胶囊先前已经用于腋下产品, 当腋下由于出汗而变得潮湿时芳香剂开始释放。本发明不需要为了从胶囊释放芳香剂而使腋下变得潮湿。这一点在止汗剂组合物中是特别有用的, 因为这种组合物设计用来避免腋下产生汗水。

[0018] 用于形成剪切敏感胶囊的外壳的包封材料在此特别适宜地为一种交联的明胶。适用于形成剪切敏感胶囊的包封方法经常被称为络合物凝聚, 其已经例如在 USP6045835 中被描述, 在此引入其方法说明。在这种方法中, 阳离子聚合物, 通常为明胶或密切相关的阳离子聚合物的水溶液在高温下形成, 所述高温足以溶解明胶, 通常为至少 40°C, 和在许多情

况下其不必超过 70°C。40 至 60°C 非常适宜。明胶溶解之前或之后,通过引入芳香剂油形成水包油型乳液。引入聚阴离子或类似的带负电聚合物,特别包括阿拉伯树胶或羧甲基纤维素,并稀释该组合物直到获得低于 pH5 和特别是 pH4 至 pH4.5 的 pH,于是围绕分散的芳香剂油液滴形成络合物凝聚层。所得外壳随后用短链脂族二醛交联,所述短链脂族二醛例如是 C₄ 至 C₆ 二醛,特别包括戊二醛。交联步骤通常在低于环境的温度,例如 5 至 15°C,和特别是大约 10°C 下进行。

[0019] 适用于形成包封芳香剂的第二种包封方法包括上述方法的变形,如 W02006/056096 中考虑的。在这种变形中,包括空白水凝胶外壳的微胶囊首先以干燥状态形成,并与通常用稀释油稀释的香料化合物的水或水 / 醇混合物接触。香料化合物借助于水扩散迁移穿过水凝胶外壳并容纳在其内部。所得含香料微胶囊然后干燥为粉末,从实际目的出发,其是无水的。虽然按照生产者的意思选择香料油对稀释油的比率,并且可以在宽范围内变化,但是经常选择香料:稀释剂油的比率为 1:2 至 1:1,特别是 3:4 至 1:1。

[0020] 在此概括的方法非常适合于制造具有 30 至 100 μm,特别是至多 75 μm 和特别是 40 至 60 μm 的体积平均粒度的胶囊。

[0021] 外壳材料对内核芳香油的比例取决于生产者的意思,并且可以通过适当改变乳液中各成分的比例来获得。理想的是壳材料构成胶囊的 10 至 80 wt%,特别是胶囊的 10 至 40 wt% 和特别是胶囊的 12 至 25 wt%。通过改变外壳和内核的比例,可以改变外壳的机械强度(对于相同体积平均粒度的胶囊而言)。因此,可以选择具有所需特征组合的胶囊。

[0022] 在本发明的一些优选实施方案中,香料油构成包封的 70 至 85 wt%,并且在这种实施方案中,余量由外壳提供。

[0023] 在其它优选实施方案中,香料油与油稀释剂一起存在,例如提供外壳内容纳的油混合物的 25 至 75 wt%,特别是 40 至 60 wt%。理想地,在这种实施方案中,外壳构成包封的 12 至 25 wt%。在某些这种优选实施方案中,香料构成包封的 35 至 50 wt%,并由 35 至 50 wt% 的稀释油补充。如果需要,在其它实施方案中,组合物包含含有稀释油的一些包封和不含稀释油的另一些包封,取决于生产者的意思,两类包封的重量比被选择为 25:1 至 1:25。

[0024] 优选的是本发明胶囊的体积平均粒径为至少 40 μm,并且在许多理想的实施方案中直径为至多 60 μm。在此,除非另有说明,胶囊的粒径(D[4,3])是使用 2100 rpm 的分散模块混合器速率,将胶囊分散在环五硅氧烷(DC245)中,使用 Malvern Mastersizer 测量的。假定为球形颗粒形状并在普通计算灵敏度下使用通用模型进行计算。

[0025] 本发明中的胶囊理想地具有 0.25 至 10 μm 的平均外壳厚度,和 1:7 至 1:100 的平均外壳厚度对平均粒径比率。在一些优选实施方案中,至少 95 体积%的胶囊具有至多 2.5 μm 的外壳厚度,通常在相同的或其它优选实施方案中,至少 95 体积%的胶囊具有至少 0.25 μm 的外壳厚度,这种厚度在此理想地如在此描述的进行测量。在一些特别优选的胶囊中,它们的平均外壳厚度为 0.4 至 1.5 μm,和 / 或平均胶囊直径对平均厚度的比率为至少 10:1 和经常为至少 30:1 或 40:1,至 80:1。

[0026] 假定为球形颗粒形状并在普通计算灵敏度下,适当地使用通用模型进行计算。可以通过固化胶囊在半透明油中的分散体,切割固体物质薄片并使用扫描电子显微镜获得切穿的单个胶囊的图像,由此显示其环形外壳的内部和外部轮廓,并由此显示其厚度,来测量外壳厚度。

[0027] 理想的是胶囊显示 0.5 MPa 至 50 MPa 的 Hysitron 硬度,并且优选的胶囊显示 5 至 25 MPa 的这种硬度。同样理想的是胶囊具有 20 至 30 MPa 的“表观降低弹性模量 (Apparent Reduced Elastic Modulus)”。这种参数的测量在下文中对于示例的包封来描述。

[0028] 剪切敏感包封或包封混合物可以以按照制造商的意思的量用于止汗剂组合物。通常,该量为组合物的至少 0.05 wt%,在许多情况下为组合物的至少 0.1 wt% 和经常为组合物的至少 0.3 wt%。通常,该量为组合物的至多 5 wt%,理想地为至多 4 wt% 和在许多情况下为至多 3 wt%。适宜范围为组合物的 0.5 至 2.5 wt%。相应地,引入推进剂之前的基础组合物含有成比例地更高的包封比例。

[0029] 可以常规方式选择可在此使用的芳香油,以获得所需美学效果,并且通常包括至少 5 个组分,并且经常至少 20 个组分的共混物。该组分可以是合成或天然提取物,并且在天然油或模拟天然油被制造的油类情况下,该组分经常是单独芳香剂化合物的混合物。芳香剂油可以特别包括在 1978 年由 F A Fazzalari 编辑和 American Society for Testing and Materials(美国测试和材料协会)出版的 Compilation of Odor and Taste Threshold Values Data (气味和味道阈值数据汇编)中编号为气味 (2) 的任何化合物或任何两种或多种这种化合物的混合物。

[0030] 经常但不是排他地,作为共混物中的芳香剂组分或成分的芳香剂化合物具有至少 0.5 的 ClogP (辛醇 / 水分配系数),许多具有至少 1 的 ClogP。可在此使用的许多芳香剂组分可以包括具有可被人类辨别的气味的有机化合物,其选自醛、酮、醇、酯、萜烯、腈和吡嗪化学品类别。利用香料商的技术和专业知道,可以将各类别内或多于一个类别的化合物的混合物共混在一起,以获得所需的香料效果。众所周知,在相同的类别内,具有经常至多约 200 的较低分子量的那些化合物倾向于具有较低的沸点并且被分类为“顶香”,而具有较高分子量的那些倾向于具有较高沸点并且被分类为中香或底香。但是该差别在某种程度上是随意的简化,因为香料油形成连续体系,其特征在任意边界,例如 250°C 或 275°C 的沸点的两侧附近并不显著不同。在此,芳香剂可以包括在低于 250°C 下沸腾的油的任何共混物(例如在 1 至 99% 或 4 至 96%,10 至 90% 或 25 至 60% 范围内),余量由沸点超过 250°C 的化合物提供。香料制造商知道,较低沸点化合物倾向于在暴露之后更快地蒸发,而较高沸点化合物倾向于更慢地蒸发,使得通过选择较快和较慢化合物的比例,可以获得所需的审美效果,较快化合物提供瞬间“命中 (hit)”,而较慢化合物提供持久的冲击。同样应承认,例如高冲击的术语也已经用来描述低沸点芳香剂化合物。化合物的性能保持相同,不管它们是否被称作高冲击或顶香成分。

[0031] 芳香剂化合物的另一个特征是其气味检测阈值 (ODT)。一些芳香剂油比其它更容易被人类鼻子检测,但是这是非常主观的测量,显著地根据进行测试的方式、优势条件和调查对象的构成,例如年龄、性别和种族而改变。作为一种区分化合物的审美特征和使香料商能够选择较容易检测的成分的定性手段,ODT 代表一种有用的指导,但是在定量上更加无把握。

[0032] 这种芳香剂原料的一些具有低于或等于 250°C 的沸点,包括通常已知具有低气味检测阈值的一些。所述芳香剂原料列表内的其它物质具有高于 250°C 的沸点,其中一些通常也已知具有低气味检测阈值。

[0033] 可选地或另外地,引入胶囊的香料可以包括芳香剂香油精的一种,或其各自和 /

或与合成类似物和 / 或一种或多种单独的可从花、叶、种子,果实或其它植物材料提取的芳香剂化合物混合的混合物。在此考虑的油包括选自以下的油:

香柠檬 (Bergamot)、北非雪松 (cedar atlas)、雪松木、丁香、天竺葵、愈创木 (guaiacwood)、茉莉、熏衣草、柠檬香草、铃兰 (lily of the valley)、白柠檬 (lime)、橙花油 (neroli)、麝香、橙花、广藿香、桃花、petotgrain、甘椒、玫瑰、迷迭香和百里香。

[0034] 如果需要,组合物可以包括一种或多种提供除迷人气味以外的附加功能的芳香剂成分。这种附加功能可以包括除臭。各种香油精和芳香剂成分,例如通过 US 4278658 中所述除臭剂值测试的那些,提供除臭和恶臭掩盖。

[0035] 多年来,止汗剂组合物从组合物中释放止汗剂活性物,所述组合物还包括挥发性硅油,这种油具有优异的感官效果。但是,本发明人已经发现这种油促进了芳香剂油从水不溶性剪切敏感胶囊中的浸提。因此,在包括挥发性硅油的本发明组合物中,特别重要的是其中存在胶囊(和止汗剂活性物)的液体载体包括水不混溶性酯油和 / 或水不混溶性醚油或其共混物。

[0036] 在此,液体载体和其中包括的水不混溶性油被理解为排除任何香料油。

[0037] 液体载体通常只包括水不混溶性油。

[0038] 液体载体和水不混溶性油在 20°C 下通常为液体。“水不混溶性”应理解为表示在没有任何乳化物质存在下,当在 20°C 下和水混合时,与水发生分离。

[0039] 水不混溶性油优选为多于一种油的共混物。例如,水不混溶性油优选包括挥发性硅氧烷以及水不混溶性酯油和 / 或水不混溶性醚油或其共混物。

[0040] 酯油可以是脂族的或芳族的。合适的脂族酯油包括至少一个含有 10 至 26 个碳原子的残基和至少 3 个碳原子,至多 26 个碳原子的第二残基。酯可以为单或二酯,在后者情况下,衍生自 C3 至 C8 二醇或二羧酸。这种油的实例包括肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯和肉豆蔻酸肉豆蔻酯。

[0041] 特别理想的是使用芳族酯,特别包括苯甲酸酯。优选的苯甲酸酯满足式 Ph-CO-O-R , 其中 R 为:

含有至少 8 个碳,特别是 10 至 20 个碳,例如 12 至 15 个碳的脂族基,包括其混合物,或式 -A-Y-Ph 的芳族基,其中 A 表示含有 1 至 4 个碳的线性或支化亚烷基,Y 表示任选的氧原子或羧基。特别优选,芳族酯包括苯甲酸 C_{12-15} 烷基酯。

[0042] 醚油优选包括聚丙二醇 (PPG) 的短链烷基醚,烷基包括 C2 至 C6,特别是 C4, PPG 部分包括 10 至 20 个和特别是 14 至 18 个丙二醇单元。特别优选的醚油具有 INCI 名称 PPG14-丁基醚。

[0043] 在此选择的酯和醚油具有超过 100°C 的沸点。这一点使它们能够与用于固化载体油的所有蜡体系一起使用,所述载体通常在不高于 95°C,和通常 65 至 85°C 下熔融。对于使用小分子凝胶剂产生的条状物 (stick), 优选的是选择具有超过 150°C 沸点的油,因此它们也自然地适合与蜡体系同时使用。

[0044] 载体油不必完全由酯或醚油或酯油和醚油的混合物组成。酯和醚油可以以 1:0 至 0:1, 和在一些实施方案中 10:1 至 1:10 的彼此重量比存在于组合物中。实际上,虽然这种油具有许多其它有利的性能,例如降低止汗剂配制料在施用到皮肤上之后可见的程度,但是与主要比例的这类醚和酯油相比,其中油共混物仅含有少量此类醚和酯油的组合物倾向

于显示许多消费者更喜欢的感觉特性。在实践中,理想的是酯和醚油占油共混物的大于 5 wt%,特别是大于 10 wt% 和特别是占油共混物的大于 15 wt%。两种油的总重量优选低于油共混物重量的 60%,特别是低于 50% 和特别是低于 40%。

[0045] 虽然现已发现在单独的挥发性硅油中香料油浸提较快并且程度较大,但是现已发现当酯油和 / 或醚油存在于油共混物中时,浸提的速率和程度的降低接近或甚至超过由单独的醚 / 酯油所能获得的。因此,高度理想的是本发明无水止汗剂组合物中使用的油共混物包括一部分挥发性硅油,例如对酯和醚油总重量的重量比为 6.5 : 1 至 1 : 6.5,并且在许多实施方案中为 6 : 1 至 1 : 1,这不仅考虑由于包括酯和醚油引起的香料浸提的有利降低,而且考虑由于引入显著部分的挥发性硅油获得的有利的感官效果。在许多理想的实施方案中,挥发性硅油在油共混物中的重量比例为大于 5%,特别是大于 10% 和特别是大于 20%。通常,该重量比例低于 87.5% w/w,在许多情况下,低于 80% w/w 和有时低于 65% w/w。

[0046] 在此,挥发性硅油为在 25°C 下具有至少 1 Pa,和通常为 1 或 10 Pa 至 2 kPa 的可测量蒸气压的液体聚有机 - 硅氧烷。挥发性聚有机硅氧烷可以是线性或环状的或其混合物。优选的环状硅氧烷,此外经常称为环甲基硅氧烷,包括聚二甲基硅氧烷和特别是含有 3 至 9 个硅原子,优选至少 4 个和特别是至少 5 个硅原子的那些。优选的环甲基硅氧烷含有不超过 7 个硅原子和非常优选至多 6 个硅原子。挥发性硅油在此理想地含有基于重量平均值 4.5 至 5.9 个硅氧烷原子,和特别是至少 4.9 个硅氧烷原子。

[0047] 优选的线性聚有机硅氧烷包括含有 3 至 9 个硅原子的聚二甲基硅氧烷。挥发性硅氧烷通常自身显示低于 10^{-5} m²/秒 (10 厘沓),和特别是超过 10^{-7} m²/秒 (0.1 厘沓) 的粘度,线性硅氧烷通常显示低于 5×10^{-6} m²/秒 (5 厘沓) 的粘度。挥发性硅氧烷也可以包括例如由一个或多个侧挂 -O-Si(CH₃)₃ 基团取代的上述线性或环状硅氧烷的线性或环状硅氧烷,所得化合物理想地含有不超过 7 个硅原子。市售硅油的实例包括购自 Dow Corning Corporation 的等级牌号 344、345、244、245 和 246 的油;购自 Union Carbide Corporation 的 Silicone 7207 和 Silicone 7158;和购自 General Electric 的 SF1202。

[0048] 载体油共混物可以进一步包括一种或多种其它水不混溶性油,其具有低于 20°C 的熔点和高于 100°C 以及优选高于 150°C 的沸点,包括烃油,优选包括非挥发性烃油、非挥发性硅油和脂族一元醇。可以理想地包括这种非挥发性水不混溶性油,有时称为润肤剂油,以改变包含其的组合物的感官特性,例如软化皮肤或帮助遮盖皮肤上沉积的颗粒材料的可视性。但是,理想的是限制这种非挥发性油的比例为低于油共混物的 30 wt%,并且在本发明的许多组合物中,这种油的总比例为 5 至 20 wt%。

[0049] 合适的非挥发性烃油的实例包括聚异丁烯和氢化聚癸烯。合适的非挥发性硅油的实例包括二甲聚硅氧烷和线性烷基芳基硅氧烷。二甲聚硅氧烷通常具有中间链长,例如 20 至 100 个硅原子。烷基芳基硅氧烷特别是含有 2 至 4 个硅原子和每个硅原子有至少一个苯基取代基或至少一个二亚苯基的那些。脂族醇理想地为含有 12 至 40 个碳原子,和经常 14 至 30 个碳原子的支链一元醇,例如异十八烷醇。

[0050] 可以构成本发明组合物中考虑的一部分酯油的另一类酯油包括天然植物油,通常含有不饱和 C18 脂族羧酸的甘油酯和特别是甘油三酯,所述不饱和 C18 脂族羧酸例如是亚油酸、亚麻酸或蓖麻油酸,包括异构体,例如反亚油酸 (linolenelaidic acid)、反式 7-十八碳烯酸、十八碳四烯酸 (parinaric acid)、皮诺敛酸 (pinolenic acid)、十八碳三烯

酸、伞形花子油酸 (petroselenic acid)、哥伦比亚酸 (columbinic acid) 和十八碳四烯酸 (stearidonic acid)。这种有利的天然油的实例包括蓖麻油、胡荽籽油、风仙花 (impatiens balsimina) 籽油、parinarium laurinarium 仁脂、sabastiana brasilinensis 籽油、琉璃苣籽油、月见草油、耧斗菜 (aquilegia vulgaris) 油、葵花油和红花油。这种油可以理想地构成油共混物的 1 至 10 wt%。

[0051] 本发明的组合物还包括止汗剂活性物。止汗剂活性物优选以组合物重量的 0.5 至 50%，特别是 5 至 30% 和特别是 10% 至 26% 的量引入。经常认为在条状物组合物中引入至多 5% 的止汗剂活性物的主要好处在减少体味方面得到证明，随着止汗剂活性物比例升高，组合物控制出汗的效果增强。

[0052] 在此使用的止汗剂活性物经常选自收敛性活性物盐，特别包括铝、锆和混合铝 / 锆盐，包括无机盐、具有有机阴离子的盐和络合物。优选的收敛性盐包括铝、锆和铝 / 锆的卤化物和卤代氢氧化物 (halohydrate) 盐，例如氯代氢氧化物 (chlorohydrates)。

[0053] 卤代氢氧化铝通常由通式 $Al_2(OH)_xQ_y \cdot wH_2O$ 定义，其中 Q 表示氯、溴或碘，x 为 2 至 5 的变量， $x + y = 6$ ，而 wH_2O 表示水合可变量。特别有效的卤代氢氧化铝盐被称为活化氯代氢氧化铝，在 EP-A-6739 (Unilever NV 等) 中有描述，在此将该说明书的内容引入作为参考。这种活化氯代氢氧化铝由这样一种方法制备，其中当形成聚合铝物质时，溶液中的铝化合物的重量浓度控制在规定的限度内，同时溶液的温度控制在规定的高温范围内，并且如所述 EP-A-6739 中描述的严格控制干燥条件。一些活化盐在水存在下不保留其增强的活性，但是在基本无水配制料，即不含明显水相的配制料中是有用的。

[0054] 锆活性物通常可以由实验通式 $ZrO(OH)_{2n-nz}B_z \cdot wH_2O$ 表示，其中 z 为 0.9 至 2.0 的变量，使得值 $2n-nz$ 为零或正值，n 为 B 的化合价，B 选自氯根、其它卤根、氨基磺酸根、硫酸根和其混合物。至可变程度的可能的水合由 wH_2O 表示。优选的是 B 表示氯根，变量 z 为 1.5 至 1.87。在实践中，这种锆盐通常不单独使用，而是作为混合的铝和锆基止汗剂的一个组分使用。

[0055] 上述铝和锆盐可以具有各种量的配位和 / 或结合水，和 / 或可以以聚合物、混合物或络合物的形式存在。特别地，锆羟基盐经常表示一类具有各种羟基量的盐。氯代氢氧化锆铝可以是特别优选的。

[0056] 可以使用基于上述收敛性铝和 / 或锆盐的止汗剂络合物。该络合物经常使用具有羧酸盐基的化合物，并且有利地其为氨基酸。合适的氨基酸的实例包括 d1- 色氨酸、d1-β- 苯基丙氨酸、d1- 缬氨酸、d1- 蛋氨酸和 β- 丙氨酸，和优选具有式 $CH_2(NH_2)COOH$ 的甘氨酸。

[0057] 高度理想的是使用卤代氢氧化铝和氯代氢氧化锆的组合与例如甘氨酸的氨基酸一起的络合物，如 US-A-3792068 (Luedders 等人) 中公开的。那些 Al/Zr 络合物的一些在文献中通常被称为 ZAG。ZAG 活性物通常含有铝、锆和氯根以及可变量的甘氨酸，Al/Zr 比率为 2 至 10，特别是 2 至 6，Al/Cl 比率为 2.1 至 0.9。这种优选的活性物类型可以购自 B K Giuliani、Summit 和 Reheis，但是具有不同的粒度分布。

[0058] 在此使用的许多含铝和 / 或锆收敛性止汗剂盐具有 1.3 : 1 至 1.5 : 1 的金属 : 氯根摩尔比。其它具有更低的金属 : 氯根摩尔比，例如为 1 : 1 至 1.25 : 1，当施用至皮肤时倾向于产生更低的 pH 和因此倾向于更加刺激。

[0059] 悬浮组合物中固体止汗剂盐的比例通常包括同样可以存在于固体活性物中的任何水合水和任何络合剂的重量。

[0060] 本发明中使用的许多颗粒状止汗剂具有至少 1.49 和不高于 1.57 的折射率 (RI)。不含锆的活性物倾向于具有 1.49 至 1.54 的 RI, 取决于其化学式和至少部分取决于其残余水含量。同样, 含有锆的活性物倾向于具有 1.52 至 1.57 的 RI。

[0061] 止汗剂活性物材料的选择理想地考虑分配其的施涂器类型。因此, 在许多其中组合物由接触施涂器分配, 例如使用条状物、乳剂 (柔软固体) 或滚抹 (roll-on) 分配器的特别优选的实施方案中止汗剂活性物包括铝-锆活性物, 例如 AZAG。但是, 在其它其中组合物以喷涂形式分配, 例如使用气溶胶分配器的高度优选实施方案中, 止汗剂活性物高度理想地为氯代氢氧化铝 (ACH) 或活化的氯代氢氧化铝 (AACH)。

[0062] 在此使用的止汗剂活性物包括小颗粒, 其平均粒度和分布通常根据分配组合物的施涂器的特性来选择。

[0063] 对于引入本发明的组合物, 理想地是至少 90 wt%, 优选至少 95 wt% 和特别是至少 99 wt% 的颗粒具有 0.1 μm 到至多 100 μm 的直径。为引入接触施涂器, 例如条状物、柔软固体或滚抹分配器, 止汗剂颗粒通常具有至少 1 μm 和特别是低于 20 μm 的平均粒径。在一些高度理想的接触组合物中, 颗粒基于重量具有至少 2 μm 和特别是低于 10 μm , 例如 3 至 8 μm 的平均粒度。

[0064] 为引入非接触施涂器和特别是其中组合物借助于可能由机械或机电推进装置强化的气体推进剂从分配器中排出的气溶胶, 特别理想的是低于 5 wt%, 特别是低于 1 wt% 和有利地没有颗粒具有低于 10 μm 的直径。优选为容纳在气溶胶组合物中, 颗粒具有低于 75 μm 的直径。在许多优选的气溶胶组合物中, 止汗剂具有 15 至 25 μm 的平均 (D_{50}) 粒径。止汗剂活性物或活性物混合物的粒度可以使用 Malvern Mastersizer 测量, 类似于上述芳香剂微胶囊尺寸的测量。

[0065] 一种试图减少可见白度的方法使用不含或基本不含中空颗粒的止汗剂活性材料。在这里, 基本不含表示中空球含量低于 10 wt%, 和优选低于 5 wt%。一些干燥技术, 例如喷雾干燥, 可以产生含有大于这种中空球比例的材料, 该比例可以通过例如用球磨或摇摆磨 (swing milling) 研磨颗粒材料来降低。

[0066] 如果需要, 本发明组合物可以包括一种或多种增稠剂或胶凝剂 (有时称为结构化或固化剂), 以增加其中悬浮颗粒材料的油共混物的粘度或使其固化, 以适宜于分别由滚抹分配器、柔软固体 (无水乳剂) 分配器或条状物分配器来施用。这种增稠剂或胶凝剂由本领域技术人员选择, 并且它们被引入足够多来获得最终滚抹、洗液或柔软固体组合物的所需粘度或硬度, 关于使用的实际量, 要考虑所选材料或材料组合的固有稠化或凝胶化能力及它们形成此类物理形式的能力。

[0067] 在可选的实施方案中, 为由增压的气溶胶分配器施用, 将视为基础组合物和理想地包括悬浮助剂的无水组合物与推进剂共混。

[0068] 为由滚抹施用, 将充足的增稠剂引入以将所得组合物的粘度提高至通常 1000 至 7000 mPa·s 和特别是 2500 至 5500 mPa·s。在此在装有搅拌器 TA 和 Hellipath, 在 25°C 以 20 rpm 旋转的 Brookfield RVT 粘度计中测量粘度。

[0069] 在此, 用于滚抹配制料的增稠剂可以选自可用于使颗粒悬浮在包括水不混溶性油

共混物的基础组合物中的悬浮剂,例如颗粒状二氧化硅,特别是煅制二氧化硅和颗粒状蒙脱土或膨润土,任选表面用疏水有机化合物处理。适合的实例可分别以商品名 Cab-O-sil 和 Bentone 获得。就柔软固体或 / 和条状物而言,其它增稠剂可以包括油溶性矿脂或蜡,例如在下文描述的蜡。蜡通常被认为在超过 40°C 和特别是 55 至 95°C 的温度下熔融。这种蜡可以包括酯蜡,包括 C12 至 C24 线性脂肪醇,经常经过加氢的从动物或植物中获得的蜡,硅氧烷弹性体和硅氧烷蜡。增稠剂体系可以包括颗粒状增稠剂的混合物,蜡的混合物或来自两者的材料的混合物。增稠剂或增稠剂混合物的比例经常选择为 1 : 30 至 1 : 12.5 份每重量份油共混物。也可以通过选择较粘稠的非挥发性二甲聚硅氧烷油或 / 和氢化聚癸烯作为载体油共混物的一部分,例如 10 至 20% w/w 来提高粘度。

[0070] 为以柔软固体的形式使用,引入充足的增稠剂以将所得组合物的粘度提高至 0.003 至 0.5 牛顿 /mm²,和通常 0.003 或 0.01 到至多 0.1 牛顿 /mm² 的硬度。可以使用 Stable Micro Systems TA.XT2i 结构分析仪测量硬度。将直径 9.5mm 的金属球连接至其 5 kg 载荷单元的下部,并刚好在试样表面上方定位。在 Expert Exceed™ 软件的控制下,将球以 0.05 mm/s 的压入速率压入试样中达 7 mm 的距离,并以相同的速率将球从试样退回。以 25 Hz 的速率获得数据,包括时间 (s)、距离 (mm) 和力 (N)。使用下式计算 4.76 mm 压入程度下的硬度 H:

$$H = F/A$$

其中 H 以 N.mm⁻² 表达,F 为以 N 计的相同行程距离下的荷载,A 为以 mm² 计的凹陷的投影面积。

[0071] 在本发明的某些实施方案中,水不混溶性油被固化,产生在此称作“条状物组合物”的组合物。这种组合物优选包括在此描述的水不混溶性酯油和水不混溶性醚油两者,特别是当还存在挥发性硅油时。

[0072] 条状物组合物在此理想地具有如在常规针入度测试中测量的低于 30 mm,优选低于 20 mm 和特别理想的低于 15 mm 的硬度。许多具有 7.5 至 12.5 mm 的针入度。在此使用的常规针入度测试使用装有 Seta 蜡针 (重量 2.5 克) 的实验室装置 PNT 针入度仪,所述针在针尖处具有 9° 10' +/- 15' 的锥角。使用具有平坦上表面的组合物试样。针下降到组合物表面上,然后进行针入度硬度测量,使针与其支架一起在 50 克的针和支架的总重量下落下五秒,之后记录刺入深度。理想地,在每个试样上的六个点处进行测试并将结果平均。

[0073] 形成条状物组合物的胶凝剂在此通常选自两类的一种或多种,即成纤非聚合小分子凝胶剂 (即 SMGAs) 和蜡,任选 (如果需要) 通过引入颗粒状二氧化硅和 / 或油溶性聚合增稠剂来补充。上述蜡不仅为液体或乳剂组合物的增稠剂,而且适合于作为固体和柔软固体的胶凝剂。

[0074] 术语“蜡”通常适用于具有相似的物理性能的许多材料和混合物,即:

它们在 30°C 和优选同样在 40°C 下是固体;

它们在超过 40°C 和通常低于 95°C 以及优选在 55°C 至 90°C 的温度范围内熔融为可流动液体;

它们是水不溶性的并且在受热超过其熔点时保持水不混溶性。

[0075] 在此用作胶凝剂,或在其它实施方案中用作增稠剂的蜡经常选自烃、线性脂肪醇、硅氧烷聚合物、脂肪酸酯或含有此类化合物连同少量 (低于 50% w/w 和经常低于 20% w/w)

的其它化合物的混合物。天然蜡经常是包括显著比例脂肪酯的化合物的混合物。

[0076] 当蜡在加工期间从受热状态冷却时,蜡通常在水不混溶性液体中形成晶体,经常成针状或片状,这取决于特定的蜡。

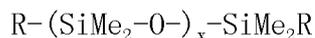
[0077] 烃蜡的实例包括石蜡、地蜡 (ozakerite)、微晶蜡和聚乙烯蜡,最后提到的理想地具有 300 至 600 和有利地 350 至 525 的平均分子量。

[0078] 线性脂肪醇通常含有 14 至 40 个和经常 16 至 24 个碳原子。在实践中,大多数含有偶数个碳原子,许多包括化合物的混合物,即使是名义上是单一化合物的那些,例如十八烷醇。其它醇包括山萮醇。

[0079] 酯蜡的实例包括 C_{16} - C_{22} 脂肪酸与甘油或乙二醇的酯,其可以从天然产物中分离,或者更方便地由相应的脂族醇和羧酸合成。

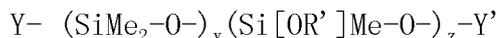
[0080] 天然蜡的实例包括动物来源的蜂蜡、羊毛蜡和鲸蜡 (spermece ti wax),和植物来源的氢化蓖麻蜡 (caster wax)、霍霍巴蜡、巴西棕榈蜡和小烛树蜡。植物蜡通常由含有不饱和和脂肪酸的甘油三酯的相应植物油加氢获得。矿物蜡可以从不同于石油的化石中提取。褐煤蜡是矿物蜡的一个实例,包括羧酸的非甘油酯、烃和其它成分。

[0081] 可在此使用的其它蜡包括硅氧烷聚合物蜡,包括满足以下经验式的蜡:



其中 x 为至少 10, 优选 10 至 50, R 表示含有至少 20 个碳, 优选 25 至 40 个碳和特别是具有至少 30 个碳的平均直链长度的烷基。

[0082] 其它硅氧烷蜡包括满足以下通式的二甲聚硅氧烷和烷氧基聚甲基硅氧烷的共聚物:



其中 Y 表示 $SiMe_2-O$, Y' 表示 $SiMe_2$, R' 表示至少 15 个碳, 优选 18 至 22 个碳的烷基, 例如硬脂基, y 和 z 都为整数, 全部优选为 10 至 50。

[0083] 一些优选的蜡组合包括十八烷醇与酯蜡, 例如氢化蓖麻蜡, 重量比通常为 10 : 1 至 3 : 1。

[0084] 可用于本发明中的蜡通常将为当以 5 至 15 wt% 的浓度溶解在水不混溶性油, 例如环甲基硅氧烷中 (通过加热和冷却) 时, 使水不混溶性油稠化的那些蜡。

[0085] 用于条状物或柔软固体的第二类增稠剂或胶凝剂包括成纤 SMGAs。这种胶凝剂在高温下溶于油的水不混溶性共混物中, 并且冷却沉淀析出形成通常为至多几分子宽的非常细的束的网络。这种增稠剂的一种特别有效的类型包括 N -酰基氨基酸酰胺, 特别是线性和支化 N -酰基谷氨酸二烷基酰胺, 例如特别是 N -月桂酰谷氨酸二正丁基酰胺和 N -乙基己酰谷氨酸二正丁基酰胺和特别是其混合物。这种酰氨基胶凝剂可以与 12-羟基硬脂酸 (如果需要) 一起用于本发明的无水组合物中。

[0086] 其它酰氨基 SMGAs 包括 12-羟基硬脂酸酰胺, 和如 WO 98/27954 中所述的二和三元羧酸的酰胺衍生物, 特别包括烷基 N, N' -二烷基琥珀酰胺。

[0087] 其它适合的含酰氨基 SMGAs 在 US6410003 中描述, 其它适合的 SMGAs 在 US7332153、US6410001、US6321841 和 US6248312 中公开。

[0088] 自然可以使用两种或多种胶凝剂的组合, 例如单独的蜡或蜡混合物, 或单独的 SMGAs 混合物, 或一种或多种蜡加上一种或多种 SMGA 的混合物, 例如在上文中描述的。

[0089] 胶凝剂经常以 1.5 至 30% 的浓度用于条状物或柔软固体组合物中,取决于一种或多种胶凝剂的特性、油共混物的构成和所需硬度程度。当 SMGA 用作主要的胶凝剂时,其浓度对于酰氨基胶凝剂或它们的混合物通常为 1.5 至 7.5% w/w,并且对于酯或甾醇胶凝剂通常为 5 至 15%。当蜡用作主要的胶凝剂时,其浓度通常选择为 10 至 30% w/w,特别是 12 至 24% w/w。在许多组合物中,这相当于油 ba 对载体油的重量比选择为 1:30 至 1:2。

[0090] 如果使用形成纤维网络的蜡,其量可以为组合物的 0.5 至 7 wt%。如果不形成这种网络的蜡,例如结晶为球状针或小片晶的蜡,其量将可以为组合物的 2% 或 3% 直至 10%、12% 或 15%。硅氧烷蜡是结晶为小片晶的蜡的一个实例。

[0091] 一些高度理想的组合物以组合的形式包括第一胶凝剂和第二胶凝剂。第二胶凝剂的总量可以为组合物的 0.5% 或 1% 直至 9%、10% 或 15%。

[0092] 通常,柔软固体组合物在此可以包括一种或多种用于制造上述稳固条状物的胶凝剂,但是使用较低浓度的相应胶凝剂。因此,这种胶凝剂的浓度经常选择为组合物的 0.5 至 15% w/w,在许多情况下为 1 至 10% w/w。

[0093] 但是,可能特别理想的是使用油溶性聚合物作为形成柔软固体的增稠剂,例如以占组合物 2 至 20% w/w 的量使用。同样,这种聚合物可以包括在条状物组合物中。

[0094] 已发现适合的一种油溶性聚合物为用含有至少 12 个碳原子的单羧酸酯化的多糖,并且优选糊精脂肪酸酯,例如糊精棕榈酸酯或糊精硬脂酸酯。商业产品以商标 Rheoparl 销售。

[0095] 第二种聚合物增稠剂包括聚酰胺,例如 US 5500209 或 US 6353076 中讨论的那些。

[0096] 第三种稠化包括以商品名 KRATON 销售的苯乙烯与乙烯丙烯和 / 或丁烯的嵌段共聚物,特别是苯乙烯 / 丁烯苯乙烯线性嵌段共聚物。相关类型的稠化聚合物包括 α -甲基苯乙烯和苯乙烯的聚合物,例如商品名为 KRISTALEX 的那些,例如 KRISTALEX F85,平均分子量为大约 1200。另一种稠化聚合物包括烷基取代的半乳甘露聚糖,可以商品名 N-HANCE AG 得到。

[0097] 另一类稠化聚合物为乙烯基吡咯烷酮与含有至少 25 个亚甲基单元的聚乙烯的共聚物,例如商品名为 Antaron WP-660 的三十烷基聚乙烯吡咯烷酮。

[0098] 这种稠化聚合物经常以选择为 1:30 至 1:5 的对油共混物的重量比使用,考虑所需柔软固体的硬度、所选聚合物增加粘度的固有能力和是否存在另外的增稠剂。

[0099] 非常适合于形成或有助于形成柔软固体组合物的另一种材料包括硅氧烷弹性体。这种材料通常通过乙烯基硅氧烷流体借助于氢硅氧烷或 MQ 氢化物流体的硅氢化作用形成。通常,对于无水组合物,弹性体是非乳化性的,特别是二甲聚硅氧烷 / 乙烯基二甲聚硅氧烷交联聚合物。这种材料能够吸收显著比例的疏水油,包括环甲基硅氧烷,并且通常以浓度通常为大约 10 至 20 wt% 的活性材料在环甲基硅氧烷流体或非挥发性油中的分散体的形式提供。这种弹性体理想地以组合物的 1 至 10 wt% 的浓度存在。

[0100] 非常特别适合于形成或有助于形成柔软固体组合物的增稠剂包括颗粒状二氧化硅和特别是煅制二氧化硅。

[0101] 理想的是在组合物中包括至少 2 wt% 和特别是至少 2.5 wt%,例如至多 10 wt% 的二氧化硅。

[0102] 无水组合物可以含有一种或多种任选的成分,例如一种或多种选自以下确定的那

些成分。

[0103] 任选的成分包括经常以至多 10% w/w 的量存在的洗脱剂,以帮助从皮肤或衣服去除配制料。这种洗脱剂通常为非离子表面活性剂,例如含有 C₈ 至 C₂₂ 烷基部分和可以包括聚氧化烯基 (POE 或 POP) 和 / 或多元醇的亲水部分的酯或醚。

[0104] 组合物在此可以引入一种或多种对于化妆品固体或柔软固体通常可考虑的化妆品添加剂。这种化妆品添加剂可以包括皮肤感觉增进剂,例如滑石或细分散的高分子量聚乙烯 (即不是蜡),例如 Accumist, 其量为 1 到约 10%; 保湿剂,例如甘油或聚乙二醇 (分子量 200 至 600), 例如量为至多约 5%; 益肤剂,例如尿囊素或类脂,例如量为至多 5%; 颜料; 不同于前述醇类的皮肤冷却剂,例如薄荷醇和薄荷醇衍生物,经常量为至多 2%, 所有这些百分比按组合物重量计。其它任选的成分包括防腐剂,例如对羟基苯甲酸乙酯或对羟基苯甲酸甲酯或 BHT (丁基羟基甲苯), 例如量为 0.01 至 0.1 %w/w。

[0105] 气溶胶基础组合物理想地进一步包括悬浮助剂,有时称为增量剂,其通常为粉末二氧化硅或层状粘土,例如锂蒙脱石、斑脱土或蒙脱土。层状粘土任选进行疏水表面处理。特别适合的表面处理粘土以商标 Bentone, 例如 Bentone 38 销售。悬浮助剂经常构成基础气溶胶组合物的 0.5 至 6 wt%, 特别是 1.5 至 5.5 wt%。气溶胶基础组合物理想地也可以含有溶胀助剂,以促进层状粘土溶胀,其经常以气溶胶基础组合物的 0.005 至 0.5 wt% 的比例,特别是以 1:10 至 1:75 的对粘土的重量比加以使用。合适的溶胀助剂特别包括碳酸亚丙酯和柠檬酸三乙酯。

[0106] 本发明组合物在此可以另外含有包括 Bronsted 酸基的水溶性聚合物,所述水溶性聚合物与铝或铝 / 锆止汗剂活性物协同配合增强止汗剂效果。这种材料在 US6616921 中作为共-胶凝剂提及 (因为其促进止汗剂活性物在分泌腺毛孔中形成胶凝) 并在其中被描述。这种共胶凝剂的优选实例为具有至少 50,000 的分子量,至少部分衍生自马来酸或马来酸酐的聚合物,例如 Gantraz™ AN119、AN139 或 AN169。共胶凝剂经常选择为对铝或铝 / 锆盐的重量比为 1:15 至 1:2。

[0107] 组合物在此可以任选包括例如占组合物 0.01 至 4 wt%, 特别是 0.1 至 1.5 wt% 的一种或多种非包封香料。非包封香料理想地以 5:1 至 1:5 的对剪切敏感包封的重量比引入组合物中。非包封香料可以由与上述范围相同的芳香剂材料制造。如果需要,非包封香料可以与包封香料相同或相似,但是如果两种香料不同则是经常更具吸引力的,因为这样使鼻子对芳香剂失敏的程度降到最低。各种香料的选择以及它们之间的差异,例如前香的比例,主要是审美判断的问题。

[0108] 另外地,或作为对非包封香料的替代,如果需要,组合物在此可以包括包封在水敏外壳中的香料,使得当人体出汗时,水性排泄物使外壳破裂,释放香料。这种水敏包封例如在 EP0303461 中描述。另外地或同样作为替代,组合物在此可以包括环状低聚糖,例如环糊精,包括 α 或 β 环糊精,其各自任选被与游离香料可逆结合的甲基或羟基-丙基取代。这种材料在 EP1289484 中描述。该组合物可以以组合物的 0.1 wt% 至 4 wt% 的量含有水敏香料包封和 / 或环状低聚糖。

[0109] 剪切敏感包封对水敏包封和 / 或环状低聚糖的重量比经常选择为 5:1 至 1:5。

[0110] 本发明组合物是用于接触施涂器的完全组合物或者是用于与推进剂的混合物用于气溶胶组合物的基础组合物,理想地基本或完全不含水溶性短链一元醇 (通常认为至多

C₆) 和特别是乙醇。在这里基本表示比例低于相应的完全或基础组合物的 5 wt% 和优选低于 1 wt%。

[0111] 在此除非上下文以另外方式要求,所有重量、% 和其它数值可以由术语“约”修饰。

[0112] 本发明组合物可以经由在此描述的方法制备。但是,特别理想的是将香料胶囊伴随柔和混合,以不破坏胶囊的速率和功率输入引入组合物中,并且为了同样的理由,该组合物随后不经历剪切或强烈混合。

[0113] 制备本发明的条状物或柔软组合物的一种合适的方法包括首先在水不混溶性液体或多种水不混溶性液体之一中形成结构化剂组合的溶液。这一点通常通过在溶解所有结构化剂的充分高的温度(溶解温度),例如 70 至 140°C 的温度下搅拌混合物来进行。任何油溶性化妆品添加剂可以在引入胶凝剂之前或之后引入油相中。但是,包封的或游离的香料油通常是在止汗剂活性物之后引入组合物的最后的成分,因为其对高温通常是灵敏的。通常,使所得结构化剂溶液冷却至在胶凝剂溶解和其将硬化的温度之间的中间温度,经常达到 60 至 90°C。

[0114] 在一些途径中,载体油可以在引入胶凝剂和止汗剂或除臭剂活性物之前混合在一起。在其它制备途径中,理想的是在组合物的第一部分,例如支化脂族醇,例如异十八烷醇或辛基十二烷醇中,任选连同具有一定水混溶性和沸点超过酰氨基胶凝剂在醇类流体中的溶解温度的醇,溶解所有或部分胶凝剂和特别是酰氨基胶凝剂。这样能够使载体流体的余部避免被加热到结构化剂溶解或熔融的温度。这种方法通常包括在例如“Sonolator™”中强烈混合各部分。在本发明组合物中,香料胶囊最理想地在任何强烈混合步骤之后引入。溶解结构化剂的载体流体的比例经常为载体流体的 25 至 50 wt%。

[0115] 在所述其它制备途径中,颗粒材料优选被引入载体油的第二部分,例如硅氧烷和/或酯和/或烃油,随后含有溶解的结构化剂的第一部分和含有悬浮的颗粒材料的第二部分在超过组合物形成凝胶的温度,和经常为超过组合物的常规凝固温度 5°C 至 30°C 的温度下混合,将分配容器充满并且冷却或任其冷却至环境温度。冷却可以通过仅让容器和内含物冷却来完成。冷却可以通过在容器及其内含物之上吹送环境或甚至冷却空气来加以促进。

[0116] 在此可以通过首先同时或连续地将油加入装有搅拌装置,例如搅拌器或者循环回路的混合容器中,然后将止汗剂/除臭剂活性物成分、增稠剂和任何任选的成分加入该容器中,将该组合物加热至能溶解油共混物中的任何有机增稠剂所需的程度,来制备悬浮滚抹组合物。其后,将所得流体组合物经由顶部开口注入滚抹分配器,插入滚珠(或更不常见地为圆柱形辊)并装上盖子。

[0117] 气溶胶产品在此包括基础组合物,所述基础组合物包括与香料胶囊、悬浮剂和任选的成分一起悬浮在与推进剂共混的油共混物中的止汗剂和/或除臭剂活性物,通常共混物对推进剂的重量比为 1:1 至 1:15,在许多配方中为 1:3 至 1:9。推进剂通常为压缩气体或者在低于环境温度,优选在低于 0°C,和特别是在低于 -10°C 下沸腾的材料。压缩气体的实例包括氮气和二氧化碳。低沸点材料的实例包括二甲基醚、C₃ 至 C₆ 烷烃,特别包括丙烷、丁烷和异丁烷,任选进一步包括一部分戊烷或异戊烷,或特别是为在美国使用,推进剂选自含有 2 至 4 个碳、至少一个氢和 3 至 7 个氟原子的氢氟烃。

[0118] 气溶胶产品可以以常规方式制造,首先制备基础组合物,将该组合物加入到气溶胶罐中,任选在基础组合物之后将香料引入罐中,(后充添(late fill addition)),将阀门

组件装配进入罐口,由此密封后者,随后将推进剂加入到罐中达到所需压力,最后将启动器连同顶盖(如果罐不通过盖喷射使用)装配在阀门组件上或上方。

[0119] 已经概括了本发明的组合物和描述了优选实施方案,现在将仅以举例方式更详细地描述其特殊实施方案。

具体实施方式

实施例

[0120] 在对比例 A 和实施例 1 至 3 中,举例说明了浸提进入不同的油。

[0121] 在此使用的胶囊 E1 和 E2 包括包围液体内核的由明胶分别与阿拉伯树胶或羧甲基纤维素的络合物凝聚层制造并用戊二醛交联的外壳,所述液体内核包括芳香剂组分的复杂混合物,所述芳香剂组分包括柠檬烯、里哪醇、 α -甲基紫罗酮、铃兰醛(lilial)、水杨酸己酯和亚乙基十三烷二酸酯(brassyate)。分别根据 W02006056096 中方法制造类似于 E1 的包封,根据 US6106875 中的方法制造类似于 E2 的包封。以下概括胶囊 E1 和 E2 的特征。

胶囊	E1	E2
Wt%内核油/香料	85/40	80/80
粒度D[4, 3]	48.4 μ m	50.7 μ m
测量外壳厚度	0.3-0.65 μ m	0.25-0.6 μ m
DR	58:1 - 40:1	100:1 - 60:1
Hysitron硬度	4.05 MPa	4.88 MPa
表观降低弹性模量	24.1 MPa	27.5 MPa

[0122] 平均粒度:使用Malvern Mastersizer 2000,以下参数,获得分散在挥发性硅氧烷(环五二甲聚硅氧烷)中之后的胶囊的D[4, 3]。

- [0123] • 分散体的 RI = 1.397
• 分散体模块混合器速率 = 2100 rpm。

[0124] • 结果计算模型 = 通用。

[0125] • 计算灵敏度 = 正常。

[0126] • 颗粒形状 = 球形

对于 19-38 μ m 直径的颗粒测定 E1 的外壳厚度,对于 25-35 μ m 直径的颗粒测定 E2 的外壳厚度。

[0127] DR 为平均粒径:测定外壳厚度的比率。

[0128] 硬度(Hysitron 硬度)和表观降低弹性模量在此是由以下方法测定的那些:

将一滴软化水中的胶囊分散体放置在一片硅晶片上,干燥留下离散的微包封用于力学分析。

[0129] 将干燥的晶片装入Hysitron Tribo-压头中,使用仪器的光学系统立体标记,确定围绕试样的周长。

[0130] Tribo-压头的机头装有 Berkovich 冲头, 三面锥体, 其挤压单个胶囊。将单个胶囊直接放置在压头冲头下。对仪器编程, 以通过用 75 μN 的初始接触力挤压试样 10 秒进行压印, 随后是位置固定阶段 1 秒和卸压阶段 10 秒。仪器获得非常小的荷载 (通常为约 15-30 μN)。使用以下公式, 由力偏离数据的松弛阶段计算 Hysitron 硬度 (H, 以 MPa 计) 和表观降低弹性模量 (E_r , 以 MPa 计)。

$$H = \frac{W}{A}$$

[0131] W = 挤压力

A = 接触面积 ($A \approx 24.56h_c^2$)

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\gamma \sqrt{A}}$$

S = 接触刚性 (dW/dh_t)

h_t = 合计压入深度

γ = 1.034

$$h_c = h_t - \kappa \frac{W}{S}$$

K = 3/4

h_c = 接触深度

结果是对粒度为 D[4, 3] +/- 20% 的胶囊进行的最少 20 次测量的平均值。

[0132] 在一组密封的玻璃广口瓶中通过温和摇动将胶囊 (对于 E1 为 2.5 g, 对于 E2 为 1.25 g) 悬浮于相应的油或油共混物中 (全部悬浮液重量为 100 g), 直到获得均匀混合物。将各密封的广口瓶保存在 45°C 下的温控箱中, 直到测量广口瓶中代表香料在油中的浓度。在试验开始时测量一个广口瓶, 在下表中所述的存储期中的间隔之后新打开该组的新的广口瓶。使用装有 2 μm 的 Nylon 薄膜的注射器过滤器将包封与载体油分离。使用气相色谱质谱分析法 (GCMS) 全扫描模式, 使用乙醇中的试样和标准物的 5% w/w 溶液, 由气相色谱质谱分析法分析分离的一种或多种无包封载体油。载体气体为氦气。代表香料组分的识别使用光谱范围内的 6 个峰, 其标识那些组分并且是可辨别的, 不受一种或多种载体油的影响。通过以常规方式对比测量峰和标准物, 计算浸提的程度。结果制表如下。

[0133] 使用包封 E1 的对比例 A 和实施例 1 至 3。

[0134] 对比例 A 中的油为挥发性硅油 DC245™, 购自 Dow Corning Inc.。

	对比例A	实施例1	实施例2	实施例3
油组成	挥发性硅油	酯油	醚油	混合物
香料材料	12周后浸提的程度%			
柠檬烯	19	1	1	3
里哪醇	71	0	3	2
α -甲基紫罗酮	8	2	1	5
铃兰醛	14	1	0	3
水杨酸己酯	15	3	1	4
亚乙基十三烷二酸酯	9	2	3	3

[0135] 对比例 A 中的油为挥发性硅油 DC245™, 购自 Dow Corning Inc.。

[0136] 实施例 1 中的油为苯甲酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯, 以商品名 Finsolv TN 购自 Finetex。

[0137] 实施例 2 中的油为 INCI 命名材料 PPG-14- 丁基醚, 以商品名 Fluid AP 购自 Amerchol。

[0138] 实施例 3 中, 油为油的共混物, 由挥发性硅氧烷油, DC245、苯甲酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯, Finsolv TN 和 INCI 命名材料 PPG-14- 丁基, Fluid AP 以 54.2 : 28.1 : 17.8 的重量比组成。

[0139] 根据对比例 A, 不言而喻的是香料发生浸提进入载体油, 特别是里哪醇, 并且柠檬烯和铃兰醛达到显著的程度。同样地, 香料组分之间的程度和浸提速率方面的差异如此巨大, 使得在 12 周内改变了残留香料的平衡。

[0140] 由实施例 1 至 3 各自可以观察到香料的浸提平均程度比对比例 1 低得多, 并且里哪醇和其它代表香料之间并不存在任何显著程度的明显的广泛的差异。

[0141] 对比例 B 和实施例 4

对比例 B 和实施例 4 分别重复对比例 A 和实施例 3, 但是使用包封 E2。

	对比例B	实施例4
油组成	挥发性硅油	混合物
香料材料	12周后浸提的程度%	
柠檬烯	14	11
里哪醇	19	12
α -甲基紫罗酮	21	14
铃兰醛	26	10
水杨酸己酯	35	15
亚乙基十三烷二酸酯	29	13

[0142] 实施例 4 显示与对比例 B 相比, 芳香剂组分从包封 E2 浸提的速率和程度降低。

[0143] 在以下实施例中, 使用的各成分如下:

成分	名称或商品名	供应商
环甲基硅氧烷 ¹	DC 245	Dow Corning Inc
酯油1 ²	苯甲酸C12-15烷基酯/ Finsolv TN	Finetex
酯油2 ³	肉豆蔻酸异丙酯/ Estol 1512	Uniqema
酯油3	苯甲酸2-苯基乙酯 Finsolv SUN	Finetex
醚油	INCI PPG-14-丁基醚/ Fluid AP	Ucon Inc
聚二甲基硅氧烷	Dow Corning Fluid 200 (350 cSt)	Dow Corning Inc
支化醇 ⁴	异硬脂醇/ Prisorine 3515	Uniqema
硬脂醇 ⁵	Lorol 18	Cognis
酯蜡 ⁶	蓖麻蜡 Castorwax MP80	CasChem Inc
酯蜡2 ⁷	硬脂酸山萘酸烷基酯/ Kester Wax 82N	Koster Keunen
酯蜡3	甘油三酸酯蜡/ Synchrowax HGL-C	Croda Ltd
烃蜡1	聚乙烯/ Performalene 400	New Phase Technologies (Baker Petrolite)
烃蜡2	石蜡 SP173P,	Strahl & Pitsch
烃聚合物	苯乙烯-乙烯/ 丁烯-苯乙烯嵌段共聚物/ Kraton G1650E	Kraton Polymers

SMGA 1	N-(2-乙基己酰)-L-谷氨酸二正丁基酰胺 GA-01	Ajinomoto
SMGA 2	N-月桂酰-L-谷氨酸二正丁基酰胺GP1	Ajinomoto
SMGA 3	12-羟基硬脂酸	CasChem
硅氧烷弹性体	环甲基硅氧烷中10% w/w DC9040	Dow Corning Inc
煅制二氧化硅	煅制二氧化硅 Cab-o-sil	Cabot
层状粘土	已处理的锂蒙脱石/ Bentone 38	Rheox Inc
溶胀助剂	碳酸亚丙酯	
ACH	氯代氢氧化铝 Micro Dry	Reheis Inc
AACH	活化氯代氢氧化铝 A296	B K Giuliani GmbH
AZAG	水合四氯化铝铝 -Gly Reach 908	Reheis Inc
E1	如上所述	
E2	如上所述	
ES3	淀粉包封	Givaudan
游离香料		Fragrance House
推进剂	丙烷、丁烷和异丁烷 CAP40	Calor Gas Ltd.

附注

¹ DC245 可以完全或部分由 DC246 或 DC345™ 替代。

[0144] ² Finsoln TN 可以完全或部分由 Finsolv TPP™ 替代。

[0145] ³ Estol 1512 可以完全或部分由 Estol 1517™ 替代。

[0146] ⁴ Prisorine 3515 可以完全或部分由 Eutanol G16™, (Cognis) 替代。

[0147] ⁵ Lorol 18 可以部分 (至多 50%) 由 Lanette 16™ 和 / 或 Lanette 22™ 替代。

[0148] ⁶ Castorwax MP80 可以完全或部分由 Castorwax MP90™ 替代。

[0149] ⁷ Kester Wax 62 可以完全或部分由 Kester Wax 69H 替代。

[0150] 实施例 5 至 10

在这些实施例中,通过用以下表格中概括的组合物装填分配器来制备条状物产品,所

述分配器包括具有底部和由盖子覆盖的顶部开口的椭圆形截面套筒,在套筒内的底部和顶部之间的中间位置贴合装配的平台,装配在底部下的平台的提升装置,所述装置包括转动轮和咬合平台中的配合螺纹的连接螺纹杆。概括的条状物组合物由以下一般方法制备。

[0151] 以所需重量比例将一种或多种选择的油加入容器中,引入所需重量比例的所需胶凝剂或胶凝剂混合物,用适当功率的搅拌器或者经由再循环回路循环来搅拌所得混合物,并将其加热直到达到胶凝剂或所有胶凝剂已经溶于油的温度。对于蜡,该温度通常为 75 至 90°C。对于 SMGAs,取决于特定的 SMGA,该温度经常为 90 至 120°C。其后,使该混合物冷却 5 至 15°C,伴随持续搅拌引入所需重量比例的不同于包封香料(特别包括止汗剂活性物)的颗粒。冷却该混合物或任其冷却至高于组合物的正常凝固温度(在前述试用中已经确定)约 5 至 10°C 的温度。最后,伴随柔和的搅拌,引入包封香料和任何未包封(游离)香料,将仍然可移动的组合物加入分配器中。

[0152] 条状物配方

实施例号	5	6	7	8	9	10
成分	重量份					
环甲基硅氧烷	34.0	26.0	47.5	25.0		37.5
酯油1	6.0	15.0		17.5		10.0
酯油2	6.0					
酯油3					53.15	
醚油	10.0	9.5	15.0	15.5		5.0
聚二甲基硅氧烷			5.0	1.0		
支化醇					11.45	14.0
硬脂醇	15.5	18.0				
酯蜡1	4.0	3.5				
酯蜡2			10.0			
烃蜡1		1.0		8.0		
烃蜡2				6.0		
烃聚合物					5.9	
SMGA 1					2.5	
SMGA 2					2.5	2.5
SMGA 3						7.0
SMGA 4						
ACH	24.0					
AACH			20.0			22.0
AZAG		24.0		24.5	22.5	
E1		1.5	1.5			2.0
E2	0.5			2.0	1.0	
ES3				0.5		
游离香料		1.5	1.0		1.5	

实施例 11 至 13 和 15 至 17

在实施例 11 和 12 中,制备柔软固体或滚抹配制料。将柔软的固体配制料加入顶部被具有狭窄开口的圆顶盖覆盖的分配器中。用蜡胶凝剂制造的那些产品用与条状物配制料类似的方法制造,但量不足以产生硬质条状物。使用二氧化硅增稠剂制造的那些产品包括在容器中在 25 至 50°C 下搅拌所有成分的悬浮液,直到获得均匀悬浮液,其后将其从顶部加入分配器中并且在开口中放置圆顶盖。

[0153] 实施例 13 中,滚抹配制料由与实施例 12 类似的方法制备,但是使用更少的增稠剂。

[0154] 实施例 14 中,将滚抹配制料吸入非织造施涂器布中。

[0155] 在实施例 15 至 17 中,由以下一般方法制造气溶胶产品。在环境温度下将基础组合物的所有成分(即除推进剂以外的所有成分)在容器中共混,直到获得均匀混合物。然后将基础组合物加入预成型的铝罐中,将支撑阀门的阀座压接就位,浸管从阀门处悬垂,将推进剂经由阀门加入罐中。其后,将启动器设置在从阀门向上延伸的阀杆上方。

实施例号	11	12	13	15	16	17
成分	重量份					
环甲基硅氧烷	32.5	32.0	54.5	7.0	2.79	5.6
酯油1	14.0	10.0	15.0	5.0		1.0
酯油2	7.5			2.3		
醚油		5.0	10.0		3.0	
聚二甲基硅氧烷	8.0	7.0	2.0	3.0		
酯蜡3	3.25					
烃蜡2	3.25					
硅氧烷弹性体	4.0					
煅制二氧化硅		5.0	1.5	0.4		
层状粘土				1.25	0.5	0.5
溶胀助剂				0.05	0.01	
ACH			15.0	10.0		
AACH		12.0			5.0	5.0
AZAG	25.0	12.0				
推进剂				70.0	87.0	87.0
E1	1.5		1.0	0.5	0.6	
E2		1.5				0.3
ES3	0.5	0.5			0.1	
游离香料	0.5		1.0	0.5	1.0	0.6