

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035355**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.06.01**

(21) Номер заявки  
**201890365**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.10.04**

(51) Int. Cl. *A61K 8/26* (2006.01)  
*A61Q 15/00* (2006.01)  
*A61K 8/19* (2006.01)  
*A61K 8/20* (2006.01)  
*A61K 8/44* (2006.01)

**(54) АНТИПЕРСПИРАНТНАЯ КОМПОЗИЦИЯ**(31) **15193410.6**(32) **2015.11.06**(33) **EP**(43) **2018.11.30**(86) **PCT/EP2016/073661**(87) **WO 2017/076562 2017.05.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЮНИЛЕВЕР Н.В. (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Франклин Кевин Рональд, Флетчер  
Нил Роберт (GB)**

(74) Представитель:  
**Нилова М.И. (RU)**

(56) WO-A1-2014187685  
WO-A1-2014187802  
US-A1-2011038902  
US-A1-2011038823

(57) Предложена водная антиперспирантная композиция, содержащая соль хлоргидрата алюминия формулы от  $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$  до  $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ , хлорид кальция в мольном отношении 0,020 или более к содержащемуся алюминию и глицин в мольном отношении 0,050 или более к содержащемуся алюминию, характеризующаяся тем, что мольное отношение алюминия к сумме мольных содержаний хлорида кальция и глицина составляет от 3,9:1 до 6,1:1, что мольное отношение глицина к Al составляет более 1,7:10 и мольное отношение Ca к Al составляет менее 0,35:10, или мольное отношение Ca к Al составляет более 0,35:10 и мольное отношение глицина к Al составляет менее 1,7:10. Также предложены антиперспирантный продукт, содержащий указанную композицию, помещенную в шариковый дозатор, и безводная антиперспирантная композиция, содержащая высушенную антиперспирантную соль, полученную путем сушки распылением указанной композиции. Кроме того, предложен способ получения указанной водной антиперспирантной композиции.

**B1****035355****035355****B1**

Настоящее изобретение относится к антиперспирантным композициям и способам их получения. В частности, оно относится к композициям, содержащим антиперспирантные активные композиции на основе хлоридрата алюминия (в настоящем документе ВАС, англ. basic aluminium chloride), и их получению.

Композиции согласно настоящему изобретению можно применять в качестве антиперспирантных композиций и/или для получения высокоэффективных антиперспирантных композиций. С применением способов, описанных в настоящей заявке, можно получать особенно эффективные, или "активированные", композиции на основе ВАС.

Некоторые активированные активные вещества на основе ВАС являются коммерчески доступными, и их получение и применение описано в многочисленных публикациях.

Активированные образцы ВАС традиционно получают посредством длительного нагревания растворов ВАС с последующей сушкой распылением, см., например, US 4359456 (Gosling). Образцы, полученные указанным способом, было необходимо готовить в виде, по существу, безводных композиций, чтобы антиперспирант мог сохранять свою высокую активность.

Активированные образцы ВАС также получают с применением водорастворимых кальциевых кислот, в частности вместе с дополнительным вспомогательным веществом, таким как аминокислота, оксикислота или бетаин. Некоторые из указанных образцов могут быть приготовлены в виде водных композиций без потери антиперспирантом всей его повышенной активности.

В EP 1104282 (Gillette) описаны средства получения активированных образцов ВАС с применением водорастворимой кальциевой соли и аминокислоты или гидроксикислоты.

В US 6911195 (Gillette) описаны эмульсионные гели типа вода-в-масле, содержащие антиперспирантные соли алюминия-циркония, активируемые ионами кальция.

В US 5955065 (Gillette) описаны безводные суспензионные составы, содержащие частицы ВАС и антиперспирантные соли алюминия-циркония, активируемые ионами кальция.

В US 6942850 (Gillette) описана водно-спиртовая композиция, содержащая антиперспирантные соли алюминия-циркония, активируемые ионами кальция.

В WO 2009/044381 (P&G) описаны эмульсионные карандаши типа вода-в-масле, содержащие ВАС и антиперспирантные соли алюминия-циркония, активируемые ионами кальция.

В US 7704531 (Colgate) описаны композиции, содержащие активную систему, полученную путем объединения соли алюминия или алюминия-циркония, соли кальция и бетаина.

В US 2011/0038823 (Dial/Henkel) описаны эмульсионные карандаши типа вода-в-масле, содержащие активное антиперспирантное вещество, полученное путем объединения ВАС, хлорида кальция и глицина.

В каждом из US 2007/196303, US 2007/0020211, WO 2008/063188, US 2008/0131354 и US 7087220 (Summit and Reheis) описаны способы получения активируемых кальцием антиперспирантных солей.

В WO 2009/075678, WO 2009/076592, WO 2011/016807, WO 2012/060817, WO 2012/061280, WO 2012/148480 и WO 2012/148481 (Colgate) описано получение активированных антиперспирантных солей путем нейтрализации хлорида алюминия гидроксидом кальция в присутствии глицина.

Настоящее изобретение, в частности, относится к композициям ВАС, содержащим сесквихлоргидрат алюминия (в настоящем документе ASCH) с химической формулой от  $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$  до  $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ . Указанное вещество представлено на рынке, но состав на его основе и его применение, описанные в настоящем документе, являются новыми и обеспечивают неожиданные преимущества.

В первом аспекте настоящего изобретения предложена водная антиперспирантная композиция, содержащая

(i) соль хлоридрата алюминия (ВАС) формулы от  $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$  до  $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ ,

(ii) хлорид кальция в мольном отношении 0,020 или более к алюминию, содержащемуся в соли ВАС,

и

(iii) глицин в мольном отношении 0,050 или более к алюминию, содержащемуся в соли ВАС,

характеризующаяся тем, что мольное отношение алюминия к сумме мольных содержаний хлорида кальция и глицина составляет от 3,9:1 до 6,1:1, и тем, что

(a) мольное отношение глицина к Al составляет по меньшей мере 1,7:10 и мольное отношение Ca к Al составляет не более 0,35:10, или

(b) мольное отношение Ca к Al составляет по меньшей мере 0,35:10 и мольное отношение глицина к Al составляет не более 1,7:10.

Во втором аспекте настоящего изобретения предложен способ получения водной антиперспирантной композиции, включающий

(i) смешивание соли хлоридрата алюминия (ВАС) формулы от  $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$  до  $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ , хлорида кальция в мольном отношении 0,020 или более к алюминию, содержащемуся в соли ВАС, глицина в мольном отношении 0,050 или более к алюминию, содержащемуся в соли ВАС, и воды таким образом, что мольное отношение алюминия к сумме мольных содержаний хлорида кальция и глицина составляет от 3,9:1 до 6,1:1; и

(a) мольное отношение глицина к Al составляет по меньшей мере 1,7:10 и мольное отношение Ca к Al составляет не более 0,35:10, или

(b) мольное отношение Ca к Al составляет по меньшей мере 0,35:10 и мольное отношение глицина к

Al составляет не более 1,7:10;

- (ii) нагревание смеси до температуры по меньшей мере 65°C в течение по меньшей мере 2 ч,
- (iii) охлаждение смеси до температуры окружающей среды.

В третьем аспекте настоящего изобретения предложен способ достижения антиперспирантного преимущества, включающий местное нанесение на поверхность тела человека композиции согласно первому аспекту изобретения, в частности полученной согласно второму аспекту изобретения.

Водные антиперспирантные композиции согласно первому аспекту изобретения можно применять в способе получения согласно второму аспекту изобретения. Водные антиперспирантные композиции, получаемые при помощи указанного способа, обладают превосходной антиперспирантной эффективностью и стабильностью при хранении.

Термин "активационная смесь", применяемый в настоящей заявке, относится к смеси соли хлоргидрата алюминия формулы от  $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$  до  $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ , водорастворимого хлорида кальция, глицина и воды.

Выбор применяемой соли ВАС имеет важное значение для успешной реализации настоящего изобретения. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что неожиданно хорошие результаты достигаются в случае применения солей ВАС, известных как сесквихлоргидраты алюминия (в настоящем документе ASCH, англ. aluminium sesquichlorohydrate), имеющих химическую формулу от  $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$  до  $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ . Большинство коммерческих образцов ASCH имеют химическую формулу от  $Al_2OH_{4,7}Cl_{1,3}$  до  $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ , и предпочтительно использовать соли ВАС указанной формулы.

Неожиданно хорошие результаты, упомянутые в представленном выше абзаце, включают неожиданно хорошую антиперспирантную эффективность, в частности с учетом относительно низкого содержания полосы III обычно применяемых активных композиций на основе алюминия. Кроме того, композиции, получаемые согласно настоящему изобретению, обладают значительной реологической стабильностью.

Также авторами настоящего изобретения было замечено, что композиции согласно настоящему изобретению могут обладать улучшенной цветостойкостью, благодаря которой они в меньшей степени подвергаются пожелтению при хранении, особенно при хранении при повышенной температуре.

Соли ВАС, применяемые в настоящем изобретении, имеют мольное отношение алюминия к хлориду от 1,25:1 до 1,82:1 и предпочтительно от 1,54:1 до 1,82:1.

В настоящей заявке ссылки на (мольные) содержания алюминия, включая ссылки на "содержащийся алюминий", и отношения относятся к алюминию, содержащемуся в соли ВАС.

Для активирования антиперспиранта важно достаточное содержание кальция и глицина к содержащемуся алюминию. Мольное отношение кальция к алюминию составляет по меньшей мере 1:50 и предпочтительно по меньшей мере 1:40 (т.е. 0,025:1), и мольное отношение глицина к алюминию составляет по меньшей мере 1:20 и предпочтительно по меньшей мере 1:10 (т.е. 0,1:1). Кроме того, требуется, чтобы мольное отношение суммы мольных содержаний хлорида кальция и глицина к алюминию составляло по меньшей мере 1:6,1 и предпочтительно по меньшей мере 1:6,0.

Также неожиданно было установлено, что стабильность при хранении водных растворов ASCH, активированных в соответствии с изобретением, существенно зависит от того, чтобы уровни кальция и глицина не являлись слишком высокими относительно уровня алюминия. По указанной причине важно, чтобы мольное отношение суммы мольных содержаний хлорида кальция и глицина к алюминию составляло не более 1:3,9 и предпочтительно не более 1:4,0.

Для сбалансирования достигаемого активирования и стабильности при хранении важно, чтобы мольное отношение алюминия к сумме мольных содержаний хлорида кальция и глицина составляло от 3,9:1 до 6,1:1 и предпочтительно от 4:1 до 6:1.

Сбалансирование достигаемого активирования и стабильности при хранении также требует либо относительно высокого отношения кальция к алюминию и относительно низкого отношения глицина к алюминию, либо наоборот относительно высокого отношения глицина к алюминию и относительно низкого отношения кальция к алюминию. Таким образом, требуется, чтобы либо мольное отношение глицина к Al составляло по меньшей мере 1,7:10 и мольное отношение Ca к Al составляло не более 0,35:10, либо мольное отношение Ca к Al составляло по меньшей мере 0,35:10 и мольное отношение глицина к Al составляло не более 1,7:10.

Предпочтительные композиции имеют мольное отношение Ca к Al по меньшей мере 0,35:10 и мольное отношение глицина к Al не более 1,7:10. Более предпочтительно мольное отношение Ca к Al составляет по меньшей мере 0,40:1 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,45:1, где каждый из вариантов находится в комбинации с мольным отношением глицина Al, составляющим не более 1,7:10 и более предпочтительно не более 1,5:10.

В настоящей заявке ссылки на мольные содержания и отношения "алюминия" рассчитывают на основе моноядерного комплекса алюминия, но они включают алюминий, который содержится в многоядерных комплексах; действительно, большая часть алюминия в солях соответствует содержанию в многоядерных комплексах.

Указанные выше предпочтения относительно мольного отношения кальция к алюминию и/или

мольного отношения глицина к алюминию позволяют получать композиции с приемлемым содержанием полосы III (см. ниже) и неожиданно хорошей антиперспирантной эффективностью для применяемых уровней кальция и глицина.

Следует отметить, что для активирования антиперспирантной соли следует применять глицин. Комбинация водорастворимой соли кальция и гидроксикислоты, описанной в европейском патенте № 1104282 (Gillette), или альтернативных аминокислот не является отличительным признаком настоящего изобретения.

В процессе активации обычно получают смесь соединений алюминия, имеющих относительно высокое содержание того, что обычно называют материалом полосы III, как определено анализом методом SEC (гель-проникающей хроматографии). Применяемая методика SEC хорошо известна в данной области техники и более подробно описана в US 4359456 (Gosling). Полоса SEC, обычно называемая полосой III, в EP 1104282 B1 обозначена Gillette как "Пик 4".

В настоящем документе термин "содержание полосы III" относится к интегрированной площади в области полосы III SEC-хроматографа относительно общей интегрированной площади во всех областях, соответствующих алюминиевым соединениям, а именно полосам I, II, III и IV.

Композиции согласно изобретению предпочтительно содержат частицы алюминия, содержание полосы III в которых составляет по меньшей мере 27%. Неожиданно авторы настоящего изобретения установили, что хорошую антиперспирантную активность можно достичь с применением активных веществ, содержание полосы III в которых не намного превышает указанное; действительно, в особенно предпочтительных композициях содержание полосы III составляет от 27 до 45% или даже от 27 до 39%.

В процессе активации и способе получения, описанном в настоящем документе, предпочтительно, чтобы активационная смесь была нагрета в достаточной мере для обеспечения содержания полосы III в алюминиевых соединениях по меньшей мере 27% и предпочтительно не более 45%.

В процессе активирования и способе получения, описанных в настоящей заявке, активирующую смесь нагревают до по меньшей мере 65°C, предпочтительно до по меньшей мере 75°C и более предпочтительно до по меньшей мере 85°C.

Способы, описанные в настоящей заявке, приводят к получению водного раствора активированной антиперспирантной соли. Тем не менее, понятно, что такие растворы можно высушивать при помощи способов, известных в данной области, в частности сушкой распылением, с получением высушенной антиперспирантной соли. Такие высушенные антиперспирантные соли можно применять в различных композициях, включая аэрозоли, карандаши и твердые антиперспиранты с мягкой консистенцией. Такие композиции также следует рассматривать в качестве антиперспирантных композиций согласно изобретению. Понятно, что такие композиции могут являться, по существу, безводными, содержащими менее 1 мас.% свободной воды, или могут являться безводными, содержащими менее 0,1 мас.% свободной воды.

Преимущества настоящего изобретения особенно актуальны для концентрированных водных растворов, в частности водных растворов, общее содержание безводных твердых веществ в которых составляет 20% или более, и особенно водных растворов, общее содержание безводных твердых веществ в которых составляет 30% или более.

Преимущества настоящего изобретения особенно актуальны для способа получения антиперспирантных активных композиций и/или композиций, включающих применение водных растворов, общее содержание безводных твердых веществ в которых составляет 20% или более, и особенно для способа получения антиперспирантных активных композиций и/или композиций, включающих применение водных растворов, общее содержание безводных твердых веществ в которых составляет 30% или более. Безводные твердые вещества, упоминаемые в настоящей заявке, обычно представляют собой соль ВАС, хлорид кальция и глицин.

Общее содержание безводных твердых веществ, упоминаемых в настоящей заявке, обычно относится к соли ВАС, хлориду кальция и глицину.

В настоящей заявке термин "свободная вода" исключает любую гидратационную воду, связанную с антиперспирантной солью или другим компонентом, добавленным к конкретной композиции, но включает всю остальную присутствующую воду.

В настоящей заявке композиции согласно изобретению предназначенные для применения в качестве антиперспирантных композиции называют "антиперспирантными композициями".

Антиперспирантные композиции согласно изобретению могут также содержать другие компоненты.

В настоящей заявке количества и концентрации ингредиентов представляют собой массовые проценты в расчете на общую массу композиции, если не указано иное, и отношения представляют собой массовые отношения.

Предпочтительным дополнительным компонентом композиций согласно изобретению является масло.

В настоящей заявке термин "масло" обозначает водонерастворимый органический материал, который является жидким при 20°C. Нерастворимым считают любой материал, имеющий растворимость менее 0,1 г/100 г при 20°C.

В настоящей заявке "водные композиции" представляют собой композиции, имеющие дисперсионную среду, которая преимущественно является водой; т.е. содержание воды составляет более 50%.

Предпочтительным маслом для применения согласно настоящему изобретению является ароматическое масло, иногда альтернативно называемое парфюмерным маслом. Ароматическое масло может содержать одну ароматическую добавку или компонент, но чаще содержит множество ароматических компонентов. В настоящей заявке ароматические масла придают композиции аромат, предпочтительно приятный аромат. Предпочтительно ароматическое масло придает поверхности тела человека приятный аромат наносимой композиции.

Количество ароматического масла в композиции обычно составляет до 3%, предпочтительно по меньшей мере 0,5%, и в частности от 0,8 до 2%.

Общее содержание масла в композиции предпочтительно составляет от 0,1 до 20%, более предпочтительно от 0,5 до 10% и наиболее предпочтительно от 2 до 8 мас.% в расчете на общую массу композиции. В некоторых предпочтительных вариантах реализации, в частности вариантах реализации, которые также включают активную антиперспирантную композицию, содержащую алюминий и/или цирконий, содержание масла составляет более 2,5 и менее 6 мас.% в расчете на общую массу композиции.

В некоторых вариантах реализации предпочтительно добавлять масло, отличное от ароматического масла, которое имеет относительно низкую вязкость, под которой подразумевают вязкость менее 250 сСт ( $\text{мм}^2/\text{с}$ ). Такие масла могут улучшить органолептические свойства композиции при нанесении и могут приводить к другим преимуществам, таким как смягчающий эффект.

Подходящие масла можно выбрать из алкильных эфирных масел с температурой кипения выше  $100^\circ\text{C}$ , и в частности выше  $150^\circ\text{C}$ , включающих простые алкильные эфиры полиалкиленгликоля. Такие простые эфиры желателно содержат от 10 до 20 этиленгликольных или пропиленгликольных звеньев, а алкильная группа обычно содержит от 4 до 20 атомов углерода. Предпочтительные эфирные масла включают алкильные эфиры полипропиленгликоля (PPG), такие как PPG-14-бутиловый эфир и PPG-15-стеариловый эфир.

Подходящие масла могут включать одно или более триглицеридных масел. Триглицеридные масла обычно содержат алкильные остатки алифатических  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$  спиртов, при этом общее количество атомов углерода выбирают в сочетании со степенью олефиновой ненасыщенности и/или разветвления таким образом, чтобы триглицерид был жидким при  $20^\circ\text{C}$ . Одним из примеров является масло жожоба. Особенно предпочтительно, если в триглицеридном масле алкильные остатки представляют собой линейные группы  $\text{C}_{18}$ , содержащие одну, две или три олефиновые степени ненасыщенности, две или три из которых необязательно являются сопряженными, многие из которых извлекают из растений (или их синтетических аналогов), в том числе триглицериды олеиновой кислоты, линолевой кислоты, сопряженных линолевых кислот, линоленовой кислоты, петроселеновой кислоты, рицинолеиновой кислоты, линоленэлаидиновой кислоты, транс-7-октадеценовой кислоты, паринаровой кислоты, пиноленовой кислоты, гратавовой кислоты, петроселеновой кислоты и стеаридоновой кислоты.

Подходящие масла могут включать масла, полученные из ненасыщенных кислот  $\text{C}_{18}$ , включая масло семян кориандра, масло семян бальзамина (*impatiens balsimina*), жирное масло косточек *Parinarium laurinarium*, масло семян *Sabastiana brasiliensis*, дегидратированное касторовое масло, масло семян бурачника, масло энотеры, масло водосборного колокольчика обыкновенного (*Aquilegia vulgaris*), масло (семян) подсолнечника и сафлоровое масло. Другие подходящие масла можно получить из конопли и масла семян кукурузы. Благодаря своим характеристикам особенно предпочтительным маслом является масло (семян) подсолнечника.

Другие подходящие масла, которые также могут представлять собой смягчающие масла, включают алкильные или алкил-арильные сложноэфирные масла с температурой кипения выше  $150^\circ\text{C}$  (и температурой плавления ниже  $20^\circ\text{C}$ ). Такие сложноэфирные масла включают масла, содержащие одну или две алкильные группы длиной от 12 до 24 атомов углерода, в том числе изопропилмириститат, изопропилпальмитат и миристилпальмитат. Другие нелетучие сложноэфирные масла включают алкил или арил бензоаты, такие как  $\text{C}_{12-15}$  алкил бензоат, например Finsolv TN™ или Finsolv Sun™.

Еще один класс подходящих масел включает нелетучие диметиконы, часто содержащие фениловое или дифениленовое замещение, например Dow Corning 200 350cps или Dow Corning 556.

Предпочтительным компонентом во многих антиперспирантных композициях, в частности водных антиперспирантных композициях, согласно изобретению является эмульгатор. Эмульгаторы особенно полезны в водных системах, дополнительно содержащих ароматическое масло и/или другое масло.

Предпочтительные композиции согласно изобретению представляют собой эмульсии масло-в-воде, содержащие эмульгатор, причем такие композиции обеспечивают особенно эффективное антиперспирантное действие, особенно при мольном отношении кальция к алюминию и/или глицина к алюминию в пределах предпочтительных диапазонов, указанных выше (см. выше).

Предпочтительно, чтобы эмульгаторы, применяемые в водных антиперспирантных композициях согласно настоящему изобретению, образовывали в композиции эмульгаторную систему с ламеллярной фазой. Такие системы можно легко идентифицировать путем оптической микроскопии. Такие системы приводят к обеспечению хорошей стабильности эмульсии в композициях согласно изобретению.

Предпочтительно, чтобы водные антиперспирантные композиции согласно настоящему изобретению содержали неионогенную эмульгаторную систему. Такая эмульгаторная система обычно имеет среднее значение ГЛБ в диапазоне от примерно 5 до примерно 12 и предпочтительно от 6 до примерно 10. В предпочтительных вариантах реализации, указанных в приведенном выше абзаце, особенно желаемое среднее значение ГЛБ составляет от 6 до 9. Такое среднее значение ГЛБ можно получать путем выбора эмульгатора, имеющего такое значение ГЛБ, или более предпочтительно путем комбинации по меньшей мере двух эмульгаторов, где первый ГЛБ эмульгатор (имеющий более низкое значение ГЛБ) имеет значение ГЛБ в диапазоне от 2 до 6,5, такое как, в частности, от 4 до 6, и второй ГЛБ эмульгатор (имеющий более высокое значение ГЛБ) имеет значение ГЛБ в диапазоне от примерно 6,5 до 18 и предпочтительно от примерно 12 до примерно 18. В случае применения комбинации эмульгаторов среднее значение ГЛБ можно рассчитать, как средневесовое значение ГЛБ составляющих комбинацию эмульгаторов.

Эмульгаторные системы с ламеллярной фазой предпочтительно содержат два неионогенных поверхностно-активных вещества, необязательно выбранных, как указано в приведенном выше абзаце. В конкретном варианте реализации первый эмульгатор представляет собой жирный спирт, такой как цетиловый и/или стеариловый спирт, и второй эмульгатор является гораздо более гидрофильным, имеющим ГЛБ от примерно 6,5 до 18 и предпочтительно от примерно 12 до примерно 18.

Особенно предпочтительные эмульгаторы содержат гидрофильный фрагмент, образованный полиалкиленоксидом (полигликолем), и гидрофобный фрагмент, образованный алифатическим углеводородом, предпочтительно содержащим по меньшей мере 10 атомов углерода и обычно являющимся линейным. Гидрофобный и гидрофильный фрагменты могут соединяться посредством сложноэфирной или простой эфирной связи, возможно через промежуточный многоатомный спирт, такой как глицерин. Предпочтительные эмульгаторы включают простые эфиры полиэтиленгликоля.

Предпочтительно гидрофобный алифатический заместитель содержит по меньшей мере 12 атомов углерода, и его предпочтительно получают из лаурилового, пальмитилового, цетилового, стеарилового и бегенилового спирта, предпочтительно из цетилового спирта, стеарилового спирта или смеси цетилового и стеарилового спиртов или из соответствующих карбоновых кислот.

Полиалкиленоксид обычно выбирают из полиэтиленоксида и полипропиленоксида или сополимера этиленоксида, и предпочтительно он представляет собой полиэтиленоксид. Количество алкиленоксидных и, в частности, этоксилатных, звеньев в подходящих эмульгаторах обычно находится в диапазоне от примерно 2 до 100. Эмульгаторы со средним количеством этоксилатных звеньев, составляющим примерно 2, обеспечивают получение более низкого значения ГЛБ, составляющего менее 6,5, эмульгаторы, содержащие по меньшей мере 4 таких звена, обеспечивают получение более высокого значения ГЛБ, составляющего более 6,5, и эмульгаторы, содержащие по меньшей мере 10 этоксилатных звеньев, обеспечивают получение значения ГЛБ, составляющего более 10. Предпочтительная комбинация включает смесь эмульгатора, содержащего 2 этоксилатных звена, и эмульгатора, содержащего от 10 до 40 звеньев, например от 15 до 30 или желателно от 20 до 25. Особенно предпочтительно комбинация эмульгаторов содержит стеарет-2 и эмульгатор, выбранный из диапазона от стеарета-15 до стеарета-30.

Желательно применять смесь эмульгаторов на основе этоксигированных спиртов при массовом отношении эмульгатора, имеющего более низкое значение ГЛБ, составляющее менее 6,5, к эмульгатору, имеющему более высокое значение ГЛБ, составляющее более 8, от 2:1 до 6:1 и предпочтительно от 4:1 до 6:1.

Общая доля эмульгаторов в композиции обычно составляет по меньшей мере 1 мас.%, и в частности по меньшей мере 2 мас.%. Как правило, содержание эмульгаторов не превышает примерно 10 мас.%, обычно не более 7 мас.%, и во многих предпочтительных вариантах реализации до 6 мас.%. Особенно желательный диапазон концентраций для эмульгаторов составляет от 2,5 до 5 мас.%.  
Другие компоненты, которые могут присутствовать, включают короткоцепочечные (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) спирты и особенно многоатомные спирты, такие как глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль и их полимеры, в частности полиэтиленгликоль и полипропиленгликоль. Полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой от 200 до 600 является предпочтительным компонентом. Такие компоненты можно добавлять для регулирования органолептических свойств композиции, и в случае применения их содержание обычно составляет от 0,5 до 10% в расчете на общую массу композиции.

Водные антиперспирантные композиции согласно настоящему изобретению очень подходят для дозирования через шариковый дозатор, например любой вертикальный дозатор, такой как описанный в европейском патенте № 1175165, или инвертный дозатор, такой как описанный в патенте США № 6511243 или международной заявке № 05/007377. "Инвертный" обозначает устойчиво закрепленный дозатор с дозирующим шариком в нижней части емкости с составом. При применении таких дозаторов композицию наносят путем прокатывания шарика дозатора по поверхности кожи с образованием пленки жидкости на коже. Обычно дозатор проводят по коже от 4 до 10 раз. Обычно за одно применение на каждую из подмышек наносят от 0,2 до 0,5 композиции.

Способ достижения антиперспирантного преимущества, описанного в качестве третьего аспекта изобретения (см. выше), может включать прямое или не прямое местное нанесение композиции на по-

верхность тела человека. В родственном способе композицию, содержащую антиперспирантную соль, полученную путем сушки антиперспирантного раствора, полученного согласно второму аспекту изобретения, можно местно наносить на поверхность тела человека прямым или непрямым способом. В каждом из способов, описанных в данном абзаце, композицию предпочтительно наносят на подмышечные области тела человека.

### Примеры

Если не указано иное, в следующих примерах все процентные значения являются массовыми.

Примеры сравнения обозначены кодами, начинающимися с буквы, а примеры согласно изобретению обозначены кодами, начинающимися с числа.

### Материалы

Применяемый ASCH представлял собой Reach 301L производства Summit. Он содержал 40% безводного активного вещества. ASCH имел приблизительную общую формулу  $Al_2(OH)_{4,8}Cl_{1,2}$ , и отношение Al:Cl составляло примерно 1,67:1. Дигидрат хлорида кальция и глицин получали из бывшей Sigma-Aldrich. Дополнительная вода являлась деионизированной.

### Способы получения

Композиции из примеров, указанных в табл. 1, получали путем дозирования требуемых количеств ASCH, воды и дигидрата хлорида кальция в стеклянные бутылки и выдерживания для растворения. Затем добавляли глицин и растворяли его. Не проводили нагревание, а растворение ускоряли путем аккуратного взбалтывания/встряхивания.

Растворы грели в течение одного часа при  $86 \pm 1^\circ C$ . Время нагревания до  $86^\circ C$  составляло менее одного часа, и охлаждение до комнатной температуры также осуществляли менее чем за 1 ч.

Исследование полос ВЭЖХ проводили после хранения образцов в течение одного дня при  $20^\circ C$ . Исследовали не все композиции из примеров, и результаты исследованных композиций приведены в табл. 2.

Таблица 1. Композиции растворов, полученных с 28,11% ASCH (безводный)

Пример	Концентрация в растворе масс.%, все в виде безводных твердых веществ						
	Al	Ca	Глицин	ASCH	CaCl <sub>2</sub>	Глицин	Общее содержание твердых веществ
A1a	10	1,34	6,20	28,11	4,68	14,68	47,47
A2a	10	1,00	4,65	28,11	3,51	11,01	42,63
A3a	10	0,75	3,49	28,11	2,64	8,26	39,00
A4a	10	0,50	2,33	28,11	1,76	5,50	35,37
A5a	10	1,67	4,65	28,11	5,86	11,01	44,98
A6a	10	1,50	4,65	28,11	5,27	11,01	44,39
A7a	10	0,75	4,65	28,11	2,64	11,01	41,75
A8a	10	0,50	4,65	28,11	1,76	11,01	40,88
A9a	10	1,00	7,75	28,11	3,51	18,35	49,97
A10a	10	1,00	6,98	28,11	3,51	16,51	48,14
A11a	10	1,00	2,33	28,11	3,51	5,50	37,13
A12a	10	1,34	2,33	28,11	4,68	5,50	38,30
A13a	10	1,67	2,33	28,11	5,86	5,50	39,47
A14a	10	0,50	1,74	28,11	1,76	4,13	34,00
A15a	10	0,75	1,74	28,11	2,64	4,13	34,87
A16a	10	0,60	1,98	28,11	2,11	4,68	34,90
B1a	10	2,01	1,17	28,11	7,03	2,76	37,90
B2a	10	1,67	1,17	28,11	5,86	2,76	36,73
B3a	10	2,01	2,33	28,11	7,03	5,50	40,64
C1a	10	0,25	1,17	28,11	0,88	2,75	31,74
C2a	10	1,00	0,58	28,11	3,51	1,38	33,00
1a	10	1,00	1,16	28,11	3,51	2,75	34,38
2a	10	1,34	1,17	28,11	4,68	2,75	35,55
3a	10	0,25	1,74	28,11	0,88	4,13	33,12
4a	10	0,50	1,17	28,11	1,76	2,75	32,62
5a	10	0,75	1,17	28,11	2,64	2,75	33,50
6a	10	0,67	1,44	28,11	2,34	3,40	33,85

Таблица 2. Стабильность при хранении и исследование полос растворов, приведенных в табл. 1

Пример	Стабильность раствора				Исследование полосы ВЭЖХ (после 1 дня при 20°C)	
	При 20°C		При 45°C		% полосы III	% полосы III / % полосы 2
	Дни	Признак отказа	Дни	Признак отказа		
A1a	4	Опалесцирующий гель	4	Опалесцирующий гель	--	--
A2a	7	Опалесцирующий гель	4	Опалесцирующий гель	57	3,50
A3a	7	Опалесцирующий гель	4	Опалесцирующий гель	--	--
A4a	14	Опалесцирующий гель	14	Опалесцирующий гель	--	--
A5a	7	Опалесцирующий гель	4	Опалесцирующий гель	--	--
A6a	7	Опалесцирующий гель	4	Опалесцирующий гель	--	--
A7a	4	Опалесцирующий гель	1	Опалесцирующий гель	--	--
A8a	0	Опалесцирующий гель	0	Опалесцирующий гель	--	--
A9a	7	Опалесцирующий гель	4	Опалесцирующий гель	--	--
A10a	7	Опалесцирующий гель	4	Опалесцирующий гель	--	--
A11a	14	Опалесцирующий гель	14	Опалесцирующий гель	--	--
A12a	14	Опалесцирующий гель	28	Опалесцирующий гель	--	--
A13a	28	Опалесцирующий гель	28	Опалесцирующий гель	--	--
A14a	56	Опалесцирующий гель	>196	Нет	36	0,90
A15a	56	Опалесцирующий гель	>196	Нет	39	1,16
A16a	28	Опалесцирующий гель	>56	Нет	39	1,03
B1a	14	Гель	56	Гель	62	4,95
B2a	56	Осадок	>252	Нет	30	0,82
B3a	1	Гель	1	Гель	--	--
C1a	>196	Нет	>196	Нет	25	0,45
C2a	>196	Нет	>196	Нет	20	0,41
1a	>252	Нет	>252	Нет	31	0,77
2a	>252	Нет	>252	Нет	31	0,83
3a	168	Опалесцирующий гель	>196	Нет	28	0,58
4a	>196	Нет	>196	Нет	27	0,57
5a	>196	Нет	>196	Нет	30	0,71
6a	>122	Нет	>122	Нет	37	0,97

Растворы, приведенные в табл. 1, хранили при 20 и 45°C в термостатических шкафах для хранения. Стабильность при хранении оценивали путем визуального осмотра, и результаты представлены в табл. 2. Оценку проводили через 1, 4, 14, 28 дней, а затем с интервалом в 28 дней. Таким образом, указываемое время отказа, составляющее 56 дней, означает, что раствор потерял стабильность в момент между 28 и 56 днями. "Признак отказа" указывает на визуально наблюдаемый внешний вид образца. Признаку отказа, обозначенному, как "гель", предшествует образование белого осадка. Следует отметить, что в графе "признак отказа" указан только наблюдаемый признак отказа и что на момент составления отчета общие периоды исследования отличались от образца к образцу.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что все из примеров сравнения A1a-A16a оказались

неудачными по причине недостаточной стабильности образующегося геля при 20°C, а также в целом при 45°C. Все из примеров сравнения В1а-В3а оказались неудачными по причине образования в растворе белого осадка, в некоторых случаях превращающегося в белый гель. Примеры сравнения С1а и С2а показали приемлемую стабильность, но имели более низкие уровни полосы 3.

Все из примеров 1а-5а демонстрировали повышенную стабильность при хранении по сравнению с контролями и имели приемлемые уровни полосы 3. При этом примеры 3а в конечном итоге теряли стабильность при 20°C по причине образования опалесцирующего геля, что происходило через 168 дней, что намного более поздно по сравнению с любым из примеров сравнения А1а-А16а или примеров сравнения В1а-В3а.

Примеры 1а и 6а получали в форме шариковых композиций, и они демонстрировали превосходные антиперспирантные преимущества. При получении с содержанием активного безводного АСН, составляющим 12 мас.%, пример 1а обеспечивал SWR (снижение количества пота), составляющее 58%, и пример 6а обеспечивал SWR, составляющее 60%. Указанные значения неожиданно высоки для систем с относительно низкими содержаниями полосы III.

Композиции из примеров, приведенных в табл. 3, получали аналогично композициям, приведенным в табл. 1.

Исследование полосы ВЭЖХ для примеров, приведенных в табл. 3, описано в табл. 4 совместно с результатами исследования стабильности при хранении, которую оценивали, как для примеров, приведенных в табл. 1. В широком смысле результаты, приведенные в табл. 4, отражают результаты, приведенные в табл. 2, что указывает на то, что преимущества в точки зрения стабильности, достигаемые в настоящем изобретении, охватывают широкий диапазон концентраций.

Таблица 3. Композиции растворов, полученных с 18,83% АСН (безводный)

Пример	Мольное отношение			Концентрация в растворе масс.%, все в виде безводных твердых веществ			
	Al	Ca	Глицин	АСН	CaCl <sub>2</sub>	Глицин	Общее содержание твердых веществ
A2b	10	1,00	4,65	18,83	2,35	7,38	28,56
A4b	10	0,50	2,33	18,83	1,18	3,69	23,70
A11b	10	1,00	2,33	18,83	2,35	3,69	24,87
A12b	10	1,34	2,33	18,83	3,14	3,69	25,66
A13b	10	1,67	2,33	18,83	3,92	3,69	26,44
A14b	10	0,50	1,74	18,83	1,18	2,77	22,77
A15b	10	0,75	1,74	18,83	1,77	2,77	23,36
A16b	10	0,60	1,98	18,83	1,41	3,14	23,38
B1b	10	2,01	1,17	18,83	4,71	1,85	25,39
B2b	10	1,67	1,17	18,83	3,92	1,85	24,61
B3b	10	2,01	2,33	18,83	4,71	3,69	27,23
C1b	10	0,25	1,17	18,83	0,59	1,84	21,26
C2b	10	1,00	0,58	18,83	2,35	0,92	22,11
1b	10	1,00	1,16	18,83	2,35	1,84	23,03
2b	10	1,34	1,17	18,83	3,14	1,84	23,81
3b	10	0,25	1,74	18,83	0,59	2,77	22,18
4b	10	0,50	1,17	18,83	1,18	1,84	21,85
5b	10	0,75	1,17	18,83	1,77	1,84	22,44
6b	10	0,67	1,44	18,83	1,57	2,28	22,68

Таблица 4. Стабильность при хранении и исследование полос растворов, приведенных в табл. 3

Пример	Стабильность раствора				Исследование полосы ВЭЖХ (после 1 дня при 20°C)	
	При 20°C		При 45°C		% полосы 3	% полосы 3 / % полосы 2
	Дни	Признак отказа	Дни	Признак отказа		
A2b	56	Опалесцирующий гель	>168	Нет	62	4,95
A4b	56	Опалесцирующий гель	>168	Нет	39	1,00
A11b	28	Опалесцирующий гель	>168	Нет	47	1,86
A12b	28	Опалесцирующий гель	>168	Нет	48	2,30
A13b	28	Опалесцирующий гель	>168	Нет	50	2,85
A14b	168	Опалесцирующий гель	>168	Нет	35	0,87
A15b	84	Опалесцирующий гель	>168	Нет	39	1,16
A16b	56	Опалесцирующий гель	>56d	Нет	42	1,13
B1b	>168	Нет	>168	Нет	31	0,97
B2b	>168	Нет	>168	Нет	31	0,95
B3b	84	Опалесцирующий гель	>168	Нет	50	3,85
C1b	>168	Нет	>168	Нет	24	0,44
C2b	>168	Нет	>168	Нет	21	0,43
1b	>168	Нет	>168	Нет	31	0,76
2b	>168	Нет	>168	Нет	31	0,85
3b	>168	Нет	>168	Нет	27	0,54
4b	>168	Нет	>168	Нет	29	0,62
5b	>168	Нет	>168	Нет	31	0,75
6b	>84	Нет	>84	Нет	41	1,16

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Водная антиперспирантная композиция, содержащая:

(i) соль хлоргидрата алюминия (BAC) формулы от  $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$  до  $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ ;

(ii) хлорид кальция в мольном отношении 0,020 или более к алюминию, содержащемуся в соли BAC;

(iii) глицин в мольном отношении 0,050 или более к алюминию, содержащемуся в соли BAC, характеризующаяся тем, что мольное отношение алюминия к сумме мольных содержаний хлорида кальция и глицина составляет от 3,9:1 до 6,1:1, и тем, что:

(a) мольное отношение глицина к Al составляет по меньшей мере 1,7:10 и мольное отношение Ca к Al составляет не более 0,35:10, или

(b) мольное отношение Ca к Al составляет по меньшей мере 0,35:10 и мольное отношение глицина к Al составляет не более 1,7:10.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что соль BAC имеет формулу от  $Al_2OH_{4,7}Cl_{1,3}$  до  $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ .

3. Композиция по любому из пп.1-2, отличающаяся тем, что содержит хлорид кальция в мольном отношении 0,025 или более к алюминию, содержащемуся в соли BAC.

4. Композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что содержит глицин в мольном отношении 0,1 или более к алюминию, содержащемуся в соли BAC.

5. Композиция по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что мольное отношение алюминия к сумме мольных содержаний хлорида кальция и глицина составляет от 4,0:1 до 6,0:1.

6. Композиция по любому из пп.1-5, отличающаяся тем, что мольное отношение глицина к Al составляет по меньшей мере 1,7:10 и мольное отношение Ca к Al составляет не более 0,35:10.

7. Композиция по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что мольное отношение Са к Аl составляет по меньшей мере 0,35:10 и мольное отношение глицина к Аl составляет не более 1,7:10.

8. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что мольное отношение Са к Аl составляет по меньшей мере 0,40:10 и предпочтительно по меньшей мере 0,45:10.

9. Композиция по п.7 или 8, отличающаяся тем, что мольное отношение глицина к Аl составляет не более 1,5:10.

10. Композиция по любому из пп.1-9, отличающаяся тем, что общее содержание безводных твердых веществ в указанной композиции составляет 20% или более и предпочтительно 30% или более.

11. Композиция по любому из пп.1-10, отличающаяся тем, что в соли ВАС содержание полосы III (Band III), измеренное методом эксклюзионной хроматографии (SEC), составляет от 27 до 45%, где "содержание полосы III" относится к интегрированной площади в области полосы III SEC-хроматографа относительно общей интегрированной площади во всех областях, соответствующих алюминиевым соединениям, а именно полосам I, II, III и IV.

12. Антиперспирантный продукт, содержащий композицию по любому из пп.1-11, помещенную в шариковый дозатор.

13. Безводная антиперспирантная композиция, содержащая высушенную антиперспирантную соль, полученную путем сушки распылением композиции по любому из пп.1-12.

14. Способ получения водной антиперспирантной композиции, включающий:

(i) смешивание соли хлоргидрата алюминия (ВАС) формулы от  $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$  до  $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ , хлорида кальция в мольном отношении 0,020 или более к алюминию, содержащемуся в соли ВАС, глицина в мольном отношении 0,050 или более к алюминию, содержащемуся в соли ВАС, и воды таким образом, что мольное отношение алюминия к сумме мольных содержаний хлорида кальция и глицина составляет от 3,9:1 до 6,1:1; и (a) мольное отношение глицина к Аl составляет по меньшей мере 1,7:10 и мольное отношение Са к Аl составляет не более 0,35:10, или (b) мольное отношение Са к Аl составляет по меньшей мере 0,35:10 и мольное отношение глицина к Аl составляет не более 1,7:10;

(ii) нагревание смеси до температуры по меньшей мере 65°C в течение по меньшей мере 2 ч, и

(iii) охлаждение смеси до температуры окружающей среды.

15. Способ получения по п.14, отличающийся тем, что в указанной смеси общее содержание безводных твердых веществ составляет 20% или более и предпочтительно 30% или более.

