

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

A61K 7/38

A61K 7/32



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96197914.3

[43]公开日 1998 年 12 月 2 日

[11] 公开号 CN 1200666A

[22]申请日 96.10.21

[30]优先权

[32]95.10.28[33]DE[31]19540296.0

[86]国际申请 PCT/EP96/04563 96.10.21

[87]国际公布 WO97/16164 德 97.5.9

[85]进入国家阶段日期 98.4.27

[71]申请人 汉克尔股份两合公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72]发明人 罗尔夫·瓦克特 鲁道夫·莱曼
克劳迪娅·潘泽

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所
代理人 范明娥

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有阳离子生物聚合物、氯化铝水合物
和酯酶抑制剂的除臭制品

[57]摘要

本发明提出了新的具有协同强化作用的除臭制品，含有 (a) 阳离子生物聚合物，(b) 氯化铝水合物和 / 或 (c) 酯酶抑制剂。

权 利 要 求 书

1. 除臭制品，含有

(a) 阳离子生物聚合物，

5 (b) 氯化铝水合物和/或

(c) 酯酶抑制剂。

2. 按照权利要求 1 所述的制品，其特征是，含有脱乙酰壳多糖作为阳离子生物聚合物。

10 3. 按照权利要求 1 和 2 所述的制品，其特征是，含有柠檬酸三烷基酯作为酯酶抑制剂。

4. 按照权利要求 1 至 3 所述的制品，其特征是，以固体含量为基准，含有

(a) 0.01 至 50 %(重量)阳离子生物聚合物，

(b) 1 至 50 %(重量)氯化铝水合物和

15 (c) 0.01 至 20 %(重量)酯酶抑制剂，

并且将各组分含量之和补充到 100 %(重量)。

5. 阳离子生物聚合物在制备除臭制品方面的应用。

说明书

含有阳离子生物聚合物、氯化铝

水合物和酯酶抑制剂

5 的除臭制品

技术领域

本发明涉及含有阳离子生物聚合物、氯化铝水合物和酯酶抑制剂的除臭制品。

10 现有技术

在护肤领域经常使用护肤品来清除使人不舒服的体臭。这些气味是由细菌分解本身无味的汗液时产生，特别是在湿热的腋窝或为微生物提供良好生活环境的类似条件下产生。体臭可以通过合适的香料覆盖。也可以使用抑制排汗或抑制汗液分解的制品(所称的止汗药)来医治。这种物质典型的例子有铝化合物如硫酸铝或氯化铝水合物、锌盐和柠檬酸化合物。这方面的综述例如刊登在 Umbach(Hrsg.) “ Kosmetik ”, 141 页以后, Thieme Verlag, Stuttgart, 1998。

然而,由日常生活经验可知,尤其在炎热或者体力劳动时,抑制气味的问题无法完全得到解决。市售产品既不能持久地抑制排汗,也不能防止这些气味的产生。其抑制作用受时间限制,并且依赖于排汗的范围。因此,社会上一直需要在减少排汗和减少形成臭味方面得到改进并且同时具有较高的护肤作用的产品,也就是说,该产品应当降低对特别敏感皮肤的刺激作用。而本发明的任务即在于提供这样的产品。

发明的描述

25 本发明的主题是一种除臭制品,它含有

(a)阳离子生物聚合物,

(b)氯化铝水合物和/或

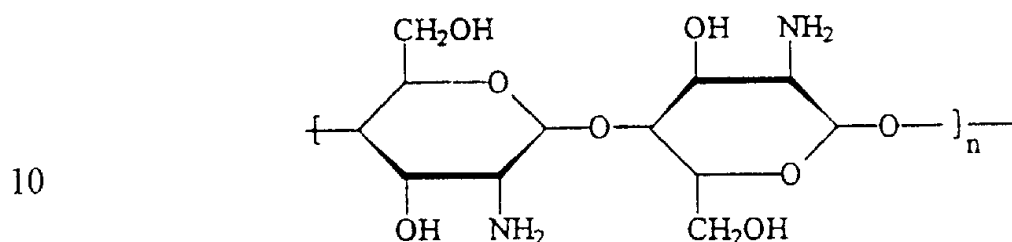
(c)酯酶抑制剂。

30 制备除臭和/或止汗组合物时使用的氯化铝水合物和柠檬酸三乙酯类型的酯酶抑制剂是现有技术中公知的。本发明出人预料地发现,阳离子生物聚合物,优选脱乙酰壳多糖,具有抑制产生酯酶的细菌活性的作用,并且可与

上述两个组分产生协同的除臭作用。该生物聚合物对细菌无害，也就是说，只是调节所涉及细菌的数目，但是并不杀死细菌，以便不影响皮肤菌丛的生态平衡。同时，使用阳离子生物聚合物还会改进产品的护肤耐受性。

阳离子生物聚合物

- 5 作为组分(a)的阳离子生物聚合物优选是部分脱乙酰的壳多糖，它们具有不同的分子量，且在理想情况下含有以下单体单元(I)：



- 与大多数在生物 pH 值范围内带负电的氢化胶体相反，优选使用的脱乙酰壳多糖在这些条件下为阳离子化合物。带正电的脱乙酰壳多糖可以与带相反电荷的表面发生相互作用，从而通常可以用于化妆品的护发剂和护肤品。
- 15 关于该主题的综述，例如刊登在 B.Gesslein 等，HAPPI 27，57(1990)，O.Skaugrud，Drug Cosm.Ind. 148，24(1991)和 E. Onsoyen 等，Seifen - Ole - feete - Wachse 117，633(1991)中。为了制备脱乙酰壳多糖，以壳多糖为原料，优选以大量可得的甲壳动物的残壳作为廉价原料。其中通常首先通过添加碱以使其脱蛋白，通过添加无机酸以脱矿质，最后通过添加强碱以脱乙酰，其中分子量可以在一个宽范围内分布。优选的是那些以后可以由过氧化氢降解的脱乙酰壳多糖。微晶脱乙酰壳多糖相应的制备方法例如已由 WO91/05808(Fireextra Oy)和 EP - B10382150(Hoechst)所描述。
- 20

氯化铝水合物

- 组分(b)的氯化铝水合物是无色的吸湿性晶体，它们在空气中易潮解，是蒸发氯化铝水溶液而形成。氯化铝水合物用于制备止汗和除臭制品，似乎可通过蛋白沉淀和/或排湿而收缩或者阻断汗腺而起作用[参见 J.Soc. Cosm.Chem. 24，281(1973)]。一种特别优选使用的市售产品例如是 Hoechst AG(Frankfurt/FRG)，商品名为 Locron[®]的一种氯化铝水合物，其分子式为 [Al₂(OH)₅Cl]*2.5H₂O[参见 J.Pharm.Pharmacol.26，531(1975)]。
- 25

30

酯酶抑制剂

在腋窝有汗时，通过细菌活化酶 - 酯酶，并且排放到细胞外的空间，分

解酯并释放出气味。组分(c)的酯酶抑制剂抑制了酶的活性，从而降低了气味的形成。优选的酯酶抑制剂是柠檬酯三烷基酯如柠檬酸三甲酯、柠檬酸三丙酯、柠檬酸三丁酯和特别是柠檬酸三乙酯(Hydagen[®], CAT, Henkel KGaA, Duessldorf/FRG)。其中，似乎通过分解柠檬酸酯而释放出游离酸，使得皮肤上的 pH 值降低到阻断酶的程度。

可以作为酯酶抑制剂的其它物质是二羧酸及其酯，例如戊二酸、戊二酸一乙基酯、戊二酸二乙基酯、己二酸、己二酸一乙基酯、己二酸二乙基酯、丙二酸和丙二酸二乙基酯，羟基羧酸及其酯，例如柠檬酸、苹果酸、酒石酸或酒石酸二乙基酯。业已证明特别有效的是 5 - 氯 - 2 - (2, 4 - 二氯苯氧基) - 苯酚，其商标是 Ciba - geigy, Basel/CH 的 Irgasan[®]。

工业实用性

业已证明，阳离子生物聚合物对于上述应用目的细菌是无害的。因此，本发明的另一个主题涉及其单独或者与氯化铝水合物和/或酯酶抑制剂相混合而在制备除臭制品方面的应用。

在本发明一个优选的实施方案中，以固体含量为基准，本发明的组合物优选含有以下含量的组分(a)、(b)和(c)：

(a) 0.01 至 50，优选 2 至 5 % (重量) 阳离子生物聚合物，

(b) 1 至 50，优选 10 至 50 % (重量) 氯化铝水合物和

(c) 0.01 至 20，优选 1 至 5 % (重量) 酯酶抑制剂。

其中，各组分含量的总和应加到 100 % (重量)。该含量均指各组分活性物质的含量。

细菌抑制剂

本发明的制品可以含有公知的细菌抑制剂作为其它添加物。典型的例子是对抗革兰氏阳性细菌有特殊作用的防腐剂，例如 2, 4, 4' - 三氯 - 2' - 羟基二苯基醚、Chlorhexidin(1, 6 - 二 - (4 - 氯苯基二胍基) - 己烷)或者 TCC(3, 4, 4' - 三氯碳酰苯胺)。许多香料和醚化油也具有抗微生物性质。典型的例子是丁香油、薄荷油和麝香油中的活性物质丁子香酚、薄荷醇和麝香草酚。有利的天然除臭剂是萜烯醇法尼醇(3, 7, 11 - 三甲基 - 2, 6, 10 - 十二碳三烯 - 1 - 醇)，它存在于椴花油中，具有铃兰草气味。单月桂酸甘油酯也是有效的抗菌剂，所加细菌抑制剂的通常含量，以制品的固体含量为基准为约 0.1 至 2 % (重量)。

助剂和添加物

为了能够以可计量、节约、舒适且适合化妆的方式将活性物质施用到皮肤上，通常将其加工到配方基料中。应当提及的重要的基料有：醇类和水/醇溶液、乳液、凝胶、油、蜡/脂肪物料、棒状制品和粉料。因此，本发明的制品可以含有例如最多 60 % (重量) 低级脂肪醇，优选乙醇，以及有机酸如乙二醇酸。其它的添加物是过脂剂、乳化剂、抗氧化剂、滑石、硅酸(例如作为氯化铝水合物的载体)，以及芳香油、醚化油、色素和喷洒用的驱动气体如丙烷和/或丁烷。该制剂优选以辊压装置(滚涂乳液)、棒状、除臭喷液或泵喷形式出售。

实施例

10 I. 组分

A) 脱乙酰壳多糖类型的阳离子生物聚合物(Hydagen[®]CMF, Henkel KGaA): 1 % (重量) 的, 在 0.4 % (重量) 的含水乙二醇酸中

B) 氯化铝水合物(LocronRL, Hoechst AG)

C) 柠檬酸三乙基酯(Hydagen[®]CAT, Henkel KGaA)

15 II. 工业应用试验

本发明制剂的有效性可代表性地通过酯酶抑制作用而测定。为此，在 2000ppm 的试验混合物在 pH = 6 的条件下对酯酶作用 15 分钟后，同时对未抑制的酯酶平行测定其剩余活性(标准 = 100 %)。组合物 R1、R2、R4、R6 和 R7 是本发明的，配方 R3、R5 和 R8 用作对比。结果汇总在表 1 中(数值为重量%)。

表 1 配方和酯酶抑制作用

组分	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
A	4	4	—	4	—	4	4	—
B	50	10	50	—	—	50	—	50
C	6	5	—	—	5	—	5	5
乙醇	20	20	20	20	20	—	20	20
乙醇酸	0.016	0.016	—	0.016	—	0.016	0.016	—
法尼醇	—	1	—	—	—	—	—	—
水	加到 100							
酯酶活性[%]	30	28	100	78	77	73	75	75