

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041911**(13) **B9**

**(12) ИСПРАВЛЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К
ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(15) Информация об исправлении
Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в формуле

(48) Дата публикации исправления
2023.02.10, Бюллетень №2'2023

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.12.14

(21) Номер заявки
202091822

(22) Дата подачи заявки
2019.02.28

(51) Int. Cl. *A61K 8/26* (2006.01)
A61K 8/20 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01)
A61Q 15/00 (2006.01)
B65D 83/00 (2006.01)
A61K 8/04 (2006.01)

(54) АЭРОЗОЛЬНЫЙ ПРОДУКТ-АНТИПЕРСПИРАНТ

(31) 18164854.4

(32) 2018.03.29

(33) EP

(43) 2021.02.01

(86) PCT/EP2019/055000

(87) WO 2019/185284 2019.10.03

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЮНИЛЕВЕР ГЛОБАЛ АйПи
ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:
**Аскем Харриет Джейд, Лаквелл Крейг
Джеймс (GB)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) WO-A1-2006050776
WO-A1-2016066528
US-A-6136303
WO-A1-0127351
WO-A1-2017076836

(57) Аэрозольный продукт-антиперспирант (АП), содержащий (А) аэрозольную композицию, содержащую летучий пропеллент и активный АП, содержащий основное соединение хлорида алюминия формулы от $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$ до $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$, водорастворимую соль кальция и аминокислоту, и (В) дозатор аэрозоля, содержащий корпус контейнера, содержащий камеру для хранения аэрозольной композиции и аэрозольный клапан, причем аэрозольный клапан содержит корпус, удерживающий шток клапана и пружину, причем указанный аэрозольный клапан удерживается в корпусе контейнера чашкой клапана, покрытой изнутри защитным покрытием, при этом активный АП имеет молярное отношение кальция к алюминию более 1:20 и молярное отношение глицина к алюминию более 1:5.

041911 B9

041911 B9

Область техники

Настоящее изобретение относится к области косметических композиций антиперспирантов и дозаторов для них; в частности аэрозольных композиций и дозаторов для них.

Уровень техники

Аэрозольные композиции антиперспирантов (АП) широко описаны и продаются на протяжении многих лет. Дозаторы для таких композиций были описаны в уровне техники, как и композиции АП, содержащие сесквихлоргидрат алюминия, активированный водорастворимой солью кальция и аминокислотой.

WO 2016/066528 (Unilever, 2016) раскрывает безводные аэрозольные композиции АП, содержащие активный АП, который представляет собой сесквихлоргидрат алюминия, активированный водорастворимой солью кальция и аминокислотой.

WO 2017/076836 (Unilever, 2017) раскрывает безводные аэрозольные композиции АП, содержащие активный АП, который представляет собой сесквихлоргидрат алюминия, активированный водорастворимой солью кальция, который содержится внутри и распределяется из аэрозольного дозатора, имеющего аэрозольный клапан, в котором отношение выпуска паровой фазы (VTP) к ограничительному хвостовику (RTP) составляет от 0,6:1 до 1,2:1.

WO 2006/050776 (Unilever, 2006) раскрывает аэрозольный продукт АП, содержащий композицию АП эмульсии вода-в-масле в аэрозольном дозаторе, имеющем корпус из алюминиевого баллона, покрытый изнутри полиамидимидной смолой, и установочную чашку, покрытую с нижней стороны эпоксифенольным виниловым лаком.

Краткое описание изобретения

Проблема, связанная с аэрозольными композициями АП, заключается в том, что кислотная природа активного вещества АП может привести к коррозии различных компонентов дозатора аэрозоля. Это особенно проблематично для аэрозольных композиций АП, содержащих воду, но также может быть проблемой для безводных композиций.

Аэрозольные композиции АП особенно подвержены коррозии, когда активный АП особенно кислый; например, когда активный АП включает сесквихлоргидрат алюминия (СХГА).

Коррозионное повреждение дозатора аэрозоля наиболее серьезно сказывается на металлических компонентах, особенно на внутренних поверхностях баллона и чашки клапана (также известной как установочная чашка). Когда в клапан входит металлическая пружина, она также может быть особенно подвержена коррозионным повреждениям.

Также было обнаружено, что некоторые неметаллические компоненты аэрозольных диспенсеров антиперспирантов могут подвергаться коррозионному повреждению, и настоящее изобретение также направлено на облегчение этой проблемы.

В настоящем документе следует понимать, что дозатор аэрозоля и его компоненты являются "оборудованием".

Задача настоящего изобретения заключается в обеспечении аэрозольного продукта антиперспиранта, имеющего пониженную восприимчивость к коррозионному повреждению.

Еще одной задачей настоящего изобретения является создание аэрозольного продукта антиперспиранта, содержащего СХГА, который имеет пониженную восприимчивость к коррозионному повреждению.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что конкретные аэрозольные композиции АП, содержащие СХГА, вызывают удивительно низкие уровни коррозии аэрозольного оборудования, особенно с выбранными компонентами оборудования, как подробно описано в настоящем документе.

В первом аспекте изобретения предложен аэрозольный продукт-антиперспирант, содержащий:

А) аэрозольную композицию антиперспиранта (АП), содержащую летучий пропеллент и активный АП, содержащий основное соединение хлорида алюминия формулы от $\text{Al}_2\text{OH}_{4,4}\text{Cl}_{1,6}$ до $\text{Al}_2\text{OH}_{4,9}\text{Cl}_{1,1}$, водорастворимую соль кальция и аминокислоту, и

В) дозатор аэрозоля, содержащий корпус контейнера, содержащий камеру для удерживания аэрозольной композиции и аэрозольный клапан, через который композиция может быть выпущена через шток клапана аэрозольного клапана, причем аэрозольный клапан содержит корпус, удерживающий шток клапана и пружину, причем указанный аэрозольный клапан удерживается в корпусе контейнера чашкой клапана, покрытой изнутри защитным покрытием,

где активный АП имеет молярное отношение кальция к алюминию более чем 1:20 и молярное отношение глицина к алюминию более чем 1:5.

Во втором аспекте изобретения предложен способ обеспечения антиперспирантного действия на коже человека, включающий применение аэрозольного продукта с антиперспирантным действием в соответствии с первым аспектом изобретения.

Второй аспект изобретения, упомянутый выше, альтернативно может быть выражен как местное нанесение на кожу человеческого тела:

(А) аэрозольной композиции антиперспиранта (АП), содержащей летучий пропеллент и активный АП, содержащий основное соединение хлорида алюминия формулы от $\text{Al}_2\text{OH}_{4,4}\text{Cl}_{1,6}$ до $\text{Al}_2\text{OH}_{4,9}\text{Cl}_{1,1}$, водорастворимую соль кальция и аминокислоту, и

(В) дозатор аэрозоля, содержащий корпус контейнера, содержащий камеру для удержания аэрозольной композиции и аэрозольный клапан, через который композиция может быть выпущена через шток клапана аэрозольного клапана, причем аэрозольный клапан содержит корпус, удерживающий шток клапана и пружину, причем указанный аэрозольный клапан удерживается в корпусе контейнера чашкой клапана, изнутри покрытой защитным покрытием, при этом активный АП имеет молярное отношение кальция к алюминию более 1:20 и молярное отношение глицина к алюминию более 1:5.

В третьем аспекте изобретения предложен способ производства аэрозольного продукта-антиперспиранта согласно первому аспекту изобретения.

В четвертом аспекте изобретения предложен способ уменьшения коррозионного повреждения аэрозольного клапана и/или связанной с ним чашки клапана дозатора аэрозоля, причем аэрозольный клапан содержит корпус, удерживающий шток клапана и пружину, и удерживается в корпусе контейнера при помощи чашки клапана, коррозионное повреждение вызвано безводной аэрозольной композицией АП, содержащей летучий пропеллент и активный АП, содержащий основное соединение хлорида алюминия формулы от $\text{Al}_2\text{OH}_{4,4}\text{Cl}_{1,6}$ до $\text{Al}_2\text{OH}_{4,9}\text{Cl}_{1,1}$ и уменьшение коррозионного повреждения обеспечивают за счет использования защитного покрытия на внутренней поверхности чашки клапана и добавления водорастворимой соли кальция и аминокислоты к активному АП так, чтобы полученный активный АП имел молярное соотношение кальций:алюминий более 1:20 и молярное отношение глицина к алюминию более 1:5.

Подробное описание изобретения

В настоящем описании, если не указано иное, количества, проценты, части и соотношения являются массовыми.

В настоящем описании все признаки, описанные как "предпочтительные", следует понимать как особенно предпочтительные при использовании в сочетании с любыми другими признаками, описанными как "предпочтительные".

В настоящем описании признаки, выраженные как "предпочтительные" в отношении конкретного аспекта изобретения, следует понимать как предпочтительные в отношении каждого аспекта изобретения (аналогично, признаки, выраженные как "более предпочтительные" или "наиболее предпочтительные").

В настоящем описании слово "содержащий" предназначено для обозначения "включающий", но не обязательно "состоящий из", т.е. не является исчерпывающим.

В настоящем описании термины расположения, такие как термины, обозначающие относительное расположение, такие как "более нижний", "верхний", "нижний", относятся к дозатору аэрозоля в его вертикальном положении, то есть с клапаном, направленным вверх.

Композиция АП включает активный АП, летучий пропеллент и может содержать другие необязательные компоненты.

В настоящем документе "основа" аэрозольной композиции - это все компоненты композиции за вычетом летучего пропеллента.

Отношение основа:пропеллент в композициях, используемых в соответствии с настоящим изобретением, может широко варьироваться. Отношение основы к пропелленту предпочтительно составляет от 5:95 до 50:50, более предпочтительно от 5:95 до 40:60 и наиболее предпочтительно от 10:90 до 30:70.

Настоящее изобретение охватывает как "обычные" аэрозольные композиции АП, так и "сжатые" аэрозольные композиции АП. Обычные аэрозольные композиции АП имеют отношение основы и пропеллента, которое предпочтительно находится в диапазоне от 5:95 до менее 19:81 и более предпочтительно от 10:90 до 16:84. Сжатые аэрозольные композиции АП имеют отношение основы к пропелленту, которое предпочтительно находится в диапазоне от 19:81 до 40:60 и более предпочтительно от 19:81 до 30:70.

Композиция аэрозоля АП и основа, из которой она получена, предпочтительно представляют собой эмульсии типа вода-в-масле или безводные композиции. Композиция аэрозоля АП и основа, из которой она получена, более предпочтительно являются безводными композициями.

Безводные аэрозольные композиции АП обычно представляют собой безводные суспензии активного АП в несущей текучей среде.

Здесь "безводная" композиция представляет собой композицию, содержащую менее 1 масс. % свободной воды и предпочтительно менее 0,1 мас.% свободной воды.

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

Настоящее изобретение включает использование активного АП, содержащего основное соединение хлорида алюминия формулы от $\text{Al}_2\text{OH}_{4,4}\text{Cl}_{1,6}$ до $\text{Al}_2\text{OH}_{4,9}\text{Cl}_{1,1}$, водорастворимую соль кальция и аминокислоту.

Здесь основное соединение хлорида алюминия формулы от $\text{Al}_2\text{OH}_{4,4}\text{Cl}_{1,6}$ до $\text{Al}_2\text{OH}_{4,9}\text{Cl}_{1,1}$ представляет собой сесквихлоргидрат алюминия (СХГА). СХГА предпочтительно имеет формулу от $\text{Al}_2\text{OH}_{4,7}\text{Cl}_{1,3}$ до $\text{Al}_2\text{OH}_{4,9}\text{Cl}_{1,1}$.

СХГА используют в сочетании с водорастворимой солью кальция и аминокислотой. Эти дополни-

тельные компоненты служат для повышения антиперспирантной эффективности СХГА, как описано в WO 2017/076836 (Unilever, 2017), упомянутом ранее.

Водорастворимая соль кальция предпочтительно представляет собой хлорид кальция, а аминокислота предпочтительно представляет собой глицин.

Ключевой особенностью настоящего изобретения является то, что путем тщательного выбора молярных отношений кальция к алюминию и, в частности, глицина к алюминию в активном АП, можно предотвратить коррозию дозатора аэрозоля. Устойчивость к коррозии может быть обеспечена одному или более компонентам аэрозольного дозатора.

В настоящем изобретении необходимо, чтобы молярное отношение кальция к алюминию было больше 1:20 и чтобы молярное отношение глицина к алюминию было больше 1:5. Предпочтительно, чтобы активный АП имел молярное отношение глицина к алюминию более 1:4 и более предпочтительно более 1:3,8. При этих предпочтительных и более предпочтительных отношениях антикоррозийные преимущества изобретения особенно заметны.

В настоящем описании упоминаемые молярные количества и отношения "алюминия" рассчитаны на основе мономерного комплекса алюминия, но включают алюминий, который содержится в полиядерных комплексах; в действительности, большая часть алюминия в солях согласно изобретению присутствует в составе полиядерных комплексов.

Присутствие водорастворимой соли кальция и аминокислоты также может служить для "активации" СХГА, то есть для повышения его эффективности против пота. Это усиление может быть достигнуто путем нагревания СХГА с солью кальция и аминокислотой перед приготовлением, как описано в WO 2014/187685 (Unilever, 2014).

СХГА, водорастворимая соль кальция и аминокислота могут быть подвергнуты совместной распылительной сушке с получением порошка в виде частиц. "Совместная распылительная сушка" означает, что гомогенный раствор компонентов подвергают распылительной сушке. Полученные частицы могут быть необязательно измельчены для получения частиц желаемого размера перед включением в композицию суспензии безводного аэрозоля.

Предпочтительно антиперспирантная активная система в форме частиц имеет средний размер частиц (D50) по меньшей мере 6 микрон, более предпочтительно по меньшей мере 17 микрон, и наиболее предпочтительно от 20 до 30 микрон.

В настоящем изобретении средний (D50) размер частиц можно измерить методами (лазерного) рассеяния света, например с помощью прибора Mastersizer от компании Malvern Instruments. Такие приборы позволяют получить объемную диаграмму, при этом линзу выбирают в соответствии с инструкциями производителя в зависимости от предполагаемого распределения частиц по размеру (или пробуют разные линзы до нахождения оптимальной). Измерения выполняют с помощью методов, известных в данной области техники.

Антиперспирантную активную систему в форме частиц предпочтительно подвергают сушке распылением с помощью роторного распылителя.

Важным компонентом композиций согласно изобретению является сжиженный газ-пропеллент. Предпочтительными летучими пропеллентами являются сжиженные пропелленты, в частности углеводороды или галогенированные углеводородные газы (особенно фторированные углеводороды, такие как 1,1-дифторэтан и/или 1-трифтор-2-фторэтан), которые имеют температуру кипения ниже 10°C, и особенно температуру кипения ниже 0°C. Особенно предпочтительно применять сжиженные углеводородные газы, особенно C₃-C₆ углеводороды, включая пропан, бутан, изобутан, пентан и изопентан, и смеси двух или более из указанных углеводородов. Среди этих особенно предпочтительных пропеллентов наиболее предпочтительными являются изобутан, изобутан/пропан, бутан/пропан и смеси пропана, изобутана и бутана.

Сжиженный газ-пропеллент обычно является преобладающим компонентом аэрозольных композиций и зачастую составляет от 30 до 99 мас.%, и предпочтительно от 50 до 95 мас.%.

Наиболее предпочтительным компонентом является несущая текучая среда, обычно масленоситель, для активного АП. В предпочтительных вариантах реализации масло также может представлять собой маскирующее масло, предназначенное для уменьшения видимых следов, например в случае, когда композиция случайно попадает на одежду.

В настоящем документе термин "масло" означает водонерастворимое органическое вещество, которое является жидким при 20°C. Нерастворимым считают любое вещество, имеющее растворимость менее 0,1 г/100 г при 20°C.

Предпочтительным необязательным компонентом 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 запах, предпочтительно приятный запах. Предпочтительно ароматическое масло придает поверхности тела человека, на которую наносят композицию, приятный запах.

Количество ароматического масла в композиции обычно составляет до 3% включительно, предпоч-

тительно по меньшей мере 0,5% и, в частности, от 0,8 до 2%.

Общее содержание масла-носителя 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 содержание масла-носителя составляет более 2,5 мас.%, но менее 6 мас.% в расчете на общую массу композиции.

Масло-носитель может быть выбрано из любых масел-носителей известных в данной области техники, хотя предпочтительными являются гидрофобные масла-носители.

Предпочтительным классом масла-носителя являются силиконовые масла, то есть жидкие полиорганосилоксаны. Такие соединения могут иметь циклическую или линейную структуру и включают, например, кремнийорганические текучие среды 344, 345, 244, 245, 246, 556 и 200 серии от Dow Corning, силиконы 7207 и 7158 от Union Carbide Corporation и силикон SF1202 от General Electric.

Подходящие масла-носители могут быть выбраны из масел на основе простых алкиловых эфиров, имеющих температуру кипения выше 100°C и особенно выше 150°C, включая простые алкиловые эфиры полиалкиленгликоля. Такие простые эфиры желательно содержат от 10 до 20 этиленгликолевых или пропиленгликолевых звеньев, а алкильная группа обычно содержит от 4 до 20 атомов углерода. Предпочтительные эфирные масла включают алкильные эфиры полипропиленгликоля (ППГ), такие как ППГ-14-бутиловый эфир и ППГ-15-стеариловый эфир.

Подходящие масла-носители могут включать одно или более триглицеридных масел. Триглицеридные масла обычно содержат алкильные остатки алифатических спиртов от C₇ до C₂₀, при этом общее число атомов углерода выбирается в зависимости от степени олефиновой ненасыщенности и/или разветвленности, чтобы триглицерид оставался жидким при 20°C. Одним из примеров является масло жожоба. Особенно предпочтительно, если в триглицеридном масле алкильные остатки представляют собой линейные группы C₁₈, содержащие одну, две или три олефиновые степени ненасыщенности, две или три из которых необязательно являются сопряженными, многие из них могут быть экстрагированы 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, гранатовой кислоты, петроселеновой кислоты и стеарионовой кислоты.

Подходящие масла-носители могут включать масла, полученные из ненасыщенных C₁₈ кислот, 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 водосбора 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-носители, которые также могут представлять собой смягчающие масла, включают алкильные или алкил-арильные сложнэфирные масла с температурой кипения выше 150°C (и температурой плавления ниже 20°C). Такие сложнэфирные масла включают масла, содержащие одну или две алкильные группы длиной от 12 до 24 атомов углерода, в том числе изопропилмиристат, изопропилпальмитат и миристилпальмитат. Другие нелетучие сложнэфирные масла включают алкил- или арилбензоаты, такие как C₁₂₋₁₅алкилбензоат, например Finsolv TN™ или Finsolv Sun™.

Еще один класс подходящих масел-носителей включает нелетучие диметиконы, часто содержащие фенильные или дифениленовые заместители, например Dow Corning 200 350cps или Dow Corning 556.

Сuspendирующий агент является весьма предпочтительным компонентом композиций согласно изобретению. Такие агенты помогают suspendировать активные частицы АП в композиции. Предпочтительные suspendирующие агенты представляют собой глины, в частности гидрофобно-модифицированные глины. В частности, предпочтительными являются гидрофобно-модифицированные гекторитные или бентонитные глины, и особенно предпочтительным является дистеардимония гекторит (например, Bentone 38V от Elementis).

Сuspendирующий агент обычно применяют в количестве от 0,1 до 1,5 мас.% от общей массы композиции.

В композициях согласно настоящему изобретению также можно успешно применять пропиленкарбонат, обычно в количестве от 0,001 до 0,1 мас.%.

Дозатор аэрозоля содержит корпус контейнера, содержащий камеру для удерживания аэрозольной композиции и аэрозольный клапан, через который композиция может быть выпущена через аэрозольный клапан.

Корпус контейнера составляет основную часть аэрозольного дозатора и содержит камеру для удерживания аэрозольной композиции.

Корпус контейнера может быть изготовлен из луженой стали или алюминия, но предпочтительно из алюминия.

В предпочтительных вариантах реализации корпус контейнера не имеет швов, т.е. он представляет собой цельный контейнер, обычно изготавливаемый путем ударной экструзии. Это особенно актуально

для алюминиевых корпусов контейнеров.

Внутренняя поверхность корпуса/камеры контейнера обычно покрыта лаком для защиты от коррозии. Подходящие лаки включают эпоксифенольную смолу (также называемую эпон-фенольной и часто сокращенно "эпоксидной" или "EPON"); поли(этилентерефталат) (ПЭТ); полипропилен; ЭП-виниловый лак (также называемый органоэпоксидом или Miscoflex); и полиамидимидную смолу (также называемую ПАМ или ПАИ).

Аэрозольный клапан является стандартным компонентом аэрозольных дозаторов и необходим для выхода композиции из дозатора. При использовании открытие клапана позволяет аэрозольной композиции антиперспиранта покидать корпус контейнера через сопло и тем самым производить спрей.

Аэрозольный клапан состоит из штока клапана, корпуса штока клапана и пружины клапана. Шток клапана служит для обеспечения прохождения композиции из контейнера при срабатывании, обычно при нажатии. Корпус штока клапана удерживает шток клапана в отверстии в центре чашки клапана (см. ниже). Пружина клапана служит для возвращения штока клапана в исходное положение после срабатывания.

Шток клапана и корпус штока клапана обычно изготавливают из пластика; однако оба они могут быть повреждены композицией антиперспиранта, содержащейся в дозаторе. Подходящими пластиками для штока клапана являются полиамиды, такие как нейлон, полиолефины, такие как полипропилен или полиэтилен, или ацеталь. Подходящие пластмассы для корпуса штока клапана - это полиамиды, такие как нейлон, и ацеталь.

Исследования авторов настоящего изобретения показали, что для использования в соответствии с настоящим изобретением шток клапана предпочтительно изготовлен из полиамида, такого как нейлон, или полиолефина, такого как полипропилен или полиэтилен. Особенно предпочтителен полиамид, такой как нейлон, и особенно предпочтителен нейлон-66.

Исследования авторов настоящего изобретения показали, что для использования в соответствии с настоящим изобретением корпус штока клапана предпочтительно изготовлен из полиамида, такого как нейлон, и особенно из нейлона-66.

Особенно предпочтительно, чтобы шток клапана и корпус штока клапана были изготовлены из нейлона и особенно нейлона-66.

Пружину клапана обычно изготавливают из нержавеющей стали.

Чашка клапана является стандартным компонентом аэрозольных диспенсеров и известна как установочная чашка. Чашка клапана может быть изготовлена из луженой стали или алюминия, но предпочтительно из луженой стали.

Чашка клапана служит для закрытия корпуса контейнера в его верхней части, как правило, на суженной или "горловой" части корпуса. Внутренняя поверхность чашки клапана соответствует составу, содержащемуся в камере, особенно когда банка перевернута. В чашке клапана клапан находится в отверстии в центре.

Чашка клапана может быть покрыта лаком с внешней стороны; однако именно ее внутренняя поверхность чаще контактирует с композицией, и эта сторона должна быть обработана защитным покрытием.

Защитное покрытие на чашке клапана представляет собой слой материала, известного как лак, наносимый на поверхность чашки клапана способами, известными в данной области техники. Слой предпочтительно имеет толщину от 1 до 500 микрон во всех точках внутренней поверхности банки. Высокий максимум связан с трудностью нанесения лака на чашку клапана из-за его достаточно сложной формы. Средняя толщина слоя предпочтительно составляет от 1 до 50 микрон и может быть измерена путем выполнения 10 или более измерений в случайных местах на нижней стороне чашки клапана.

Ряд лаков коммерчески доступен и потенциально пригоден для обработки внутренней поверхности камеры и внутренней (и, возможно, внешней) поверхности чашки клапана. Примеры включают эпоксифенольную смолу (также называемую эпон-фенольной и часто сокращенно "эпоксидной" или "EPON"); поли(этилентерефталат) (ПЭТ); полипропилен; ЭП-виниловый лак (также называемый органоэпоксидом или Miscoflex); и полиамидимидную смолу (также называемую ПАМ или ПАИ).

В предпочтительных вариантах реализации чашка клапана покрыта изнутри лаком из ПЭТ или эпоксифенольной смолы. Особенно предпочтительно, чтобы смола представляла собой эпоксифенольную смолу, и особенно предпочтительно, чтобы выбранная смола имела среднюю толщину от 1 до 50 микрон.

Примеры

Был проведен ряд исследований коррозии с использованием композиций, приготовленных из активных компонентов АП, которые приведены в табл. 1. Эти активные АП были приготовлены путем совместного нагревания водного раствора компонентов, указанных в табл. 1, в течение 2 ч при 87°C, концентрация водного раствора составляла 27% от общего количества твердых веществ (+/-1%). Полученный раствор сушили распылением, чтобы получить образцы активных частиц АП.

Таблица 1

№ пробы	Массовое соотношение безводных ингредиентов			Молярное соотношение безводных ингредиентов		
	СХГА	CaCl ₂	Глицин	Al в СХГА*	CaCl ₂	Глицин
A	12,00	0,00	0,00	10,00	0,00	0,00
B	12,00	1,50	1,17	10,00	1,00	1,16
C	12,00	0,90	2,00	10,00	0,60	1,98
1	12,00	1,50	2,05	10,00	1,00	2,03
2	12,00	1,50	2,93	10,00	1,00	2,90
3	12,00	1,50	3,81	10,00	1,00	3,77
4	12,00	1,50	4,70	10,00	1,00	4,65

* СХГА содержит два моля Al на моль СХГА, поэтому 10 мол.% Al в СХГА=5 мол.% СХГА.

Эти активные вещества АП были включены в состав композиций ААП, как подробно описано в табл. 2. Основы для композиций ААП были приготовлены способами, известными в данной области техники, а затем их обрабатывали пропеллентом (пропан, бутан, изобутан) с получением "обычных" и "сжатых" композиций ААП, как указано.

Таблица 2

Компонент	Обычный		Сжатый	
Циклопентасилоксан	5,60	7,60	10,75	14,25
Активный АП	3,00	7,00	5,63	13,13
Ароматизирующее вещество	0,80	0,80	1,50	1,50
Дистеардимония гекторит	0,50	0,50	0,94	0,94
Пропиленкарбонат	0,10	0,10	0,19	0,19
Пропеллент	90	84	81	70

Коррозионные испытания - серия 1.

В этом испытании использовали сжатые композиции, как подробно описано в табл. 2, приготовленные с каждым из активных компонентов АП, указанных в табл. 3, и более подробно описанные в табл. 1. Композиции помещали в стандартные алюминиевые аэрозольные баллончики и закрывали чашкой клапана и клапаном. Заполненные банки хранили при 25 и 45°C как в вертикальном, так и в перевернутом положении. Степень коррозии внутренней поверхности чашек клапана оценивали после хранения в течение 12 недель. Чашки клапана были из луженой стали с эпоксифенольным лаком.

Оценки коррозии присваивались по шкале от 0 до 10, где

0=отсутствие коррозии,

1=несколько мелких следов коррозии,

2=множество мелких следов коррозии,

3=несколько небольших следов коррозии,

4=очень много мелких следов коррозии,

5=много небольших следов коррозии,

6=несколько следов коррозии среднего размера,

7=очень много небольших следов коррозии,

8=несколько крупных следов коррозии,

9=много крупных следов коррозии,

10=очень много крупных следов коррозии.

Таблица 3

			Показатели коррозии			
			B	C	A	4
При 25 °C	В вертикальном положении					
	Содержание активного вещества:	5,6 %	3	6	5	1
		13,1 %	3	7	5	1

При 45 °С	Перевернутые					
	Содержание	5,6 %	1	5	3	1
	активного	13,1 %	5	3	3	0
	вещества:					
	В					
	вертикальном					
	положении					
	Содержание	5,6 %	8	5	6	3
	активного	13,1 %	7	7	5	1
	вещества:					
	Перевернутые					
	Содержание	5,6 %	4	4	5	3
	активного	13,1 %	7	7	5	1
	вещества:					
	Перевернутые					
	Содержание	5,6 %	4	4	5	3

Из результатов, представленных в табл. 3, можно сделать несколько выводов, в том числе: образцы, хранящиеся при 45°С, показали большую коррозию, чем образцы, хранящиеся при 25°С; природа активного вещества в композиции оказала большое влияние на уровень коррозии, причем для композиции, используемой в соответствии с изобретением коррозия была значительно меньше.

Коррозионные испытания - серия 2.

В другом исследовании была проведена серия испытаний на ускоренную коррозию, как описано ниже. В этих испытаниях чашки аэрозольных клапанов помещали в сосуды и осуществляли контакт с основами ААП в условиях, значительно более экстремальных, чем было бы в случае обычного использования композиций ААП в дозаторах аэрозолей. Используемые композиции основ ААП указаны в табл. 4 и соответствуют основам ААП, используемым для получения композиций ААП, указанных в табл. 2.

Чашки клапана были изготовлены из луженой стали с эпоксифенольным лаком (на всех поверхностях). Были исследованы чашки клапанов от двух независимых поставщиков, обозначенных "поставщик 1" и "поставщик 2". Активный ААП, используемый в каждой композиции основы, указан в табл. 5 с более подробной информацией в табл. 1.

Таблица 4

Компонент	А	В
Циклопентасилоксан	56	47,5
Активный АП	30	43,75
Ароматизирующее вещество	8	5,00
Дистеардимония гекторит	5	3,125
Пропиленкарбонат	1	0,625

В этом исследовании коррозию чашки клапана оценивали по следующей линейной шкале:

0=отсутствие коррозии,

1=небольшая коррозия на краях,

2=края и верх стержня показывают коррозию,

3=очень сильная коррозия на краях,

4=коррозия на краях и следы на дне чашки клапана,

5=коррозия на краях и следы на верхней и нижней части чашки клапана,

6=серьезные повреждения, черные отметины на всех поверхностях.

Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

			Показатели коррозии			
			В	С	А	4
После 1 недели	Поставщик 1					
	Содержание активного вещества:	30 %	5	1	1	0
		43,75 %	3	2	5	0
	Поставщик 2					
После 2 недель	Поставщик 1					
	Содержание активного вещества:	30 %	5	2	4	1
		43,75 %	5	4	5	0
	Поставщик 2					
После 2 недель	Поставщик 1					
	Содержание активного вещества:	30 %	5	2	4	1
		43,75 %	5	2	5	0
	Поставщик 2					
После 2 недель	Поставщик 1					
	Содержание активного вещества:	30 %	5	2	4	1
		43,75 %	5	2	5	0
	Поставщик 2					

Эта серия испытаний иллюстрирует уменьшенную коррозию чашки клапана, обнаруженную с помощью способа согласно четвертому аспекту настоящего изобретения.

Коррозионные испытания - серия 3.

Серия испытаний на коррозию, аналогичная описанной выше как "серия 2", была проведена для оценки коррозии пружин клапана от двух разных поставщиков, обозначенных "поставщик 1" и "поставщик 2", как и раньше. В этих испытаниях пружины клапана были оставлены в сосудах, наполовину покрытые базовыми составами, на одну или две недели при 45°C. Пружины клапанов изготовлены из нержавеющей стали.

В этом исследовании оценивали коррозию пружин клапана, и для регистрации степени коррозии использовали шкалу от 0 до 5, где

0=отсутствие коррозии и

5=обширная коррозия.

Результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

			Показатели коррозии			
			В	С	А	4
После 1 недели	Поставщик 1					
	Содержание активного вещества:	30 %	5	3	4	1
		43,75 %	5	4	5	2
	Поставщик 2					
После 2 недель	Поставщик 1					
	Содержание активного вещества:	30 %	5	3	4	1
		43,75 %	5	4	5	2
	Поставщик 2					
После 2 недель	Поставщик 1					
	Содержание активного вещества:	30 %	5	3	4	1
		43,75 %	5	4	5	2
	Поставщик 2					

Эта серия испытаний иллюстрирует уменьшенную коррозию пружины клапана, обнаруженную с помощью способа согласно четвертому аспекту настоящего изобретения.

Коррозионные испытания - серия 4.

Дальнейшая серия испытаний на ускоренную коррозию была проведена на следующих образцах с использованием того же метода, который описан выше для "серии 2". Оценку проводили на чашках клапанов с эпоксифенольным лаком, предоставленных двумя разными поставщиками, обозначенными "поставщик 1" и "поставщик 2". Была оценена только одна композиция (базовая композиция ААП из табл. 4, содержащая 43,75% активного АП), но этот препарат был приготовлен с использованием четырех различных активных ААП (В, 1, 2 и 3).

В этом исследовании оценивали коррозию чашки клапана, и использовали следующие индикаторы коррозии, степень серьезности которых возрастала,

0=отсутствие коррозии,
 1=очень небольшая коррозия по краям; незначительная коррозия вокруг отверстия штока клапана,
 2=по краям и вокруг отверстия штока клапана видна коррозия,
 3=сильно корродированные края; незначительная коррозия вокруг отверстия штока клапана и одно пятно коррозии на верхней поверхности,
 4=сильно корродированные края и область вокруг отверстия штока клапана. Коррозионные точки на верхней и нижней поверхностях,
 5=как №4, плюс два пятна коррозии на нижней поверхности,
 6=сильная коррозия на всех участках вокруг отверстия штока клапана, особенно на краях,
 7=как №6, плюс маленькие черные отметки по всей нижней поверхности чашки клапана.
 Результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7

Продолжительность испытания	Поставщик	Содержание АП	Показатели коррозии			
			В	1	2	3
После 1 недели	Поставщик 1	43,75 %	6	4	3	2
	Поставщик 2	43,75 %	6	4	3	1
После 2 недель	Поставщик 1	43,75 %	7	5	3	2
	Поставщик 2	43,75 %	7	5	3	1

Эта серия испытаний иллюстрирует уменьшение коррозии чашки клапана, обнаруженное с использованием способа согласно четвертому аспекту настоящего изобретения для образцов, причем уровень коррозии снижается в соответствии с активным АП в порядке: $V > 1 > 2 > 3$.

Коррозионные испытания - серия 5.

Дальнейшая серия испытаний на ускоренную коррозию была проведена для оценки коррозионного воздействия различных составов на чашки клапанов, покрытые другим лаком: полиэтилентерефталат (ПЭТ), как подробно описано ниже. Что касается тестов серии 4, был протестирован только один тип базовой композиции (базовая композиция ААП из табл. 4, содержащая 43,75% активного АП), на этот раз составленная с тремя различными активными АП: В, С и 4.

В этом исследовании оценивали коррозию чашки клапана, и для регистрации степени коррозии использовали линейную шкалу от 0 до 7, где

0=отсутствие коррозии,
 1=небольшая коррозия, и
 7=обширная коррозия.

В табл. 8 результаты этого исследования сравнивают с результатами исследований серии 2, как подробно описано выше, в которых использовали чашку клапана, покрытую эпоксифенольной смолой (ЭФС).

Таблица 8

			Показатели коррозии		
	Смола клапана	Содержание активного вещества	В	С	4
После 1 недели	ПЭТ	43,75 %	3	2	1
	ЭФС	43,75 %	3	2	0
После 2 недель	ПЭТ	43,75 %	3	2	1
	ЭФС	43,75 %	5	4	0
После 4 недель	ПЭТ	43,75 %	3	2	1
	ЭФС	43,75 %	нет данных	нет данных	нет данных

нет данных=недоступно и указывает, что это исследование не проводилось.

Эти результаты иллюстрируют преимущество четвертого аспекта настоящего изобретения для двух типов защитной смолы на чашке клапана и преимущества защитной смолы ЭФС на чашке клапана для активного АП на основе СХГА согласно настоящему изобретению, в условиях ускоренной коррозии. Для состава активного АП 4 смола ЭФС, по-видимому, снижает коррозию.

Коррозионные испытания - серия 6.

Дальнейшая серия испытаний на коррозию была проведена для оценки коррозионного воздействия различных составов на штоки и корпуса клапанов от различных поставщиков. В этом исследовании использовали полностью сформулированную композицию обычного ААП и проводили испытания в соответствии с коррозионными испытаниями серии 1. Аэрозольные продукты хранили в вертикальном положении в течение 26 недель при 45°C.

Более подробная информация и результаты представлены в табл. 9. Показатели повреждения как

корпуса, так и материала штока указаны в простой двоичной форме:

0=отсутствие повреждений,

1=некоторые повреждения.

Индикатор "некоторые повреждения" охватывает различные типы повреждений; в частности, побеление или разрушение зубцов на корпусе и разрушение поверхности штока.

Приведенные выше результаты показывают, что повреждений корпусов из полипропилена, полиэтилена или нейлона не наблюдалось. Ацеталевые корпуса, напротив, были повреждены при испытании обоих составов.

Повреждение штока клапана было ограниченным и наблюдалось только для штоков из ацетала и одного штока клапана из нейлона.

Таблица 9

Обозн.	Поставщик клапана	Корпус	Шток	Показатели коррозии			
				С		З	
				Корпус	Шток	Корпус	Шток
T1	1	Нейлон	Нейлон	0	0	0	0
T2	1	ПП*	Нейлон	0	0	0	0
T3	1	ПЭ**	Нейлон	0	0	0	0
T4	1	Ацеталь	Нейлон	1	0	1	0
T5	2	Ацеталь	Ацеталь	1	1	1	1
T6	3	Нейлон	Ацеталь	0	0	0	0
T7	4	Нейлон	Ацеталь	0	0	0	0
T8	5	Нейлон	Нейлон	0	1	0	1
T9	6	Нейлон	Нейлон	0	0	0	0
T10	2	ПЭ**	Ацеталь	0	1	0	1

*ПП - полипропилен,

**ПЭ - полиэтилен.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Аэрозольный продукт-антиперспирант, содержащий:

А) аэрозольную композицию антиперспиранта (АП), содержащую летучий пропеллент и активный АП, содержащий основное соединение хлорида алюминия формулы от $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$ до $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$, хлорид кальция и глицин, и

В) дозатор аэрозоля, содержащий корпус контейнера, содержащий камеру для удерживания аэрозольной композиции и аэрозольный клапан, через который композиция может быть выпущена через шток клапана аэрозольного клапана, причем аэрозольный клапан содержит корпус, удерживающий шток клапана и пружину, причем указанный аэрозольный клапан удерживается в корпусе контейнера чашкой клапана, покрытой изнутри защитным покрытием,

где активный АП имеет молярное отношение кальция к алюминию более чем 1:20 и молярное отношение глицина к алюминию более чем 1:5.

2. Аэрозольный продукт-антиперспирант по п.1, характеризующийся тем, что активный АП имеет молярное отношение глицина к алюминию более 1:4 и предпочтительно более 1:3,8.

3. Аэрозольный продукт-антиперспирант по п.1 или 2, характеризующийся тем, что чашка клапана и/или внутренняя поверхность камеры дозатора аэрозоля покрыты изнутри полиэтилентерефталатом или эпоксифенольной смолой.

4. Аэрозольный продукт-антиперспирант по п.3, характеризующийся тем, что чашка клапана и/или внутренняя поверхность камеры покрыты изнутри эпоксифенольной смолой.

5. Аэрозольный продукт-антиперспирант по любому из пп.1-4, характеризующийся тем, что корпус для аэрозольного клапана дозатора аэрозоля изготовлен из нейлона или полиолефина.

6. Аэрозольный продукт-антиперспирант по любому из пп.1-5, характеризующийся тем, что чашка клапана и/или камера аэрозольного дозатора изготовлены из луженой стали.

7. Аэрозольный продукт-антиперспирант по любому из пп.1-6, характеризующийся тем, что пружина клапана дозатора аэрозоля изготовлена из нержавеющей стали.

8. Аэрозольный продукт-антиперспирант по любому из пп.1-7, характеризующийся тем, что шток клапана аэрозольного клапана изготовлен из нейлона.

9. Аэрозольный продукт-антиперспирант по любому из пп.1-8, характеризующийся тем, что аэрозольная композиция-антиперспирант (АП) является безводной.

10. Аэрозольный продукт-антиперспирант по пп.1-9, характеризующийся тем, что композиция содержит суспензию активного АП в несущей текучей среде.

11. Аэрозольный продукт-антиперспирант по п.10, характеризующийся тем, что композиция содержит суспендирующий агент.

12. Способ обеспечения антиперспирантного действия на коже человека, включающий применение аэрозольного продукта-антиперспиранта по любому из предшествующих пунктов.

13. Способ уменьшения коррозионного повреждения аэрозольного клапана и связанной с ним чашки клапана дозатора аэрозоля, причем аэрозольный клапан содержит корпус, удерживающий шток клапана и пружину, и удерживается в корпусе контейнера чашкой клапана, причем коррозионное повреждение вызвано аэрозольной композицией АП, содержащей летучий пропеллент и активный АП, содержащий основное соединение хлорида алюминия формулы от $\text{Al}_2\text{OH}_{4,4}\text{Cl}_{1,6}$ до $\text{Al}_2\text{OH}_{4,9}\text{Cl}_{1,1}$, и снижение коррозионного повреждения обеспечивают путем применения защитного покрытия на внутренней поверхности чашки клапана и добавления хлорида кальция и глицина к активному АП так, чтобы полученный активный АП имел молярное отношение кальция к алюминию более чем 1:20 и молярное отношение глицина к алюминию более чем 1:5.

