

## PETITORIO

**Industria y Comercio**  
SUPERINTENDENCIA

03 002545 00

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación: 03002545 00000000

Folio: 61

Fecha (AMB): 2003-01-16 15 51 10

Trámite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESEN-AC  
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

## FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

## PCT

## ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

## SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Capítulo I

☒ Capítulo II

2

SOLICITANTE  
(71)

Nombre COLGATE - PALMOLIVE COMPANY

Dirección 300 Park Avenue, New York, NY 10022

Nacionalidad o Domicilio Estados Unidos

Lugar de Constitución Estados Unidos

Teléfono

Fax

E-mail

## IDENTIFICACION

CC ☐

NIT ☐

CE ☐

Otro ☐

Cual \_\_\_\_\_

Número \_\_\_\_\_

3

REPRESENTANTE  
O APODERADO

Nombre RAMIRO CASTRO DUQUE

Dirección Cra. 7 No 16-56 Piso 9

Teléfono 380-2200

Fax 380-2700

E-mail

## IDENTIFICACION

CC ☒

NIT ☐

CE ☐

Otro ☐

Cual \_\_\_\_\_

Número 170.322 TP 1003

4

INVENTOR (ES)  
(72)

Nombre Wilson Lee, XiaozhongTang, John Brahms, James Cush, Anthony Esposito, Marie Johansson

Dirección 51 Hearthstone Road, Bloomfield, NJ 07003, US, 190 Crestview Road, Bridgewater, NJ 08807, US, 141 Abbot Court, Piscataway, NJ 08854, US, 386 Jackson Avenue, Washington township, NJ 07675, US, 414 East Third Avenue, Roselle, NJ 07203, US, 22 East Drive, Watchung, NJ 07060, Estados Unidos de América, Respectivamente

Nacionalidad o Domicilio Estados Unidos de América

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No PCT/US 01/19568 Fecha 19-06-2001

Publicación Internacional No WO 01/97768 A2 Fecha 27-12-2001

6 Título (54): METODO DE ELABORACIÓN DE DESODORANTES ACTIVOS DE EFICACIA MEJORADA

7 Clasificación Internacional (51) AGIK 7/34, 7/38

8 Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

US

19-06-2000

09/597.322

SI ☒

NO ☐

9 Comprobante de pago No. 03/259-03-253

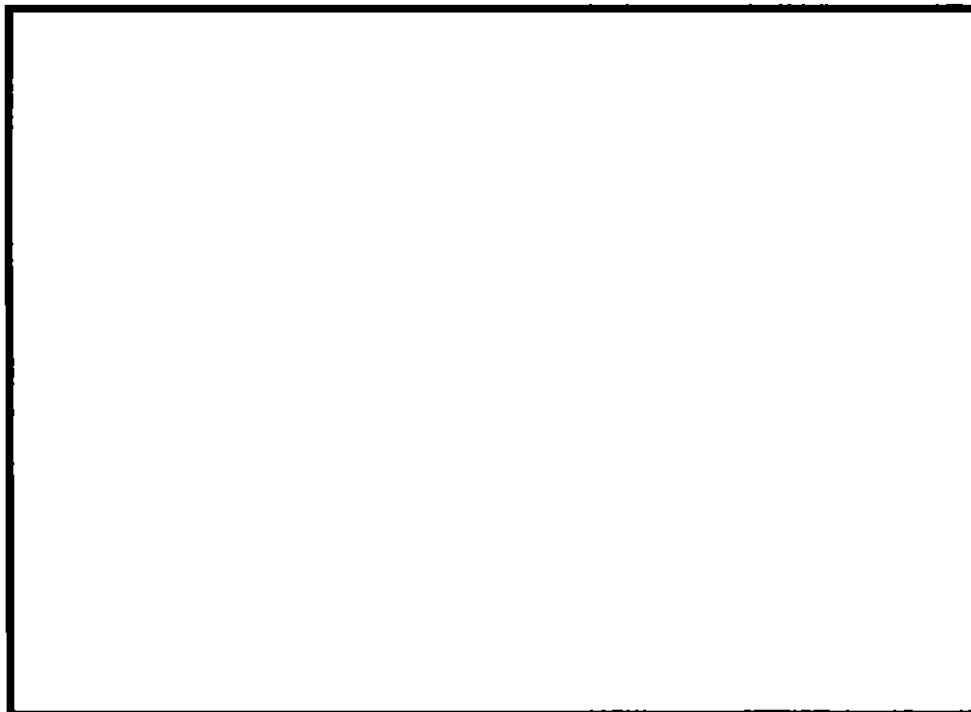
Fecha 16-01-2003

10

## ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud \$400.000
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad \$112 000
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, al fuere el caso. Protocolo No. 131
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ Otros

## 11 FIGURA CARACTERÍSTICA.



## 12. Sobre la concesión de la patente

NOMBRE: RAMIRO CASTRO BIQUE

FIRMA:

CC: 1704224 Bogotá, 11 de mayo de 2011

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

NIT 800176089-2



**Industria y Comercio**  
**SUPERINTENDENCIA**

REC'BO OFICIAL DE CAJA 03 - 259  
FECHA ENERO 2 DE 2003

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

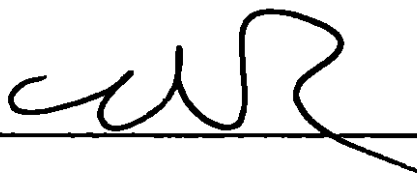
| DEPOSITANTE           | TIPO PAGO    | BANCO         | CUENTA      | Nº PAGO | FECHA PAGO | Vr PAGO      |
|-----------------------|--------------|---------------|-------------|---------|------------|--------------|
| BRISARD & CASTRO LTDA | CONSIGNACION | BANCO POPULAR | 050-00110-6 | 7416961 | 02/01/2003 | 9,728 000 00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT | RENTISTICO  | CONCEPTO                           | TOTAL CONCEPTO |
|------|-------------|------------------------------------|----------------|
| 1    | 50005-01-01 | SOLICITUDES                        |                |
|      |             | 1 TRAMITES DE SOL DE PATENTE LE IN | 400,000 00     |
|      |             | TOTAL                              | \$ 400,000 00  |

SON CUATROCIENTOS MIL PESOS

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO  
Radicacion 03002545 00000000 Folios 01  
Fecha (AMB) 2003-01-16 15 51 10  
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC  
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RESPONSABLE 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE Nº \_\_\_\_\_

Carrera 13 No 27-00 Pisos 5 7 y 10  
Conmutador 382 0840  
Fax 350 5220  
E-mail info@sic.gov.co  
www.sic.gov.co  
Bogotá D C Colombia



# Industria y Comercio

## SUPERINTENDENCIA

RECIBO OFICIAL DE CAJA 03 - 253  
FECHA ENERO 2 DE 2003

### \*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE           | TIPO PAGO    | BANCO         | CUENTA      | Nº PAGO | FECHA PAGO | Vr PAGO      |
|-----------------------|--------------|---------------|-------------|---------|------------|--------------|
| BRIGARD & CASTRO LTDA | CONSIGNACION | BANCO POPULAR | 050-00110-6 | 7416981 | 02/01/2003 | 9,728 000 00 |

### \*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT | RENTISTICO  | CONCEPTO                             | TOTAL CONCEPTO |
|------|-------------|--------------------------------------|----------------|
| 1    | 50005-01-01 | SOLICITUDES                          |                |
|      |             | 82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN MU | 112,000 00     |
|      |             | TOTAL                                | \$ 112,000 00  |

SON CIENTO DOCE MIL PESOS

RESPONSABLE

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO  
Radicacion: 03002545 00000000 Folios: 01  
Fecha (AMD): 2003-01-16 15:51:10  
Tramite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTA\*  
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No \_\_\_\_\_

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10  
Conmutador 382 0840  
Fax 350 5220  
E-mail: info@sic.gov.co  
www.sic.gov.co  
Bogotá D.C. Colombia

Se retira folio 4  
para tarjeta de archivo  
de propietarios  
202047

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



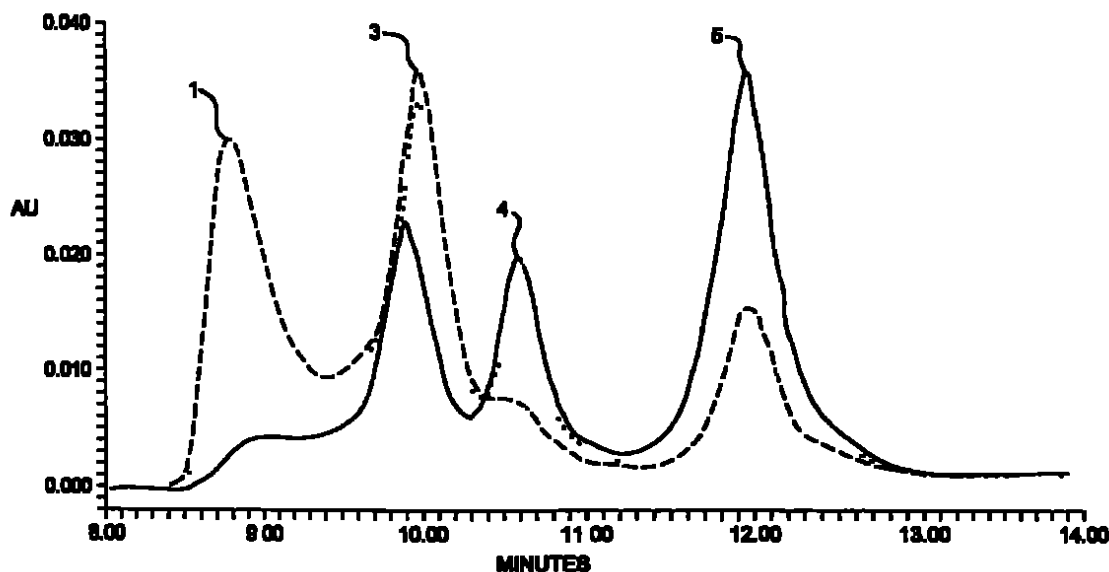
(43) International Publication Date  
27 December 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/97768 A2

- (51) International Patent Classification<sup>7</sup> A61K 7/34, 7/38 (74) Agent MIANO, Rosemary, M Colgate-Palmolive Company, 909 River Road PO Box 1343 Piscataway NJ 08855 1343 (US).
- (21) International Application Number PCT/US01/19568
- (22) International Filing Date: 19 June 2001 (19.06.2001) (81) Designated States (*national*) AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW
- (25) Filing Language English
- (26) Publication Language English
- (30) Priority Date: 09/597,322 19 June 2000 (19.06.2000) US (84) Designated States (*regional*) ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Applicant: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY  
[US/US] 300 Park Avenue, New York, NY 10022 (US).
- (72) Inventors: LEE, Wilson 51 Hearthstone Road, Bloomfield, NJ 07003 (US). TANG, Xiaozhong 190 Crestview Road, Bridgewater NJ 08807 (US). BRAHMS, John 141 Abbot Court, Piscataway, NJ 08854 (US). CUSH, James, 386 Jackson Avenue, Washington Township, NJ 07675 (US). ESPOSITO, Anthony 414 East Third Avenue, Roselle, NJ 07203 (US). JOHANSSON, Marie, 22 East Drive, Watchung, NJ 07060 (US).
- Published.  
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: METHOD OF MAKING ENHANCED EFFICACY ANTIPERSPIRANT ACTIVES



(57) Abstract: This invention comprises (1) a wet grinding method for enhancing the activity of an aluminum or an aluminum/zirconium salt without the dilution and heating traditionally required wherein the enhancement is described as forming a salt wherein the amount of smaller aluminum species as represented by Peak 4 + Peak 5 is increased by an amount of at least 10% over the parent salt; and, if zirconium is present, the area of Peak 1 in the parent salt is at least 10% greater than the area of Peak 1 after grinding (2) an enhanced aluminum or aluminum/zirconium salt itself and (3) anhydrous (less than 4 % water excluding waters of hydration for the enhanced salt) antiperspirant and/or deodorant products made with the salts described in (2).

WO 01/97768 A2

and Toiletries Worldwide, Fondots, D C ed., Hartfordshire, UK. Aston Publishing Group, 1993, pages 252, 254-256) Using GPC, Rosenberg describes four peaks identified as Al Kd 0 0, 0 24, 0 40, and 0 60 Activated ACH is identified as material having an enriched Al Kd 0 4 content. Spray drying AZG within a prescribed time  
5 frame to fix the desired distributions of the 4 peaks in a powder has also been suggested in the same reference Rosenberg, A., "New Antiperspirant Salt Technology" (Cosmetics and Toiletries Worldwide, Fondots, D C ed., Hartfordshire, UK. Aston Publishing Group, 1993, pages 214-218)

Other techniques have been developed as well such as size exclusion  
10 chromatography ("SEC") sometimes referred to as gel permeation chromatography ("GPC") (depending on the type of column used) which can utilize SEC columns in HPLC systems. A combination system combining inductively coupled plasma ("ICP") with SEC for an SEC-ICP system has also been developed. Such techniques can be used to investigate whether zirconium and aluminum species co-elute at similar  
15 retention times or elute separately from the column at different retention times In a particular method the SEC and ICP equipment are linked to characterize and monitor the zirconium and aluminum content and species in an aqueous solution of zirconium and aluminum, especially ZAG solutions This is useful to investigate whether zirconium and aluminum species co-elute at similar retention times or elute separately  
20 from the column at different retention times

Attempts to activate antiperspirant salts with improved efficacy have included developing processes for obtaining better types of ACH such as by heating solutions of ACH with or without elevated pressure in order to depolymerize larger aluminum species into Peak 4 species Examples can be found in U S Patent No 4,359,456 to  
25 Gosling et al Since ACH solutions may be used as starting materials for aluminum zirconium glycine (ZAG or AZG) salts, heating ACH solutions has also been used to enrich Peak 4 oligomers before spray drying

U S Patent 4,775,528 to Callaghan et al describes the formation of a solid antiperspirant composition having an Al Zr atomic ratio from 6 1 to 1 1, the GPC  
30 profile of the antiperspirant in solution gave a ratio of at least 2 1 for peak 4/peak 3 This reference specifies that the zirconyl hydrochloride be mixed with the aluminum chlorhydroxide solution before the drying step is completed. The emphasis is placed on optimizing the aluminum chemistry and there is no discussion of any effects on the zirconium chemistry Likewise, U S Patent 4,871,525 to Giovannello, et al also  
35 teaches a method to activate ZAG by thermally enriching the Al Kd 0 4 content in aqueous solutions

## METHOD OF MAKING ENHANCED EFFICACY ANTIPERSPIRANT ACTIVES

### Field of the Invention

5 This invention relates to the formation of enhanced antiperspirant salts containing (1) aluminum or (2) aluminum and zirconium polymeric species, the salts themselves and cosmetic compositions formulated with such salts. In particular, a wet grinding method has been developed which creates improved antiperspirant salts as reflected in molecular weight distributions for Peaks 1-5 in an SEC chromatogram evidencing a quantitative increase in the smaller species for both aluminum and  
10 zirconium species.

### Background of the Invention

Antiperspirant salts, such as aluminum chlorohydrate (also called aluminum chlorohydrate polymeric salts and abbreviated here as "ACH") and aluminum zirconium glycine salts (abbreviated here as "ZAG", "ZAG complexes" or "AZG"), are known to  
15 contain a variety of polymeric and oligomeric species with molecular weights (MW) ranging from 100 - 500,000. It has been clinically shown that, in general, the smaller the species, the higher the efficacy for reducing sweat.

In an attempt to increase the quality and quantity of smaller aluminum and/or zirconium species, a number of efforts have focused on (1) how to select the  
20 components of ACH and ZAG which affect the performance of these materials as antiperspirants and deodorants, and (2) how to manipulate these components to obtain and/or maintain the presence of smaller types of these components. These attempts have included the development of analytical techniques. Size exclusion chromatography ("SEC") or gel permeation chromatography ("GPC") are methods  
25 frequently used for obtaining information on polymer distribution in antiperspirant salt solutions. With appropriate chromatographic columns, at least five distinctive groups of polymer species can be detected in a ZAG, appearing in a chromatogram as peaks 1, 2, 3, 4 and a peak known as "5". Peak 1 is the larger Zr species (greater than the pore size of column materials, particularly greater than 120-125 Angstroms). Peak 2 is the  
30 larger aluminum species (particularly greater than 120-125 Angstroms). Peak 3 is the medium species. Peak 4 is the smaller aluminum species (aluminum oligomers), and has been particularly correlated with enhanced efficacy for both ACH and ZAG salts. Peak 5 (sometimes referred to as Peak 5-6) is the smallest aluminum species. The retention time ("Kd") for each of these peaks varies depending on the experimental  
35 conditions. Various analytical approaches for characterizing the peaks of ACH and various types of ZAG actives are found in "Antiperspirant Actives - Enhanced Efficacy Aluminum-Zirconium-Glycine (AZG) Salts" by Dr. Allan H. Rosenberg (Cosmetics

Such approaches do not, however, directly address the issue of zirconium species. Rosenberg points out that activated AZG salts with enriched Al Kd 0.4 content do not necessarily give enhanced performance in antiperspirant use and notes that zirconium polymer distributions are more important than Al Kd 0.4 enrichment in predicting clinical efficacy, with lower molecular weight zirconium polymer distributions being more desirable.

The dilution/heating process which is normally used to activate the aluminum species involves heating a dilute aqueous solution of the antiperspirant salt and then spray drying the material to a powder form. This technique depolymerizes the aluminum. Unfortunately the technique that is used to increase the amount of small to medium aluminum species works in a counterproductive way to reduce the efficacy of the zirconium species by polymerizing the zirconium. Unlike aluminum, which can be depolymerized by the heating and dilution before spray-drying described above, the polymerization of the zirconium species is irreversible. Heretofore, the best that could be done was to minimize the polymerization of the zirconium species during processing.

Attempts to reduce the problems in the polymerization of zirconium have included the use of glycine in antiperspirant salts to control the polymerization of zirconium species. For example, European patent Application 0 499 456 A2 assigned to Bristol-Myers Squibb Company describes a ZAG complex and a process for making the complex comprising mixing zirconium hydroxychloride, a selected aluminum chloro species and an amino acid in aqueous solution and, optionally drying the aqueous solution to obtain a dry ZAG salt.

European Patent Application EP 0 653 203 A1 to Rosenberg et al describes a process for making ZAG salt with high antiperspirant activity. According to this reference, glycine is added to Zr starting materials at ambient temperature, and the mixed Zr/glycine is admixed with the aluminum chlorohydrate starting material immediately prior to spray drying in a continuous or semi-continuous operation.

U S Patent Number 4,871,525 to Giovanniello et al describes a solid powder of aluminum zirconium hydroxyl halide glycinate complex having improved antiperspirant activity wherein the glycine is used to prevent gel formation. The ratio of Zr to glycine is less than 1:1.

In general, it has been found that large or medium size aluminum polymeric species (Peak 2 and Peak 3 species) in antiperspirant salts can be converted to smaller ones (Peak 4) by diluting an aqueous solution of the salt to a concentration of about 2-20% (w/w), and heating the diluted solution to a temperature of about 90 °C for a period of time. (Peak 5 or Peak 5-6 have not usually been mentioned because chemical

equilibrium factors in aqueous solutions have limited the ability to increase this peak.) However, there has been no thermal activation method available to convert large zirconium species into small ones. It has only been possible to prevent small zirconium species from polymerizing by forming complexes with amino acids or with salts thereof

5 With regard to making smaller particle sized antiperspirant salts, reference is made to U.S. Patent 5,098,698 to Kawam et al and U.S. Patent 4,987,243 to Kawam et al both describe a process for preparing submicron antiperspirant adduct wherein the first step is dissolving a mixture of an aluminum-containing salt and a stearic stabilizer  
10 in a solvent. U.S. Patent 5,864,923 to Rouanet et al and U.S. Patent 5,725,836 teach the use of supercritical fluids to form aerogels

Even if modification of current spray drying processes is used, spray drying a solution of antiperspirant salt immediately to remove water would result in an anhydrous powder with the same polymer distribution of aluminum and zirconium  
15 species in the solution. The finest powder commercially available has a particle size distribution from 2 - 10 microns with average size of about 7 microns as made by a dry-grinding method.

It has now been found that an antiperspirant salt containing aluminum or aluminum and zirconium can be activated by converting both large aluminum and  
20 zirconium polymers into small ones without the use of heating or dilution or the need for the special last minute addition of the zirconium component. One of the most significant features of this invention is that it is the first time that a process for activating a zirconium salt has been discovered.

#### Summary of the Invention

25 This invention comprises

- (1) a method for enhancing the activity of an aluminum or an aluminum/zirconium salt without the dilution and heating traditionally required wherein the enhancement is described as forming a salt wherein amount of smaller aluminum species as represented by Peak 4 + Peak 5 is increased by an amount of at least 10% (particularly by an  
30 amount of at least 20% and, even more particularly, by an amount of at least 25%) over the parent salt; and, if zirconium is present, the area of Peak 1 in the parent salt, i.e. before grinding, is at least 10% greater (particularly 20% greater and, more particularly, 25% greater) than the area of Peak 1 after grinding;
- (2) an enhanced aluminum or aluminum/zirconium salt itself; and
- 35 (3) anhydrous (less than 4 % water excluding waters of hydration for the enhanced salts) antiperspirant and/or deodorant products made with the salts described in (2)

Using this method, an antiperspirant salt containing aluminum and, optionally, zirconium, is mixed with a non-aqueous (for example, a non-aqueous and hydrophobic) liquid vehicle in which the salt is suspended but not appreciably soluble (less than 1 0%) and then ground at a temperature in the range of 20-70 degrees C to an average particle size of less than or equal to 2 microns, particularly less than or equal to 1 5 microns. The process is carried out without the use of added water or external heating.

The invention also includes salts made by the described process and formulations of anhydrous antiperspirants and/or deodorants made with the salts in stick, gel, cream, soft solid, roll-on and aerosol products.

#### 10 Description of the Drawings

Figure 1 shows SEC profiles for 10% solutions of a salt, REACH AZP-908 aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly (Reheis Inc., Berkeley Heights, NJ). Chromatogram (a), represented by the dashed line, shows a SEC profile of the salt before grinding (mean particle size of 5 882 microns). Chromatogram (b), represented by the dotted line, shows the same salt after grinding as described in Example 2S (mean particle size 1 452 microns). Chromatogram (c), represented by the solid line, shows the salt of (b) after further grinding as described in Example 1P (mean particle size 1 114 microns). These SEC profiles were prepared using the analytical method of Example 1S. The x axis is in minutes and the y axis is in absorption units (relative scale). Peaks 1, 3, 4 and 5 are noted in Figure 1.

Figure 2 shows SEC profiles for 10% solutions of a salt, Reach AZZ-902 aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly (Reheis Inc.). Chromatogram (a), represented by the dashed line, shows a SEC profile of the salt before grinding (mean particle size of 5 647 microns). Chromatogram (b), represented by the solid line, shows the same salt after grinding as described in Example 3S (mean particle size 1 036 microns). These SEC profiles were prepared using the analytical method of Example 1S. The x axis is in minutes and the y axis is in absorption units (relative scale). Peaks 1, 3, 4 and 5 are noted in Figure 2.

Figure 3 shows SEC profiles for 10% solutions of a salt, REZAL-36 GP aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly (Reheis Inc.). Chromatogram (a), represented by the dashed line, shows a SEC profile of the salt before grinding (mean particle size of 6 731 microns). Chromatogram (b), represented by the solid line, shows the same salt after grinding as described in Example 4S (mean particle size 1 651 microns). These SEC profiles were prepared using the analytical method of Example 1S. The x axis is in minutes and the y axis is in absorption units (relative scale). Peaks 1, 3, 4 and 5 are noted in Figure 3.

Detailed Description of the Invention

**Process** - The process of the invention may be viewed as affecting both the physical size of the particles of the active salt in powder form and the molecular weight distribution of the various aluminum and zirconium species in the active salt. An antiperspirant salt comprising (a) aluminum or (b) aluminum and zirconium is mixed with a non-aqueous liquid vehicle (for example, a non-aqueous and hydrophobic vehicle) in which the salt is suspended but not appreciably soluble (less than 1 0%) and then ground at a temperature in the range of 20-70 degrees C to an average particle size of less than or equal to 2 microns, particularly less than or equal to 1.5 microns. The process is carried out without the use of added water or external heating. It should be noted that, in general, the poorer performing parent salts will experience larger increases in smaller aluminum species and larger decreases in larger zirconium species.

The types of aluminum and zirconium based salts that may be processed in this invention include all those which are commonly considered antiperspirant active materials and covered by FDA Monograph as Category I antiperspirant actives and which contain aluminum or aluminum and zirconium. Examples of suitable salts which can be used as starting materials include conventional aluminum and aluminum/zirconium salts, as well as aluminum/zirconium salts complexed with a neutral amino acid such as glycine, as known in the art. See each of European Patent Application Number 512,770 A1 and PCT case WO 92/19221, the contents of each of which are incorporated herein by reference in their entirety, for disclosure of antiperspirant active materials.

Suitable materials include (but are not limited to) aluminum chlorides (various types including, for example, anhydrous form, hydrated form, etc), zirconyl hydroxychlorides, zirconyl oxychlorides, basic aluminum chlorides, basic aluminum chlorides combined with zirconyl oxychlorides and hydroxychlorides, and organic complexes of each of basic aluminum chlorides with or without zirconyl oxychlorides and hydroxychlorides and mixtures of any of the foregoing. These include, by way of example (and not of a limiting nature), aluminum chlorohydrate, aluminum chloride, aluminum sesquichlorohydrate, aluminum chlorohydrate-propylene glycol complex, zirconyl hydroxychloride, aluminum-zirconium glycine complex (for example, aluminum zirconium trichlorohydrate gly, aluminum zirconium pentachlorohydrate gly, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly and aluminum zirconium octachlorohydrate gly), aluminum dichlorohydrate, aluminum chlorohydrate PG, aluminum chlorohydrate PEG, aluminum dichlorohydrate PG, aluminum dichlorohydrate PEG, aluminum zirconium trichlorohydrate gly propylene glycol complex, aluminum zirconium trichlorohydrate gly dipropylene glycol complex, aluminum zirconium

tetrachlorohydrate gly propylene glycol complex, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly dipropylene glycol complex, and mixtures of any of the foregoing. The aluminum-containing materials can be commonly referred to as antiperspirant active aluminum salts. Generally, the foregoing metal antiperspirant active materials are antiperspirant active metal salts.

A particular group of such antiperspirant actives materials includes aluminum chlorohydrate, aluminum dichlorohydrate, aluminum sesquichlorohydrate, aluminum zirconium trichlorohydrate, aluminum zirconium tetrachlorohydrate, aluminum zirconium pentachlorohydrate, aluminum zirconium octachlorohydrate, aluminum zirconium trichlorohydrate gly, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly, and aluminum zirconium pentachlorohydrate gly.

Another particular group of such antiperspirant actives include, by way of example (and not of a limiting nature), aluminum chlorohydrate, aluminum chloride, aluminum sesquichlorohydrate, zirconyl hydroxychloride, aluminum-zirconium glycine complex (for example, aluminum zirconium trichlorohydrate gly, aluminum zirconium pentachlorohydrate gly, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly and aluminum zirconium octachlorohydrate gly), aluminum chlorohydrate PG, aluminum chlorohydrate PEG, aluminum dichlorohydrate PG, and aluminum dichlorohydrate PEG.

A third particular group of such antiperspirant actives include aluminum zirconium trichlorohydrate and aluminum zirconium tetrachlorohydrate either with or without glycine. A particular antiperspirant active is aluminum trichlorohydrate gly such as AZZ-902 SUF (from Reheis Inc., Berkeley Heights, NJ) which has 98% of the particles less than 10 microns in size, but greater than 3 microns in size.

A fourth particular group of such antiperspirant actives include the enhanced efficacy aluminum salts and the enhanced efficacy aluminum/zirconium salt-glycine materials, having enhanced efficacy due to improved molecular distribution, known in the art and discussed, for example, in PCT No. WO92/19221, the contents of which are incorporated by reference in their entirety herein.

More particular examples of such salts include

Aluminum chlorohydrate

Chlorhydrol powder, Reach-101, Reach 301, Reach-501, Westchlor 200, Westchlor DM 200, Summit ACH-325, Summit ACH7-321, and Summit ACH-331

Aluminum Zirconium Tetrachlorohydrate

Reach AZP-701, Reach AZP-902, Reach AZP-908, Reach AZP-255, Reach AZP-855, Rezal-36, Westchlor ZR 35B, Summit AZG-368, Summit AZG-369 Summit AZG-370, Summit Q5-7155 AAZG, and Summit Q5-7167 AAZG

Aluminum Zirconium Trichlorohydrate

Reach AZZ-902, Reach AZZ-855, Reach AZZ-908, Rezal-33, Westchlor ZR 30B, Westchlor ZR 58B, Westchlor ZR 60B, Summit Q5-7160 AZAG, and Summit AZG5-7164

5 Aluminum Zirconium Octachlorohydrate

Reach AZO-902, Reach AZO-908, and Westchlor ZR82B

Aluminum Zirconium Pentachlorohydrate

Rezal-67 and Westchlor ZR 80B

Also, corresponding nitrate, bromide and sulfate salts of any of the foregoing may be used.

10 In addition, to the Category I active antiperspirant ingredients listed in the Food and Drug Administration's Monograph on antiperspirant drugs for over-the-counter human use, there are other ingredients that can be used, such as tin or titanium salts used alone or in combination with aluminum compounds (for example, aluminum-  
15 stannous chlorohydrates), aluminum nitrohydrate and its combination with zirconyl hydroxychlorides and nitrates, can be incorporated as an antiperspirant active ingredient in antiperspirant compositions according to the present invention.

The non-aqueous liquid is used as a vehicle in which the salt is not appreciably dissolved but, in fact, is suspended. Such a liquid vehicle can be from various  
20 categories such as

(a) cosmetic esters (for example, ethoxylates, propoxylates, benzoates, adipates), especially fatty esters having 6-22 carbons in straight or branched chains,

(b) glycols and polyols such as propylene glycol and dipropylene glycol,

(c) volatile silicones such as the cyclomethicones,

25 (d) non-volatile silicones such as polydimethicone having a viscosity of up to 350 centistokes,

(e) hydrocarbons such as mineral oils,

(f) alcohols having more than three carbons,

(g) mixtures of the foregoing.

30 Particular examples of such vehicles include the following items in TABLE A.

35

TABLE A

| <u>Supplier</u> | <u>Tradename</u>     | <u>Chemical Name</u>                         |
|-----------------|----------------------|----------------------------------------------|
| Alzo            | Dermol 25-3B         | C12-C15 ethoxy benzoate                      |
| Alzo            | Dermol 489           | Diethylene Glycol<br>dioctanoate/disononoate |
| Alzo            | Dermol 816           | octyl palmitate                              |
| Alzo            | Dermol DIA           | diisopropyl adipate                          |
| Alzo            | Dermol DPG-<br>2B    | dipropylene glycol<br>dibenzoate             |
| Alzo            | Dermol G-76          | Glycereth-7 benzoate                         |
| Alzo            | Dermol PGB           | propylene glycol benzoate                    |
| Alzo            | Polyderm<br>PPI-G7   | glycereth-7 polyurethane                     |
| Amercol         | Fluid AP             | PPG-14 Butyl Ether                           |
| BASF            | Lutrol OP-<br>2000   | PPG-26 oleate                                |
| Bernel          | Hetester PHA         | propylene glycol<br>isoceteth-3 acetate      |
| Bernel          | Hetester<br>PMA      | Propylene Glycol Mynstyl<br>Ether Acetate    |
| Dow Corning     | DC 245               | cyclomethicone                               |
| Dow Corning     | DC 345               | cyclomethicone                               |
| Finetex         | Finsolv EMG-<br>20   | Methyl Gluceth-20<br>Benzoate                |
| Finetex         | Finsolv PG-<br>22    | Dipropylene glycol<br>dibenzoate             |
| Finetex         | Finsolv PL-<br>355   | Poloxamer 105 Benzoate                       |
| Finetex         | Finsolv PL-62        | Poloxamer 182<br>Dibenzoate                  |
| Henkel          | Cetiol 868           | octyl stearate                               |
| ISP             | Escalol 597          | octocrylene                                  |
| Lipo            | Liponate 2-<br>DH    | PEG-4 diheptanoate                           |
| Lipo            | Liponate<br>NPGC-2   | neopentylglycol<br>dicaprylate/dicaprate     |
| Lipo            | Liponate PC          | propylene glycol<br>dicaprylate/dicaprate    |
| Lipo            | Liponate TDS         | tridecyl stearate                            |
| Phoenix         | Pelamol G7B          | glycereth-7 benzoate                         |
| PPG             | Macol 57             | PPG-10 butane diol                           |
| PPG             | Masil 756            | tetrabutoxy trisiloxane                      |
| Rhone Poulenc   | benzyl<br>benzoate   | benzyl benzoate                              |
| Rhone-Poulenc   | Benzyl<br>Salicylate | benzyl salicylate                            |
| Scher           | DIPSAL               | dipropylene glycol<br>salicylate             |
| Scher           | Schercemol<br>DID    | diisopropyl dimer<br>dillnoleate             |
| Scher           | Schercemol           | diisostearyl dimer                           |

|            |                      |                                               |
|------------|----------------------|-----------------------------------------------|
| Trivent    | DISD                 | dilinoate                                     |
| Trivent    | DIDA                 | difisodecyl adipate                           |
| Trivent    | DOS                  | Dioctyl sebacate                              |
| Trivent    | OC-G                 | tricaprylin                                   |
| Trivent    | PE-48                | pentaerythritol<br>tetraoctanoate             |
| Union Camp | Unimate DBS          | dibutyl sebacate                              |
| Union Camp | Unimate DCA          | dicapryl adipate                              |
| Union Camp | Unimate<br>DIPS      | diisopropyl sebacate                          |
| Union Camp | Unimate EHP          | 2-ethylhexyl palmitate                        |
| Vevy       | Dodecalene           |                                               |
| ALZO       | Dermol               | dipropylene glycol                            |
|            | DPGB                 | benzoate                                      |
| Alzo       | Wickenol 159         | dioctyl succinate                             |
| Amoco      | SilkFlo 364          | polydecene                                    |
| BASF       | Luvitol EHO          | cetearyl octanoate                            |
| Bernel     | Bernel Ester<br>168  | isocetyl octanoate                            |
| Bernel     | Bernel Ester<br>2014 | octyldodecyl myristate                        |
| Bernel     | Bernel Ester<br>CO   | cetyl octanoate                               |
| Bernel     | Bernel Ester<br>DOM  | dicapryl malleate                             |
| Bernel     | Bernel Ester<br>NPDC | neopentyl dicaprate                           |
| Bernel     | Dermol 185           | isostearyl neopentanoate                      |
| Bernel     | Hetester HSS         | isocetyl stearoyl stearate                    |
| Bernel     | Hetester ISS         | isostearyl stearoyl<br>stearate               |
| Bernel     | Minno 21             | neopentyl glycol<br>dioctanoate/diisostearate |
| Bernel     | Minno 41             | neopentyl glycol<br>diisostearate/dioctanoate |
| Finetax    | Finsolv P            | PPG-15 Stearyl Ether<br>Benzoate              |
| ISP        | Escalol 507          | octyl dimethyl PABA                           |
| ISP        | Escalol 557          | octylmethoxycinnamate                         |
| Phoenix    | Pelemol 2022         | octyl dodecyl behenate                        |
| Trivent    | OC-18                | cetyl octanoate                               |
| Trivent    | OL-10B               | isodecyl oleate                               |
| Unichema   | Prisonne<br>2036     | 2-ethyl hexyl isostearate                     |
| Unichema   | Prisorine<br>2039    | isostearyl isostearate                        |
| Union Camp | Unimate IPP          | isopropyl palmitate                           |
| Union Camp | X81-765-16           | isopropyl Stearate                            |
| Vevy       | Myristol 2-8-<br>12  | Octyl dodecyl myristate                       |
| Alzo       | Dermol PEB           | phenoxyethyl benzoate                         |
| Alzo       | Dermol 89            | octyl isononanoate                            |

|            |                        |                                        |
|------------|------------------------|----------------------------------------|
| Alzo       | Dermol B246            | benzyl laurate/myristate/<br>palmitate |
| Alzo       | Dermol ICSA            | isohexadecyl salicylate                |
| Alzo       | Dermol IDSA            | isodecyl salicylate                    |
| Alzo       | Dermol TDSA            | isotridecyl salicylate                 |
| Bernel     | Bernel Ester<br>OPG    | octyl pelargonate                      |
| Bernel     | Citmol 316             | trisocetyl citrate                     |
| Bernel     | Dermol 105             | isodecyl neopentanoate                 |
| Bernel     | Dermol 126             | laureth-2 benzoate                     |
| Bernel     | Hetester FAO           | C12-C15 Alkyl Octanoate                |
| Exxon      | Isopar M               | isoparaffin                            |
| Exxon      | Isopar V               | isoparaffin                            |
| Exxon      | Norpar 15              | normal paraffin                        |
| Fancor     | Fancol ID              | isododecane                            |
| Fancor     | Fancol IE              | isoeicosane                            |
| Fancor     | Fancol IH              | isohexadecane                          |
| Finetex    | Finsolv BOD            | Octyl Dodecyl Benzoate                 |
| Finetex    | Finsolv EB             | 2-ethyl hexyl benzoate                 |
| Finetex    | Finsolv SB             | isostearyl benzoate                    |
| Finetex    | Finsolv TN             | C12-C15 alkyl benzoate                 |
| Henkel     | Cetiol OE              | dicapryl ether                         |
| Henkel     | Cetiol A               | hexyl laurate                          |
| Henkel     | Cetiol S               | Dioctylcyclohexane                     |
| ICI        | Brij 30                | laureth-4                              |
| ISP        | Ceraphyl 41            | C12-C145 alkyl lactate                 |
| ISP        | Escalol 587            | octyl salicylate                       |
| Jarchem    | C12/C14<br>alcohol mix | C12/C14 alcohol mix                    |
| Jarchem    | Jarchol I16            | isocetyl alcohol                       |
| JarChem    | Jarcol I18-T           | isostearyl alcohol                     |
| Jarchem    | Jarcol I20             | C20 guerbet alcohol                    |
| Penta      | Hexyl<br>benzoate      | hexyl benzoate                         |
| Phoenix    | Pelemol IN-2           | isononyl isononanoate                  |
| Phoenix    | Pelemol ISL            | isostearyl lactate                     |
| PPG        | Mazon EE-1             | benzyl laurate                         |
| Presperse  | Permethyl<br>102A      | aliphatic hydrocarbons                 |
| Trivent    | NP-13                  | Tridecyl neopentanoate                 |
| Trivent    | OC-13                  | tridecyl octanoate                     |
| Trivent    | OS                     | octyl salicylate                       |
| Unichema   | Prisonne<br>2021       | isopropyl isostearate                  |
| Unichema   | Prisonne<br>3515       | isostearyl alcohol                     |
| Union Camp | Harkamex               | C12/C14 alcohol mix                    |
| Union Camp | Unimate IPIS           | isopropyl isostearate                  |
| Witco      | Klearol                | light mineral oil                      |
| Witco      | PD-23                  | petroleum distillate                   |
| Witco      | PD-28                  | petroleum distillate<br>n-heptane      |

1-octanol  
lauryl alcohol  
isopropyl palmitate  
oleyl alcohol

Particular examples of vehicles include cyclosiloxane (for example, a cyclomethicone such as D5 cyclomethicone), mineral oils, glycols and polyols, and low viscosity fatty esters having 8-18 carbons

5       The glycol or polyglycol is selected from the group consisting of ethylene glycol, propylene glycol, 1,2-propanediol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, methyl propanediol, 1,6-hexanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, PEG-4 through PEG-100, PPG-9 through PPG-34, pentylene glycol, neopentyl glycol, trimethylpropanediol, 1,4-  
10   cyclohexanedimethanol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol, and mixtures thereof. More particular examples of the glycol component include one or more members of the group consisting of propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, 2-methyl-1,3-propanediol, methyl propylene glycol, low molecular weight (less than 600) polyethylene glycol, low molecular weight  
15   (less than 600) polypropylene glycols, and mixtures of any of the foregoing. Tripropylene glycol has lower irritancy. Mixtures of glycols may be used to balance these desirable properties.

It should also be noted that the viscosity of such vehicle must be considered in relationship to the grinding equipment, with heavier equipment being able to handle  
20   higher viscosity materials. Viscosity modifying agents (for example, surfactants) can be added as needed as long as the active salt is not soluble in the viscosity modifying agent.

The processing itself is used to reduce the average particle size so that it does not exceed 2 microns, especially not exceeding 1.5 microns and, more particularly  
25   having at least 50% of the particles with a size below 1.10 microns. As described below, enhanced salts can be prepared having an average particle size less than or equal to 0.5 microns with some particles approaching 0.2-0.3 microns.

The process of this invention not only reduces the size of the particles, it also changes the distribution of the molecular species of aluminum and zirconium within the  
30   particles. This may be ascertained, for example, by the analytical techniques described herein.

It is important to note that up to this time, there has been no grinding process available that could achieve the small particles described herein without sacrificing the

performance of the salts through dehydration and dehydroxylation of the aluminum species and zirconium species and the agglomeration of the particles.

In order to implement the process, appropriate equipment must be used. In selecting appropriate equipment, various choices are available and several processing factors should be considered

Media Balls- Examples of suitable balls include 0.2 mm - 0.4 mm yttrium-stabilized Zirconium Oxide (TZP) for both media hardness and grinding performance. These are commercially available (for example, from Tosoh Ceramics, Japan). Smaller balls may be made or purchased from other sources now or in the near future such as those having a 0.075 size. Other materials include soda lime glass, zirconium toughened alumina and steel.

Mill- Examples of suitable mills include a number of those described in Perry's Chemical Engineering Handbook (7<sup>th</sup> Edition) as limited by the particle sizes required for the invention (see Tables 20-6 and 20-7 at pages 20-23). Suitable types of size reduction equipment include

(1) Media Mills such as (a) Ball, pebble, rod and compartment mills (batch and continuous), (b) Autogenous tumbling mills; (c) Stirred ball and bead mills (for example, LME 1 unit from Netzsch Inc. (Exton, PA) which incorporates an ultra high molecular weight (UHMW) liner, rotor and rotor shaft to minimize product contamination during the grinding operation as opposed to an all stainless steel mill, and (d) Vibratory mills. Such equipment may be obtained from one or more of the following companies: Draiswerke (Mahwah, NJ), and Netzsch, Inc. (Exton, PA)

(2) Medium peripheral-speed mills such as (a) Ring-roll and bowl mills, (b) Roll mills, cereal type; (c) Roll mills, paint and rubber type, (d) Buhrstones

(3) High-peripheral-speed mills such as (a) Fine grinding hammer mills, (b) Pin mills, (c) Colloid mills, (d) Wood pulp beaters

Fluid energy superfine mills such as (a) Centrifugal jet; (b) Opposed jet, (c) Jet with anvil, and (d) Fluidized-bed jet.

Media mill grinding is of particular interest. Media mill grinding uses selected media to accomplish size reduction either as a wet or dry process with the exception of the autogenous tumbling mills which use larger lumps of the material to be ground as the grinding media. With tumbling or vibratory mills, the external vessel provides the motion necessary for the media to accomplish the required grinding. The stirred ball and bead mills use a fixed vessel (sometimes with recirculation loops) and a high speed rotor to achieve the grinding performance required. The LME 1 unit described above is

capable of generating 1 0 micron particles when used with the method of this invention. Vibratory mills are also capable of 1 0 micron particle sizes in dry form.

Temperature Control- Much of the energy used in grinding applications evolves into heat. By some estimates up to 98% of grinding energy can be lost as heat. It is preferred that chilled water (for example, in the 0-5 degree C range) around a jacketed vessel be used to maintain temperature control.

Viscosity Build-Up- Experimental work done for this invention used active-in-silicone systems from 15-40% concentration as the starting material. In all cases significant viscosity increases were observed due to the enormous increase in the surface area of the active particles and subsequent particle attractive forces. Viscosity reduction agents such as lecithin and other surfactants can be used to control the buildup for ease in processing. It is to be noted, however, that this increase in viscosity can also be used to reduce the amount of thickeners or gelling agents needed for the final cosmetic products.

The process is carried out by mixing the active salt with a vehicle selected to be one or more members from the group described above. The salt is not appreciably soluble in the vehicle (less than 5%) and is suspended in the vehicle in a concentration of 15-40% by weight, especially 20-30% and, particularly 25%. The suspension is then ground at a temperature in the range of 20-70 degrees C to an average particle size of less than or equal to 2 microns, particularly less than or equal to 1 5 microns, especially and preferably where at least 50% by weight of the salt has a particle size below 1 10 microns. The process is carried out without the use of added water or external heating and, in fact, may require cooling to maintain temperature to form the enhanced salts of the invention.

The enhancement of the salt can be monitored by certain analytical techniques. Examples of several techniques have been described above as well as in the examples below. These include SEC, GPC and various modifications of such techniques. In one method the SEC or GPC columns separate the aluminum and zirconium species by molecular size, using a photodiode array detector connected to the column outlet. The eluent fractions from the SEC or GPC may be evaluated further by analysis of the individual fractions by ICP. In a second method, (which is used in some of the examples below), SEC may be directly coupled to ICP. The eluent fractions passing through the column are directly linked to the ICP unit, the ICP unit in this case is used as a detector. Data points are collected such as, for example, one data point every 6 seconds. It should be noted that the identity of the peaks using the SEC test described in Example 1S below was previously verified in other work wherein the ICP system was used as a detector. This previous work was done in order to obtain a profile for

the antiperspirant active salt. An ICP unit is directly coupled to an HPLC unit in which the column has been selected to be an organically coated silica as an SEC system. The ICP unit is used as a detector so that the oligomeric fractions separated by the SEC column are elucidated on-line quantitatively for Al, Zr and other elements. The ICP's detector is, for example, a simultaneous charge induction device (CID) with a wavelength of 175 to 800 nm. The eluent from the SEC column is analyzed and a data point is noted periodically such as about once every six seconds for Al and Zr. The data points collected are plotted against retention time, to form the chromatogram for each element separately. The number for the individual peak areas represents the relative concentration for that specific element. (See discussion in US Patent 5,997,850) The method described in Example 1S is a more commercially viable method for a manufacturing environment.

It should be noted that normal detection methods do not measure a related increase in another peak as being associated with a smaller zirconium species. It has been shown that the smaller zirconium species are absorbed on the column. See US Patent 5,997,850. This is verified by reforming the larger zirconium species with dilution. The dilution of the enhanced salt in water causes the larger zirconium species to reform and, thus, Peak 1 will increase to reflect the re-formation of the larger species. It is noted that Peak 1 is exclusively larger zirconium species and the remaining peaks are all aluminum species.

Formulated Products - In its third aspect this invention also includes cosmetic products such as antiperspirants and/or deodorants which are made with the enhanced active salts from the inventive process described above. The formulations of this invention may be made by conventional techniques such as those described in Cosmetics and Toiletries Industry (second edition, 1996) (Chapman and Hall, NY, NY). The enhanced salt is used in place of the normally used active salt, however, mixtures of enhanced salt and traditional salt may be used (for example, because of cost considerations). The use of an enhanced salt of the invention results in improved efficacy, a reduction in the amount of thickener that is needed and improved aesthetics. The activated salts of this inventions can be used in a wide variety of formulations, and in any products which call for the inclusion of antiperspirant salts, provided the formulations are:

- (a) anhydrous (no more than 4% water),
- (b) do not contain methanol, ethanol or isopropanol in an amount greater than 5%, and
- (c) the total amount of glycol component (propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, polypropylene glycol, etc.) does not exceed 50% by weight of the amount of enhanced antiperspirant active salt in the formulation.

The formulated products of this invention include antiperspirants (where a sufficient amount of salt is added to have an antiperspirant effect) and deodorants (where a lower level of an antiperspirant salt can be used). In traditional compositions antiperspirant actives can be incorporated into compositions in amounts in the range of 0.1 - 25% of the final composition, the amount used will depend on the formulation of the composition. For example, at amounts in the lower end of the broader range (for example, 0.1 - 10% on an actives basis), a deodorant effect may be observed. At lower levels the antiperspirant active material will not substantially reduce the flow of perspiration, but will reduce malodor, for example, by acting as an antimicrobial material. At amounts of 10-25% (on an actives basis) such as 15 - 25%, by weight, of the total weight of the composition, an antiperspirant effect may be observed. The antiperspirant active material is desirably included as particulate matter suspended in the composition of the present invention in amounts as described above, but can also be added as solutions or added directly to the mixture. It is also believed that lower amounts of the activated salts can be used to achieve the desired effects that have usually required higher amounts of regular salts or activated salts having larger particle sizes.

With respect to various types of formulations in which the activated salts of this invention may be useful, the following types are included. These formulations may be viewed as suspensions or emulsions. The physical forms of these formulations include sticks, gels, creams, soft solids, roll-ons, pump sprays and aerosols. Representative formulations include the following:

- (a) silicone based soft solid formulas where the systems are thickened with waxes, silicas, elastomers, clays and other thickening agents,
- (b) anhydrous sticks where the stick is gelled with fatty alcohols (for example, stearyl alcohol), polyoxane polyamides, 12-hydroxy stearic acids, waxes or binders,
- (c) pump sprays where the active is suspended in a suitable vehicle, and
- (d) aerosols where the active is suspended in a suitable vehicle (such as cyclomethicone) and a hydrocarbon or hydrofluorocarbon propellant (such as blended butanes) is used.

More specific formulations include

Stick.

0.5-25% enhanced active salt made by the method of this invention, 20-80% cyclomethicone; 5-80% wax (for example castor wax, stearyl alcohol or beeswax), 0-20% surfactant (for example, ethoxylated and/or propoxylated materials such as PPG-14 butyl ether),

0-50% emollients (for example fatty esters having 6-18 carbons, hydrocarbons such as petrolatum), and 0-3% fragrance

Soft Solid

0.5-25% enhanced active salt made by the method of this invention, 20-80% cyclomethicone, 5-80% wax (for example castor wax, stearyl alcohol or beeswax), 0-20% surfactant (for example, ethoxylated and/or propoxylated materials such as PPG-14 butyl ether); 0-50% emollients (for example fatty esters having 6-18 carbons, hydrocarbons such as petrolatum), 0-3% fragrance, 0-10% clay (for example laponite or bentonites), 0-60% inert filled (for example, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene, starch and/or talc)

Roll-on

20-90% cyclomethicone, 0-20% dimethicone (up to 350 centistokes), 0-10% quaternium-18 hectorite, 0.5-25% enhanced active made by the method of this invention, and 0-3% fragrance.

15 Aerosol

5-30% cyclomethicone, 0-20% dimethicone (up to 350 centistokes), 0-10% quaternium-18 hectorite, 0.5-25% enhanced active made by the method of this invention, 50-80% propellant (for example, blended butanes), and 0-3% fragrance

Pump Spray Aerosol formulation without the propellant.

20 The formulations made according to this invention are normally opaque

The formulations of this invention may be made with out the use of a surfactant.

An important feature of this invention is the ability to obtain products with improved efficacy and aesthetics. This may be viewed as improvement in four aspects

(a) the increase of the amount of smaller species of aluminum and zirconium which is known to increase efficacy;

(b) the ability to obtain better coverage of the underarm area with the same amount of salt (better and more even distribution),

(c) the improvement of the active's affinity for skin, and

(d) better aesthetics

30 More particularly, the release of antiperspirant actives into the sweat is a significant event in the development of an antiperspirant effect. The magnitude of the antiperspirant effect is related to the concentration of the antiperspirant salt in the sweat concentration. It is well known that the smaller species are more desirable than the larger species in terms of antiperspirant activity (See Antiperspirants and Deodorants, edited by Karl Laden, second edition, (Marcel Dekker, Inc., N.Y., N.Y. 1999), especially Chapter 4)

The ability of the enhanced salt to act as an antiperspirant active was verified by diluting a solution of an enhanced active as made by the method of the invention in water and observing the reformation of the Peaks assigned to the larger Al and Zr species (Peak 1 for zirconium and Peak 3 for aluminum)

5       The cosmetic composition according to the present invention can be packaged in conventional containers, using conventional techniques. For example, where the composition is a stick composition, the composition, while still in liquid form, can be introduced into a dispensing package as conventionally done in the art, and cooled therein so as to thicken in the package. Where a gel or soft-solid cosmetic composition  
10 is produced, the composition can be introduced into a dispensing package (for example, a package having a top surface with pores) as conventionally done in the art. Thereafter, the product can be dispensed from the dispensing package as conventionally done in the art, to deposit the active material, for example, on the skin. This provides good deposition of the active material on the skin.

15       Throughout the present specification, where compositions are described as including or comprising specific components or materials, or where methods are described as including or comprising specific steps, it is contemplated by the inventors that the compositions of the present invention also consist essentially of, or consist of, the recited components or materials, and also consist essentially of, or consist of, the  
20 recited steps. Accordingly, throughout the present disclosure any described composition of the present invention can consist essentially of, or consist of, the recited components or materials, and any described method of the present invention can consist essentially of, or consist of, the recited steps.

As mentioned previously, the present invention includes within its scope (but is  
25 not limited to) creams, "soft gels" and sticks. The stick form can be distinguished from a soft gel in that, in a stick, the formulated product can maintain its shape for extended time periods outside the package, the product not losing its shape significantly (allowing for some shrinkage due to solvent evaporation). Soft gels can be suitably packaged in containers which have the appearance of a stick, but which dispense  
30 through apertures (for example, slots or pores) on the top surface of the package.

In the cosmetics field, systems are classified as soft gels or sticks, depending on their viscosity or hardness alone, typically, it is understood that soft gels are soft, deformable products while sticks are strictly free-standing solids. For example, by rheological analysis, a commercial deodorant stick has been determined to have a  
35 plateau storage modulus  $G'(\omega)$  of roughly  $10^5$  Pa and a complex viscosity of  $10^6$  Pa second, both at an angular frequency of 0.1 rad/sec. On the other hand, a commercial

(5)

antiperspirant soft gel has been determined to have a  $G'(\omega)$  value of roughly  $10^3$  Pa and a complex viscosity of  $10^4$  Pa second (at 0.1 rad/sec). Use of the present glycol component provides particularly good results in connection with soap-based compositions (for example, deodorant gel compositions gelled utilizing a soap gelling agent).

The following Examples are offered as illustrative of the invention and are not to be construed as limitations thereon. In the Examples and elsewhere in the description of the invention, chemical symbols and terminology have their usual and customary meanings. Temperatures are in degrees Celsius unless otherwise indicated.

The amounts of the components in the Examples as well as elsewhere in the application, are in weight percents based on the standard described, if no other standard is described then the total weight of the compositions is to be inferred. Various names of chemical components used in this application include those listed in the CITA International Cosmetic Ingredient Dictionary (Cosmetics, Toiletry and Fragrance Association, Inc., 4<sup>th</sup> ed. 1991).

## EXAMPLES

### PROCESS EXAMPLES

#### EXAMPLE 1P - General Process

One method of how an antiperspirant salt (ACH or ZAG) is ground in order to enhance small aluminum and zirconium polymeric species is as follows. The premix is made up with 25% solid (w/w) by adding 500 gm of the anhydrous salt powder into 1500 gm of cyclomethicone (D5), and stirring the slurry to make a uniform suspension. The salt suspension is processed on the LabStar I Zeta mill (NETZSCH Inc., Exton, PA). The Zeta mill has silicon carbide wetted parts (shaft and chamber) with a screen size of 0.2 mm, and is loaded with a 90% charge of 0.4 mm YTZ (Yttrium coated  $ZrO_2$  beads) as grinding media about 1.5 kg. The salt suspension is re-circulated at an average rate of 0.75 kg/min, and the agitator speed is maintained around 3000 RPM. The temperature of the suspension is controlled to stay below 60 °C by passing chilled water (4 °C) at a flow rate of 1/min in a jacket around the vessel. The particle size distribution of the dispersed salt powder is measured with LA-900 Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer (Horiba Instruments, Inc. Irvine, California) every 30 minutes. The ground sample is also collected to analyze the molecular weight distribution of the metal polymers by SEC (Size Exclusion Chromatography) as described in Example 1S.

Example 2P

The process of Example 1P may be repeated with the following changes. The shaft is polyurethane, the bead size used is 0.2 mm, the screen size used is 0.1 mm with more open surface area, and the agitator speed is about 3200 RPM.

5

SALT EXAMPLESExample 1S. General Analytical Technique

SEC (Size Exclusion Chromatography) analysis is the primary technique used in this invention for characterizing ZAG salts in terms of separating, detecting and measuring zirconium and aluminum polymer species. The chromatogram is run using the following parameters: Waters® 600 analytical pump and controller, Rheodyne® 7725I injector, Protem-Pak® 125 (Waters) column, Waters 996 Photodiode Array Detector at a wavelength of 240 nm, 5.56 mM nitric acid mobile phase, 0.70 ml/min flow rate, 2.0 microliter injection volume. Data was analyzed using Waters® millennium 2.1 software (Waters Corporation, Milford, Massachusetts). At least five distinguished peaks can be shown for a ZAG sample, each identified by a distribution coefficient (Kd) as follows: Peak 1 (Kd=0), Peak 2 (Kd=0.05), Peak 3 (Kd=0.20), Peak 4 (Kd=0.33) and Peak 5 (or Peak 5 & 6) (Kd=0.53), which is defined by the equation.

$$Kd = (V_e - V_o) / (V_t - V_o)$$

20 Where  $V_e$  = elution volume of peak  
 $V_o$  = exclusion volume of column  
 $V_t$  = total volume of column

25 For SEC analysis of a sample of ground salt suspension as made by the method described in Example 1P, the non-aqueous liquid vehicle is removed by means of centrifugation (3900 RPM), the salt is then dissolved in distilled water to make a 10% (w/w) solution, and the solution is used for injection onto the column.

The increase in smaller aluminum species is calculated by obtaining the values for

$$30 \frac{\text{Peak 4 area} + \text{Peak 5 area}}{\text{Peak 3 area} + \text{Peak 4 area} + \text{Peak 5 area}} \quad \text{before grinding} = P_{\text{before}}$$

$$35 \frac{\text{Peak 4 area}' + \text{Peak 5 area}'}{\text{Peak 3 area}' + \text{Peak 4 area}' + \text{Peak 5 area}'} \quad \text{after grinding} = P_{\text{after}}$$

$$(P_{\text{after}} - P_{\text{before}}) \times 100 = \% \text{ increase}$$

where the values marked " ' " are those taken after grinding

The decrease in larger zirconium species is obtained by calculating the decrease in the area of Peak 1 as

$$\frac{\text{Peak 1 area before grinding} - \text{Peak 1 area after grinding}}{\text{Peak 1 area before grinding}} \times 100 = \% \text{ decrease}$$

5

The method described in Example 1P or 2P may be used to obtain the following salts with the method of Example 1S being used to evaluate the increase in the smaller aluminum species the decrease in the larger zirconium species.

10

#### Example 2S

The method of Example 1P was used to obtain an enhanced salt as evaluated by the method of Example 1S. A sample of Reach AZP-908 (from Reheis Inc. 235 Snyder Ave., Berkeley Heights, NJ 07922) 25 % in cyclomethicone was ground for 90 minutes using the method described in Example 1P with the following results ( $\mu$  = microns)

15

Table 1. Particle size distribution of AZP-908 powder suspended in cyclomethicone

| Status                 | mean        | median      | 99% of the particles smaller than |
|------------------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| 20 Before grinding     | 5 882 $\mu$ | 5 426 $\mu$ | 14 856 $\mu$                      |
| After 30 min. grinding | 1 941 $\mu$ | 1 815 $\mu$ | 14 856 $\mu$                      |
| After 60 min. grinding | 1 452 $\mu$ | 1 395 $\mu$ | 4 202 $\mu$                       |
| After 90 min. grinding | 1 114 $\mu$ | 1 100 $\mu$ | 2 131 $\mu$                       |

25 See Figure 1 as SEC chromatograms for the ground AZP-908

Table 2 SEC analysis for ground AZP-908 (Peak area distribution)

| Status                                           | Peak 1 | Peak 3 | Peak 4 | Peak 5 |
|--------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Before grinding                                  | 35.5%  | 39.9%  | 7.5%   | 17.1%  |
| 30 After grinding 30 min.<br>(Mean 1 941 $\mu$ ) | 24.1%  | 41.0%  | 11.8%  | 23.1%  |
| After grinding 60 min.<br>(Mean 1 452 $\mu$ )    | 17.3%  | 40.3%  | 14.3%  | 28.2%  |
| 35 After grinding 90 min.<br>(Mean 1 142 $\mu$ ) | 4.9%   | 29.1%  | 20.4%  | 45.6%  |

40

Table 3. Peak area ratios indicating the change of polymer distribution

| Status                                       | Peak 1/Peak 3 | Peak 4/Peak 3 | Peak 5/Peak 3 |
|----------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Before grinding                              | 0.89          | 0.19          | 0.43          |
| 5 After grinding 30 min.<br>(Mean. 1.941 μ)  | 0.59          | 0.29          | 0.56          |
| After grinding 60 min.<br>(Mean. 1.452 μ)    | 0.43          | 0.36          | 0.70          |
| 10 After grinding 90 min.<br>(Mean. 1.142 μ) | 0.17          | 0.70          | 1.56          |

The increase in the amount of smaller aluminum species can be calculated as follows

- 15
- (1) proportion of smaller aluminum species in relation to all aluminum species in parent salt is  $[(7.5 + 17.1)/(39.9 + 7.5 + 17.1)] \times 100 = 38\%$

(2) proportion of smaller aluminum species in relation to all aluminum species in salt after grinding is  $[(20.4 + 45.6)/(29.1 + 20.4 + 45.6)] \times 100 = 69\%$

(3) increase in amount of smaller aluminum species is  $69\% - 38\% = 31\%$

The increase in the amount of smaller zirconium species can be calculated as follows

- 20
- (1) Area for Peak 1 before grinding = 35.5 – Area for Peak 1 after grinding = 4.9

(2)  $35.5 - 4.9 = 30.6$

(3)  $[30.6/35.5] \times 100 = 86\%$  reduction in large zirconium species

25

Example 3S

The method of Example 1P was used to obtain an enhanced salt as evaluated by the method of Example 1S. A sample of Reach AZZ-902 (from Reheis Inc.) 25 % in cyclomethicone was ground for 90 minutes using the method described in Example 1P with the following results

30

Table 4. Particle size distribution of AZZ-902 powder suspended in cyclomethicone

| Status                 | mean    | median  | 99% of the particles smaller than |
|------------------------|---------|---------|-----------------------------------|
| 35 Before grinding     | 5.647 μ | 5.182 μ | 12.982 μ                          |
| After 90 min. grinding | 1.036 μ | 1.014 μ | 1.709 μ                           |

See Figure 2 for SEC chromatograms for the ground Reach AZZ-902

40

**Table 5. SEC analysis for ground Reach AZZ-902 (Peak area distribution)**

| Status                 | Peak 1 | Peak 3 | Peak 4 | Peak 5 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Before grinding        | 26.7%  | 29.2%  | 32.0%  | 12.1%  |
| After 90 min. grinding | 4.1%   | 21.6%  | 38.2%  | 36.1%  |

5

**Table 6. Peak area ratios indicating the change of polymer distribution**

| Status                 | Peak 1/Peak 3 | Peak 4/Peak 3 | Peak 5/Peak 3 |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Before grinding        | 0.91          | 1.09          | 0.41          |
| After 90 min. grinding | 0.19          | 1.80          | 1.68          |

10

In this Example 85% of the large Zr species were reduced and the amount of small Al species was increased from 60% to 77%

**Example 4S**

15

The method of Example 1P was used to obtain an enhanced salt as evaluated by the method of Example 1S. A sample of Rezal-36 GP (from Reheis Inc.) 25 % in cyclomethicone was ground for 60 minutes using the method described in Example 1P with the following results.

**Table 7. Particle size distribution of Rezal-36 PG powder suspended in cyclomethicone**

| Status                 | mean        | median      | 99% of the particles smaller than |
|------------------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| Before grinding        | 6.731 $\mu$ | 6.390 $\mu$ | 15.005 $\mu$                      |
| After 90 min. grinding | 1.651 $\mu$ | 1.576 $\mu$ | 3.291 $\mu$                       |

25

See Figure 3 for SEC chromatograms for the ground Rezal-36 PG

**Table 8. SEC analysis for ground Rezal-36 GP (Peak area distribution)**

| Status                 | Peak 1 | Peak 3 | Peak 4 | Peak 5 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Before grinding        | 35.4%  | 32.3%  | 8.7%   | 23.6%  |
| After 60 min. grinding | 16.7%  | 35.1%  | 15.5%  | 32.7%  |

30

**Table 9. Peak area ratios indicating the change of polymer distribution**

| Status                 | Peak 1/Peak 3 | Peak 4/Peak 3 | Peak 5/Peak 3 |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Before grinding        | 1.09          | 0.27          | 0.73          |
| After 60 min. grinding | 0.45          | 0.44          | 0.93          |

35

In this Example 53% of the large Zr species were reduced and the amount of small Al species was increased from 50% to 58%. Note that in this Example dimethicone was used and the machine shut down after 45 minutes. A rerun of this example should include a viscosity modifier.

5

### FORMULATION EXAMPLES

The following formulations can be made with enhanced salts made according to his invention using the method and salts described above. A particular enhanced salt of interest is the one described in Example 2S which may be described as a ground active antiperspirant made with a 25% suspension of Reach AZP 902 in cyclomethicone. The average particle size of this enhanced salt is 1.142 with at least 50% of the particles being 1.100 microns. All amounts are in percent by weight based on the entire weight of the composition. The enhanced salt is prepared by the wet grinding method of the invention.

15

#### Example #1F - Roll-On

A roll-on product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous:

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| Enhanced salt (25% active/cyclomethicone) | 99% |
| Fragrance                                 | 1%  |

20

#### Example #2F - Soft Solid Without Elastomer

A soft solid product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous:

|                                               |       |
|-----------------------------------------------|-------|
| Enhanced Salt (25%)                           | 93.4% |
| Degussa R-812 Hydrophobically Modified Silica | 3.6%  |
| 25 Fragrance                                  | 1.0%  |

#### Examples #3F - 5F - Soft Solid With Elastomer

Soft solid products may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous. Note that three formulations (3F, 4F, and 5F) are given.

| 30 <u>Ingredient</u>                                                        | <u>3F</u> | <u>4F</u> | <u>5F</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Enhanced Salt (25%)                                                         | 66.0      | 50        | 33.0      |
| Shin Etsu KSG-15 Elastomer<br>(Shin Etsu Silicones of America, Akron, Ohio) | 25        | 36.5      | 50.0      |
| AZZ902 Al-Zirconium trichlorohydrate                                        | 8.0       | 12.5      | 16.0      |
| 35 Fragrance                                                                | 1.0       | 1.0       | 1.0       |

Example #6F- No Residue Antiperspirant Stick

A soft solid product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous

|    |                         |       |
|----|-------------------------|-------|
|    | Enhanced Salt (25%)     | 58.7% |
| 5  | Stearyl Alcohol         | 17.4% |
|    | PPG-14 Butyl Ether      | 11.9% |
|    | Phenyl trimethicone     | 5.0%  |
|    | Hydrogenated Castor Oil | 4.0%  |
|    | PEG-8 diisostearate     | 2.0%  |
| 10 | Fragrance               | 1.0%  |

Also, a mixed system may be used with regular salt and enhanced salt so that 52.2% of the enhanced salt (25% in cyclomethicone) + 6.5% of an aluminum zirconium tetrachlorohydrate salt may be used.

15

Example #7F. Anhydrous Roll-On Antiperspirant

A roll-on product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous

- 80.00% of a 25% suspension of an enhanced salt as described in any of the "S" Examples
- 9.00% C12-15 alkyl benzoate (Finsolv TN from Finetex, Inc., Elmwood Park, NJ)
- 10.50% cyclomethicone (D5)
- 0.50% fragrance

20

Example #8F Roll-On Antiperspirant (Suspension)

- 25 A roll-on suspension product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous

- 24.00% cyclomethicone (D5)
- 1.40% of an aluminum zirconium trichlorohydrate gly antiperspirant salt
- 71.4% of a 25% suspension of an enhanced salt as described in any of the "S" Examples
- 3.00% quaternium-15 hectorite
- 1.00% propylene carbonate
- 0.50% fragrance
- 0.10% fumed silica

30

- 35 Also, a mixed system may be used with regular salt and enhanced salt so that 70.0% of the enhanced salt (25% in cyclomethicone) + 1.40% of an aluminum zirconium trichlorohydrate salt may be used.

Example #9F. Antiperspirant Stick (No Residue)

A stick product may be made by combining the following ingredients with mixing, heating until all the waxes are solubilized, and until the whole mixture is homogeneous. The product is then poured into appropriate packages

- 5 68 00% of a 25% suspension of an enhanced salt as described in any of the "S" Examples

14 00% stearyl alcohol

5 00% hydrogenated castor oil

0 50% fumed silica

- 10 0 50% fragrance

5 00% C12-15 alkyl benzoate

7 00% cyclomethicone (D5)

- Also, a mixed system may be used with regular salt and enhanced salt so that  
15 60 0% of the enhanced salt (25% in cyclomethicone) + 8 00% of an aluminum zirconium trichlorohydrate salt may be used.

Example #10F. Antiperspirant Stick

- 20 A stick product may be made by combining the following ingredients with mixing, heating until all the waxes are solubilized, and until the whole mixture is homogeneous. The product is then poured into appropriate packages

2 50% cyclomethicone (D5)

68 00% of a 25% suspension of an enhanced salt as described in any of the "S"

Examples

- 25 3 00% PEG-8 distearate

8 00% hydrogenated castor oil

18 00% stearyl alcohol

0.50% fragrance

- Also, a mixed system may be used with regular salt and enhanced salt so that  
30 60 0% of the enhanced salt (25% in cyclomethicone) + 8 00% of an aluminum zirconium trichlorohydrate salt may be used.

Example #11F. Wax Based Antiperspirant Cream

- 35 A cream product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous. No heating is required.

5 00% cyclomethicone (D5)

15 00% dimethicone (50 centistokes)

68 00% of a 25% suspension of an enhanced salt as described in any of the "S" Examples

6 50% hydrogenated castor oil

5 00% alkyl silicone wax (stearoxytrimethyl siloxane)

5 0 50% fragrance

Also, a mixed system may be used with regular salt and enhanced salt so that 60 00% of the enhanced salt (25% in cyclomethicone) + 8 00% of an aluminum zirconium trichlorohydrate salt may be used.

10 Example #12F. Silicone Based Soft Solid Antiperspirant

A soft solid product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous

70 00% of a 25% suspension of an enhanced salt as made by any of the "S" Examples described above

15 24 50% cyclomethicone and dimethicone crosspolymer (KSG-15 from Shin-Etsu)

5 00% C12-15 alkyl benzoate

0 50 fragrance

Example #13F. Wax Based Soft Solid Antiperspirant

20 A soft solid product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous

60 00% of a 25% suspension of an enhanced salt as made by any of the "S" Examples described above

15 00% hexanediol behenyl beeswax

25 15 00% phenyl trimethicone

9 5% dimethicone (up to 350 centistokes, especially 200-350 cst)

0 50% fragrance

Also, a mixed system may be used with regular salt and enhanced salt so that 60 00% of the enhanced salt (25% in cyclomethicone) + 10 00% of an aluminum zirconium trichlorohydrate salt may be used.

35

Example #14F. Wax Based Stick Antiperspirant

A stick product may be made by combining the following ingredients with mixing, heating until all the waxes are solubilized and until the whole mixture is homogeneous.

- 5 18.6% of an enhanced salt as made by any of the "S" Examples described above
- 55.8% cyclomethicone (D5)
- 22% stearyl alcohol
- 2% MP 90 castor wax
- 1% surfactant (PPG-14 butyl ether)
- 10 0.6% fragrance

Example #15F. Soft Solid Antiperspirant

A soft solid product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous

- 25% of an enhanced salt as made by any of the "S" Examples described above
- 15 46% cyclomethicone (D5)
- 10.0% isocetyl alcohol
- 1% fragrance
- 5.0% quaternium-18 hectorite
- 13% starch (DRY FLO corn starch from National Starch, Finnerde, NJ)

20 Example #16F. Roll-On Antiperspirant

A roll-on product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous

- 25% of an enhanced salt as made by any of the "S" Examples described above
- 66% cyclomethicone (D5)
- 25 5.0% dimethicone (200 centistokes)
- 3.0% quaternium-18 hectorite
- 1% fragrance

Example #17F. Aerosol Antiperspirant

- 30 An aerosol product may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous

- 20% of an enhanced salt as made by any of the "S" Examples described above
- 10% cyclomethicone (D5)
- 2% dimethicone (10 centistokes)
- 2% quaternium-18 hectorite
- 35 1% fragrance
- 65% propellant

## WE CLAIM

1 A method for enhancing the activity of an aluminum or an aluminum/zirconium  
 salt containing small and large aluminum species, comprising (a) mixing a parent salt  
 5 with a non-aqueous liquid vehicle in which the salt is suspended but not soluble; and  
 grinding the mixture at a temperature in the range of 20-70 degrees C to an average  
 particle size of less than or equal to 2 microns, wherein the enhancement comprises  
 increasing the smaller species in an amount of at least 10% as compared to the parent  
 salt.

10

2 The method of Claim 1 wherein the average particle size is less than or equal to  
 1.5 microns

3 The method of Claim 1 wherein the non-aqueous liquid is hydrophobic

15

4 The method of Claim 1 wherein the a non-aqueous liquid vehicle is a member  
 of the group consisting of

- (a) fatty esters having 6-22 carbons in straight or branched chains,
- (b) glycols and polyols,
- 20 (c) volatile silicones,
- (d) non-volatile silicones having a viscosity of up to 350 centistokes,
- (e) hydrocarbons,
- (f) alcohols having more than three carbons, -
- (g) mixtures of the foregoing.

25

5 The method of Claim 1 wherein the non-aqueous liquid vehicle is a member of  
 the group consisting of

- (a) C12-C15 ethoxy benzoate
- (b) Diethylene Glycol  
dioctanoate/disononoate
- (c) octyl palmitate
- (d) diisopropyl adipate
- (e) dipropylene glycol  
dibenzoate
- (f) Glycereth-7 benzoate
- (g) propylene glycol benzoate
- (h) glycereth-7 polyurethane
- (i) PPG-14 Butyl Ether
- (j) PPG-26 oleate

|       |                                           |
|-------|-------------------------------------------|
| (k)   | propylene glycol                          |
|       | isoceteth-3 acetate                       |
| (l)   | Propylene Glycol Mynstyl<br>Ether Acetate |
| (m)   | D4-D6 cyclomethicones                     |
| (n)   | D5 cyclomethicone                         |
| (o)   | Methyl Gluceth-20<br>Benzoate             |
| (p)   | Dipropylene glycol<br>dibenzoate          |
| (q)   | Poloxamer 105 Benzoate                    |
| (r)   | Poloxamer 182<br>Dibenzoate               |
| (s)   | octyl stearate                            |
| (t)   | octocrylene                               |
| (u)   | PEG-4 diheptanoate                        |
| (v)   | neopentylglycol                           |
|       | dicaprylate/dicaprate                     |
| (w)   | propylene glycol<br>dicaprylate/dicaprate |
| (x)   | tridecyl stearate                         |
| (y)   | glycereth-7 benzoate                      |
| (z)   | PPG-10 butane diol                        |
| (a-1) | tetrabutoxy trisiloxane                   |
| (b-1) | benzyl benzoate                           |
| (c-1) | benzyl salicylate                         |
| (d-1) | dipropylene glycol<br>salicylate          |
| (e-1) | diisopropyl dimer<br>dilinoleate          |
| (f-1) | disostearyl dimer<br>dilinoleate          |
| (g-1) | dilsodecyl adipate                        |
| (h-1) | Dioctyl sebacate                          |
| (i-1) | tricaprylin                               |
| (j-1) | pentaerythritol<br>tetraoctanoate         |
| (k-1) | dibutyl sebacate                          |
| (l-1) | dicapryl adipate                          |
| (m-1) | diisopropyl sebacate                      |
| (n-1) | 2-ethylhexyl palmitate                    |
| (o-1) | Dodecalene                                |
| (p-1) | dipropylene glycol<br>benzoate            |
| (q-1) | dioctyl succinate                         |
| (r-1) | polydecene                                |
| (s-1) | cetearyl octanoate                        |
| (t-1) | isocetyl octanoate                        |
| (u-1) | octyldodecyl myristate                    |
| (v-1) | cetyl octanoate                           |
| (w-1) | dicapryl malleate                         |

|       |                                         |
|-------|-----------------------------------------|
| (x-1) | neopentyl dicaprate                     |
| (y-1) | isostearyl neopentanoate                |
| (z-1) | isocetyl stearyl stearate               |
| (a-2) | isostearyl stearyl stearate             |
| (b-2) | neopentyl glycol dioctanoate/disosteate |
| (c-2) | neopentyl glycol disosteate/dioctanoate |
| (d-2) | PPG-15 Stearyl Ether Benzoate           |
| (e-2) | octyl dimethyl PABA                     |
| (f-2) | octylmethoxycinnamate                   |
| (g-2) | octyl dodecyl behenate                  |
| (h-2) | cetyl octanoate                         |
| (i-2) | isodecyl oleate                         |
| (j-2) | 2-ethyl hexyl isosteate                 |
| (k-2) | isostearyl isosteate                    |
| (l-2) | isopropyl palmitate                     |
| (m-2) | isopropyl Stearate                      |
| (n-2) | Octyl dodecyl myristate                 |
| (o-2) | phenoxyethyl benzoate                   |
| (p-2) | octyl isononanoate                      |
| (q-2) | benzyl laurate/myristate/palmitate      |
| (r-2) | isohexadecyl salicylate                 |
| (s-2) | isodecyl salicylate                     |
| (t-2) | isotridecyl salicylate                  |
| (u-2) | octyl pelargonate                       |
| (v-2) | trisocetyl citrate                      |
| (w-2) | isodecyl neopentanoate                  |
| (x-2) | laureth-2 benzoate                      |
| (y-2) | C12-C15 Alkyl Octanoate                 |
| (z-2) | isoparaffin                             |
| (a-3) | normal paraffin                         |
| (b-3) | isododecane                             |
| (c-3) | isoeicosane                             |
| (d-3) | isohexadecane                           |
| (e-3) | Octyl Dodacyl Benzoate                  |
| (f-3) | 2-ethyl hexyl benzoate                  |
| (g-3) | isostearyl benzoate                     |
| (h-3) | C12-C15 alkyl benzoate                  |
| (i-3) | dicapryl ether                          |
| (j-3) | hexyl laurate                           |
| (k-3) | Dioctylcyclohexane                      |
| (l-3) | laureth-4                               |
| (m-3) | C12-C14 alkyl lactate                   |
| (n-3) | octyl salicylate                        |
| (o-3) | C12/C14 alcohol mix                     |
| (p-3) | isocetyl alcohol                        |
| (q-3) | isostearyl alcohol                      |

|       |                        |
|-------|------------------------|
| (r-3) | C20 guerbet alcohol    |
| (s-3) | hexyl benzoate         |
| (t-3) | isononyl isononanoate  |
| (u-3) | isostearyl lactate     |
| (v-3) | benzyl laurate         |
| (w-3) | aliphatic hydrocarbons |
| (x-3) | Tridecyl neopentanoate |
| (y-3) | tridecyl octanoate     |
| (z-3) | octyl salicylate       |
| (a-4) | isopropyl isostearate  |
| (b-4) | isostearyl alcohol     |
| (c-4) | C12/C14 alcohol mix    |
| (d-4) | isopropyl isostearate  |
| (e-4) | light mineral oil      |
| (f-4) | petroleum distillate   |
| (g-4) | n-heptane              |
| (h-4) | 1-octanol              |
| (i-4) | lauryl alcohol         |
| (j-4) | isopropyl palmitate    |
| (k-4) | oleyl alcohol          |

6 The method of Claim 1 wherein the non-aqueous liquid vehicle is a member of the group consisting of cyclomethicones, mineral oils, and low viscosity fatty esters having 8-18 carbons.

5

7 The method of Claim 6 wherein the non-aqueous liquid vehicle is cyclomethicone.

8 The method of Claim 4 wherein the glycols and polyglycols are members of the group consisting of ethylene glycol, propylene glycol, 1,2-propanediol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, methyl propanediol, 1,6-hexanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, PEG-4 through PEG-100, PPG-9 through PPG-34, pentylene glycol, neopentyl glycol, trimethylpropanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol, and mixtures thereof.

20

22

9 The method of Claim 4 wherein the glycols and polyglycols are members of the group consisting of propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, 2-methyl-1,3-propanediol, methyl propylene glycol, low molecular weight (less than 600) polyethylene glycol, low molecular weight (less than 600) polypropylene glycols, and  
5 mixtures of any of the foregoing

10 The method of Claim 1 wherein the parent salt is a member of the group consisting of antiperspirant active salts containing aluminum and antiperspirant active salts containing both aluminum and zirconium.

10

11 The method of Claim 10 wherein the parent salt is a member of the group consisting of zirconyl hydroxychlorides, zirconyl oxychlorides, basic aluminum chlorides, basic aluminum chlorides combined with zirconyl oxychlorides and hydroxychlorides, and organic complexes of each of basic aluminum chlorides with or  
15 without zirconyl oxychlorides and hydroxychlorides and mixtures of any of the foregoing.

12 The method of Claim 10 wherein the parent salt is a member of the group consisting of aluminum chlorohydrate, aluminum chloride, aluminum  
20 sesquichlorohydrate, aluminum chlorohydrate-propylene glycol complex, zirconyl hydroxychloride, aluminum-zirconium glycine complex, aluminum dichlorohydrate, aluminum chlorohydrate PG, aluminum chlorohydrate PEG, aluminum dichlorohydrate PG, aluminum dichlorohydrate PEG, aluminum zirconium trichlorohydrate gly propylene glycol complex, aluminum zirconium trichlorohydrate gly dipropylene glycol  
25 complex, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly propylene glycol complex, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly dipropylene glycol complex, and mixtures of any of the foregoing.

13 The method of Claim 10 wherein the parent salt is a member of the group consisting of aluminum chlorohydrate, aluminum dichlorohydrate, aluminum  
30 sesquichlorohydrate, aluminum zirconium trichlorohydrate, aluminum zirconium tetrachlorohydrate, aluminum zirconium pentachlorohydrate, aluminum zirconium octachlorohydrate, aluminum zirconium trichlorohydrate gly, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly, and aluminum zirconium pentachlorohydrate gly

35

14 The method of Claim 10 wherein the parent salt is a member of the group  
consisting of aluminum chlorohydrate, aluminum chloride, aluminum  
sesquichlorohydrate, zirconyl hydroxychloride, aluminum-zirconium glycine complex,  
aluminum chlorohydrate PG, aluminum chlorohydrate PEG, aluminum dichlorohydrate  
5 PG, and aluminum dichlorohydrate PEG

15 The method of Claim 10 wherein the parent salt is a member of the group  
consisting of aluminum zirconium trichlorohydrate and aluminum zirconium  
tetrachlorohydrate either with or without glycine.

10

16 An enhanced salt as obtained by the method of Claim 1 wherein the enhanced  
salt is characterized as having a sum of Peak 4 + Peak 5 areas in the enhanced salt  
which is at least 10% greater than the sum of Peak 4 + Peak 5 areas of the parent salt.

15 17 An enhanced salt as obtained by the method of Claim 1 wherein the enhanced  
salt is characterized as having a sum of Peak 4 + Peak 5 areas in the enhanced salt  
which is at least 20% greater than the sum of Peak 4 + Peak 5 areas of the parent salt.

18 An enhanced salt as obtained by the method of Claim 1 wherein the parent salt  
20 comprises aluminum and zirconium and the enhanced salt is characterized as having (a)  
a Peak 1 area of at least 10% less than the Peak 1 area of the parent salt, and (b) a sum  
of Peak 4 + Peak 5 areas in the enhanced salt which is at least 10% greater than the sum  
of Peak 4 + Peak 5 areas of the parent salt.

25 19 An anhydrous antiperspirant and/or deodorant product made with an enhanced  
salt as claimed in Claim 16 wherein the antiperspirant and/or deodorant product:

- (a) has a water content not exceeding 4% excluding waters of hydration for the  
enhanced salt;
- (b) does not contain methanol, ethanol or isopropanol in an amount greater than  
30 5%, and
- (c) limits any glycol component to an amount which does not exceed 50% by  
weight of the amount of enhanced salt in the product.

20 An anhydrous antiperspirant and/or deodorant product according to Claim 17  
35 having a physical form selected from the group consisting of stick, gel, soft solid, roll-  
on, cream, pump spray and aerosols.

21 An anhydrous antiperspirant and/or deodorant product according to Claim 19 which is a stick comprising 0.5-25% enhanced salt, 20-80% of a member selected from the group consisting of cyclomethicone and isoparaffin, 5-80% wax gelling agent; 0-20% surfactant, 0-50% emollients, and 0-3% fragrance

5

22 An anhydrous antiperspirant and/or deodorant product according to Claim 19 which is a soft solid comprising 0.5-25% enhanced salt; 20-80% of a member selected from the group consisting of cyclomethicone and isoparaffin, 5-80% wax gelling agent; 0-20% surfactant; 0-50% emollients, 0-3% fragrance, 0-10% clay, 0-60% inert filler

10

23 An anhydrous antiperspirant and/or deodorant product according to Claim 19 which is a roll-on comprising 20-90% cyclomethicone, 0-20% dimethicone having a viscosity of up to 350 centistokes, 0-10% quaternium-18 hectorite, 0.5-25% enhanced salt; and 0-3% fragrance.

15

24 An anhydrous antiperspirant and/or deodorant product according to Claim 19 which is an aerosol comprising 5-30% cyclomethicone and/or isoparaffin, 0-20% dimethicone having a viscosity of up to 350 centistokes, 0-10% quaternium-18 hectorite; 0.5-25% enhanced salt 50-80% propellant; and 0-3% fragrance

20

*[Signature]*

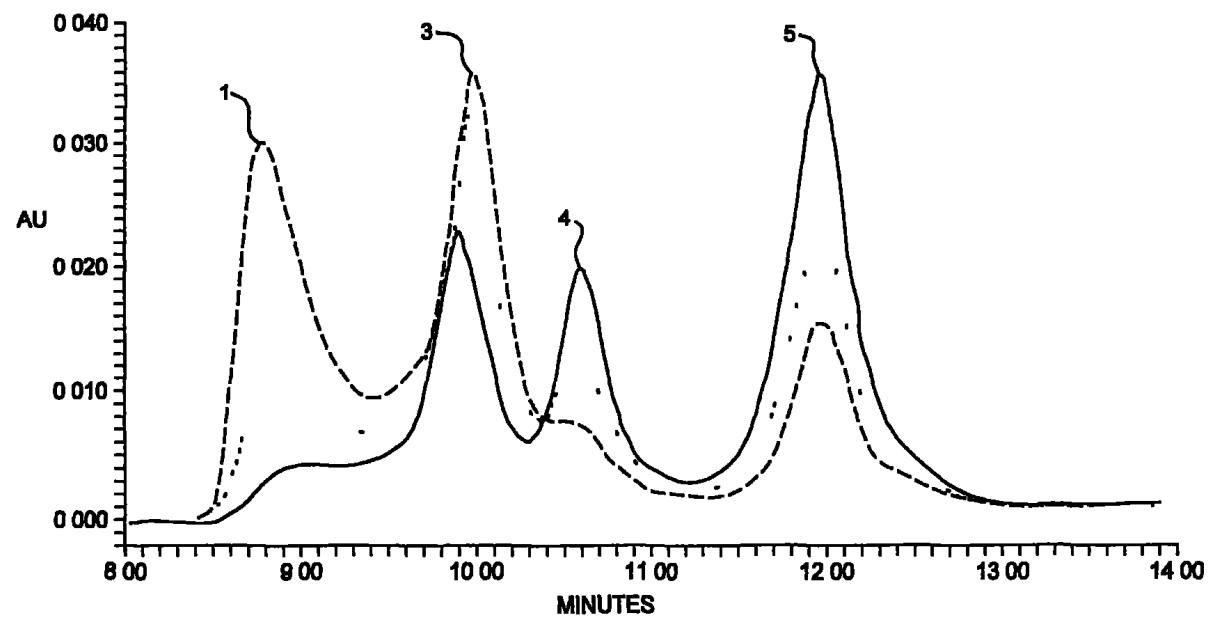


FIG 1

25

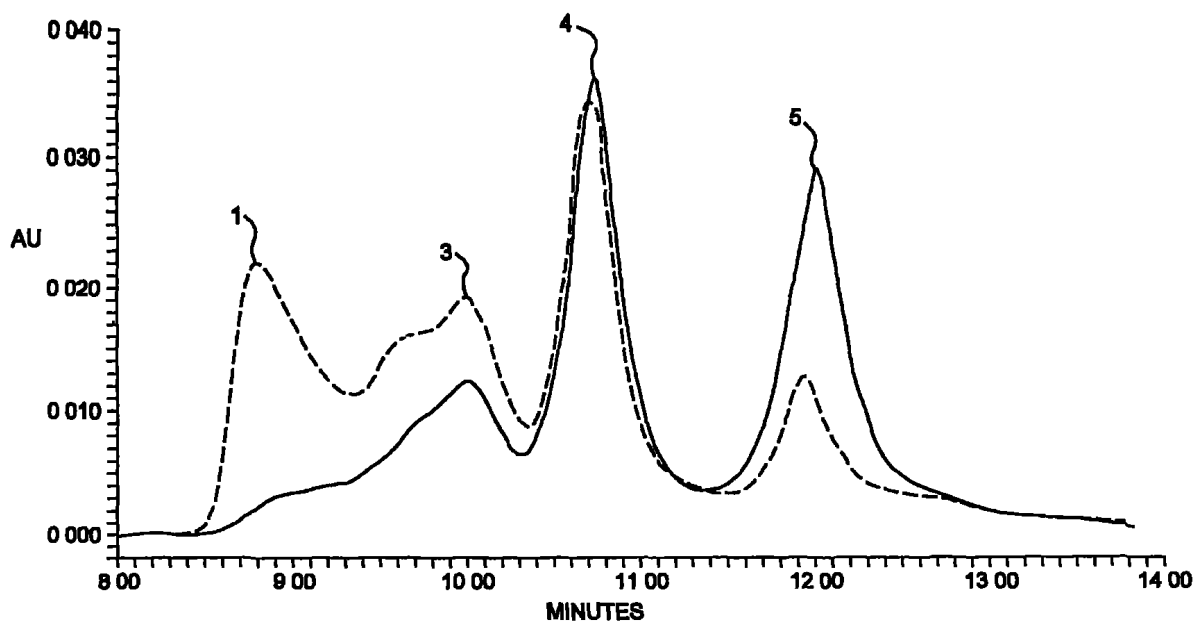


FIG. 2

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

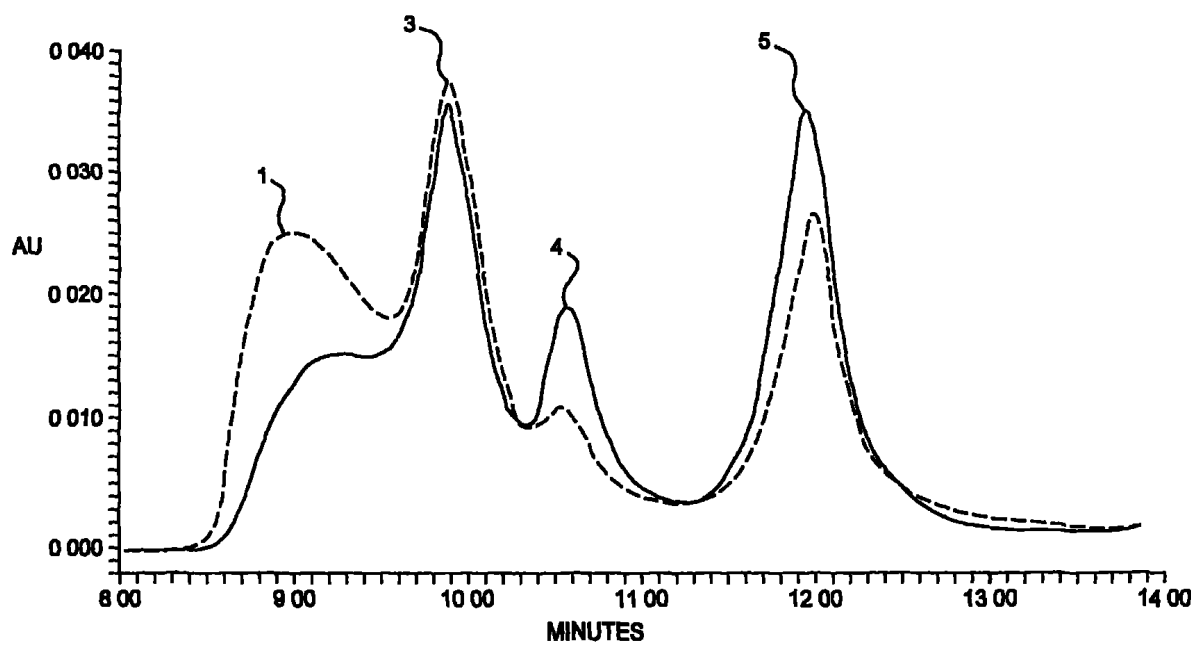


FIG. 3

**METODO DE ELABORACION DE DESODORANTES  
ACTIVOS DE EFICACIA MEJORADA**

**RESUMEN**

Esta invención comprende (1) un método de pulverización húmedo para mejorar la actividad de una sal de aluminio o de aluminio/circonio sin la dilución y el calentamiento tradicionalmente requeridos, donde la mejora es descrita formando una sal en la cual la cantidad de especies de aluminio menores, representada por el Pico 4 + Pico 5, se incrementa en una cantidad de por lo menos 10% sobre la sal madre, y, si se presenta el circonio, el área del Pico 1 en la sal madre es por lo menos 10% mayor que el área del Pico 1 después de la pulverización, (2) una sal de aluminio o aluminio/circonio mejorada, y, (3) un desodorante anhidro (menos del 4% de agua excluyendo las aguas de hidratación para la sal mejorada y/o los productos desodorantes elaborados con las sales descritas en (2)

## **METODO DE ELABORACION DE DESODORANTES ACTIVOS DE EFICACIA MEJORADA**

### **Campo de la Invención**

La invención se refiere a la formación de sales desodorantes mejoradas que contienen (1) aluminio, o, (2) especies poliméricas de aluminio y circonio, las sales mismas y las composiciones cosméticas formuladas con dichas sales. En particular, se ha desarrollado un método de pulverización que crea sales desodorantes mejoradas como se refleja en las distribuciones del peso molecular para los Picos 1-5 en un cromatograma SEC que evidencia un aumento cuantitativo en las especies menores para ambas especies, aluminio y circonio.

### **Antecedentes de la Invención**

Las sales desodorantes, tales como aluminio clorohidrex (también denominadas sales poliméricas aluminio clorohidrex y abreviadas en la presente como "ACH") y las sales de glicina circonio de aluminio (abreviadas en la presente como "ZAG", "complejos ZAG" o "AZG") se conocen por contener una variedad de especies poliméricas y oligoméricas con pesos moleculares (MW) que alcanzan desde 100 – 500 000. Se ha demostrado clínicamente que, en términos generales, cuanto más pequeña la especie mayor la eficacia para reducir el sudor.

En un intento por aumentar la calidad y la cantidad de las especies menores de aluminio y/o circonio, se han enfocado una cantidad de esfuerzos sobre (1) cómo seleccionar los componentes del CH y ZAG que afectan el rendimiento de estos materiales como antitranspirantes y desodorantes, y (2) cómo manipular estos componentes para obtener y/o mantener la presencia de tipos menores de estos componentes. Estos intentos han incluido el desarrollo de técnicas analíticas. La cromatografía de exclusión de tamaño ("SEC") o la cromatografía de penetración en gel ("GPC") son métodos frecuentemente utilizados para obtener información sobre la distribución del polímero en las soluciones de sales desodorantes. Con las columnas cromatográficas adecuadas, se puede detectar por lo menos cinco grupos diferentes de especies polímeros en un ZAG, que aparecen en un cromatograma

como picos 1, 2, 3, 4 y un pico conocido como "5" El pico 1 es la especie Zr más grande (mayor que el tamaño de poro de los materiales de columna, particularmente mayor que 120-125 Angstroms) El Pico 2 es la especie de aluminio más grande (particularmente mayor que 120-125 Angstroms) El pico 3 es la especie media. El pico 4 es la especie de aluminio más pequeña (oligómeros de aluminio) y ha estado particularmente correlacionada con la eficacia mejorada para ambas sales ACH y ZAG El pico 5 (algunas veces referido como Pico 5-6) es la especie de aluminio más pequeña. El tiempo de retención ("Kd") para cada uno de estos picos varía dependiendo de las condiciones experimentales Varios enfoques analíticos para la caracterización de los picos de ACH y varios tipos de ZAG activos se encuentran en "Antiperspirant Actives - Enhanced Efficacy Aluminium-Zirconium-Glycine (AZG) Salts", por el Dr Allan H Rosenberg (Cosmetics and Toiletries Worldwide, Fondots, D C Ed, Hartfordshire, Reino Unido, Aston Publishing Group, 1993, páginas 252, 254-256) Utilizando GPC, Rosenberg describe cuatro picos identificados como Al Kd 0,0, 0,24, 0,40 y 0,60 El ACH activado es identificado como el material que tiene un contenido Al Kd 0,4 enriquecido El secar por rociado el AZG dentro de un marco de tiempo indicado para fijar las distribuciones deseadas de los 4 picos en un polvo también ha sido sugerido en la misma referencia, Rosenberg A "New Antiperspirant Salt Technology", (Cosmetics and Toiletries Worldwide, Fondots, D C Ed, Hartfordshire, Reino Unido, Aston Publishing Group, 1993, páginas 214-218)

Se han desarrollado otras técnicas así como la cromatografía de exclusión de tamaño ("SEC", siglas en inglés por Size Exclusion Chromatography), algunas veces referidas como cromatografía por penetración en gel ("GPC", siglas en inglés por Gel Permeation Chromatography) (dependiendo del tipo de columna utilizada) que puede emplear las columnas SEC en los sistemas HPLC También se ha desarrollado un sistema de combinación que combina el plasma inductivamente acoplado ("ICP") con SEC para un sistema SEC-ICP que también ha sido desarrollado Dichas técnicas pueden ser empleadas para investigar si las especies de circonio y aluminio co-levigan en tiempos de retención similares o levigan por separado desde la columna en diferentes tiempos de retención. En un método particular, los equipos SEC e ICP son unidos para caracterizar y monitorear el contenido de circonio y aluminio y las especies en una solución acuosa de circonio y

aluminio, especialmente las soluciones ZAG. Esto es útil para investigar si las especies de circonio y aluminio co-levigan en tiempos de retención similares o levigan por separado desde la columna en diferentes tiempos de retención.

Los intentos por activar sales desodorantes con eficacia mejorada han incluido procesos de desarrollo para la obtención de mejores tipos de ACH, tales como soluciones de calentamiento de ACH con o sin presión elevada a fin de despolimerizar las especies de aluminio más grandes en especies del Pico 4. Los ejemplos pueden ser encontrados en la Patente E U A No 4 359 456 a Gosling y colaboradores, Dado que las soluciones ACH pueden ser utilizadas como materiales de comienzo para las sales de glicina aluminio circonio (ZAG o AZG), también se ha utilizado el calentar las soluciones ACH para enriquecer los oligómeros del Pico 4 antes de secar por rociado.

La Patente E U A No 4 775 528 a Callaghan y colaboradores describe la formación de una composición desodorante sólida que tiene una relación atómica Al Zr desde 6:1 hasta 1:1, el perfil GPC del desodorante en la solución dio una relación de por lo menos 2:1 para el pico 4 / pico 3. Esta referencia especifica que el clorhidrato de circonio se mezcla con la solución de clorohidróxido de aluminio antes de completarse la etapa de secado. Se pone énfasis sobre la optimización de la química del aluminio y no hay discusión sobre los efectos en la química del circonio. Asimismo, la Patente E U A No 4 871 525 a Giovannelli y colaboradores también enseña un método para activar ZAG mediante el enriquecimiento térmico del contenido de Al Kd 0,4 en las soluciones acuosas.

Sin embargo, estos enfoques no tratan directamente el asunto de las especies de circonio. Rosenberg señala que las sales AZG activadas con contenido Al Kd 0,4 enriquecido no necesariamente dan un rendimiento mejorado en el uso de desodorantes y nota que las distribuciones de polímero de circonio son más importantes que el enriquecimiento con Al Kd 0,4 en el pronóstico de la eficacia clínica, siendo las distribuciones de polímero de circonio de peso molecular inferior las más deseables.

El proceso de dilución / calentamiento que es normalmente utilizado para activar las especies de aluminio involucra el calentamiento de una solución acuosa diluida de la sal desodorante y luego secar por rociado el material a una forma en polvo. Esta técnica despolimeriza el aluminio. Desafortunadamente, la técnica que se utilizara para incrementar

la cantidad de especies de aluminio pequeña a media opera de una manera contraproduktiva para reducir la eficacia de las especies circonio mediante la polimerización del circonio. A diferencia del aluminio, que puede ser despolimerizado por el calentamiento y la dilución antes de secar-rociado antes descrito, la polimerización de las especies de circonio es irreversible. Hasta ahora, lo mejor que se pudo hacer fue minimizar la polimerización de las especies de circonio durante el procesamiento.

Los intentos por reducir los problemas en la polimerización de circonio han incluido el uso de glicina en las sales desodorantes para controlar la polimerización de las especies de circonio. Por ejemplo, la Solicitud de Patente europea 0 499 456 A2 asignada a Bristol-Myers Squibb Company describe un complejo ZAG y un proceso para elaboración del complejo que comprende mezclar hidroxiclورو de circonio, una especie de aluminio cloro seleccionada u un aminoácido en solución acuosa y, secar opcionalmente la solución acuosa para obtener una sal ZAG seca.

La Solicitud de Patente Europea EP 0 653 203 A1 a Rosenberg y colaboradores describe un proceso para elaboración de una sal ZAG con alta actividad desodorante. De acuerdo con esta referencia, se agrega glicina a los materiales de comienzo Zr a temperatura ambiente y Zr/glicina mezclados se combina con el material de comienzo de clorhidrato de aluminio inmediatamente antes de secar por rociado en una operación continua o semicontinua.

La Patente E U A No 4 871 525 a Giovanniello y colaboradores describe un pivó sólido de complejo aluminio hidroxilo de circonio glicinato de haluro que tiene actividad desodorante mejorada, donde la glicina es utilizada para prevenir la formación del gel. La relación de Zr a glicina es menor que 1:1.

En general, se ha encontrado que las especies poliméricas de aluminio de tamaño grande o medio (especies Pico 2 y Pico 3) en las sales desodorantes pueden ser convertidas en otras más pequeñas (Pico 4) diluyendo una solución acuosa de la sal a una concentración de aproximadamente 2-20% (peso/peso) y calentando la solución diluida a una temperatura de aproximadamente 90°C durante un período de tiempo. (El Pico 5 ó el Pico 5-6 no han sido usualmente mencionados porque los factores de equilibrio químico en las soluciones acuosas han limitado la capacidad de incrementar este pico). Sin embargo, no ha habido un método de

32

activación térmico disponible para convertir las especies de circonio grandes en otras pequeñas. Sólo ha sido posible prevenir que las especies de circonio pequeñas se polimericen formando complejos con aminoácidos o con las sales de los mismos.

Con relación a la elaboración de sales desodorantes de tamaño de partícula más pequeño, se hace referencia a la Patente E U A No 5 098 698 a Kawan y colaboradores y la Patente E U A 4 987.243 a Kawan y colaboradores, donde ambas describen un proceso para la preparación de un aducto desodorante de submicrones donde la primera etapa es disolviendo una mezcla de una sal contentiva de aluminio y un estabilizador esteárico en un disolvente. La Patente E.U A 5 864 923 a Rouanet y colaboradores y la Patente E U A No 5 725 836 enseñan sobre la utilización de los fluidos supercríticos para la formación de aerogeles.

Inclusive si se utiliza la modificación de los procesos de secado por rociado corrientes, el secar por rociado una solución de sal desodorante inmediatamente para eliminar el agua podría resultar en un polvo anhidro con la misma distribución de polímero de especies de aluminio y circonio en la solución. El polvo más fino comercialmente disponible tiene una distribución del tamaño de partículas desde 2 - 10 micrones con un tamaño promedio de aproximadamente 7 micrones, si se elabora por el método de secado-molido.

Se ha encontrado que una sal desodorante que contiene aluminio o aluminio y circonio puede ser activada convirtiendo ambos polímeros de aluminio y circonio en otros pequeños sin la utilización de calentamiento o dilución o la necesidad de adición especial al último minuto del componente circonio. Una de las características más importantes de esta invención es que es la primera vez que se ha descubierto un proceso para la activación de una sal de circonio.

### **RESUMEN DE LA INVENCION**

Esta invención comprende

(1) un método para mejorar la actividad de una sal de aluminio / circonio o aluminio sin la dilución y el calentamiento tradicionalmente requeridos, donde el mejoramiento es descrito formando una sal, donde la cantidad de especies de aluminio menores conforme representadas por el Pico 4 + el Pico 5 es incrementado en una cantidad de por lo menos 10%

(particularmente por una cantidad de por lo menos 20% y, más particularmente, por una cantidad de por lo menos 25%) sobre la sal madre, y, si el circonio está presente, el área del Pico en la sal madre, es decir antes de pulverizar, es por lo menos 10% mayor (particularmente 20% mayor y, más particularmente 25% mayor) que el área del Pico 1 después del pulverizado,

(2) una sal de aluminio o aluminio/circonio misma, y

(3) productos desodorantes y/o antitranspirantes anhidros (menos del 4% de agua excluyendo las aguas de hidratación para las sales mejoradas) elaborados con las sales descritas en (2)

Utilizando este método, una sal desodorante contentiva de aluminio y, opcionalmente, de circonio, se mezcla con un vehículo líquido no acuoso (por ejemplo, no acuoso e hidrofóbico) en el cual la sal se suspende mas no solubiliza apreciablemente (menos del 1,0%) y luego se tritura a una temperatura en el rango de 20-70 grados C a un tamaño de partícula menor que o igual a 2 micrones, particularmente menor que o igual a 1,5 micrones El proceso es llevado a cabo sin el uso de agua agregada o calentamiento externo

La invención también incluye las sales elaboradas por el proceso descrito y las formulaciones de desodorantes y/o antitranspirantes anhidros elaborados con las sales en productos en barra, gel, crema, sólido blando, roll-on y aerosol

### **Descripción de los Dibujos**

La Figura 1 muestra los perfiles SEC para las soluciones al 10% de una sal, REACH AZP-908 aluminio circonio gli tetraclorohidrex (Reheis Inc , Berkeley Heights, NJ) El cromatograma (a), representado por la línea punteada, muestra un perfil SEC de la sal antes de pulverizar (tamaño promedio de partícula de 5,882 micrones) El cromatograma (b), representado por la línea punteada, muestra la misma sal después de pulverizarse como se describe en el ejemplo 2S (tamaño promedio de partícula 1,452 micrones) El cromatograma (c), representado por la línea sólida, muestra la sal de (b) después de la posterior pulverización conforme se describiera en el ejemplo 1P (tamaño promedio de partícula 1,114 micrones) Estos perfiles SEC fueron preparados utilizando el método analítico del Ejemplo

1S El eje x es en minutos y el eje y en unidades de absorción (escala relativa) Los picos 1, 3, 4 y 5 no se notan en la Figura 1

La Figura 2 muestra los perfiles SEC para soluciones al 10% de una sal, Reach AZZ-902 aluminio circonio gli tetraclorohidrex (Reheis Inc) El cromatograma (a), representado por la línea punteada, muestra un perfil SEC de una sal antes de la pulverización (tamaño promedio de partícula de 5,647 micrones) El cromatograma (b), representado por la línea sólida, muestra la misma sal antes de pulverizar conforme se describiera en el Ejemplo 3S (tamaño promedio de partícula 1,036 micrones) Estos perfiles SEC fueron preparados utilizando el método analítico del Ejemplo 1S El eje x es en minutos y el eje y en unidades de absorción (escala relativa) Los picos 1, 3, 4 y 5 se anotan en la Figura 2

La Figura 3 muestra los perfiles SEC para las soluciones al 10% de una sal, REZAL-36 GP aluminio circonio gli tetraclorohidrex (Reheis Inc) El cromatograma (a), representado por la línea punteada, muestra un perfil SEC de la sal antes de la pulverización (tamaño promedio de partícula de 6,731 micrones) El cromatograma (b), representado por la línea sólida, muestra la misma sal después de la pulverización conforme descrito en el Ejemplo 4S (tamaño promedio de partícula de 1,651 micrones) Estos perfiles SEC fueron preparados utilizando el método analítico del Ejemplo 1S El eje x es en minutos y el eje y en unidades de absorción (escala relativa) Los picos 1, 3, 4 y 5 se anotan en la Figura 3

### **Descripción Detallada de la Invención**

**Proceso.-** El proceso de la invención puede ser visualizado afectando el tamaño físico de las partículas de la sal activa en forma de polvo y la distribución del peso molecular de las varias especies de aluminio y circonio en la sal activa. Una sal desodorante que comprende (a) aluminio o (b) aluminio y circonio se mezcla con un vehículo líquido no acuoso (por ejemplo, un vehículo no acuoso e hidrofóbico) en el cual la sal está suspendida mas no apreciablemente soluble (menos que 1,0%) y luego triturada a una temperatura que está en el rango de 20-70 grados C, a un tamaño promedio de partícula menor o igual a 2 micrones, particularmente menor o igual a 1,5 micrones El proceso es llevado a cabo sin la utilización de agua agregada o calentamiento externo Es de notar, en general, que las sales madres con

más pobre rendimiento experimentarán mayores incrementos en las especies de aluminio menores y mayores disminuciones en las especies de circonio más grandes

Los tipos de sales de base aluminio y circonio que pueden ser procesadas en esta invención incluyen todas aquellas que son comúnmente consideradas como materiales desodorantes activos y cubiertos por la Monografía FDA como desodorantes activos Categoría I y que contienen aluminio o aluminio y circonio. Ejemplos de sales adecuadas que pueden ser utilizadas como materiales de comienzo incluyen sales de aluminio y aluminio/circonio convencionales, así como las sales de aluminio/circonio que se hacen complejas con un aminoácido neutro tal como glicina, como se conoce en el arte. Se pueden ver la Solicitud de Patente europea Número 512 770 A1 y el caso PCT WO 92/19221, siendo el contenido de cada una de ellas incorporado en la presente en su totalidad a fines de referencia y para revelación de los materiales desodorantes activos.

Los materiales adecuados incluyen (mas no se limitan a) cloruros de aluminio (varios tipos incluyendo, por ejemplo, forma anhídrido, forma hidratada, etc.) hidroxiclورو de circonilo, oxiclورو de circonilo, clورو de aluminio básicos, cloruros de aluminio básicos combinados con oxiclورuros de circonilo e hidroxiclورuros y complejos orgánicos de cada uno de los cloruros de aluminio básicos con o sin hidroxiclورuros u oxiclورuros de circonilo y las mezclas de cualquiera de los anteriores. Estos incluyen, a modo de ejemplo mas sin constituir una limitación, clorhidrato de aluminio, clورو de aluminio, sesquiclورhidrato de aluminio, complejo clorhidrol de aluminio – propilenglicol, hidroxiclورو de circonilo, complejo aluminio – circonio glicina (por ejemplo, aluminio circonio triclorohidrex gli, aluminio circonio pentaclorohidrex gli, aluminio circonio tetraclorohidrex gli y aluminio circonio octaclorohidrex gli), diclorhidrato de aluminio, clorohidrex aluminio PG, clorohidrex aluminio PEG, diclorohidrex aluminio PG, diclorohidrex aluminio PEG, complejo triclorohidrex gli aluminio circonio propilenglicol, complejo triclorohidrex gli aluminio circonio dipropilenglicol, complejo tetraclorohidrex gli aluminio circonio propilenglicol, complejo tetraclorohidrex gli aluminio circonio dipropilenglicol, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los materiales contentivos de aluminio pueden ser comúnmente referidos como sales de aluminio desodorantes activas. En general, los materiales desodorantes activos de metal anteriores son sales metales desodorantes activas.

35

Un grupo particular de dichos materiales desodorantes activos incluye clorhidrato de aluminio, diclorhidrato de aluminio, sesquiclorhidrato de aluminio, triclorhidrato de aluminio circonio, tetraclorhidrato de aluminio circonio, pentaclorhidrato de aluminio circonio, octaclorhidrato de aluminio circonio, triclorohidrex gli aluminio circonio, tetraclorohidrex gli aluminio circonio y pentaclorohidrex gli aluminio circonio

Otro grupo particular de dichos activos desodorantes incluye, a modo de ejemplo (sin ser una limitación), el clorhidrato de aluminio, cloruro de aluminio, sesquiclorhidrato de aluminio, hidroxicloriguro de circonilo, complejo aluminio-circonio glicina (por ejemplo, triclorohidrex gli aluminio circonio, pentaclorohidrex gli aluminio circonio, tetraclorohidrex gli aluminio circonio y octoclorohidrex gli aluminio circonio), clorohidrex aluminio PG, clorohidrex aluminio PEG, diclorohidrex aluminio PG y diclorohidrex aluminio PEG

Un tercer grupo particular de dichos activos desodorantes incluye triclorohidrex aluminio circonio y tetraclorohidrex de aluminio circonio con o sin glicina. Un desodorante activo particular es triclorohidrex gli de aluminio, tal como AZZ-902 SUF (de Reheis Inc., Berkeley Heights, NJ) que tiene un 98% de las partículas de un tamaño menor que 10 micrones pero mayor que 3 micrones

Un cuarto grupo particular de dichos activos desodorantes incluye las sales de aluminio de eficacia mejorada y los materiales de eficacia mejorada de aluminio / sal de circonio - glicina, que tienen una eficacia mejorada debido a una mejor distribución molecular, conocidos en el arte y tratados, por ejemplo, en PCT No WO92/19221, cuyo contenido se incorpora como referencia en su totalidad en la presente

Ejemplos más particulares de dichas sales incluyen

#### Clorhidrato de aluminio

Polvo clorhidrol, Reach-101, Reach 301, Reach 501, Westchlor 200, Westchlor DM 200, Summit ACH-325, Summit ACH7-321 y Summit ACH-331

#### Tetraclorohidrex Aluminio Circonio

Reach AZP-701, Reach AZP-902, Reach AZP-908, Reach AZP-255, Reach AZP-855, Rezal 36, Westchlor ZR 35B, Summit AZG-368, Summit AZG-369, Summit AZG-370, Summit Q5-7155 AAZG y Summit Q5-7167 AAZG

31

**Triclorohidrex Aluminio Circonio**

Reach AZZ-902, Reach AZZ-855, Reach AZZ-908, Rezal-33, Westchlor ZR 30B, Westchlor ZR 58B, Westchlor ZR 60B, Summit Q5-7160 AZAG y Summit AZG5-7164

**Octaclorohidrex Aluminio Circonio**

Reach AZO-902, Reach AZO-908 y Westchlor ZR82B

**Pentaclorohidrex Aluminio Circonio**

Rezal-67 y Westchlor ZR 80B

También se pueden utilizar las sales de nitrato, bromuro y sulfato de los anteriores

En adición a los ingredientes desodorantes activos Categoría I especificados en la Monografía de la Administración de Alimentos y Drogas sobre drogas desodorantes para uso humano, existen otros ingredientes que pueden ser utilizados tales como sales de estaño o titanio utilizadas solas o en combinación con los compuestos de aluminio (por ejemplo, clorhidratos aluminio-estannosos), nitratohidrato de aluminio y su combinación con hidroxiclорuros de circonio y nitratos, pueden ser incorporados como ingredientes desodorantes activos en las composiciones desodorantes de acuerdo con la presente invención

El líquido no acuoso es utilizado como un vehículo en el cual la sal no está apreciablemente disuelta pero, de hecho, está suspendida. Dicho vehículo líquido puede ser de varias categorías tales como

- (a) ésteres cosméticos (por ejemplo etoxilatos, propoxilatos, benzoatos, adipatos), especialmente ésteres grasos que tienen 6-22 carbonos en las cadenas recta o ramificada,
- (b) glicoles y polioles tales como propilenglicol y dipropilenglicol,
- (c) siliconas volátiles tales como ciclometiconas,
- (d) siliconas no volátiles tales como polidimeticona que tienen una viscosidad de hasta 350 centistokes,
- (e) hidrocarburos tales como aceites minerales,
- (f) alcoholes que tienen más que tres carbonos,
- (g) mezclas de los anteriores

Ejemplos particulares de dichos vehículos incluyen los siguientes ítems especificados en la TABLA A.

38

TABLA A

| <u>Proveedor</u> | <u>Nombre Comercial</u> | <u>Nombre Químico</u>                    |
|------------------|-------------------------|------------------------------------------|
| Alzo             | Dermol 25-3B            | C12-C15 etoxi benzoato                   |
| Alzo             | Dermol 489              | Diethylenglicol dioctanoato/diisononoato |
| Alzo             | Dermol 816              | Octil palmitato                          |
| Alzo             | Dermol DIA              | Diisopropil adipato                      |
| Alzo             | Dermol DPG-2B           | Dipropilenglicol Dibenzoato              |
| Alzo             | Dermol G-76             | Glicereth-7 benzoato                     |
| Alzo             | Dermol PGB              | Propilenglicol benzoato                  |
| Alzo             | Polyderm PPI-G7         | Glicereth-7 poliuretano                  |
| Amercol          | Fluid AP                | PPG-14 Butil éter                        |
| BASF             | Lutrol OP-2000          | PPG-26 oleato                            |
| Bernel           | Hetester PHA            | Propilenglicol Isoceteth-3 acetato       |
| Bernel           | Hetester PMA            | Propilenglicol miristilo Eter acetato    |
| Dow Corning      | DC 245                  | Ciclometicona                            |
| Dow Corning      | DC 345                  | Ciclometicona                            |
| Finetex          | Finsolv EMG-20          | Metil Gluceth-20 Benzoato                |
| Finetex          | Finsolv PG-22           | Dipropilenglicol dibenzoato              |
| Finetex          | Finsolv PL-355          | Poloxamer 105 benzoato                   |
| Finetex          | Finsolv PL-62           | Poloxamer 182 Dibenzoato                 |
| Henkel           | Cetiol 868              | Octil estearato                          |

| <u>Proveedor</u> | <u>Nombre Comercial</u> | <u>Nombre Químico</u>                    |
|------------------|-------------------------|------------------------------------------|
| ISP              | Escalol 597             | Octocrileno                              |
| Lipo             | Liponate 2-DH           | PEG-4 diheptanoato                       |
| Lipo             | Liponate NPGC-2         | neopentilglicol                          |
| Lipo             | Liponate PC             | Propilenglicol<br>Dicapriato / dicaprato |
| Lipo             | Liponate TDS            | tridecil estearato                       |
| Phoenix          | Pelemol G7B g           | glicereth-7 benzoato                     |
| PPG              | Macol 57                | PPG-10 butanodiol                        |
| PPG              | Masil 756               | Tetrabutóxi trisiloxano                  |
| Rhone Poulenc    | Bencil Benzoato         | Bencil benzoato                          |
| Rhone Poulenc    | Bencil salicilato       | Bencil salicilato                        |
| Scher            | DIPSAL                  | dipropilenglicol<br>salicilato           |
| Scher            | Schercemol DID          | dusopropiol dímero<br>dilinoato          |
| Scher            | Schercemol DISD         | dusocestearil dímero<br>dilinoato        |
| Trivent          | DIDA                    | dusodecil adipato                        |
| Trivent          | DOS                     | dioctil sebacato                         |
| Trivent          | OC-G                    | tricapiln                                |
| Trivent          | PE-48                   | pentaeritritol<br>Tetraoctanoto          |
| Union Camp       | Unimate DBS             | dibutil sebacato                         |
| Union Camp       | Unimate DCA             | dicapril adipato                         |
| Union Camp       | Unimate                 | dusopropiol sebacato                     |

| <b>Proveedor</b>  | <b>Nombre Comercial</b> | <b>Nombre Químico</b>                  |
|-------------------|-------------------------|----------------------------------------|
|                   | <b>DIPS</b>             |                                        |
| <b>Union Camp</b> | <b>Unimate EHP</b>      | <b>2-ethylhexyl palmitato</b>          |
| <b>Vevy</b>       | <b>Dodecalene</b>       |                                        |
| <b>ALZO</b>       | <b>Dermol</b>           | <b>Dipropilenglicol</b>                |
|                   | <b>DPGB</b>             | <b>benzoato</b>                        |
| <b>Alzo</b>       | <b>Wichenol 159</b>     | <b>Dioctyl succinato</b>               |
| <b>Amoco</b>      | <b>SilkFlo 364</b>      | <b>Polidenedo</b>                      |
| <b>BASF</b>       | <b>Luvitol EHO</b>      | <b>Cetearil octanoato</b>              |
| <b>Bernel</b>     | <b>Bernel Ester</b>     | <b>isocetil octanoato</b>              |
|                   | <b>168</b>              |                                        |
| <b>Bernel</b>     | <b>Bernel Ester</b>     | <b>octildodecil miristato</b>          |
|                   | <b>2014</b>             |                                        |
| <b>Bernel</b>     | <b>Bernel Ester</b>     | <b>cetil octanoato</b>                 |
|                   | <b>CO</b>               |                                        |
| <b>Bernel</b>     | <b>Bernel Ester</b>     | <b>dicapril maleato</b>                |
|                   | <b>DOM</b>              |                                        |
| <b>Bernel</b>     | <b>Bernel Ester</b>     | <b>neopentil dicaprato</b>             |
|                   | <b>BPDC</b>             |                                        |
| <b>Bernel</b>     | <b>Dermol 185</b>       | <b>isoestearil neopentanoato</b>       |
| <b>Bernel</b>     | <b>Hetester HSS</b>     | <b>isocetil estearoil estearato</b>    |
| <b>Bernel</b>     | <b>Hetester ISS</b>     | <b>isoestearil estearoil estearato</b> |
| <b>Bernel</b>     | <b>Minno 21</b>         | <b>neopentil glicol</b>                |
|                   |                         | <b>Dioctanoato / disoestearato</b>     |
| <b>Bernel</b>     | <b>Minno 41</b>         | <b>neopentil glicol</b>                |
|                   |                         | <b>Disoestearato / dioctanoato</b>     |
| <b>Finetex</b>    | <b>Finsolv P</b>        | <b>PPG-15 Estearil Eter</b>            |
|                   |                         | <b>Benzoato</b>                        |
| <b>ISP</b>        | <b>Escalol 507</b>      | <b>octil dimetil PABA</b>              |
| <b>ISP</b>        | <b>Escalol 557</b>      | <b>octilmetoxicinamato</b>             |

| <u>Proveedor</u> | <u>Nombre Comercial</u> | <u>Nombre Químico</u>              |
|------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Phoenix          | Peemol 2022             | octil dodecil behenato             |
| Trivent          | OC-16                   | cetil octanoato                    |
| Trivent          | OL-10B                  | isodecil oleato                    |
| Unichema         | Prisorine<br>2036       | 2-etil hexil isoestearato          |
| Unichema         | Prisorine<br>2039       | isoestearil isoestearato           |
| Union Camp       | Unimate IPP             | isopropil palmitato                |
| Union Camp       | X81-765-16              | isopropil estearato                |
| Vevey            | Myristol 2-8-12         | Octil dodecil miristato            |
| Alzo             | Dermol PEB              | fenoxietil benzoato                |
| Alzo             | Dermol 89               | octil isononanoato                 |
| Alzo             | Dermol B246             | bencil laurato/miristato/palmitato |
| Alzo             | Dermol ICSA             | Isohexadecil salicilato            |
| Alzo             | Dermol IDSA             | Isodecil salicilato                |
| Alzo             | Dermol TDSA             | isotridecil salicilato             |
| Bernel           | Bernel Ester<br>OPG     | octil pelargonato                  |
| Bernel           | Citmol 316              | triosocetil citrato                |
| Bernel           | Dermol 105              | isodecil neopentanoato             |
| Bernel           | Dermol 126              | laureth-2 benzoato                 |
| Bernel           | Hetester FAO            | C12-C15 alquil octanoato           |
| Exxon            | Isopar M                | isoparafina                        |
| Exxon            | Isopar V                | isoparafina                        |
| Exxon            | Norpar 15               | parafina normal                    |
| Fancor           | Fancol ID               | isododecano                        |
| Fancor           | Fancol IE               | isoeicosano                        |
| Fancor           | Fancol IH               | isohexadecano                      |
| Finetex          | Finsolv BOD             | octil dodecil benzoato             |

P2

| <u>Proveedor</u> | <u>Nombre Comercial</u> | <u>Nombre Químico</u>     |
|------------------|-------------------------|---------------------------|
| Finetex          | Finsolv EB              | 2-etil hexil benzoato     |
| Finetex          | Finsolv SB              | isoestearil benzoato      |
| Finetex          | Finsolv TN              | C12-C15 alquil benzoato   |
| Henkel           | Cetiol OE               | dicapril éter             |
| Henkel           | Cetiol A                | hexil laurato             |
| Henkel           | Cetiol S                | dioctilciclohexano        |
| ICI              | Brij 30                 | laureth-4                 |
| ISP              | Ceraphyl 41             | C12-C14 alquil lactato    |
| ISP              | Escalol 587             | octil salicilato          |
| Jarchem          | C12/C14                 | mezcla alcohol C12/C14    |
|                  | Mezcla alcohol          |                           |
| Jarchem          | Jarchol I16             | alcohol isocetílico       |
| Jarchem          | Jarchol I18-T           | alcohol isoestearílico    |
| Jarchem          | Jarchol I20             | C20 guerbet alcohol       |
| Penta            | Hexyl                   | hexil benzoato            |
|                  | Benzoate                |                           |
| Phoenix          | Pelemol IN-2            | isononil isononanoato     |
| Phoenix          | Pelemol ISL             | isoestearil lactato       |
| PPG              | Mazon EE-1              | bencil laurato            |
| Presperse        | Permethyl 102 A         | hidrocarburos alifáticos  |
| Trivent          | NP-13                   | tridecil neopentanoato    |
| Trivent          | OC-13                   | tridecil octanoato        |
| Trivent          | OS                      | octil salicilato          |
| Unichema         | Prisorine 2021          | isopropil isoestearato    |
| Unichema         | Prisorine 3515          | alcohol isoestearílico    |
| Union Camp       | Harkamex                | C12/C14 mezcla alcohol    |
| Union Camp       | Unimate IPIS            | isoestearato isopropílico |
| Witco            | Klearol                 | aceite mineral ligero     |
| Witco            | PD-23                   | destilado de petróleo     |

43

| <u>Proveedor</u> | <u>Nombre Comercial</u> | <u>Nombre Químico</u>  |
|------------------|-------------------------|------------------------|
| Witco            | PD-28                   | destilado de petróleo  |
|                  |                         | n-heptano              |
|                  |                         | 1 octanol              |
|                  |                         | alcohol laurílico      |
|                  |                         | palmitato isopropílico |
|                  |                         | alcohol oleílico       |

Ejemplos particulares de vehículos incluyen ciclosiloxano (por ejemplo, una ciclometicona tal como D5 ciclometicona), aceites minerales, glicoles y polioles y ésteres grasos de baja viscosidad que tienen 8-18 carbonos

El glicol o poliglicol es seleccionado a partir del grupo que consiste de etilenglicol, propilenglicol, 1,2-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, metil propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, PEG-4 hasta PEG-100, PPG-9 hasta PPG-34, pentilenglicol, neopentilglicol, trimetilpropanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y mezclas de los mismos. Ejemplos más particulares del componente glicol incluyen uno o más miembros del grupo que consiste de propilenglicol, di propilenglicol, tri propilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, metil propilenglicol, polietilenglicol de bajo peso molecular (menor que 600), polipropilenglicoles de bajo peso molecular (menor que 600), y mezclas de cualquiera de los anteriores. El tripropilenglicol tiene menor irritación. Las mezclas de glicoles pueden ser utilizadas para balancear estas propiedades descables.

Es de notar que la viscosidad de dicho vehículo debe ser considerada en relación con el equipo de pulverización, siendo los equipos más pesados capaces de manejar materiales de mayor viscosidad. Los agentes de modificación de viscosidad (por ejemplo, los agentes tensoactivos) pueden ser agregados según sea necesario en tanto la sal activa no sea soluble en el agente de modificación de viscosidad.

El procesamiento en si mismo es utilizado para reducir el tamaño promedio de partícula de modo que no exceda de 2 micrones, especialmente que no exceda de 1,5 micrones y, más particularmente por lo menos el 50% de las partículas con un tamaño por

debajo de 1,10 micrones Conforme se describe a continuación, las sales mejoradas pueden ser preparadas con un tamaño de partícula promedio menor que, o igual a, 0,5 micrones con algunas partículas aproximándose a los 0,2-0,3 micrones

El proceso de esta invención no sólo reduce el tamaño de las partículas, también cambia la distribución de las especies moleculares de aluminio y circonio dentro de las partículas Esto puede ser determinado, por ejemplo, mediante las técnicas analíticas que se describen en la presente

Es importante hacer notar que hasta este momento no ha habido proceso de pulverización disponible que pudiera lograr las partículas pequeñas que se describen en la presente sin sacrificar el comportamiento de las sales a través de la deshidratación y la deshidroxilación de las especies de aluminio y las especies de circonio y la aglomeración de las partículas

A los fines de implementar el proceso, se deberán utilizar equipos adecuados Al seleccionar los equipos adecuados hay disponibles varias elecciones y se deberán tomar en cuenta varios factores de procesamiento

Bolas Medianas Ejemplos de bolas adecuadas incluyen Oxido de Circonio (TZP) itro-estabilizadas de 0,2 mm - 0,4 mm para la dureza del medio y el comportamiento de pulverización. Estas están comercialmente disponibles (por ejemplo de Tosoh Cermics, Japón) Las bolas más pequeñas pueden ser elaboradas o compradas de otras fuentes y pueden tener un tamaño de 0,075 Otros materiales incluyen vidrio de sosa y cal, alúmina circonio endurecido y acero

Molino - Ejemplos de molinos adecuados incluyen una cantidad de aquellos descritos en Chemical Engineering Handbook de Perry (7ª edición), limitado de acuerdo con los tamaños de partícula requeridos por la invención (ver las Tablas 20-6 y 20-7 en las páginas 20-23) Los tipos adecuados de equipos de reducción de tamaño incluyen

(1) Molinos de velocidad media tales como (a) Molinos de compartimento y vástago (de lote y continuos), de bola, de cantos, (b) Molinos de volteo autógenos, (c) Molinos agitados por bolas y pelotas (por ejemplo, 1 unidad LME de Netzch Inc (Exton, PA) que incorpora un forro tubular, un rotor y un eje de rotor de peso molecular ultra alto (UHMW) para minimizar la contaminación del producto durante la operación de pulverización en

oposición a un molino de acero inoxidable, y (d) molinos vibratorios. Dichos equipos pueden ser obtenidos de una o más de las compañías que se especifican a continuación: Draiswerke (Mahwah, NJ) y Netzsch, Inc (Exton, PA)

(2) Molinos de velocidad periférica media tales como (a) Molinos de taza y aro, (b) Molinos de giro, tipo cereal, (c) Molinos de giro, tipo de caucho y pintura, (d) Piedras de molino (3) Molinos de alta velocidad periférica tales como (a) molinos de martillo de molido fino, (b) Molinos de espiga, (c) Molinos coloidales, (d) Batidores de pulpa de madera.

Los molinos superfinos de energía fluida tales como (a) chorro centrífugo, (b) chorro opuesto, (c) chorro con yunque, y (d) Chorro de capa-fluida

De particular interés resulta la pulverización de molino a velocidad media. La pulverización de molino medio utiliza medios seleccionados para lograr la reducción de tamaño sea como un proceso húmedo o seco con la excepción de los molinos de volcado autógenos que utilizan grandes grumos de material que será molido como medio de pulverización. Con los molinos vibratorios o de volteo, el recipiente externo proporciona el movimiento necesario para que los medios logren el molido requerido. Los molinos de bola y pelota agitada utilizan un recipiente fijo (algunas veces con ciclos de recirculación) y un rotor de alta velocidad para lograr el rendimiento de pulverización requerido. La unidad LME1 antes descrita es capaz de generar partículas de 1,0 micrones cuando se utiliza con el método de esta invención. Los molinos vibratorios también son capaces de tamaños de 1,0 micrones en forma seca.

Control de la Temperatura – Gran parte de la energía utilizada en las aplicaciones de pulverización se convierte en calor. En algunos estimados hasta el 98% de la energía de pulverización puede perderse como calor. Es preferible que el agua enfriada (por ejemplo, en el rango de 0-5 grados C) alrededor de un recipiente forrado sea utilizada para mantener el control de temperatura.

Formación de Viscosidad. El trabajo experimental realizado para esta invención utilizó sistemas activos en silicona con una concentración de 15-40% como material de comienzo. En todos los casos se observaron aumentos significativos de viscosidad debido al enorme aumento en el área de superficie de las partículas activas y las fuerzas de atracción de las partículas subsiguientes. Los agentes de reducción de viscosidad, tales como lecitina y

46

otros agentes tensoactivos, pueden ser utilizados para controlar su formación facilitando así el procesamiento. Sin embargo, es de notar que este aumento en la viscosidad también puede emplearse para reducir la cantidad de espesantes o agentes de gelación necesarios para los productos cosméticos finales.

El proceso es llevado a cabo mezclando la sal activa con el vehículo seleccionado para ser uno o más miembros del grupo antes descrito. La sal no es apreciablemente soluble en el vehículo (menos del 5%) y es suspendida en el vehículo en una concentración de 15-40% en peso, especialmente 20-30% en peso y, particularmente, 25%. Luego, la suspensión es pulverizada a una temperatura en el rango de 20-70 grados C a un tamaño promedio de partícula menor que o igual a 2 micrones, particularmente menor que o igual a 1,5 micrones, especial y preferiblemente donde por lo menos 50% en peso de la sal tiene un tamaño de partícula por debajo de 1,10 micrones. El proceso es llevado a cabo sin la utilización de agua agregada o calentamiento externo y, de hecho, puede requerir de enfriamiento para formar las sales mejoradas de la invención.

El mejoramiento de la sal puede ser monitoreado mediante ciertas técnicas analíticas. Ejemplos de varias técnicas han sido descritas anteriormente así como en los ejemplos a continuación. Estos incluyen SEC, GPC y varias modificaciones de dichas técnicas. En un método, las columnas SEC o GPC separan las especies de aluminio y circonio por su peso molecular, utilizando un detector de formación de fotodiodo conectado a la salida de la columna. Las fracciones de eluyente desde el SEC o GPC pueden ser evaluadas mejor mediante el análisis de las fracciones individuales por ICP. En un segundo método (que es el utilizado en algunos de los ejemplos a continuación), SEC puede ser directamente unido a ICP. Las fracciones de eluyente que pasan a través de la columna están directamente unidas a la unidad ICP, la unidad ICP en este caso es utilizada como un detector. Los puntos de datos son recogidos, por ejemplo, por un punto de datos cada 6 segundos. Es de notar que la identidad de los picos utilizando la prueba SEC descrita en el Ejemplo 15 a continuación fue verificada previamente en otro trabajo en el cual el sistema ICP fue utilizado como un detector. Este trabajo previo fue realizado a fin de obtener un perfil para la sal desodorante activa. Una unidad ICP es directamente unida a la unidad HPLC en la cual la columna ha sido seleccionada para ser un sílice orgánicamente revestido como un sistema

47

SEC La unidad ICP es utilizada como un detector de modo que las fracciones oligoméricas separadas por la columna SEC son elucidadas en línea cuantitativamente para Al, Zr y otros elementos. El detector de ICP es, por ejemplo, un dispositivo de inducción de carga simultáneo (CID) con una longitud de onda de 175 hasta 800 nm. El eluyente de la columna SEC es analizado y periódicamente se anota un punto de datos, que puede ser de aproximadamente una vez cada seis segundos para Al y Zr. Los puntos de datos recogidos son trazados contra el tiempo de retención para formar el cromatograma para cada elemento por separado. El número de las áreas pico individuales representa la concentración relativa para ese elemento específico (Ver la argumentación en la Patente E U A No 5 997 850). El método descrito en el ejemplo 1S es un método más comercialmente viable para un medio ambiente de manufactura.

Es de notar que los métodos de detección normales no miden un aumento relacionado en otro pico como asociado con una especie circonio menor. Se ha demostrado que las especies circonio menores son absorbidas en la columna. Ver la Patente E U A No 5 997 850. Esto es verificado reformando las especies circonio más grandes con dilución. La dilución de la sal mejorada en el agua causa que las especies mayores se reformen y, de este modo, el Pico 1 aumentará para reflejar la reformación de las especies más grandes. Es de notar que el Pico 1 es exclusivamente una especie de circonio más grande y los picos remanentes son todos especies aluminio.

Productos Formulados - En su tercer aspecto esta invención también incluye productos cosméticos tales como antitranspirantes y/o desodorantes que son elaborados con las sales activas mejoradas del proceso de la invención antes descrito. Las formulaciones de esta invención pueden ser elaboradas por técnicas convencionales tales como aquellas descritas en Cosmetics and Toiletries Industry (segunda edición, 1996) (Chapman y Hall, NY, NY). La sal mejorada es utilizada en lugar de una sal activa normalmente utilizada, sin embargo, se pueden emplear las mezclas de sal mejorada y sal tradicional (por ejemplo, por consideraciones en cuanto a costo). La utilización de una sal mejorada de la invención resulta en mejor eficacia, una reducción en la cantidad de espesante necesario y una mejor estética. Las sales activadas de estas invenciones pueden ser utilizadas en una amplia variedad de

68

formulaciones y en cualesquiera productos que soliciten la inclusión de sales desodorantes, a condición que las formulaciones sean

- (a) anhídridas (no más del 4% de agua),
- (b) no contengan metanol, etanol o isopropanol en una cantidad mayor que el 5%, y
- (c) la cantidad total de componente glicol (propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicol, etc.) no exceda del 50% en peso de la cantidad de sal desodorante activa mejorada en la formulación.

Los productos formulados de esta invención incluyen antitranspirantes (donde se agrega una cantidad suficiente de sal para tener un efecto antitranspirante) y desodorantes (donde se puede emplear un nivel inferior de sal antitranspirante). En las composiciones tradicionales, los activos antitranspirantes se pueden incorporar en cantidades dentro del rango que alcanza desde 0,1 – 25% de composición final, la cantidad utilizada dependerá de la formulación de la composición. Por ejemplo, en cantidades en el extremo inferior del rango más amplio (por ejemplo, 0,1 – 10% en base activo), se puede observar un efecto desodorante. A niveles inferiores, el material antitranspirante activo no reducirá esencialmente el flujo de transpiración pero reducirá el mal olor, por ejemplo, actuando como un material antimicrobiano. En cantidades de 10-25% (en base activa) tales como de 15 – 25% en peso, del peso total de la composición, se puede observar un efecto desodorante. Es deseable que el material antitranspirante activo se incluya como material en partículas suspendido en la composición de la presente invención en las cantidades antes descritas mas también puede ser agregado como soluciones o agregado directamente a la mezcla. También se cree que se pueden emplear cantidades menores de sales activadas para lograr los efectos deseados que usualmente requieren de cantidades superiores de sales regulares sales activadas que tienen tamaños de partículas más grandes.

Con respecto a los varios tipos de formulaciones en las cuales las sales activadas de esta invención pueden ser útiles se incluyen los siguientes tipos. Estas formulaciones pueden ser vistas como suspensiones o emulsiones. Las formas físicas de estas formulaciones incluyen barras, geles, cremas, sólidos blandos, roll-on, atomizadores de bomba y aerosoles. Las formulaciones representativas incluyen las siguientes:

49

(a) fórmulas sólidas blandas de base silicona donde los sistemas son espesados con ceras, sílices, elastómeros, arcillas y otros agentes espesantes,

(b) barra anhidra donde la barra es gelificada con alcoholes grasos (por ejemplo, alcohol estearílico), polisiloxano poliamidas, ácidos 12-hidroxiesteárico, ceras o agentes aglutinantes),

(c) atomizadores de bomba, donde el activo es suspendido en un vehículo adecuado, y

(d) aerosoles donde el activo es suspendido en un vehículo adecuado (tal como la ciclometicona) y se emplea un hidrocarburo o agente propulsor hidrofluocarbono (tal como butanos mezclados)

Las formulaciones más específicas incluyen

#### **Barra**

0,5-25% sal activa mejorada elaborada por el método de esta invención, 20-80% ciclometicona, 5-80% cera (por ejemplo cera de ricino, alcohol estearílico o cera de abejas), 0-20% de agente tensoactivo (por ejemplo, materiales etoxilados y/o propoxilados tales como PPG-14 butil éter),

0-50% emolientes (por ejemplo ésteres grasos que tienen 6-18 carbonos, hidrocarburos tales como petrolato), y 0-3% de fragancia.

#### **Sólido Blando**

0,5-25% sal activa mejorada elaborada por el método de esta invención, 20-80% ciclometicona, 5-80% cera (por ejemplo cera de ricino, alcohol estearílico o cera de abejas), 0-20% de agente tensoactivo (por ejemplo, materiales etoxilados y/o propoxilados tales como PPG-14 butil éter), 0-50% emolientes (por ejemplo ésteres grasos que tienen 6-18 carbonos, hidrocarburos tales como petrolato), 0-3% de fragancia, 0-10% arcilla (por ejemplo, laponita o bentonitas), 0-60% relleno inerte (por ejemplo, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno, almidón y/o talco)

#### **Roll-on**

20-90% ciclometicona, 0-20% dimeticona (hasta 350 centistokes), 0-10% hectorita quaternium-18, 0,5-25% activo mejorado elaborado mediante el método de esta invención, y 0-3% de fragancia.

### Aerosol

5-30% ciclometicona, 0-20% dimeticona (hasta 350 centistokes), 0-10% hectorita quaternium-18, 0,5-25% activo mejorado elaborado mediante el método de esta invención, 50-80% agente propulsor (por ejemplo, butanos mezclados) y 0-3% de fragancia.

### Atomizador en Bomba La formulación de aerosol pero sin el agente propulsor

Normalmente, las formulaciones elaboradas de acuerdo con esta invención son opacas

Las formulaciones de esta invención pueden ser elaboradas sin la utilización de un agente tensoactivo

Una característica importante de esta invención es la capacidad de obtener productos con eficacia y estética mejorada. Est puede ser mejorado como una mejora en cuatro aspectos

- (a) el aumento de la cantidad de especies menores de aluminio y circonio que se conoce aumentan la eficacia,
- (b) la capacidad de obtener mejor cobertura para el área de la axila con la misma cantidad de sal (una distribución mejor y más pareja),
- (c) la mejora de la afinidad del activo con la piel, y
- (d) una mejor estética.

Más particularmente, la liberación de activos antitranspirantes en el sudor es un evento significativo en el desarrollo del efecto antitranspirante. La magnitud del efecto antitranspirante está relacionada con la concentración de la sal antitranspirante en la concentración del sudor. Se sabe bien que las especies menores son más deseables que las especies más grandes en términos de actividad antitranspirante. (Ver Antiperspirants and Deodorants, editado por Karl Laden, segunda edición (Marcel Dekker, Inc, N Y, N Y 1999, especialmente el capítulo 4)

La capacidad de la sal mejorada para actuar como un activo antitranspirante fue verificada diluyendo una solución de un activo mejorado, conforme elaborado por el método de la invención, en agua y observando la reformación de los Picos asignados a las especies Al y Zr más grandes (Pico 1 para circonio y Pico 3 para aluminio)

La composición cosmética de acuerdo con la presente invención puede ser envasada en recipientes convencionales, utilizando las técnicas convencionales. Por ejemplo, cuando la

composición es una composición en barra, la composición, mientras todavía está en forma líquida, puede ser introducida en un paquete dispensador conforme se hace convencionalmente en el arte y enfriarse allí de modo de espesarse en el envase. Cuando se produce una composición cosmética en gel o sólido-blando, la composición puede ser introducida en un envase dispensador (por ejemplo, un envase que tiene una superficie superior con poros) conforme se hace convencionalmente en el arte. Luego, el producto puede ser dispensado desde el envase dispensador conforme se hace convencionalmente en el arte, para depositar el material activo, por ejemplo sobre la piel. Esto brinda una buena deposición del material activo sobre la piel.

A través de la presente especificación, cuando las composiciones se describen incluyendo o comprendiendo componentes o materiales específicos, o cuando los métodos se describen incluyendo o comprendiendo etapas específicas, queda contemplado por los inventores que las composiciones de la presente invención también consisten esencialmente de, o consisten de, los componentes o materiales mencionados y también consisten esencialmente de, o consisten de, las etapas mencionadas. De acuerdo con lo expuesto, a través de la presente revelación cualquier composición descrita de la presente invención puede consistir esencialmente de, o consistir de, los componentes o materiales mencionados y cualquier método descrito de la presente invención puede consistir esencialmente de, o consistir de, las etapas mencionadas.

Conforme mencionado previamente, la presente invención incluye dentro de su alcance (mas sin limitarse a ellos) cremas, "geles blandos", y barras. La forma de barra puede distinguirse de un gel blando en que, en la barra el producto formulado puede mantener su forma durante períodos de tiempo extensos fuera del envase, sin que el producto pierda su forma significativamente (permitiendo cierto encogimiento debido a la evaporación del disolvente). Los geles blandos pueden ser adecuadamente envasados en recipientes que tienen el aspecto de una barra mas que se dispensan a través de aberturas (por ejemplo, ranuras o poros) en la superficie superior del envase.

En el campo de la cosmética, los envases se clasifican como geles blandos o barras, dependiendo de su viscosidad o dureza, característicamente se entiende que los geles blandos son productos blandos, deformables mientras las barras son estrictamente sólidos.

estrictamente independientes. Por ejemplo, mediante el análisis reológico se ha determinado que una barra desodorante comercial tiene un módulo de almacenamiento plateau  $G' (w)$  de aproximadamente  $10^5 \text{ Pa}$  y una viscosidad compleja de  $10^6 \text{ Pa segundos}$ , ambos a una frecuencia angular de  $0,1 \text{ rad/seg}$ . Por otro lado, se ha determinado que un gel antitranspirante blando tiene un valor  $G' (w)$  de aproximadamente  $10^3 \text{ Pa}$  y una viscosidad compleja de  $10^4 \text{ Pa segundo}$  (a  $0,1 \text{ rad/seg}$ ). La utilización de presente componente glicol proporciona resultados particularmente buenos en relación con las composiciones de base jabón (por ejemplo, composiciones desodorantes en gel que utilizan un agente de formación de jabón en gel).

Se ofrecen los siguientes Ejemplos ilustrativos de la invención y no deberán interpretarse como limitaciones a la misma. En los Ejemplos así como en la demás descripción de la invención, los símbolos químicos y la terminología tienen sus significados usuales y acostumbrados. Las temperaturas son en grados Celsius salvo que se indique de otro modo. Las cantidades de los componentes en los Ejemplos así como en otra parte de la presente son porcentajes en peso basados en el patrón descrito, si no se describe otro patrón entonces se deberá inferir el peso total de las composiciones. Los diferentes nombres de los componentes químicos utilizados en esta solicitud incluyen aquellos especificados en CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary (Cosmetics, Toiletry and Fragrance Association, Inc., 4<sup>a</sup> Ed 1991).

## EJEMPLOS

### EJEMPLOS DEL PROCESO

#### EJEMPLO 1P – Proceso General

Un método de cómo se pulveriza una sal antitranspirante (ACH o ZAG) a fin de mejorar las especies poliméricas de aluminio y circonio pequeñas es el siguiente. La mezcla previa es elaborada con 25% de sólidos (peso/peso) agregando 500 gm de polvo de sal anhidra a 1500 gm de ciclometicona (D5) y agitando la lechada para formar una suspensión uniforme. La suspensión de sal es procesada en el molino LabStar I Zeta (NETZSCH Inc., Exton, PA). El molino Zeta tiene partes humedecidas con carburo de silicio (el eje y la cámara) con un tamaño de pantalla de  $0,2 \text{ mm}$ , y es cargado con una carga de 90% de  $0,4 \text{ mm}$ .

YTZ (bolitas de  $ZrO_2$  revestidas con itrio) como medio de pulverización en una cantidad de aproximadamente 15 kg. La suspensión salina es recirculada a una tasa promedio de 0,75 kg/min y la velocidad del agitador es mantenida alrededor de 3000 RPM. La temperatura de la suspensión es controlada para permanecer por debajo de los 60°C pasando agua enfriada (4°C) a una tasa de flujo de l/min en un forro alrededor del recipiente. La distribución del tamaño de partícula del polvo de sal disperso es medido con un Analizador de Distribución del Tamaño de Partícula de Dispersión Láser (Horiba Instruments, inc., Irvine, California) cada 30 minutos. La muestra molida luego es recogida para analizar la distribución del peso molecular de los polímeros de metal mediante SEC (Cromatografía de Exclusión de Tamaño) conforme se describe en el Ejemplo 1S.

### **Ejemplo 2P**

El proceso del Ejemplo 1P puede ser repetido con los siguientes cambios. El eje es poliuretano, el tamaño de la bolita utilizada es de 0,2 mm, el tamaño del tamiz empleado es de 0,1 mm con más área de superficie abierta y la velocidad del agitador es de aproximadamente 3200 RPM.

## **SALES DE EJEMPLO**

### **Ejemplo 1S. Técnica Analítica General**

El análisis SEC (Cromatografía por Exclusión de Tamaño) es la técnica primaria utilizada en esta invención para la caracterización de sales ZAG en términos de separación, detección y medición de las especies de polímeros circonio y aluminio. El cromatograma es corrido utilizando los siguientes parámetros: bomba analítica y controlador Waters<sup>R</sup> 600, inyector 77251 Rheodyne<sup>R</sup>, columna Protein-Pak<sup>R</sup> 125 (Waters), Detector de Formación de fotodiodo Waters 996 a una longitud de onda de 240 nm, 5,56 nM fase móvil de ácido nítrico, 0,70 ml/min tasa de flujo, volumen de inyección 2,0 microlitros. Los datos fueron analizados utilizando el software millennium 2.1 Waters<sup>R</sup> (Waters Corporation, Milford, Massachusetts). Se pueden mostrar por lo menos cinco picos distinguidos para una muestra de ZAG, cada uno identificado mediante un coeficiente de distribución ( $K_d$ ) de la siguiente manera: Pico 1 ( $K_d=0$ ), Pico 2 ( $K_d=0,05$ ), Pico 3 ( $K_d=0,20$ ), Pico 4 ( $K_d=0,33$ ) y Pico 5 (o Picos 5 & 6) ( $K_d=0,53$ ), que es definido por medio de la ecuación

SA

$$K_d = (V_e - V_o) / (V_t - V_o)$$

En la cual

$V_e$  = volumen de pico de elución

$V_o$  = volumen de exclusión de columna

$V_t$  = volumen total de columna.

Para análisis SEC de una muestra de suspensión salina pulverizada elaborada por el método descrito en el Ejemplo 1P, el vehículo líquido no acuoso es eliminado por medio de centrifugación (3900 RPM), la sal luego se disuelve en agua destilada para conformar una solución al 10% (peso/peso) y la solución es utilizada para inyección sobre una columna.

El aumento en las especies de aluminio menores es calculado obteniendo los valores para.

Area Pico 4 + Area Pico 5

Antes de pulverizar =  $P_{antes}$

Area Pico 3 + Area Pico 4 + Area Pico 5

Area Pico 4 + Area Pico 5

Antes de pulverizar =  $P_{después}$

Area Pico 3 + Area Pico 4 + Area Pico 5

$$(P_{después} - P_{antes}) \times 100 = 100\% \text{ aumento}$$

Donde los valores marcados " " son aquellos tomados después de la pulverización

La disminución en las especies circonio más grandes se obtiene calculando la disminución en el área del Pico 1 como

$$\frac{\text{Area Pico 1 antes de pulverizar} - \text{Area Pico 1 después de pulverizar}}{\text{Area Pico 1 antes de pulverizar}} \times 100 = \% \text{ disminución}$$

Area pico 1 antes de pulverizar

El método descrito en los Ejemplos 1P ó 2P pueden ser utilizados para obtener las siguientes sales con el método del Ejemplo 1S utilizado para evaluar el aumento en las especies aluminio más pequeñas y la disminución en las especies circonio más grandes

### Ejemplo 2S

El método del Ejemplo 1P fue utilizado para obtener una sal mejorada conforme evaluada por el método del Ejemplo 1S Una muestra de Reach AZP-908 (de Reheis Inc 235 Snyder Ave , Berkeley Heights, NJ 07922) 25% en ciclometicona fue pulverizada durante 90

55

minutos utilizando el método descrito en el Ejemplo 1P con los siguientes resultados ( $\mu$  = micrones)

**Tabla 1. Distribución del tamaño de partícula del polvo de AZP-908 suspendido en cicloteticona.**

| Status                    | promedio    | medio       | 99% de partículas menores que |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------------------------|
| Antes de pulverización    | 5,882 $\mu$ | 5,426 $\mu$ | 14,856 $\mu$                  |
| Después 30 min. pulveriz. | 1,941 $\mu$ | 1,815 $\mu$ | 14,856 $\mu$                  |
| Después 60 min. pulveriz. | 1,452 $\mu$ | 1,395 $\mu$ | 4,202 $\mu$                   |
| Después 90 min. pulveriz. | 1,114 $\mu$ | 1,100 $\mu$ | 2,131 $\mu$                   |

Ver la Figura 1 como los cromatogramas SEC para el AZP-908 pulverizado

**Tabla 2. Análisis SEC para AZP-908 pulverizado (Distribución Área Pico).**

| Status                                                   | Pico 1 | Pico 3 | Pico 4 | Pico 5 |
|----------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Antes de pulverización                                   | 35,5%  | 39,9%  | 7,5%   | 17,1%  |
| Después 30 min pulverización<br>(Promedio 1,941 $\mu$ )  | 24,1%  | 41,0%  | 11,8%  | 23,1%  |
| Después 60 min. pulverización<br>(Promedio 1,452 $\mu$ ) | 17,3%  | 40,3%  | 14,3%  | 28,2%  |
| Después 90 min pulverización<br>(Promedio 1,142 $\mu$ )  | 4,9%   | 29,1%  | 20,4%  | 45,6%  |

**Tabla 3. Relaciones de Áreas Picos que indican el cambio en la distribución del polímero**

| Status                                                   | Pico 1/Pico 3 | Pico 4/Pico 3 | Pico 5/Pico 3 |
|----------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Antes de pulverización                                   | 0,89          | 0,19          | 0,43          |
| Después 30 min. pulverización<br>(Promedio 1,941 $\mu$ ) | 0,59          | 0,29          | 0,56          |
| Después 60 min. pulverización<br>(Promedio 1,452 $\mu$ ) | 0,43          | 0,36          | 0,70          |
| Después 90 min pulverización<br>(Promedio 1,142 $\mu$ )  | 0,17          | 0,70          | 1,56          |

50

El aumento en la cantidad de especies de aluminio menores puede calcularse de la siguiente manera.

- (1) proporción de especies de aluminio menores en relación a todas las especies de aluminio en la sal madre es  $[(7,5 + 17,1)/(39,9 + 7,5 + 17,1)] \times 100 = 38\%$
- (2) proporción de especies de aluminio menores en relación a todas las especies de aluminio en la sal después de pulverización es de  $[(20,4 + 45,6)/(29,1 + 20,4 + 45,6)] \times 100 = 69\%$
- (3) el aumento en la cantidad de especies aluminio menores es  $69\% - 38\% = 31\%$

El aumento en la cantidad de especies aluminio menores puede calcularse de la siguiente manera,

- (1) Area para el Pico 1 antes de pulverización = 35,5 – Area para el Pico 1 después de la pulverización = 4,9
- (2)  $35,5 - 4,9 = 30,6$
- (3)  $[30,6/35,5] \times 100 = 86\%$  reducción en las especies circonio grandes

**Ejemplo 3S**

El método del Ejemplo 1P fue utilizado para obtener una sal mejorada conforme evaluado por el método del Ejemplo 1S Una muestra de Reach AZZ-902 (Reheis Inc ) 25% en ciclometicona fue triturado durante 90 minutos utilizando el método descrito en el Ejemplo 1P con los resultados presentados a continuación

**Tabla 4. Distribución del tamaño de partícula del polvo de AZZ-902 suspendido en ciclometicona.**

| Status                   | promedio | medio   | 99% de partículas menores que |
|--------------------------|----------|---------|-------------------------------|
| Antes de pulverización   | 5,647 μ  | 5,182 μ | 12,982 μ                      |
| Después 90 min pulveriz. | 1,036 μ  | 1,014 μ | 1,709 μ                       |

Ver la Figura 2 sobre los cromatogramas SEC para el Reach AZZ-902 pulverizado

**Tabla 5. Análisis SEC para Reach AZZ-902 pulverizado (Distribución Area Pico)**

| Status                        | Pico 1 | Pico 3 | Pico 4 | Pico 5 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Antes de pulverización        | 26,7%  | 29,2%  | 32,0%  | 12,1%  |
| Después 90 min. pulverizacion | 4,1%   | 21,6%  | 38,2%  | 36,1%  |

57

**Tabla 6. Relaciones de Areas Picos que indican el cambio en la distribución del polímero.**

| Status                        | Pico 1/Pico 3 | Pico 4/Pico 3 | Pico 5/Pico 3 |
|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Antes de pulverización        | 0,91          | 1,09          | 0,41          |
| Después 90 min. pulverización | 0,19          | 1,80          | 1,68          |

En este Ejemplo 85% de las especies Zr más grandes fueron reducidas y la cantidad de especies Al se aumentó del 60% al 77%

**Ejemplo 4S**

El método del Ejemplo 1P fue utilizado para obtener una sal mejorada conforme evaluada por el método del Ejemplo 1S. Una muestra de Rezal-36 GP (de Reheis Inc.) 25% en ciclometicona fue pulverizada durante 60 minutos utilizando el método descrito en el Ejemplo 1P con los siguientes resultados

**Tabla 7. Distribución del tamaño de partícula del polvo Rezal-36 PG suspendido en ciclometicona.**

| Status                    | promedio | medio   | 99% de partículas menores que |
|---------------------------|----------|---------|-------------------------------|
| Antes de pulverización    | 6,731 μ  | 6,390 μ | 15,005 μ                      |
| Después 90 min. pulveriz. | 1,651 μ  | 1,576 μ | 3,291 μ                       |

Ver la Figura 3 sobre los cromatogramas SEC para el Rezal-36 PG pulverizado

**Tabla 8. Análisis SEC para Rezal-36 GP pulverizado (Distribución Area Pico)**

| Status                       | Pico 1 | Pico 3 | Pico 4 | Pico 5 |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Antes de pulverización       | 35,4%  | 32,3%  | 8,7%   | 23,6%  |
| Después 60 min pulverización | 16,7%  | 35,1%  | 15,5%  | 32,7%  |

**Tabla 9. Relaciones de Areas Picos que indican el cambio en la distribución del polímero.**

| Status                        | Pico 1/Pico 3 | Pico 4/Pico 3 | Pico 5/Pico 3 |
|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Antes de pulverización        | 1,09          | 0,27          | 0,73          |
| Después 90 min. pulverización | 0,45          | 0,44          | 0,93          |

En este Ejemplo, 53% de las especies Zr más grandes fueron reducidas y la cantidad de especies Al se aumentó del 50% al 58%. Es de notar que en este Ejemplo la dimeticona fue utilizada y la máquina se detuvo después de 45 minutos. Una nueva corrida de este ejemplo deberá incluir un modificador de viscosidad.

### EJEMPLOS DE FORMULACION

Las siguientes formulaciones pueden ser elaboradas con sales mejoradas elaboradas de acuerdo con esta invención utilizando el método y las sales anteriormente descritas. Una sal de interés particular mejorada es aquella descrita en el ejemplo 2S que puede ser descrita como el antitranspirante activo elaborado con una suspensión al 25% de Reach AZP 902 en ciclometicona. El tamaño promedio de partícula de esta sal mejorada es 1,142 siendo por lo menos 50% de las partículas de 1,100 micrones. Todas las cantidades son en porcentaje en peso basado en el peso completo de la composición. La sal mejorada es preparada mediante el método de pulverización húmeda de la invención.

#### Ejemplo No. 1F – Roll-On

Se puede elaborar un producto roll-on combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta que esté homogéneo.

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| Sal mejorada (25% activo/ciclometicona) | 99% |
| Fragancia                               | 1%  |

#### Ejemplo No. 2F – Sólido Blando sin Elastómero

Un producto sólido blando puede ser elaborado combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta estar homogéneos.

|                                                  |       |
|--------------------------------------------------|-------|
| Sal Mejorada (25%)                               | 93,4% |
| Degussa R-812 Sílice hidrofóticamente modificado | 3,6%  |
| Fragancia                                        | 1,0%  |

#### Ejemplo No. 3F – 5F - Sólido Blando con Elastómero

Un producto sólido blando puede ser elaborado combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta estar homogéneos. Es de notar que se dan tres formulaciones (3F, 4F y 5F).

| <b>Ingrediente</b>                                                                  | <b>3E</b>   | <b>4E</b>   | <b>5E</b>   |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Sal Mejorada (25%)</b>                                                           | <b>66,0</b> | <b>50</b>   | <b>33,0</b> |
| <b>Shin Etsu KSG-15 Elastómero</b><br>(Shin Etsu Silicones of America, Akron, Ohio) | <b>25</b>   | <b>36,5</b> | <b>50,0</b> |
| <b>AZZ902 Al-Circonio triclóridex</b>                                               | <b>8,0</b>  | <b>12,5</b> | <b>16,0</b> |
| <b>Fragancia</b>                                                                    | <b>1,0</b>  | <b>1,0</b>  | <b>1,0</b>  |

#### **Ejemplo No. 6E – Barra Antitranspirante Sin Residuos**

Se puede elaborar un producto sólido blando combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta que esté homogéneo

|                                    |              |
|------------------------------------|--------------|
| <b>Sal mejorada (25%)</b>          | <b>58,7%</b> |
| <b>Alcohol Estearílico</b>         | <b>17,4%</b> |
| <b>PPG-14 Butil Eter</b>           | <b>11,9%</b> |
| <b>Fenil trimeticona</b>           | <b>5,0%</b>  |
| <b>Acete de Ricino Hidrogenado</b> | <b>4,0%</b>  |
| <b>PEG-8 disoestearato</b>         | <b>2,0%</b>  |
| <b>Fragancia</b>                   | <b>1,0%</b>  |

También, un sistema mezclado puede ser utilizado con una sal regular y una sal mejorada de modo que se pueda utilizar 52,2% de la sal mejorada (25% en ciclometicona) + 6,5% de una sal aluminio circonio tetraclorohidrex

#### **Ejemplo No. 7E. Antitranspirante Roll-On Anhidro**

Se puede elaborar un producto roll-on combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos

- 80,00% de una suspensión al 25% de una sal mejorada conforme se describiera en cualquiera de los Ejemplos "S"
- 9,00% C12-15 alquil benzoato (Finsolv TN de Finetex, Inc , Elmwood Park, NJ)
- 10,50% ciclometicona (D5)
- 0,50% fragancia.

#### **Ejemplo No. 8E. Antitranspirante Roll-On (Suspensión)**

Se puede elaborar un producto roll-on suspensión combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos

60

24,00% ciclometicona (D5)

1,40% de una sal antitranspirante aluminio circonio triclórohidrex gli

71,4% de una suspensión al 25% de una sal mejorada conforme descrita en cualquiera de los Ejemplos "S"

3,00% hectorita quaternium-18

1,00% propilencarbonato

0,50% fragancia

0,10% sílice ahumada.

También, un sistema mezclado puede ser utilizado con la sal regular y la sal mejorada de modo que se pueda emplear 70,0% de la sal mejorada (25% en ciclometicona) + 1,40% de una sal aluminio circonio triclórohidrex

#### Ejemplo No. 9F. Antitranspirante en Barra (Sin residuos)

Se puede elaborar un producto en barra combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos, calentando hasta que las ceras esté solubles y hasta que toda la mezcla sea homogénea. El producto luego se vierte en los envases adecuados

68,00% de una suspensión al 25% de una sal mejorada conforme descrito en cualquiera de los Ejemplos "S"

14,00% alcohol estearílico

5,00% aceite de ricino hidrogenado

0,50% sílice ahumado

0,50% fragancia

5,00% C12-15 alquil benzoato

7,00% ciclometicona (D5)

También, un sistema mezclado puede ser utilizado con la sal regular y la sal mejorada de modo que se pueda emplear 60,0% de la sal mejorada (25% en ciclometicona) + 8,00% de una sal aluminio circonio triclórohidrex

#### Ejemplo No.10F. Antitranspirante en Barra

Se puede elaborar un producto en barra combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos, calentando hasta que las ceras esté solubles y hasta que toda la mezcla sea homogénea. El producto luego se vierte en los envases adecuados

2,50% ciclometicona (D5)

68,00% de una suspensión al 25% de una sal mejorada conforme descrito en cualquiera de los Ejemplos "S"

3,00% PEG-8 diestearato

8,00% aceite de ricino hidrogenado

18,00% alcohol estearílico

0,50% fragancia

También, un sistema mezclado puede ser utilizado con la sal regular y la sal mejorada de modo que se pueda emplear 60,0% de la sal mejorada (25% en ciclometicona) + 8,00% de una sal aluminio circonio triclorohidrex

#### Ejemplo No. 11E. Antitranspirante en Crema en Base Cera

Se puede elaborar un producto en crema combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos No se requiere calentamiento

5,00% ciclometicona (D5)

15,00% dimeticona (50 centistokes)

68,00% de una suspensión al 25% de una sal mejorada conforme descrito en cualquiera de los Ejemplos "S"

6,50% aceite de ricino hidrogenado

5,00% cera de alquil silicona (estearoxitrimetil siloxano)

0,50% fragancia

También, un sistema mezclado puede ser utilizado con la sal regular y la sal mejorada de modo que se pueda emplear 60,0% de la sal mejorada (25% en ciclometicona) + 8,00% de una sal aluminio circonio triclorohidrex

#### Ejemplo No. 12E. Antitranspirante Sólido Blando de Base Silicona

Se puede elaborar un producto sólido blando combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos

70,00% de una suspensión al 25% de una sal mejorada conforme descrito en cualquiera de los Ejemplos "S"

24,50% ciclometicona y dimeticona polímero cruzado (KSG-15 de Shin-Etsu)

5,00% C12-15 alquil benzoato

0,50% fragancia.

**Ejemplo No. 13F. Antitranspirante Sólido Blando de Base Cera**

Se puede elaborar un producto sólido blando combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos

60,00% de una suspensión al 25% de una sal mejorada conforme descrito en cualquiera de los Ejemplos "S"

15,00% cera de abejas hexanodiol behenil

15,00% fenil trimeticona

9,5% dimeticona (hasta 350 centistokes, especialmente 200-350 cst)

0,50% fragancia.

También, un sistema mezclado puede ser utilizado con la sal regular y la sal mejorada de modo que se pueda emplear 60,0% de la sal mejorada (25% en ciclometicona) + 10,00% de una sal aluminio circonio triclorohidrex.

**Ejemplo No. 14F. Antitranspirante en Barra de Base Cera**

Se puede elaborar un producto en barra combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos, calentando hasta que las ceras estén solubles y hasta que toda la mezcla sea homogénea

18,6% de una sal mejorada elaborada mediante cualquiera de los Ejemplos "S" antes descritos

55,8% ciclometicona (D5)

22% alcohol estearílico

2% MP 90 cera de ricino

1% agente tensoactivo (PPG-14 butil éter)

0,6% fragancia.

**Ejemplo No. 15F. Antitranspirante Sólido Blando**

Se puede elaborar un producto sólido blando combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos

25% de una sal mejorada elaborada mediante cualquiera de los Ejemplos "S" antes descritos

46% ciclometicona (D5)

10% alcohol isocetílico

1% fragancia

5,0% hectorita quaternium-18

13% almidón (almidón de maíz DRY FLO de National Starch, Funderne, NJ)

Ejemplo No.16E. Antitranspirante Roll-On

Se puede elaborar un producto en roll-on combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos

25% de una sal mejorada elaborada mediante cualquiera de los Ejemplos "S" antes descritos

66% ciclometicona (D5)

5,0% dimeticona (200 centistokes)

3,0% hectorita quaternium-18

1% fragancia.

Ejemplo No.17E. Antitranspirante en Aerosol

Se puede elaborar un producto en aerosol combinando los siguientes ingredientes mezclándose hasta ser homogéneos

20% de una sal mejorada elaborada mediante cualquiera de los Ejemplos "S" antes descritos

10% ciclometicona (D5)

2% dimeticona (10 centistokes)

2% hectorita quaternium-18

1% fragancia

65% agente propulsor

## REIVINDICACIONES

1 Un método para mejorar la actividad de una sal de aluminio o una sal de aluminio / circonio que contiene especies de aluminio pequeñas y grandes, cuyo método comprende (a) mezclar una sal madre con un vehículo líquido no acuoso en el cual la sal está suspendida mas no es soluble; y pulverizar la mezcla a una temperatura en el rango de 20-70 grados C a un tamaño promedio de partícula menor o igual a 2 micrones, donde la mejora comprende aumentar las especies más pequeñas en una cantidad de por lo menos 10% en comparación con la sal madre

2 El método de la reivindicación 1, en el cual el tamaño promedio de partícula es menor que, o igual a, 1,5 micrones

3 El método de la reivindicación 1, donde el líquido no acuoso es hidrofóbico

4 El método de la reivindicación 1, donde el vehículo líquido no acuoso es un miembro del grupo que consiste de

- (a) ésteres grasos que tienen 6-22 carbonos en cadenas recta o ramificada,
- (b) glicoles y polioles,
- (c) siliconas volátiles,
- (d) siliconas no volátiles que tienen una viscosidad de hasta 350 centustokes,
- (e) hidrocarburos,
- (f) alcoholes que tienen más que tres carbonos,
- (g) mezclas de los anteriores

5 El método de la reivindicación 1, donde el vehículo líquido no acuoso es un miembro del grupo que consiste de

- (a) C12-C15 etoxi benzoato
- (b) Dietilenglicol dioctanoato / diisononoato
- (c) Octil palmitato
- (d) Diisopropil adipato
- (e) Dipropilenglicol dibenzoato
- (f) Glycereth-7 benzoato
- (g) Propilenglicol benzoato

- (h) Glicereth-7 poliuretano
- (i) PPG-14 Butil éter
- (j) PPG-26 oleato
- (k) Propilenglicol isocetech-3 acetato
- (l) Propilenglicol miristil éter acetato
- (m) D4-D6 ciclometiconas
- (n) D5 ciclometicona
- (o) Metil gluceth-20 benzoato
- (p) Dipropilenglicol dibenzoato
- (q) Poloxámero 105 benzoato
- (r) Poloxámero 182 dibenzoato
- (s) Octil estearato
- (t) Octocrileno
- (u) PEG-4 diheptanoato
- (v) Neopentilglicol dicaprilato/dicaprato
- (w) Propilenglicol dicaprilato/dicaprato
- (x) Tridecil estearato
- (y) Glicereth-7 benzoato
- (z) PPG-10 butanodiol
- (a-1) Tetrabutoxi trisiloxano
- (b-1) Bencil benzoato
- (c-1) Bencil salicilato
- (d-1) Dipropilenglicol salicilato
- (e-1) Dusopropil dímero dilinoleato
- (f-1) Dusoestearil dímero dilinoleato
- (g-1) Dusodecil adipato
- (h-1) Dioctil sebacato
- (i-1) Tricapilín
- (j-1) Pentaeritritol tetraoctanato
- (k-1) Dibutil sebacato

- (l-1) Dicapril adipato
- (m-1) Diisopropil sebacato
- (n-1) 2-etilhexil palmitato
- (o-1) Dodecaleno
- (p-1) Dipropilenglicol benzoato
- (q-1) Dioctil succinato
- (r-1) Polideceno
- (s-1) Cetearil octanoato
- (t-1) Isocetil octanoato
- (u-1) Octildodecil miristato
- (v-1) Cetil octanoato
- (w-1) Dicapril maleato
- (x-1) Neopentil dicaprato
- (y-1) Isoestearil neopentanoato
- (z-1) Isocetil estearoil estearato
- (a-2) Isoestearil estearoil estearato
- (b-2) neopentil glicol dioctanato / diisoestearato
- (c-2) neopentil glicol diisoestearato / dioctanato
- (d-2) PPG-15 Estearil Eter Benzoato
- (e-2) Octil dimetil PABA
- (f-2) Octilmetoxicinamato
- (g-2) Octil dodecil behenato
- (h-2) Cetil octanoato
- (i-2) Isodecil oleato
- (j-2) 2-etil hexil isoestearato
- (k-2) Isoestearil isoestearato
- (l-2) Isopropil palmitato
- (m-2) Isopropil estearato
- (n-2) Octil dodecil miristato
- (o-2) Fenoxietil benzoato

A

- (p-2) Octil isononanoato
- (q-2) Bencil laurato/miristato/palmitato
- (r-2) Isohexadecil salicilato
- (s-2) Isodecil salicilato
- (t-2) Isotridecil salicilato
- (u-2) Octil pelargonato
- (v-2) Trisocetil citrato
- (w-2) Isodecil neopentanoato
- (x-2) Laureth-2 benzoato
- (y-2) C12-C15 alquil octanoato
- (z-2) Isoparafina
- (a-3) Parafina normal
- (b-3) Isododecano
- (c-3) Isoeicosano
- (d-3) Isohexadecano
- (e-3) Octil dodecil benzoato
- (f-3) 2-etil hexil benzoato
- (g-3) Isoestearil benzoato
- (h-3) C12-C15 alquil benzoato
- (i-3) Dicapril éter
- (j-3) Hexil laurato
- (k-3) Dioctilciclohexano
- (l-3) Laureth-4
- (m-3) C12-C145 alquil lactato
- (n-3) Octil salicilato
- (o-3) C12/C14 mezcla alcohol
- (p-3) Alcohol isocetílico
- (q-3) Alcohol isoestearílico
- (r-3) Alcohol C20 guerbet
- (s-3) Hexil benzoato

- (t-3) Isononil isononanoato
- (u-3) Isoestearil lactato
- (v-3) Bencil laurato
- (w-3) Hidrocarburos alifáticos
- (x-3) Tridecil neopentanoato
- (y-3) Tridecil octanoato
- (z-3) Octil salicilato
- (a-4) Isopropil isoestearato
- (b-4) Alcohol isoestearílico
- (c-4) C12/C14 mezcla alcohol
- (d-4) Isopropil isoestearato
- (e-4) Aceite mineral liviano
- (f-4) Destilado de petróleo
- (g-4) n-heptano
- (h-4) 1-octanol
- (i-4) Alcohol laurílico
- (j-4) Isopropil palmitato
- (k-4) Alcohol oleílico

6 El método de la reivindicación 1, en el cual el vehículo líquido no acuoso es un miembro del grupo que consiste de ciclometiconas, aceites minerales y ésteres grasos de baja viscosidad que tienen 8-18 carbonos

7 El método de la reivindicación 6, en el cual el vehículo líquido no acuoso es ciclometicona.

8 El método de la reivindicación 4, en el cual los glicoles y los poliglicoles son miembros del grupo que consisten de etilenglicol, propilenglicol, 1,2-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, metil propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, PEG-4 hasta PEG-100, PPG-9 hasta PPG-34, pentilenglicol, neopentil glicol, trimetilpropanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y mezclas de los antes mencionados

9 El método de la reivindicación 4, en el cual los glicoles y los poliglicoles son miembros del grupo que consiste de propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, metil propilenglicol, polietilenglicol de bajo peso molecular (menor que 600), polipropilenglicoles de bajo peso molecular (menor que 600) y mezclas de cualquiera de los anteriores

10 El método de la reivindicación 1, en el cual la sal madre es un miembro del grupo que consiste de sales antitranspirantes activas que contienen sales antitranspirantes activas y aluminio que contienen ambos aluminio y circonio

11 El método de la reivindicación 10, en el cual la sal madre es un miembro del grupo que consiste de hidroxiclورو de circonilo, oxiclورو de circonilo, cloruros de aluminio básicos, cloruros de aluminio básicos combinados con oxiclورuros de circonilo e hidroxiclورuros y complejos orgánicos de cada uno de los cloruros de aluminio básicos con o sin hidroxiclورuros u oxiclورuros de circonilo y las mezclas de cualquiera de los anteriores

12 El método de la reivindicación 10, en el cual la sal madre es un miembro del grupo que consiste de clorhidrato de aluminio, cloruro de aluminio, sesquiclورhidrato de aluminio, complejo clorhidrol de aluminio – propilenglicol, hidroxiclورو de circonilo, complejo aluminio – circonio glicina, diclorhidrato de aluminio, clorohidrex aluminio PG, clorohidrex aluminio PEG, diclorohidrex aluminio PG, diclorohidrex aluminio PEG, complejo triclورohidrex gli aluminio circonio propilenglicol, complejo triclورohidrex gli aluminio circonio dipropilenglicol, complejo tetraclorohidrex gli aluminio circonio propilenglicol, complejo tetraclorohidrex gli aluminio circonio dipropilenglicol, y mezclas de cualquiera de los anteriores

13 El método de la reivindicación 10, en el cual la sal madre es un miembro del grupo que consiste de clorhidrato de aluminio, diclorhidrato de aluminio, sesquiclورhidrato de aluminio, triclورhidrato de aluminio circonio, tetraclorhidrato de aluminio circonio, pentaclorhidrato de aluminio circonio, octaclorhidrato de aluminio circonio, triclورohidrex gli aluminio circonio, tetraclorohidrex gli aluminio circonio y pentaclorohidrex gli aluminio circonio

14 El método de la reivindicación 10, en el cual la sal madre es un miembro del grupo que consiste de clorhidrato de aluminio, cloruro de aluminio, sesquiclورhidrato de

aluminio, hidroxiclورو de circonio, complejo aluminio - circonio glicina, clorohidrex aluminio PG, clorohidrex aluminio PEG, diclorohidrex aluminio PG y diclorohidrex aluminio PEG

15 El método de la reivindicación 10, en el cual la sal madre es un miembro del grupo que consiste de triclorohidrex aluminio circonio y tetraclorohidrex aluminio circonio sea con o sin glicina.

16 Una sal mejorada conforme obtenida por el método de la Reivindicación 1, donde la sal mejorada está caracterizada por tener una suma de áreas de Pico 4 + Pico 5 en la sal mejorada que es por lo menos 10% mayor que la suma de las áreas del Pico 4 + Pico 5 de la sal madre

17 Una sal mejorada conforme obtenida por el método de la Reivindicación 1, donde la sal mejorada está caracterizada por tener una suma de áreas de Pico 4 + Pico 5 en la sal mejorada que es por lo menos 20% mayor que la suma de las áreas del Pico 4 + Pico 5 de la sal madre

18 Una sal mejorada conforme obtenida por el método de la Reivindicación 1, donde la sal madre comprende aluminio y circonio y la sal mejorada está caracterizada por tener (a) un área de Pico 1 por lo menos 10% menor que el área de Pico 1 de la sal madre, y, (b) una suma de áreas de Pico 4 + Pico 5 en la sal mejorada que es por lo menos 10% mayor que la suma de las áreas del Pico 4 + el Pico 5 de la sal madre

19 Un producto antitranspirante y/o desodorante anhidro elaborado con una sal mejorada conforme reivindicado en la reivindicación 16, donde el producto antitranspirante y/o desodorante

(a) tiene un contenido de agua que no excede del 4% excluyendo las aguas de hidratación para la sal mejorada,

(b) no contiene metanol, etanol o isopropanol en una cantidad mayor que el 5%, y

(c) limita cualquier componente glicol a una cantidad que no excede del 50% en peso de la cantidad de sal mejorada en el producto

20 Un producto anhidro antitranspirante y/o desodorante de acuerdo con la reivindicación 17, el cual tiene una forma física seleccionada a partir del grupo que consiste

de una barra, un gel, un sólido blando, un roll-on, una crema, un atomizador de bomba y aerosoles.

21 Un producto anhidro antitranspirante y/o desodorante de acuerdo con la reivindicación 19, que es una barra que comprende 0,5-25% sal mejorada, 20-80% de un miembro seleccionado a partir del grupo que consiste de ciclometicona e isoparafina, 5-80% agente de cera para formación de gel, 0-20% agente tensoactivo, 0-50% emolientes, y, 0-3% de fragancia.

22 Un producto anhidro antitranspirante y/o desodorante de acuerdo con la reivindicación 19, que es un sólido blando que comprende 0,5 – 2,5% sal mejorada, 20 – 80% de un miembro seleccionado a partir del grupo que consiste de ciclometicona e isoparafina, 5-80% agente de cera para formación de gel, 0-20% agente tensoactivo, 0-50% emolientes, 0-3% fragancias, 0-10% arcilla, 0-60% relleno inerte

23 Un producto anhidro antitranspirante y/o desodorante de acuerdo con la reivindicación 19, que es un roll-on que comprende 20-90% ciclometicona, 0-20% dimeticona que tiene una viscosidad de hasta 350 centistokes, 0-10% hectorita quaternium-18, 0,5-25% sal mejorada, y 0-3% fragancia.

24 Un producto anhidro antitranspirante y/o desodorante de acuerdo con la reivindicación 19, que es un aerosol que comprende 5-30% ciclometicona y/o isoparafina, 0-20% dimeticona que tiene una viscosidad de hasta 350 centistokes, 0-10% hectorita quaternium-18, 0,5-25% sal mejorada, 50-80% agente propulsor, y 0-3% fragancia.

72

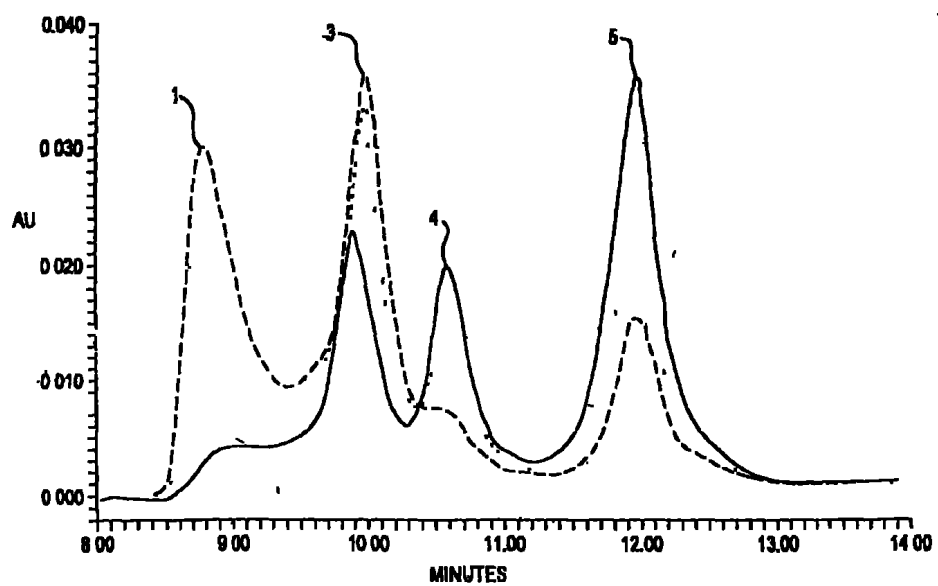


FIG 1

1/3

72

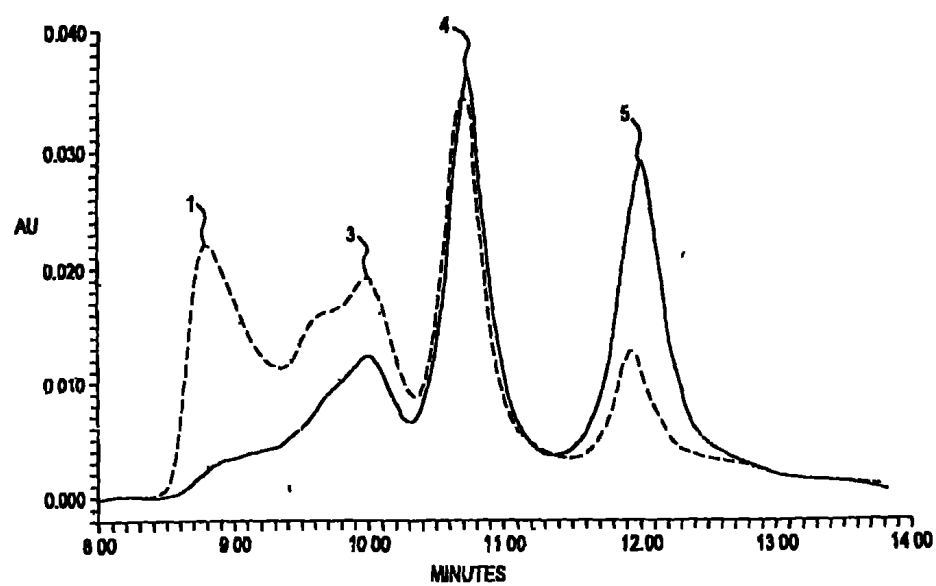


FIG 2

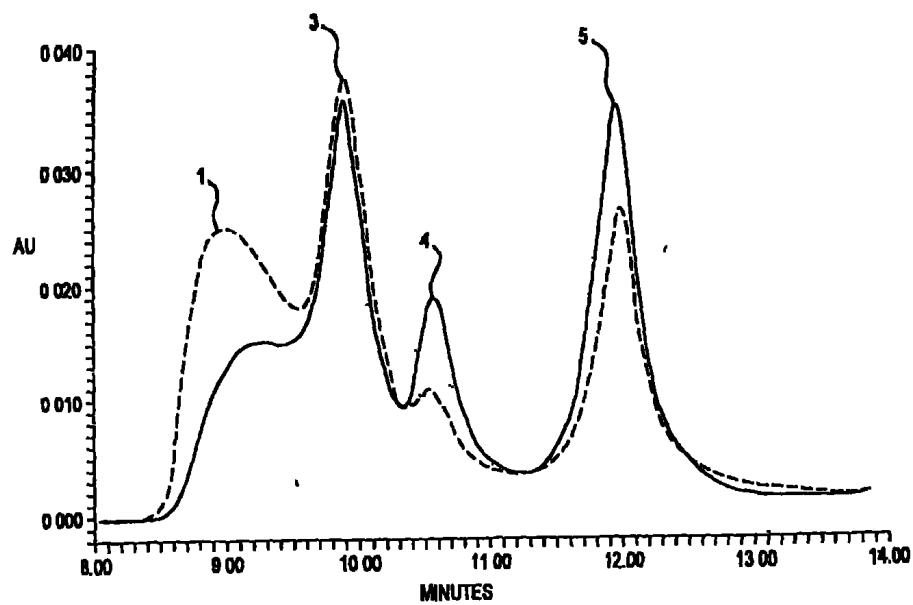
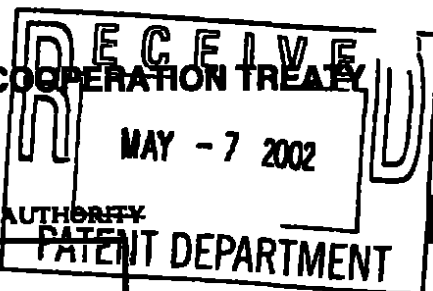


FIG 3

*[Handwritten signature]*

# PATENT COOPERATION TREATY



From the  
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

To:

MIANO, Rosemary M  
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY  
909 River Road  
P O Box 1343  
Piscataway, New Jersey 08855-1343  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

## NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing  
(day/month/year)

02/05/2002

Applicant's or agent's file reference  
6475-00

### IMPORTANT NOTIFICATION

International application No

PCT/US 01/19568

International filing date (day/month/year)

19/06/2001

Priority date (day/month/year)

19/06/2000

Applicant

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

1 The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any established on the international application.

2 A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.

3 Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

#### 4 REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices)(Article 39(1))(see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices see Volume II of the PCT Applicant's Guide

Name and mailing address of the IPEA/



European Patent Office  
D-80298 Munich  
Tel (+49-89) 2399-0 Tx. 523656 epmu d  
Fax (+49-89) 2399-4465

Authorized officer

FERRO VASCONCELOS M

Tel (+49-89) 2399 2828



## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

|                                                                                                 |                                                                                                                        |                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Applicant's or agent's file reference<br><b>6475-00</b>                                         | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |                                                     |
| International application No.<br><b>PCT/US 01/ 19568</b>                                        | International filing date (day/month/year)<br><b>19/06/2001</b>                                                        | Priority date (day/month/year)<br><b>19/06/2000</b> |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC<br><b>A61K7/34</b> |                                                                                                                        |                                                     |
| Applicant<br><b>COLGATE-PALMOLIVE COMPANY</b>                                                   |                                                                                                                        |                                                     |

1 This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36

2 This REPORT consists of a total of 2 sheets including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consists of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3 This report contains indications relating to the following items:

I ☒ Basis of the report

II ☐ Priority

III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

IV ☐ Lack of unity of invention

V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement

VI ☐ Certain documents cited

VII ☐ Certain defects in the international application

VIII ☐ Certain observations on the international application

|                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Date of submission of the demand<br><b>17/01/2002</b>                                                                                                                                                                                   | Date of completion of this report<br><b>25/04/2002</b>                     |
| Name and mailing address of the IPEA/<br> European Patent Office<br>D-80298 Munich<br>Tel (+49-89) 2399-0 Tx 523656 spmu d<br>Fax (+49-89) 2399-4465 | Authorized officer<br><b>DE BUNDEL E R J</b><br><br>Tel (+49-89) 2399 2828 |

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) (July 1998)



27

**I Basis of the report**

The basis of this international preliminary examination is the application as originally filed

**III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability**

The question of whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step, or to be industrially applicable has not been the subject of the international preliminary examination in respect of the claims which have not been searched (Article 17(2)(a) or (3) and Rule 66 1(e) PCT), see also international search report

**V Reasoned statement under Rule 66 2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability**

To the extent that the international preliminary examination has been carried out (see item III above), the following is pointed out

In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as defined in the claims, which have been the subject of an international search report, meets the criteria mentioned in Article 33(1) PCT, i.e. appears to be novel, to involve an inventive step and to be industrially applicable

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
27 December 2001 (27 12 2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/97768 A3**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>  
7/38 C01F 7/00 7/02

A61K 7/34

(74) Agent MIANO Rosemary, M Colgate Palmolive  
Company 909 River Road PO Box 1343 Piscataway NJ  
08855 1343 (US)

(21) International Application Number PCT/US01/19568

(22) International Filing Date 19 June 2001 (19 06.2001)

(25) Filing Language English

(26) Publication Language English

(30) Priority Data  
09/597,322 19 June 2000 (19 06.2000) US

(71) Applicant COLGATE-PALMOLIVE COMPANY  
[US/US] 300 Park Avenue New York NY 10022 (US)

(81) Designated States (*national*) AE AG AL AM AT AU  
AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CQ CR CU  
CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH  
GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC  
LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW  
MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK  
SL TJ TM TR TT TZ UA UG UZ VN YU ZA ZW

(84) Designated States (*regional*) ARIPO patent (GH GM  
KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW) Eurasian  
patent (AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM) European  
patent (AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE  
IT LU MC NL PT SE TR) OAPI patent (BF BJ CF  
CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG)

Published

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report  
27 June 2002

For two-letter codes and other abbreviations refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette

(72) Inventors LEE Wilson 51 Hearthstone Road Bloom  
field, NJ 07003 (US) TANG Xiaozhong 190 Crestview  
Road Bridgewater NJ 08807 (US) BRAHMS, John 141  
Abbot Court Piscataway NJ 08854 (US) CUSH James  
386 Jackson Avenue Washington Township NJ 07675  
(US) ESPOSITO Anthony 414 East Third Avenue  
Roselle NJ 07203 (US) JOHANSSON, Marle 22 East  
Drive Watchung NJ 07060 (US)

(54) Title METHOD OF MAKING ENHANCED EFFICACY ANTIPERSPIRANT ACTIVES

(57) Abstract This invention comprises (1) a wet grinding method for enhancing the activity of an aluminum or an aluminum/zirconium salt without the dilution and heating traditionally required wherein the enhancement is described as forming a salt wherein the amount of smaller aluminum species as represented by Peak 4 + Peak 5 is increased by an amount of at least 10% over the parent salt, and if zirconium is present, the area of Peak 1 in the parent salt is at least 10% greater than the area of Peak 1 after grinding (2) an enhanced aluminum or aluminum/zirconium salt itself and (3) anhydrous (less than 4 % water excluding waters of hydration for the enhanced salt) antiperspirant and/or deodorant products made with the salts described in (2)

WO 01/97768 A3

## INTERNATI NAL SEARCH REPORT

Int ernational Application No

PCT/US 01/19568

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/34 A61K7/38 C01F7/00 C01F7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                  | Relevant to claim No. |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A        | WO 99 21528 A (COLGATE PALMOLIVE CO)<br>6 May 1999 (1999-05-06)<br>page 6, line 23 -page 7, line 13, examples       | 1-15                  |
| A        | US 4 272 514 A (SPENCE WAYMAN R)<br>9 June 1981 (1981-06-09)<br>column 3, line 39 - line 51                         | 1                     |
| A        | EP 0 499 456 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO)<br>19 August 1992 (1992-08-19)<br>cited in the application<br>claims 14,15 | 1-15                  |
| A        | US 5 298 640 A (CALLAGHAN DAVID T ET AL)<br>29 March 1994 (1994-03-29)<br>claims                                    | 1-15                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## Special categories of cited documents

- A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E earlier document but published on or after the international filing date
- \*L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T<sup>+</sup> later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2002

Date of mailing of the international search report

11/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P. B. 5018 Patentkanal 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 600 nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker R

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCTASA/ 210

Continuation of Box I 2

Claims Nos 16 - 24

Present claims 1 - 9 relate to an extremely large number of possible compounds ("parent salt") potentially usable in the claimed method. In fact the claims contain so many options that a lack of clarity within the meaning of Article 6 PCT arises to such an extent as to render a meaningful search of the claims impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the application which do appear to be clear, namely a method for enhancing the perspirant activity of an aluminium or an aluminium/zirconium salt starting from parent salts as defined in claims 10 - 15 resulting in particle sizes below or equal to 2 microns. The characterizing portion "wherein the enhancement comprises increasing the smaller species in an amount of at least 10% as compared to the parent salt" has been disregarded because the expression "smaller species" is a vague expression and without relation to a standard value meaningless.

Present claim 16 - 24 relate to a compound and product defined by reference to the following parameter(s)

P1 area of peak 4

P2 area of peak 5

The claims give no explanation how these peak areas are defined. Furthermore these parameters cannot be used to define a chemical product, the composition of which is completely obscure ("parent salt"). The use of these parameters in the present context is considered to lead to a lack of clarity within the meaning of Article 6 PCT. It is impossible to compare the parameters the applicant has chosen to employ with what is set out in the prior art. The lack of clarity is such as to render a meaningful complete search impossible. Consequently, no search has been performed for claims 16 - 24.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66 1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PLT/US 01/19568

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date           |
|----------------------------------------|------------------|-------------------------|----------------------------|
| WO 9921528                             | A                | 06-05-1999              | US 5997850 A 07-12-1999    |
|                                        |                  |                         | AU 1363899 A 17-05-1999    |
|                                        |                  |                         | BG 104477 A 29-12-2000     |
|                                        |                  |                         | BR 9813320 A 22-08-2000    |
|                                        |                  |                         | CA 2307667 A1 06-05-1999   |
|                                        |                  |                         | CN 1283101 T 07-02-2001    |
|                                        |                  |                         | EP 1027031 A2 16-08-2000   |
|                                        |                  |                         | HU 0004157 A2 28-04-2001   |
|                                        |                  |                         | JP 2001520980 T 06-11-2001 |
|                                        |                  |                         | NO 20002232 A 27-06-2000   |
|                                        |                  |                         | PL 340769 A1 26-02-2001    |
|                                        |                  |                         | WO 9921528 A2 06-05-1999   |
|                                        |                  |                         | US 6066314 A 23-05-2000    |
| US 4272514                             | A                | 09-06-1981              | NONE                       |
| EP 0499456                             | A                | 19-08-1992              | AU 640555 B2 26-08-1993    |
|                                        |                  |                         | AU 1090192 A 20-08-1992    |
|                                        |                  |                         | CA 2061007 A1 14-08-1992   |
|                                        |                  |                         | DE 69215554 D1 16-01-1997  |
|                                        |                  |                         | DE 69215554 T2 03-07-1997  |
|                                        |                  |                         | EP 0499456 A2 19-08-1992   |
|                                        |                  |                         | GR 3021902 T3 31-03-1997   |
|                                        |                  |                         | JP 5085923 A 06-04-1993    |
|                                        |                  |                         | MX 9200599 A1 31-08-1994   |
|                                        |                  |                         | NZ 241567 A 26-08-1994     |
|                                        |                  |                         | ZA 9201008 A 28-10-1992    |
| US 5298640                             | A                | 29-03-1994              | US 5589196 A 31-12-1996    |
|                                        |                  |                         | US 5486347 A 23-01-1996    |
|                                        |                  |                         | US 5770186 A 23-06-1998    |
|                                        |                  |                         | AU 3178984 A 21-02-1985    |
|                                        |                  |                         | GB 2144992 A 20-03-1985    |
|                                        |                  |                         | US 4775528 A 04-10-1988    |
|                                        |                  |                         | US 5114705 A 19-05-1992    |
|                                        |                  |                         | CA 1269045 A1 15-05-1990   |

# REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

|                                                                                                                               | USUARIO               | RADICADOR |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
| <b>PATENTE DE INVENCION</b> <input checked="" type="checkbox"/> <b>MODELO DE UTILIDAD</b> <input checked="" type="checkbox"/> | ( )                   | ( )       |
| - Indicación de que se solicita la concesión de una patente.                                                                  | ( )                   | ( )       |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud                                        | ( )                   | ( )       |
| - Descripción de la invención.                                                                                                | ( )                   | ( )       |
| - Dibujos de ser estos pertinentes.                                                                                           | ( )                   | ( )       |
| - Comprobante de Pago de las tasas establecidas.                                                                              | ( )                   | ( )       |
| <b>COMPLETA</b> ( )                                                                                                           | <b>INCOMPLETA</b> ( ) | ( )       |

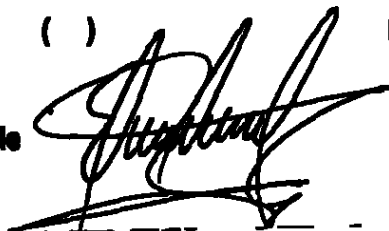
## ● **DISEÑO INDUSTRIAL** ( )

|                                                                                                             |                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----|
| - Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial                                            | ( )                   | ( ) |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud                         | ( )                   | ( ) |
| - Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño | ( )                   | ( ) |
| - Comprobante de pago de las tasas establecidas                                                             | ( )                   | ( ) |
| <b>COMPLETA</b> ( )                                                                                         | <b>INCOMPLETA</b> ( ) | ( ) |

## **ESQUEMA DE TRAZADO** ( )

|                                                                                     |                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----|
| - Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado                   | ( )                   | ( ) |
| - Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud | ( )                   | ( ) |
| - Representación gráfica del esquema de trazado                                     | ( )                   | ( ) |
| - Comprobante de pago de las tasas establecidas                                     | ( )                   | ( ) |
| <b>COMPLETA</b> ( )                                                                 | <b>INCOMPLETA</b> ( ) | ( ) |

Firma Responsable



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Fect Radicación 03002545 00000300 Folios 01

Fecha (MM): 2003-01-16 15:51:10

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NNC1 411 PRESENTAC  
Dependencia 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

