

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

03-98010

EXPEDIENTE No.

TITULO

PRINCIPIOS ACTIVOS ANTITRANSPIRANTES DE FORMA CRISTALINA Y

PRODUCTOS QUE SE PREPARAN CON ELLOS

CLASIFICACION INTERNACIONAL

A61K 7/32

SOLICITANTE

COLGATE - PALMOLIVE COMPANY

DOMICILIO

NEW YORK, NEW YORK, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

APODERADO

RAMIRO CASTRO DUQUE

SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

207049

PETITORIO

AS: 92.493

Industria y Comercio 03 098010 00
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 02090010 00000000
Fecha (MM/AA): 2003-11-05 16:44:06
Trámite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAR
Folios: 157

FORMULARIO ÚNICO 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,
Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos

Lugar de Constitución: Estados Unidos

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACION

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

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

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número 170.322 TP 1003

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: Heng Cai, Xiaozhong Tang, Aixin Fan

Dirección: 1659 Covington Road, Yardley, PA 19067, US; 190 Crestview Road,
Bridgewater, NJ 08807, US; 44 Reinhart Way, Bridgewater, NJ 08807, Estados Unidos de
América (Respectivamente)

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América (Respectivamente)

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US02/12005 Fecha 12-04-2002

Publicación Internacional No. WO 02/085321 A1 Fecha 31-10-2002

6 Título (54): PRINCIPIOS ACTIVOS ANTITRANSPIRANTES DE FORMA CRISTALINA Y
PRODUCTOS QUE SE PREPARAN CON ELLOS

7 Clasificación Internacional (51) A 61 K 3132

8 Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

US

20-04-2001

09/839.659

SI ☒

NO ☐

9 Comprobante de pago No. 03-71-070

Fecha 04-11-2003

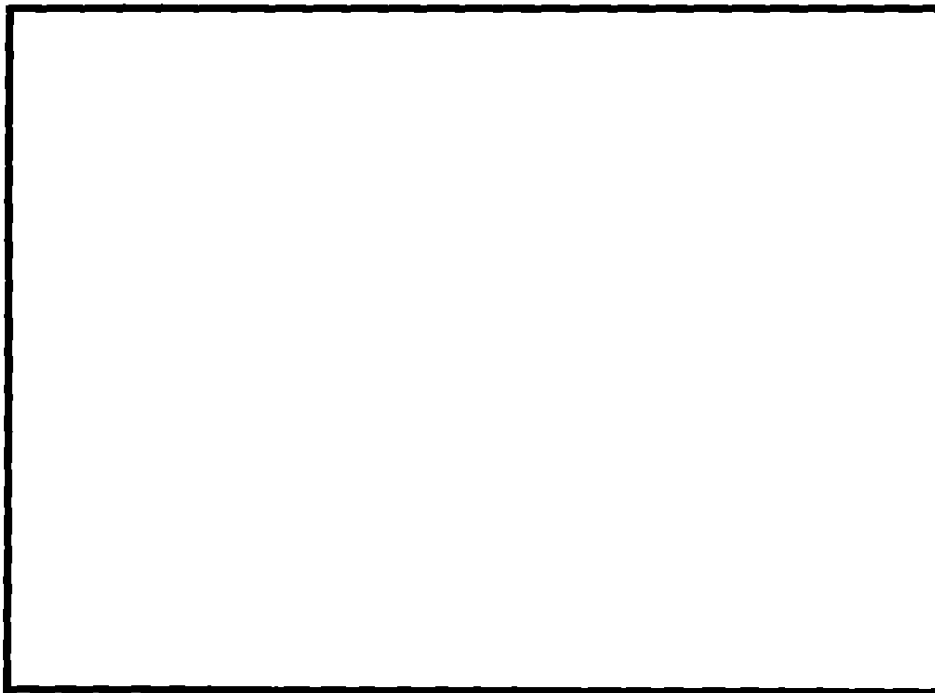
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$400.000
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si 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.
- ☒ Otras Tarjeta de Propietarios

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12 Solicito la concesión de la patente.

NOMBRE: RAMIRO CASTRO DUQUE

FIRMA:

C.C. 170.322 de Bogotá. T.P. 1003 del C.S.J.

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

3

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 03090010 00000000 Folios: 157
Fecha (AMB): 2003-11-05 16:44:06
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTM
Dependencia: 2009 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 71,678
FECHA : OCTUBRE 1 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	1260425	01/10/2003	23,208,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	\$ 400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
31 October 2002 (31.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/085321 A1

(51) International Patent Classification⁷: A61K 7/38, 7/32

(21) International Application Number: PCT/US02/13005

(22) International Filing Date: 12 April 2002 (12.04.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/839,659 20 April 2001 (20.04.2001) US

(71) Applicant: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
{US/US}; 300 Park Avenue, New York, NY 10022 (US).

(72) Inventors: CAI, Heng; 1659 Covington Road, Yardley,
PA 19067 (US). TANG, Xiaozhong; 190 Crestview Road,
Bridgewater, NJ 08807 (US). FAN, Ailing; 44 Reinhart
Way, Bridgewater, NJ 08807 (US).

(74) Agent: MIANO, Rosemary, M.; Colgate-Palmolive
Company, 909 River Road, P.O. Box 1343, Piscataway, NJ
08855-1343 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN,  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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, 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, LJ, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(i)) for all designations
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(ii)) for all designations

Published:

- with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ANTIPIERSPIRANT ACTIVES FROM A GLASS FORM AND PRODUCTS MADE THEREWITH

(57) Abstract: A method for forming micronized antiperspirant salts is disclosed wherein the method comprises the steps of: (1) forming an aqueous salt solution of a parent salt wherein the solution has a glycol content of less than 5 weight %; (2) pouring the salt solution onto a bounded flat surface; (3) evaporating the solvent from the salt solution so as to form a glass; (4) breaking up the glass using one or more steps to form particles having an average size in the range of 0.5-2.00 μm^2 ; (5) mixing the particles from step (4) with a non-aqueous liquid vehicle in which the salt is not appreciably soluble and subjecting the mixture to an intermediate grinding process to form a suspension with particles having an average size of less than 200 microns; and (6) grinding the mixture from step (5) at a temperature in the range of 20-70 degrees C. without added water or external heating being required so that the particles in the suspension have an average particle size of less than or equal to 20 microns.

WO 02/085321 A1

16

ANTIPERSPIRANT ACTIVES FROM A GLASS FORM AND PRODUCTS MADE THEREWITH

Field of the Invention

This invention relates to the formation of enhanced antiperspirant salts
5 containing (1) aluminum or (2) aluminum and zirconium polymeric species, the salts
themselves and cosmetic compositions formulated with such salts. In particular, the
use of a glass-forming step for the antiperspirant active is useful in forming actives with
lower refractive indices. This results in (1) a clearer final formulation, especially with a
selected polyamide gelling agent; and (2) an ability to obtain suspension products
10 which have the appearance of a clear gel without the wetness frequently associated
with traditional gels.

Background of the Invention

In an earlier and co-pending case assigned to the same assignee as this
application, U.S. Serial Number 9/597,322 filed June 19, 2000, it was disclosed that
15 certain grinding techniques which resulted in antiperspirant actives in a certain micron
particle size range have shown improved efficacy in traditional screening tests. It has
now been found that if an antiperspirant salt is first dissolved in water, made into a
glass by evaporation of the water, and then subjected to the grinding process as
described in that earlier case, an improved salt can be obtained with a surprising new
20 property of a lower refractive index.

By way of general background, 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 contain a variety of polymeric and oligomeric
25 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
30 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 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 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 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 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 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 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 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

A
7

and aluminum, especially ZAG solutions. This is useful to investigate whether zirconium and aluminum species co-elute at similar retention times or elute separately 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 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 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.

U.S. Patent 4,871,525 to Giovanniello, et al. also teaches a method to activate ZAG by thermally enriching the Al Kd 0.4 content in aqueous solutions.

The dilution/heating process that 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. Aside from activity issues, the refractive indices of such salts are in the range of 1.49-1.52 for aluminum salts and in the range of 1.55-1.57 for aluminum zirconium salts which makes it difficult to obtain clear products with good skin feel at reasonable cost.

Further references include 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

b
8

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 has 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.

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 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 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 a process in which an antiperspirant salt is first dissolved in an aqueous environment and formed into a glass before grinding to small size particles as described below to activate the aluminum/zirconium salt, provides a superior antiperspirant active with respect to being able to form clear products. As in

9

9

the previously described process for grinding the antiperspirant salt, the antiperspirant salt containing aluminum or aluminum and zirconium is activated by converting both large aluminum and 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.

5 Summary of the Invention

This invention comprises a method for forming micronized antiperspirant salts having a refractive index in the range of 1.42 - 1.49 (for example, 1.46) for aluminum salts and 1.46 - 1.52 (for example, 1.49) for Al-Zr salts comprising the steps of:

- (1) forming an aqueous salt solution (preferably water) of a selected parent salt either
10 by purchasing a solution of salt or making a solution with salt in a powder form wherein salt itself is selected from the group consisting of aluminum salts and aluminum zirconium salts and the glycol content of the salt solution is less than 5 weight %;
- (2) pouring the salt solution onto a flat surface;
- 15 (3) evaporating the solvent from the solution so as to form a glass;
- (4) breaking up the glass using one or more steps to form particles having an average size suitable for grinding (for example in the range of 0.5-2.00 cm³);
- (5) mixing the particles from step (4) with a non-aqueous liquid vehicle (for example, a non-aqueous and hydrophobic vehicle) in which the salt is suspended but not
20 appreciably soluble (less than 1.0% soluble) and subjecting the mixture to an intermediate grinding step (for example, a homogenizing process) to form a suspension with particles having an average size in the range of 200-1000 microns or below (and particularly, a size of less than or equal to 200 microns); and
- (6) grinding the mixture from step (5) at a temperature in the range of 20-70 degrees
25 C (particularly 40-70 degrees C and, more particularly, 50-70 degrees C) without added water or external heating using additional appropriate equipment so that the particles in the suspension have an average particle size of less than or equal to 20 microns (particularly less than or equal to 5-10 microns and, even more preferably, less than or equal to 1.5 microns).

- 30 It should be noted that, in general, the grinding steps form salts with comparable aluminum zirconium profiles as described in U.S. Serial Number 9/597,322 listed above. The important difference, however, is the decrease in refractive indices that is

X
10

achieved by use of the glass formation step. As in the previous case, the poorer performing parent salts will experience larger increases in smaller aluminum species and larger decreases in larger zirconium species.

The grinding process itself has previously been noted in the earlier case as forming a salt with the profile of an enhanced antiperspirant active. In addition to the difference in refractive indices, several important distinctions in the formulation of antiperspirant and/or deodorant compositions in this invention, however, must be noted:

(1) the final antiperspirant and/or deodorant products made in this invention will be anhydrous and will not contain any more than 5 weight % water (preferably less than 1%) in the vehicle, since the use of any added water in the formulation will reduce the ability to form clear products; and

(2) the final antiperspirant and/or deodorant products made in this invention will have a glycol level less than 5% (including glycols from any source in the formulation) since glycols appear to interfere with the formation of the glass.

In general, the translucent to clear antiperspirants and/or deodorants that comprise this invention will be made with the ground particles from the glass described above suspended in a non-aqueous base. The final product may be made in the form of sticks, soft solids, gels, creams, roll-ons, aerosols, or sprays.

Detailed Description of the Invention

This invention comprises forming glasses with solutions of antiperspirant salts, and grinding the glass down to micronized form to activate the glass and form micronized active salts that have lower refractive indices. These micronized salts are added to base materials to form translucent to clear suspension antiperspirant and/or deodorant products. The activity of the aluminum or the aluminum/zirconium salt is evaluated on the basis of the distribution of various peaks for small and large Al and Zr species. A profile with information on peak distribution may be obtained using SEC techniques such as those described in U.S. Serial Number 9/597,322. An aluminum or aluminum /zirconium salt is described as having a composition wherein the amount of smaller aluminum species as represented by Peak 4 + Peak 5 is increased by an amount of at least 10% (particularly by an 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.

The parent salt may be selected from a variety of aluminum and aluminum-zirconium antiperspirant active salts. These salts 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 that 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.

3
12

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.

X
X
3Aluminum 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.

5 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.

Aluminum Zirconium Octachlorohydrate

10 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.

- 15 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-stannous chlorohydrates), aluminum nitrate hydrate and its combination with zirconyl
- 20 hydroxychlorides and nitrates, can be incorporated as an antiperspirant active ingredient in antiperspirant compositions according to the present invention.

- The parent salt is dissolved in an aqueous solvent (preferably water) at a level of between 50% - 60% by weight salt concentration based on the weight of the solution. The temperature of the solution can be in the range of 25-90 degrees C, particularly in
- 25 the range of 50-80 degrees C (for example, 60 ± 5 degrees C or 80 ± 5 degrees C). The aqueous solvent is usually and preferably water, however, the solvent can also contain a minor amount (less than 5%) of alcohols (such as ethanol, propanol or isopropanol), glycols (such as propylene glycol or tripropylene glycol), polyglycols, dimethylisobutylidene, sorbitol, glycerine, or mixtures of any combination of the
- 30 foregoing.

The solution of salt is poured onto a flat surface with a boundary so that it is contained in a fixed area. The thinner the glass formed, the more easily the water can evaporate from the surface and the more homogeneous the composition of the glass. For convenience, the depth of the solution on the surface may be in the range of 0.5-2.0 cm (for example, 1.27 cm (0.5 inch)). At a concentration of 55% and 1.5 cm depth, an area of 60 cm x 30 cm may take approximately 2 days to a week to form a glass. Glass formation may optionally be speeded by the application of heat such as in the range of 45-90 degrees C, particularly 60 ± 5 degrees C. and/or the addition of a promoter such as a member selected from the group consisting of borax, sodium phosphates, sodium tetraborate, C2-C3 monocarboxylic acids (and sodium and ammonium salts thereof), C2-C5 dicarboxylic acids (and sodium and ammonium salts thereof), citric acid and aspartic acid, C2-C10 carboxylates, borates including boric acid, and sodium tetraborate, sodium borate, sodium metaborate, boron oxide (B_2O_3), oligomers of boric acid, potassium pentaborate, potassium metaborate, sodium triborate, metaboric acid (HBO_2), ammonium hydrogen tetraborate, magnesium borate, barium metaborate, calcium metaborate, orthoboric acid, lithium metaborate, lithium tetraborate, zirconium metaborate, and mixtures thereof. Boric acid and sodium tetraborate are promoters of particular interest. The promoter may be used in an amount of 4-10 weight % based on the total weight of the solution of antiperspirant salt. Specific examples of promoters include acetic acid, propionic acid, lactic acid, adipic acid, glutaric acid, maleic acid, diglycolic acid, oxalic acid, succinic acid, malonic acid, citric acid, aspartic acid, sodium acetate, ammonium acetate, ammonium formate, sodium propionate, sodium lactate, sodium succinate, sodium fumarate, sodium maleate, and ammonium citrate. One specific example is ammonium acetate, for example with 6% ammonium acetate. For example, 6% of ammonium acetate in a 50% antiperspirant salt solution may cause the glass to form extremely quickly.

After the glass has been formed it is then broken into pieces small enough to feed into a grinding machine capable of reducing the particles to an average size of 200-1000 microns. On a laboratory scale, for example, this may be done by breaking the glass with a hammer or by hand into centimeter size pieces; however, on an industrial scale, suitable equipment would be used. The pieces are then mixed with a non-aqueous liquid in which the salt is not appreciably soluble (less than 1.0%) such as

X
15

cyclomethicone (for example, D4, D5, D6 or mixtures thereof), and subjected to an intermediate grinding step (for example, by a homogenization process) to form a suspension having a 15-40% concentration of salt. The intermediate grinding step may be accomplished by feeding the mixture into a suitable grinding machine or a homogenizer (for example, a Ross homogenizer) to further reduce the size of the particles, for example in the range of 200-1000 microns (particularly having an average particle size of 200 microns). Next the broken pieces are subjected to a fine grinding step to reduce the particle size further. This fine grinding step is conducted with equipment capable of reducing the average particle size to about 20 microns or less, particularly less than about 10 microns, more particularly having an average particle size of less than or equal to 2 microns, even more particularly less than or equal to 1.5 microns and, most particularly, less than about 1 micron.

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

- (a) cosmetic esters selected from the group consisting of C6-C22 straight or branched chained ethoxylates, propoxylates, benzoates, and adipates;
- (b) glycols and polyols selected from the group consisting of propylene glycol and dipropylene glycol;
- (c) volatile silicones selected from the group consisting of D4, D5, D6 cyclomethicones and mixtures of any of the foregoing;
- (d) non-volatile silicones selected from polydimethicones having a viscosity of up to 350 centistokes;
- (e) hydrocarbons such as mineral oils;
- (f) alcohols having more than three carbons; and
- (g) mixtures of any of the foregoing.

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


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

Scher	DIPSAL	dipropylene glycol salicylate
Scher	Schercemol DID	diisopropyl dimer dilinoleate
Scher	Schercemol DISD	diisostearyl dimer dilinoleate
Trivent	DIDA	diisodecyl adipate
Trivent	DOS	Dioctyl sebacate
Trivent	OC-G	tricaprylin
Trivent	PE-48	pentaerythritol tetraoctanoate
Union Camp	Unimate DBS	dibutyl sebacate
Union Camp	Unimate DCA	dicapryl adipate
Union Camp	Unimate DIPS	diisopropyl sebacate
Union Camp	Unimate EHP	2-ethylhexyl palmitate
Vevy	Dodecalene	
ALZO	Dermol DPGB	dipropylene glycol benzoate
Alzo	Wickenol 159	dioctyl succinate
Amoco	SilkFlo 364	polydecene
BASF	Luvitol EHO	cetearyl octanoate
Bernel	Bernel Ester 168	isocetyl octanoate
Bernel	Bernel Ester 2014	octyldodecyl myristate
Bernel	Bernel Ester CO	cetyl octanoate
Bernel	Bernel Ester DOM	dicapryl malleate
Bernel	Bernel Ester NPDC	neopentyl dicaprate
Bernel	Dermol 185	isostearyl neopentanoate
Bernel	Hetester HSS	Isocetyl stearoyl stearate
Bernel	Hetester ISS	Isostearyl stearoyl stearate
Bernel	Minno 21	neopentyl glycol dioctanoate/diisostearate
Bernel	Minno 41	neopentyl glycol diisostearate/dioctanoate
Finetex	Finsolv P	PPG-15 Stearyl Ether Benzoate
ISP	Escalol 507	octyl dimethyl PABA
ISP	Escalol 557	octylmethoxycinnamate
Phoenix	Pelemol 2022	octyl dodecyl behenate
Trivent	OC-16	ceryl octanoate
Trivent	OL-10B	isodecyl oleate
Unichema	Prisorine 2036	2-ethyl hexyl isostearate
Unichema	Prisorine 2039	isostearyl isostearate
Union Camp	Unimate IPP	isopropyl palmitate
Union Camp	X81-765-16	Isopropyl Stearate

18
X

Vevy	Myristol 2-8-12	Octyl dodecyl myristate
Alzo	Dermol PEB	phenoxyethyl benzoate
Alzo	Dermol 89	octyl isononanoate
Alzo	Dermol B246	benzyl laurate/myristate/ palmitate
Alzo	Dermol ICSA	Isohexadecyl salicylate
Alzo	Dermol IDSA	Isodecyl salicylate
Alzo	Dermol TDSA	Isotridecyl salicylate
Bernel	Bernel Ester OPG	octyl pelargonate
Bernel	Citmol 316	triisocetyl 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	Diethylcyclohexane
ICI	Brij 30	laureth-4
ISP	Ceraphyl 41	C12-C14 alkyl lactate
ISP	Escalol 587	octyl salicylate
Jarchem	C12/C14 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 benzoate	hexyl benzoate
Phoenix	Pelemol IN-2	isononyl isononanoate
Phoenix	Pelemol ISL	isostearyl lactate
PPG	Mazon EE-1	benzyl laurate
Presperse	Permethyl 102A	aliphatic hydrocarbons
Trivent	NP-13	Tridecyl neopentanoate
Trivent	OC-13	tridecyl octanoate
Trivent	OS	octyl salicylate
Unichema	Prisorine 2021	isopropyl isostearate



Unichema	Prisorine 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
		n-heptane
		1-octanol
		lauryl alcohol
		isopropyl palmitate
		oleyl alcohol

Particular examples of vehicles include cyclosiloxane (for example, one or more of D4, D5, or D6 cyclomethicones), that may optionally contain a minor amount (less than 5 weight %) of one or more of water, mineral oils, glycols and polyols, and low viscosity fatty esters having 8-18 carbons, provided that the active is still in a suspension and not appreciably dissolved (no more than 5 weight %).

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-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 (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. (This definition of glycol is the same for any use of that term in this application.)

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 higher viscosity materials. Viscosity modifying agents (for example, surfactants) can

J
20

be added as needed as long as the active salt is not soluble in the viscosity modifying agent and as long as the equipment is capable of processing the total mixture.

In general the processing itself is used to reduce the average particle size so that it does not exceed about 20 microns, especially not exceeding about 10 microns and, more particularly, 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 particles. This may be ascertained, for example, by the analytical techniques described in U.S. Serial Number 9/597,322 (incorporated by reference in its entirety as to the description of the analytical techniques described therein), or by other techniques available in the art.

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 (7th 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

22

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.

5 (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
10 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
15 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
20 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
25 the active particles and subsequent particle-particle interactions. 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.

30

22

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. 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

X
23

specific element. (See discussion in U.S. 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 U.S. 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 invention 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 5% 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 finally formulated cosmetic product (for example, an antiperspirant or deodorant).

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 which have the appearance of a clear gel but without some of the less desirable characteristics of gels such as wetness. Other formulations may be made which are translucent or opaque. The physical forms of these formulations include sticks, gels, creams, soft solids, roll-ons, pump sprays and aerosols.

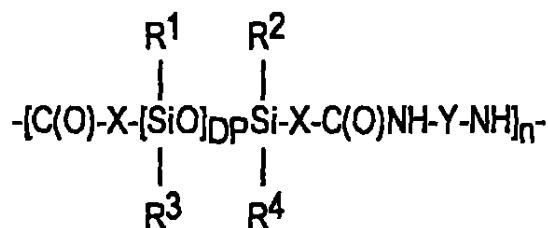
This invention includes improved salts, a process for making the improved salts and formulations of antiperspirants and/or deodorants made with the improved salts. While stick, gel, cream, soft solid, roll-on, spray and aerosol products may be formed with the salts of the invention, it is currently believed that roll-on or spray products will give the highest efficacy. Particular examples include

- (a) silicone based soft solid formulae where the systems are thickened with selected polysiloxane polyamides;
- (b) silicone based stick formulae where the systems are thickened with selected polysiloxane polyamides;
- (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.

20
25

Formulated products made with the enhanced salts of the invention include those made with gelling agents to increase viscosity when desired and/or to form more structured products. In terms of suitable gelling agents, C10-40 straight chain alcohols (especially stearyl alcohol), paraffins (for example, those having a melting point in the range of 54-90 degrees C), 12-hydroxy stearic acid, Japan wax, dibutyl lauryl glutamide, selected polyamides, certain types of polyethylenes and dibenzylidene sorbitol may be used. Suitable polyethylenes include those having a molecular weight in the range of 200-5,000, with a melting temperature in the range of 50-150 degrees C and a polydispersity in the range of 1-10 (such products are available from New Phase Technology, Piscataway, NJ). If clear products are desired, selected polyamides as described herein may be used.

In general, the polyamides useful in this invention as gelling agents are those described in U.S. Patent 6,051,216. These polyamides are multiples of a unit represented by the following Formula A:



Formula A

where:

- (1) DP is selected from the group consisting of 1-700, preferably 15-500, and more preferably 15-45. DP represents an average value for degree of polymerization of the siloxane units in the polymer with greater or lesser DP values centered around the indicated DP value.
- (2) n is a number selected from the group consisting of 1-500, particularly 1-100, more particularly 4-25.
- (3) X is a linear or branched chain alkylene having 1-30 carbons, particularly 3-10 carbons and, more particularly, 10 carbons.
- (4) Y is selected from the group consisting of linear or branched chain alkylenes having 1-40 carbons, particularly 1-20 carbons, more particularly 2-6 carbons and, especially 6 carbons, wherein

26

(a) The alkylene group may optionally and additionally contain in the alkylene portion at least one of (i) 1-3 amide linkages; (ii) C5 or C6 cycloalkane; and (iii) phenylene optionally substituted by 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; and

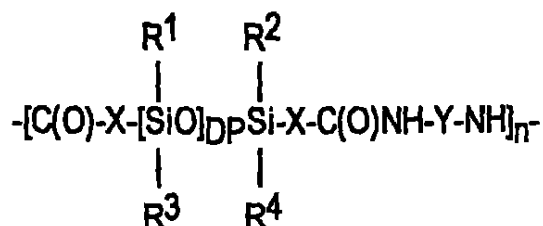
- 5 (b) the alkylene group itself may optionally be substituted by at least one member selected from the group consisting of (i) hydroxy; (ii) C3-C8 cycloalkane; (iii) 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; phenyl optionally substituted by 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; (iv) C1 - C3 alkyl hydroxy; and (v) C1 - C6 alkyl amine; or
- 10 $Y = Z$ where $Z = T(R^{20})(R^{21})(R^{22})$ where each of R^{20} , R^{21} and R^{22} are independently selected from the group consisting of linear and branched C1-C10 alkenes; and T is selected from the group consisting of CR, where R is selected from hydrogen, the group consisting of the group defined for $R^1 - R^4$, and a trivalent atom selected from N, P and Al.
- 15 (5) Each of $R^1 - R^4$ (collectively "R") is independently selected from the group consisting of methyl, ethyl, propyl, isopropyl, a siloxane chain, and phenyl, wherein the phenyl may optionally be substituted by 1-3 members from the group consisting of methyl and ethyl. More particularly, values for $R^1 - R^4$ are selected from methyl and ethyl and especially methyl.
- 20 The values for X, Y, DP, and $R^1 - R^4$ may be the same or different for each unit of the polyamide.

Preferred polysiloxane polyamides suitable for use in the antiperspirants and/or deodorants of this invention include those described in WO 99/06473. For the sake of clarity similar nomenclature is used here with the modifications as needed for the

25 invention. This general description is followed by the particular description of the

30

siliconized polyamides which give the superior results reported here. For the general description, these polyamides are multiples of a unit represented by the following Formula IIIA:



5

Formula IIIA

where:

- (1) DP is a number in the range of 5-30, particularly 5-20, more particularly 12-18, and especially 15. DP represents an average value for degree of polymerization of the siloxane units in the polymer with greater or lesser DP values centered around the indicated DP value;
- (2) n is a number selected from the group consisting of 1-500, particularly 20-200, and, more particularly, 40-100, where n is also an average value;
- (3) X is a linear or branched chain alkylene having 1-30 carbons, particularly 3-10 carbons and, more particularly, 10 carbons;
- (4) Y is selected from the group consisting of linear and branched chain alkylenes having 1-40 carbons, particularly 1-20 carbons, more particularly 2-6 carbons and, especially 6 carbons, wherein
 - (a) the alkylene group may optionally and additionally contain in the alkylene portion at least one of the members of a group consisting of (i) 1-3 amide linkages; (ii) C5 or C6 cycloalkane (as a cycloalkylene linkage); and (iii) phenylene optionally substituted by 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; and
 - (b) the alkylene group itself may optionally be substituted by at least one member selected from the group consisting of (i) hydroxy; (ii) C3-C8 cycloalkane; (iii) 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; phenyl optionally substituted by 1-3 members selected independently from the group

consisting of C1-C3 alkyls; (iv) C1 - C3 alkyl hydroxy; and (v) C1 - C6 alkyl amine; or

$Y = Z^1$ where

$Z^1 = R^{20} - T - R^{21} -$

5

$\begin{array}{c} | \\ R^{22} \end{array}$

wherein each of R^{20} , R^{21} are independently selected from the group consisting of linear and branched C1-C10 alkylenes; R^{22} is selected from the group consisting of linear and branched C1-C10 alkanes; and T is selected from the group consisting of (1) a trivalent atom selected from N, P and Al; and (2) -CR, where R is selected from the group consisting of hydrogen, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, a siloxane chain, and phenyl, wherein the phenyl may optionally be substituted by 1-3 members from the group consisting of methyl and ethyl, especially methyl and ethyl and most especially methyl; and

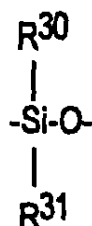
15 (5) each of $R^1 - R^4$ is independently selected from the group consisting of methyl, ethyl, propyl, isopropyl, a siloxane chain, and phenyl, wherein the phenyl may optionally be substituted by 1-3 members from the group consisting of methyl and ethyl (with more particular values for $R^1 - R^4$ being selected from methyl and ethyl and especially methyl;

20 provided that in making clear cosmetic stick formulations, at least 8% of the final composition is a polyamide of Formula IIIA where the DP is in the range of 12-18 and especially 15.

The values for X, Y, DP, and $R^1 - R^4$ may be the same or different for each unit of the polyamide.

25

By siloxane groups is meant groups having siloxane units:



where R^{30} and R^{31} are each independently selected from the group consisting of organic moieties, and each of R^{30} and R^{31} are connected to the silicon by a carbon-silicon bond.

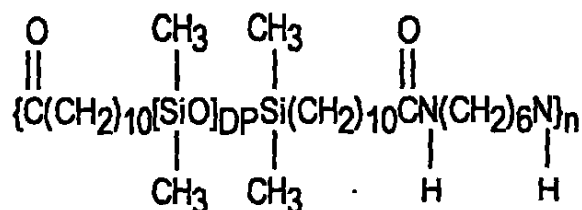
30

The carbon numbers in the alkylene chain do not include the carbons in the extra segments or substitutions. Also, the polyamides must have a siloxane portion in the backbone and optionally may have a siloxane portion in a pendant or branched portion.

- 5 If repeated with no variations in the defined variables, Formula IIIA is representative of a linear homopolymer. Acceptable variations of the invention include: (1) polyamides in which multiple values of DP, X, Y, and R¹ - R⁴ occur in one polymeric molecule, wherein the sequencing of these units may be alternating, random or block; (2) polyamides in which an organic triamine or higher amine such as tris(2-aminoethyl)amine replaces the organic diamine in part, to produce a branched or crosslinked molecule; and (3) physical blends of any of (1) and (2) and/or linear homopolymers.

Particular examples of compounds of Formula IIIA include the following:

- 1) Polyamides of Formula IIIA where the values for X, Y, n, and DP are the same as defined in Formula IIIA, and R¹ - R⁴ are each methyl;
- 15 2) Polyamides of Formula IIIA where the DP is in the range of 5-30;
- 3) Polyamides of Formula IIIB:



20

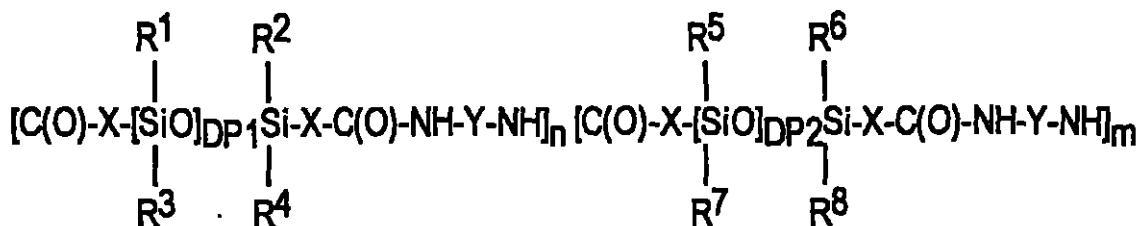
Formula IIIB

where DP is from 5-30 and n has the same value as in Formula IIIA;

- 4) Polyamides of Formula IIIB wherein the DP is from 5-20;
- 5) Polyamides of Formula IIIB wherein the DP is from 12-18;
- 6) Polyamides of Formula IIIB wherein the DP is 15;
- 25 7) Polyamides of Formula IIIA where the values of X, Y, DP and R¹ - R⁴ remain the same in each unit of the polymer;
- 8) Polyamides of Formula IIIB where the value of DP and n remain the same for each unit of the polymer;



9) Polyamides of Formula IIIA containing multiple siloxane block lengths as shown in Formula IIIC:



5

Formula IIIC

where X, Y, n, and R¹ - R⁴ have the meanings described above for Formula IIIA; m is selected from the same groups as defined for n, and n and m denote the total number of units enclosed within the brackets, with the individual units arranged with regular, alternating, block or random sequencing; R⁵ - R⁸ is selected from the same group as defined for R¹ - R⁴; DP1 and DP2 may be the same or different and are each independently selected from the same group as defined for DP; and the units denominated by n and m may be structured to form either block (regularly sequenced) or random copolymers.

10

10) Polyamides of Formula A containing siloxane block lengths of Formula IIIC

15

wherein all of the R groups are selected to be methyl.

11) Polyamides of Formula IIIA containing siloxane block lengths of Formula IIIC

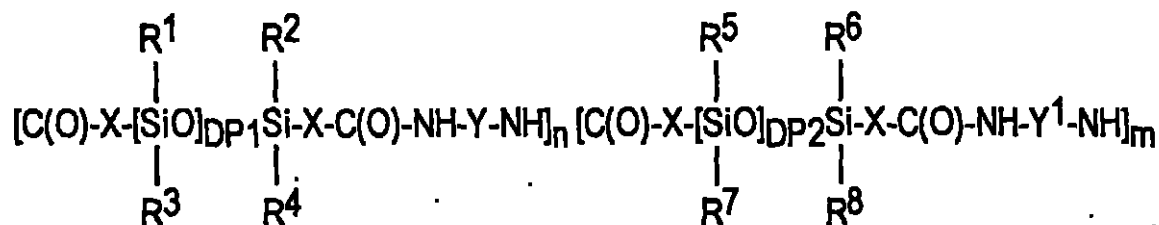
wherein DP1 = DP2.

12) Polyamides of Formula IIIA containing siloxane block lengths of Formula IIIC

wherein all of the R groups are selected to be methyl and DP1 = DP2.

20

13) Polyamides synthesized from multiple diamines as shown in Formula IIID:



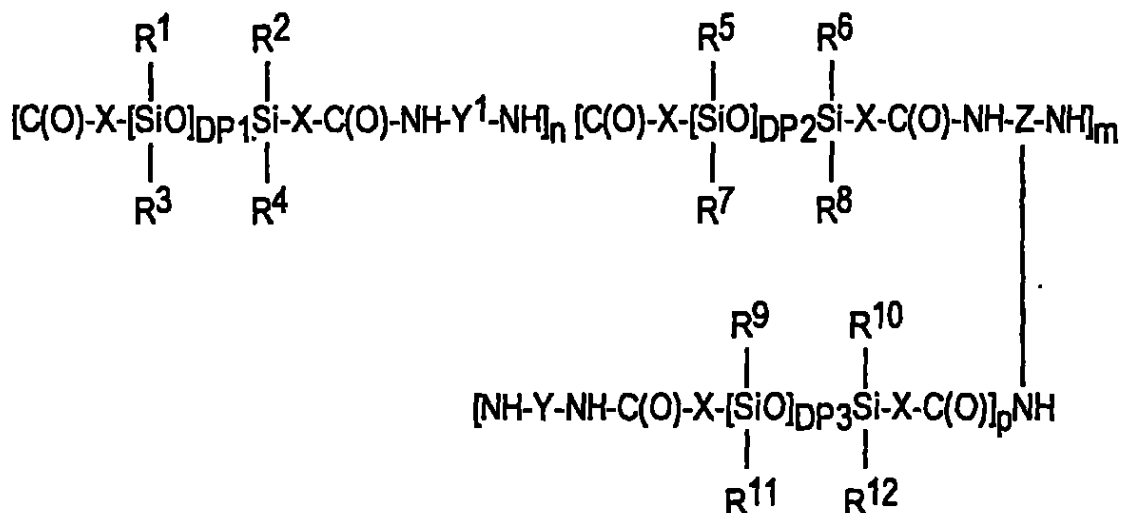
Formula IIID

31

where X, Y, m, n, and R¹ - R⁸, DP1, DP2 have the same meanings as described above for Formula IIIA and Formula IIIC; Y' is independently selected from the same group as defined for Y; and the units denominated by n and m may be structured to form either block (regularly sequenced) or random copolymers.

- 5 14) Polyamides of Formula IIID where DP1 = DP2.
 15) Polyamides of Formula IIID where all of the R groups are selected to be methyl.
 16) Polyamides of Formula IIID where all of the R groups are selected to be methyl and DP1 = DP2.

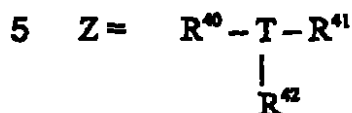
10 Another related class of polyamides may be synthesized with trifunctional amines as shown in Formula IV:



Formula IV

where X, Y, Y¹, R¹ - R⁸, m, n, DP1-DP2, have the same values as defined above;

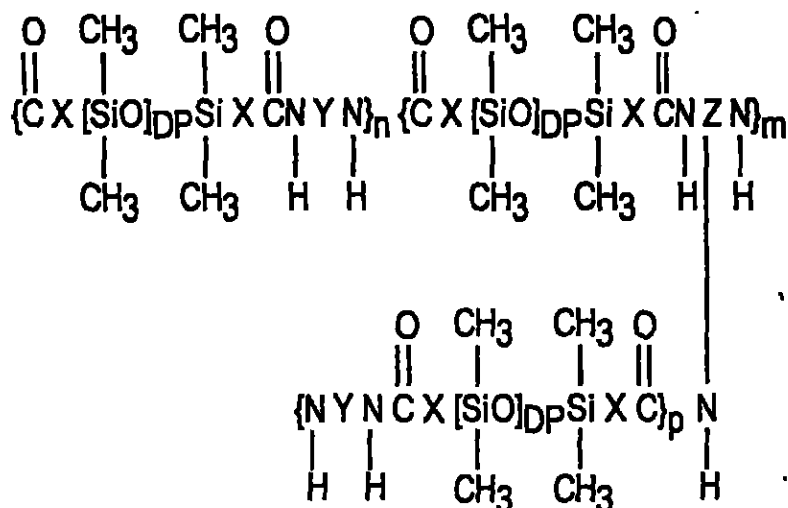
R⁹ - R¹² are selected from the same group as defined for R¹ - R⁸, DP3 is selected from the same group as defined for DP; and p is selected from the same groups as defined for m and n;



10 wherein R⁴⁰, R⁴¹ and R⁴² are each independently selected from the group consisting of linear and branched C1-C10 alkylenes, and T is selected from the group consisting of (1) and a trivalent atom selected from N, P and Al; and (2) CR, where R is selected from hydrogen and the same group as defined for R¹ - R⁴. Preferred values for p are 1-25 with more preferred values being 1-7. Preferred values for R¹ - R¹² are methyl. A preferred value for T is N. Particular values for each of DP1-DP3 are 5-30, particularly 15 5-20, more particularly 12-18 and especially 15. A preferred value for each of R⁴⁰, R⁴¹ and R⁴² is ethylene. A preferred value for Z = (-CH₂CH₂)₃N.



A particular group of compounds of Formula IV are those of Formula IVA:



Formula IVA

5

where X = $-(\text{CH}_2)_{10}-$, Y = $-(\text{CH}_2)_6-$; DP = 15-45; m = 5-20% of m+n+p; and Z = $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$; m=2-500; n=2-500; p=2-500; provided m = 5-20% of m+n+p and m, n, and p are selected so that the average molecular weight is at least 50,000 daltons.

In general, the siloxane-based polyamides (1) contain both siloxane groups and amide groups to thicken compositions containing silicone fluids (volatile and/or non-volatile silicone fluids); (2) are non-flowable solids at room temperature; and (3) dissolve in a fluid which contains silicone at a temperature of 25 - 160 degrees C to form a translucent or clear solution at a temperature in this range.

With regard to the siloxane units in the siloxane-based polyamides, the siloxane units must be in the main or backbone chain but can also optionally be present in branched or pendent chains. In the main chain the siloxane units occur in segments as described above. In the branched or pendent chains the siloxane units can occur individually or in segments.

Particular groups of siloxane-based polyamides include:

- (a) polyamides of Formula IIIA where DP is a number in the range of 5-30, particularly 15-20, more particularly 12-18 and especially 15, provided that at least 8% of the composition is a polyamide of Formula IIIA with a DP in the range of 12-18, especially 15;

34

- (b) physical blends of two or more polyamides described above in Formulae IIIA, IIIB, IIIC, IIID, IV and IVA, wherein (1) at least 80% of the blend is at least one polyamide as described above for this invention with a DP in the range of 5-30 with at least 8% of the final cosmetic composition being a polyamide of Formula IIIA with a DP in the range of 12-18, especially 15; and (2) the remainder of the blend is a polyamide of the Formulae IIIA, IIIB, IIIC, IIID, IV, or IVA, except that the DP value is a number in the range of 45-500, or blends of these higher DP materials;
- (c) compounds of Formula IIIC where (1) the value for DP1 = 5-30 and the value for DP2 = 5-500 and (2) the portion of the polyamide having DP1 is about 1-99 weight % based on the weight of the total polyamide content and the portion of the polyamide having DP2 is about 1-99 weight % with at least 8% of the final cosmetic composition being a polyamide of Formula IIIC with a DP in the range of 12-18, especially 15;
- (d) physical blends of polyamides of Formula IIIB made by combining (1) 60-99 weight % of a polyamide where DP = 5-30 and especially where DP = 10-20, and (2) 1-20 weight % of a polyamide where DP = 5-500, especially where DP = 45-100 with at least 8% of the final cosmetic composition being a polyamide of Formula IIIB with a DP in the range of 12-18, especially 15;
- (e) polyamides of Formula IIID where at least one of Y and Y' contains at least one hydroxyl substitution with at least 8% of the final cosmetic composition being a polyamide of Formula IIID with a DP in the range of 12-18, especially 15;
- (f) polyamides of Formula IIIA synthesized with at least a portion of an activated diacid (diacid chloride, dianhydride or diester) instead of the diacid, with at least 8% of the final cosmetic composition being a polyamide of Formula IIIA with a DP in the range of 12-18, especially 15;
- (g) polyamides of Formula IIIA where X = $-(CH_2)_3-$ with at least 8% of the final cosmetic composition being a polyamide of Formula IIIA with a DP in the range of 12-18, especially 15;
- (h) polyamides of Formula IIIA where X = $-(CH_2)_{10}-$ with at least 8% of the final cosmetic composition being a polyamide of Formula IIIA with a DP in the range of 12-18, especially 15;

35

(i) polyamides of Formula IIIA where the polyamides are made with a monofunctional chain stopper selected from the group consisting of monofunctional amines, monofunctional acids, monofunctional alcohols, including fatty acids, fatty alcohols and fatty amines, such as, for example: octylamine, octanol, stearic acid and stearyl alcohol with at least 8% of the final cosmetic composition being a polyamide of Formula IIIA with a DP in the range of 12-18, especially 15.

Polyamides of this invention can be used as a thickening agent in compositions containing silicone fluids to form creams (for example, semi-solid or soft solid), gels and sticks; thus, both soft (and mushy) or firm (and hard) compositions can be formed.

The firmness of the product will depend on the amount of the gelling agent(s) used.

In general, when using polyamides of Formula IIIA to make antiperspirants and/or deodorants, an amount of polyamide equal to at least 8% by weight based on the final weight of the total antiperspirant and/or deodorant product should be used for a clear stick (or a minimum of 4% for a clear soft solid). This is especially true if a polyamide of Formula IIIA having a DP=15 is used. If a polyamide with a DP=30 is used, about 5-15% more polyamide must be used to obtain the same rheological consistency.

In one particular series of formulations of antiperspirant and/or deodorant products, the following Table B can be used to determine how much of what type of polyamide gellant of Formula IIIA to use in the final formulation. Additionally, a blend of polyamides of Formula IIIA having different DP's (in the range of 5-30) can be used, provided that there is a minimum of 8% (4% for soft solids) of the polyamide having a DP in the range of 12-18 (especially 15).

TABLE B

Percent of Polyamide Gellant in Final Product	Degree of Polymerization	Failure Stress Test Results from 3-Point Bending Test (Pascal units)
15%	15	11.9
23%	15	25.6
30%	15	40.1
15%	30	9.7
23%	30	17.5
30%	30	28.1



Another type of gelling agent that may be used either alone or in combination with other gelling agent listed herein is elastomers such as:

(a) a dimethicone/vinyldimethicone crosspolymer composition made by reacting (in the presence of a platinum catalyst) a polymethylhydrogensiloxane with an alpha, omega-divinylpolydimethyl siloxane for which the dimethicone/vinyldimethicone crosspolymer composition (1) is used at a concentration of 4-10% in cyclomethicone (particularly 4-7%, and, more particularly, 4-6.5%) (for example, where the cyclomethicone is a D4 or D5 cyclomethicone), (2) has a refractive index in the range of 1.392-1.402 at 25 degrees C, and (3) has a viscosity in the range of 0.013- 1 X 10⁴ Pascal seconds (for example, KSG-15 silicone elastomer from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio); and

(b) a cyclomethicone (and) dimethicone crosspolymer made with an $\equiv\text{Si-H}$ containing polysiloxane and an alpha, omega-diene of formula $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}_2$, where $x=1-20$, to form a gel by crosslinking and addition of $\equiv\text{Si-H}$ across double bonds in the alpha, omega diene, which crosspolymer has a viscosity in the range of 50,000-3,000,000 centipoise (particularly 100,000-1,000,000; more particularly 250,000-450,000 centipoise; and most particularly 350,000 centipoise), preferably with a nonvolatiles content of 8-18% (particularly 10-14% and most particularly 12-13%) in cyclomethicone (for example a D4 or D5 cyclomethicone), (an example of such a crosspolymer composition being DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) with other types of such crosspolymers (also called elastomers) being described in U.S. Patent 5,654,362, incorporated by reference herein as to the description of such polymers and methods of making such polymers);

Particular examples of suitable elastomers are SFE 167, a cetearyl dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer from GE Silicones (Waterford, N.Y.); SFE168, a cyclomethicone (and) dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer from GE Silicones; vinyl dimethicone crosspolymers such as those available from Shin Etsu Silicones of America (Akron, Ohio) under trade names KSG-15 (cyclomethicone (and) dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer), KSG-16 (dimethicone (and) dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer), KSG-17 (cyclomethicone (and)

dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer), KSG-18 (phenyl trimethicone (and) dimethicone/phenyl vinyl dimethicone crosspolymer); and KSG-20 (dimethicone copolyol crosspolymer; dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer from Dow Corning Corporation (Midland, MI) under trade name Dow Corning 9506 Cosmetic Powder, DC-9040 elastomer in cyclomethicone from Dow Corning; and a mixture of cyclomethicone and stearyl-vinyl/hydromethylsiloxane copolymer available from Grant Industries, Inc. (Elmwood Park, NJ) under the trade name Gransil SR-CYC.

More specific formulations for products made with the salts of this invention include:

10 Clear Stick

0.5-50% antiperspirant active of the invention

20-80% cyclomethicone (particularly D5 and/or D6 cyclomethicone)

0-50% emollients (particularly fatty esters having 6-18 carbons such as PPG-3-myristyl ether)

15 10-15% of a polyamide of Formula IIIA with a DP = 15

Translucent/Opaque Stick

0.5-50% antiperspirant active of the invention

20-80% cyclomethicone (particularly D5 and/or D6 cyclomethicone)

20 0-50% emollients (particularly fatty esters having 6-18 carbons such as PPG-3-myristyl ether)

10-15% of a gellant selected from the group consisting of stearyl alcohol, 12-hydroxy stearic acid, dibutyl lauryl glutanamide, and polyethylenes of the type described above under suitable gelling agents, and paraffins having a melting point in the range of 54-90 degrees C.

25 Clear Soft Solid:

0.5-50% enhanced active salt of the invention

20-80% cyclomethicone

30 4-10% polyamide of Formula IIIA or 0.2-2% (particularly 0.5%) of an elastomer selected from the group described above as a gellant

0-50% emollients (for example fatty esters having 6-18 carbons such as C12-15 alkyl benzoates)

0-3% fragrance.

35 Translucent/Opaque Soft Solid

These products may be made as described for the Clear Soft Solid products but without the use of polyamides or elastomer gelling agents.

38

Roll-on:

20-90% cyclomethicone

0-20% dimethicone (up to 350 centistokes)

5 0.5-50% enhanced active of the invention

0-3% fragrance.

Aerosol:

5-30% cyclomethicone

0-20% dimethicone (up to 350 centistokes)

10 0-10% quaternium-18 hectorite

0.5-50% enhanced active made of the invention

50-80% propellant (for example, blended butanes)

0-3% fragrance

Pump Spray: Same as aerosol formulation without the propellant.

15 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, 20 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 can be 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). It should be noted that in 25 formulating the antiperspirant and/or deodorant compositions of this invention, some forms may be more amenable to releasing the actives. For example, roll-ons and sprays appear to release the actives in an improved way compared to stick products.

The cosmetic composition according to the present invention can be packaged in conventional containers, using conventional techniques. For example, where the 30 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

39

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
5 deposition of the active material on the skin.

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,
10 the recited components or materials, and also consist essentially of, or consist of, the 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.

15 As mentioned previously, the present invention includes within its scope (but is 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
20 packaged in containers which have the appearance of a stick, but which dispense through apertures (for example, slots or pores) on the top surface of the package.

In the cosmetic 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
25 rheological analysis, a commercial deodorant stick has been determined to have a 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 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
30 component provides particularly good results in connection with soap-based compositions (for example, deodorant gel compositions gelled utilizing a soap gelling agent).

~~40~~
40

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.

- 5 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 CTEA International Cosmetic Ingredient Dictionary (Cosmetics, Toiletry and Fragrance Association, Inc., 4th ed. 1991).
- 10

EXAMPLES

PROCESS EXAMPLES

EXAMPLE 1P - General Process

- Glass Formation Method #1 - A sample of an antiperspirant powder as received from the vendor is dissolved in water at a concentration in the range of 50-60% by weight based on the weight of the mixture. Heating (for example, in the range of 30-99.9 degrees C, more particularly 50-80 degrees C) may be used to speed up the dissolution process. For this method #1, a temperature of about 80 degrees C is used. The solution is then poured into a flat pan to a depth of 0.05-20 cm (particularly 1-2 cm) and exposed to the air to allow the water to evaporate. For this method #1 a depth of about 1 cm is used. A glass state will be formed after about 1-2 weeks at room temperature depending on the concentration of the solution. For this method #1 the glass forms in about 2-3 days.
- 15
- 20

- Glass Formation Method #2 - Glass Formation Method #1 is repeated except that a promoter is used such a member selected from the group consisting of those described above with a particular group being ammonium acetate, sodium tetraborate, sodium propionate and sodium lactate. The promoter is added to the solution of water and antiperspirant active. One particular method uses 6% ammonium acetate in a 50% antiperspirant/water solution, and results in almost instantaneous formation of a glass.
- 25

- Breaking Step - After the glass is formed, it is broken into pieces of about 1 cm² by hand or using a hammer or other suitable instrument.
- 30

2
41

Intermediate Grinding – The pieces from the breaking process are mixed with a vehicle such as cyclomethicone (preferably D5 and/or D6 cyclomethicone) in a 60:40 ratio of cyclics to antiperspirant glass pieces. The mixture is processed with a Ross homogenizer with a mixing speed of 1000-10,000 rotations per minute (rpm). This processing further breaks the pieces down to about 200 microns whereby a suspension is formed (still in the cyclomethicone vehicle).

Fine Grinding – The suspension from the intermediate grinding is further processed by subjecting the suspension (comprising 40% solid (w/w) with about 800 g of the anhydrous salt powder in 1200 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 ZrO₂ 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 processes as described in Method #1 and Method #2 of Example 1P may be repeated with the following changes. The shaft is polyurethane, the bead size used in 0.2 mm, the screen size used is 0.1mm with more open surface area, and the agitator speed is about 3200 RPM.

SALT EXAMPLES

Example 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®

3
X
42

7725I injector, Protein-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:

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

Where: V_e = elution volume of peak

10 V_o = exclusion volume of column

V_t = total volume of column

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

20
$$\frac{\text{Peak 4 area} + \text{Peak 5 area}}{\text{Peak 3 area} + \text{Peak 4 area} + \text{Peak 5 area}} \text{ before grinding} = P_{\text{before}}$$

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

25
$$(P_{\text{after}} - P_{\text{before}}) \times 100 = \% \text{ increase}$$

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

30
$$\frac{\text{Peak 1 area before grinding} - \text{Peak 1 area after grinding}}{\text{Peak 1 area before grinding}} \times 100 = \% \text{ decrease}$$

using the same SEC technique as described above.

43

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.

5

Example 2S

Method #1 of Example 1P and the method of Example 2P were used to obtain an enhanced salt as evaluated by the method of Example 1S. A sample of Chlorhydrol Powder (25% in D5 cyclomethicone obtained from Reheis Inc., Berkeley Heights, NJ) was processed according to the method described in those Example wherein the final grinding step was performed for 90 minutes with the following results (μ = microns). The SEC method described in Example 1S was performed.

Table 1. SEC Analysis for Ground Chlorhydrol Powder

Status	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5
15 Parent salt	26.4%	41.3%	10.5%	21.8%
After forming glass	40.8%	36.1%	6.3%	16.8%
After 90 min. grinding	12.2%	52.1%	19.4%	16.4%

20 After grinding for 90 minutes, the mean particle size was 10 microns.

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

25 (1) proportion of medium and small aluminum species in relation to all aluminum species in parent salt is:

$$[(41.3 + 10.5 + 21.8) / (26.4 + 41.3 + 10.5 + 21.8)] \times 100 = 73.6\%$$

(2) proportion of medium and small aluminum species in relation to all aluminum species in salt after grinding is:
 30
$$[(52.1 + 19.4 + 16.4) / (12.2 + 52.1 + 19.4 + 16.4)] \times 100 = 87.8\%$$

(3) increase in amount of medium and small aluminum species is:

$$87.8\% - 73.6\% = 14.2\%$$

35

Example 3S

Method #1 of Example 1P and the method of Example 2P were used to obtain an enhanced salt as evaluated by the method of Example 1S. A sample made from Reach AZP-908 (from Reheis Inc.) 25% AZP 908 glass in D5 cyclomethicone was

ground for 90 minutes using the methods described in the Examples with the following results:

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

5	Status	Peak 1	Peak 3	Peak 4	Peak 5
	Parent salt	15.7%	48.5%	10.6%	25.1%
	After forming glass	21.3%	41.9%	6.1%	30.7%
	After grinding 90 min.	0.4%	42.3%	28.5%	28.8%

10

After grinding for 90 minutes, the mean particle size was 10 microns.

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

15 (1) proportion of small aluminum species in relation to all aluminum species in the parent salt is:

$$[(10.6 + 25.1) / (48.5 + 10.6 + 25.1)] \times 100 = 42.3\%$$

20 (2) proportion of small aluminum species in relation to all aluminum species in the salt after grinding is:

$$[(28.5 + 28.8) / (42.3 + 28.5 + 28.8)] \times 100 = 57.5\%$$

(3) increase in the amount of medium and small aluminum species is:

$$57.5\% - 42.3\% = 15.2\%$$

25

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

(1) area for Peak 1 (Parent salt) = 15.7 – area for Peak 1 after grinding = 0.4

$$(2) 15.7 - 0.4 = 15.3$$

30 (3) $[15.7/15.3] \times 100 = 97\%$ reduction in large zirconium species.

Example 4S

35 Method #2 of Example 1P and the method of Example 2P were used to obtain an enhanced salt as evaluated by the method of Example 1S. A glass sample was formed by mixing 50% Chlorhydrol powder, 6% ammonium acetate, and 44% distilled water. The glass was formed into an initial powder by the intermediate grinding method described in Example 1P. The initial powder was then suspended in D5 cyclomethicone in a concentration of 25% and fine grinding was done for 90 minutes

40 using the method described in Example 1P with the following results:

Table 3. SEC Analysis for Ground Chlorhydrol

Status	Peak 1	Peak 3	Peak 4	Peak 5
Parent salt	26.4%	41.3%	10.5%	21.8%
5 After forming glass	44.3%	29.3%	4.3%	22.1%
After grinding 90 min.	16.6%	33.5%	12.2%	37.7%

After grinding for 90 minutes, the mean particle size was 11 microns.

10 In this Example the amount of small and medium Al species was increased from 73.6-83.4%

FORMULATION EXAMPLES

The following formulations can be made with enhanced salts of lower refractive index 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 chlorhydrol glass in cyclcomethicone. The average particle size of this enhanced salt should be targeted to be in the range of 5-20 microns with at least 50% of the particles being 10 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.

Example #1F - Roll-On

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

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

Example #2F.- Soft Solid Without Elastomer

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

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

46

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.

<u>Ingredient</u>		<u>3F</u>	<u>4F</u>	<u>5F</u>
5	Enhanced Salt (25%)	66.0	50	33.0
	Shin Etsu KSG-15 Elastomer (Shin Etsu Silicones of America, Akron, Ohio)	25	36.5	50.0
	AZZ 902 Al-Zirconium trichlorohydrate	8.0	12.5	16.0
	Fragrance	1.0	1.0	1.0

10

Example #6F- Low White Residue Antiperspirant Stick

A soft solid or stick product (low white residue as compared to a product such as Lady Speed Stick by Mennen) may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous:

15	Enhanced Salt (25%)	58.7%
	Stearyl Alcohol	17.4%
	PPG-14 Butyl Ether	11.9%
	Phenyl trimethicone	5.0%
	Hydrogenated Castor Oil	4.0%
20	PEG-8 distearate	2.0%
	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.

25

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"

30

Examples

9.00% C12-15 alkyl benzoate (Finsolv TN from Finetex, Inc., Elmwood Park, NJ)

10.50% cyclomethicone (D5)

0.50% fragrance

Example #8F: Roll-On Antiperspirant (Suspension)

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

24.00% cyclomethicone (D5)

5 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-18 hectorite

1.00% propylene carbonate

10 0.50% fragrance

0.10% fumed silica

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.

15

Example #9F: Antiperspirant Stick

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.

20 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

25 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 60.0% of the enhanced salt (25% in cyclomethicone) + 8.00% of an aluminum zirconium trichlorohydrate salt may be used.

30

48

Example #10F: Antiperspirant Stick

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 2.50% cyclomethicone (D5)
68.00% of a 25% suspension of an enhanced salt as described in any of the "S" Examples
3.00% PEG-8 distearate
10 8.00% hydrogenated castor oil
18.00% stearyl alcohol
0.50% fragrance

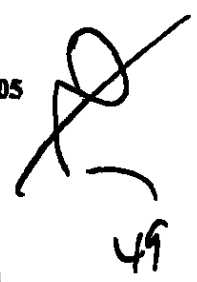
- Also, a mixed system may be used with regular salt and enhanced salt so that 60.0% of the enhanced salt (25% in cyclomethicone) + 8.00% of an aluminum
15 zirconium trichlorohydrate salt may be used.

Example #11F: Wax Based Antiperspirant Cream

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

- 20 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
25 6.50% hydrogenated castor oil
5.00% alkyl silicone wax (stearyltrimethyl siloxane)
0.50% fragrance

- Also, a mixed system may be used with regular salt and enhanced salt so that 60.0% of the enhanced salt (25% in cyclomethicone) + 8.00% of an aluminum
30 zirconium trichlorohydrate salt may be used.

**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
- 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

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
- 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
- 60.0% of the enhanced salt (25% in cyclomethicone) + 10.00% of an aluminum zirconium trichlorohydrate salt may be used.

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
- 46% cyclomethicone (D5)
- 10.0% isocetyl alcohol
- 1% fragrance
- 5.0% quaternium-18 hectorite
- 13% starch (DRY FLO corn starch from National Starch, Findenre, NJ)

50

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)
 - 5.0% dimethicone (200 centistokes)
 - 3.0% quaternium-18 hectorite
 - 1% fragrance

Example #17F: Aerosol Antiperspirant

- 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
 - 1% fragrance
 - 65% propellant

Example #18F: Clear/Translucent Stick

- A clear/translucent stick may be made by combining the following ingredients with mixing until homogeneous:
- 60% of an enhanced salt (25% salt in D5 cyclomethicone) as made by any of the "S" Examples described above
 - 10% polyamide gellant of Formula IIIA where DP=15
 - 24% PPG-3-myristyl ether
 - 5% phenyl trimethicone (DC 556 from Dow Corning)
 - 1% fragrance.



WE CLAIM

1. A method for forming micronized antiperspirant salts comprising aluminum or aluminum and zirconium, wherein the refractive index for the micronized antiperspirant salts is in the range of 1.42 - 1.49 for aluminum salts and 1.46 - 1.52 for Al-Zr salts, and wherein the method comprises the steps of:
- (1) forming an aqueous salt solution of a parent salt and solvent wherein the parent salt is selected from the group consisting of aluminum salts and aluminum zirconium salts and the glycol content of the salt solution is less than 5 weight %;
 - (2) pouring the salt solution onto a bounded flat surface;
 - (3) evaporating the solvent from the salt solution so as to form a glass;
 - (4) breaking up the glass using one or more steps to form particles having an average size in the range of 0.5-2.00 μm^2 ;
 - (5) mixing the particles from step (4) with a non-aqueous liquid vehicle in which the salt is not appreciably soluble and subjecting the mixture to a homogenizing process to form a suspension with particles having an average size of less than or equal to 200 microns; and
 - (6) grinding the mixture from step (5) at a temperature in the range of 20-70 degrees C without added water or external heating being required so that the particles in the suspension have an average particle size of less than or equal to 20 microns.
2. The method as claimed in Claim 1 wherein external heat is applied to form the salt solution.
3. The method as Claimed in Claim 1 wherein a promoter is added to the salt solution to accelerate glass formation.



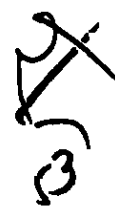
4. The method as claimed in Claim 1 wherein the parent salt is selected from the group consisting of aluminum chlorides, zirconyl hydroxychlorides, zirconyl oxychlorides, basic aluminum chlorides, basic aluminum chlorides combined with zirconyl oxychlorides and hydroxychlorides, and organic complexes of each of basic
5 aluminum chlorides with or without zirconyl oxychlorides and hydroxychlorides and mixtures of any of the foregoing.

5. The method as claimed in Claim 4 wherein the parent salt is selected from the group consisting of aluminum chlorohydrate, aluminum chloride, aluminum
10 sesquichlorohydrate, aluminum chlorohydrate-propylene glycol complex, zirconyl hydroxychloride, aluminum-zirconium glycine complex, aluminum dichlorohydrate, aluminum chlorohydrate in propylene glycol, aluminum chlorohydrate in polyethylene glycol, aluminum dichlorohydrate in propylene glycol, aluminum dichlorohydrate in
15 polyethylene glycol, 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, provided that the amount of glycol in the salt solution is maintained at
less than 5 weight %.

20

6. The method as claimed in Claim 4 wherein the parent salt is selected from the group consisting of aluminum chlorohydrate, aluminum dichlorohydrate, aluminum
sesquichlorohydrate, aluminum zirconium trichlorohydrate, aluminum zirconium
tetrachlorohydrate, aluminum zirconium pentachlorohydrate, aluminum zirconium
25 octachlorohydrate, aluminum zirconium trichlorohydrate gly, aluminum zirconium
tetrachlorohydrate gly, aluminum zirconium pentachlorohydrate gly, and mixtures of any of the foregoing, provided that the amount of glycol in the salt solution is maintained at
less than 5 weight %.

30



7. The method as claimed in Claim 4 wherein the parent salt is selected from the group consisting of aluminum chlorohydrate, aluminum chloride, aluminum sesquichlorohydrate, zirconyl hydroxychloride, aluminum-zirconium glycine complex, aluminum chlorohydrate in propylene glycol, aluminum chlorohydrate in polyethylene glycol, aluminum dichlorohydrate in propylene glycol, aluminum dichlorohydrate in polyethylene glycol, and mixtures of any of the foregoing, provided that the amount of glycol in the salt solution is maintained at less than 5 weight %.
8. The method as claimed in Claim 4 wherein the parent salt is selected from the group consisting of aluminum zirconium trichlorohydrate and aluminum zirconium tetrachlorohydrate either with or without glycine.
9. The method as claimed in Claim 4 wherein the parent salt is selected from the group consisting of enhanced efficacy aluminum salts and enhanced efficacy aluminum/ zirconium salt-glycine materials, having enhanced efficacy due to improved molecular distribution of Al and/or Zr species.
10. The method as claimed in Claim 4 wherein the parent salt is selected from the group consisting of aluminum chlorohydrate, aluminum zirconium tetrachlorohydrate, aluminum zirconium trichlorohydrate, aluminum zirconium octachlorohydrate, and aluminum zirconium pentachlorohydrate.
11. The method as claimed in Claim 1 wherein the solvent is water.
12. The method as claimed in Claim 1 wherein the solvent comprises less than 5% by weight based on the weight of the solution of ethanol, propanol, isopropanol, glycols, polyglycols, dimethylisosorbide, sorbitol, glycerine, or mixtures of any combination of the foregoing.

13. The method as claimed in Claim 1 wherein the promoter is selected from the group consisting of borax, sodium phosphates, sodium tetraborate, C2-C3 monocarboxylic acids (and sodium and ammonium salts thereof), C2-C5 dicarboxylic acids (and sodium and ammonium salts thereof), citric acid and aspartic acid, C2-C10 carboxylates, and sodium tetraborate and is used in an amount of 4-10 weight % based on the total weight of the solution of antiperspirant salt.

14. The method as claimed in Claim 13 wherein the promoter is selected from the group consisting of acetic acid, propionic acid, lactic acid, adipic acid, glutaric acid, maleic acid, diglycolic acid, oxalic acid, succinic acid, malonic acid, citric acid, aspartic acid, sodium acetate, ammonium acetate, ammonium formate, sodium propionate, sodium lactate, sodium succinate, sodium fumarate, sodium maleate, and ammonium citrate.

15. The method as claimed in Claim 13 wherein the promoter is used in a solution having a concentration of salt in the range of 50-60%.

16. The method as claimed in Claim 1 wherein the non-aqueous liquid vehicle is selected from the group consisting of:

- (a) cosmetic esters;
- (b) glycols;
- (c) volatile silicones;
- (d) non-volatile silicones;
- (e) hydrocarbons;
- (f) alcohols having more than three carbons; and
- (g) mixtures of the foregoing.

17. The method as claimed in Claim 16 wherein the non-aqueous liquid vehicle is selected from the group consisting of:

- (a) cosmetic esters selected from the group consisting of C6-C22 straight or branched chained ethoxylates, propoxylates, benzoates, and adipates;
- (b) glycols and polyols selected from the group consisting of propylene glycol and dipropylene glycol;



(c) volatile silicones selected from the group consisting of D4, D5, D6 cyclomethicones and mixtures of any of the foregoing;

(d) non-volatile silicones selected from polydimethicones having a viscosity of up to 350 centistokes;

5 (e) mineral oils;

(f) alcohols having more than three carbons; and

(g) mixtures of any of the foregoing.

10 18. The method as claimed in Claim 16 wherein the non-aqueous liquid vehicle is selected from the group consisting of one or more of D4, D5, or D6 cyclomethicones, that may optionally contain a minor amount of less than 5 weight % of one or more of water, mineral oils, glycols and polyols, and low viscosity fatty esters having 8-18 carbons, provided that the active is in a suspension with no more than 5 weight % of the salt dissolved therein.

15

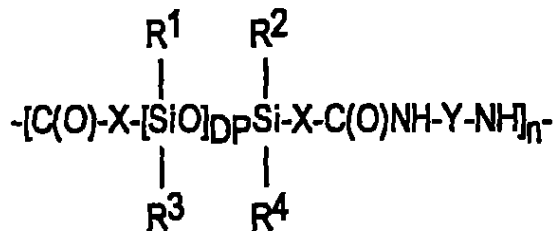
19. An antiperspirant and/or deodorant composition comprising an effective amount of a micronized antiperspirant salt made according to the method of Claim 1, provided the composition is:

(a) anhydrous with $\leq 5\%$ water;

20 (b) does not contain methanol, ethanol or isopropanol in an amount greater than 5%; and

(c) formulated so that the total amount of glycol component does not exceed 50% by weight of the amount of micronized antiperspirant salt.

25 20. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 19 further comprising a gelling agent selected from the group consisting of C10-40 linear alcohols; paraffins having a melting point in the range of 54-90 degrees C; dibutyl lauryl glutamide; 12-hydroxy stearic acid; Japan wax; dibenzylidene sorbitol; polyethylenes having a molecular weight in the range of 200-5,000, with a melting temperature in the range of 50-150 degrees C and a polydispersity in the range of 1-10;
30 and polyamides which are multiples of a unit represented by Formula A:



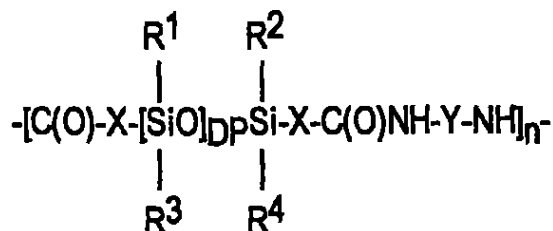
Formula A

where:

- (1) DP is selected from the group consisting of 1-700,
- 5 (2) n is a number selected from the group consisting of 1-500,
- (3) X is a linear or branched chain alkylene having 1-30 carbons,
- (4) Y is selected from the group consisting of linear or branched chain alkylenes having 1-40 carbons, wherein
 - (a) the alkylene group may optionally and additionally contain in the alkylene
 10 portion at least one of (i) 1-3 amide linkages; (ii) C5 or C6 cycloalkane; and (iii) phenylene optionally substituted by 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; and
 - (b) the alkylene group itself may optionally be substituted by at least one
 15 member selected from the group consisting of (i) hydroxy; (ii) C3-C8 cycloalkane; (iii) 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; phenyl optionally substituted by 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; (iv) C1 - C3 alkyl hydroxy; and (v) C1 - C6 alkyl amine; or
 20 Y = Z where Z = T(R²⁰)(R²¹)(R²²) where each of R²⁰, R²¹ and R²² are independently selected from the group consisting of linear and branched C1-C10 alkylenes; and T is selected from the group consisting of CR, where R is selected from hydrogen, the group consisting of the group defined for R¹ - R⁴, and a trivalent atom selected from N, P and Al;
- (5) each of R¹ - R⁴ is independently selected from the group consisting of methyl, ethyl, propyl, isopropyl, a siloxane chain, and phenyl, wherein the phenyl may
 25 optionally be substituted by 1-3 members from the group consisting of methyl and ethyl;
- (6) the values for X, Y, DP, and R¹ - R⁴ may be the same or different for each unit of the polyamide.



21. An antiperspirant and/or deodorant composition as claimed in Claim 20 wherein the polyamide is a multiple of a unit represented by Formula IIIA:



5

Formula IIIA

where:

- (1) DP is a number in the range of 5-30;
 (2) n is a number selected from the group consisting of 1-500;
 (3) X is a linear or branched chain alkylene having 1-30 carbons;
 10 (4) Y is selected from the group consisting of linear and branched chain alkylenes having 1-40 carbons, wherein

(a) the alkylene group may optionally and additionally contain in the alkylene portion at least one of the members of a group consisting of (i) 1-3 amide linkages; (ii) C5 or C6 cycloalkane (as a cycloalkylene linkage); and (iii) phenylene optionally substituted by 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; and

(b) the alkylene group itself may optionally be substituted by at least one member selected from the group consisting of (i) hydroxy; (ii) C3-C8 cycloalkane; (iii) 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; phenyl optionally substituted by 1-3 members selected independently from the group consisting of C1-C3 alkyls; (iv) C1 - C3 alkyl hydroxy; and (v) C1 - C6 alkyl amine; or

Y = Z² where
 Z² = R²⁰-T-R²¹-
 |
 R²²

25

wherein each of R²⁰, R²¹ are independently selected from the group consisting of linear and branched C1-C10 alkylenes; R²² is selected from the group consisting of linear and branched C1-C10 alkanes; and T is selected from the group consisting of (1) a trivalent atom selected from N, P and Al; and (2) -CR, where R is selected from the group

30

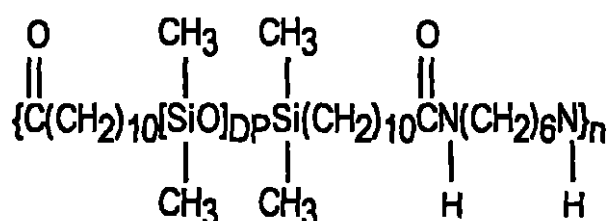
consisting of hydrogen, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, a siloxane chain, and phenyl, wherein the phenyl may optionally be substituted by 1-3 members from the group consisting of methyl and ethyl, especially methyl and ethyl and most especially methyl; and

- 5 (5) each of $R^1 - R^4$ is independently selected from the group consisting of methyl, ethyl, propyl, isopropyl, a siloxane chain, and phenyl, wherein the phenyl may optionally be substituted by 1-3 members from the group consisting of methyl and ethyl.

- 10 22. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 21 comprising a polyamide of Formula IIIA wherein the DP is in the range of 12-18 and each of $R^1 - R^4$ is methyl, and wherein the composition is formulated to be clear.

- 15 23. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 22 wherein the composition comprises at least 8 weight % of a polyamide of Formula IIIA where the DP is 15.

24. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 21 wherein for the polyamides of Formula IIIA, $R^1 - R^4$ are each methyl and the polyamide of Formula IIIA is selected from the group consisting of:
- 20 a) polyamides of Formula IIIA where the DP is in the range of 5-30;
- b) polyamides of Formula IIIB:



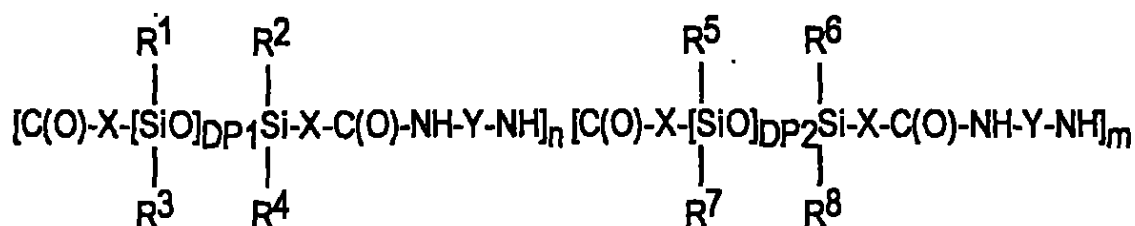
Formula IIIB

25

where DP is from 5-30 and n has the same value as in Formula IIIA;

- c) polyamides of Formula IIIB wherein the DP is from 5-20;
- d) polyamides of Formula IIIB wherein the DP is from 12-18;
- e) polyamides of Formula IIIB wherein the DP is 15;

- f) polyamides of Formula IIIA where the values of X, Y, DP and R¹ - R⁴ remain the same in each unit of the polymer;
- g) polyamides of Formula IIIB where the value of DP and n remain the same for each unit of the polymer;
- 5 h) Polyamides of Formula IIIA containing multiple siloxane block lengths as shown in Formula IIIC:



Formula IIIC

10

where X, Y, n, and R¹ - R⁴ have the meanings described above for Formula IIIA; m is selected from the same groups as defined for n, and n and m denote the total number of units enclosed within the brackets, with the individual units arranged with regular, alternating, block or random sequencing; R⁵ - R⁸ is selected from the same group as defined for R¹ - R⁴; DP1 and DP2 may be the same or different and are each

15 independently selected from the same group as defined for DP; and the units denominated by n and m may be structured to form either block (regularly sequenced) or random copolymers.

i) polyamides of Formula A containing siloxane block lengths of Formula IIIC wherein

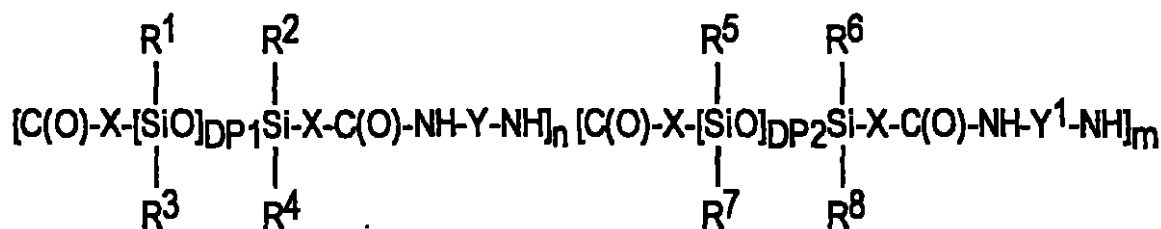
20 all of the R groups are selected to be methyl.

j) polyamides of Formula IIIA containing siloxane block lengths of Formula IIIC wherein DP1 = DP2.

k) polyamides of Formula IIIA containing siloxane block lengths of Formula IIIC wherein all of the R groups are selected to be methyl and DP1 = DP2.

60
✓

1) Polyamides synthesized from multiple diamines as shown in Formula IIID:



5

Formula IIID

where X, Y, m, n, and $R^1 - R^8$, DP1, DP2 have the same meanings as described above for Formula IIIA and Formula IIIC; Y^1 is independently selected from the same group as defined for Y; and the units denominated by n and m may be structured to form

10 either block (regularly sequenced) or random copolymers.

m) polyamides of Formula IIID where $DP1 = DP2$.

n) polyamides of Formula IIID where all of the R groups are selected to be methyl.

Polyamides of Formula IIID where all of the R groups are selected to be methyl and $DP1 = DP2$.

15

25. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 21 which is a clear stick comprising:

(a) 0.5-50% of a micronized antiperspirant salt made according to Claim 1;

(b) 20-80% cyclomethicone;

20 (c) 0-50% emollients; and

(d) 10-15% of a polyamide of Formula IIIA with a $DP = 15$.

25

61
X

26. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 21 which is a translucent or opaque stick comprising:
- (a) 0.5-50% of a micronized antiperspirant salt made according to Claim 1;
 - (b) 20-80% cyclomethicone;
 - 5 (c) 0-50% emollients;
 - (d) 4-10% of 10-15% of a gellant selected from the group consisting of a polyamide of Formula IIIA or an elastomer, or a mixture thereof; and
 - (e) 0-3% fragrance.
- 10 27. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 21 which is a clear soft solid comprising:
- (a) 0.5-50% of a micronized antiperspirant salt made according to Claim 1;
 - (b) 20-80% cyclomethicone;
 - (c) 0-50% emollients;
 - 15 (d) 4-10% of 10-15% of a gellant selected from the group consisting of a polyamide of Formula IIIA or an elastomer, or a mixture thereof; and
 - (e) 0-3% fragrance.
- 20 28. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 21 which is a translucent or opaque soft solid comprising:
- (a) 0.5-50% of a micronized antiperspirant salt made according to Claim 1;
 - (b) 20-80% cyclomethicone;
 - (c) 0-50% emollients;
 - (d) 4-10% of 10-15% of a gellant selected from the group consisting of C10-40 linear
 - 25 alcohols; paraffins having a melting point in the range of 54-90 degrees C; dibutyl lauryl glutamide; 12-hydroxy stearic acid; Japan wax; dibenzylidene sorbitol; polyethylenes having a molecular weight in the range of 200-5,000, with a melting temperature in the range of 50-150 degrees C and a polydispersity in the range of 1-10 or a mixture thereof; and
 - 30 (e) 0-3% fragrance.

7
X
62

29. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 19 which is a clear, translucent or opaque roll-on comprising:
- (a) 20-90% cyclomethicone;
 - (b) 0-20% dimethicone having a viscosity $\leq$ 350 centistokes;
 - 5 (c) 0.5-50% a micronized antiperspirant active salt according to Claim 1; and
 - (d) 0-3% fragrance.
30. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 19 which is an aerosol comprising:
- 10 (a) 5-30% cyclomethicone;
 - (b) 50-80% propellant;
 - (c) 0-20% dimethicone having a viscosity $\leq$ 350 centistokes;
 - (d) 0.5-50% a micronized antiperspirant active salt according to Claim 1;
 - (e) 0-3% fragrance; and
 - 15 (f) 0-10% quaternium-15 hectorite.
31. An antiperspirant and/or deodorant composition according to Claim 19 which is a pump spray comprising:
- (a) 5-30% cyclomethicone;
 - 20 (b) 0-20% dimethicone having a viscosity $\leq$ 350 centistokes;
 - (c) 0.5-50% a micronized antiperspirant active salt according to Claim 1;
 - (d) 0-3% fragrance; and
 - (e) 0-10% quaternium-15 hectorite.
- 25 32. A method for forming micronized antiperspirant salts comprising tin or titanium salts used alone or in combination with aluminum compounds wherein the refractive index for the micronized antiperspirant salts is in the range of 1.42-1.55, and wherein the method comprises the steps of:
- (1) forming an aqueous salt solution of a parent salt and solvent wherein the glycol
 - 30 content of the salt solution is less than 5 weight %;
 - (2) pouring the salt solution onto a bounded flat surface;
 - (3) evaporating the solvent from the salt solution so as to form a glass;

63
X

(4) breaking up the glass using one or more steps to form particles having an average size in the range of 0.5-2.00 μm^2 ;

5 (5) mixing the particles from step (4) with a non-aqueous liquid vehicle in which the salt is not appreciably soluble and subjecting the mixture to an intermediate grinding process to form a suspension with particles having an average size of less than 200 microns; and

(6) grinding the mixture from step (5) at a temperature in the range of 20-70 degrees C without added water or external heating being required so that the particles in the suspension have an average particle size of less than or equal to 20 microns.

10

33. The method as claimed in Claim 32 wherein external heat is applied to form the salt solution.

15 34. The method as Claimed in Claim 32 wherein a promoter is added to the salt solution to accelerate glass formation.

20

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

7
64

To:

MIANO, Rosemary M.
COLGATE-PAIMOLIVE 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) 03/12/2002	
Applicant's or agent's file reference IR 6494-00	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US 02/ 12005	International filing date (day/month/year) 12/04/2002
Priority date (day/month/year) 20/04/2001	
Applicant COLGATE-PAIMOLIVE 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.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the IPEA/



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

Authorized officer

LODOLO F
Tel. (+49-89) 2399 2828



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

(Rationalised Report according to the Notice of the President of the EPO published in the OJ11/2001)

Applicant's or agent's file reference IR 6494-00	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/US 02/ 12005	International filing date (day/month/year). 12/04/2002	Priority date (day/month/year). 20/04/2001
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K7/38		
Applicant COLGATE-PALMOLIVE COMPANY		

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 19/11/2002	Date of completion of this report 26/11/2002
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 BYWATER M R Tel. (+49-89) 2399 2828

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet) P20476 (October 2002)



**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/US 02/12005

I. Basis of the report

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

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/12005

67

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/38 A61K7/32

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

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)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 01 97768 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 27 December 2001 (2001-12-27) cited in the application the whole document	1
A	US 5 997 850 A (MATTAI JAIRAJH ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) cited in the application the whole document	1
A	EP 0 653 203 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 17 May 1995 (1995-05-17) cited in the application the whole document	1
-/-		

☒ 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* 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 combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2002

Date of mailing of the international search report

08/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5816 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo NL
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Donovan-Beermann, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/US 02/12005

68

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 359 456 A (GOSLING KEITH ET AL) 16 November 1982 (1982-11-16) cited in the application the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 02/12005

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0197768	A	27-12-2001	AU WO 6991901 A 0197768 A2	02-01-2002 27-12-2001
US 5997850	A	07-12-1999	AU 745523 B2 AU 1363899 A BG 104477 A BR 9813320 A CA 2307667 A1 CN 1283101 T EP 1027031 A2 HU 0004157 A2 JP 2001520980 T NO 20002232 A PL 340769 A1 WO 9921528 A2 US 6066314 A	21-03-2002 17-05-1999 29-12-2000 22-08-2000 06-05-1999 07-02-2001 16-08-2000 28-04-2001 06-11-2001 27-06-2000 26-02-2001 06-05-1999 23-05-2000
EP 0653203	A	17-05-1995	AU 690558 B2 AU 6898394 A CA 2129505 A1 EP 0653203 A1 JP 7101919 A ZA 9405542 A	30-04-1998 23-02-1995 11-02-1995 17-05-1995 18-04-1995 26-05-1995
US 4359456	A	16-11-1982	GB 1568831 A AT 372278 B AT 10977 A AU 514801 B2 AU 2120577 A CA 1115930 A1 CH 638097 A5 IT 1116608 B NZ 183032 A PH 15188 A PH 14185 A AR 219611 A1 AT 1636 T AU 524976 B2 AU 4832179 A BR 7903951 A CA 1118357 A1 DE 2925087 A1 DE 2963843 D1 DK 263279 A ,B, EP 0006739 A1 ES 481841 A1 FI 791997 A ,B, FR 2429016 A1 GB 2027419 A ,B IE 48159 B1 IN 151014 A1 JP 1451100 C JP 55002699 A JP 62054767 B NL 7904859 A NO 792103 A ,B, NZ 190824 A PH 15845 A	04-06-1980 26-09-1983 15-02-1983 26-02-1981 20-07-1978 12-01-1982 15-09-1983 10-02-1986 06-07-1984 10-09-1982 26-03-1981 29-08-1980 15-10-1982 14-10-1982 03-01-1980 04-03-1980 16-02-1982 10-01-1980 18-11-1982 24-12-1979 09-01-1980 16-06-1980 24-12-1979 18-01-1980 20-02-1980 17-10-1984 12-02-1983 25-07-1988 10-01-1980 17-11-1987 28-12-1979 28-12-1979 27-04-1984 08-04-1983

69

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No. PCT/US 02/12005

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4359456	A	ZA 7903122 A	25-02-1981

71

19680.pri

PRINCIPIOS ACTIVOS ANTITRANSPIRANTES DE FORMA CRISTALINA Y PRODUCTOS QUE SE PREPARAN CON ELLOS

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la formación de sales con propiedades antitranspirantes mejoradas que contienen (1) aluminio o (2) especies poliméricas de aluminio y circonio, las sales de las mismas y composiciones cosméticas formuladas con tales sales. En particular, el uso de un paso de formación de cristal para el principio activo antitranspirante es útil para formar principios activos con bajos índices de refracción. Esto da como resultado (1) una formulación final más clara, especialmente con un agente gelificante seleccionado de poliamida; y (2) una capacidad para obtener productos en suspensión que tienen el aspecto de un gel claro sin la humedad asociada frecuentemente a los geles tradicionales.

Antecedentes de la invención

En un caso anterior y aún pendiente asignado al mismo beneficiario de esta solicitud, número de serie de los Estados Unidos de Norteamérica 9/597.322 inscripto el 19 de junio de 2000, se reveló que ciertas técnicas de molienda, que dieron como resultado principios activos antitranspirantes en cierto rango de tamaño de partícula de micrones, mostraron mayor eficacia en los ensayos tradicionales de monitoreo. Actualmente se halló que si una sal antitranspirante se disuelve primero en agua, se convierte en cristal por medio de la evaporación del agua y luego se somete a un proceso de molienda tal como se describió en ese caso anterior, se puede obtener una

72 

sal mejorada con una nueva propiedad sorprendente de menor índice de refracción.

Por medio de los antecedentes generales, se sabe que las sales antitranspirantes como clorohidrex de aluminio (también llamadas sales poliméricas de clorohidrex de aluminio y abreviadas en la presente como "ACH") y sales de glicina de aluminio / circonio (abreviadas en la presente como "ZAG", "complejos de ZAG" o "AZG") contienen una variedad de especies poliméricas y oligoméricas con pesos moleculares (PM) que oscilan entre 100 y 500.000. Se demostró clínicamente que, en general, cuanto más pequeñas sean las especies, tanto mayor será la eficacia para reducir la transpiración.

En un intento por incrementar la calidad y la cantidad de menores especies de aluminio y / o circonio, se centraron varios esfuerzos en (1) cómo seleccionar los componentes de ACH 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 menores tipos de estos componentes. Estos intentos incluyeron el desarrollo de técnicas analíticas. La cromatografía por exclusión del tamaño ("SEC") o la cromatografía de permeación del gel ("GPC") son métodos frecuentemente usados para obtener información acerca de la distribución polimérica en soluciones de sales antitranspirantes. Con columnas de cromatografía apropiadas, pueden detectarse al menos cinco grupos distintivos de especies poliméricas en una ZAG, presentándose en un cromatograma como picos 1, 2, 3, 4 y un pico conocido como "5". El pico 1 es la gran especie de Zr (mayor al tamaño de

13

poro de los materiales de la columna, en particular, mayor a 120 - 125 Angstroms). El pico 2 es la gran especie de aluminio (en particular, mayor a 120 - 125 Angstroms). El pico 3 es la especie media. El pico 4 es la menor especie de aluminio (oligómeros de aluminio), y se relacionó particularmente con la eficacia mejorada para ambas sales, la ACH y la ZAG. El pico 5 (a veces, mencionado como pico 5 - 6) es la especie de aluminio más pequeña. El tiempo de retención ("Kd") para cada uno de estos picos varía según las condiciones experimentales. Se hallaron varios enfoques analíticos para caracterizar los picos de ACH y varios tipos de principios activos de ZAG en "Antiperspirant Actives - Enhanced Efficacy Aluminum - Zirconium - Glycine (AZG) Salts" del Dr. Allan H. Rosenberg (Cosmetics and Toiletries Worldwide, Fondots, D.C. ed., Hartfordshire, UK: Aston Publishing Group, 1993, páginas 252, 254 - 256). Usando la GPC, Rosenberg describe cuatro picos identificados como Al Kd 0,0; 0,24; 0,40; y 0,60. La ACH activada es identificada como un material que tiene un contenido enriquecido de Al Kd 0,4. También se sugirió la AZG secada por pulverización dentro de un tiempo preestablecido para fijar las distribuciones deseadas de los 4 picos en un polvo en la misma referencia de Rosenberg, A., "New Antiperspirant Salt Technology" (Cosmetics and Toiletries Worldwide, Fondots, D.C. ed., Hartfordshire, UK: Aston Publishing Group, 1993, páginas 214 - 218).

Se han desarrollado otras técnicas como ser la cromatografía por exclusión del tamaño ("SEC") a veces denominada cromatografía por permeación de gel ("GPC") (según del tipo de columna utilizada) que puede emplear columnas de SEC en sistemas de HPLC. También se

desarrolló un sistema combinado que combina el plasma acoplado inductivamente ("ICP") con SEC para un sistema SEC - ICP. Estas técnicas pueden emplearse para investigar si las especies de circonio y aluminio se coeluyen en tiempos de retención similares o se eluyen por separado desde la columna en diferentes tiempos de retención. En un método particular, se enlazan los equipos de SEC e ICP para caracterizar y monitorear el contenido de circonio y aluminio y las especies en una solución acuosa de circonio y aluminio, especialmente soluciones de ZAG. Esto es útil para investigar si las especies de circonio y aluminio se coeluyen en tiempos de retención similares o se eluyen por separado desde la columna en diferentes tiempos de retención.

Los intentos para activar las sales antitranspirantes con eficacia mejorada incluyeron el desarrollo de procesos para obtener mejores tipos de ACH como calentando soluciones de ACH con o sin presión elevada a fin de despolimerizar mayores especies de aluminio en las especies del pico 4. Pueden hallarse ejemplos en la patente de los Estados Unidos de Norteamérica N° 4.359.456 de Gosling et al. Dado que las soluciones de ACH pueden emplearse como materiales de partida para sales de glicina de aluminio - circonio (ZAG o AZG), también se usó el calentamiento de las soluciones de ACH para enriquecer los oligómeros del pico 4 antes del secado por pulverización.

La Patente de los Estados Unidos de Norteamérica N° 4.775.528 de Callaghan et al. describe la formación de una composición antitranspirante sólida que tiene una relación atómica Al : Zr de 6 : 1 a 1 : 1; el perfil de GPC del antitranspirante en solución dio como resultado una relación de al

75

menos 2 : 1 para el pico 4 / pico 3. Esta referencia especifica que el clorhidrato de circonilo se mezcló con la solución de clorhidróxido de aluminio antes de completar el paso de secado.

La Patente de los Estados Unidos de Norteamérica N° 4.871.525 de Giovanniello et al. también presenta un método para activar la ZAG por enriquecimiento térmico del contenido de Al Kd 0,4 en soluciones acuosas.

El proceso de dilución / calentamiento que se usa normalmente para activar las especies de aluminio incluye el calentamiento de una solución acuosa de la sal antitranspirante y luego el secado por pulverización del material en una forma pulverulenta. Además de las utilidades de la actividad, los índices de refracción de estas sales están dentro de un rango de 1,49 - 1,52 para las sales de aluminio y en el rango de 1,55 - 1,57 para las sales de aluminio - circonio que torna dificultosa la obtención de productos claros con una buena sensación sobre la piel y con costos razonables.

Otras referencias incluyen la solicitud de patente 0 499 456 A2 asignada a la Bristol-Myers Squibb Company que describen un complejo de ZAG y un proceso para preparar el complejo, que comprende la mezcla de hidroxiclورو de circonio, una especie seleccionada de aluminio - cloro y un aminoácido en solución acuosa y, opcionalmente, el secado de la solución acuosa para obtener una sal de ZAG seca.

La solicitud de patente europea EP 0 653 203 A1 de Rosenberg et al. describe un proceso para preparar sal de ZAG con alta actividad antitranspirante. De acuerdo con esta referencia, se agrega glicina a los materiales de partida de Zr a temperatura ambiente, y la mezcla de

26 ~~27~~

Zr/glicina se mezcla con el material de partida de clorhidrato de aluminio inmediatamente antes de secar por pulverización en una operación continua o semicontinua.

La patente de los Estados Unidos de Norteamérica N° 4.871.525 de Giovanniello et al. describe un polvo sólido de un complejo de glicinato de hidroxilhaluro de aluminio / circonio que tiene una actividad antitranspirante mejorada, donde la glicina se usa para prevenir la formación de gel. La relación de Zr respecto de la glicina es inferior a 1:1.

En general, se halló que estas especies poliméricas de tamaño grande o medio (especies de pico 2 y pico 3) en las sales antitranspirantes pueden convertirse en más pequeñas (pico 4) eluyendo una solución acuosa de la sal hasta una concentración de aproximadamente el 2 - 20 % (p/p), y calentando la solución diluida a una temperatura de aproximadamente 90° C durante un tiempo (usualmente no se mencionan el pico 5 ó el pico 5 - 6 porque los factores de equilibrio químico en soluciones acuosas limitaron la capacidad de aumentar este pico). Sin embargo, no se dispuso de un método de activación térmica para convertir grandes especies de circonio en pequeñas. Sólo fue posible prevenir que las pequeñas especies de circonio se polimerizaran, formándose complejos con aminoácidos o con sales de ellos.

Respecto de preparar sales antitranspirantes de menor tamaño de partícula, se hace referencia a la Patente de los Estados Unidos de Norteamérica N° 5.098.698 de Kawam et al. y la Patente de los Estados Unidos de Norteamérica N° 4.987.243 de Kawam et al. Ambas describen un proceso para preparar un aducto antitranspirante de submicrones donde

27 

la primera etapa consiste en disolver una mezcla de una sal con contenido de aluminio y un estabilizante esteárico en un solvente. La Patente de los Estados Unidos de Norteamérica N° 5.864.923 de Rouanet et al. y la Patente de los Estados Unidos de Norteamérica N° 5.725.836 muestran el uso de fluidos supercríticos para formar aerogeles.

Incluso si se usa la modificación de los procesos de secado convencionales, el secado por pulverización de una solución de sal antitranspirante inmediata para eliminar el agua daría como resultado un polvo anhidro con la misma distribución polimérica de las especies de aluminio y circonio en la solución. El polvo más fino de que se dispone comercialmente tiene una distribución del tamaño de partícula de 2 a 10 micrones con un tamaño promedio de aproximadamente 7 micrones preparado con el método de molienda en seco.

Actualmente se halló que un proceso en el que la sal antitranspirante se disuelve primero en un ambiente acuoso y luego se convierte en cristal antes de moler en partículas de tamaño pequeño tal como se describe más abajo para activar la sal de aluminio / circonio, provee un principio activo superior en cuanto a su capacidad para formar productos claros. Como en el proceso previamente descrito para moler la sal antitranspirante, se activa la sal antitranspirante que contiene aluminio o aluminio y circonio convirtiendo tanto el polímero grande de aluminio como el de circonio en pequeños sin usar calentamiento o dilución o la necesidad de adicionar en el último minuto el componente de circonio.

Resumen de la invención

La presente invención comprende un método para formar sales

28

antitranspirantes micronizadas que tienen un índice de refracción dentro del rango de 1,42 - 1,49 (por ejemplo, 1,46) para sales de aluminio y 1,46 - 1,52 (por ejemplo, 1,49) para sales de Al - Zr, y que comprende los pasos de:

- (1) formar una solución salina acuosa (preferentemente, agua) de una sal principal seleccionada, ya sea comprando la solución salina o preparando una solución con sal en forma de polvo, donde la sal en sí se selecciona del grupo que consiste en sales de aluminio y sales de aluminio - circonio y el contenido de glicol de la solución salina es inferior al 5 % en peso;
- (2) verter la solución salina en una superficie plana;
- (3) evaporar el solvente de la solución salina de modo de formar un cristal;
- (4) romper el cristal usando uno o más pasos de formación de partículas que tengan un tamaño promedio apropiado para moler (por ejemplo, dentro del rango de 0,5 - 2,00 cm²);
- (5) mezclar las partículas del paso (4) con un vehículo líquido no acuoso (por ejemplo, un vehículo no acuoso e hidrofóbico), en el cual la sal está suspendida pero no es apreciablemente soluble (inferior al 1,0 % de solubilidad) y someter la mezcla a una etapa de molienda intermedia (por ejemplo, un proceso de homogeneización) para formar una suspensión con partículas que tienen un tamaño promedio dentro del rango de 200 - 1000 micrones o menos (y, en particular, un tamaño inferior o igual a 200 micrones); y
- (6) moler la mezcla del paso (5) a una temperatura dentro del rango de los 20 - 70 grados C (en particular, 40 - 70 grados C y, más

29

particularmente, 50 - 70 grados C) sin agregar agua o requerir calentamiento externo usando un equipo apropiado adicional, de modo que las partículas en la suspensión tengan un tamaño promedio inferior o igual a 20 micrones (particularmente, inferior o igual a 5 - 10 micrones y, aún de mayor preferencia, inferior o igual a 1,5 micrones).

Debe subrayarse que, en general, los pasos de molienda forman sales con perfiles comparables de aluminio / circonio tal como se describió en los números seriales de la patente de los Estados Unidos de Norteamérica 9/597.322 que se enumeraron anteriormente. Sin embargo, la diferencia importante radica en la reducción en los índices de refracción que se logra usando el paso de formación de cristal. Como en el caso anterior, las sales principales de pobre rendimiento experimentarán mayores aumentos en las especies de aluminio más pequeñas y mayores reducciones en las especies de circonio más grandes.

Se subrayó previamente que el proceso de molienda en sí en el caso anterior forma una sal con el perfil de una sustancia antitranspirante mejorada. Además de la diferencia en los índices de refracción, deben remarcarse sin embargo numerosas distinciones importantes en la formulación de las composiciones antitranspirantes y / o desodorantes de esta invención:

(1) los productos antitranspirantes y / o desodorantes finales preparados en esta invención serán anhidros y no contendrán más del 5 % en peso agua (preferentemente, menos del 1 %) en el vehículo, dado que el uso de cualquier agua agregada en la formulación reducirá la capacidad de formar productos claros; y

80
Z

(2) los productos antitranspirantes y / o desodorantes finales en esta invención tendrán un nivel de glicol inferior al 5 % (incluyendo glicoles de cualquier fuente en la formación) dado que los glicoles aparecen para interferir con la formación del cristal.

En general, los antitranspirantes y / o desodorantes translúcidos a claros comprendidos en esta invención se prepararán con las partículas trituradas del cristal descrito con anterioridad suspendido en una base no acuosa. El producto final se preparará en forma de barras, sólidos suaves, geles, cremas, a bolilla, aerosoles o atomizadores.

Descripción detallada de la invención

La presente invención comprende la formación de cristales con soluciones de sales antitranspirantes, y la molienda del cristal en forma micronizada para activar el cristal y formar sales activas micronizadas que tengan menores índices de refracción. Estas sales micronizadas se agregan a los materiales de base para formar productos antitranspirantes y / o desodorantes en suspensión translúcidos a claros. La actividad de la sal de aluminio o aluminio/circonio se evalúa sobre la base de la distribución de varios picos para las especies de Al y Zr pequeñas y grandes. Se puede obtener un perfil con información de la distribución de los pico usando técnicas de SEC como aquéllas descritas en los números de serie de la patente de los Estados Unidos de Norteamérica 9/597.322. Se describe una sal de aluminio o aluminio / circonio que tiene una composición donde la cantidad de especies de aluminio pequeñas tal como se representa con el pico 4 + pico 5 está aumentada con una cantidad de al menos el 10 % (particularmente con una cantidad del al menos el 20 % y, aún más

31

particularmente, con una cantidad del al menos el 25 %) sobre la sal principal; y, en caso de estar presente el circonio, el área del pico 1 en la sal principal, es decir, antes de la molienda, es de al menos un 10 % mayor (particularmente un 20 % mayor y, más particularmente, un 25 % mayor) que el área del pico 1 luego de la molienda.

La sal principal puede seleccionarse de una variedad de sales activas antitranspirantes de aluminio y aluminio / circonio. Estas sales incluyen todas las que se consideran comúnmente materiales activos antitranspirantes y están cubiertas por FDA Monograph como principios activos antitranspirantes de categoría I y que contienen aluminio o aluminio y circonio. Los ejemplos de sales apropiadas que pueden usarse como materiales de partida incluyen las sales convencionales de aluminio y aluminio / circonio, así como complejos de sales de aluminio / circonio con un aminoácido neutro como glicina, tal como se conoce del estado de la técnica. Véase cada una de las solicitudes de patentes europeas N° 512.770 A1 y PCT caso WO 92/19221, cuyos contenidos están incorporados en la presente por referencia en forma completa, para revelar los material activos antitranspirantes.

Los materiales apropiados incluyen (pero sin estar limitados por ellos) cloruros de aluminio (tipos varios incluyendo, por ejemplo, forma anhidra, forma hidratada, etc.), hidroxicloruros de circonilo, oxicloruros de circonilo, cloruros de aluminio básicos, cloruros de aluminio básicos combinados con oxicloruros de circonilo e hidroxicloruros, y complejos orgánicos de cada uno de los cloruros de aluminio básicos con o sin oxicloruros e hidroxicloruros de circonilo y mezclas de cualquiera de los

anteriores. Éstas incluyen, a modo de ilustración (y sin tener naturaleza taxativa), clorhidrato de aluminio, cloruro de aluminio, sesquiclorhidrato de aluminio, complejo de clorhidrol - propilenglicol de aluminio, hidroxiclорuro de circonilo, complejo de glicina de aluminio - circonio (por ejemplo, triclorohidrex gli de aluminio / circonio, pentaclorohidrex gli de aluminio / circonio, tetraclorohidrex gli de aluminio / circonio y octoclorohidrex gli de aluminio / circonio), diclorhidrato de aluminio, clorohidrex PG de aluminio, clorohidrex PEG de aluminio, diclorohidrex PG de aluminio, diclorohidrex PEG de aluminio, complejo triclorohidrex gli propilenglicol de aluminio / circonio, complejo de triclorohidrex gli dipropilenglicol de aluminio / circonio, complejo de tetraclorohidrex gli propilenglicol de aluminio / circonio, complejo de tetraclorohidrex gli dipropilenglicol de aluminio / circonio, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los materiales con contenido de aluminio pueden mencionarse comúnmente como sales de aluminio activas antitranspirantes. En general, los materiales activos antitranspirantes metálicos anteriores son sales metálicas activas antitranspirantes.

Un grupo particular de estos materiales activos antitranspirantes 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 de aluminio / circonio, tetraclorohidrex gli de aluminio / circonio, y pentaclorohidrex gli de aluminio / circonio.

Otro grupo particular de estas sustancias activas antitranspirantes

incluyen, a modo ilustrativo (y sin naturaleza taxativa), clorhidrato de aluminio, cloruro de aluminio, sesquiclorhidrato de aluminio, hidroxiclорuro de circonilo, complejo de glicina aluminio / circonio (por ejemplo, triclorohidrex gli de aluminio / circonio, pentaclorohidrex gli de aluminio / circonio, tetraclorohidrex gli de aluminio / circonio y octoclorohidrex gli de aluminio / circonio), clorohidrex PG de aluminio, clorohidrex PEG de aluminio, diclorohidrex PG de aluminio, y diclorohidrex PEG de aluminio.

Un tercer grupo particular de estas sustancias activas antitranspirantes incluyen triclorohidrex de aluminio / circonio y tetraclorohidrex de aluminio circonio, ya sea con o sin glicina. Una sustancia activa antitranspirante particular es triclorohidrex gli de aluminio como AZZ - 902 SUF (de Reheis Inc., Berkley Heights, NJ) que tiene el 98 % de partículas con un tamaño inferior a 10 micrones, pero mayor a 3 micrones.

Un cuarto grupo particular de estas sustancias activas antitranspirantes incluyen las sales de aluminio de eficacia mejorada y los materiales de sal de aluminio / circonio - glicina de eficacia mejorada, que tienen una eficacia mejorada debido a una mejor distribución molecular, conocida en el arte y comentada, por ejemplo, en PCT N° WO92/19221, cuyos contenidos están incorporados por referencia en su totalidad en la presente.

Los ejemplos más particulares de estas sales incluyen:

Clorohidrato de aluminio

Polvo de clorohidrol, Reach - 101, Reach 301, Reach - 501, Westchlor 200,

84 

Westchlor DM 200, Summit ACH - 325, Summit ACH7 - 321 y Summit ACH - 331.

Tetraclorohidrex de aluminio zirconio

Reach AZP - 701, Reach AZP - 902, Reach AZP - 908, Reach AZP - 255, Reach AZP - 855, Rezal - 36, Westchlor ZR 358, Summit AZG - 368, Summit AZG - 369, Summit AZG - 370, Summit Q5 - 7155 AAZG y Summit Q5 - 7167 AAZG.

Triclorohidrex de aluminio zirconio

Reach AZZ - 902, Reach AZZ - 855, Reach AZZ - 908, Rezal - 33, Westchlor ZR 308, Westchlor ZR 58B, Westchlor ZR 608, Summit Q5 - 7160 AZAG y Summit AZG57164.

Octaclorohidrex de aluminio zirconio

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

Pentaclorohidrex de aluminio zirconio

Rezal - 67 y Westchlor ZR 80B.

Además, pueden usarse las correspondientes sales de nitrato, bromuro y sulfato de cualquiera de los anteriores.

Adicionalmente, a los ingredientes activos antitranspirantes de la categoría I enumerados en Food and Drug Administration's Monograph sobre drogas antitranspirantes para uso humano vendidas en comercios, hay otros ingredientes que pueden emplearse como sales de estaño o titanio solas o en combinación con compuestos de aluminio (por ejemplo, clorhidratos de estaño - aluminio), nitratohidrato de aluminio y su combinación con hidroxiclорuros y nitratos de circonilo, pueden incorporarse como un ingrediente activo antitranspirante en composiciones

antitranspirantes de acuerdo con la presente invención.

La sal principal se disuelve en un solvente acuoso (preferentemente agua) a un nivel de entre el 50 % - 60 % en peso de concentración de sal en base al peso de la solución. La temperatura de la solución puede estar dentro del rango de los 25 - 90 grados C, particularmente dentro del rango de los 50 - 80 grados C (por ejemplo, 60 ± 5 grados C u 80 ± 5 grados C). El solvente acuoso es usual y preferentemente el agua, sin embargo el solvente también puede contener una cantidad menor (menos del 5 %) de alcoholes (como etanol, propanol o isopropanol), glicoles (como propilenglicol o tripropilenglicol), poliglicoles, dimetilisorbida, sorbitol, glicerina, o mezclas de cualquier combinación de los anteriores.

La solución salina se vierte en una superficie plana con límites, de modo que estaba contenida en un área fija. Cuando más fino era el cristal formado, tanto más fácil fue de evaporar el agua de la superficie y tanto más homogénea era la composición del cristal. Por conveniencia, la profundidad de la solución en la superficie debe estar dentro del rango de los 0,5 - 2,0 cm (por ejemplo, 1,27 cm (0,5 pulgada)). Con una concentración del 55 % y una profundidad de 1,5 cm, un área de 60 cm x 30 cm puede llevar aproximadamente de 2 días a una semana para formar un cristal. La formación del cristal puede acelerarse opcionalmente aplicando calor como en el rango de los 45 - 90 grados C, particularmente, 60 ± 5 grados C, y / o la adición de un promotor como un miembro seleccionado del grupo que consiste en bórax, fosfatos de sodio, tetraborato de sodio, ácidos monocarboxílicos C2-C3 (y sales de sodio y amonio de los mismos), ácidos dicarboxílicos C2-C5 (y sales de sodio y amonio de los

mismos), ácido cítrico y ácido aspártico, carboxilatos C2-C10, boratos incluyendo el ácido bórico y tetraborato de sodio, borato de sodio, metaborato de sodio, óxido de boro (B_2O_3), oligómeros de ácido bórico, pentaborato de potasio, metaborato de potasio, triborato de sodio, ácido metabórico (HBO_2), tetraborato de hidrógeno amónico, borato de magnesio, metaborato de bario, metaborato de calcio, ácido ortobórico, metaborato de litio, tetraborato de litio, metaborato de circonio y mezclas de los mismos. El ácido bórico y el tetraborato de sodio son promotores de particular interés. El promotor puede usarse en una cantidad del 4 - 10 % en peso en base al peso total de la solución de la sal antitranspirante. Los ejemplos específicos de los promotores incluyen ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido cítrico, ácido aspártico, acetato de sodio, acetato de amonio, formato de amonio, propionato de sodio, lactato de sodio, succinato de sodio, fumarato de sodio, maleato de sodio y citrato de amonio. Un ejemplo específico es el acetato de amonio, por ejemplo con el 6 % de acetato de amonio. Por ejemplo, el 6 % de acetato de amonio en una solución salina antitranspirante al 50 % puede causar que el cristal se forme extremadamente rápido.

Luego de que se hubiera formado el cristal, se rompe en trozos suficientemente pequeños como para colocar en un machete de molienda capaz de reducir las partículas hasta un tamaño promedio de 200 - 1000 micrones. A escala de laboratorio, por ejemplo, esto puede hacerse rompiendo el cristal con un martillo o a mano en pedazos en centímetros;

sin embargo, a escala industrial, se podrían usar equipos apropiados. Los trozos se mezclan luego con un líquido no acuoso en el cual la sal no es apreciablemente soluble (menos del 1,0 %) como ciclometicona (por ejemplo, D4, D5, D6 ó mezclas de los mismos), y se someten a un paso de molienda intermedio (por ejemplo, por un proceso de homogeneización) para formar una suspensión que tiene una concentración de sal del 15 - 40 %. El paso de molienda intermedio puede realizarse alimentando la mezcla en una máquina de molienda apropiada o en un homogeneizador (por ejemplo, un homogeneizador Ross) para reducir el tamaño de las partículas, por ejemplo, dentro del rango de los 200 - 1000 micrones (particularmente, teniendo un tamaño promedio de partículas de 200 micrones). A continuación, los trozos rotos se someten a un paso de molienda fina para seguir reduciendo el tamaño de las partículas. Este paso de molienda fina se lleva a cabo con un equipo capaz de reducir el tamaño promedio de las partículas en aproximadamente 20 micrones o menos, particularmente, menos de aproximadamente 10 micrones, más particularmente, con un tamaño promedio de partículas inferior o igual a 2 micrones, aún más particularmente, inferior o igual a 1,5 micrones y, de máxima preferencia, inferior a aproximadamente 1 micrón.

El líquido no acuoso utilizado como un vehículo es uno en el que la sal no se disuelve apreciablemente, pero de hecho está suspendida. Este vehículo líquido puede ser de varias categorías como:

(a) ésteres cosméticos seleccionados del grupo que consiste en etoxilatos C6-C22 de cadena lineal o ramificada, propoxilatos, benzoatos y adipatos;

- (b) glicoles y polioles seleccionados del grupo que consiste en propilenglicol y dipropilenglicol;
- (c) siliconas volátiles seleccionadas del grupo que consiste en ciclometiconas D4, D5, D6 y mezclas de cualquiera de las anteriores;
- (d) siliconas no volátiles seleccionadas de polidimeticonas que tienen una viscosidad de hasta 350 centistokes;
- (e) hidrocarburos como aceites minerales;
- (f) alcoholes que tienen más de tres carbonos; y
- (g) mezclas de cualquiera de los anteriores.

Los ejemplos particulares de estos vehículos incluyen los siguientes ítems en la tabla A.

TABLA A

<u>Proveedor</u>	<u>Marca comercial</u>	<u>Nombre químico</u>
Alzo	Dermol 25 - 3B	etoxibenzoato C12 - C15
Alzo	Dermol 489	dioctanoato/diisononoato de dietilenglicol
Alzo	Dermol 816	octilpalmitato
Alzo	Dermol DIA	diisopropiladipato
Alzo	Dermol DPG - 2B	dibenzoato de dipropilenglicol
Alzo	Dermol G - 76	gliceret-7-benzoato
Alzo	Dermol PGB	benzoato de propilenglicol
Alzo	Poliderm PPI - G7	gliceret-7-poliaretano
Amercol	Fluid AP	PPG - 14 éter butílico
BASF	Lutrol OP - 2000	PPG - 26 oleato
Bernel	Hetester PHA	isocetet - 3 - acetato de

Bernel	Hetester PMA	propilenglicol acetato de miristiléter de propilenglicol
Dow Corning	DC 245	ciclometicona
Dow Corning	DC 345	ciclometicona
Finetex	Finsolv EMG - 20	Glucet-20 benzoato de metilo
Finetex	Finsolv PG - 22	dibenzoato de dipropilenglicol
Finetex	Finsolv PL - 355	Poloxámero 105 benzoato
Finetex	Finsolv PL - 62	Poloxámero 182 dibenzoato
Henkel	Cetiol 868	estearato octílico
ISP	Escalol 597	octocrileno
Lipo	Liponate 2 - DH	PEG - 4 diheptanoato
Lipo	Liponate NPGC - 2	dicaprilato/dicaprato de neopentilglicol
Lipo	Liponate PC	dicaprilato/dicaprato de propilenglicol
Lipo	Liponate TDS	estearato tridecílico
Phoenix	Pelemol G7B	gliceret-7 benzoato
PPG	Macol 57	PPG-10 butanodiol
PPG	Masil 756	tetrabutoxitrisiloxano
Rhone - Poulenc	benzoato de bencilo	benzoato de bencilo
Rhone - Poulenc	salicilato de bencilo	salicilato de bencilo
Scher	DIPSAL	salicilato de dipropilenglicol
Scher	Schercemol DID	diisopropil dímero dilinoleato
Scher	Schercemol DISD	diisoestearil dímero

90

		dilinoaleato
Trivent	DIDA	diisodeciladipato
Trivent	DOS	diocetilsebacato
Trivent	OC - G	tricapilina
Trivent	PE - 48	pentaerititol tetraoctanoato
Union Camp	Unimate DBS	dibutilsebacato
Union Camp	Unimate DCA	dicapriladipato
Union Camp	Unimate DIPS	diisopropilsebacato
Union Camp	Unimate EHP	2 - etilhexilpalmitato
Vevy	Dodecaleno	
ALZO	Dermol DPGB	dipropilenglicolbenzoato
Alzo	Wickenol 159	diocetilsuccinato
Amoco	SilkFlo 364	polideceno
BASF	Luvitol EHO	cetearil octanoato
Bernel	Bernel Ester 168	isocetil octanoato
Bernel	Bernel Ester 2014	ocril dodecil miristato
Bernel	Bernel Ester CO	cetil octanoato
Bernel	Bernel Ester DOM	dicapril maleato
Bernel	Bernel Ester NPDC	neopentil dicaprato
Bernel	Dermol 185	isoestearil neopentanoato
Bernel	Hetester HSS	estearato de isocetilestearoil
Bernel	Hetester ISS	estearato de isoestearilesteroil
Bernel	Minno 21	di octanoateldi isoestearato de neopentilglicol
Bernel	Minno 41	diisostearateldi octanoato de

91

		neopentilglicol
Finetex	Finsolv P	PPG - 15 benzoato de éter esteárico
ISP	Escalol 507	octildimetilo PABA
ISP	Escalol 557	octilmetoxicinnamato
Phoenix	Pelemol 2022	octildodecilbehenato
Trivent	OC - 16	cetiloctanoato
Trivent	OL - 10B	isodeciloleato
Unichema	Prisorine 2036	2 - etilhexilisoestearato
Unichema	Prisorine 2039	isoestearilisoestearato
Union Camp	Unimate IPP	isopropilpalmitato
Union Camp	X81 - 765 - 16	isopropilestearato
Vevy	Miristol 2 - 8 - 12	octildodecilmiristato
Alzo	Dermol PEB	fenoxietilbenzoato
Alzo	Dermol 89	octilisononanoato
Alzo	Dermol B246	bencillaurato / miristato / palmitato
Alzo	Dermol ICSA	isohexadecilsalicilato
Alzo	Dermol IDSA	isodecilsalicilato
Alzo	Dermol TDSA	isotridecilsalicilato
Bernel	Bernel Ester OPG	octilpelargonato
Bernel	Citmol 316	triisocetilcittrato
Bernel	Dermol 105	isodecilneopentanoato
Bernel	Dermol 126	lauret - 2 - benzoato
Bernel	Hetester FAO	alquiloctanoato C12-C15

9257

Exxon	Isopar M	isoparafina
Exxon	Isopar V	isoparafina
Exxon	Norpar 15	parafina normal
Fancor	Fancol ID	isododecano
Fancor	Fancol IE	isoeicosano
Fancor	Fancol M	isohexadecano
Finetex	Finsolv BOD	octildodecilbenzoato
Finetex	Finsolv EB	2 - etilhexilbenzoato
Finetex	Finsolv SB	isoestearilbenzoato
Finetex	Finsolv TN	alquilbenzoato C12 - C15
Henkel	Cetiol OH	éter dicaprílico
Henkel	Cetiol A	laurato de hexilo
Henkel	Cetiol S	dioctilciclohexano
ICI	Brij 30	lauret - 4
ISP	Ceraphi 141	alquillactato C12 - C145
ISP	Escalol 587	octilsalicilato
Jarchem	mezcla alcohólica	mezcla alcohólica
	C12/C14	C12/C14
Jarchem	Jarchol 116	alcohol isocetílico
Jarchem	Jarcol 118 - T	alcohol isoesteárico
Jarchem	Jarcol 120	alcohol C20 de Guerbet
Penta	Benzoato de hexilo	benzoato de hexilo
Phoenix	Pelemol IN - 2	isononilisononanoato
Phoenix	Pelemol ISL	isoestearillactato
PPG	Mazon EE - 1	bencillaurato

93

Presperse	Permetil 102A	hidrocarburos alifáticos
Trivent	NP - 13	tridecilneopentanoato
Trivent	OC - 13	trideciloctanoato
Trivent	OS	octilsalicilato
Unichema	Prisorine 2021	isopropilisoestearato
Unichema	Prisorinee 3515	alcohol isoesteárico
Union Camp	Harkamex	mezcla alcohólica C12/C14
Union Camp	Unimate IPIS	isopropilisoestearato
Witco	Klearol	aceite mineral liviana
Witco	PD - 23	destilado de petróleo
Witco	PD - 28	destilado de petróleo
		n - heptano
		1 - octanol
		alcohol láurico
		isopropilpalmitato
		alcohol oleílico

Los ejemplos particulares de vehículos incluyen ciclosiloxanos (por ejemplo, uno o más de ciclometiconas D4, D5 ó D6), que pueden opcionalmente contener una cantidad menor (menos de 5 % en peso) de uno o más de agua, aceites minerales, glicoles y polioles y ésteres grasos de baja viscosidad con 8 - 18 carbonos, producen que el activo se mantiene en suspensión sin apreciable disolución (no más del 5 % en peso).

El glicol o el poliglicol es seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,2-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol,

94
✓

tetraetilen-glicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, metil-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, desde PEG-4 hasta PEG-100, desde PPG-9 hasta PPG-34, pentilenglicol, neopentilenglicol, trimetilpropano-diol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y mezclas de los mismos. Otros ejemplos particulares del componente glicol incluyen uno o más miembros del grupo que consiste en propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, metilpropilen-glicol, polietilen-glicol de bajo peso molecular (menor a 600), polipropilenglicol de bajo peso molecular (menor a 600) y mezclas de cualquiera de los anteriores. El tripropilenglicol es de menor irritabilidad. Las mezclas de glicoles pueden usarse para balancear esas propiedades deseables (esta definición de glicol es la misma en cualquier aplicación del concepto en esta patente).

Ha de notarse que la viscosidad de este vehículo debe considerarse en relación al equipo de molienda, dado que en un equipo más pesado pueden usarse materiales de mayor viscosidad. Los agentes que modifican la viscosidad (por ejemplo, agentes tensioactivos) pueden agregarse en caso de necesidad en tanto la sal activa no sea soluble en el agente modificador de viscosidad y en cuanto el equipo sea capaz de procesar la mezcla completa.

En general se utiliza el procesamiento mismo para reducir el tamaño promedio de partículas, de modo que no exceda los 20 micrones, especialmente no mayor de 10 micrones y en particular con al menos un 50 % de las partículas con un tamaño menor a 1,10 micrones. Como se describió con anterioridad, pueden prepararse sales concentradas con un

95 46

tamaño promedio de partículas menor o igual a 0,5 micrones con algunas partículas cercanas a los 0,2 - 0,3 micrones.

El proceso de esta invención no sólo reduce el tamaño de las partículas, también modifica la distribución de los tipos de moléculas de aluminio y circonio dentro de las partículas. Este puede determinarse, por ejemplo, mediante las técnicas analíticas descritas en los números de serie de la patente de los Estados Unidos de Norteamérica 9/597.322 (incorporada como referencia en su totalidad como descripción de las técnicas analíticas aquí descritas), o por otras técnicas posibles en el arte.

A efectos de implementar el proceso debe utilizarse un equipo apropiado. Al seleccionar el equipo apropiado existen varias opciones, debiendo considerarse varios factores de procesamiento:

Bolas de los medios – ejemplos de posibles bolas incluyen las de 0,2 mm - 0,4 mm de óxido de circonio estabilizado con itrio para ambos, la dureza de los medios y el rendimiento de molienda. Éstos son de venta habitual (por ejemplo de Tosoh Ceramics, Japan). Bolas más pequeñas pueden realizarse o comprarse de otros materiales en la actualidad o en el futuro cercano, como tales que presentan un tamaño de 0,075. Otros materiales incluyen cristal de soda cáustica, alúmina reforzada con circonio y acero.

Molino – ejemplos de posibles molinos incluyen varios de aquéllos descritos en Perry's Chemical Engineering Handbook (7ª edición) limitándose por el tamaño de partículas requerido por la invención (véanse tablas 20-6 y 20-7 en las páginas 20-23). Los tipos apropiados de equipos de reducción de tamaño incluyen:

- (1) molinos de medios tales como (a) molinos de bolas, guijarros,

96 

varillas y molinos compartimentados (en tandas y continuos); (b) molinos volteadores autógenos; (c) molinos de perlas y bolas combinados (p. ej. LME 1 unidad de Netzsch Inc. (Exton, PA) que incorpora un alineador el rotor y el vástago del rotor de peso molecular ultra elevado (UHMW), a fin de minimizar la contaminación del producto durante la operación de molido en contraposición a un molino íntegramente de acero inoxidable; y (d) molinos vibratorios. Estos equipos pueden obtenerse de una o varias de las siguientes empresas: Draiswerke (Mahwah, NJ); y Netzsch, Inc. (Exton, PA).

(2) Molinos de velocidad periférica para medios tales como (a) los molinos de rodillos y los molinos de esferas; (b) molinos de rodillos del tipo cerealero; (c) molinos de rodillo para pintura y goma ; (d) piedras de Buhr.

(3) Molinos de alta velocidad periférica tales como (a) molinos de martillo de molienda fina; (b) molinos de clavijas; (c) molinos coloidales; (d) batidores de pulpa de madera.

Molinos superfinos con fluido de energía, tales como (a) reactores centrífugos; (b) reactores opuestos; (c) reactor con yunque; y (d) reactores de lecho fluido.

La molienda del molino de medios reviste particular interés. En la molienda del molino de medios se utilizan medios seleccionados para realizar la reducción de tamaño en un procedimiento húmedo o seco con la excepción de los molinos de tambor giratorio autógenos que usan porciones más grandes del material para ser molido como el medio de molienda. Con

los molinos de tambor giratorio o los vibratorios, el recipiente externo provee el movimiento necesario a fin de que los medios cumplan el molido requerido. Los molinos agitadores de bolas y perlas emplean un recipiente fijo (en ocasiones con circuitos de recirculación) y un rotor de alta velocidad para completar el grado requerido de molido. La unidad LME 1 antes descripta es capaz de generar partículas de 1,0 micrones, si se utiliza con el método de la invención. Con los molinos vibratorios se puede asimismo obtener partículas de un tamaño de 1,0 micrones en forma seca.

Control de temperatura – Gran cantidad de energía empleada para la molienda se convierte en calor. Algunas estimaciones arrojan que hasta el 98 % de la energía de molienda puede perderse en forma de calor. Es preferible hacer circular agua fría (por ejemplo, en el rango de 0 - 5 grados) alrededor del recipiente para mantener el control de la temperatura.

Formación de viscosidad – En el trabajo experimental realizado para esta invención se emplean sistemas con siliconas activas a partir de una concentración del 15 - 40 % como material inicial. En todos los casos se observaron significativos aumentos de viscosidad debido al enorme incremento en el área de la superficie de las partículas activas con la subsecuente interacción entre partículas. Pueden utilizarse agentes reductores de viscosidad, tales como la lecitina y otros agentes tensioactivos para controlar la formación a fin de facilitar el procesamiento. Ha de notarse, sin embargo, que este aumento de viscosidad puede utilizarse asimismo para reducir la cantidad de espesantes o gelificantes requeridos en el acabado de los productos.

El proceso se lleva a cabo mezclando la sal activa con un vehículo

seleccionado para conformar uno o más miembros del grupo antes descrito. La sal no presenta alta solubilidad en el vehículo (menor a 5 %) y se suspende en el vehículo en una concentración de 15-40 % del peso, especialmente 20-30 % y particularmente 25 %. Luego la suspensión es estabilizada a una temperatura del rango de 20-70 grados C para un tamaño promedio de partículas menor o igual a 2 micrones, particularmente menor o igual a 1,5 micrones, especialmente y de preferencia, en donde al menos un 50 % del peso de la sal presenta un tamaño de partículas menor a 1,10 micrones. El proceso es realizado sin agregar agua o calor externo y puede requerir enfriado para mantener la temperatura a fin de formar las sales mejoradas de la invención.

La intensificación de la sal puede monitorearse a través de determinadas técnicas analíticas. Ejemplos de esas técnicas analíticas fueron descriptas anteriormente. Esto incluye SEC, GPC y varias modificaciones de tales técnicas. En uno de los métodos las columnas de SEC o GPC separan los tipos de aluminio y circonio según el tamaño molecular, utilizando un detector de formación fotodiódica conectado a la salida de la columna. Las fracciones de eluyente del SEC o GPC pueden evaluarse posteriormente al analizar las fracciones individuales mediante ICP: En un segundo método (utilizado en algunos de los ejemplos subsiguientes), SEC puede directamente acoplarse al ICP. Las fracciones de eluyentes que pasan a través de las columnas son conectadas directamente a la unidad de ICP; la unidad de ICP en este caso se utiliza como detector. Se registran datos, por ejemplo, un dato cada 6 segundos. Ha de notarse que la identidad de los picos aplicando la prueba de SEC

99 \$

descripta en el ejemplo 1S subsiguiente se verificó previamente en otra tarea, en la que el sistema ICP se usó como detector. Esta tarea previa se realizó a fin de obtener un perfil para la sal antitranspirante activa. Una unidad ICP es acoplada directamente a una unidad de HPLC, en la que la columna fue seleccionada para ser una sílice con cubierta orgánica como un sistema de SEC. La unidad ICP es usada como un detector, de modo que las fracciones oligoméricas separadas por la columna de SEC son aclaradas on-line cuantitativamente para Al, Zr y otros elementos. El detector ICP, por ejemplo, es un dispositivo de inducción de carga simultánea (CID) con una longitud de onda de 175 a 800 nm. Se analiza el eluyente de la columna de SEC y se registra periódicamente un dato, así como, una vez cada seis segundos para Al y Zr. Los datos reunidos se planifican junto con el tiempo de retención, a fin de formar el cromatograma para cada elemento por separado. La cantidad de áreas de picos individuales representan la concentración relativa para este elemento específico (ver discusión en patente de los Estados Unidos de Norteamérica 5.997.850). El método descrito en el ejemplo 1S es un método de mayor viabilidad comercial para el entorno de producción.

Debe remarcarse que los métodos de detección normal no miden un aumento afín en otro pico como asociado a una especie menor de circonio. Quedó demostrado que las especies menores de circonio son absorbidas en la columna. Véase la patente de los Estados Unidos de Norteamérica N° 5.997.850. Esto se verifica modificando las especies mayores de circonio mediante dilución. La dilución de las sales mejoradas en agua provocan la modificación de las especies mayores de circonio y así el pico 1 aumentará

100
(P)

para reflejar la reformación de las especies mayores. Se recalca que el pico 1 está conformado exclusivamente por especies mayores de circonio y los picos remanentes son todos especies de aluminio.

Productos formulados – En su tercer aspecto, esta invención incluye asimismo productos cosméticos, tales como antitranspirantes y/o desodorantes realizados con las sales activas mejoradas del proceso de la invención antes descrito. Las formulaciones de esta invención pueden conformarse mediante técnicas convencionales tales como las descritas en *Cosmetics and Toiletries Industry* (2ª edición, 1996) (Chapman and Hall, NY, NY). La sal mejorada se utiliza en lugar de la sal activa normalmente empleada, si bien, pueden usarse mezclas de sal mejorada y sal tradicional (por ejemplo, por razones de costo). El uso de una sal mejorada de la invención resulta en una mayor eficacia, una reducción de la cantidad del espesante requerido y una aumentada estética. Las sales activadas de esta invención pueden usarse en una amplia variedad de formulaciones y en cualquier producto que pretenda incluirse en las sales antitranspirantes, siempre y cuando las formulaciones sean:

- (a) anhidas (menos de 5 % de agua);
- (b) no contengan metanol, etanol o isopropanol en una cantidad mayor al 5 %; y
- (c) la cantidad total del componente glicol (propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicol, etc.) no exceda al 50 % en peso de la cantidad de sal activa antitranspirante mejorada en la formulación final del producto cosmético (por ejemplo, un antitranspirante o desodorante).

101 2

Las formulaciones de productos de esta invención incluyen antitranspirantes (en los que se agregó una cantidad suficiente de sal a fin de presentar un efecto antitranspirante) y desodorantes (en los que puede usarse una menor cantidad de sal antitranspirante). En composiciones tradicionales pueden incorporarse activos antitranspirantes a composiciones en cantidades en el rango del 0,1 - 25 % de la composición final; el monto usado dependerá de la fórmula de la composición. Por ejemplo, en cantidades del extremo inferior del rango (por ejemplo, 0,1 - 10 % sobre una base activa) puede observarse un efecto desodorante. A niveles inferiores el material activo antitranspirante no reducirá sustancialmente el flujo de transpiración, pero reducirá el olor desagradable, por ejemplo, actuando como un material antimicrobiano. En cantidades del 10 - 25 % (sobre una base de activos), así como el 15 - 25 % del peso, del peso total de la composición puede observarse un efecto antitranspirante. El material activo antitranspirante de preferencia se incluye como partículas suspendidas en la composición de la presente invención en las cantidades antes descritas, pero también pueden agregarse como soluciones o agregarse directamente a la mezcla. Asimismo se cree que pueden usarse cantidades menores de las sales activadas para lograr los efectos deseados que usualmente requerían cantidades mayores de sales regulares o sales activadas con un tamaño mayor de partículas.

Con respecto a varios tipos de formulaciones, en las que las sales activadas de esta invención pueden ser de utilidad, se incluyen los siguientes tipos. Estas formulaciones pueden verse como suspensiones que tienen la apariencia de un gel claro, pero sin algunas de las características

102
1/3

menos deseables de geles, tales como humedad. Pueden realizarse otras formulaciones que son translúcidas o opacas. Las formas físicas de estas formulaciones incluyen barras, geles, cremas, sólidos suaves, envases a bolilla, atomizadores y aerosoles.

Esta invención incluye sales mejoradas, un proceso para producir las sales mejoradas y formulaciones de antitranspirantes y/o desodorantes realizados con las sales mejoradas. Mientras que las barras, geles, cremas, sólidos suaves, atomizadores y aerosoles pueden producirse con las sales de la invención, se piensa actualmente que los productos a bolilla o en atomizadores presentan la mayor eficacia. Los ejemplos particulares incluyen:

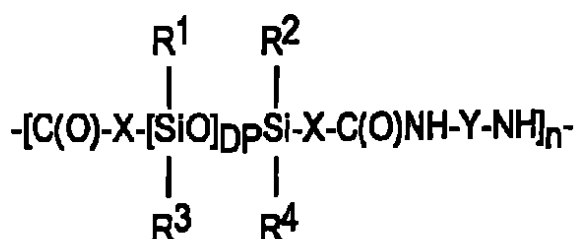
- (a) fórmulas sólidas suaves a base de siliconas, en las que los sistemas se espesan con poliamidas de polisiloxano seleccionadas.;
- (b) fórmulas de barras en base a siliconas, en las que los sistemas son espesados con poliamidas de polisiloxano seleccionadas;
- (c) atomizadores, en los que el activo se suspende en un vehículo apropiado; y
- (d) aerosoles, en los que el activo es suspendido en un vehículo apropiado (tal como la ciclometicona) y se usa un hidrocarburo o hidrofluorcarburo propelente (tal como butanos combinados).

Los productos formulados realizados con las sales mejoradas de la invención incluyen aquellas producidas con gelificantes a fin de aumentar la viscosidad en caso deseado y/o para formar productos más estructurados. En lo que respecta a gelificantes apropiados pueden utilizarse alcoholes de cadena lineal C10-40 (especialmente alcoholes estearílicos), parafinas (por

103
164

ejemplo, aquéllas con un punto de fusión en el rango de los 54 - 90°C), ácido 12-hidroxi esteárico, cera de Japón, dibutillaurilglutamida, poliamidas seleccionadas, determinados tipos de polietilenos y dibencilidensorbitol. Los polietilenos adecuados incluyen aquéllos con un peso molecular en el rango de 200 - 5.000 con una temperatura de fusión en el rango de 50 - 150°C y una polidispersión en el rango de 1-10 (tales productos pueden adquirirse en New Phase Technology, Piscataway, NJ). En caso de desear productos claros, pueden usarse poliamidas seleccionadas como se describió en la presente.

En general, las poliamidas de esta invención útiles como gelificantes, son aquellas descritas en la patente de los Estados Unidos de Norteamérica N° 6.051.216. Estas poliamidas son múltiplos de una unidad representadas por la siguiente fórmula A:



Fórmula A

donde:

(1) DP es seleccionado del grupo que consiste en 1-700, preferentemente 15-500 y de mayor preferencia 15-45. DP representa un valor promedio para el grado de polimerización de las unidades de siloxano en el polímero con valores DP mayores o menores centrados alrededor del valor DP indicado.

104

(2) n es un número seleccionado del grupo que consiste en 1-500, particularmente 1-100, más particularmente 4-25.

(3) X es una cadena de alquileo lineal o ramificada que presenta 1-30 carbonos, particularmente 3-10 carbonos y de mayor particularidad, 10 carbonos.

(4) Y es seleccionado del grupo que consiste en una cadena de alquilenos lineal o ramificada con 1-40 carbonos, particularmente 1-20 carbonos, más particularmente 2-6 carbonos y especialmente, donde

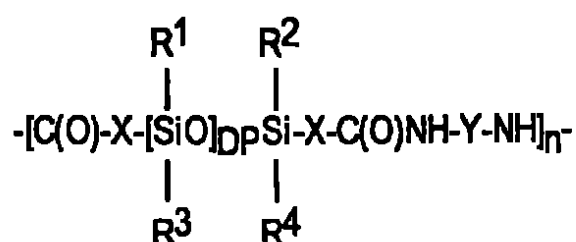
(a) el grupo alquileo puede contener opcional y adicionalmente en la parte alquileo al menos uno de (i) 1 - 3 enlaces de amida; (ii) cicloalcanos C5 ó C6; y (iii) fenileno opcionalmente sustituido por 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; y

(b) el grupo alquileo en sí mismo puede estar sustituido opcionalmente por al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en (i) hidroxil; (ii) cicloalcano C3-C8; (iii) 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; fenilo opcionalmente sustituido por 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; (iv) alquilhidroxil C1-C3; y (v) alquilamina C1-C6; o $Y = Z$, donde $Z = T(R^{20})(R^{21})(R^{22})$, donde cada uno de R^{20} , R^{21} y R^{22} están seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilenos C1-C10 lineales y ramificados; y T está seleccionado del grupo que consiste en CR, donde R está seleccionado de hidrógeno, el grupo que consiste en el grupo definido por $R^1 - R^4$, y un átomo trivalente seleccionado de N, P y Al;

105 / 10

(5) cada uno de R¹ - R⁴ (colectivamente, "R") está seleccionado independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, una cadena de siloxano, y fenilo, donde el fenilo puede estar sustituido opcionalmente por 1 - 3 miembros del grupo que consiste en metilo y etilo. Más particularmente, los valores para R¹ - R⁴ se seleccionan de metilo y etilo y, especialmente, metilo. Los valores para X, Y, DP, y R¹ - R⁴ pueden ser iguales o diferentes para cada unidad de poliamida.

Las poliamidas de polisiloxano preferidas apropiadas para usar en antitranspirantes y / o desodorantes de esta invención incluyen aquéllas descritas en la WO 99/06473. A los fines de una aclaración, se usa una nomenclatura similar con las modificaciones necesarias para la invención. Esta descripción general está seguida por la descripción particular de las poliamidas siliconizadas que dan los superiores resultados de los que se informa en la presente. Para la descripción general, estas poliamidas son múltiplos de una unidad representada por la siguiente fórmula IIIA:



Fórmula IIIA

donde:

(1) DP es un número dentro del rango de 5 - 30, particularmente, 5 - 20, más particularmente, 12 - 18, y especialmente 15. DP representa un valor

106

promedio depara el grado de polimerización de las unidades de siloxano en le polímero con valores de DP mayores o menores alrededor del valor de DP indicado;

(2) n es un número seleccionado del grupo que consiste en 1 - 500, particularmente 20 - 200 y más particularmente, 40 - 100, cuando n también es un valor promedio;

(3) X es un alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 1 - 30 carbonos, particularmente 3 - 10 carbonos y, más particularmente, 10 carbonos;

(4) Y se selecciona del grupo que consiste en alquilenos de cadena lineal y ramificada que tienen 1 - 40 carbonos, particularmente 1 - 20 carbonos, más particularmente 2 - 6 carbonos y especialmente 6 carbonos, donde

(a) el grupo alquileo puede contener opcional y adicionalmente en la parte alquileo al menos uno de los miembros de un grupo que consiste en (i) 1 - 3 enlaces de amida; (ii) cicloalcano C5 ó C6 (como un enlace de cicloalquileo); y (iii) fenileno opcionalmente sustituido por 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; y

(b) el grupo alquileo en sí mismo puede estar sustituido opcionalmente por al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en (i) hidroxí; (ii) cicloalcano C3-C8; (iii) 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; fenilo opcionalmente sustituido por 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; (iv) alquilhidroxí C1-C3; y (v) alquilamina C1 - C6; o

12/8

$Y = Z^2$, donde

$$Z^2 = R^{20} - R - R^{21}$$

$$\begin{array}{c} | \\ R^{22} \end{array}$$

donde cada uno de R^{20} , R^{21} están seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilenos C1-C10 lineales o ramificados; R^{22} se selecciona del grupo que consiste en alcanos C1-C10 lineales o ramificados; y T se selecciona del grupo que consiste en (1) un átomo trivalente seleccionado de N, P y Al; y (2) - CR, donde R está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, una cadena de siloxano, y fenilo, donde el fenilo puede estar sustituido opcionalmente por 1 - 3 miembros del grupo que consiste en metilo y etilo, especialmente metilo y etilo y más especialmente, metilo; y

(5) cada uno de $R^1 - R^4$ está seleccionado independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, una cadena de siloxano, y fenilo, donde el fenilo puede estar sustituido opcionalmente por 1 - 3 miembros del grupo que consiste en metilo y etilo (con valores más particulares para $R^1 - R^4$ que son seleccionados de metilo y etilo y, especialmente, metilo);

con la condición de preparar formulaciones en barra cosméticas claras, al menos 8 % de la composición final es una poliamida de la fórmula IIIA, donde el DP está dentro del rango de 12 - 18 y, especialmente, 15.

Los valores para X, Y, DP, y $R^1 - R^4$ pueden ser iguales o diferentes para cada unidad de la poliamida.

108

Por grupos siloxano se entiende grupos que tienen unidades de siloxano:

donde R^{30} y R^{31} son seleccionados cada uno, independientemente entre sí, del grupo que consiste en partes orgánicas, y cada uno de R^{30} y R^{31} están conectados con la silicona por medio de un enlace de carbono - silicona.

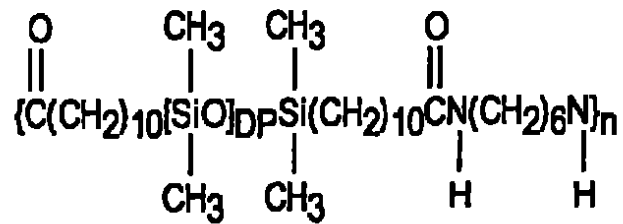
La cantidad de carbonos en la cadena de alquileo no incluyen los carbonos en los segmentos o sustituciones extra. Además, las poliamidas deben tener una parte de siloxano en la estructura y opcionalmente puede tener una parte de siloxano en una parte pendiente o ramificada.

Si se repite sin variaciones en las variables definidas, la fórmula IIIA es representativa de un homopolímero alineal. Las variaciones aceptables de la invención incluyen: (1) poliamidas en las que los valores múltiples de DP, X, Y y $R^1 - R^4$ suceden en una molécula polimérica, donde la secuenciación de estas unidades pueden ser alternantes, aleatorias o en bloque; (2) poliamidas en las que una triamina orgánica o una amina superior como tris(2 - aminoetil)amina reemplaza la diamina orgánica en parte, para producir una molécula ramificada o entrecruzada; y (3) mezclas físicas de cualquiera de (1) y (2) y para homopolímeros lineales.

Los ejemplos particulares de los compuestos de la fórmula IIIA incluyen los siguientes:

- 1) poliamidas de la fórmula IIIA, donde los valores para X, Y, n y DP son los mismos que los definidos en la fórmula IIIA, y $R^1 - R^4$ son cada uno metilo;
- 2) poliamidas de la fórmula IIIA, donde DP está dentro del rango de 5 - 30;

3) poliamidas de la fórmula IIIB:

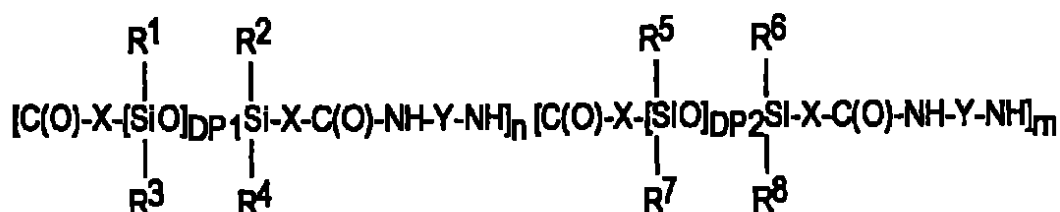


Fórmula IIIB

donde DP es de 5 - 30 y n tiene el mismo valor que en la fórmula IIIA;

- 4) poliamidas de la fórmula IIIB, donde DP es de 5 - 20;
- 5) poliamidas de la fórmula IIIB, donde DP es de 12 - 18;
- 6) poliamidas de la fórmula IIIB, donde DP es 15;
- 7) poliamidas de la fórmula IIIA, donde los valores de X, Y, DP y R¹ - R⁴ quedan igual en cada unidad del polímero;
- 8) poliamidas de la fórmula IIIB, donde el valor de DP y n quedan iguales para cada unidad del polímero;
- 9) poliamidas de la fórmula IIIA que contienen longitudes de bloques de siloxano múltiples tal como se indica en la IIIC:

110

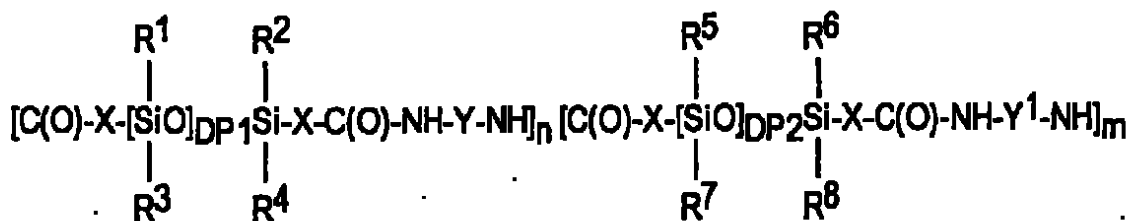


Fórmula IIIC

donde X, Y, n, y R¹ - R⁴ tienen los significados descriptos con anterioridad para la fórmula IIIA; m se selecciona de los mismos grupos definidos para n, y n y m significan la cantidad total de unidades incluidas entre paréntesis, con las unidades individuales dispuestas con secuenciación regular, alternante, en bloque o aleatoria; R⁵ - R⁸ se selecciona del mismo grupo al definido para R¹ - R⁴; DP1 y DP2 pueden ser iguales o diferentes y están seleccionados independientemente entre sí del mismo grupo definido para DP; y las unidades denominadas por n y m puede estructurarse para formar copolímeros en bloque (de secuencia regular) o aleatorios.

- 10) poliamidas de la fórmula A que contienen longitudes de bloques de siloxano de la fórmula IIIC, donde todos los grupos R se seleccionan para ser metilo;
- 11) poliamidas de la fórmula IIIA que contienen longitudes de bloques de siloxano de la fórmula IIIC, donde DP1 = DP2.
- 12) poliamidas de la fórmula IIIA que contienen longitudes de bloques de siloxano de la fórmula IIIC, donde todos los grupos R se seleccionan para ser metilo y DP1 = DP2;
- 13) poliamidas sintetizadas a partir de diaminas múltiples tal como se indica en la fórmula IIID:

111 112

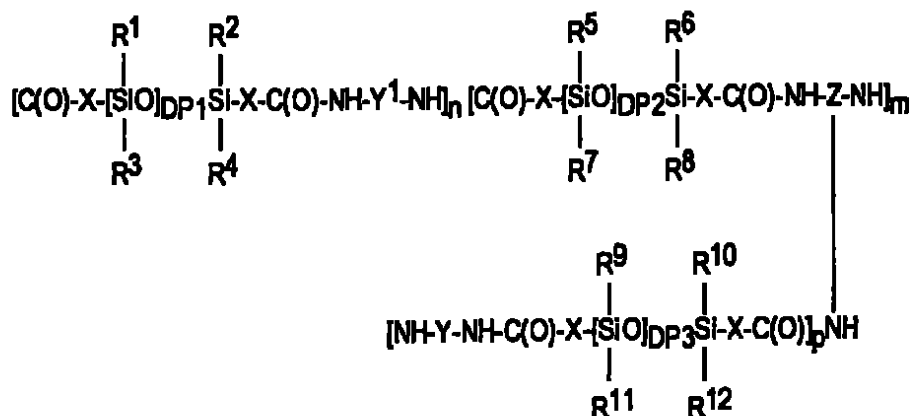


Fórmula IIID

donde X, Y, m, n, y R¹ - R⁸, DP1, DP2 tienen los mismos significados que los descriptos con anterioridad para la fórmula IIIA y la fórmula IIIC; Y¹ está seleccionado independientemente del mismo grupo que se definió para Y; y las unidades denominadas por n y m pueden estructurar para formar copolímeros en bloque (de secuencia regular) o aleatorios.

- 14) poliamidas de la fórmula IIID, donde DP1 = DP2.
- 15) poliamidas de la fórmula IIID, donde todos los grupos R están seleccionados para ser metilo.
- 16) poliamidas de la fórmula IIID, donde todos los grupos R están seleccionados para ser metilo y DP1 = DP2.

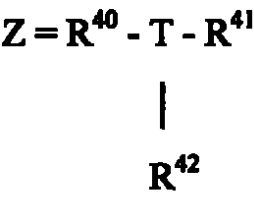
Otra clase relacionada de poliamidas puede sintetizarse con aminas trifuncionales tal como se indica en la fórmula IV:



Fórmula IV

112 M

donde X, Y, Y¹, R¹ - R⁸, m, n, DP1 - DP2 tienen los mismos valores que los definidos con anterioridad; R⁹ - R¹² están seleccionados del mismo grupo definido para R¹ - R⁸, DP3 está seleccionado del mismo grupo definido para DP; y p está seleccionado de los mismos grupos definidos para m y n;



donde R⁴⁰; R⁴¹ y R⁴² están seleccionados cada uno, independientemente entre sí, del grupo que consiste en alquilenos C1-C10 lineales y ramificados, y T está seleccionado del grupo que consiste en (1) y un átomo trivalente seleccionado de N, P y Al; y (2) CR, donde R está seleccionado de hidrógeno y el mismo grupo que se definió para R¹ - R⁴. Los valores preferidos para p son 1 - 25, siendo los valores de mayor preferencia de entre 1 y 7. Los valores preferidos para R¹ - R¹² son metilo. Un valor preferido para T es N. Los valores particulares para cada uno de DP1 - DP3 son 5 - 30, particularmente 5 - 20, más particularmente 12 - 18 y especialmente 15. Un valor preferido para cada uno de R⁴⁰, R⁴¹ y R⁴² es etileno. Un valor preferido para Z = (-CH₂CH)₃N.

Un grupo particular de compuestos de la fórmula IV son aquéllas de la fórmula IVA:



114

- (a) poliamidas de la fórmula IIIA, en las que DP es un número en el rango de 5 - 30, particularmente 15 - 20, más particularmente 12 - 18 y especialmente 15, siempre que al menos 8 % de la composición es una poliamida de la fórmula IIIA con un DP en el rango de 12 - 18, especialmente 15;
- (b) mezclas físicas de dos o más poliamidas descritas abajo en la fórmula IIIA, IIIB, IIIC, IIID, IV e IVA, en las que (1) al menos un 80 % de la mezcla es al menos una poliamida como se describe más abajo para esta invención con un DP del rango de 5 - 30, siendo al menos un 8 % de la composición final cosmética una poliamida de la fórmula IIIA con un DP del rango de 12 - 18, especialmente 15; y (2) el sobrante de la mezcla es una poliamida de las fórmulas IIIA, IIIB, IIIC, IIID, IV e IVA, excepto que el valor DP sea un número en el rango de 45 - 500, o mezclas de esos materiales DP más elevados;
- (c) compuestos de la fórmula IIIC, en los que (1) el valor para DP1 = 5 - 30 y el valor para DP2 = 5 - 500 y (2) la parte de la poliamida con DP1 es de aproximadamente 1 - 99 % en peso basado en el peso del contenido completo de la poliamida y la parte de poliamida con DP2 es de aproximadamente el 1 - 99 % en peso, siendo al menos un 8 % de la composición cosmética final una poliamida de la fórmula IIIC con un DP en el rango de 12 - 18, especialmente 15;
- (d) mezclas físicas de poliamidas de la fórmula IIIB preparada al combinar (1) el 60 - 99 % en peso de una poliamida, en la que DP = 5 - 30 y especialmente en la que DP = 10 - 20, y (2) el 1 - 20 % en peso de una poliamida, en la que DP = 5 - 500, especialmente en la que DP = 45 - 100,

115 / 116

siendo al menos el 8 % de la composición cosmética final una poliamida de la fórmula IIIB con un DP en el rango de 12 - 18, especialmente 15;

(e) poliamidas de la fórmula IIID, en la que al menos un Y e Y' contiene al menos una sustitución de hidroxilo con al menos el 8 % de la composición cosmética final una poliamida de la fórmula IIID con un DP en el rango de 12 - 18, especialmente 15;

(f) poliamidas de la fórmula IIIA sintetizada con al menos una porción de un diácido activado (cloruro de diácido, dianhídrido o diéster) en lugar del diácido, siendo al menos 8 % de la composición cosmética final una poliamida de la fórmula IIIA con un DP en el rango de 12 - 18, especialmente 15;

(g) poliamidas de la fórmula IIIA, en la que $X = -(CH_2)_3-$, siendo al menos 8 % de la composición cosmética final una poliamida de la fórmula IIIA con un DP en el rango de 12 - 18, especialmente 15;

(h) poliamidas de la fórmula IIIA, en la que $X = -(CH_2)_{10}-$, siendo al menos 8 % de la composición cosmética final una poliamida de la fórmula IIIA con un DP en el rango de 12 - 18, especialmente 15;

(i) poliamidas de la fórmula IIIA, en la que las poliamidas se preparan con un tope de cadena monofuncional seleccionado del grupo que consiste en aminas monofuncionales, ácidos monofuncionales, alcoholes monofuncionales, incluyendo ácidos grasos, alcoholes grasos y aminas grasas, tales como, por ejemplo: octilamina, octanol, ácido esteárico y alcohol estearílico, siendo al menos el 8 % de la composición cosmética final una poliamida de la fórmula IIIA con un DP en el rango de 12 - 18, especialmente 15.

116

Las poliamidas de esta invención pueden usarse como espesante en composiciones que contienen fluidos de silicona a los efectos de formar cremas (por ejemplo, semisólidas o sólidas suaves), geles y barras; sin embargo, pueden obtenerse las composiciones suaves (y pulposas) o firmes (y duras). La firmeza del producto dependerá de la cantidad del/de los gelificante/s usado/s.

En general, al usar poliamidas de la fórmula IIIA para producir antitranspirantes y/o desodorantes, una cantidad de poliamida igual a al menos 8 % en peso basado en el peso final del producto antitranspirante y/o desodorante completo, debe usarse para obtener una barra clara (o un mínimo del 4% para un sólido suave claro). Ello se aplica especialmente, al usar una poliamida de la fórmula IIIA con un $DP = 15$. Si se utiliza una poliamida con $DP = 30$, debe utilizarse un 5 - 15 % más de poliamida para obtener la misma consistencia reológica.

En una serie particular de formulaciones de productos antitranspirante y/o desodorantes, la siguiente tabla B puede usarse para determinar qué cantidad de qué tipo de gelificante de poliamida de la fórmula IIIA se emplea en la formulación final. Adicionalmente puede emplearse una mezcla de poliamidas de la fórmula IIIA con diferentes DP (en el rango de 5 - 30), siempre y cuando exista un mínimo de 8 % (4 % para sólidos suaves) de las poliamidas con un DP en el rango de 12 - 18 (especialmente 15).

117 

TABLA B

Porcentaje del gelificante de poliamida en el producto final	Grado de polimerización	Resultados del ensayo de fallas en ensayo de flexión de 3 puntos (unidades de Pascal)
15 %	15	11,9
23 %	15	25,6
30 %	15	40,1
15 %	30	9,7
23 %	30	17,5
30 %	30	28,1

Otro tipo de agente gelificante que puede usarse sólo o en combinación con otro agente gelificante aquí enunciado es un elastómero, tal como:

(a) una composición dimeticona/vinildimeticona de polímero cruzado realizada por reacción (en presencia de una catalizador de platino) de un polimetilhidrogensiloxano con un alfa, omega-divinilpolidimetil siloxano para lo que se usa la composición dimeticona/vinildimeticona polimérica cruzada (1) en una concentración de 4 - 10 % en ciclometicona (particularmente 4 - 7% y de mayor particularidad 4 - 6,5 %) (por ejemplo, en la que la ciclometicona es una ciclometicona D4 ó D5), (2) con un índice refractario en el rango de 1,392-1,402 a 25° C, y (3) con una viscosidad en el rango de 0,013- 1 x 10⁴ segundos de Pascal (por ejemplo, elastómero de silicona KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio); y

(b) un polímero cruzado de ciclometicona (y) dimeticona preparado con un $\equiv \text{Si-H}$ que contiene polisiloxanos y un alfa, omega-dieno de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_x \text{CH} = \text{CH}_2$, en la que $x = 1-20$, para formar un gel por enlace cruzado y adición de $\equiv \text{Si-H}$ con doble enlace cruzado en

el dieno alfa, omega, cuyo polímero cruzado presenta una viscosidad en el rango de 50.000-3.000.000 centipoise (particularmente 100.000-1.000.000; más particularmente 250.000-450.000 centipoise; y de mayor particularidad 350.000 centipoise), preferentemente con un contenido de no volátiles de 8-18 % (particularmente 10 - 14% y más particularmente 12 - 13%) en ciclometiconas (por ejemplo una cimeticona D4 ó D5), (un ejemplo de tal composición de polímero cruzado es DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, MI) con otros tipos de tales polímeros cruzados (también llamados elastómeros) descriptos en la patente de los Estados Unidos de Norteamérica 5.654.362, incorporada aquí a título de referencia a modo de descripción de esos polímeros y los métodos de preparación de esos polímeros).

Son ejemplos particulares de elastómeros apropiados SFE 167, un polímero cruzado cetearildimeticona / vinildimeticona de GE Silicones (Waterford, N.Y.); SFE 168, un polímero cruzado de ciclometicona (y) dimeticona / vinildimeticona de GE Silicones; polímeros cruzados de vinildimeticona, tales como aquéllos provistos por Shin Etsu Silicones of America (Akron, Ohio) bajo los nombres comerciales de KSG-15 (polímero cruzado de ciclometicona (y) dimeticona / vinildimeticona), KSG-16 (polímero cruzado de dimeticona (y) dimeticona / vinildimeticona), KSG-17 (polímero cruzado de ciclometicona (y) dimeticona / vinildimeticona), KSG-18 (polímero cruzado de fenil trimeticona (y) dimeticona / fenilvinildimeticona); y KSG-20 (polímero cruzado de dimeticonacopoliol; polímero cruzado de dimeticona / vinildimeticona de Dow Corning Corporation (Midland, MI) bajo el

119 

nombre comercial Dow Corning 9506 Domestic Powder, DC-9040 elastómero en ciclometicona de Dow Corning; y una mezcla de copolímeros de ciclometicona y estearil-vinil/hidrometilsiloxanos provistos por Grant Industries, Inc. (Elmwood Park, NJ) bajo el nombre comercial Gransil SR-CYC.

Formulaciones más específicas para productos preparados con sales de esta invención incluyen:

Barra clara

0,5 - 50 % de antitranspirante activo de la invención

20 - 80 % de ciclometicona (particularmente ciclometicona D5 y/o D6)

0 - 50 % de emolientes (particularmente ésteres grasos con 6-18 carbonos, tales como éter de PPG-3-miristilo)

10 - 15 % de una poliamida de la fórmula IIIA con un DP = 15

Barra traslúcida / opaca

0,5 - 50 % de antitranspirante activo de la invención

20 - 80 % de ciclometicona (particularmente ciclometicona D5 y/o D6)

0 - 50 % de emolientes (particularmente ésteres grasos con 6-18 carbonos, tales como éter de PPG-3-miristilo)

10 - 15 % de gelificante seleccionado del grupo que consiste en alcohol estearílico, ácido 12-hidroxi-esteárico, dibutil-lauril-glutanamida y polietilenos del tipo abajo descripto bajo agentes gelificantes apropiados y parafinas con un punto de fusión en el rango de 54 - 90° C.

Sólidos suaves claros:

0,5 - 50 % de sal activa mejorada de la invención

20 - 80 % de ciclometicona

120.08

4 - 10 % de poliamida de la fórmula IIIA ó 0,2-2% (particularmente 0,5 %) de un elastómero seleccionado del grupo antes descrito como gelificante.

0 - 50 % de emolientes (por ejemplo ésteres grasos con 6 - 18 carbonos, tales como benzoatos de alquilo C12-15)

0 - 3 % de fragancia

Sólido suave opaco/traslúcido

Estos productos pueden prepararse como descrito para productos suaves claros, pero sin utilizar gelificantes de poliamidas o elastómeros.

Envase a bolilla

20 - 90 % de ciclometicona

0 - 20 % de dimeticona (hasta 350 centistokes)

0,5 - 50 % de principio activo mejorado de la invención

0 - 3 % de fragancia

Aerosol

5 - 30 % de ciclometicona

0 - 20 % de dimeticona (hasta 350 centistokes)

0 - 10 % de quaternium-18 hectorita

0,5 - 50 % de principio activo mejorado preparado según la invención

50-80 % de propelente (por ejemplo mezcla de butanos)

0 - 3 % de fragancia

Atomizador: La misma formulación que el aerosol sin el propelente.

La liberación de los activos antitranspirantes al sudor representa un evento significativo en el desarrollo de un efecto antitranspirante. La magnitud del efecto antitranspirante está relacionada con la concentración de la sal antitranspirante en la concentración de sudor. Es de público

124
F92

conocimiento que las especies menores son de mayor preferencia que las especies mayores con respecto a la actividad antitranspirante (véase Antiperspirants and Deodorants, editado por Karl Laden, 2ª edición, (Marcel Dekker, Inc., N.Y., N.Y. 1999), especialmente capítulo 4).

La capacidad de la sal mejorada para actuar como un activo antitranspirante puede verificarse al diluir en agua una solución de un principio activo mejorado como preparado por el método de la invención y observar la modificación de los picos asignados a las especies de Al y Zr mayores (pico 1 para circonio y pico 3 para aluminio). Ha de notarse que al formular las composiciones de los antitranspirantes y/o desodorantes de la invención, algunas formas liberan mejor los principios activos. Por ejemplo, los envases a bolillas y atomizadores aparentemente liberan los activos de mejor manera en comparación con productos en barra.

La composición cosmética conforme la presente invención puede embalsarse en contenedores convencionales, usando técnicas convencionales. Por ejemplo, cuando la composición es en barra, mientras que aún esté en estado líquido puede almacenarse en un envase vertedor como habitualmente utilizado en el arte, y enfriarse dentro del mismo, como así también efectuarse el espesado. Al preparar una composición cosmética en gel o sólido suave, la composición puede colocarse en un envase vertedor (por ejemplo, un envase con una superficie superior con poros) como usado habitualmente en el arte. Luego, el producto puede verterse del envase vertedor como se lo hace habitualmente, para aplicar el material activo, por ejemplo, sobre la piel. Ello ofrece una buena aplicación del material activo sobre la piel.

En toda la presente memoria, en la que las composiciones se describen como incluyendo o comprendiendo componentes o materiales específicos, o en la que se describen métodos que incluyen o comprenden pasos específicos, está contemplado por los autores de la invención que las composiciones de la presente invención también consisten esencialmente en o consisten en los pasos indicados. En concordancia, a través de la presente solicitud, cualquier composición descrita de la presente invención puede consistir esencialmente en o consistir en los componentes o materiales indicados, y cualquier método descrito de la presente invención puede consistir esencialmente en o consistir en los pasos indicados.

Como se mencionó anteriormente, la presente invención incluye dentro de su espectro (pero sin limitarse a ello) cremas, “geles suaves” y barras. La forma en barra puede diferenciarse de un gel suave en que, en barra, el producto formulado puede mantener su forma a través de períodos extensos fuera del embalaje, sin perder su forma de modo significativo (salvo una leve reducción debida a la evaporación del solvente). Los geles suaves pueden ser envasados adecuadamente en contenedores con la apariencia de una barra, pero que vierten a través de aberturas (por ejemplos ranuras o poros) en la superficie superior del envase.

En el área de la cosmética, los sistemas se clasifican como geles suaves o barras, dependiendo sólo de su viscosidad o dureza; típicamente se entiende que geles suaves son productos suaves, deformables, mientras que barras exclusivamente son sólidos que pueden pararse solos. Por ejemplo, a través del análisis reológico, se determinó que una barra

123 

desodorante comercial presenta un modo de almacenamiento en capas $G'(\omega)$ de aproximadamente 10^5 Pa y una viscosidad compleja de 10^6 Pa segundo, (ambos a una frecuencia angular de 0,1 rad/seg). Por otra parte, se determinó que un gel suave antitranspirante presenta un modo de almacenamiento en capas $G'(\omega)$ de aproximadamente 10^3 Pa y una viscosidad compleja de 10^4 Pa segundo (a 0,1 rad/seg). El uso de los presentes componentes glicol ofrece resultados particularmente buenos junto con composiciones basados en jabón (por ejemplo, composiciones de desodorante en gel utilizando un gelificante para jabón).

Los siguientes ejemplos se ofrecen a fin de ilustrar la invención y no deben considerarse como limitantes. En los ejemplos y en cualquier parte de la descripción de la invención, los símbolos químicos y la terminología tiene su significado usual y acostumbrado. La temperatura se indica en grados Celsius, salvo indicación contraria. Las cantidades de los componentes en los ejemplos, así como en cualquier lugar de la presente, se indican en porcentaje de peso basado en el estándar descripto; salvo otro estándar mencionado, debe inferirse el peso total de las composiciones. Varias denominaciones de componentes químicos usadas en esta patente incluyen aquéllos enunciados en el CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary (Cosmetics, Toiletry and Fragrance Association, Inc. 4ª edic., 1991).

EJEMPLOS

EJEMPLOS DEL PROCESO

EJEMPLO 1 P – Proceso General

Método de formación cristalina #1 – Una muestra de un polvo

124 

antitranspirante como recibida del proveedor se disuelve en agua en una concentración en un rango del 50 - 60 % del peso basado en el peso de la mezcla. Puede aplicarse calor (por ejemplo en un rango de 30 - 99,9° C, más particularmente 50 - 80°C) para acelerar el proceso de disolución. Para este método #1, se utiliza una temperatura de alrededor de los 80° C. Luego la solución es vertida en un recipiente plano hasta una altura de 0,05 - 20 cm (particularmente 1 - 2 cm) y expuesta al aire para permitir que evapore el agua. Para este método #1, se utiliza una profundidad de alrededor de 1 cm. Se formará un estado cristalino luego de reposar aproximadamente 1-2 semanas a temperatura ambiente, dependiendo de la concentración de la solución. Para este método #1, se forma el estado cristalino en alrededor de 2 - 3 días.

Método de formación cristalina #2 – Se repite el método de formación cristalina #1, salvo que se utiliza un promotor, que pertenezca y sea seleccionado del grupo que consiste en aquellos antes descritos con un grupo particular que es el acetato de amonio, tetraborato de sodio, propionato de sodio y lactato de sodio. Se agrega el promotor a la solución de agua y activo antitranspirante. Un método particular utiliza el 6 % de acetato de amonio en una solución de antitranspirante / agua al 50 %, resultando en la formación casi instantánea del estado cristalino.

Paso de fraccionado – Luego de formarse el cristal, se fracciona manualmente en piezas de aproximadamente 1 cm² o empleando un martillo u otro instrumento adecuado.

Molienda intermedia – Los trozos del proceso de fraccionado se mezclan con un vehículo tal como ciclometicona (preferentemente ciclometicona

125
125

D5 y/o D6) en una proporción de 60 : 40 de cíclicos respecto de fracciones cristalinas de antitranspirante. La mezcla es procesada con un homogeneizador Ross a una velocidad de agitación de 1000-10.000 rotaciones por minuto (rpm). Este procedimiento fracciona las piezas hasta un tamaño de alrededor 200 micrones, formando así una suspensión (aún en el vehículo de ciclometicona).

Molienda fina – La suspensión de la molienda intermedia es luego procesado exponiendo la suspensión (que comprende un 40 % de sólido (v/v) con aprox. 800 g del polvo de la sal anhidrido en 1200 gm de ciclometicona (D5), y agitando hasta lograr una suspensión uniforme). La suspensión de sal es procesada en el molino LabStar 1 Zeta (NIETZSCH Inc., Exton, PA). El molino Zeta tiene partes húmedas de carburo de silicona (vástago y cámara) con un tamaño de malla de 0,2 mm, y se completa con una carga del 90 % de YTZ de 0,4 mm (perlas de ZrO_2 recubiertas con itrio) como medio de molienda alrededor de 1,5 kg. Se hace recircular la solución salina a un índice promedio de 0,75 kg/min, manteniendo la velocidad de agitación alrededor de 3000 rpm. La temperatura de la suspensión se controla para mantenerse inferior a 60° C mediante el pasaje de agua enfriada (4° C) con un índice de flujo de 1/min en una camisa alrededor del recipiente. Se mide la distribución del tamaño de partículas del polvo de sal disperso con el analizador de distribución de tamaño de partículas láser 'LA-900' (Horiba Instruments, Inc. Irvine, California) cada 30 minutos. La muestra del fondo también es colectada para analizar mediante SEC la distribución del peso molecular de los polímeros metálicos (Cromatografía de exclusión de tamaño) como se

describió en el ejemplo 1S.

Ejemplo 2P

Los procesos tal como se describieron en el método #1 y el método #2 del ejemplo 1P pueden repetirse con los siguientes cambios. El vástago es de poliuretano, el tamaño de la perla usada es de 0,2 mm, el tamaño de malla usado es de 0,1 mm con más área de superficie abierta, y la velocidad del agitador es de aproximadamente 3200 rpm.

EJEMPLOS DE SALES

Ejemplo 1S: Técnica analítica general

El análisis por SEC (cromatografía por exclusión de tamaño, *Size Exclusion Chromatography*) es la técnica primaria usada en esta invención para caracterizar las sales de ZAG en términos de separación, detección y medición de especies poliméricas de circonio y aluminio. El cromatograma se realiza utilizando los siguientes parámetros: bomba analítica Waters 600 y controlador, inyector Rheodine® 7725I, columna Protein - Pak 125 (Waters), Waters 996 Photodiode Array Detector con una longitud de onda de 240 nm, 5,56 mM de fase móvil de ácido nítrico, 0,70 ml/min de velocidad de flujo, 2,0 microlitros de volumen de inyección. Se analizaron los datos usando el software Waters® millenium 2,1 (Waters Corporation, Milford, Massachusetts). Al menos se pueden mostrar cinco picos distintivos para una muestra de ZAG, identificado cada uno con 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 pico 5 & 6) ($K_d = 0,53$), el cual se define mediante la ecuación:

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

127 221

Donde: V_e = volumen de elución del pico

V_o = volumen de exclusión de la columna

V_t = volumen total de la columna

Para el análisis SEC de una muestra de una suspensión de sal molida que se preparó por el método descrito en el ejemplo 1P, el vehículo líquido no acuoso se elimina por medio de centrifugación (3900 rpm), luego la sal se disuelve en agua destilada para lograr una solución al 10 % (p/p), y la solución se usa para inyectables en la columna.

El aumento en menores especies de aluminio se calcula obteniendo los valores para

$$\frac{\text{área de pico 4} + \text{área de pico 5}}{\text{área de pico 3} + \text{área de pico 4} + \text{área de pico 5}} \text{ antes de moler} = P_{\text{antes}}$$

$$\frac{\text{área}' \text{ de pico 4} + \text{área}' \text{ de pico 5}}{\text{área}' \text{ de pico 3} + \text{área}' \text{ de pico 4} + \text{área}' \text{ de pico 5}} \text{ después de moler} = P_{\text{después}}$$

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

donde los valores marcados con “ ’ ” son aquellos que se toman luego de la molienda.

La reducción en mayores especies de zirconio se obtiene calculando la reducción en el área del pico 1 como

128
7/2/04

$$\frac{\text{área pico 1 antes de trit.} - \text{área pico 1 después de trit.}}{\text{área pico 1 antes de molienda}} \times 100 = \% \text{ reducción}$$

usando la misma técnica de SEC que se describió con anterioridad.

El método descrito en el ejemplo 1P o 2P puede usarse para obtener las siguientes sales con el método del ejemplo 15, utilizándose para evaluar el aumento en menores especies de aluminio y el aumento en mayores especies de circonio.

Ejemplo 2S

Se usaron el método #1 del ejemplo 1P y el método del ejemplo 2P para obtener una sal mejorada tal como se evaluó mediante el método del ejemplo 1S. Se procesó una muestra de polvo clorohidrol (25 % en D5 ciclometicona obtenida de Reheis Inc., Berkeley Heights, NJ) de acuerdo con el método descrito en aquel ejemplo donde el paso final de molienda se realizó durante 90 minutos con los siguientes resultados (μ = micrones). Se llevó a cabo el método de SEC descrito en el ejemplo 1S.

Tabla 1. Análisis de SEC para polvo de clorohidrol triturado

<u>Estado</u>	<u>pico 2</u>	<u>pico 3</u>	<u>pico 4</u>	<u>pico 5</u>
Sal principal	26,4 %	41,3 %	10,5 %	21,8 %
Luego de formar cristal	40,8 %	36,1 %	6,3 %	16,8 %
Luego de 90 min. de trit.	12,2 %	52,1 %	19,4 %	16,4 %

Luego de moler durante 90 minutos, el tamaño de partícula medio era de 10 micrones.

129 

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

(1) proporción de especies de aluminio media y pequeña en relación con todas las especies de aluminio en la sal principal es:

$$[(41,3 + 10,5 + 21,8) / (26,4 + 41,3 + 10,5 + 21,8)] \times 100 = 73,6 \%$$

(2) proporción de especies de aluminio media y pequeña en relación con todas las especies de aluminio en sal luego de moler es:

$$[(52,1 + 19,4 + 16,4) / (12,2 + 52,1 + 19,4 + 16,4)] \times 100 = 87,8 \%$$

(3) aumento en cantidad de las especies de aluminio medias y pequeñas es:

$$87,8 \% - 73,6 \% = 14,2 \%$$

Ejemplo 3S

Se usaron el método #1 del ejemplo 1P y el método del ejemplo 2P para obtener una sal mejorada tal como se evaluó mediante el método del ejemplo 1S. Se trituró una muestra preparada de Reach AZP - 908 (de Reheis Inc.) 25 % de cristal AZP 908 en D5 ciclometicona durante 90 minutos usando los métodos descritos en los ejemplos con los siguientes resultados:

Tabla 2. Análisis de SEC para AZP - 908 triturado (distribución del área de pico)

<u>Estado</u>	<u>pico 1</u>	<u>pico 3</u>	<u>pico 4</u>	<u>pico 5</u>
Sal principal	15,7 %	48,5 %	10,6 %	25,1 %
Luego de formar cristal	21,3 %	41,9 %	6,1 %	30,7 %
Luego de trit. 90 min.	0,4 %	42,3 %	28,5 %	28,8 %

130 27

Luego de moler durante 90 minutos, el tamaño de partícula medio era de 10 micrones.

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

(1) la proporción de pequeñas especies de aluminio en relación con todas las especies de aluminio en la sal principal es:

$$[(10,6 + 25,1) / (48,5 + 10,6 + 25,1)] \times 100 = 42,3 \%$$

(2) la proporción de pequeñas especies de aluminio en relación con todas las especies de aluminio en la sal luego de moler es:

$$[(28,5 + 28,8) / (42,3 + 28,5 + 28,8)] \times 100 = 57,5 \%$$

(3) el incremento en la cantidad de especies pequeñas y medias de aluminio es:

$$57,5 \% - 42,3\% = 15,2 \%$$

El incremento en la cantidad de especies medias y pequeñas de circonio puede calcularse de la siguiente manera:

(1) área para pico 1 (sal principal) = 15,7 - área para pico 1 luego de moler = 0,4

$$(2) \quad 15,7 - 0,4 = 15,3$$

(3) $[15,7 / 15,3] \times 100 = 97 \%$ de reducción en grandes especies de circonio.

Ejemplo 4S

Se usaron el método #2 del ejemplo 1P y el método del ejemplo 2P para obtener una sal mejorada tal como se evaluó mediante el método del ejemplo 1S. Se formó una muestra de cristal mezclando 50 % de polvo de clorohidrol, 6 % de acetato de amonio, y 44 % de agua destilada. El cristal

(3) 22

se convirtió en un polvo inicial mediante el método de molienda intermedio descrito en el ejemplo 1P. El polvo inicial se suspendió luego en D5 ciclometicona con una concentración del 25 % y se efectuó la molienda fina durante 90 minutos usando el método descrito en el ejemplo 1P con los siguientes resultados:

Tabla 3: Análisis de SEC para clorohidrol triturado

<u>Estado</u>	<u>pico 1</u>	<u>pico 3</u>	<u>pico 4</u>	<u>pico 5</u>
Sal principal	26,4 %	41,3 %	10,5 %	21,8 %
Luego de formar cristal	44,3 %	29,3 %	4,3 %	22,1 %
Luego de trit. 90 min.	16,6 %	33,5 %	12,2 %	37,7 %

Luego de moler durante 90 minutos, el tamaño de partícula media era de 11 micrones.

En este ejemplo, la cantidad de especies pequeñas y medias de Al se incrementó de 73,6 - 83,4 %.

EJEMPLOS DE FORMULACIÓN

Las siguientes formulaciones pueden prepararse con sales mejoradas con un índice menor de refracción de acuerdo con esta invención, usando el método y las sales descritas con anterioridad. Una sal mejorada de particular interés es una que se describió en el ejemplo 2S que puede describirse como un antitranspirante activo triturado con una suspensión al 25 % de cristal de clorohidrol en ciclometicona. El tamaño de partícula medio de esta sal mejorada deberá estimarse dentro del rango de 5 - 20 micrones, teniendo al menos el 50 % de las partículas 10 micrones. Todas las cantidades son en porcentaje en peso en base al peso total de la

132
137

composición. La sal mejorada se prepara mediante el método de molienda en mojado de la invención.

Ejemplo #1F - envase a bolilla

Puede prepararse un producto a bolilla combinando los siguientes ingredientes con mezcla hasta tornarse homogénea:

Sal mejorada (25 % de sustancia activa / ciclometicona)	99 %
Fragancia	1 %

Ejemplo #2F - sólido suave sin elastómero A

Puede prepararse un producto sólido suave combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogéneo:

Sal mejorada (25 %)	93,4 %
Sílice modificado hidrofóbicamente Degussa R - 812	3,6 %
Fragancia	1,0 %

Ejemplo #3F - 5F - sólido suave con elastómero

Pueden prepararse productos sólidos suaves combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornar homogéneo. Véase la presencia de tres formulaciones (3F, 4F, y 5F).

<u>Ingrediente</u>	<u>3F</u>	<u>4F</u>	<u>5F</u>
Sal mejorada (25 %)	66,0	50	33,0
Elastómero Shin Etsu KSG - 15	25	36,5	50,0
(siliconas Shin Etsu de Norteamérica, Akron, Ohio)			
AZZ 902 triclorohidrex de Al - Zr	8,0	12,5	16,0

133 

Fragancia 1,0 1,0 1,0

Ejemplo #6F - barra antitranspirante blanca con bajos residuos

Se preparó un producto sólido suave o en barra (residuo blanco bajo si se compara con un producto como Lady Speed Stick de Mennen) combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogéneo:

Sal mejorada (25 %)	58,7 %
Alcohol esteárico	17,4 %
PPG - 14 éter butílico	11,9 %
Feniltrimeticona	5,0 %
Aceite de castor hidrogenado	4,0 %
PEG - 8 diestearato	2,0 %
Fragancia	1,0 %

Además, se puede usar un sistema mixto con sal regular y sal mejorada de modo que puede usarse el 52,2 % de la sal mejorada (25 % en ciclometicona) + 6,5 % de una sal de tetraclorohidrex de aluminio / circonio.

Ejemplo #7F: Antitranspirante a bolilla anhidro

Puede prepararse un producto a bolilla combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogéneo:

80,00 % de una suspensión al 25 % de una sal mejorada tal como se describió en cualquiera de los ejemplos "S"

9,00 % de alquilbenzoato C12 - 15 (Finsolv TN de Finetex, Inc., Elmwood Park, NJ)

134

10,50 % de ciclometicona (D5)

0,50 % de fragancia

Ejemplo #8F - Antitranspirante a bolilla (suspensión)

Puede prepararse un producto en suspensión a bolilla combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogéneo:

24,00 % de ciclometicona (D5)

1,40 % de una sal antitranspirante de triclorohidrex gli de aluminio / circonio

71,4 % de una suspensión al 25 % de una sal mejorada tal como se describió en cualquiera de los ejemplos "S"

3,00 % de quaternium - 18 hectorite

1,00 % de carbonato de propileno

0,50 % de fragancia

0,10 % de sílice pirógena

Además, se puede usar un sistema mixto con sal regular y sal mejorada, de modo de poder utilizar 70,0 % de la sal mejorada (25 % en ciclometicona) + 1,40 % de una sal de triclorohidrex de aluminio circonio.

Ejemplo #9F: Barra antitranspirante

Puede prepararse un producto en barra combinando los siguientes resultados con mezcla, calentamiento hasta que las ceras se solubilicen y hasta que toda la mezcla sea homogénea. El producto se vierte luego en envases apropiados.

135
136

68,00 % de una suspensión al 25 % de una sal mejorada tal como se describió en cualquiera de los ejemplos "S"

14,00 % de alcohol esteárico

5,00 % de aceite de castor hidrogenado

0,50 % de sílice pirógena

0,50 % de fragancia

5,00 % de alquilbenzoato C12 - 15

7,00 % de ciclometicona (D5)

Además, se puede usar un sistema mixto con una sal regular y una sal mejorada, de modo de poder utilizar 60,0 % de la sal mejorada (25 % en ciclometicona) + 8,00 % de una sal de triclorohidrex de aluminio / circonio.

Ejemplo #10F: Barra antitranspirante

Puede prepararse un producto en barra combinando los siguientes resultados con mezcla, calentamiento hasta que todas las ceras se solubilicen, y hasta que toda la mezcla sea homogénea. El producto se vierte luego en envases apropiados.

2,50 % de ciclometicona (DS)

68,00 % de una suspensión al 25 % de una sal mejorada tal como se describió en cualquiera de los ejemplos "S"

3,00 % de PEG - 8 diestearato

8,00 % de aceite de castor hidrogenado

18,00 % de alcohol esteárico

0,50 % de fragancia

136



Además, se puede usar un sistema mixto con una sal regular y una sal mejorada, de modo de poder utilizar 60,0 % de la sal mejorada (25 % en ciclometicona) + 8,00 % de una sal de triclorohidrex de aluminio / circonio.

Ejemplo #11F - Crema antitranspirante a base de cera

Puede prepararse un producto en crema combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogéneo. No se requiere calentamiento.

5,00 % de ciclometicona (D5)

15,00 % de dimeticona (50 centistokes)

68,00 % de una suspensión al 25 % de una sal mejorada tal como se describió en cualquiera de los ejemplos "S"

6,50 % de aceite de castor hidrogenado

5,00 % de cera de alquilsilicona (estearoxitrimetilsiloxano)

0,50 % de fragancia

Además, se puede usar un sistema mixto con una sal regular y una sal mejorada, de modo de poder utilizar 60,0 % de la sal mejorada (25 % en ciclometicona) + 8,00 % de una sal de triclorohidrex de aluminio / circonio.

Ejemplo #12F: Antitranspirante sólido suave a base de siliconas

Puede prepararse un producto sólido suave combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogéneo:

70,00 % de una suspensión al 25 % de una sal mejorada tal como se realizó en cualquiera de los ejemplos "S" descriptos con anterioridad

137 

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

5,00 % de alquilbenzoato C12 - 15

0,50 % de fragancia

Ejemplo #13F: - Antitranspirante sólido suave a base de cera

Puede prepararse un producto sólido suave combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogéneo:

60,00 % de una suspensión al 25 % de una sal mejorada tal como se realizó en cualquiera de los ejemplos "S" descriptos con anterioridad

15,00 % de cera de abejas de hexanodiolbehenilo

15,00 % de feniltrimeticona

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

0,50 % de fragancia

Además, se puede usar un sistema mixto con una sal regular y una sal mejorada de modo de poder utilizar 60,0 % de la sal mejorada (25 % en ciclometicona) + 10,00 % de una sal de ticlorohidrex de aluminio / circonio.

Ejemplo #15F: Antitranspirante sólido suave

Puede prepararse un producto sólido suave combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogéneo:

25 % de una sal mejorada como se realizó en cualquiera de los ejemplos "S" descriptos con anterioridad

46 % de ciclometicona (D5)

10,0 % de alcohol isocetílico

1 % de fragancia

5,0 % de quaternium - 18 hectorita

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

Ejemplo #16F - Antitranspirante a bolilla

Puede prepararse un producto a bolilla combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogéneo:

25 % de una sal mejorada como se realizó en cualquiera de los ejemplos "S" descriptos con anterioridad

66 % de ciclometicona (D5)

5,0 % de dimeticona (200 centistokes)

3,0 % de quaternium - 18 hectorita

1 % de fragancia

Ejemplo #17F - Antitranspirante en aerosol

Se puede preparar un producto en aerosol combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogéneo:

20 % de una sal mejorada como en cualquiera de los ejemplos "S" descriptos con anterioridad

10 % de ciclometicona (D5)

2 % de dimeticona (10 centistokes)

2 % de quaternium - 18 hectorita

139



1 % de fragancia

65 % de propelente

Ejemplo #18F - Barra clara / translúcida

Puede prepararse una barra clara / translúcida combinando los siguientes resultados con mezcla hasta tornarse homogénea:

60 % de una sal mejorada (25 % de sal en D5 ciclometicona) como en cualquiera de los ejemplos "S" descriptos con anterioridad

10 % de gelificante de poliamida de la fórmula IIIA donde DP = 15

24 % de éster mirístico PPG - 3

5 % de feniltrimeticona (DC 556 de Dow Corning)

1 % de fragancia.

140

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar sales antitranspirantes micronizadas que comprenden aluminio o aluminio y circonio, donde el índice de refracción para las sales antitranspirantes micronizadas está dentro del rango de 1,42 - 1,49 para las sales de aluminio y de 1,46 - 1,52 para las sales de Al - Zr, y donde el método comprende los pasos de:

- (1) formar una solución salina acuosa de una sal principal y un solvente, donde la sal principal se selecciona del grupo que consiste en sales de aluminio y sales de aluminio / circonio y el contenido de glicol de la solución salina es inferior al 5 % en peso;
- (2) verter la solución salina en una superficie plana limitada;
- (3) evaporar el solvente de la solución salina de modo de formar un cristal;
- (4) romper el cristal usando uno o más pasos para formar partículas que tengan un tamaño promedio en el rango de los 0,5 - 2,00 cm²;
- (5) mezclar las partículas del paso (4) con un vehículo líquido no acuoso en el cual la sal no es apreciablemente soluble, y someter la mezcla a un proceso de homogeneización para formar una suspensión con partículas que tienen un tamaño promedio menor o igual a 200 micrones; y
- (6) moler la mezcla del paso (5) a una temperatura dentro del rango de los 20 - 70 grados C sin agregar agua o sin requerir calentamiento externo, de modo que las partículas en la suspensión tengan un tamaño promedio inferior o igual a 20 micrones.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde se aplica calor externo para formar la solución salina.

14/

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde se agrega un promotor a la solución salina para acelerar la formación del cristal.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la sal principal se selecciona del grupo que consiste en cloruros de aluminio, hidroxiclорuros de circonilo, oxiclорuros de circonilo, cloruros básicos de aluminio, cloruros básicos de aluminio combinados con oxiclорuros e hidroxiclорuros de circonilo, y complejos orgánicos de cada uno de los cloruros básicos de aluminio con o sin oxiclорuros e hidroxiclорuros de circonilo y mezclas de cualquiera de los anteriores.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la sal principal se selecciona del grupo que consiste en clorhidrato de aluminio, cloruro de aluminio, sesquiclорhidrato de aluminio, complejo de clorohidrol - propilenglicol de aluminio, hidroxiclорuro de circonilo, complejo de glicina aluminio - circonio, diclorhidrato de aluminio, clorohidrex de aluminio en propilenglicol, clorohidrex de aluminio en polietilenglicol, diclorohidrex de aluminio en propilenglicol, diclorohidrex de aluminio en polietilenglicol, complejo de triclorohidrex gli propilenglicol de aluminio / circonio, complejo de triclorohidrex gli dipropilenglicol de aluminio / circonio, complejo de tetraclorohidrex gli propilenglicol de aluminio / circonio, complejo de tetraclorohidrex gli dipropilenglicol de aluminio / circonio, y mezclas de cualquiera de los anteriores, con la condición de que la cantidad de glicol en la solución salina se mantenga a menos del 5 % en peso.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la sal principal se selecciona del grupo que consiste en clorhidrato de aluminio, diclorhidrato de aluminio, sesquiclорhidrato de aluminio, triclorhidrato de

142

aluminio / circonio, tetraclorhidrato de aluminio / circonio, pentaclorhidrato de aluminio / circonio, octaclorhidrato de aluminio / circonio, triclorohidrex gli de aluminio / circonio, tetraclorohidrex gli de aluminio / circonio, pentaclorohidrex gli de aluminio / circonio, y mezclas de cualquiera de los anteriores, con la condición de que la cantidad de glicol en la solución salina se mantenga a menos del 5 % en peso.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la sal principal se selecciona del grupo que consiste en clorhidrato de aluminio, cloruro de aluminio, sesquiclorhidrato de aluminio, hidroxiclорuro de circonio, complejo de glicina aluminio - circonio, clorohidrex de aluminio en propilenglicol, clorohidrex de aluminio en polietilenglicol, diclorohidrex de aluminio en propilenglicol, diclorohidrex de aluminio en polietilenglicol, y mezclas de cualquiera de los anteriores, con la condición de que la cantidad de glicol en la solución salina se mantenga a menos del 5 % en peso.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la sal principal se selecciona del grupo que consiste en triclorohidrex de aluminio / circonio y tetraclorohidrex de aluminio / circonio ya sea con o sin glicina.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la sal principal se selecciona del grupo que consiste en sales de aluminio de eficacia mejorada y materiales de sales de aluminio / circonio - glicina de eficacia mejorada, que tienen una eficacia mejorada debido a una mejor distribución molecular de las especies de Al y / o Zr.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la sal principal se selecciona del grupo que consiste en clorhidrato de aluminio, tetraclorohidrex de aluminio / circonio, triclorohidrex de aluminio /

143 ~~XXXX~~

circonio, octaclorohidrex de aluminio / circonio, y pentaclorohidrex de aluminio / circonio.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el solvente es agua.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el solvente comprende menos del 5 % en peso en base al peso de la solución de etanol, propanol, isopropanol, glicoles, poliglicoles, dimetilisorbida, sorbitol, glicerina o mezclas de cualquier combinación de los anteriores.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el promotor se selecciona del grupo que consiste en bórax, fosfatos de sodio, tetraborato de sodio, ácidos monocarboxílicos C2-C3 (y sales de sodio y amonio de los mismos), ácidos dicarboxílicos C2-C5 (y sales de sodio y amonio de los mismos), ácido cítrico y ácido aspártico, carboxilatos C2-C10, y tetraborato de sodio, y se usa en una cantidad del 4 - 10 % en peso en base al peso total de la solución de la sal antitranspirante.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, donde el promotor se selecciona del grupo que consiste en ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido cítrico, ácido aspártico, acetato de sodio, acetato de amonio, formato de amonio, propionato de sodio, lactato de sodio, succinato de sodio, fumarato de sodio, maleato de sodio y citrato de amonio.

15. El método de acuerdo con la reivindicación 13, donde el promotor se usa en una solución que tiene una concentración de sal en el rango del 50 - 60 %.

144

16. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el vehículo líquido no acuoso se selecciona del grupo que consiste en:

- (a) ésteres cosméticos;**
- (b) glicoles;**
- (c) siliconas volátiles;**
- (d) siliconas no volátiles;**
- (e) hidrocarburos;**
- (f) alcoholes que tienen más de tres carbonos; y**
- (g) mezclas de los anteriores.**

17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, donde el vehículo líquido no acuoso se selecciona del grupo que consiste en

(a) ésteres cosméticos seleccionados del grupo que consiste en etoxilatos, propoxilatos, benzoatos y adipatos C6 - C22 de cadena lineal o ramificada;

(b) glicoles y polioles seleccionados del grupo que consiste en propilenglicol y dipropilenglicol;

(c) siliconas volátiles seleccionadas del grupo que consiste en ciclometiconas D4, D5, D6 y mezclas de cualquiera de las anteriores;

(d) siliconas no volátiles seleccionadas de las polidimeticonas que tienen una viscosidad de hasta 350 centistokes;

(e) aceites minerales;

(f) alcoholes que tienen más de tres carbonos; y

(g) mezclas de cualquiera de los anteriores.

18. El método de acuerdo con la reivindicación 16, donde el vehículo líquido no acuoso se selecciona del grupo que consiste en una o más

145 

ciclometiconas D4, D5 ó D6, que opcionalmente pueden contener una menor cantidad inferior al 5 % en peso de uno o más de: agua, aceites minerales, glicoles y polioles y ésteres grasos de baja viscosidad que tienen 8 - 18 carbonos, con la condición de que el principio activo en una suspensión no supere el 5 % en peso de la sal allí disuelta.

19. Una composición antitranspirante y / o desodorante que comprende una cantidad efectiva de una sal antitranspirante micronizada preparada de acuerdo con el método de la reivindicación 1, con la condición de que la composición:

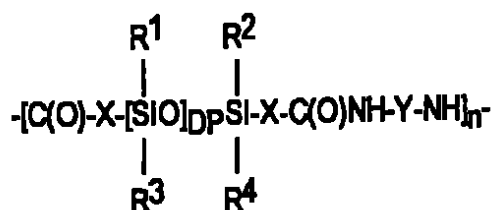
(a) sea anhidra con ≤ 5 % de agua;

(b) no contenga metanol, etanol o isopropanol en una cantidad superior al 5 %; y

(c) esté formulada de modo tal que la cantidad total del componente glicol no exceda el 50 % en peso de la cantidad de sal antitranspirante micronizada.

20. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 19 que comprende, además, un agente gelificante seleccionado del grupo que consiste en alcoholes lineales C10-40; parafinas con un punto de fusión dentro del rango de los 54 - 90 grados C; dibutillaurilglutamida; ácido 12-hidroxiesteárico; cera de Japón; dibencilidensorbitol; polietilenos con un peso molecular dentro del rango de los 200 - 5.000, con una temperatura de fusión dentro del rango de 50 - 150 grados C y una polidispersión en el rango de 1 - 10; y poliamidas que son múltiplos de una unidad representada por la fórmula A:

146



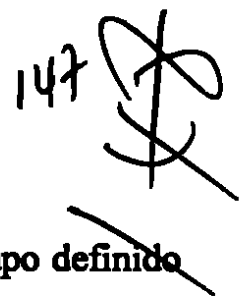
Fórmula A

donde:

- (1) DP se selecciona del grupo que consiste en 1 - 700,
- (2) n es un número seleccionado del grupo que consiste en 1 - 500,
- (3) X es un alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 1 - 30 carbonos,
- (4) Y se selecciona del grupo que consiste en alquilenos de cadena lineal o ramificada que tienen 1 - 40 carbonos, donde

(a) el grupo alquileo puede contener opcional y adicionalmente en la parte alquileo al menos uno de (i) 1 - 3 enlaces de amida; (ii) cicloalcanos C5 ó C6; y (iii) fenileno opcionalmente sustituido por 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; y

(b) el grupo alquileo en sí mismo puede estar sustituido opcionalmente por al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en (i) hidroxí; (ii) cicloalcano C3-C8; (iii) 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; fenilo opcionalmente sustituido por 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; (iv) alquilhidroxí C1-C3; y (v) alquilamina C1-C6; o Y = Z, donde Z = T(R²⁰)(R²¹)(R²²), donde cada uno de R²⁰, R²¹ y R²² están seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilenos C1-C10 lineales y ramificados; y T está seleccionado del grupo que consiste en CR, donde R

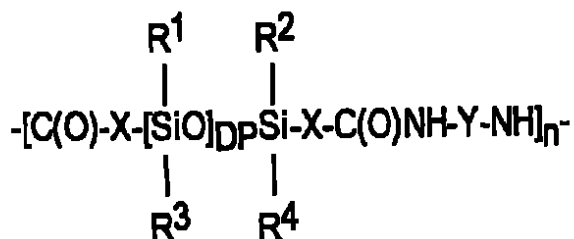
147 

está seleccionado de hidrógeno, el grupo que consiste en el grupo definido para $R^1 - R^4$, y un átomo trivalente seleccionado de N, P y Al;

(5) cada uno de $R^1 - R^4$ está seleccionado independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, una cadena de siloxano y fenilo, donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido por 1 - 3 miembros del grupo que consiste en metilo y etilo;

(6) los valores para X, Y, DP, y $R^1 - R^4$ pueden ser iguales o diferentes para cada unidad de poliamida.

21. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 20, donde la poliamida es un múltiplo de una unidad representada por la fórmula IIIA:



Fórmula IIIA

donde:

- (1) DP es un número dentro del rango de 5 - 30;
- (2) n es un número seleccionado del grupo que consiste en 1 - 500;
- (3) X es un alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene 1 - 30 carbonos;
- (4) Y se selecciona del grupo que consiste en alquilenos de cadena lineal y ramificada que tienen 1 - 40 carbonos, donde

(a) el grupo alquileo puede contener opcional y adicionalmente en la parte alquileo al menos uno de los miembros de un grupo que

148 ~~148~~

consiste en (i) 1 - 3 enlaces de amida; (ii) cicloalcano C5 ó C6 (como un enlace de cicloalquileo); y (iii) fenileno opcionalmente sustituido por 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; y

(b) el grupo alquileo en sí mismo puede estar sustituido opcionalmente por al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en (i) hidroxilo; (ii) cicloalcano C3-C8; (iii) 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; fenilo opcionalmente sustituido por 1 - 3 miembros seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilos C1-C3; (iv) alquilhidroxilo C1-C3; y (v) alquilamina C1-C6; o

$Y = Z^2$, donde

$Z^2 = R^{20} - T - R^{21} -$

|
R²²

donde cada uno de R²⁰, R²¹ están seleccionados independientemente del grupo que consiste en alquilenos C1-C10 lineales o ramificados; R²² se selecciona del grupo que consiste en alcanos C1-C10 lineales o ramificados; y T se selecciona del grupo que consiste en (1) un átomo trivalente seleccionado de N, P y Al; y (2) -CR, donde R está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, una cadena de siloxano, y fenilo, donde el fenilo puede estar sustituido opcionalmente por 1 - 3 miembros del grupo que consiste en metilo y etilo, especialmente metilo y etilo y más especialmente, metilo; y

149 

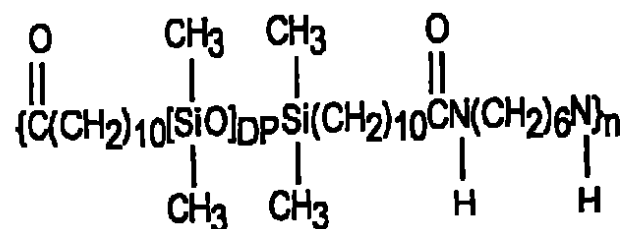
(5) cada uno de $R^1 - R^4$ está seleccionado independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, una cadena de siloxano y fenilo, donde el fenilo puede estar sustituido opcionalmente por 1 - 3 miembros del grupo que consiste en metilo y etilo.

22. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 21 que comprende una poliamida de la fórmula IIIA, donde DP está dentro del rango de 12 - 18 y cada uno de $R^1 - R^4$ es metilo, y donde la composición se formula para ser clara.

23. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 22, donde la composición comprende al menos un 8 % en peso de una poliamida de la fórmula IIIA, donde DP es 15.

24. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 21, donde para las poliamidas de la fórmula IIIA, $R^1 - R^4$ son cada uno metilo y la poliamida de la fórmula IIIA se selecciona del grupo que consiste en:

- a) poliamidas de la fórmula IIIA, donde DP está dentro del rango de 5 - 30;
- b) poliamidas de la fórmula IIIB:

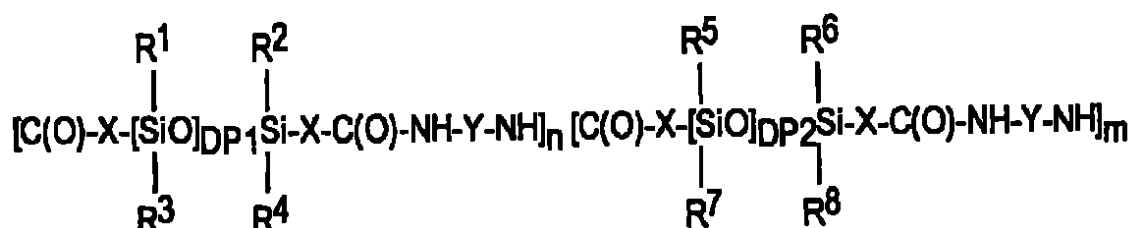


Fórmula IIIB

donde DP es de 5 - 30 y n tiene el mismo valor que en la fórmula IIIA;

150 / 15

- c) poliamidas de la fórmula IIIB, donde DP es de 5 - 20;
- d) poliamidas de la fórmula IIIB, donde DP es de 12 - 18;
- e) poliamidas de la fórmula IIIB, donde DP es 15;
- f) poliamidas de la fórmula IIIA, donde los valores de X, Y, DP y R¹ - R⁴ quedan igual en cada unidad del polímero;
- g) poliamidas de la fórmula IIIB, donde el valor de DP y n quedan igual para cada unidad del polímero;
- h) poliamidas de la fórmula IIIA que contienen longitudes de bloques de siloxano múltiples tal como se indica en la fórmula IIIC:



Fórmula IIIC

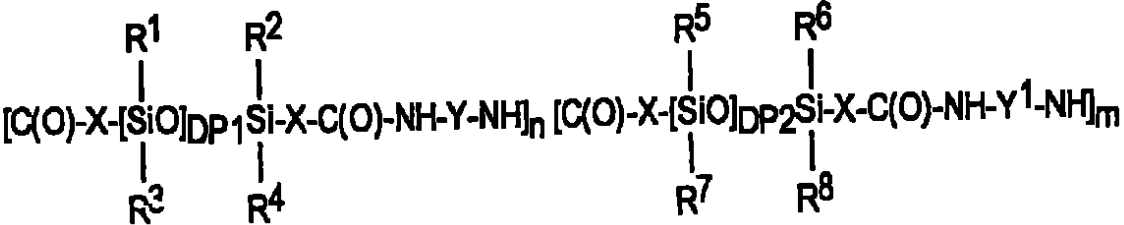
donde X, Y, n, y R¹ - R⁴ tienen los significados descriptos con anterioridad para la fórmula IIIA; m se selecciona de los mismos grupos definidos para n, y n y m significan la cantidad total de unidades encerradas entre paréntesis, con las unidades individuales dispuestas con secuenciación regular, alternante, en bloque o aleatoria; R⁵ - R⁸ se selecciona del mismo grupo definido para R¹ - R⁴; DP1 y DP2 pueden ser iguales o diferentes y están seleccionados independientemente entre sí del mismo grupo definido para DP; y las unidades denominadas por n y m pueden estructurarse para formar copolímeros en bloque (de secuencia regular) o aleatorios.

- i) poliamidas de la fórmula A que contienen longitudes de bloques de

151

siloxano de la fórmula IIIC, donde todos los grupos R se seleccionan para ser metilo.

- j) poliamidas de la fórmula IIIA que contienen longitudes de bloques de siloxano de la fórmula IIIC, donde DP1 = DP2.
- k) poliamidas de la fórmula IIIA que contienen longitudes de bloques de siloxano de la fórmula IIIC, donde todos los grupos R se seleccionan para ser metilo y DP1 = DP2.
- l) poliamidas sintetizadas a partir de diaminas múltiples tal como se indica en la fórmula IIID:



Fórmula IIID

donde X, Y, m, n, y R¹ - R⁸, DP1, DP2 tienen los mismos significados que los descriptos con anterioridad para la fórmula IIIA y la fórmula IIIC; Y¹ está seleccionado independientemente del mismo grupo que se definió para Y; y las unidades denominadas por n y m se pueden estructurar para formar copolímeros en bloque (de secuencia regular) o aleatorios.

- m) poliamidas de la fórmula IIID, donde DP1 = DP2.
- n) poliamidas de la fórmula IIID, donde todos los grupos R están seleccionados para ser metilo.
- o) poliamidas de la fórmula IIID, donde todos los grupos R están seleccionados para ser metilo y DP1 = DP2.

152 

25. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 21, que es una barra clara que comprende:

- (a) 0,5 - 50 % de una sal antitranspirante micronizada preparada de acuerdo con la reivindicación 1;**
- (b) 20 - 80 % de ciclometicona;**
- (c) 0 - 50 % de emolientes; y**
- (d) 10 - 15 % de una poliamida de la fórmula IIIA con DP = 15.**

26. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 21, que es una barra translúcida u opaca que comprende:

- (a) 0,5 - 50 % de una sal antitranspirante micronizada preparada de acuerdo con la reivindicación 1;**
- (b) 20 - 80 % de ciclometicona;**
- (c) 0 - 50 % de emolientes;**
- (d) 4 - 10 % de 10 - 15 % de un gelificante seleccionado del grupo que consiste en una poliamida de la fórmula IIIA o un elastómero, o una mezcla de ellos; y**
- (e) 0 - 3 % de fragancia.**

27. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 21, que es un sólido suave claro que comprende:

- (a) 0,5 - 50 % de una sal antitranspirante micronizada preparada de acuerdo con la reivindicación 1;**
- (b) 20 - 80 % de ciclometicona;**
- (c) 0 - 50 % de emolientes;**
- (d) 4 - 10 % de 10 - 15 % de un gelificante seleccionado del grupo que consiste en una poliamida de la fórmula IIIA o un elastómero, o una mezcla**

153

de ellos; y

(e) 0 - 3 % de fragancia.

28. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 21, que es un sólido suave translúcido u opaco que comprende:

(a) 0,5 - 50 % de una sal antitranspirante micronizada preparada de acuerdo con la reivindicación 1;

(b) 20 - 80 % de ciclometicona;

(c) 0 - 50 % de emolientes;

(d) 4 - 10 % de 10 - 15 % de un gelificante seleccionado del grupo que consiste en alcoholes lineales C10-40; parafinas que tienen un punto de fusión dentro del rango de los 54 - 90 grados C; dibutillaurilglutamida; ácido 12-hidroxiesteárico; cera de Japón; dibencilidensorbitol; polietilenos que tienen un peso molecular dentro del rango de 200 - 5.000, con una temperatura de fusión dentro del rango de los 50 - 150 grados C y una polidispersión dentro del rango de 1 - 10 o una mezcla de ellos y

(e) 0 - 3 % de fragancia.

29. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 19, que es un producto a bolilla claro, translúcido u opaco que comprende:

(a) 20 - 90 % de ciclometicona;

(b) 0 - 20 % de dimeticona que tiene una viscosidad ≤ 350 centistokes;

(c) 0,5 - 50 % de una sal activa antitranspirante micronizada de acuerdo con la reivindicación 1; y

(d) 0 - 3 % de fragancia.



30. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 19, que es un aerosol que comprende:

- (a) 5 - 30 % de ciclometicona;**
- (b) 50 - 80 % de propelente;**
- (c) 0 - 20 % de dimeticona que no tiene una viscosidad ≤ 350 centistokes;**
- (d) 0,5 - 50 % de una sal activa antitranspirante micronizada de acuerdo con la reivindicación 1;**
- (e) 0 - 3 % de fragancia; y**
- (f) 0 - 10 % de quaternium - 18 hectorita.**

31. Una composición antitranspirante y / o desodorante de acuerdo con la reivindicación 19, que es un atomizador que comprende:

- (a) 5 - 30 % de ciclometicona;**
- (b) 0 - 20 % de dimeticona que tiene una viscosidad ≤ 350 centistokes;**
- (c) 0,5 - 50 % de una sal activa antitranspirante micronizada de acuerdo con la reivindicación 1;**
- (d) 0 - 3 % de fragancia; y**
- (e) 0 - 10 % de quaternium - 18 hectorita.**

32. Un método para formar sales antitranspirantes micronizadas que comprenden sales de estaño o titanio usadas solas o en combinación con compuestos de aluminio, donde el índice de refracción para las sales antitranspirantes micronizadas está dentro del rango de 1,42 - 1,55, y donde el método comprende los pasos de:

- (1) formar una solución salina acuosa de una sal principal y un solvente, donde el contenido de glicol de la solución salina es inferior al 5 % en**

155

peso;

- (2) verter la solución salina en una superficie plana limitada;
 - (3) evaporar el solvente de la solución salina de modo de formar un cristal;
 - (4) romper el cristal usando uno o más pasos para formar partículas que tengan un tamaño promedio dentro del rango de 0,5 - 2,00 cm²;
 - (5) mezclar las partículas del paso (4) con un vehículo líquido no acuoso en el cual la sal no es apreciablemente soluble y someter la mezcla a un proceso de molienda intermedia para formar una suspensión con partículas que tengan un tamaño promedio menor o igual a 200 micrones; y
 - (6) moler la mezcla del paso (5) a una temperatura dentro del rango de los 20 - 70 grados C sin agregar agua o sin requerir calentamiento externo, de modo que las partículas en la suspensión tengan un tamaño promedio inferior o igual a 20 micrones.
33. El método de acuerdo con la reivindicación 32, donde se aplica calor externo para formar la solución salina.
34. El método de acuerdo con la reivindicación 32, donde se agrega un promotor a la solución salina para acelerar la formación del cristal.

156 

RESUMEN

Se revela un método para formar sales antitranspirantes miscronizadas, donde el método comprende los pasos de: (1) formar una solución de sal acuosa de una sal principal y solvente, donde la sal principal se selecciona del grupo que consiste en sales de aluminio y sales de aluminio - circonio y el contenido de glicol de la solución salina es inferior al 5 % en peso; (2) verter la solución salina en una superficie plana unida; (3) evaporar el solvente de la solución salina de modo de formar un cristal; (4) romper el cristal usando uno o más pasos de formación de partículas que tengan un tamaño promedio dentro del rango de 0,5 - 2,00 cm²; (5) mezclar las partículas del paso (4) con un vehículo líquido no acuoso en el cual la sal no es apreciablemente soluble y someter la mezcla a un proceso de homogeneización para formar una suspensión con partículas que tienen un tamaño promedio menor o igual a 200 micrones; y (6) moler la mezcla del paso (5) a una temperatura dentro del rango de los 20 - 70 grados C sin agregar agua o requerir calentamiento externo, de modo que las partículas en la suspensión tengan un tamaño promedio inferior o igual a 20 micrones.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- 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.	()	()
COMPLETA ()		
INCOMPLETA ()		
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	()	()
COMPLETA ()		
INCOMPLETA ()		
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.	()	()
COMPLETA ()		
INCOMPLETA ()		

Firma Responsable:

[Firma manuscrita]

Fecha: 5-11-2003

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

SISTEMA DE REGISTRO I

Fecha 29/12/2003 I

MANTENIMIENTO DE PROTOCOLOS

Numero : 131

Fecha : 02/08/1972

Conferido: COLGATE PALMOLIVE COMPANY

Pais : US ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Ciudad : 2 NEW YORK, NEW YORK

Represent: S Sustituir: S Desistir: S

No. Radicacion : Clase: Secv: Seac:

IsenciaCodigo Ctr

Nombre

1 340 A CASTRO DUQUE RAMIRO

2 340 B BERNAL SALAMANCA RAFAEL

Encontrados (1/1) registro(s)

O...#8#

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar sales antitranspirantes micronizadas que comprenden aluminio o aluminio y circonio, donde el índice de refracción para las sales antitranspirantes micronizadas está dentro del rango de 1,42 - 1,49 para las sales de aluminio y de 1,46 - 1,52 para las sales de Al - Zr, y donde el método comprende los pasos de:

(1) formar una solución salina acuosa de una sal principal y un solvente, donde la sal principal se selecciona del grupo que consiste en sales de aluminio y sales de aluminio / circonio y el contenido de glicol de la solución salina es inferior al 5 % en peso;

(2) verter la solución salina en una superficie plana limitada;

(3) evaporar el solvente de la solución salina de modo de formar un cristal;

(4) romper el cristal usando uno o más pasos para formar partículas que tengan un tamaño promedio en el rango de los 0,5 - 2,00 cm²;

(5) mezclar las partículas del paso (4) con un vehículo líquido no acuoso en el cual la sal no es apreciablemente soluble, y someter la mezcla a un proceso de homogeneización para formar una suspensión con partículas que tienen un tamaño promedio menor o igual a 200 micrones; y

(6) moler la mezcla del paso (5) a una temperatura dentro del rango de los 20 - 70 grados C sin agregar agua o sin requerir calentamiento externo, de modo que las partículas en la suspensión tengan un tamaño promedio inferior o igual a 20 micrones.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde se aplica calor externo para formar la solución salina.



162
160

2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
Ramiro Castro Duque
Apoderado
Colgate-Palmolive Company

Oficio N° 00496

ASUNTO:	Radicación N°	03-98010
	Solicitud Internacional	PCT/US02/12005
	Fecha Inicio fase nacional	20/11/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.

DORIS ELENA POLO CORDOBA
Jefe (E) de la División de Nuevas Creaciones.

1 8 ENE. 2004

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.