

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

PCIT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No.

05-111766

54. TITULO SALES ANTITRANSPIRANTES LIBRES DE GLICINA CON BETAINA PARA PRODUCTOS
COSMETICOS MEJORADOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL A61K7/34 ; A61K7/38

71. SOLICITANTE COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

DOMICILIO NEW YORK, NEW YORK, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C. 02/11/2005.

SS

PETITORIO

AS: 99.008



SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
 Radicación: 05111766 00000000 Folios: 109
 Fecha (HUB): 2005-11-02 16:13:48
 Trámite: 011 PCT-PATENT 3/8 FASE NAC 431 PRESENTAC
 Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL 04-Nov-2005

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: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

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 80.410.337 TP 57492

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: Marian Holerca, Xiaozhong Tang, Heng Cai

Dirección: 117 Benner Street, Highland Park, New Jersey 08904, Estados Unidos de América;
 190 Crestview Road, Bridgewater, New Jersey 08807, Estados Unidos de América; 1659
 Convington Road, Yardley, Pennsylvania 19067, Estados Unidos de América.

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América (Respectivamente)

5 PCT (88)

Solicitud Internacional No. PCT/US2004/010224

Fecha 02-04-2004

Publicación Internacional No. WO 2004/089325 A1

Fecha 21-10-2004

Título (54): SALES ANTITRANSPIRANTES LIBRES DE GLICINA CON BETAINA PARA PRODUCTOS
 COSMETICOS MEJORADOS

7 Clasificación Internacional (51) A61K7/34 ; A61K7/38

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

US

(32) Fecha

04-04-2003

16-06-2003

(31) Número de Solicitud

10/406,858

10/462,200

9 Comprobante de pago No. 05-X6-347

Fecha 02-11-2005

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

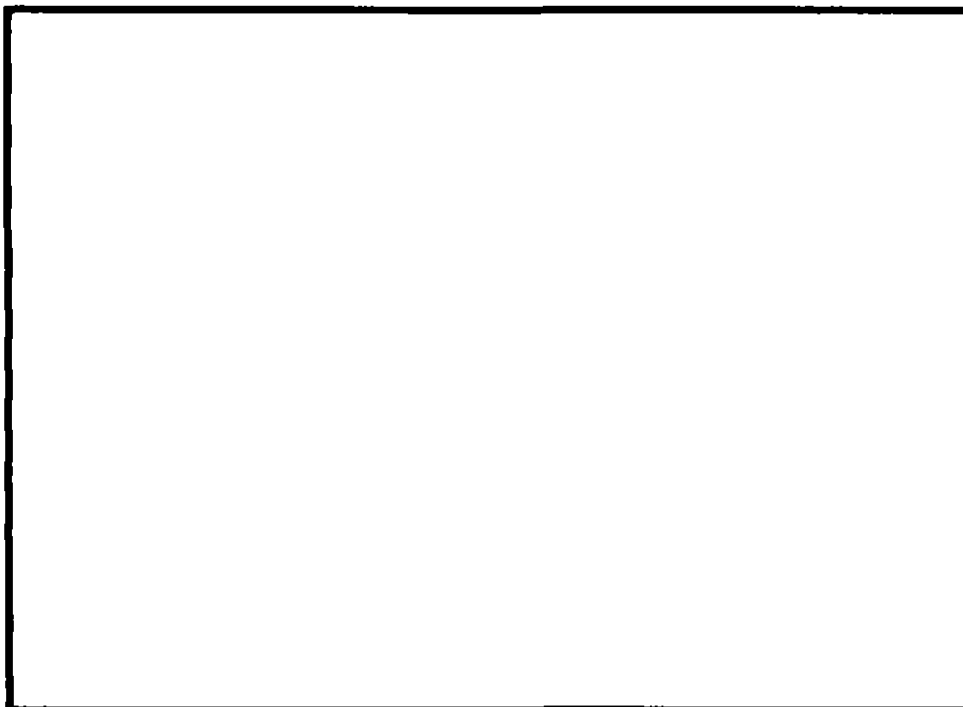
2020-F08 (01-11-15)

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$443.000
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. Fotocopia autenticada.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: Extracto para publicación; Tarjeta de Archivo Temático y Tarjeta de Propietarios.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12 Solillo de concesión de la patente

NOMBRE: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

FIRMA:

Juan Pablo Cadena Sarmiento

BOGOTÁ, 10 de mayo de 2011. TP 57492631654

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 76.347
FECHA : OCTUBRE 4 DE 2005

3
SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Folios: 109
Radicación: 0511766 00000000
Fecha (VNO): 2005-11-02 16:13:48
Trámite: 011 OCT-PATENT 378 FASE MAR 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	30712175	04/10/2005	32,038,900.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Extraído Publicações
Folha 2

Fotos A1 5
Anexo 26

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
21 October 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/089325 A1

(51) International Patent Classification⁷: A61K 7/34.
7/38, C07F 5/00

(21) International Application Number:
PCT/US2004/010224

(22) International Filing Date: 2 April 2004 (02.04.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10406856 4 April 2003 (04.04.2003) US
10462200 16 June 2003 (16.06.2003) US

(71) Applicant (for all designated States except US): COL-
GATE-PALMOLIVE COMPANY [US/US]; 300 Park
Avenue, New York, New York 10022 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): HOLERCA, Mar-
lan [RC/US]; 117 Benner Street, Highland Park, New
Jersey 08904 (US). TANG, Xiaozhong [US/US]; 190
Crestview Road, Bridgewater, New Jersey 08807 (US).
CAI, Heng [US/US]; 1659 Covington Road, Yardley,
Pennsylvania 19067 (US).

(74) Agent: MIANO, Rosemary, M.; COLGATE-PALMO-
LIVE COMPANY, 909 River Road, P.O. Box 1343, Pis-
cataway, New Jersey 08855 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AI, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GR, GU, HD, HN, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Euro-
pean (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

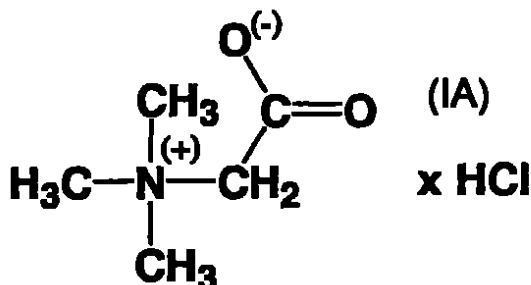
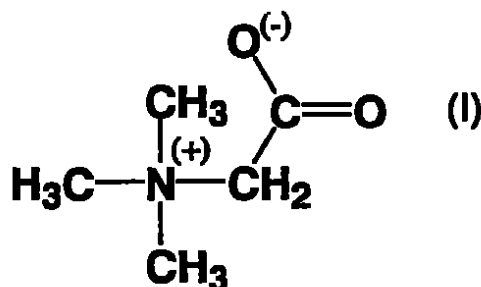
- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(ii)) for all designations
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

[Continued on next page]

(54) Title: GLYCINE-FREE ANTIPERSPIRANT SALTS WITH BETAINES FOR ENHANCED COSMETIC PRODUCTS



(57) Abstract: A glycine-free aluminum and/or zirconium Betaine
salt having a metal to chloride molar ratio in the range of 0.3-2.5:1,
a Betaine:aluminum molar ratio in the range of 0.05 - 1.0:1 and/or a
Betaine:zirconium molar ratio in the range of 0.2-3.0:1, wherein the
Betaine is used in its normal form described in Formula I, or in its
derivative form of Betaine hydrochloride, described in Formula IA.

WO 2004/089325 A1

WO 2004/089325 A1



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

**GLYCINE-FREE ANTIPERSPIRANT SALTS WITH BETAINES FOR
ENHANCED COSMETIC PRODUCTS**

Field of the Invention

5 This invention relates to a class of glycine-free antiperspirant salts combined with Betaine as defined below or its hydrochloride form that may be used to formulate antiperspirants with enhanced stability and efficacy.

10 **Background of the Invention**

A variety of art is available that describes various salts and methods of making them.

15 U.S. Patent Number 4,331,609 to Orr teaches an antiperspirant active comprising aluminum and zirconium made with separate aluminum and zirconium compounds as well as a neutral amino acid wherein the molar ratio of neutral amino acid to total metal is from about 0.90 to about 0.24. The total metal:chlorine ratio in the complex that is formed is less than 1.30.

20 EP publication number 0 047 650 describes aqueous solution-stable antiperspirant complexes comprising an aluminum compound, a zirconium or hafnium compound, a water soluble neutral amino acid and an inorganic acid. The molar ratio of neutral amino acid to total metal is from about 0.90 to about 0.24 in an aqueous system, and the molar ratio of neutral amino acid to total metal is from about 0.90 to about 0.75 in a non-aqueous system. The total metal:chlorine ratio in the complex that is formed is less than 1.30.

25 United Kingdom Patent Application GB 2,076,289 describes an antiperspirant compositions comprising a combination of an aluminum chloride and an aluminum zirconium hydroxychloride in a synergistic mixture. The metal:chloride ratio is less than 0.9.

30 Canadian Patent 1,153,313 describes an antiperspirant composition which contains a buffering agent such as glycine with a synergistic mixture of aluminum chlorohydrate, aluminum chloride or aluminum zirconium polychlorohydrate complex. The molar ratio of aluminum to chloride is in the range of 0.78:1 to about 1.95:1.

Various salts are described which have a metal:halide ratio of 2.1:1-0.9:1. The glycine:zirconium ratio is much less than 1:1.

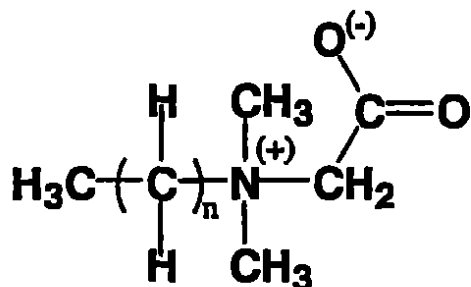
U. S. Patent Number 4,871,525 to Giovanniello et al describes a solid powder of aluminum zirconium hydroxyl halide glycinate complex having improved antiperspirant activity wherein the glycine is used to prevent gel formation. The ratio of Zr to glycine is less than 1:1.

U.S. Patent Number 6,126,928 to Swaile describes antiperspirant compositions wherein the molar ratio of neutral amino acid to total metal (aluminum + zirconium) is from about 0.90 to about 0.24, and the mole ratio of (aluminum + zirconium):chlorine is less than about 1.30:1.

U.S. Patent Number 6,066,314 to Tang describes the use of post added glycine to aluminum zirconium salts in an amount in the range of 1:1.2 - 1:5 of zirconium:amino acid on a weight:weight basis.

None of the above cases described the combination of metal to chloride in combination with the Betaine (as defined herein) to zirconium ratio as found in the instant invention. Thus, it is surprising that the antiperspirant actives described in this invention provide more efficacious cosmetic products.

The term "betaine" is used in a variety of ways. In particular, a variety of uses of betaines with long chains can be found in the surfactant art. Such betaines may be represented by the following Formula A where $n > 0$:



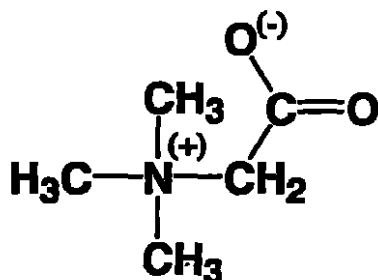
Formula A

The methyl groups can be replaced with other longer chain alkyls and can be straight chain or branched.

The Betaine (defined below) of this invention, however, is not a surfactant and has been found to have properties important to the field of antiperspirant salts that contain zirconium. The Betaine used in this invention is a natural product found in a number of plants in the *Chenopodiaceae* family, and also in fish and selected legumes.

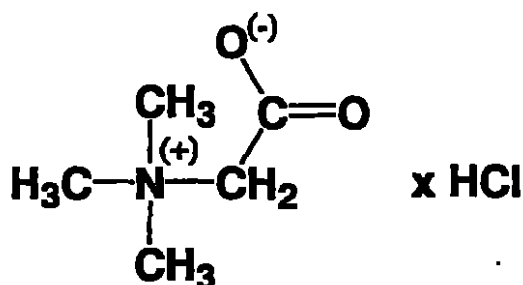
- 5 Extracted most often from sugar beets (*Beta Vulgaris*), it is reported as an extremely versatile molecule with a wide range of applications: food supplement, anti-irritant, skin moisturizer, skin-softening agent, skin-conditioning agent, promoter of wound healing and component in cosmetic compositions for skin aging and stressed skin.

- Betaine in IUPAC nomenclature is 1-carboxy-N,N,N-trimethylmethanaminium
 10 hydroxide-inner salt, with alternative names including carboxymethyl-trimethyl-
 ammonium betaine or (carboxymethyl)trimethylammonium hydroxide-inner salt or
 glycine betaine or glycoll betaine or glycyI betaine or trimethyl glycine or
 trimethylglycoll. For convenience here the material of Formula I ($C_5H_{11}NO_2$; Mass =
 117.08 amu; molecular weight = 117.15; analysis as C: 51.26; H: 9.46; N: 11.96; O:
 15 27.32) will be referred to as Betaine.



Formula I

The hydrochloride form is also included in the scope of this invention. The hydrochloride form may be represented by Formula IA:



Formula IA

Betaine appears in numerous patents, with a wide range of applications.

Note that for purposes of this application, the term "betaine" will be used if any compound of Formula A is described. The term "Betaine" will be used if a compound of Formula I is described. The term "Betaine hydrochloride" will be used if a compound of Formula IA is described.

PCT Publication WO 00/67726 describes host-guest processes and formulations containing Betaine for delivering bio-affecting compounds and topical compositions for cosmetic or pharmaceutical uses formed by the processes. The processes comprise mixing, in any order: (i) a nonionic surfactant; (ii) an amphoteric surfactant; (iii) a solvent for the amphoteric surfactant; (iv) an aromatic compound; (v) an aluminum cation; (vi) a Lewis acid that is not a Bronsted-Lowry acid; and (vii) a Bronsted-Lowry acid.

U.S. Patent Number 5,877,143 describes a composition containing a lamellar liquid crystalline phase which comprises betaines and amine oxides. This is a pumpable, fluid composition of amine oxide, betaine and/or sultaine is prepared with active concentration of about 36-45% of these materials by the addition of alkaline earth or aluminum salts.

German Patent DE 19725087 is related to cosmetic and dermatologic oil-in-water emulsion formulations for light protection containing hydrophobic inorganic micropigments and hydrophilic surfactants.

PCT Publication WO 97/23594 describes skin cleansing compositions with enhanced antimicrobial activity comprising 0.1-30% of an amphoteric, zwitterionic, nonionic, anionic and/or cationic emulsifier, 0.00001-5% of a Ag compound (AgCl, Ag₂CO₃, etc.), deposited on a particulate inert support material (metal oxides, especially TiO₂) as antimicrobial agent, and H₂O. A typical composition contains cetyl betaine.

Japanese Patent JP 52093633 describes chemical polishing solutions for aluminum and its alloys. Al or its alloys are chemically polished in a H₃PO₄-H₂SO₄ solution containing a betaine and organic polythio sulfonic acid salt.

British Patent GB 2354771 relates to bactericide combinations in detergents. The detergent comprises a bactericide in combination with an anionic, cationic, nonionic or amphoteric surfactant which has a C12-18 alkyl group as the longest chain attached to the hydrophilic moiety.

5 Japanese Patent JP 2001163752 describes long-lasting cosmetic makeup compositions comprising plate-type glossy polymer powders and antiperspirants.

European Patent EP 1005853 describes the use of betaines as antiperspirants. Mono-, di-, and trimethylammonio-substituted carboxylic acids $(R^1)(R^2)(R^3)N^+ - (CH_2)_n C(O)O^-$ (with $R^1-R^3 = H, Me; n = 1-10$) are active as antiperspirants and are
10 compatible with the skin and with other conventional constituents of antiperspirant and deodorant compositions.

European Patent EP 1005852 describes the use of functionally substituted betaines as antiperspirants. Mono-, di-, and trimethylammonio-substituted carboxylic acids $R^1R^2R^3N^+(CH_2)_n CHX(CH_2)_m C(O)O^-$ and/or
15 $X(CH_2)_n CH(N^+R^1R^2R^3)(CH_2)_m C(O)O^-$ ($R^1-R^3 = H, Me; m, n = 1-8$) are active as antiperspirants and are compatible with the skin and with other conventional constituents of antiperspirant and deodorant compositions.

Japanese Patent JP 11130652 discloses skin-conditioning and moisturizing cosmetics containing clay minerals and low-molecular-weight betaines to inhibit the
20 release of pyrrolidonecarboxylic acid (a natural moisturizing factor) from human skin.

German Patent DE 2610225 describes aluminum salts of Betaine chloride being useful as ulcer inhibitors, for treatment of gastritis, to promote wound healing, and as antiperspirants and deodorants.

PCT Publication WO 01/62222 describes cosmetic compositions containing
25 phospholipids and quaternary amines. The invention relates to a cosmetic composition, especially for use on aging and/or stressed skin, the composition comprising, in addition to water, at least one substance that forms lamellar structures with water. Compositions including Betaine are described.

PCT Publication WO 01/47479 assigned to the same owner as this case
30 describes cosmetic moisturizing compositions containing quaternary ammonium compounds. Compositions with cocamidopropyl betaine are described.

PCT Publication WO 01/39730 describes a cosmetic composition containing peat and Betaine.

PCT Publication WO 97/46246 is related to complex preparations for topical use containing Betaine to stimulate cellular and physiological processes.

5 PCT Publication WO 91/18588 presents a method of reducing the irritating properties of a cosmetic composition by addition of Betaine derivatives.

Japanese Patent JP 03033266 describes modified fabrics coated with a mixture of dodecyl betaine and other ingredients for controlling pH change in skin during sweating.

10

Brief Summary of the Invention

This invention comprises aluminum and/or zirconium salts with Betaine as a complexing agent and buffering agent and which do not contain glycine. Betaine can be used in its normal form or as Betaine hydrochloride.

Detailed Description of the Invention

15

This invention comprises glycine-free aluminum and/or zirconium Betaine salts having a metal to chloride molar ratio in the range of 0.3-2.5:1 (especially in the range of 0.9-2.1:1), a Betaine:aluminum molar ratio in the range of 0.05-1.0:1 (particularly 0.05-0.26:1 and, more particularly, 0.05-0.16:1) and/or a Betaine:zirconium molar ratio in the range of 0.2-3.0:1 (particularly 0.4-1.5:1).

20

The salts of this invention may be made in a variety of ways:

Method A: An aluminum chlorohydrate (ACH) solution of ACH salt in water of suitable concentration is mixed with an aqueous solution of zirconyl chloride ($ZrOCl_2$) (or alternatively combining $ZrOCO_3$ and HCl to make the zirconyl chloride in situ) of suitable concentration and powdered Betaine. The mixture is stirred at room temperature to obtain the salt, or dried to remove water to come out with powder form of the salt.

25

Method B: A suitable commercially available glycine-free aluminum zirconium tetrachlorohydrate salt, aluminum zirconium trichlorohydrate, aluminum zirconium pentachlorohydrate, or aluminum zirconium octachlorohydrate is dissolved in water or water solutions of glycols and mixed with a sufficient amount of powdered Betaine. The mixture is stirred at room temperature to obtain the salt, or the solution is dried to remove water to have a powder form of the salt. When Method B is used, a suitable salt

30

to use as a starting material includes various types salts such as aluminum zirconium chlorohydrate, aluminum zirconium chlorohydrate propylene glycol complex, aluminum zirconium chlorohydrate dipropylene glycol complex, and mixtures of any of the foregoing.

- 5 Method C: An aqueous aluminum chlorohydrate (ACH) solution made from an activated ACH salt of suitable concentration is mixed with an aqueous solution of zirconyl chloride (ZrOCl_2) (or alternatively combining ZrOCO_3 and HCl to make the zirconyl chloride in situ) of suitable concentration and powdered Betaine. The mixture is stirred at room temperature for a short period of time and then spray dried to obtain the salt in powder form.

Method D: An aqueous aluminum chlorohydrate (ACH) solution made from an activated ACH salt of suitable concentration is mixed with powdered Betaine. The mixture is stirred at room temperature to obtain a solution of the salt, or the solution is dried to remove water to have a powder form of the salt.

- 15 Method E: An aqueous aluminum dichlorohydrate (ADCH) solution made from an ADCH salt of suitable concentration is mixed with powdered Betaine. The mixture is stirred at room temperature to obtain a solution of the salt, or the solution is dried to remove water to have a powder form of the salt.

- 20 Method F: An aqueous solution made of zirconyl chloride (ZrOCl_2) of suitable concentration is mixed with powdered Betaine. The mixture is stirred at room temperature to obtain a solution of the salt, or the solution is dried to remove water to have a powder form of the salt.

- Method G: An alternative procedure for methods A through F uses Betaine hydrochloride as a substitute for Betaine. Accordingly, any of the aqueous solutions of the Al and / or Zr salts described in Methods A-F can be mixed with powdered Betaine hydrochloride. The mixture is stirred at room temperature to obtain a solution of antiperspirant active salt, from which water can be optionally removed in order to obtain a powder.

- 30 Examples of commercial salts that may be used in Method B include glycine-free salts such as aluminum zirconium trichlorohydrate, aluminum zirconium tetrachlorohydrate, aluminum zirconium pentachlorohydrate, and aluminum zirconium octachlorohydrate.

If the product is used as a solid powder, the size of the particles of antiperspirant active of the invention currently does not appear to be critical and may include conventional sizes such as in the range of 2 to 100 microns, with selected grades having an average particle size of 30-40 microns; finer sized grades having an average particle size distribution from 2 - 10 microns with an average size of about 7 microns as made by a suitable dry-grinding method; and micronized grades of the type described in a co-pending patent application U.S. Serial Number 9/579,322 having an average particle size of less than or equal to 2 microns, particularly less than or equal to 1.5 microns.

The enhanced salts of this invention may be used to formulate antiperspirants having improved efficacy. Such antiperspirants include solids such as sticks and creams (creams sometimes being included in the term "soft solid"), gels, liquids (such as are suitable for roll-on products), and aerosols. The forms of these products may be suspensions or emulsions.

Examples of suitable formulations include the following:

Sticks - Stick products may be made with conventional gelling agents such as stearyl alcohol and dibenzylidene sorbitol. A sample formulation is as follows:

40-55% (particularly 45%) cyclomethicone (especially D5 cyclomethicone)

20-30% (particularly 21%) stearyl alcohol

7-15% (particularly 10%) talc

15-22% (particularly 22%) antiperspirant active in powder form

1-3% (particularly 2%) fragrance

Roll Ons -

45-65% (particularly 55%) cyclomethicone (especially D5 cyclomethicone)

0.1-10% (particularly 3%) cyclomethicone/dimethicone copolyol (such as Dow Corning 2-5185 C)

10-25% (particularly 20%) antiperspirant active in solution form (25-45% actives on an anhydrous basis in water)

5-30% (particularly 20%) water

1-3% (particularly 2%) fragrance

Soft solids – Soft solids may be made with formulations described in co-pending patent application (U.S. Serial Number 9/273,152 and PCT Publication WO 99/51192). A sample formulation is as follows:

- 40-70% (particularly 50%) elastomer in cyclomethicone (KSG-15 from Shin-Etsu)
 - 5 5-15% (particularly 6%) polyethylene (for example, beads having a density in the range of 0.91-0.98 g/cm³ and an average particle size in the range of 5-40 microns)
 - 10-20% (particularly 15%) C12-15 alkylbenzoate (FINSOLV TN from Finetex)
 - 0.1-25% (particularly 22%) antiperspirant active in powder form
 - 1-15% (particularly 5%) dimethicone (particularly with a viscosity of 100 centistokes)
 - 10 1-3% (particularly 2%) fragrance
- Gels – Gels may be made with a variety of formulations such as
- 5-50% (particularly 29%) cyclomethicone (particularly D5)
 - 0.1-10% (particularly 3%) cyclomethicone/dimethicone copolyol (such as Dow Corning 2-5185 C)
 - 15 0-10% (particularly 5%) hydrogenated polyisobutene 250
 - 0-10% (particularly 5%) C12-15 alkylbenzoate (FINSOLV TN from Finetex)
 - 0-10% (particularly 5%) dimethicone (particularly with a viscosity of 100 centistokes)
 - 0.1-25% (particularly 20%) antiperspirant active in powder form or 10-25% (particularly 20%) of active in solution (25-45% actives on an anhydrous basis)
 - 20 5-50% (particularly 30%) water
 - 1-3% (particularly 2%) fragrance

Note that in the explanation of the invention, where water is listed it is intended to count the contribution of the water present in the antiperspirant solution as part of the overall water content. Thus, water is sometimes listed as part of the actives solution or

25 sometimes listed separately.

In a preferred embodiment the refractive indices of the external and internal phases are matched within 0.005 to obtain a clear product.

Particular formulations of interest include:

Formulation A:

0.5-2.5% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))

55-65% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

1-10% PPG-3 myristyl ether

10-25% antiperspirant active of the invention

10-25% water

0.5-1.5% fragrance

Formulation B

1.0-3.0% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))

40-60% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

15 1-5% cyclomethicone (in addition to that found in the elastomer)

4-12% PPG-3 myristyl ether

15-30% antiperspirant active of the invention

15-35% water

0.5-1.5% fragrance

Formulation C

1.0-3.0% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))

1-10% hydrogenated polyisobutene (for example, Fanco!™ Polyiso 250)

40-55% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

3-8% PPG-3 myristyl ether

15-20% antiperspirant active of the invention 20-30% water

1.0-3.0% fragrance

Formulation D

30 1.0-3.0% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))

40-60% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

3-8% PPG-3 myristyl ether

5 15-30% antiperspirant active of the invention

15-30% water

0.5-1.5% fragrance

1-10% diethylhexyl naphthalate

Formulation E

10 0.5-2.5% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))

60-70% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

7-10% antiperspirant active of the invention

15 25-35% water

1-10% methylpropylene diol (MPDiol)

0.5-1.5% fragrance

Formulation F

1.0-3.0% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))

20 6-10% hydrogenated polyisobutene (for example, Fancol™ Polyiso 250)

35-45% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

6-10% PPG-3 myristyl ether

25 40-50% antiperspirant active of the invention as 43% active in water

no additional water

0.5-1.0% fragrance

Formulation G

0.1-0.6% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))

30 4-7% hydrogenated polyisobutene (for example, Fancol™ Polyiso 250)

40-50% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

4-7% PPG-3 myristyl ether

- 5 40-50% antiperspirant active of the invention as 43% active in water
no additional water
0.5-1.0% fragrance

Formulation H

0.5-2.0% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))

- 10 1-7% hydrogenated polyisobutene (for example, Fancol™ Polyiso 250)
40-50% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))
45-55% antiperspirant active as 43% active of the invention in water
15 no additional water
0.5-1.5% fragrance

Formulation I

2-7% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))

0.1-1% Oleath-20

- 20 1-5% C12-15 alkyl benzoate (FINSOLV TN)
15-25% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))
15-25% antiperspirant active
25 15-30% water
0.5-1.5% fragrance

- 30 The cosmetic composition according to the present invention can be packaged in conventional containers, using conventional techniques. Where a gel, cream or soft-solid cosmetic composition is produced, the composition can be introduced into a dispensing package (for example, conventional packages for gels with glide on applicators, jars where the gel or cream is applied by hand, and newer style packages 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. For sticks, sprays, aerosols and roll-ons the compositions can be placed in a conventional types of container (with the inclusion of propellants in aerosols). This provides good deposition of the active material on the skin.

Compositions of the present invention can be formulated as clear, translucent or opaque products, although clear products are preferred. A desired feature of the present invention is that a clear, or transparent, cosmetic composition, (for example, a clear or transparent deodorant or antiperspirant composition) can be provided. The term clear or transparent according to the present invention is intended to connote its usual dictionary definition; thus, a clear liquid or gel antiperspirant composition of the present invention allows ready viewing of objects behind it. By contrast, a translucent composition, although allowing light to pass through, causes the light to be scattered so that it will be impossible to see clearly objects behind the translucent composition. An opaque composition does not allow light to pass therethrough. Within the context of the present invention, a gel or stick is deemed to be transparent or clear if the maximum transmittance of light of any wavelength in the range 400-800 nm through a sample 1 cm thick is at least 35%, preferably at least 50%. The gel or liquid is deemed translucent if the maximum transmittance of such light through the sample is between 2% and less than 35%. A gel or liquid is deemed opaque if the maximum transmittance of light is less than 2%. The transmittance can be measured by placing a sample of the aforementioned thickness into a light beam of a spectrophotometer whose working range includes the visible spectrum, such as a Bausch & Lomb Spectronic 88 Spectrophotometer. As to this definition of clear, see European Patent Application Publication No. 291,334 A2. Thus, according to the present invention, there are differences between transparent (clear), translucent and opaque compositions.

EXAMPLES

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. In the Examples as elsewhere in this application values for n, m,

22
19

etc. in formulas, molecular weights and degree of ethoxylation or propoxylation are averages. Temperatures are in degrees C unless otherwise indicated. If alcohol is used, it is 95% unless otherwise indicated. Unless otherwise indicated, "water" or "DI water" mean deionized water. As is true throughout the application, the amounts of the components are in weight percents based on the standard described; if no other standard is described then the total weight of the composition is to be inferred. Various names of chemical components include those listed in the CIFA International Cosmetic Ingredient Dictionary (Cosmetics, Toiletry and Fragrance Association, Inc., 7th ed. 1997). While specific amounts of particular elastomers have been described, there are chemical differences in the variety of elastomers that are available. The use of different elastomers may result in the need to increase or decrease the amount of elastomer used in a particular formulation, especially if a clear product is desired.

In the Examples, as elsewhere in the description of the invention, the reference is made to using the antiperspirant active either as a powder or in some type of solution such as dissolved in water at a concentration of 25-45% actives on an anhydrous basis.

In the Examples, the Betaine used is the Betaine of Formula I and the Betaine hydrochloride used is as described in Formula IA.

Examples: Antiperspirant Salts

Example 1

A salt solution may be made by dissolving 19.26 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 49.6 g of water and then adding 8.39g Betaine anhydrous. After everything is dissolved, an ACH powder (22.65 g of Chlorhydrol from Reheis Chemical Co., Berkeley Heights, NJ) into the solution with additional DI water so that the total weight of the solution is 100 g. The solution is shaken or stirred to make sure the solution is clear. Optionally, the solution can be spray dried or freeze-dried to make a powder sample. This 30% salt solution (anhydrous basis) has the following composition:

	<u>Al/Zr = 3.5</u>	<u>Metal/Cl = 1.2</u>	<u>Betaine/Zr = 1.2</u>
Al:	5.64%		0.00209 Mole
Zr:	5.45%		0.000597 Mole
Cl:	7.95%		0.00224 Mole
Betaine	8.39%		0.000716 Mole

Example 2

A salt may solution be made by dissolving 19.26 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 49.6 g of water and then adding 5.36g Betaine anhydrous. After everything is dissolved, an ACH powder (22.65 g of Chlorhydrol from Reheis) into the solution with additional DI water so that the total weight of the solution is 100 g. The solution is shaken or stirred to make sure the solution is clear. Optionally, the solution can be spray dried or freeze-dried to make a powder sample. This 30% salt solution (anhydrous basis) has the following composition:

	<u>Al/Zr=3.5</u>	<u>Metal/Cl=1.2</u>	<u>Betaine/Zr=0.76</u>
Al:	5.64%		0.00209 Mole
Zr:	5.45%		0.000597 Mole
Cl:	7.95%		0.00224 Mole
Betaine	5.36%		0.000457 Mole

Example 3

A salt solution may be made by dissolving e 19.26 g of $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 40 gm of distilled water and then adding 9.68 g of Betaine monohydrate . After everything is dissolved, an ACH powder (22.65 g of Chlorhydrol from Reheis) is added to the solution with additional DI water so that the total weight of the solution is 100 g. The solution is shaken or stirred to make sure a clear solution of 30% salt solution (anhydrous basis) is obtained. This 30% salt solution (anhydrous basis) has the following composition:

	<u>Al/Zr=3.5</u>	<u>M/Cl=1.2</u>	<u>Betaine/Zr=1.2</u>
Al:	5.64%		0.00209 Mole
Zr:	5.45%		0.000597 Mole
Cl:	7.95%		0.00224 Mole
Betaine	8.39%		0.000716 Mole

The solution can be spray dried or freeze-dried to make a powder sample if needed.

Example 4.

A salt solution may be made by dissolve 240 g of $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 463 g of distilled water and then adding 100.4 g of Betaine monohydrate. After every thing is dissolved, ACH is added (210 g of ACH Chlorhydrol Powder from Reheis) to the solution. The solution is shaken or stirred to make sure a clear solution of 24% (anhydrous) is obtained. This 24% salt solution (anhydrous basis) has the following composition:

$$\underline{\text{Al/Zr} = 2.6 \quad \text{Metal/Cl} = 1.1 \quad \text{Betaine/Zr} = 1.0}$$

Al: 2.7%

10 Zr: 6.9%

Cl: 6.85%

Betaine 8.86%

The solution can be spray dried or freeze-dried to make a powder sample if needed.

15

Example 5

A salt solution may be made by mixing 278 g of zirconium hydroxychloride trihydrate solution (15% Zr and 6.66% Cl) with 76 g of Betaine monohydrate at room temperature. After everything is dissolved, ACH is added (400 g of Chlorhydrol Powder solution, which contains 12.3% of Al and 10.0% of Cl) to the solution. The combined solution is shaken or stirred to mix the two solutions well. The final solution then is spray dried or freeze-dried to make a powder sample.

20

The final powder has the following values:

$$\underline{\text{Al/Zr} = 3.4 \quad \text{Metal/Cl} = 1.4 \quad \text{Betaine/Zr} = 1.2}$$

Al: 14.2%

25 Zr: 14.5%

Cl: 17.2%

Betaine 22.6%

Example 6

Betaine monohydrate powder (286 g) is added to a zirconium compound (1000 g of a 31 % solution of zirconium oxychloride (ZrOCl_2)) with stirring. Aluminum chlorohydrate ("ACH") (1120 g of a 50% aqueous ACH solution) is then added with

30

additional stirring. The final solution is then diluted with distilled water into an anhydrous concentration of 33.0%, with a Betaine/zirconium molar ratio of 1.45:1; an aluminum/zirconium molar ratio of 3.56:1, and a metal/chloride ratio of 1.01:1.

Example 7

5 Betaine monohydrate (287 g) is added to a zirconium compound (1000 g of a 31 % solution of zirconium oxychloride (ZrOCl_2) with stirring. ACH (1204 g of a 50% aqueous ACH solution) is then added with additional stirring. The final solution¹ is then diluted with distilled water into an anhydrous concentration of 30.0% with a Betaine/zirconium molar ratio as 1.45:1; an aluminum/zirconium molar ratio of 3.82:1,
10 and a metal/chloride ratio of 0.98.

Example 8

 Betaine monohydrate powder (287 g) is added to a zirconium compound (1000 g of a 31% solution of zirconium oxychloride (ZrOCl_2)) with stirring. Aluminum chlorohydrate ("ACH") (2800 g of a 20% ACH solution made from a powder (REACH
15 101, from Reheis, Berkeley Height, NJ) is then added with additional stirring. The final solution is then quickly spray dried to remove water. The Zirconium/Aluminum/Betaine ("ZAB") powder obtained has a Betaine/zirconium molar ratio of 1.42:1; an aluminum:zirconium molar ratio of 3.56:1; and a metal:chloride ratio of 1.05:1.

20

Example 9

 A solution of aluminum pentachlorohydrate (Reheis Penta-solv, glycine-free) is prepared by dissolution of 30 g Penta-solv in 62 g of DI water. After the solution is mixed and becomes clear, 8 gm of anhydrous Betaine are added and the solution is mixed at room temperature until clear. The final solution has a Betaine/zirconium molar
25 ratio of 2.83:1; an aluminum/zirconium molar ratio of 9.56:1, and a metal/chloride ratio of 1.67:1.

Example 10

 A solution of aluminum octachlorohydrate (Reheis Octa-solv, glycine-free) is prepared by dissolution of 30 g Octa-solv in 62 g of DI water. After the solution is mixed and becomes clear, 8 gm of anhydrous Betaine are added and the solution is
30 mixed at room temperature until clear. The final solution has a Betaine/zirconium

molar ratio of 2.65:1; an aluminum/zirconium molar ratio of 8.18:1, and a metal/chloride ratio of 1.40:1.

Example 11

5 A solution of aluminum chlorohydrate (ACH, Reheis Chlorhydrol, 50%) is prepared by dissolution of 30 g ACH in 62 g of DI water. After the solution is stirred and becomes clear, 8 gm of anhydrous Betaine are added and the solution is mixed at room temperature until clear. The final solution has a Betaine/aluminum molar ratio of 0.25 and an aluminum/chloride ratio of 2.0:1.

Example 12

10 A solution of aluminum dichlorohydrate (ADCH, Westchlor 100, 38%) is prepared by dissolution of 30 g ADCH in 62 g of DI water. After the solution is mixed and becomes clear, 8 g of anhydrous Betaine is added and the solution is mixed at room temperature until clear. The final solution has a Betaine/aluminum molar ratio of 0.61 and an aluminum/chloride ratio of 1.00.

Example 13

15 A solution of aluminum chloride hydrate (AlCl_3) is prepared by dissolution of 30 g AlCl_3 in 62 g of DI water. After the solution is mixed and becomes clear, 8 gm of anhydrous Betaine are added and the solution is mixed at room temperature until clear. The final solution has a Betaine/aluminum molar ratio of 0.30 and an aluminum/chloride ratio of 0.33.

Example 14

A 31% solution of zirconium oxychloride (ZrOCl_2) is mixed with 8 g anhydrous Betaine and stirred at room temperature until clear. The final solution has a Betaine/zirconium molar ratio of 0.43 and a zirconium/chloride ratio of 0.50.

Analytical Data for Examples 1, 2 and 10

25 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 "5,6". Peak 1 is the larger Zr species (greater than 60 Angstroms). Peaks 2 and 3 are larger aluminum species. Peak 30 4 is the smaller aluminum species (aluminum oligomers) and has been correlated with

enhanced efficacy for both ACH and ZAG salts. Peak 5,6 is the smallest aluminum species. The relative retention time ("Kd") for each of these peaks varies depending on the experimental conditions. This method is also applicable to ZAB salts. Data for Table A was obtained using the SEC method described in an issued patent owned by the same company as a this case, U.S. Patent 6,066,314, incorporate by reference as to the test method described therein.

Table 1

SEC Polymer distribution of the ZAB sample 1 from Example 1 at room temperature.

Time (days)	Peak1/All Peaks
8	0.003
15	0.008
31	0.001
70	0.039
86	0.070
122	0.086
146	0.152
192	0.206
294	0.163

Table 2

SEC Polymer distribution of the ZAB sample 1 from Example 1 at 40 degree C.

Time (days)	Peak1/All Peaks
8	0.027
15	0.070
31	0.121
70	0.148
86	0.144
129	0.185
146	0.168

28 23

Table 3

SEC Polymer distribution of the ZAB sample 1 from Example 2 at room temperature.

Time (days)	Peak1/All Peaks
8	0.098
15	0.146
31	0.196
70	0.227
86	0.251
122	0.283
146	0.315
192	0.400
294	0.363

Table 4.

5 SEC Polymer distribution of the ZAB sample 1 from Example 2 at 40 degree C.

Time (days)	Peak1/All Peaks
8	0.270
15	0.260
31	0.311
70	0.307
86	0.342
129	0.365
146	0.349

Table 5

SEC Polymer distribution of the ZAB sample 1 from Example 10 at room temperature.

Time (days)	Peak1/All Peaks
4	0.214
24	0.199
45	0.191
80	0.193
108	0.190

10

Example 15: General Method for Making Antiperspirant Products

In general, the external and internal phases are formed separately either at room temperature or with heating as described below. The internal phase is added to the external phase very slowly while stirring at to form an emulsion. After the addition has been completed, the mixture is stirred at higher speed to achieve a homogeneous mixture. The final formula viscosity is then achieved by homogenizing the emulsion

15

under either batch or continuous process conditions as described below. The fragrance may be added at any time during the process prior to final homogenization.

Preparation of the external phase:

5 The ingredients to be used in the external phase (including the elastomer) are weighed out at room temperature and combined in a suitable vessel such as a 2 liter glass beaker. The mixture is stirred at about 500 rpm for 15-20 minutes using an overhead mixer such as a Lightnin' Mixer Model L1003. If a waxy or solid emollient is to be added to the external (also called "continuous") phase, the mixture may be heated to facilitate dissolution while stirring then cooled to room temperature prior to
10 combination with the internal phase as described below. If an elastomer component used it is obtained as a suspension of elastomer in cyclomethicone (for example at a concentration of 6% active in D5 cyclomethicone). The elastomer component is added to the external phase with stirring at high speed (500-700 rpm for a 0.5 kilogram batch) until no particles of elastomer are visible to the eye.

15 Preparation of the internal phase:

The internal dispersed phase is prepared as described below. Ingredients are mixed for a time sufficient to achieve homogeneity. The antiperspirant active used is weighed into a large beaker equipped with an overhead stirrer. Other internal phase ingredients are then added while stirring.

20 The fragrance (if any is used) is added last and may be added either to the internal phase or the external phase or the final formula prior to homogenization. For many of the examples described here, one could add the fragrance to the internal phase.

If an optional non-ionic emulsifier such as Oleath-20 is used, the emulsifier and propylene glycol are combined in a separate beaker and heated to 40 degrees C with
25 stirring until the non-ionic emulsifier completely dissolved. The heat is turned off and the remaining ingredients to be used in the internal phase, including the antiperspirant active are weighed out and added to the mixture of propylene glycol and non-ionic emulsifier.

If water or a salt solution is used, the internal phase is prepared as follows. The
30 solution containing antiperspirant active salt as received from supplier is weighed into a large beaker equipped with a magnetic stirrer. Additional ingredients such as propylene glycol, ethanol and water are added while stirring. If a salt water solution is used (such

as for NaCl, etc.), the salt water solution is prepared by dissolving the crystalline salt in water in a separate beaker and stirring until dissolved. The salt water solution is then added to the rest of the internal phase and the mixture is stirred until homogeneous.

Preparation of the Emulsion:

5 The internal phase made as described above is then added to the external phase over the course of 15-30 minutes while stirring at a speed of 500-700 rpm. After the addition is complete, the mixture is stirred at 500-700 rpm for 20 minutes, using a Lightnin Mixer Model L1003. The mixture is then homogenized for 2-4 minutes (especially 3 minutes) using a homogenizer from Greerco Corp., Hudson, NH at a
10 reading of about 60 on a Powerstat Variable Autotransformer from Superior Electric Co., Bristol, CT.

Further Processing:

 The product is then further processed by homogenization to achieve the desired final viscosity. This can be done by using a Gilford-Wood Model 1-L (Greerco Corp.,
15 Hudson, NH) homogenizer. The homogenizer speed is controlled by a Powerstat Variable Autotransformer Type 3PN116B (Superior Electronic Co., Bristol, CT). Typical voltage setting and processing time are chosen to give a desired final formula viscosity.

 An other method of homogenization of the final product is to pass the emulsion
20 through a colloid mill such as a Sonic Tri-Homo Colloid Mill or a process sonolator such Sonic Production Sonolator 200-30 both available from Sonic Corporation of Stratford, CT. Process conditions are chosen to give the desired final product viscosity.

Examples 16-36: Compositions Based on Example 15:

 The methods described in Example 15 may be used to make the products listed
25 in Tables 6 and 7 with the types and amounts of ingredients listed in the Tables 6 and 7. Amounts are in percent by weight based on the total weight of the composition.



Handwritten signature or mark.

TABLE 6

Ingredient	Ex 16	Ex 17	Ex 18	Ex.19	Ex.20	Ex 21	Ex 22	Ex 23	Ex 24	Ex.25
External Phase										
Elastomer (KSG-15 6% active)	62	50	48	40	41 5	42 0	46 5	35	32 17	25
Dimethicone copolyol (Dow Corning 2-5185, 48% active in cyclomethicone)	2	2	1 5	4	1 5	0 5	1 0	1 0	2 48	1 0
Hydrogenated polyisobutene (Polyiso 250)	0	0	5	8	5	5	5	5	4 95	0
PPG-3 Myristyl Ether	5	5	4 5	0	4 5	5 0	0	0	0	5
C12-15 alkyl benzoate (FINSOLV TN)	—	—	—	2 0	—	—	—	—	—	—
Cyclomethicone (Dow Corning 245)	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Fragrance	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
Internal Phase										
Antiperspirant Active ^a	15	20	17 5	19 5	46 5	46 5	46 5	58	59 40	48 45
Water (deionized) ^b	15	20	22 5	25	0	0	0	0	0	0
Oleath-20 (HLB>8)	0	0	0	0 5	0	0	0	0	0	19 55
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

a = Any of the actives described in Examples 1-14 may be used
b = Note that in the examples, sometimes the antiperspirant active is listed as a solution (which will include a water component) under the "active" designation with little or no water and sometimes the active and water are listed separately

TABLE 7

Ingredient	Ex.26	Ex.27	Ex.28	Ex.29	Ex.30	Ex.31	Ex.32	Ex.33	Ex.34	Ex.35	Ex.36
External Phase											
Elastomer (DC 9040) 12% active)	55	62	62	40	41.5	25	31.5	21	17	17	50
Dimethicone copolyol (Dow Corning 2-5185, 48% active in cyclomethicone)	1	2	2	4	1	1	2.5	1	1	1	2
Hydrogenated polyisobutene (Polyiso 250)	5	—	—	8	5	—	5	1.5	1.5	1.5	—
PPG-3 Myristyl Ether	3	4.5	5	—	5	5	—	0.5	0.5	0.5	5.0
C12-15 alkyl benzoate (FINSOLV TN)	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
Cyclomethicone (Dow Corning 245)	—	—	—	—	—	—	—	5	9.0	9.0	2.0
Fragrance	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Internal Phase											
Antiperspirant Active ^a	15	15.5	30	19.5	46.5	48.45	60.0	60.5	63.68	60.13	20
Water (deionized) ^b	20	15	—	25	—	19.55	—	9.5	6.32	9.87	20
Oleath-20 (HLB>8)	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

a = See explanation of actives used. Actives according to Examples 1-14 may be used.

b = Note that in the examples, sometimes the antiperspirant active is listed as a solution (which will include a water component) under the "active" designation with little or no water and sometimes the active and water are separately listed.

22

33 30

Examples 37-39 (Betaine hydrochloride)

The processes described in the previous examples may be used with the substitution of Betaine hydrochloride for Betaine to the extent that any of the aqueous solutions of the Al and/or Zr salts can be mixed with powdered Betaine hydrochloride.

- 5 The mixture is stirred at room temperature to obtain a solution of AP active salt, from which water can be optionally removed in order to obtain a powder. Several detailed examples using Betaine hydrochloride are presented below.

Example 37

- 10 A salt solution may be made by dissolving 18.15g $\text{ZrOCO}_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$ in 5.95 g of concentrated HCl (37%) and 20 g of water (such as deionized ("DI") water). After a clear solution is formed, 9.17 gm of Betaine hydrochloride is added and stirred until dissolved. Subsequently, 22.65 g of ACH powder (Chlorhydrol from Reheis Chemical Co., Berkeley Heights, NJ) is added into the solution with additional DI water so that the total weight of the solution is 100 g. The solution is shaken or stirred to make sure
- 15 the solution is clear. Optionally, the solution can be spray dried or freeze-dried to make a powder sample.

This 30% salt solution (anhydrous basis) has the following composition:

	<u>Al/Zr=3.5</u>	<u>M/Cl=1.2</u>	<u>Betaine/Zr=1.0</u>
Al:	5.64%		0.00209 mole
20 Zr:	5.45%		0.000597 mole
Cl:	7.95%		0.00224 mole
Betaine	7.00%		0.000597 mole

Example 38

- 25 A salt solution may be made by dissolving 19.26 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 49.6 g of water and then adding 8.39g Betaine hydrochloride. After everything is dissolved, an ACH powder (22.65 g of Chlorhydrol from Reheis Chemical Co., Berkeley Heights, NJ) is added into the solution with additional deionized water so that the total weight of the solution is 100 g. The solution is shaken or stirred to make sure the solution is clear. Optionally, the solution can be spray dried or freeze-dried to make a powder
- 30 sample.

Example 39

A salt solution may be made by dissolving 19.26 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 47.0 g of water and then adding 11.0g Betaine hydrochloride. After everything is dissolved, an ACH powder (22.65 g of Chlorhydrol from Reheis Chemical Co., Berkeley Heights, NJ) is added into the solution with additional deionized water so that the total weight of the solution is 100 g. The solution is shaken or stirred to make sure the solution is clear. Optionally, the solution can be spray dried or freeze-dried to make a powder sample.

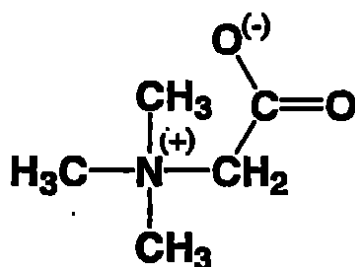
10

72/32

Claims

We Claim:

1. A glycine-free aluminum and/or zirconium Betaine salt having a metal to chloride molar ratio in the range of 0.3-2.5:1, a Betaine:aluminum molar ratio in the range of 0.05-1.0:1 and/or a Betaine:zirconium molar ratio in the range of 0.2-3.0:1, wherein the Betaine has the following Formula I:



Formula I.

2. A salt according to Claim 1 wherein the metal to chloride molar ratio is in the range of 0.9-2.1:1.
3. A salt according to Claim 1 comprising aluminum and wherein the Betaine:aluminum molar ratio is in the range of 0.05-0.26:1.
4. A salt according to Claim 1 comprising aluminum and wherein the Betaine:aluminum molar ratio is in the range of 0.05-0.16:1.
5. A salt according to Claim 1 comprising zirconium and wherein the Betaine:zirconium molar ratio is in the range of 0.4-1.5:1.
6. A salt according to Claim 3 or Claim 4 comprising zirconium and wherein the Betaine:zirconium molar ratio is in the range of 0.4-1.5:1.
7. An antiperspirant and/or deodorant product made with a salt according to any one of Claims 1, 2, 3, 4 or 5.

36 33

8. A stick antiperspirant and/or deodorant comprising:

40-55% cyclomethicone; 20-30% stearyl alcohol; 7-15% talc; 15-22% of a salt according to Claim 1 added in powder form; and 1-3% fragrance.

5

9. A roll-on antiperspirant and/or deodorant comprising:

45-65% cyclomethicone; 0.1-10% cyclomethicone/dimethicone copolyol; 10-25% of a salt according to Claim 1 in a solution as 25-45% actives on an anhydrous basis in water; 5-30% water; and 1-3% fragrance.

10

10. A soft solid antiperspirant and/or deodorant comprising: 40-70% elastomer in cyclomethicone; 5-15% polyethylene beads having a density in the range of 0.91-0.98 g/cm³ and an average particle size in the range of 5-40 microns; 10-20% C12-15 alkylbenzoate; 0.1-25% of a salt according to Claim 1 added in powder form; 1-15% dimethicone; and 1-3% fragrance.

15

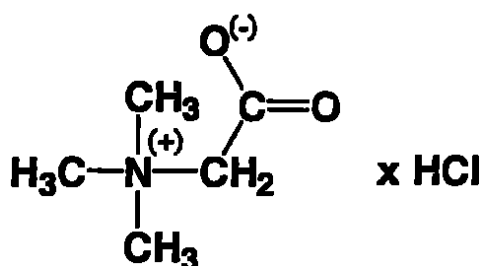
11. A gel antiperspirant and/or deodorant comprising:

5-50% cyclomethicone; 0.1-10% cyclomethicone/dimethicone copolyol; 0-10% hydrogenated polyisobutene 250; 0-10% C12-15 alkylbenzoate; 0-10% dimethicone; 0.1-25% of a salt according to Claim 1 added in powder form or as 10-25% of active in solution (25-45% actives on an anhydrous basis); 5-50%; and 1-3% fragrance.

20

12. A process for making the salt of Claim 1 comprising combining a glycine-free aluminum and/or zirconium salt with a Betaine of Formula I or a Betaine hydrochloride of Formula IA:

25



Formula IA



- (51) Clasificación Internacional de Patentes: A61K 7/34
(21) Numero de Solicitud Internacional:
PCT/US2004/010224
(22) Fecha de Presentación Internacional:
2 de abril de 2004 (02.04.2004)
(25) Lenguaje de entrega: Inglés
(26) Lenguaje de Publicación: Inglés
(30) Datos de la Prioridad:
10408,856 4 de abril de 2003 (04.04.2003) US
10482,200 18 de junio de 2003 (18.06.2003) US
(71) Solicitante (para todos los estados designados
excepto US): COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
[US/US]; 300 Park Avenue, New York, NY 10022
(US).
(72) Inventores; e
(75) Inventores/Solicitantes (solo para US):
HOLERCA, Marian, N. [US/US]; 117 Benner
Street, Highland Park, NJ 08904 (US). TANG,
Xiaozhong [US/US]; 190 Crestview Road,
Bridgewater, New Jersey 08807 (US). CAI,
Heng [US/US]; 1659 Covington Road, Yardley,
Pennsylvania 19067 (US).
(74) Agente: MIANO, Rosemary, M.; Colgate-Palmolive
Company, 909 River Road, P.O. Box 1343,
Piscataway, NJ 08855-1343 (US).

- (81) Estados Designados (a menos que se indique lo
contrario, para todo tipo de protección nacional
disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HY, 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, UAM, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) Estados Designados (a menos que se indique lo
contrario, para todo tipo de protección regional
disponible): patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Patente
Eurasíatica (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), Patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SK, TR), Patente OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Declaraciones bajo la Regla 4.17:

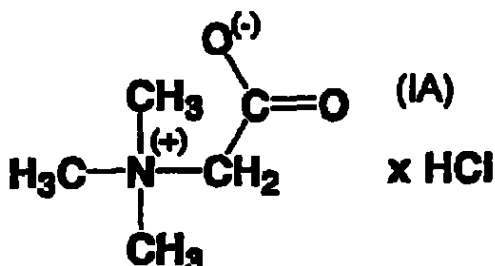
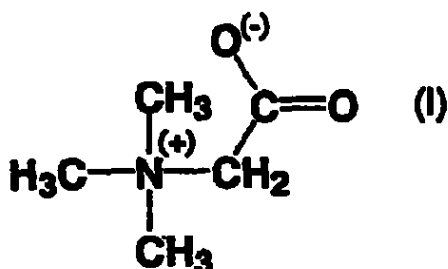
- en cuanto al derecho del solicitante para solicitar y que le
sea concedida una patente (Regla 4.17 (II)) para todas las
designaciones
— en cuanto al derecho del solicitante de reivindicar la
prioridad de una solicitud anterior (Regla 4.17 (III)) para
todas las designaciones.

Publicado:

- con el informe de búsqueda internacional
— antes del vencimiento del límite de tiempo para corregir
las reivindicaciones y a ser republicada en el evento de
recibir las correcciones.

[Continúa en la siguiente página]

(54) Título: SALES ANTITRANSPIRANTES LIBRES DE GLICINA CON BETAINA PARA PRODUCTOS COSMÉTICOS MEJORADOS



(57) Resumen: Una sal de Betaina de aluminio o de circonio libre de glicina que tiene una proporción molar de metal a cloruro en el rango de 0.3 - 2.5:1, una proporción molar de Betaina:aluminio en el rango de 0.05 - 1.0:1 y/o una proporción molar de Betaina:circonio en el rango de 0.2- 3.0:1, en donde la Betaina se utiliza en su forma normal descrita en la Fórmula 1, o en su forma derivada del hidrocloreto de Betaina, descrito en la Fórmula 1A.

WO 2004/089325 A1



38
35

Para códigos de dos letras y otras abreviaciones, referirse a las "Notas de guía sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen al comienzo de cada edición de la Gaceta del PCT

20253-DP1

**SALES ANTITRANSPIRANTES LIBRES DE GLICINA CON
BETAINA PARA PRODUCTOS COSMETICOS MEJORADOS**

Campo de la Invencion

La presente invención se refiere a una clase de sales antitranspirantes libres de glicina combinadas con betaína las cuales pueden emplearse en la producción de antitranspirantes con estabilidad y eficacia mejoradas. La presente solicitud es una continuación en parte de la serie N° 10/406.856 norteamericana presentada el 4 de abril de 2003.

Antecedentes de la Invencion

Se dispone de una variedad de arte previo que describe diversas sales y métodos para prepararlas.

La Patente Estadounidense No. 4.331.609 concedida a Orr muestra un activo antitranspirante constituido por aluminio y zirconio, fabricado con compuestos separados de aluminio y zirconio como así también un aminoácido neutro en el cual la relación molar aminoácido neutro a metal total oscila de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,24. La relación metal total:cloro en el complejo formado es inferior a 1,30.

La publicación de patente europea EP No. 0 047 650 describe complejos antitranspirantes estables en solución acuosa constituidos por un compuesto de aluminio, un compuesto de zirconio o hafnio, un aminoácido neutro soluble en agua y un ácido inorgánico. En un sistema acuoso, la relación molar aminoácido neutro a metal total es de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,24, mientras que en un sistema no acuoso la

relación molar aminoácido neutro a metal total es de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,75. La relación metal total:cloro en el complejo formado es inferior a 1,30.

La Solicitud de Patente Británica GB 2.076.289 describe composiciones antitranspirantes constituidas por una combinación de cloruro de aluminio e hidroxiclورو de zirconio/aluminio en una mezcla sinérgica. La relación metal:cloro es inferior a 0,9.

La Patente Canadiense No. 1.153.313 describe una composición antitranspirante que contiene un agente amortiguador, tal como la glicina, junto con una mezcla sinérgica de clorohidrato de aluminio, cloruro de aluminio o complejo de policlorohidrato de aluminio/zirconio. La relación molar aluminio a cloro oscila entre 0,78:1 y 1,95:1 aproximadamente. Se describen diversas sales con una relación metal:haluro de 2,1:1-0,9:1. La relación glicina:zirconio es mucho menor que 1:1.

La Patente Estadounidense No. 4.871.525 concedida a Giovanniello et al describe un polvo sólido del complejo hidroxil haluro glicinato de aluminio y zirconio con una actividad antitranspirante mejorada, en el cual se usa glicina para prevenir la formación de gel. La relación Zr a glicina es inferior a 1:1.

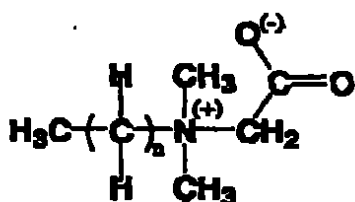
La Patente Estadounidense No. 6.126.928 concedida a Swaile describe composiciones antitranspirantes en las cuales la relación molar aminoácido neutro a metal total (aluminio + zirconio) es de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,24 y la relación molar (aluminio + zirconio):cloro es inferior a 1,30:1 aproximadamente.

La Patente Estadounidense No. 6.066.314 concedida a Tang describe

el uso de glicina agregada a sales de aluminio y zirconio con posterioridad en una cantidad de entre 1:1,2 y 1:5 de zirconio:aminoácido en una relación peso:peso.

Ninguno de los casos expuestos precedentemente describe la relación de la combinación de metal a cloro en combinación con la Betaína (de acuerdo con su definición en la presente) a zirconio, tal como se encuentra en la presente invención. Por lo tanto, resulta sorprendente que los activos antitranspirantes descritos en esta invención proporcionen productos cosméticos más eficaces.

El término "betaína" se emplea de diversas maneras. En particular, pueden encontrarse varios usos de betaínas con cadenas largas en el arte de los surfactantes. Tales betaínas pueden representarse por la siguiente Fórmula A en la cual $n > 0$:



Fórmula A

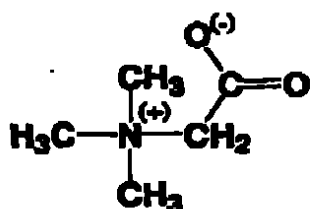
Los grupos metilo pueden reemplazarse con otros alquilos de cadena más larga y pueden consistir en una cadena recta o ramificada.

Sin embargo, la Betaína (definida posteriormente) de esta invención no es un surfactante y se ha descubierto que posee propiedades importantes en el campo de las sales antitranspirantes que contienen zirconio. La Betaína empleada en esta invención es un producto natural encontrado en diversas plantas de la familia *Chenopodiaceae*, y también en peces y en

✓ 39

legumbres seleccionadas. Extraída con frecuencia de las remolachas (*Beta Vulgaris*) se la considera una molécula extremadamente versátil con una gran variedad de aplicaciones: suplemento alimenticio, anti-irritante, hidratante de la piel, agente suavizante de la piel, agente acondicionador de la piel, promotor de la curación de heridas y componente en composiciones cosméticas para el envejecimiento de la piel y la piel estresada.

La Betaína en nomenclatura IUPAC es una sal interna del hidróxido de 1-carboxi-N,N,N-trimetilmetanaminio con nombres alternativos, incluidos betaína carboximetil-trimetil-amonio o sal interna del hidróxido de (carboximetil)trimetilamonio, glicina betaína o glicol betaína o glicil betaína o trimetil glicina o trimetilglicol. A los fines de conveniencia en la presente, el material de la Fórmula I ($C_5H_{12}NO_2$; masa = 117,08 uma; peso molecular = 117,15; análisis C: 51,26; H: 9,46; N: 11,96; O: 27,32) se denominará Betaína.



Fórmula I

La Betaína aparece en diversas patentes con una gran variedad de aplicaciones.

Nótese que a los fines de la presente solicitud, el término "betaína" se utilizará sólo si se describe un compuesto de Fórmula A.

La Publicación PCT WO 00/667726 describe procesos huésped-receptor y formulaciones que contienen Betaína para la liberación de

43 40

compuestos con acción biológica y composiciones tópicas para usos cosméticos o farmacéuticos formadas por los procesos. Los procesos comprenden el mezclado, en cualquier orden, de: (i) un surfactante no iónico; (ii) un surfactante anfótero; (iii) un solvente para el surfactante anfótero; (iv) un compuesto aromático; (v) un catión aluminio; (vi) un ácido de Lewis que no sea un ácido de Bronsted-Lowry y (vii) ácido de Bronsted-Lowry.

La Patente Estadounidense No. 5.877.143 describe una composición formada por una fase cristalina de líquido laminar que comprende betaínas y óxidos de amina. Se trata de una composición fluida bombeable de óxido de amina, betaína y/o sultaína, preparada con una concentración activa de un 36 a un 45 % aproximadamente de estos materiales por agregado de sales alcalino-térreas o de aluminio.

La Patente Alemana DE 19725087 se refiere a formulaciones en emulsión aceite en agua para uso cosmético y dermatológico para la protección de la luz, las cuales contienen micropigmentos inorgánicos hidrofóbicos y surfactantes hidrofílicos.

La Publicación PCT WO 97/23594 describe composiciones limpiadoras de la piel con actividad antimicrobiana reforzada, las cuales están compuestas por 0,1 a 30 % de un agente emulsionante anfótero, zwitteriónico, no-iónico, aniónico y/o catiónico, 0,00001 a 5 % de un compuesto de Ag (AgCl, Ag₂CO₃, etc.) depositado sobre un material soporte inerte particulado (óxidos de metal, en especial TiO₂) como agente antimicrobiano y H₂O. Una composición típica contiene cetil betaína.

La Patente Japonesa JP 52093633 describe soluciones químicas para

pulimento de aluminio y sus aleaciones. El Al y sus aleaciones se pulen químicamente en una solución de $H_3PO_4-H_2SO_4$, la cual contiene una betaína y una sal de un ácido politiosulfónico orgánico.

La Patente Británica GB 2354771 se refiere a combinaciones bactericidas en detergentes. El detergente comprende un bactericida en combinación con un surfactante aniónico, catiónico, no-iónico o anfótero que posee un grupo alquilo C12-18 como cadena más larga unida al resto hidrofílico.

La Patente Japonesa JP 2001163752 describe composiciones de maquillaje cosmético de larga duración, los cuales comprenden polvos brillantes de polímero tipo placas y antitranspirantes.

La Patente Europea EP 1005853 describe el uso de betaínas como antitranspirantes. Ácidos carboxílicos $(R^1)(R^2)(R^3)N^+-(CH_2)_nC(O)O-$ sustituidos con mono-, bi- y trimetilamonio (con $R^1-R^3 = H, Me; n = 1-10$) son activos como antitranspirantes y son compatibles con la piel y con otros constituyentes convencionales de composiciones antitranspirantes y desodorantes.

La Patente Europea EP 1005852 describe el uso de betaínas sustituidas funcionalmente como antitranspirantes. Ácidos carboxílicos $R^1R^2R^3N+(CH_2)_nCHX(CH_2)_mC(O)O-$ y/o $X(CH_2)_nCH(N+R^1R^2R^3)-(CH_2)_mC(O)O-$ sustituidos con mono-, bi- y trimetilamonio ($R^1-R^3 = H, Me; m, n = 1-8$) son activos como antitranspirantes y son compatibles con la piel y con otros constituyentes convencionales de composiciones antitranspirantes y desodorantes.

La Patente Japonesa JP 11130652 describe cosméticos de

44 42

acondicionamiento y humectación de la piel que contienen minerales arcillosos y betaínas de bajo peso molecular para inhibir la liberación de ácido pirrolidonicarboxílico (un factor humectante natural) de la piel humana.

La Patente Alemana DE 2610225 describe sales de aluminio de cloruro de Betaína, las cuales pueden emplearse para inhibir úlceras, tratar la gastritis y promover la curación de heridas, como así también en calidad de antitranspirantes y desodorantes.

La Publicación PCT WO 01/62222 describe composiciones cosméticas que contienen fosfolípidos y aminas cuaternarias. La invención se refiere a una composición cosmética, en particular, para uso en casos de envejecimiento de la piel y/o piel estresada, en los cuales la composición comprende, además de agua, al menos una sustancia que forma estructuras laminares con el agua. Se describen composiciones que incluyen Betaínas.

La Publicación PCT WO 01/47479 concedida al mismo propietario que el de la presente invención describe composiciones cosméticas humectantes que contienen compuestos de amonio cuaternario. Se describen composiciones con cocoamidopropil betaína.

La Publicación PCT WO 01/39730 describe una composición cosmética que contiene turba y Betaína.

La Publicación PCT WO 97/46246 se refiere a preparaciones complejas para uso tópico que contienen Betaína para estimular los procesos celulares y fisiológicos.

La Publicación PCT WO 91/18588 presenta un método de reducción

de las propiedades irritantes de una composición cosmética mediante el agregado de derivados de Betaína.

La Patente Japonesa JP 03033266 describe telas modificadas recubiertas con una mezcla de dodecil betaína y otros componentes para controlar los cambios de pH en la piel durante la transpiración.

Breve Reseña de la Invención

Esta invención comprende sales de aluminio y/o zirconio con Betaína como agente complejante y agente amortiguador y que no contienen glicina.

Descripción Detallada de la Invención

Esta invención comprende sales de Betaína de aluminio y/o zirconio libres de glicina, con una relación molar metal a cloro que oscila entre 0,3-2,5:1 (en especial en el rango de 0,9-2,1:1), una relación molar betaína:aluminio que oscila entre 0,05-1,0:1 (en particular, 0,05-0,26:1 y, más particularmente, 0,05-0,16:1) y/o una relación molar betaína:zirconio que oscila entre 0,2-3,0:1 (en particular, 0,4-1,5:1).

Las sales de esta invención pueden prepararse de diversas maneras:

Método A: Se mezcla una solución de clorohidrato de aluminio (ACH) de sal ACH en agua de concentración adecuada con una solución acuosa de cloruro de zirconilo (ZrOCl_2) (o, de manera alternativa, mediante la combinación de ZrOCO_3 con HCl para obtener el cloruro de zirconil *in situ*) de concentración adecuada y Betaína en polvo. La mezcla se agita a temperatura ambiente para obtener la sal o se seca para eliminar el agua y obtener la forma pulverizada de la sal.

Método B: Se disuelve en agua o soluciones acuosas de glicoles y se

44

mezcla con una cantidad suficiente de Betaína en polvo una sal de tetraclorohidrato de aluminio y zirconio, triclorohidrato de aluminio y zirconio, pentaclorohidrato de aluminio y zirconio u octaclorohidrato de aluminio y zirconio, todas comerciales y libres de glicina. Se agita la mezcla a temperatura ambiente para obtener la sal o se seca la solución para eliminar el agua y obtener la forma pulverizada de la sal. Al usar el Método B, una sal adecuada como material de partida comprende diversos tipos de sales tales como clorohidrato de aluminio y zirconio, complejo de clorohidrato de aluminio y zirconio con propilenglicol, complejo de clorohidrato de aluminio y zirconio con dipropilenglicol y mezclas de los anteriores.

Método C: Se mezcla una solución acuosa de clorohidrato de aluminio (ACH) producida a partir de una sal de ACH activada de concentración adecuada, con una solución acuosa de cloruro de zirconilo (ZrOCl_2) (o, de manera alternativa, mediante la combinación de ZrOCO_3 con HCl para obtener el cloruro de zirconilo *in situ*) de concentración adecuada y Betaína en polvo. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante un corto lapso de tiempo y luego se seca por aspersion para obtener la forma pulverizada de la sal.

Método D: Se mezcla una solución acuosa de clorohidrato de aluminio (ACH) producida a partir de una sal de ACH activada de concentración adecuada con Betaína en polvo. Se agita la mezcla a temperatura ambiente para obtener una solución de la sal o se seca la solución para eliminar el agua y obtener la forma pulverizada de la sal.

Método E: Se mezcla una solución acuosa de diclorohidrato de aluminio

Ug 45

(ADCH) producida a partir de una sal de ADCH activada de concentración adecuada con Betaína en polvo. Se agita la mezcla a temperatura ambiente para obtener una solución de la sal o se seca la solución para eliminar el agua y obtener la forma pulverizada de la sal.

Método F: Se mezcla una solución acuosa compuesta por cloruro de zirconilo ($ZrOCl_2$) de concentración adecuada con Betaína en polvo. Se agita la mezcla a temperatura ambiente para obtener una solución de la sal o se seca la solución para eliminar el agua y obtener una forma pulverizada de la sal.

Entre los ejemplos de sales comerciales que pueden emplearse en el Método B se encuentran las sales libres de glicina tales como triclorohidrato de aluminio y zirconio, tetraclorohidrato de aluminio y zirconio, pentaclorohidrato de aluminio y zirconio y octaclorohidrato de aluminio y zirconio.

En caso de emplearse el producto como un polvo sólido, el tamaño de las partículas de antitranspirante activo de la invención no parece ser crítico y puede comprender tamaños que oscilen, por ejemplo, entre 2 y 100 micrones, con grados seleccionados con un tamaño promedio de partícula de entre 30 y 40 micrones; grados de tamaño más fino con una distribución de tamaño de partícula promedio de entre 2 y 10 micrones con un tamaño promedio de 7 micrones aproximadamente mediante un método adecuado de secado-molido, y grados micronizados del tipo descrito en una solicitud de patente estadounidense co-pendiente Acta No. US 9/579.322 con un tamaño promedio de partícula inferior o igual a 2 micrones, en particular inferior o igual a 1,5 micrones.

Las sales mejoradas de esta invención pueden emplearse para formular antitranspirantes con mayor eficacia. Dichos antitranspirantes comprenden sólidos tales como barras y cremas (las cremas suelen incluirse en el término "sólido blando"), geles, líquidos (tales como los adecuados para productos a bolilla) y aerosoles. Estos productos pueden adoptar la forma de suspensiones o emulsiones.

Como ejemplos de formulaciones pueden citarse:

Barras – Los productos en barra pueden producirse mediante agentes gelificantes convencionales tales como alcohol estearílico y dibenciliden sorbitol. A continuación se ofrece un ejemplo de dicha formulación:

40-55% (en particular 45%) de ciclometicona (especialmente ciclometicona D5)

20-30% (en particular 21%) de alcohol estearílico

7-15% (en particular 10%) de talco

15-22% (en particular 22%) de antitranspirante activo en polvo

1-3% (en particular 2%) de fragancia

Productos a bolilla

45-65 % (en particular 55%) de ciclometicona (especialmente ciclometicona D5)

0,1-10 % (en particular 3%) de ciclometicona/dimeticona copolipol (tal como Dow Corning 2-5185 C)

10-25 % (en particular 20%) de antitranspirante activo en forma de solución (25-45% de activos en base anhidra, en agua)

5-30 % (en particular 20%) de agua

1-3 % (en particular 2%) de fragancia

SZ
47

Sólidos blandos – Los sólidos blandos pueden prepararse con formulaciones descritas en solicitudes de patentes co-pendientes (Acta No. US 9/273.152 y Publicación PCT WO 99/51192. A continuación se ofrece un ejemplo de dicha formulación:

40-70 % (en particular 50%) de elastómero en ciclometicona (KSG-15 de Shin-Etsu)

5-15 % (en particular 6%) de polietileno (por ejemplo, perlas con una densidad de entre 5 y 15 g/cm³ y un tamaño promedio de partícula oscilante entre 5 y 40 micrones)

10-20 % (en particular 15%) de alquilbenzoato C12-15 (FINSOLV TN de Finetex)

0,1-25% (en particular 22%) de antitranspirante activo en polvo

1-15% (en particular 5%) de dimeticona (especialmente con una viscosidad de 100 centistokes)

1-3% (en particular 2%) de fragancia

Geles – Los geles pueden prepararse con una variedad de formulaciones, tales como:

5-50% (en particular 29%) de ciclometicona (en particular D5)

0,1-10% (en particular 3%) de ciclometicona/dimeticona copolipol (tal como Dow Corning 2-5185 C)

0-10% (en particular 5%) de poliisobuteno hidrogenado 250

0-10% (en particular 5%) de alquilbenzoato C12-15 (FINSOLV TN de Finetex)

0-10% (en particular 5%) de dimeticona (particularmente con una viscosidad de 100 centistokes)

0,1-25% (en particular 20%) de activo antitranspirante en polvo o 10-25% (en particular 20%) de activo en solución (25-45% de activos en base anhidra)

5-50% (en particular 30%) de agua

1-3% (en particular 2%) de fragancia

Nótese que en la explicación de la invención, cuando aparece el agua en la lista, se pretende considerar el aporte del agua presente en la solución antitranspirante como parte del contenido total de agua. De esa manera, el agua puede a veces enumerarse como parte de la solución de activos o a veces en forma separada.

En una realización preferida, los índices de refracción de las fases externa e interna coinciden dentro de un margen de 0,005 a fin de obtener un producto transparente.

Formulaciones particulares de interés incluyen:

Formulación A:

0,5-2,5% de dimeticona copoliol (por ejemplo: Dow Corning 2-5185C (48%))

55-65% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo: DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, MI) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

1-10% de miristil éter de PPG-3

10-25% de activo antitranspirante de la invención

10-25% de agua

0,5-1,5% de fragancia

Formulación B:

1,0-3,0% de dimeticona copoliol (por ejemplo: Dow Corning 2-5185C (48%))

40-60% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo: DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, MI) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akrom, Ohio))

1-5% de ciclometicona (además de la contenida en el elastómero)

4-12% de miristil éter de PPG-3

15-30% de activo antitranspirante de la invención

15-35% de agua

0,5-1,5% de fragancia

Formulación C:

1,0-3,0% de dimeticona copoliol (por ejemplo: Dow Corning 2-5185C (48%))

1-10% de poliisobuteno hidrogenado (por ejemplo: Fancol™ Polyiso 250)

40-55% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo: DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, MI) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akrom, Ohio))

3-8% de miristilo éter PPG-3

15-20% de activo antitranspirante de la invención

20-30% de agua

1,0-3,0% de fragancia

Formulación D:

1,0-3,0% de dimeticona copoliol (por ejemplo: Dow Corning 2-5185C (48%))

40-60% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo: DC-9040 de Dow

Corning Corporation (Midland, MI) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akrom, Ohio))

3-8% de miristil éter de PPG-3

15-30% de activo antitranspirante de la invención

15-30% de agua

0,5-1,5% de fragancia

1-10% de naftalato de dietilhexilo

Formulación E:

0,5-2,5% de dimeticona copoliol (por ejemplo: Dow Corning 2-5185C (48%))

60-70% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo: DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, MI) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akrom, Ohio))

7-10% de activo antitranspirante de la invención

25-35% de agua

1-10% de metilpropilendiol (MPDiol)

0,5-1,5% de fragancia

Formulación F:

1,0-3,0% de dimeticona copoliol (por ejemplo: Dow Corning 2-5185C (48%))

6-10% de poliisobuteno hidrogenado (por ejemplo: Fancol™ Polyiso 250)

35-45% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo: DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, MI) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akrom, Ohio))

6-10% de miristil éter de PPG-3

51

40-50% de activo antitranspirante de la invención como 43% activo en agua

Sin agua adicional

0,5-1,0% de fragancia

Formulación G:

0,1-0,6% de dimeticona copoliol (por ejemplo: Dow Corning 2-5185C (48%))

4-7% de poliisobuteno hidrogenado (por ejemplo: Fancol™ Polyiso 250)

40-50% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo: DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, MI) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akrom, Ohio))

4-7% de miristil éter de PPG-3

40-50% de activo antitranspirante de la invención como 43% de activo en agua

sin agua adicional

0,5-1,0% de fragancia

Formulación H:

0,5-2,0% de dimeticona copoliol (por ejemplo: Dow Corning 2-5185C (48%))

1-7% de poliisobuteno hidrogenado (por ejemplo: Fancol™ Polyiso 250)

40-50% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo: DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, MI) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akrom, Ohio))

45-55% de activo antitranspirante como 43% de activo de la invención en agua

sin agua adicional

0,5-1,5% de fragancia

Formulación I:

2-7% de dimeticona copoliol (por ejemplo: Dow Corning 2-5185C (48%))

0,1-1% de Oleath-20

1-5% de alquil benzoato C12-15 (FINSOLV TN)

15-25% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo: DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, MI) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

15-25% de activo antitranspirante

15-30% de agua

0,5-1,5% de fragancia

La composición cosmética de acuerdo con la presente invención puede envasarse en recipientes convencionales, utilizando técnicas convencionales. Cuando se produce una composición en forma de gel, crema o sólido blando, la composición puede introducirse en un recipiente dispensador (por ejemplo envases convencionales para geles con aplicadores de deslizamiento, pots de los cuales el gel o crema se aplica en forma manual, y envases de estilo más moderno que tienen una superficie superior con poros) como se hace convencionalmente en el arte. De ahí en más, el producto puede dispensarse del envase dispensador del modo convencional en el arte, con el objeto de depositar el material activo, por ejemplo, sobre la piel. Con respecto a las barras, rociadores, aerosoles y aplicadores a bolilla las composiciones pueden colocarse en tipos convencionales de recipientes (con la inclusión de propelentes en

aerosoles). Ello proporciona una buena deposición del material activo sobre la piel.

Las composiciones de la presente invención pueden formularse como productos transparentes, translúcidos u opacos, aunque se prefieren los productos transparentes. Una característica deseable de la presente invención es que puede proveerse una composición cosmética clara o transparente (por ejemplo, una composición desodorante o antitranspirante claro o transparente). A los efectos de la presente invención, el término "claro" o "transparente" tendrá el significado usual de los diccionarios; de esa manera, una composición antitranspirante clara líquida o en gel de la presente invención permite una fácil visualización de los objetos detrás de la misma. Por el contrario, una composición translúcida no permite el paso de la luz a través de ella, ocasiona la dispersión de la luz de modo que resulte imposible ver con claridad los objetos detrás de la composición translúcida. Una composición opaca no permite el paso de la luz a través de la misma. Dentro del contexto de la presente invención, se considera transparente o claro un gel o una barra si la transmitancia máxima de la luz de cualquier onda en el rango 400-800 nm a través de una muestra de 1 cm de espesor es al menos un 35%, preferentemente al menos un 50%. Se considera translúcido el gel o líquido si la transmitancia máxima de dicha luz a través de la muestra es de 2% a 35%. Se considera opaco un gel o líquido si la transmitancia máxima de la luz es inferior a 2%. La transmitancia puede medirse mediante la colocación de una muestra del espesor anteriormente indicado en un haz de luz de un espectrofotómetro cuyo rango de trabajo comprenda el espectro visible, como un

Espectrofotómetro Spectronic 88 de Bausch & Lomb. En relación con esta definición de "claro", ver la Publicación de Solicitud de Patente Europea No. 291.334 A2. De esta forma, de acuerdo con la presente invención, existen diferencias entre composiciones transparentes (claras), translúcidas y opacas.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se ofrecen a título ilustrativo de la invención y no deben interpretarse como limitaciones de la misma. En los Ejemplos y en cualquier otra parte de la descripción de la invención, los símbolos químicos y la terminología poseen sus significados de uso común. En los Ejemplos y en cualquier otra parte de esta solicitud, los valores de n, m, etc. en fórmulas, pesos moleculares y grados de etoxilación o propoxilación son promedios. Las temperaturas se expresan en grados C, salvo indicación en contrario. De emplearse alcohol, se lo hace en un 95%, salvo indicación en contrario. Salvo expresión en contrario, por "agua" o "agua DI" deberá entenderse agua deionizada. A lo largo de la solicitud, las cantidades de los componentes se expresan en porcentajes en peso sobre la base del estándar descripto; de no consignarse otro estándar, deberá inferirse el peso total de la composición. Varios nombres de componentes químicos comprenden aquellos enumerados en el Diccionario Internacional de Componentes Cosméticos CTFA (Cosmetics, Toiletry and Fragrance Association, Inc., 7^o ed., 1997) [*CTFA Internacional Cosmetic Ingredient Dictionary*]. Si bien se han descripto cantidades específicas de elastómeros particulares, existen diferencias químicas en la variedad de elastómeros disponibles. El uso de diversos elastómeros puede ocasionar la necesidad de aumentar o disminuir

78 55

la cantidad de elastómero usado en una determinada formulación, sobre todo si se desea la obtención de un producto claro.

En los Ejemplos, así como en cualquier parte de la descripción de la invención, se hace referencia al uso del activo antitranspirante ya sea como polvo o algún tipo de solución, tal como disuelto en agua a una concentración de 25-45% de activos en base anhidra).

En los Ejemplos, la Betaína empleada es la Betaína de Fórmula I.

Ejemplos: Sales Antitranspirantes

Ejemplo I

La preparación de una solución de sal puede llevarse a cabo mediante la disolución de 19,26 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en 49,6 g de agua y el posterior agregado de 8,39 g de Betaína anhidra. Una vez disuelto todo, se agrega un polvo de ACH (22,65 g de Clorhydrol de Reheis Chemical Co., Berkeley Heights, NJ) a la solución con más agua DI para que el peso total de la solución sea 100 g. Para asegurarse que la solución esté clara, esta debe sacudirse o agitarse. De manera opcional, la solución puede secarse por aspersión o liofilización para dar una muestra del polvo. Esta solución de sal al 30% (base anhidra) tiene la siguiente composición:

<u>Al/Zr = 3,5</u>	<u>Metal/Cl = 1,2</u>	<u>Betaína/Zr = 1,2</u>
Al:	5,64%	0,00209 Mol
Zr:	5,45%	0,000597 Mol
Cl:	7,95%	0,00224 Mol
Betaína	8,39%	0,000716 Mol

Ejemplo 2

La preparación de una solución de sal puede llevarse a cabo mediante la disolución de 19,26 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en 49,6 g de agua y el posterior agregado de 5,36 g de Betaína anhidra. Una vez disuelto todo, se agrega un polvo de ACH (22,65 g de Clohydrol de Reheis) a la solución con más agua DI para que el peso total de la solución sea de 100 g. Para asegurarse que la solución esté clara, esta debe sacudirse o agitarse. De manera opcional, la solución puede secarse por aspersion o liofilización para dar una muestra del polvo. Esta solución de sal al 30% (base anhidra) se compone de la siguiente manera:

$\text{Al/Zr} = 3,5$	$\text{Metal/Cl} = 1,2$	$\text{Betaína/Zr} = 0,76$
Al:	5,64%	0,00209 Mol
Zr:	5,45%	0,000597 Mol
Cl:	7,95%	0,00224 Mol
Betaína	8,39%	0,000457 Mol

Ejemplo 3

La preparación de una solución de sal puede llevarse a cabo mediante la disolución de 19,26 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en 40 g de agua destilada y el posterior agregado de 9,38 g de Betaína monohidrato. Una vez disuelto todo, se agrega un polvo de ACH (22,65 g de Clohydrol de Reheis) a la solución con más agua DI para que el peso total de la solución sea de 100 g. La solución debe sacudirse o agitarse a fin de asegurar la obtención de una solución clara de solución de sal al 30% (base anhidra). Esta solución de sal al 30% (base anhidra) se compone de la siguiente manera:

6D 57

<u>Al/Zr = 3,5</u>	<u>Metal/Cl = 1,2</u>	<u>Betaína/Zr = 1,2</u>
Al:	5,64%	0,00209 Mol
Zr:	5,45%	0,000597 Mol
Cl:	7,95%	0,00224 Mol
Betaína	5,36%	0,000716 Mol

De ser necesario, la solución puede secarse por aspersión liofilización para dar una muestra del polvo.

Ejemplo 4

La preparación de una solución de sal puede llevarse a cabo mediante la disolución de 240 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en 463 g de agua destilada y el posterior agregado de 100,4 g de Betaína monohidrato. Una vez disuelto todo, se agrega un polvo de ACH (210 g de Polvo de Clorhydrol de Reheis) a la solución. La solución debe sacudirse o agitarse a fin de asegurar la obtención de una solución clara al 24% (anhidro). Esta solución de sal al 24% (base anhidra) se compone de la siguiente manera:

<u>Al/Zr = 2,6</u>	<u>Metal/Cl = 1,1</u>	<u>Betaína/Zr = 1,0</u>
Al:	2,7%	
Zr:	6,9%	
Cl:	6,85%	
Betaína	8,86%	

De ser necesario, la solución puede secarse por aspersión o

61 53

liofilización para dar una muestra del polvo.

Ejemplo 5

La preparación de una solución de sal puede llevarse a cabo mediante la mezcla de 278 g de solución de hidroxiclورو de zirconio trihidrato (15% de Zr y 6,6% de Cl) con 76 g de Betaína monohidrato a temperatura ambiente. Una vez disuelto todo, se agrega un polvo de ACH (400 g de solución de Polvo de Clorhydrol, que contiene 12,3% de Al y 10,0% de Cl) a la solución. La solución combinada se sacude o se agita para mezclar bien las dos soluciones adecuadamente. Luego, la solución final se seca por aspersion o liofilización para dar una muestra del polvo. El polvo final presenta los siguientes valores:

<u>Al/Zr = 3,4</u>	<u>Metal/Cl = 1,4</u>	<u>Betaína/Zr = 1,2</u>
Al:	14,2%	
Zr:	14,5%	
Cl:	17,2%	
Betaína	22,6%	

Ejemplo 6

Se agrega polvo de Betaína monohidrato (286 g) a un compuesto de zirconio (1000 g de una solución de oxiclورو de zirconio ($ZrOCl_2$) al 31%) y se agitó la mezcla. Luego, se agregó clorohidrato de aluminio ("ACH") (1120 g de una solución acuosa de ACH al 50%) con agitación adicional. La solución final se diluye luego con agua destilada hasta alcanzar una concentración de anhidro del 33,0%, con una relación molar

62 59

betaína/zirconio de 1,45:1, una relación molar aluminio/zirconio de 3,56:1 y una relación metal/cloro de 1,01:1.

Ejemplo 7

Se agrega Betaína monohidrato (287 g) a un compuesto de zirconio (1000 g de una solución de oxicloruro de zirconio (ZrOCl_2) al 31%) y se agita la mezcla. Luego, se agrega ACH (1204 g de una solución acuosa de ACH al 50%) y se continúa agitando. La solución final se diluye luego con agua destilada hasta alcanzar una concentración de anhidro del 30,0%, con una relación molar betaína/zirconio de 1,45:1, una relación molar aluminio/zirconio de 3,82:1 y una relación metal/cloro de 0,98.

Ejemplo 8

Se agrega polvo de Betaína monohidrato (287 g) a un compuesto de zirconio (1000 g de una solución de oxicloruro de zirconio (ZrOCl_2) al 31%) y se agita la mezcla. Luego, se agrega clorohidrato de aluminio ("ACH") (2800 g de una solución acuosa de ACH al 20% preparada a partir de un polvo (REACH 101 de Reheis, Berkeley Height, NJ) y se continúa agitando. La solución final se seca rápidamente por aspersion a fin de eliminar el agua. El polvo de Zirconio/Aluminio/Betaína ("ZAB") obtenido presenta una relación molar betaína/zirconio de 1,42:1, una relación molar aluminio/zirconio de 3,56:1 y una relación metal/cloro de 1,05:1.

Ejemplo 9

La preparación de una solución de pentaclorohidrex de aluminio (Reheis Penta-solv, libre de glicina) se lleva a cabo mediante la disolución de 30 g de Penta-solv en 62 g de agua DI. Una vez clara la solución tras ser

mezclada, se agregan 8 g de Betaína anhidra y se mezcla la solución a temperatura ambiente hasta quedar clara. La solución final presenta una relación molar betaína/zirconio de 2,83:1, una relación molar aluminio/zirconio de 9,56:1 y una relación metal/cloro de 1,67:1.

Ejemplo 10

La preparación de una solución de octaclorohidrato de aluminio (Reheis Octa-solv, libre de glicina) se lleva a cabo mediante la disolución de 30 g de Octa-solv en 62 g de agua DI. Una vez clara la solución tras ser mezclada, se agregan 8 g de Betaína anhidra y se mezcla la solución a temperatura ambiente hasta quedar clara. La solución final presenta una relación molar betaína/zirconio de 2,65:1, una relación molar aluminio/zirconio de 8,18:1 y una relación metal/cloro de 1,40:1.

Ejemplo 11

La preparación de una solución de clorohidrato de aluminio (ACH, Reheis Clorohydrol, 50%) se lleva a cabo mediante la disolución de 30 g de ACH en 62 g de agua DI. Una vez clara la solución tras ser mezclada, se agregan 8 g de Betaína anhidra y se mezcla la solución a temperatura ambiente hasta quedar clara. La solución final presenta una relación molar betaína/aluminio de 0,25 y una relación aluminio/cloro de 2,0:1.

Ejemplo 12

La preparación de una solución de diclorohidrato de aluminio (ADCH, Westchlor 100, 38%) se lleva a cabo mediante la disolución de 30 g de ADCH en 62 g de agua DI. Una vez clara la solución tras ser mezclada, se agregan 8 g de Betaína anhidra y se mezcla la solución a temperatura ambiente hasta quedar clara. La solución final presenta una

relación molar betaína/aluminio de 0,61 y una relación aluminio/cloro de 1,00.

Ejemplo 13

La preparación de una solución de cloruro de aluminio hidrato (AlCl_3) se lleva a cabo mediante la disolución de 30 g de AlCl_3 en 62 g de agua DI. Una vez clara la solución tras ser mezclada, se agregan 8 g de Betaína anhidra y se mezcla la solución a temperatura ambiente hasta quedar clara. La solución final presenta una relación molar betaína/aluminio de 0,30 y una relación aluminio/cloro de 0,33.

Ejemplo 14

Se mezcló una solución de oxiclورو de zirconio (ZrOCl_2) al 31% con 8 g de Betaína anhidra y se agita a temperatura ambiente hasta quedar clara. La solución final presenta una relación molar betaína/aluminio de 0,43 y una relación zirconio/cloro de 0,50.

Información Analítica en relación con los Ejemplos 1, 2 y 10

La cromatografía por exclusión de tamaños ("SEC") y la cromatografía de permeación de geles ("GPC") son métodos empleados frecuentemente para obtener información acerca de la distribución de polímeros en soluciones de sales antitranspirantes. A través del uso de columnas para cromatografía apropiadas, es posible detectar al menos cinco grupos distintos de especies de polímeros en un ZAG, lo cual aparece en un cromatograma como picos 1, 2, 3, 4 y un pico conocido como "5,6". El pico 1 representa la especie de Zr más grande (por encima de 60 angstroms). Los picos 1 y 2 representan especies de aluminio más grandes. El pico 4 representa la especie de aluminio más pequeña (oligómeros de

65 62

aluminio) y se ha correlacionado con mayor eficacia tanto para la sal de ACH como para la sal de ZAG. El pico 5,6 representa la especie de aluminio más pequeña. El tiempo de retención relativo ("Kd") de cada uno de estos picos varía en función de las condiciones experimentales. Este método también se aplica a las sales de ZAB. Los datos de la Tabla A se obtuvieron por el método SEC descrito en una patente concedida a la misma compañía propietaria de la presente invención, Patente Estadounidense No. 6.066.314, que se incorpora a modo de referencia en lo relacionado al método de ensayo descrito en la misma.

Tabla 1

Distribución de polímero conforme a SEC de la muestra 1 de ZAB del Ejemplo 1 a temperatura ambiente.

Tiempo (días)	Pico 1/Todos los Picos
8	0,003
15	0,008
31	0,001
70	0,039
86	0,070
122	0,086
146	0,152
192	0,206
294	0,163

Tabla 2

Distribución de polímero conforme a SEC de la muestra 1 de ZAB del Ejemplo 1 a 40°C.

66 63

Tiempo (días)	Pico 1/Todos los Picos
8	0,027
15	0,070
31	0,121
70	0,148
86	0,144
129	0,185
146	0,168

Tabla 3

Distribución de polímero conforme a SEC de la muestra 1 de ZAB del Ejemplo 2 a temperatura ambiente.

Tiempo (días)	Pico 1/Todos los Picos
8	0,098
15	0,146
31	0,196
70	0,227
86	0,251
122	0,283
146	0,315
192	0,400
294	0,363

Tabla 4

Distribución de polímero conforme a SEC de la muestra 1 de ZAB del Ejemplo 2 a 40°C.

Tiempo (días)	Pico 1/Todos los Picos
8	0,270
15	0,260
31	0,311
70	0,307
86	0,342
129	0,365
146	0,349

67 64

Tabla 5

Distribución de polímero conforme a SEC de la muestra 1 de ZAB del Ejemplo 40 a temperatura ambiente.

Tiempo (días)	Pico 1/Todos los Picos
4	0,214
24	0,199
45	0,191
80	0,196
108	0,190

Ejemplo 15: Método General de Fabricación de Productos

Antitranspirantes

En general, las fases externa e interna se forman de manera separada, ya sea a temperatura ambiente o mediante calentamiento del modo descrito posteriormente. La fase interna se agrega a la fase externa muy lentamente y, a la vez, se agita la mezcla hasta formar una emulsión. Una vez completado el agregado, se agita la mezcla a mayor velocidad para lograr una mezcla homogénea. La viscosidad de la fórmula final se obtiene mediante la homogenización de la emulsión en las condiciones de un proceso ya sea por lotes o continuo, tal como se describe posteriormente. La fragancia puede agregarse en cualquier momento durante el proceso antes de la homogenización final.

Preparación de la fase externa:

Los componentes que deben usarse en la fase externa (incluso el elastómero) se pesan a temperatura ambiente y se combinan en un recipiente apropiado tal como un vaso de precipitados de vidrio de 2 litros.

6863

La mezcla se agita a 500 rpm aprox. durante 15 a 20 minutos mediante un mezclador con cabezal tal como un Lightnin' Mixer Model L1003. En caso de agregarse un emoliente ceroso o sólido a la fase externa (también denominada "continua"), puede calentarse la mezcla para facilitar la disolución y, la vez, agitarse la misma para luego enfriarla a temperatura ambiente antes de combinarla con la fase interna del modo descrito posteriormente. En el caso que se use un componente elastomérico, se obtiene como una suspensión de elastómero en ciclometicona (por ejemplo: a una concentración de 6% de activo en ciclometicona D5). El componente elastomérico se agrega a la fase externa y, a la vez, se agita la mezcla a velocidad alta (500-700 rpm para un lote de 0,5 kg) hasta que no se visualice ninguna partícula de elastómero.

Preparación de la fase interna:

La fase interna dispersa se prepara del modo descrito a continuación. Los componentes se mezclan durante un lapso de tiempo suficiente para lograr la homogeneidad. El activo antitranspirante empleado se pesa dentro de un vaso grande de precipitados equipado con un mezclador con cabezal. Luego, se agregan otros componentes de la fase interna con agitación.

La fragancia (si se usa) se agrega en último lugar y puede agregarse tanto a la fase interna como a la fase externa o a la fórmula final antes de la homogenización. Para muchos de los ejemplos descritos en la presente, es posible agregar la fragancia a la fase interna.

Si se usa un agente emulsionante no iónico tal como Oleath-20, el agente emulsionante se combina con propilenglicol en un vaso de

precipitados separado y se calientan a 40°C con agitación hasta lograr la disolución completa del agente emulsionante no iónico. Se apaga el calentamiento y los componentes restantes que usan en la fase interna (incluso el activo antitranspirante) se pesan y se agregan a la mezcla de propilenglicol y agente emulsionante no iónico.

Si se usa agua o una solución de sal, la preparación de la fase interna se lleva a cabo de la siguiente manera. La solución que contiene la sal del activo antitranspirante se pesa, en el estado en que se encuentra al recibirse del proveedor, en un vaso de precipitados grande equipado con un mezclador con cabezal. Se agregan otros componentes, como propilenglicol, etanol y agua y, con agitación. Si se emplea una solución de agua salada (como por ejemplo NaCl, etc.), la preparación de la solución de agua salada se lleva a cabo mediante la disolución de la sal cristalina en agua en un vaso de precipitados separado y se agita hasta disolverse. La solución de agua salada se agrega luego al resto de la fase interna y se agita la mezcla hasta lograr su homogenización.

Preparación de la emulsión:

La fase interna preparada de acuerdo con las especificaciones precedentes se agrega luego a la fase externa durante el transcurso de 15 a 30 minutos mientras se agita la mezcla a una velocidad de 500 a 700 rpm. Luego de completarse el agregado, se agita la mezcla a 500-700 rpm durante 20 minutos mediante un Lightnin' Mixer Model L1003. Luego, se homogeneiza la mezcla durante 2 a 4 minutos (en especial, 3 minutos) mediante un homogeneizador de Greerco Corp., Hudson, NH a una lectura de aproximadamente 60 en un *Powerstat Variable Autotransformer* de

Superior Electronic Co., Bristol, CT.

Procesamiento Posterior:

Luego, el producto se somete a procesamiento posterior mediante homogenización con el objeto de lograr la viscosidad final deseada. Esto puede llevarse a cabo mediante el empleo de un homogeneizador Gilford-Wood Model 1-L (Greerco Corp., Hudson, NH). La velocidad del homogeneizador es controlada por un Powerstat Variable Autotransformer Tipo 3PN116B (Superior Electronic Co., Bristol, CT). Se eligen la configuración del voltage típico y el tiempo de procesamiento, a fin de obtener una determinada viscosidad de la fórmula final.

Otro método de homogeneización del producto final consiste en pasar la emulsión a través de un molino coloidal como un Sonic Tri-Horno Colloid Mill o un sonolador de proceso como el Sonic Production Sonolator 200-30, los cuales provienen de Sonic Corporation de Stratford, CT. Se eligen las condiciones del proceso a fin de obtener una determinada viscosidad del producto final.

Ejemplos 16-36: Composiciones Basadas en el Ejemplo 15:

Los métodos descriptos en el Ejemplo 15 pueden emplearse para fabricar los productos enumerados en las Tablas 6 y 7 con los tipos y las cantidades de componentes mencionados en las Tablas 6 y 7. Las proporciones se expresan en porcentaje en peso sobre la base del peso total de la composición.

TABLA 6

Ingrediente	Ej 16	Ej 17	Ej 18	Ej 19	Ej 20	Ej 21	Ej 22	Ej 23	Ej 24	Ej 25
Fase Externa										
Elastómero (KSG-15,6% de activo)	62	50	48	40	41,5	42,0	46,5	35	32,17	25
Dimeticona Copolior (Dow Corning 2-5185, 48% de activo en ciclometicona)	2	2	1,5	4	1,5	0,5	1,0	1,0	2,48	1,0
Polisobuteno hidrogenado (Poliso 250)	0	0	5	8	5	5	5	5	4,95	0
Ministil Éter de PPG-3	5	5	4,5	0	4,5	5,0	0	0	0	5
Benzoato de alquilo C12-15 (FINSOLV TN)	—	—	—	2,0	—	—	—	—	—	—
Ciclometicona (Dow Corning 245)	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Fragancia	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
Fase Interna										
Activo Antitranspirante ^a	15	20	17,5	19,5	46,5	46,5	46,5	58	59,40	48,45
Agua (deionizada) ^b	15	20	22,5	25	0	0	0	0	0	0
Oleath-20 (HLB>8)	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0	19,55
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

a = Se puede emplear cualquiera de los activos descritos en los Ejemplos 1-14

b = Noteese que en los ejemplos, el activo antitranspirante se enumera a veces como una solución (que contiene un componente acuoso) bajo la denominación “activo” con una cantidad baja o nula de agua y, a veces, el activo y el agua se enumeran en forma separada

TABLA 7

Ingrediente	Ej 26	Ej 27	Ej 28	Ej 29	Ej 30	Ej 31	Ej 32	Ej 33	Ej 34	Ej 35	Ej 36
Fase Externa											
Elastómero (DC 6040) 12% de activo	55	62	62	40	41,5	25	31,5	21	17	17	50
Dimeticona Copoliol (Dow Corning 2-5185, 48% de activo en ciclometicona)	1	2	2	4	1	1	2,5	1	1	1	2
Polisobuteno hidrogenado (Poliso 250)	5	—	—	8	5	—	5	1,5	1,5	1,5	—
Ministil Éter de PPG-3	3	4,5	5	—	5	5	—	0,5	0,5	0,5	5,0
Benzoato de alquilo C12-15 (FINSOLV TN)	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
Ciclometicona (Dow Corning 245)	—	—	—	—	—	—	—	5	9,0	9,0	2,0
Fragancia	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fase Interna											
Activo Antitranspirante ^a	15	15,5	30	19,5	46,5	48,45	60,0	60,5	63,68	60,13	20
Agua (deionizada) ^b	20	15	—	25	—	19,55	—	9,5	6,32	9,87	20
Oleath-20 (HLB>8)	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

a = Ver explicación acerca de los activos empleados Pueden usarse los activos de acuerdo con los Ejemplos 1-14

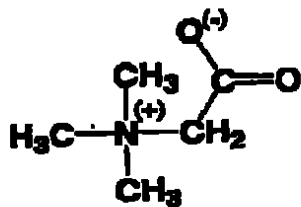
b = Nótese que en los ejemplos, el activo antitranspirante se enumera a veces como una solución (que contiene un componente acuoso) bajo la denominación “activo” con una cantidad baja o nula de agua y, a veces, el activo y el agua se enumeran en forma separada

Handwritten signature or mark.

REIVINDICACIONES

Reivindicamos:

1. Una sal de Betaína de aluminio y/o zirconio libre de glicina, que tiene una relación molar metal:cloro en el rango de 0,3 a 2,5:1, una relación molar betaína:aluminio en el rango de 0,05 a 1,0:1 y/o una relación molar betaína:zirconio en el rango de 0,2 a 3,0:1, en la cual la Betaína presenta la siguiente Fórmula I:



Fórmula I.

2. Una sal de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación molar metal a cloro está en el rango de 0,9-2,1:1.
3. Una sal de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende aluminio y en la cual la relación molar Betaína:aluminio está en el rango de 0,05-0,26:1.
4. Una sal de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende aluminio y en la cual la relación molar Betaína:aluminio está en el rango de 0,05-0,16:1.
5. Una sal de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende zirconio y en la cual la relación molar Betaína:zirconio está en el rango de 0,4-1,5:1.
6. Una sal de acuerdo con la Reivindicación 3 o la reivindicación 4, que comprende zirconio y en la cual la relación molar Betaína:zirconio está en

24/21

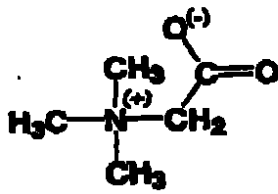
el rango de 0,4-1,5:1.

7. Un producto antitranspirante y/o desodorante, que se fabrica con una sal de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1, 2, 3, 4 o 5.
8. Un antitranspirante y/o desodorante en barra que comprende: 40-55% de ciclometicona; 20-30% de alcohol estearílico; 7-15% de talco; 15-22% de una sal de acuerdo con la Reivindicación 1 agregada en forma de polvo; y 1-3% de fragancia.
9. Un antitranspirante y/o desodorante a bolilla, que comprende: 45-65% de ciclometicona; 0,1-10% de ciclometicona/dimeticona copoliol; 10-25% de una sal de acuerdo con la Reivindicación 1 en una solución como 25-45% de activos en base anhidra en agua; y 1-3% de fragancia.
10. Un antitranspirante y/o desodorante sólido blando, que comprende: 40-70% de elastómero en ciclometicona; 5-15% de perlas de polietileno con una densidad de 0,91 a 0,98 g/cm³ y un tamaño promedio de partícula de 5 a 40 micrones; 10-20% de alquilbenzoato C12-15; 0,1-25% de una sal de acuerdo con la Reivindicación 1 agregada en forma de polvo; 1-15% de dimeticona; y 1-3% de fragancia.
11. Un antitranspirante y/o desodorante en forma de gel, que comprende: 5-50% de ciclometicona; 0,1-10% de ciclometicona/dimeticona copoliol; 0-10% de poliisobuteno hidrogenado 250; 0-10% de alquilbenzoato C12-15; 0-10% de dimeticona; 0,1-25% de una sal de acuerdo con la Reivindicación 1 agregada en forma de polvo o como 10-25% de activo en solución (25-45% de activos en base anhidra); 5-50%; y 1-3% de fragancia.

75 72

RESUMEN

Una sal de Betaína de aluminio y/o zirconio libre de glicina que posee una relación molar metal a cloro en el rango de 0,3-2,5:1, una relación molar Betaína:aluminio en el rango de 0,05-1,0:1 y/o una relación molar Betaína:zirconio en el rango de 0,2-3,0:1, en la cual la Betaína tiene la siguiente Fórmula I:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US2004/010224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/34 A61K7/38 C07F5/00

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 C07F

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 058 597 A (PASSEDOUET ANDRE HENRI ET AL) 15 November 1977 (1977-11-15) claims 1-3	1-4,7-12
A	US 4 201 594 A (EMBLEM HAROLD G ET AL) 6 May 1980 (1980-05-06) column 15, lines 44,45	1-12
A	US 3 413 326 A (SCHMID HANS) 26 November 1968 (1968-11-26) example 6	1-12

☐ 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 claims 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, each 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

13 August 2004

Date of mailing of the international search report

30/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 apo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, A

INTERNATIONAL SEARCH REP RT
Information on patent family members

International Application No
PCT/US2004/010224

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4058597	A	15-11-1977	FR 2303536 A1 BE 839402 A1 CH 594604 A5 DE 2610225 A1 DK 102276 A ES 445961 A1 GB 1479132 A JP 51113829 A LU 74518 A1 NL 7602210 A	08-10-1976 10-09-1976 13-01-1978 23-09-1976 12-09-1976 16-08-1977 06-07-1977 07-10-1976 11-01-1977 14-09-1976
US 4201594	A	06-05-1980	NONE	
US 3413326	A	26-11-1968	AT 206426 B BE 561275 A CH 354095 A DE 1151097 B FR 1232922 A GB 848235 A NL 102443 C NL 220944 A	25-11-1959 15-05-1961 04-07-1963 12-10-1960 14-09-1960

PCT

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
Attn. Miano, Rosemary M.
909 River Road
P.O. Box 1343
Piscataway, NJ 08855
UNITED STATES OF AMERICA

CP PATENT DEPARTMENT

SEP - 1 2004

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing
(day/month/year)

30/08/2004

Applicant's or agent's file reference

7073-00

FOR FURTHER ACTION

See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/US2004/010224

International filing date
(day/month/year)

02/04/2004

Applicant

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 18:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the international application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally 2 months from the date of transmittal of the international search report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.

3. ☐ With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

Shortly after the expiration of 18 months from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

Within 18 months from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, within 20 months from the priority date, perform the prescribed entry into the national phase before those designated Offices.

In respect of other designated Offices, the time limit of 30 months (or later) will apply even if no demand is filed within 18 months.

See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, designated Offices, see the PCT Applicant's Guide, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the International Searching Authority

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nora Hick

78 76

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the PCT Applicant's Guide, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purpose of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 18 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 18(1)" (see below, under "Statement under Article 18(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

74 77

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."
3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 16 and 18 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 48.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)".

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequences if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 62.2(a), first sentence).

Consequences with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, where upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

PCT

8673

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 7073-00	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, Item 5 below.	
International application No. PCT/US2004/010224	International filing date (day/month/year) 02/04/2004	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 04/04/2003
Applicant COLGATE-PALMOLIVE COMPANY		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 3 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ The international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box III).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regards to the drawings,

a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____

☐ as suggested by the applicant.

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US2004/010224 81 79

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/34 A61K7/38 C07F5/00

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 C07F

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 058 597 A (PASSEDOUET ANDRE HENRI ET AL) 15 November 1977 (1977-11-15) claims 1-3	1-4, 7-12
A	US 4 201 594 A (EMBLEM HAROLD G ET AL) 6 May 1980 (1980-05-06) column 15, lines 44, 45	1-12
A	US 3 413 326 A (SCHMID HANS) 26 November 1968 (1968-11-26) example 6	1-12

☐

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

13 August 2004

Date of mailing of the international search report

30/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/010224

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4058597	A	15-11-1977	FR 2303536 A1	08-10-1976
			BE 839402 A1	10-09-1976
			CH 594604 A5	13-01-1978
			DE 2610225 A1	23-09-1976
			DK 102276 A	12-09-1976
			ES 445961 A1	16-08-1977
			GB 1479132 A	06-07-1977
			JP 51113829 A	07-10-1976
			LU 74518 A1	11-01-1977
			NL 7602210 A	14-09-1976
US 4201594	A	06-05-1980	NONE	
US 3413326	A	26-11-1968	AT 206426 B	25-11-1959
			BE 561275 A	
			CH 354095 A	15-05-1961
			DE 1151097 B	04-07-1963
			FR 1232922 A	12-10-1960
			GB 848235 A	14-09-1960
			NL 102443 C	
			NL 220944 A	

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA220

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing

(day/month/year) see form PCT/ISA210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA220FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 belowInternational application No.
PCT/US2004/010224International filing date (day/month/year)
02.04.2004Priority date (day/month/year)
04.04.2003International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
A61K7/34, A61K7/38, C07F5/00Applicant
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☒ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 58.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of three months from the date of mailing of Form PCT/ISA220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80288 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Authorized Officer

Lindner, A

Telephone No. +49 89 2399-8640



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2004/010224

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
☐ a sequence listing
☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
☐ in written format
☐ in computer readable form
 - c. time of filing/furnishing:
☐ contained in the international application as filed.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2004/010224

Box No. II Priority

1. ☒ The following document has not been furnished:

- ☒ copy of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 43bis.1 and 66.7(a)).
☐ translation of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 43bis.1 and 66.7(b)).

Consequently it has not been possible to consider the validity of the priority claim. This opinion has nevertheless been established on the assumption that the relevant date is the claimed priority date.

2. ☐ This opinion has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim has been found invalid (Rules 43bis.1 and 64.1). Thus for the purposes of this opinion, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.

3. Additional observations, if necessary:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(I) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	1-12
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	5-6
	No: Claims	1-4, 7-12
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-12
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

86 84
International application No.

PCT/US2004/010224

Re item V.

1. The following document is referred to in this communication:
D1 : US 4 058 597 A (PASSEDOUET ANDRE HENRI ET AL) 15 November 1977
(1977-11-15)
2. D1 discloses aluminium salts of betaine chloride wherein the ratio b/a (D1: claim 1) is equal to or greater than 1 and less than or equal to 2.5. If the ratio $b:a = 2.5$, then the molar ratio Al : chloride = 1.9 and the molar ratio of betaine : Al = 1,73. As a consequence, the subject-matter as presently claimed in novel (article 33(2) PCT).
3. However, the subject-matter of claims 1-4 and 7-12 does not involve an inventive step over D1 (article 33(3) PCT). The only difference between D1 and present claim 1 is the ratio betaine : Al which according to present claim 1 is in the range of 0.05-1.0:1. It would appear obvious for the person skilled in the art to vary this ratio and thus arrive at the subject-matter as presently claimed. It is noted that the betaine salts of D1 are also used in antiperspirant compositions.
4. There are no objections in connection with present claims 5 and 6.

57
35

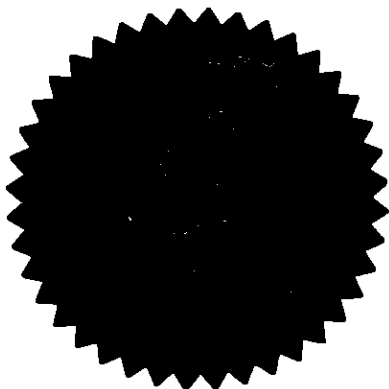
APOSTILLE

(CONVENTION DE LA HAYE DU 5 OCTOBRE 1961)

1. COUNTRY: UNITED STATES OF AMERICA
2. THIS PUBLIC DOCUMENT HAS BEEN SIGNED BY:
ELAINE M FLYNN
3. ACTING IN THE CAPACITY OF:
COUNTY CLERK
4. BEARS THE SEAL/STAMP OF:
COUNTY OF MIDDLESEX

CERTIFIED

5. AT TRENTON, NEW JERSEY
6. THE 26TH DAY OF AUGUST 2005
7. BY: John E McCormac, CPA, NEW JERSEY TREASURER
8. NO. A236732
9. SEAL/STAMP:
10. SIGNATURE



John E McCormac



CK-4

I, ELAINE M. FLYNN, Clerk of the County of Middlesex, do hereby certify that
CAROL M. STANLEY
whose name is subscribed to the annexed certificate or proof of acknowledgment of the annexed instrument was at the time of taking
the same a
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
acting in and for said county, duly commissioned and sworn, and qualified to act as such; that as such
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
he was duly authorized by the laws of the State of New Jersey to take and certify depositions; to administer oaths and affirmations; to
take affidavits and certify the acknowledgment and proof of deeds and other written instruments for lands, tenements and heredita-
ments to be read in evidence or recorded in this state; and further, that I am well acquainted with the handwriting of such
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
and verify that the signature to such proof or acknowledgment is genuine.

IN TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed the seal of the County of Middlesex, this 28 day
of AUGUST 20 05

Elaine M. Flynn CLERK

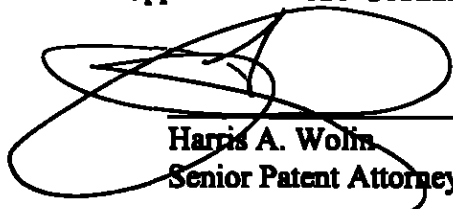
8-1
Bx

COUNTY OF MIDDLESEX

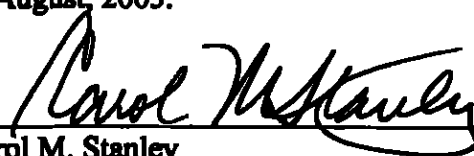
STATE OF NEW JERSEY

UNITED STATES OF AMERICA

I, Harris A. Wolin, of COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, do hereby declare that the copy attached hereto is a true photocopy of the Assignment in support of U.S. Serial No. 10/406,856 filed April 4, 2003, and the Assignment in support of U.S. Serial No. 10/462,200 filed June 16, 2003.


Harris A. Wolin
Senior Patent Attorney

Subscribed and sworn to
before me this 23 day
of August, 2005.


Carol M. Stanley
Notary Public of New Jersey
My Commission Expires November 18, 2005

Colan Bari

24
88**ASSIGNMENT**

WHEREAS, we, Marian Holerca, Xiaozhong Tang, and Heng Cai, (below referred to as ASSIGNORS), residing, respectively, and, as set forth hereinafter, have made an invention for which application for Letters Patent of the United States is Serial Number 10/406,856 was filed in the United States Patent and Trademark Office on April 4, 2003, naming the ASSIGNORS as inventors, and entitled:

"Glycine-Free Antiperspirant Salts with Betaine for Enhanced Cosmetic Products";

and

WHEREAS, Colgate-Palmolive Company, a corporation duly organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America and having its principal office and place of business at 300 Park Avenue, New York, New York 10022, and offices and place of business at 909 River Road, Piscataway, New Jersey 08855 (below referred to as "ASSIGNEE"), is desirous of obtaining the entire right, title and interest in and to the aforesaid invention and patent application and corresponding patent rights worldwide;

NOW, THEREFORE, in consideration of good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which is hereby acknowledged, ASSIGNORS, by these presents do sell, assign and transfer to ASSIGNEE, the full and exclusive right, title and interest in and to the aforesaid invention, the aforesaid U.S. and all corresponding foreign patent applications, all divisional, continuation, continuation-in-part, reissue and reexamination applications of the aforesaid U.S. application, and all Letters Patent or comparable rights issuing thereon in the United States and in all foreign countries, together with the right of priority under the International Convention for the Protection of Industrial Property, Inter-American Convention Relating to Patents, Designs and Industrial Models, and any other international agreements to which the United States of America adheres, and the ASSIGNORS hereby authorize and request the U.S. Commissioner of Patents and Trademarks and all foreign Patent Offices to issue all Letters Patent or comparable rights issuing on any application as aforesaid to ASSIGNEE, or to its successors, assigns or legal representatives;

ASSIGNORS hereby covenant that ASSIGNORS have full right to convey the entire interest herein assigned, and that ASSIGNORS have not executed, and will not execute, any agreement in conflict herewith;

ASSIGNORS agree to communicate to ASSIGNEE or to its successors, assigns or legal representatives any and all facts known to them or any of them respecting said invention, and without further remuneration to testify in any legal proceeding, sign all lawful papers, execute all divisional, continuation, continuation-in-part, reissue and reexamination applications, make all rightful oaths and generally do all lawful acts to aid ASSIGNEE or its successors, assigns or legal representatives to obtain and enforce proper patent protection for said invention in all countries and to enhance or perfect ASSIGNEE's title in and to the invention and patent rights therein.

This Assignment is effective as of April 4, 2003.
(Date of Filing)

CD 39
1

(Assignment con't)

ASSIGNORS hereby authorize attorneys for ASSIGNEE to enter on this document any applicable serial numbers and filing dates after ASSIGNORS' execution of this document.

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 29 day of April 2003.

Marian Holerca

Marian Holerca

Address: 117 Benner Street
Highland Park, NJ 08904

State of New Jersey
County of Middlesex

On this 29 day of APRIL 2003, before me, a Notary Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing instrument in my presence.

CAROL M. STANLEY
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
MY COMMISSION EXPIRES NOV. 18, 2005

Carol M. Stanley
NOTARY PUBLIC

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 30th day of May 2003.

Xiaozhong Tang
Xiaozhong Tang

Address: 190 Crestview Road
Bridgewater, NJ 08807

State of New Jersey
County of Middlesex

On this 30 day of MAY 2003, before me, a Notary Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing instrument in my presence.

Carol M. Stanley
NOTARY PUBLIC

CAROL M. STANLEY
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
MY COMMISSION EXPIRES NOV. 18, 2005

CFP

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 2 day of

June 2003.


Heng Cai

Address: 1659 Covington Road
Yardley, PA 19067

State of New Jersey
County of Middlesex

On this 2 day of JUNE 2003, before me, a Notary Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing instrument in my presence.


NOTARY PUBLIC

CAROL M. STANLEY
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
MY COMMISSION EXPIRES NOV. 18, 2005

Colgate-Palmolive accepts this Assignment


Paul Shapiro
Vice President
Patent Department

92
a1**ASSIGNMENT**

WHEREAS, we, Marian Holerca, Xiaozhong Tang, and Heng Cai, (below referred to as ASSIGNORS), residing, respectively, and, as set forth hereinafter, have made an invention for which application for Letters Patent of the United States is Serial Number 10/462,200 and was filed on June 16, 2003 and the parent case is U.S. Serial No. 10/406,856 and was filed in the United States Patent and Trademark Office on April 4, 2003, naming the ASSIGNORS as inventors, and entitled:

"Glycine-Free Antiperspirant Salts with Betaine for Enhanced Cosmetic Products";

and

WHEREAS, Colgate-Palmolive Company, a corporation duly organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America and having its principal office and place of business at 300 Park Avenue, New York, New York 10022, and offices and place of business at 909 River Road, Piscataway, New Jersey 08855 (below referred to as "ASSIGNEE"), is desirous of obtaining the entire right, title and interest in and to the aforesaid invention and patent application and corresponding patent rights worldwide;

NOW, THEREFORE, in consideration of good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which is hereby acknowledged, ASSIGNORS, by these presents do sell, assign and transfer to ASSIGNEE, the full and exclusive right, title and interest in and to the aforesaid invention, the aforesaid U.S. and all corresponding foreign patent applications, all divisional, continuation, continuation-in-part, reissue and reexamination applications of the aforesaid U.S. application, and all Letters Patent or comparable rights issuing thereon in the United States and in all foreign countries, together with the right of priority under the International Convention for the Protection of Industrial Property, Inter-American Convention Relating to Patents, Designs and Industrial Models, and any other international agreements to which the United States of America adheres, and the ASSIGNORS hereby authorize and request the U.S. Commissioner of Patents and Trademarks and all foreign Patent Offices to issue all Letters Patent or comparable rights issuing on any application as aforesaid to ASSIGNEE, or to its successors, assigns or legal representatives;

ASSIGNORS hereby covenant that ASSIGNORS have full right to convey the entire interest herein assigned, and that ASSIGNORS have not executed, and will not execute, any agreement in conflict herewith;

ASSIGNORS agree to communicate to ASSIGNEE or to its successors, assigns or legal representatives any and all facts known to them or any of them respecting said invention, and without further remuneration to testify in any legal proceeding, sign all lawful papers, execute all divisional, continuation, continuation-in-part, reissue and reexamination applications, make all rightful oaths and generally do all lawful acts to aid ASSIGNEE or its successors, assigns or legal representatives to obtain and enforce proper patent protection for said invention in all countries and to enhance or perfect ASSIGNEE's title in and to the invention and patent rights therein.

This Assignment is effective as of June 16, 2003.
(Date of Filing)

q3 av

(Assignment con't)

ASSIGNORS hereby authorize attorneys for ASSIGNEE to enter on this document any applicable serial numbers and filing dates after ASSIGNORS' execution of this document.

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 12 day of January 2005.



Marian Holerca

Address: 117 Benner Street
Highland Park, NJ 08904

State of New Jersey
County of Middlesex

On this 12 day of January 2005, before me, a Notary Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing instrument in my presence.
CAROL M. STANLEY
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
MY COMMISSION EXPIRES NOV. 18, 2005


NOTARY PUBLIC

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 12 day of Jan. 2005.



Xiaozhong Tang

Address: 190 Crestview Road
Bridgewater, NJ 08807

State of New Jersey
County of Middlesex

On this 12 day of January 2005, before me, a Notary Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing instrument in my presence.


NOTARY PUBLIC

CAROL M. STANLEY
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
MY COMMISSION EXPIRES NOV. 18, 2005

dy 93

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 12 day of January 2005.


Heng Cai

Address: 1659 Covington Road
Yardley, PA 19067

State of New Jersey
County of Middlesex

On this 12 day of January 2005, before me, a Notary Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing instrument in my presence.


CAROL M. STENBERG
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
MY COMMISSION EXPIRES NOV. 18, 2005

Colgate-Palmolive accepts this Assignment


Ellen Park, Chief Patent Counsel

OT 94

TRADUCCIÓN AL ESPAÑOL del Documento de Cesión de solicitud de patente a Colgate-Palmolive Company, firmado por los cedentes y el cesionario.

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

- 1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA**
- 2. ESTE DOCUMENTO PÚBLICO HA SIDO FIRMADO POR:**
ELAINE M. FLYNN
- 3. ACTUANDO EN CAPACIDAD DE:**
FUNCIONARIO DEL CONDADO
- 4. LLEVA EL SELLO/TIMBRE DE:**
CONDADO DE MIDDLESEX

CERTIFICADO

- 5. EN TRENTON, NEW JERSEY**
- 6. EL 26 DE AGOSTO DE 2005**
- 7. POR John E. McCormac, CPA, TESORERO DE NEW JERSEY**
- 8. NO. A236732**
- 9. SELLO/TIMBRE**
- 10. FIRMA**

John E. McCormac (Firma)

46 95

CONDADO DE MIDDLESEX

ESTADO DE NEW JERSEY

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Yo, Harris A. Wolin, de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, declaro que la copia anexa al presente es una fotocopia verdadera de la cesión como base de U.S. número de serie 10/406,856 presentada el 4 de abril de 2003, y de la cesión como base del número de serie de los Estados Unidos 10/462,200 presentada el 16 de junio de 2003.

(Firma)

Harris A. Wolin

Abogado principal de patentes

Suscrito y jurado
Ante mi este 23
de agosto de 2005.

Carol M. Stanley (Firma)

Carol M. Stanley

Notario Público de New Jersey

Mi comisión expira el 18 de Noviembre de 2005.

ESTADO DE NEW JERSEY

Condado de Middlesex

Yo, Elaine M. Flinn, Funcionario del Condado de Middlesex, certifico que

CAROL M. STANLEY

Cuyo nombre aparece suscrito al certificado de prueba de reconocimiento del instrumento adjunto era al momento de tomar el mismo un

NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY

Actuando en y para dicho condado, debidamente comisionada y juramentada, y calificada para actuar como tal; que como tal

NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY

Estaba debidamente autorizada por las leyes del Estado de New Jersey para tomar y certificar declaraciones; para administrar juramentos y promesa solemnes; para tomar declaraciones juradas por escrito y certificar el reconocimiento y la prueba de instrumentos jurídicos y otros instrumentos escritos para tierras, arrendamientos y herencias ser leídos como evidencia o registrados en este estado; y además, que estoy familiarizada con la firma de tal

NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY

Y verifico que la firma de tal prueba o reconocimiento es genuina.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, e firmado el presente y fijado el sello del Condado de Middlesex este 24 de agosto de 2005.

Elaine M. Flinn (Firma)

af 96

CESION

CONSIDERANDO QUE, nosotros, Marian Holerka, Xiaozhong Tang, y Heng Cai (referidos debajo como CEDENTES), residiendo, respectivamente, como se señala adelante, hemos hecho una invención para la cual se presentó solicitud de patente de Estados Unidos con número de serie 10/406,856 ante la Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos el 4 de abril de 2003, nombrando a los CEDENTES como inventores, y titulada

"Sales antitranspirantes libres de glicina con betaina para productos cosméticos mejorados"

y

CONSIDERANDO QUE, Colgate-Palmolive Company, una corporación debidamente organizada y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América y que tiene sus oficinas principales y lugar de operación en 300 Park Avenue, New York, New York 10022, y oficinas y lugar de operación en 909 River Road, Piscataway, New Jersey 08855 (referido debajo como CESIONARIO), tiene deseos de obtener la totalidad del derecho, título e intereses en y para la invención y solicitud de patente mencionadas arriba y los correspondientes derechos de patente alrededor del mundo.

AHORA, POR LO TANTO, en consideración de la consideración buena y valiosa, el recibo y la suficiencia de la cual se reconocen, los CEDENTES, por la presente venden, ceden y transfieren al CESIONARIO el derecho, título e interés completo y exclusivo en y para la invención arriba mencionada, la solicitud de patente de los Estados Unidos arriba mencionada y todas las solicitudes de patente extranjeras correspondientes, todas las solicitudes de división, continuación, continuación parcial, reemisión y reexaminación de la solicitud de patente de los Estados Unidos arriba mencionada, y todas las Patentes o derechos comparables emitidos sobre la misma en los Estados Unidos y en todos los países extranjeros, junto con el derecho de prioridad bajo la Convención Internacional para la Protección de la Propiedad Industrial, la Convención Interamericana Relacionada con las Patentes, Diseños y Modelos Industriales, y cualquier otro acuerdo internacional a los cuales se adhieran los Estados Unidos de América, y los CEDENTES autorizan y solicitan al Comisionado de Marcas y Patentes de los Estados Unidos y a todas las oficinas Extranjeras de Patentes a emitir Patentes o derechos comparables emitidos sobre cualquier solicitud al arriba mencionado CESIONARIO, o sus sucesores, cesionarios o representantes legales; y los CEDENTES por la presente autorizan y solicitan al Comisionado de Marcas y Patentes de los Estados Unidos y a todas las Oficinas de Patentes extranjeras a emitir todas las patentes o derechos comparables que puedan surgir de cualquier solicitud al CESIONARIO, o sus sucesores, cesionarios o representantes legales;

Los CEDENTES garantizan que los CEDENTES tienen pleno derecho para comunicar la totalidad del interés aquí cedido, y que los CEDENTES no han ejecutado, y no ejecutarán, ningún acuerdo en conflicto con el presente;

Los CEDENTES acuerdan comunicar al CESIONARIO o a sus sucesores, cesionarios o representantes legales cualquiera y todos los hechos conocidos por ellos o por cualquiera de ellos respecto a dicha invención, y sin remuneración adicional testificar en cualquier proceso legal, firmar todos los papeles legales, ejecutar todas las solicitudes de división, continuación, continuación parcial, reemisión y reexaminación, hacer todos los juramentos correctos y en general hacer todos los actos legales para ayudar al CESIONARIO o sus sucesores, cesionarios o representantes legales a obtener y hacer valer la protección de patente para dicha invención en todos los países y a mejorar o perfeccionar el derecho del CESIONARIO en y para la invención y los derechos de patente de la misma.

Esta Cesión es efectiva desde abril 4 de 2003
(Fecha de presentación)

OK 97

Dirección: (Firma)
Marian Holerca
117 Benner Street
Highland Park, NJ 08904

Este 29 de abril de 2003, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y Condado referenciados arriba, apareció personalmente el arriba firmante, a quien conozco como la persona de ese nombre, quien ejecutó el Instrumento anterior en mi presencia.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello este 30 de mayo de 2003.

(Firma)
Xiaozhong Tang

Dirección: **190 Crestview Road**
Bridgewater, NJ 08807

Este 30 de mayo de 2003, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y Condado referenciados arriba, apareció personalmente el arriba firmante, a quien conozco como la persona de ese nombre, quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

**[Sello] [CAROL M. STANLEY]
[NOTARIO PÚBLICO DE NEW JERSEY]
[MI COMISIÓN EXPIRA NOVIEMBRE 18 DE 2005]**

**(Firma)
NOTARIO PUBLICO**

OK 98

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello este 2 de junio de 2003.

(Firma)
Heng Cai

Dirección: 1659 Covington Road
Yardley, PA 19087

Estado de New Jersey)
Condado de Middlesex)

Este 2 de junio de 2003, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y Condado referenciados arriba, apareció personalmente el arriba firmante, a quien conozco como la persona de ese nombre, quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

[Sello] [CAROL M. STANLEY]
[NOTARIO PÚBLICO DE NEW JERSEY] (Firma)
[MI COMISIÓN EXPIRA NOVIEMBRE 18 DE 2005] NOTARIO PUBLICO

Colgate-Palmolive Company acepta esta cesión

(Firma)
Paul Shapiro,
Vicepresidente
Abogado de patentes en jefe

100 79

CESION

CONSIDERANDO QUE, nosotros, Marian Holarca, Xiaozhong Tang, y Heng Cai (referidos debajo como CEDENTES), residiendo, respectivamente, como se señala adelante, hemos hecho una invención para la cual la solicitud de patente de Estados Unidos es el número de serie 10/462,200 y se presentó al 16 de junio de 2003 y la del caso originario es el número de serie de estados Unidos 10/406,856 se presentó ante la Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos el 4 de abril de 2003, nombrando a los CEDENTES como inventores, y titulada

"Sales antitransplantes libres de glicina con betaina para productos cosméticos mejorados"

y

CONSIDERANDO QUE, Colgate-Palmolive Company, una corporación debidamente organizada y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América y que tiene sus oficinas principales y lugar de operación en 300 Park Avenue, New York, New York 10022, y oficinas y lugar de operación en 909 River Road, Piscataway, New Jersey 08855 (referido debajo como CESIONARIO), tiene deseos de obtener la totalidad del derecho, título e intereses en y para la invención y solicitud de patente mencionadas arriba y los correspondientes derechos de patente alrededor del mundo.

AHORA, POR LO TANTO, en consideración de la consideración buena y valiosa, el recibo y la suficiencia de la cual se reconocen, los CEDENTES, por la presente venden, ceden y transfieren al CESIONARIO el derecho, título e interés completo y exclusivo en y para la invención arriba mencionada, la solicitud de patente de los Estados Unidos arriba mencionada y todas las solicitudes de patente extranjeras correspondientes, todas las solicitudes de división, continuación, continuación parcial, reemisión y reexaminación de la solicitud de patente de los estados Unidos arriba mencionada, y todas las Patentes o derechos comparables emitidos sobre la misma en los Estados Unidos y en todos los países extranjeros, junto con el derecho de prioridad bajo la Convención Internacional para la Protección de la Propiedad Industrial, la Convención Interamericana Relacionada con las Patentes, Diseños y Modelos Industriales, y cualquier otro acuerdo internacional a los cuales se adhieran los Estados Unidos de América, y los CEDENTES autorizan y solicitan al Comisionado de Marcas y Patentes de los Estados Unidos y a todas las oficinas Extranjeras de Patentes a emitir Patentes o derechos comparables emitidos sobre cualquier solicitud al arriba mencionado CESIONARIO, o sus sucesores, cesionarios o representantes legales; y los CEDENTES por la presente autorizan y solicitan al Comisionado de Marcas y Patentes de los Estados Unidos y a todas las Oficinas de Patentes extranjeras a emitir todas las patentes o derechos comparables que puedan surgir de cualquier solicitud al CESIONARIO, o sus sucesores, cesionarios o representantes legales;

Los CEDENTES garantizan que los CEDENTES tienen pleno derecho para comunicar la totalidad del interés aquí cedido, y que los CEDENTES no han ejecutado, y no ejecutarán, ningún acuerdo en conflicto con el presente;

Los CEDENTES acuerdan comunicar al CESIONARIO o a sus sucesores, cesionarios o representantes legales cualquiera y todos los hechos conocidos por ellos o por cualquiera de ellos respecto a dicha invención, y sin remuneración adicional testificar en cualquier proceso legal, firmar todos los papeles legales, ejecutar todas la solicitudes de división, continuación, continuación parcial, reemisión y reexaminación, hacer todos los juramentos correctos y en general hacer todos los actos legales para ayudar al CESIONARIO o sus sucesores, cesionarios o representantes legales a obtener y hacer valer la protección de patente para dicha invención en todos los países y a mejorar o perfeccionar el derecho del CESIONARIO en y para la invención y los derechos de patente de la misma.

Esta Cesión es efectiva desde abril 4 de 2003
(Fecha de presentación)

108 100

Los CEDENTES por la presente autorizan a los abogados del CESIONARIO a ingresar en este documento cualquier número de serie de solicitud y fechas de presentación después que los CEDENTES han ejecutado este documento.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello este 12 de enero de 2005.

(Firma)
Marian Holerca

Dirección: 117 Benner Street
Highland Park, NJ 08904

Estado de New Jersey)
Condado de Middlesex)

Este 12 de enero de 2005, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y Condado referenciados arriba, apareció personalmente el arriba firmante, a quien conozco como la persona de ese nombre, quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

[Sello] [CAROL M. STANLEY]
[NOTARIO PÚBLICO DE NEW JERSEY] (Firma)
[MI COMISIÓN EXPIRA NOVIEMBRE 18 DE 2005] NOTARIO PUBLICO

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he puesto mi firma y sello este 12 de enero de 2005.

(Firma)
Xiaozhong Tang

Dirección: 190 Crestviwe Road
Bridgewater, NJ 08807

Estado de New Jersey)
Condado de Middlesex)

Este 12 de enero de 2005, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y Condado referenciados arriba, apareció personalmente el arriba firmante, a quien conozco como la persona de ese nombre, quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

[Sello] [CAROL M. STANLEY]
[NOTARIO PÚBLICO DE NEW JERSEY] (Firma)
[MI COMISIÓN EXPIRA NOVIEMBRE 18 DE 2005] NOTARIO PUBLICO

101

(Firma)

Heng Cai

Dirección:

**1659 Covington Road
Yardley, PA 19087**

Estado de New Jersey

Condado de Middlesex

Este 12 de enero de 2005, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y Condado referenciados arriba, apareció personalmente el arriba firmante, a quien conozco como la persona de ese nombre, quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

[Sello] [CAROL M. STANLEY]

[NOTARIO PÚBLICO DE NEW JERSEY]

[MI COMISIÓN EXPIRA NOVIEMBRE 18 DE 2005]

(Firma)

NOTÁRIO PÚBLICO

Colgate-Palmolive Company acepta esta cesión

(Firma)

Ellen Park, Abogado en Jefe de Patentes

107, 102



252373 Page 1

County of New York

I, NORMAN GOODMAN, County Clerk and Clerk of the Supreme Court of the State of New York, in and for the County of New York, a Court of Record, having by law a seal, DO HEREBY CERTIFY pursuant to the Executive Law of the State of New York, that

Rosie S. Dizon

whose name is subscribed to the annexed affidavit, deposition certificate of acknowledgment or proof, was at the time of taking the same a NOTARY PUBLIC in and for the State of New York duly commissioned, sworn and qualified to act as such; that pursuant to law a commission or a certificate of his official character, with his autograph signature has been filed in my office; that at the time of taking such proof, acknowledgment or oath, he was duly authorized to take the same; that I am well acquainted with the handwriting of such NOTARY PUBLIC or have compared the signature on the annexed instrument with his autograph signature deposited in my office, and I believe that such signature is genuine.

IN WITNESS WHEREOF I have hereunto set my hand affixed my official seal this

OCT 30 2001

FEE PAID \$3.00

Norman Goodman
County Clerk and Clerk of the Supreme Court, New York County



Apostille

103 103

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1 Country United States of America

This public document

2 has been signed by Norman Goodman

3 acting in the capacity of County Clerk

4 bears the seal/stamp of the county of New York

Certified

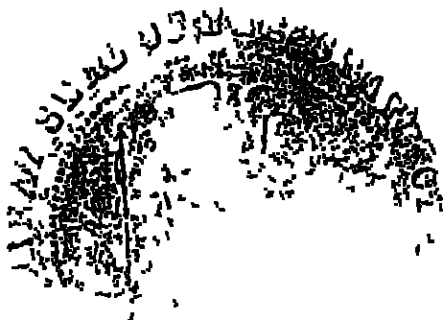
5 At New York, New York 6 the 30th day of October 2001

7 by Special Deputy Secretary of State, State of New York

8 No NYC-9786540B

9 Seal/Stamp

10 Signature

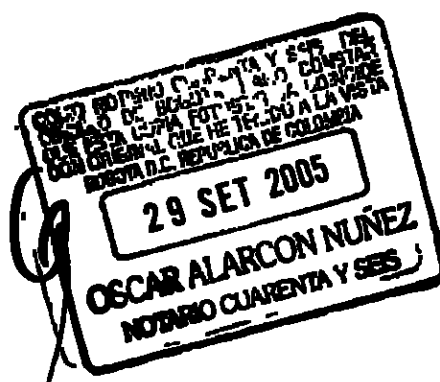


Aqil M. Qureshi

Aqil M. Qureshi

Special Deputy Secretary of State

04135506.RSL (REV. 2/9/00)



Brigard & Castro

SANTA FE DE BOGOTA - COLOMBIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros)

domiciliado(a) en

Nombre(amos) a RAMIRO CASTRO DUQUE y/o JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o BEATRIZ JARAMILLO S

de Santa Fe de Bogotá Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial amplio y suficientes para recibir de las oficinas y autoridades colombianas administrativas judiciales y de policía en cualquier instancia o recurso la obtención de patentes de invención registros de marcas, diseños industriales modelos de utilidad depósitos de nombres comerciales y enseñanzas registros de derechos de autor y contratos sobre los mismos obtención de certificados de obtentor de variedades vegetales, así como sus prórrogas renovaciones anotaciones de traspaso cambios de nombre y/o domicilio elaborar tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales administrativas y de policía tales como oposiciones al registro de marcas acciones de caducidad cancelación y nulidad acciones reivindicatorias acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias acciones de competencia desleal demandas penales acciones de indemnización de perjuicios, reclamos y observaciones a solicitudes de patentes diseños industriales, modelos de utilidad en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares

A este efecto lo(s) faculta(amos) para elevar solicitudes formular descripciones, enmiendas protestas, declaraciones, oposiciones cancelaciones nulidades apelaciones y reclamos, pagar impuestos cuotas y gravámenes prescritos por la ley renunciar o desistír a derechos concedidos o en curso de concesión recibir toda clase de documentos y valores dando el descargo respectivo y en general para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros) intereses con todas las demás facultades legales necesarias

Esta poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de realizar transigir, comprometer y como la facultad de aceptar o no las condiciones de sustituciones Asimismo nombro a RAMIRO CASTRO DUQUE y/o JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o BEATRIZ JARAMILLO S domiciliado(a) en la Carrera 7 No 18-58 Piso 9 mi (nuestros) apoderados en Colombia con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales

Otorgado y firmado en

hoy de

Firma

Nombre

I (We)

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, a Delaware corporation, of 300 Park Avenue, New York, New York 10022, U. S. A.

Hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or JUAN PABLO CADENA SARMIENTO and/or BEATRIZ JARAMILLO S

of Santa Fe de Bogotá Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance privileges of patents of invention registration of trademarks industrial designs and utility models, registration of commercial names and emblems, registration of copyright and contracts related thereto certificates of obtainers of vegetables varieties, as well as extensions renewals and records of assignments and changes of name and domicile related to the above to prepare prosecute and register licenses of any kind to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse and before any judge corporation public official or authority in judicial administrative and police actions such as oppositions to the registration of trademarks caducity cancellation and nullity actions claim actions derived from the obtaining or exploitation of licenses, action of unfair competition penal demands actions of indemnities for damages claims or observations on patent applications, models industrial designs and utility models in the exercise of preventive measures and in other actions or similar proceedings

To that effect they are hereby empowered to file applications formulate descriptions amendments protests declarations, oppositions cancellations, nullities appeals and claims to pay taxes quotas and assessments prescribed by law renounce or waive the rights granted or in the process of granting to receive all kind of documents and valuables giving the respective release of receipt and in general to take before said authorities the necessary steps to such effect and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interests with all the other necessary legal powers

This power includes the faculty to ratify or confirm the acts done in my (our) name and compromise on my (our) behalf and to accept or not the conditions of substitutions A the same time I (We) hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or JUAN PABLO CADENA SARMIENTO and/or BEATRIZ JARAMILLO S

domiciled in Carrera 7 No 18-58 Piso 9 my (our) attorneys in fact, with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys

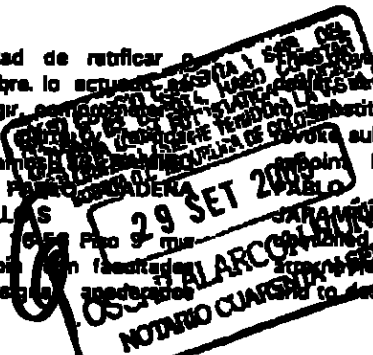
Granted and signed in **New York, N.Y.**

this OCT 29 2001 day of 2001

Signature

Name

VICE PRESIDENT &
ASSOCIATE GENERAL COUNSEL
TRADEMARK



106 105

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

Hoy de de
personalmente compareció ante mí

a quien conozco y de quien me consta que firmó el
anterior documento debidamente juramentado declara
y dijo que él es

de

Sociedad legalmente constituida para un periodo de
duración que aún no ha terminado que el declarante
está autorizado por dicha compañía para conferir este
poder que el sello estampado por él al pie de tal poder
en nombre y representación de la expresada compañía
es el sello oficial de ella y que el objeto pára el cual se
confiere este instrumento está comprendido dentro del
de la sociedad

El suscrito Notario hace constar que tuvo a la vista las
pruebas de la existencia de la sociedad

Estado de
con fecha

y que quien confiere el presente poder es su
representante

On this OCT 29 2001 day of of
personally appeared before me

to me known and known to me to be the person who
signed the foregoing instrument who being by me duly
sworn did depose and say that he (she) is the

VICE PRESIDENT &
ASSOCIATE GENERAL COUNSEL
TRADEMARK
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

Which is legally constituted for a term not yet expired,
that deponent is authorized by said Company to confer
the Power of Attorney that the seal affixed hereunto
by the deponent in the name and on behalf of said
Corporation is the corporate seal thereof and that the
purpose for which this instrument is granted is
included within the corporate purpose of company

The undersigned Notary Public attests that he has seen
the documents that prove the existence of the
company

State of Delaware
under date of May 13, 1997

and that he (she) who grants the present power of
attorney is its Representative

Notario Público (sello)

Notary Public

CERTIFICADO NOTARIAL
PERSONA NATURAL

COUNTY

ROSIE S. DIZON
Notary Public State of New York
No. 31-4941117
Qualified in New York County
Commission Expires Aug 15, 2002

Hoy de de compareció(eron)
ante mí

On this OCT 29 2001 day of of
personally appeared before me

SCOTT E THOMPSON

a quien (es) conozco y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede y
quien(es) declara(n) que otorgan el mismo para los
fines y propósitos que en él se expresan

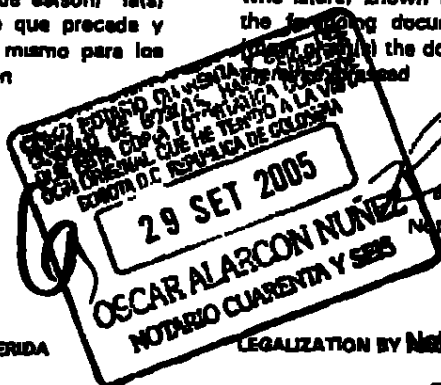
who is(are) known to me and who I attest executed
the foregoing document and he (she) who grants
the document for the purposes expressed

Notario Público (sello)

Notary Public (sello)

LEGALIZACION POR APOSTILLA ES REQUERIDA

LEGALIZATION BY Notary Public State of New York
No. 31-4941117
Qualified in New York County
Commission Expires Aug 15 2002



107/106

APOSTILLE

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

- 1 País ESTADOS UNIDOS DE AMERICA**
Este documento publico
- 2 ha sido firmado por Norman Goodman**
- 3 actuando en capacidad de Oficial del Condado**
- 4 lleva el sello/timbre del condado de New York**

CERTIFICADO

- 5 en New York, New York**
- 6 el 30 de Octubre de 2001**
- 7 por Secretario de Estado Encargado Especial, Estado de New York**
- 8 No NYC-9786540B**
- 9 Sello/Timbre**
- 10 Firma**
(Firma)
Aquil M. Qureshi
Secretario de Estado Encargado Especial



108 197

TRADUCCIÓN SIMPLE AL ESPAÑOL del Certificado Notarial y el la apostilla que vienen
junto con el poder dado por Colgate-Palmolive Company, a Delaware Corporation
domiciliada en 300 Park Avenue, New York, New York Estados Unidos de América a
Ramiro Castro Duque y/o Juan Pablo Cadena Sarmiento y/o Beatriz Jaramillo S
domiciliados en la Carrera 7 # 16-56 P 9, Bogotá

Certificado Notarial

Estado de New York)
) ss
Condado de New York)

252373

Yo, NORMAN GOODMAN, Oficial del Condado y Oficial de la Corte
Suprema del Estado de New York, en y para el Condado de New York, un Tribunal
de Registros, que tiene un sello por ley

CERTIFICO POR MEDIO DE LA PRESENTE de acuerdo con la Ley
Ejecutiva del Estado de New York, que

Rosie S Dizon

cuyo nombre está suscrito al acta notarial, deposición, certificado de
reconocimiento o prueba, era al momento de tomar el mismo NOTARIO PUBLICO
en y para el Estado de New York debidamente comisionado, juramentado y
calificado para actuar como tal, que de acuerdo con la ley, una comisión o un
certificado de este carácter oficial, con su firma autógrafa ha sido presentada en
mi oficina, que al momento de tomar tal prueba, reconocimiento o juramento,
estaba debidamente autorizado para tomar el mismo, que estoy bien familiarizado
con la escritura de tal NOTARIO PUBLICO o he comparado la firma en el
instrumento anexo con la firma autógrafa depositada en mi oficina, y creo que tal
firma es genuina

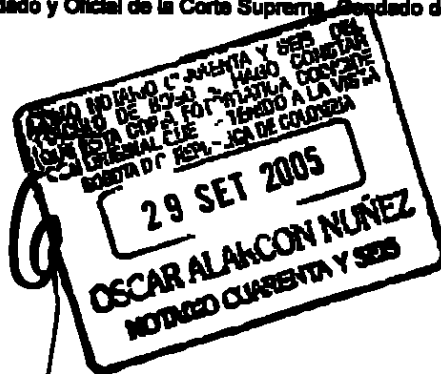
COMO TESTIGO DE LO MISMO, he fijado al presente mi firma t mi sello
oficial este

30 de Octubre de 2001

TARIFA PAGADA \$3 00

(Firma)

Oficial del Condado y Oficial de la Corte Suprema, Condado de New York





ORGANIZACIÓN ELECTORAL
REGISTRADURÍA NACIONAL DEL ESTADO CIVIL

GAVIRI A

159
108

REGISTRO CIVIL DE DEFUNCIÓN

Indicativo
Serial

5562241

Datos de la oficina de registro									
Clase de oficina	Registraduría	Notaría	☒	Consulado		Corregimiento		Insp de Policía	
Código 9795									
País Departamento Municipio Corregimiento o Inspección de Policía									
COLOMBIA CUNDINAMARCA BOGOTÁ D.C. NOTARÍA 32.									
Datos del inscrito									
Apellidos y nombres completos									
CASTRO DUQUE RAMIRO									
Documento de identificación (Clase y número)								Sexo (en Letras)	
C.C. No. 170322 DE BOGOTÁ								MASCULINO	
Datos de la defunción									
Lugar de la Defunción País Departamento Municipio Corregimiento o Inspección de Policía									
COLOMBIA CUNDINAMARCA BOGOTÁ D.C.									
Fecha de la defunción						Hora		Número de certificado de defunción	
Año	2	0	0	4	Me	1	0	Da	3
						04:10 PM		A- 2094375.	
Presunción de muerte									
Lugar que profiere la presunción						Fecha de la sentencia			
-----						Año Mes Día			
Documento presentado						Nombre y cargo del fundante			
Autorización judicial ☐ Certificado Médico ☒						ANDRÉS DÍAZ CAMPOS.- R. M. No. 79982662			
Datos del denunciante									
Apellidos y nombres completos									
EDGAR DAVID REGINO II.									
Documento de identificación (Clase y número)								Firma	
C.C. No. 15.030.154 DE LORICA/ CORDOBA									
Primer testigo									
Apellidos y nombres completos									

Documento de identificación (Clase y número)								Firma	
-----								-----	
Segundo testigo									
Apellidos y nombres completos									

Documento de identificación (Clase y número)								Firma	
-----								-----	
Fecha de inscripción						Nombre y cargo del funcionario que inscribe			
Año	2	0	0	4	Me	1	1	Da	0
						02			
						BLANCA RESTrepo			
						NOTARÍA			
PADRES: ALFONSO CASTRO									
MERCEDES DUQUE.									
ESPACIO PARA NOTAS									

ORIGINAL PARA LA OFICINA DE REGISTRO

NOTARIA 32

DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTA, D.C

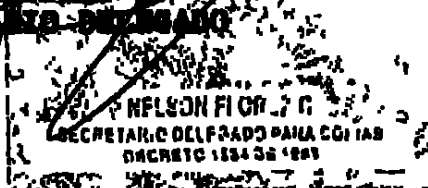
Germán Eleázar Moreno L.
Notario

COMO SECRETARIO DELEGADO DE LA NOTARIA TREINTA Y DOS (32) DEL
CIRCULO DE BOGOTA

CERTIFICO, QUE.

La presente acta es fiel copia del original tomada del registro
civil de defunciones serial indicativa número 56224
que expido en la ciudad de Bogotá D.C. hoy 05 NOV 2004

SECRETARIO DELEGADO



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 o 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 grafica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable



Fecha

117
110

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CADENA SARMIENTO JUAN PABLO
Apoderado(a) y/o Representante de
COLGATE PALMOLIVE COMPANY

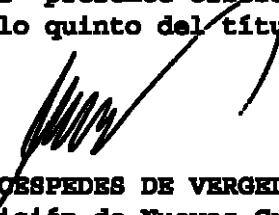
REFERENCIA	Radicación No	5 111766
	Solicitud internacional	US2004/010224
	Fecha inicio fase nacional	04/11/2005
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No	1156

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

1 La solicitud no contiene la traducción de las reivindicaciones tal como fueron presentadas (Numeral 5 2 5, capítulo quinto del título décimo de la Circular Única de la SIC)

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 No 10 de 2001.


ALIX CARMENZA OSPÉDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 03 FEB 2006
adpal