

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No.

05-128613

54. TITULO PRODUCTO EXTRUIDO EN FORMA DE BARRA, Y METODO PARA SU MANUFACTURA

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

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.

PETITORIO

AS: 99.798

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05128613 00000000 Folios: 95
Fecha (ARD): 2005-12-21 16:48:49
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: COLGATE - PALMOLIVE COMPANY

Dirección: 300 Park Avenue, New York, NY 10022,
Estados Unidos de América
Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos
Lugar de Constitución: Estados Unidos
Teléfono: Fax:
E-mail

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: 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: John Jonas, Steven Misner

Dirección: 96 West End Avenue, Summit, NJ 07901-1222, US ; 25 Birdseye Glen, Verona, NJ 07044, Estados Unidos de América (Respectivamente)

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América (Respectivamente)

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2004/017562

Fecha 03-06-2004

Publicación Internacional No. WO 2004/110397 A1

Fecha 23-12-2004

Título (54): PRODUCTO EXTRUIDO EN FORMA DE BARRA, Y MÉTODO PARA SU MANUFACTURA

7 Clasificación Internacional (51) A61K 7/32

8 Prioridad

SI ☒

NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

04-06-2003

(31) Número de Solicitud

10/454,018

9 Comprobante de pago No. 05-84.719

Fecha 19-12-2005

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

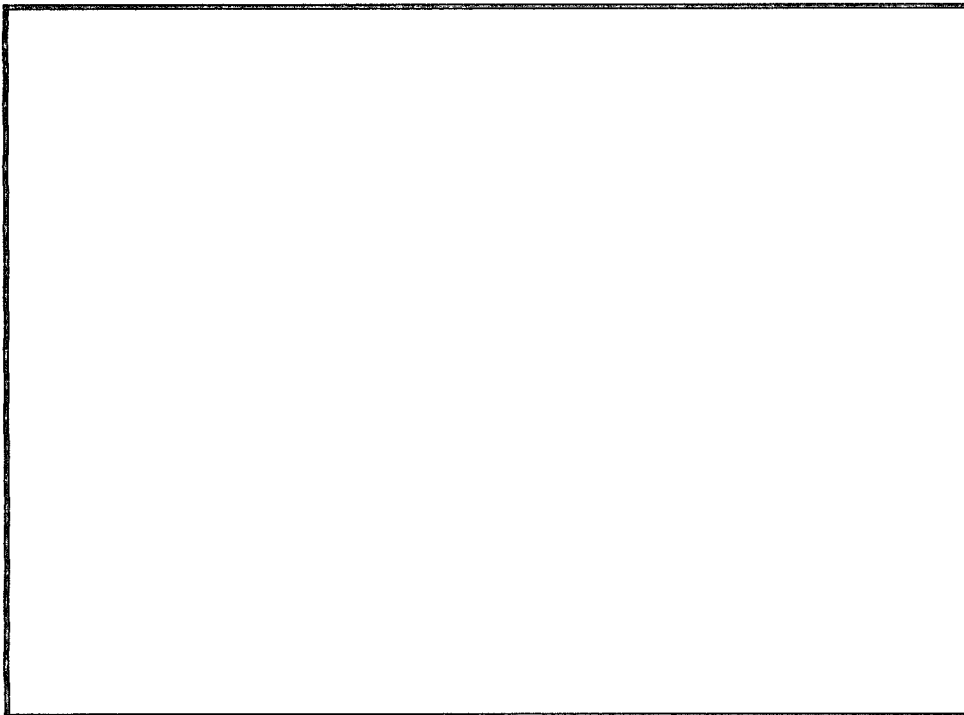
2020-F06 (01-11-15)

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$443.000
- ☒ Documento que acredita 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: Tarjeta de Propietarios
Extracto para Publicación y Tarjeta de Archivo Temático

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

FIRMA: 

C.C. 80.410.337 de Usaquén TP. 57492 del C.S.J.

73

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 05128613 00000000

Folios: 95

Fecha (AMD): 2005-12-21 16:48:49

Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE MACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 84,719
FECHA : NOVIEMBRE 8 DE 2005

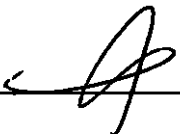
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	30712928	04/11/2005	24,910,000.00

***** CONCEPTO *****

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. _____

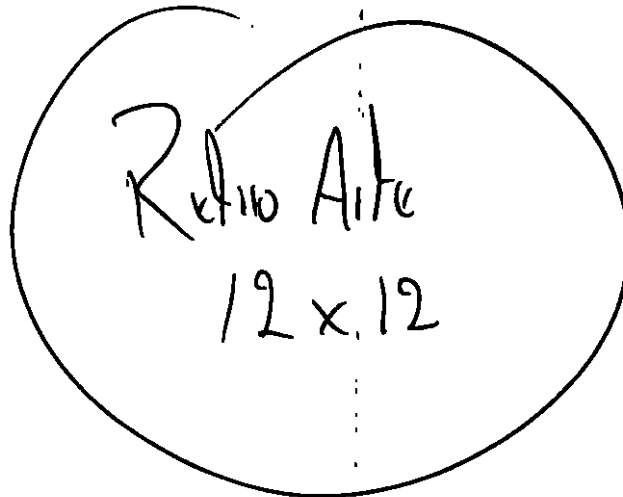
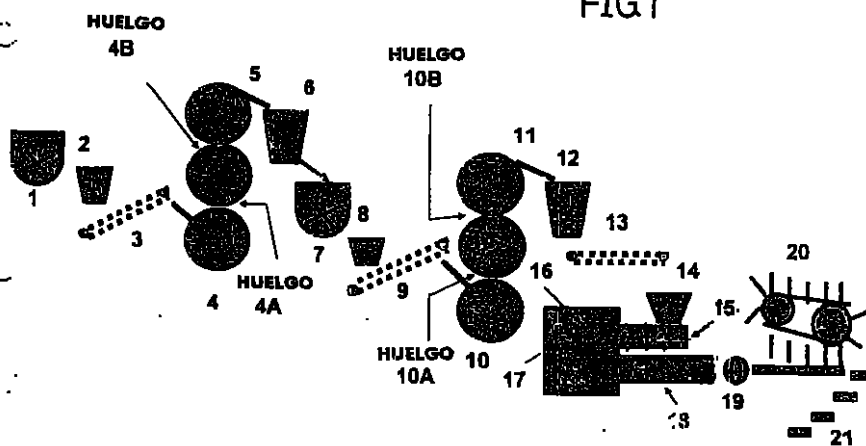


FIG1



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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
23 December 2004 (23.12.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/110397 A1

(51) International Patent Classification: A61K 7/32,
7/34, 7/36, 7/38

(21) International Application Number:
PCT/US2004/017562

(22) International Filing Date: 3 June 2004 (03.06.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/454,018 4 June 2003 (04.06.2003): US

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

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US; only): JONAS, John
[US/US]; 96 West End Avenue, Summit, NJ 07901-1222
(US). MISNER, Steven [US/US]; 25 Birdseye Glen,
Verona, NJ 07044 (US).

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

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GR, GU, HT, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, 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, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, 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:

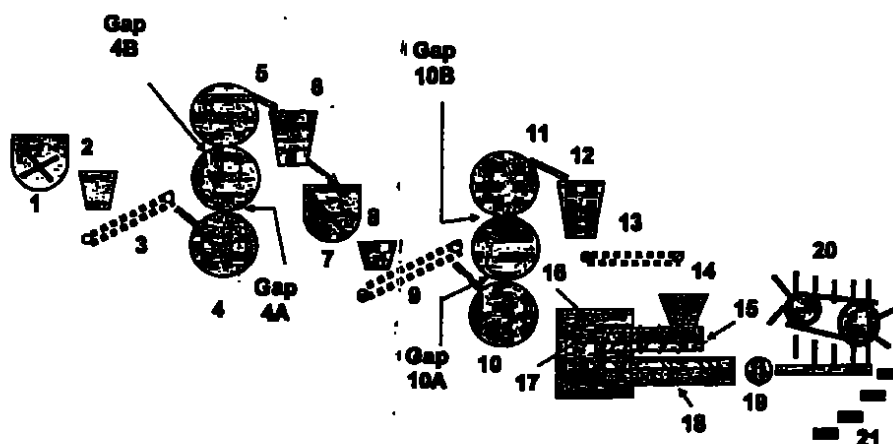
- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(ii)) for all designations
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

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

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

(54) Title: EXTRUDED STICK PRODUCT AND METHOD FOR MAKING SAME



(57) Abstract: A process for forming a free standing antiperspirant or deodorant solid stick product using particulate and fluid materials that are combined by means of amalgamation, homogenization, compaction and extrusion at a temperature below the melting temperature of said product and extruded by mechanically working the particulate and fluid materials.

WO 2004/110397 A1

EXTRUDED STICK PRODUCT AND METHOD FOR MAKING SAME**Field of the Invention**

5 This invention relates to a new extrusion method and an improved stick product resulting therefrom for making a cosmetic product such as an antiperspirant and/or deodorant product, sunscreens, or bug repellants at lower temperatures than traditionally used. The product may be formed without requiring a package thereby having environmental advantages.

Background of the Invention

10 Traditional methods of manufacturing antiperspirant and/or deodorant sticks utilize hot processes that form a melt, or near molten fluid, which is poured or forced into a container and then cooled to form a solid stick.

15 In the underarm area, art of interest includes U.S. Patent Application Number 2001/0041169 A1 to Allan et al for Unilever, published November 15, 2001, which describes a filling process for containers wherein the product is close to the setting temperature. The process uses a screw extruder (particularly a twin screw) to fill packages.

20 U.S. Patent Number 6,261,579 to Roulier et al for L'Oreal describes the use of compression and extrusion in a twin screw extruder for the formation of a cosmetic hydrating gel. The gel is composed of 20% or more water soluble or hydrophilic gelling agents in the presence of water.

25 U.S. Patent Number 6,045,814 to Roulier et al for L'Oreal describes rigid gels containing at least 20% of one or more hydrophilic gelling agents. The gels are obtained in the presence of water by mixing, blending, compression and extrusion in a twin-screw extruder. This reference includes pigment in the composition later removed in 6,261,579.

30 U.S. Patent Number 5,490,979 to Kasat et al for Colgate Palmolive describes composition and method of manufacture of a clear stick antiperspirant. This reference describes a method which uses a twin screw extruder to create separate mixing chambers where temperatures can be controlled and prevent degradation of heat sensitive ingredients.

S
7

PCT Application 99/07429 to Allan et al for Hindustan Lever Ltd. describes a compartmented progressive pitched screw which acts as mixer/delivery/temperature controller, and delivers a uniform product to be filled into standard AP containers at temperatures between 0 and 3 degrees below the melt point of the composition.

- 5 Benefits are uniformity of active content obtained by eliminating sedimentation, and an ability to add temperature sensitive ingredients late in the process.

U.S. Patent Number 4,688,609 to Diaz for Fluid Packaging Co. describes a system for injecting molten product into deodorant stick containers with automatically dispensing metered amounts of viscous product in assembly line fashion into a series of

10 containers.

PCT Application 01/02824 to Allan et al for Hindustan Lever Ltd. describes the application of the filling apparatus in PCT 99/07429, to the production and filling of soft solid product formulations via batch or continuous means, with screw extrusion filling under pressure.

- 15 U.S. Patent Number 4,678,420 to Inoue for Inoue-Japax Research describes an injection molding method for plastic melts and formation of finished units using a feed screw and piston, under pressure and with temperature control.

- U.S. Patent 6,338,840 to Allan, et al for Unilever describes a process and apparatus for the production of an antiperspirant and/or deodorant product by a
- 20 continuous process involving injection molding.

- Specific patents that disclose extrusion as a method of producing stick deodorants and antiperspirants include the following: U. S. Patents Numbers 6,161,579 and 6,045,814 to Roulier, et al. disclose water-soluble gels which are kept at elevated temperature through the extrusion process in the 60-100°C range. PCT Application
- 25 WO 00/19861 to Allan et al. for Lever (see also WO 00/41169 A1) discloses a process using temperatures between 0-3 °C below the melt point of the composition while filling containers. The apparatus described is best described as a screw feeder with temperature control rather than an extruder that compresses the composition. U.S. Patent Number 5,316,712 to Ono et al, discloses an extrusion/injection molding of an
- 30 oil and powder mixture into a mold to form a cosmetic. U.S. Patent Number 4,688,609 to Diaz discloses a device for filling sticks using a piston and air actuated plunger to

control flow and fill weight of molten material. U.S. Patent Number 4,897,236 to Rabiger et al, discloses a process and apparatus that can be used for extruding rubber.

In other non-antiperspirant/deodorant fields, references of interest include U.S. Patent Number 5,316,712 to Ono et al for JO Cosmetics which describes an injection molding method for making cosmetics using a piston to force a molten composition into a die and cooling it there, then discharging the product from the die for packaging; and U.S. Patent Number 4,897,236 to Rabiger et al for Herman Berstorff Maschinenbau which describes a method and apparatus for the continuous manufacture of rubber or polymer based mixtures containing additives. The ingredients for the mixture are fed into a twin screw extruder and masticated and homogenized therein. Recycling is described.

These previous attempts are not completely satisfactory in accomplishing the objects of the present invention since they require elevated temperatures and a prescribed package form in which to deposit the product while it is hot. Thus, the objects of the invention include having the ability to extrude the stick formula ingredients at temperatures well below the melting point of the formula, and being able to create solid sticks without requiring a package form to shape the product. Further advantages of the invention include (1) greater flexibility in packaging the final product; (2) increased uniformity in product since solid products are less likely to have the individual ingredients settle out during the process; (3) reduction or elimination of voids and cavities, shrinkage and cracking since relatively little cooling takes place; (4) increased ability to use volatile products that would otherwise be lost because of heat; and (5) greater ability to use temperature sensitive materials that might otherwise degrade because of exposure to elevated temperatures (for example, fragrances). Yet another advantage of the invention is (6) the ability to make antiperspirants and/or deodorants which have colored striations, or other aesthetics not possible in other conventional manufacturing routes for molten sticks.

Summary of the Invention

This invention utilizes mechanical means of mixing, homogenizing and extruding a stick formulation at temperatures well below the melting point of the formula. In general no heat is added (except that created by mechanical energy transferred to the product, and possible warming of the extrusion barrel for some

formulas) and the ingredients are blended or homogenized into a single mixture. The resulting sticks are in solid form and do not require a package or other molding device to shape the solid product. The resulting sticks can be inserted into a rigid plastic container, a film wrapper, or a refill unit for a specialized refill package, for dispensing.

5 This ability to form a solid stick without a mold or package, also allows alternative packaging forms which are less expensive and more environmentally friendly such as wrappers (which could be used in developing markets to reduce packaging costs which typically run 40-60% of total product cost); or refill packs, where a convenient refill unit can be inserted into a reusable refill dispenser to reduce purchase cost.

10 This invention provides a process for extruding a solid stick that is made of blends of material that are worked to uniformity by mechanical means for mixing, homogenizing and extruding the stick formula ingredients at temperatures well below the melting point of the formula. The ability to make products such as antiperspirants and/or deodorants that have a burden of assimilating solids added as particulates is a
15 very useful feature of the invention.

Brief Description of the Drawings

FIGURE 1 shows a diagram of how the process equipment is arranged.

Detailed Description of the Drawings

20 In Figure 1, there is shown a first amalgamator 1 which is a horizontal mixing unit (preferably made from 304/316 stainless steel such as is available from Mazzoni Co., Milan Italy) which combines the organic and plastic structuring agents as powdered and flaked materials into a well mixed blend of solids. The blended materials from the first amalgamator 1 goes into a first surge hopper 2 (also made from
25 304/316 stainless steel) which controls the flow of the product onto a first flighted belt 3. The first belt 3 feeds the blend into a first roll mill 4 between rollers that result in the blend being homogenized and then moved to the top of the roll mill. The blend is removed from the top roll of the first roll mill 4 by a first scraper 5. The scraping action results in the blend being dropped into a second surge hopper 6. The second surge
30 hopper 6 feeds the blend into a second amalgamator 7 wherein other ingredients are added, both liquid and solid/powders, as well as fragrance. The blend from the second amalgamator 7 is then dropped into a third surge hopper 8 which controls the flow of

the blend onto a second flighted belt 9 and feeds the blend into a second roll mill 10, again for homogenization purposes. The blend is removed from the top roll of the second roll mill 10 by a second scraper 11. The scraping action results in the blend being dropped into a fourth surge hopper 12 which feeds the blend onto a third flighted belt 13 and downward into an extruder assembly. The extruder assembly comprises a feed hopper 14 which feeds an inwardly moving worm 15 which forces the blend through a perforated plate or mesh screen (particularly 10 mesh) 16, an extruder chamber 17 and an outwardly moving progressively flighted worm 18. The extruder assembly can be a multiple stage single or double screw extruder. At the discharge end of the worm 18 is positioned a compression orifice plate 19 which defines the shape of the extruded product. After the plate 19 is a cutting means 20 to form the products 21 as discrete units also called billets. The products may be cut to any length desired to fit into packaging or to be wrapped separately. The billets may be used as is or subjected to further steps. For example, the billets may be compressed or microwaved to improve the properties. Optionally an embosser (not shown) may be used to imprint a design on the units with compression, or to attach them to a package part required to make them refill units for use with refill packages. Note the characters 4A and 10A for gaps.

Both of the roll mills are a series of 3-5 tightly spaced rollers being spaced approximately 0.5-3.0 mm apart with the usual orientation of having the spaces being of decreasing size as the product moves upward between the rollers. The temperature gradient allows transfer of the blended materials to occur from one roller to the next in the assembly. Speeds of the rollers are adjusted so that little or no heat is transferred. In one embodiment, no heating or cooling is used at all. In each case where the roll mills are used, the blended materials are homogenized, pelletized, mixed, or subjected to refining plodding.

In another embodiment one or all of the roll mills can be replaced by a modified extruder assembly comprising elements 14-18, with a perforated plate replacing the orifice plate 19. Note that the terms blended material and blend can be used interchangeably.

A post extrusion treatment option may also be used in which the product may be subjected to a one of the following heating steps. First option - cut billets from the process are subjected to a thermal environment sufficient to create a smoother surface.

Second option - Extruded product either before or after cutting is subjected to microwave treatment sufficient to smooth the surface and/or modify the texture of the product. Such microwave treatment may be used to modify the texture and/or unit structure; and improve cup retention, payout and application aesthetics.

- 5 The final form of the unit can be packaged as is in a conventional plastic container, or wrapped for consumer use, or affixed to a mechanism that would allow it to become a refill for a package having an appropriate shape for the unit.

Detailed Description of the Invention

- 10 The invention comprises a process for forming a free standing antiperspirant or deodorant solid stick product using particulate and fluid materials that are combined by means of amalgamation, homogenization, compaction and extrusion below the melting temperature of said product and extruded by mechanically working the particulate and fluid materials comprising the steps of:

- 15 (A) selecting a mixture of particulate and fluid materials as:

(a) 16-35 weight % volatile and non-volatile silicone, provided that the composition contains at least about 16 weight % volatile silicone;

- (b) 10-30 weight % (particularly 25-30 %) of a structuring agent with a melting point $\leq$ 80 degrees C selected from the group consisting of C16-20 fatty alcohols (especially stearyl alcohol or sorbitol); C16-C22 fatty acids with or without an hydroxy substitution; C16-C22 fatty ethers; waxes with a melting point $\leq$ 80 degrees C (for example, beeswax, castor wax with a melting point less than or equal to 80 degrees C); paraffins having a melting point of less than 80 degrees C; glycerin; vegetable oils (for example, soybean oil); hydrogenated oils; and mixtures of any of the foregoing, selected to form the desired hardness;

- 25 (c) 8-30 weight % a particulate material having a particle size less than 10 microns and selected from the group consisting in type and amount of 8-20 weight % (particularly 12-15%) talc; 8-20 weight % clays (for example, bentonites, attapulgites, and smegmites); 8-20 weight % zeolites; 1-12 weight % superabsorbent having little or
30 no tack upon wetting (for example, a superabsorbent polymer selected from the group consisting of starch graft homopolymers and copolymers of poly(2-propenamide-co-2-

12

propenoic acid) sodium salt (such as WATERLOCK® A 180 from Grain Processing Corp., Muscatine, Iowa); 1-8 weight % low melting point polyethylene;

- 5 (d) an effective amount of active ingredient such as an antiperspirant active to provide a deodorant and/or an antiperspirant (for example, an aluminum-zirconium glycine complex (such as 16-25 weight %, particularly 22-23 weight % if an antiperspirant is required; or 10-15% if only a deodorant is required)); and

(e) optionally 2.5-5 weight % Japan wax (for example, AMS C30 from Frank B. Ross Co., Jersey City, NJ); and

(B) performing a process comprising the steps of :

- 10 (a) mixing and combining the structuring agents into a well mixed blend of solids using a first mixing means (examples of suitable mixing equipment include, but are not limited to, Amalgamator, Hobart, Ross, Agi, Lee, Ribbon, Lodigi, or other powder mixing devices);

(b) feeding the mixture into a first homogenizing means;

- 15 (c) homogenizing the mixture (for example with homogenizing means such as a roll mill with multiple rollers spaced about 0.5-3.0 mm apart, or a single or twin screw refining plodder, or other suitable device);

(d) mixing the homogenized mass with particulate, active, fragrance and other remaining ingredients in a second mixing means (for example, of the type described in

- 20 part (a);
- (e) homogenizing the mixture of (d) with a second homogenizing means (for example selected from the same type of equipment as in part (c));

(f) extruding the complete mixture to obtain a uniform, solid, cohesive extrudate;

- 25 (g) cutting the extrudate into billets of a selected length; and

(h) forming unit products, these individual units have a cross section determined by the shape of the extrusion plate and whose length can be varied as needed);

Optional additional steps include:

- (i) compressing the billet to a preselected shape;
- 30 (j) embossing the billet for more precise sizing and shaping, for example, by using a press, with pin or box dies, to create a more precise shape, along with the compression;

13

(k) treating the billet with microwaves before it is cut or the units after they are cut and before or after they are pressed (since microwave treatment can modify the properties of the stick in favorable ways for structure, payout and application aesthetics).

- 5 The product formed will have a hardness of 50-90 Dietert Green hardness units, "B" scale (DISA Georg Fischer +GF+). This hardness tester is available as No. 42-GHT(B) from Ridsdale & Company LTD., Newham Hall, Newby, Middlesbrough, England.

- 10 The current invention relies on mechanical working of the ingredients to achieve a formed stick at the outlet of the extruder without need for a mold/die to act as a form while solidifying a melt. The process of the current invention uses physical mixing and compression via a plodder, or similar device, to achieve the intimate contact and structure required to produce the final stick. The basic process involves combining all the organics (waxes, alcohols, and other plastic ingredients) by means of a roll mill, or
15 other ribbon, or pelletizing devices. This step is repeated two or more times to insure that all of these ingredients are uniformly well mixed and fully plasticized. The resulting material is then combined with all of the fillers and liquids that make up the formulation, including fragrance. The mixture is then amalgamated, homogenized by either pelletizing or passing through a roll mill, to create a mixture that can be plodded.
20 The resulting ribbons, pellets, or amorphous mass must be free flowing enough to feed the hopper of the plodder so the worm can transfer this material without bridging. For some formulations the material may require some mechanical assistance to feed the worm without bridging in the feed hopper 14. The plodder can be a single worm or a multiple worm unit. Various screens or plates (for example, 10 mesh) can be inserted
25 to change the compression generated by the individual plodder stages.

The formulation plays a key role in determining what compression and other processing is required to produce a stick with appropriate consumer use characteristics.

- The volatile silicones may be selected from linear and cyclic types. Linear volatile methyl siloxanes ("VMS") have the formula $(CH_3)_3SiO\{(CH_3)_2SiO\}_ySi(CH_3)_3$. The value of y is 0-5. Cyclic VMS have the formula $\{(CH_3)_2SiO\}_z$. The
30 value of z is 3-6. Preferably, these volatile methyl siloxanes have boiling points less than about 250 degrees C. and viscosities of about 0.65-5.0 centistokes (mm^2/s).

Representative linear volatile methyl siloxanes (I) are hexamethyldisiloxane (MM) with a boiling point of 100 degrees C., viscosity of 0.65 mm²/s, and formula Me₃SiOSiMe₃; octamethyltrisiloxane (MDM) with a boiling point of 152 degrees C., viscosity of 1.04 mm²/s, and formula Me₃SiOMe₂SiOSiMe₃; decamethyltetrasiloxane (MD₂M) with a boiling point of 194 degrees C., viscosity of 1.53 mm²/s, and formula Me₃SiO(Me₂SiO)₂SiMe₃; dodecamethylpentasiloxane (MD₃M) with a boiling point of 229 degrees C., viscosity of 2.06 mm²/s, and formula Me₃SiO(Me₂SiO)₃SiMe₃; tetradecamethylhexasiloxane (MD₄M) with a boiling point of 245 degrees C., viscosity of 2.63 mm²/s, and formula Me₃SiO(Me₂SiO)₄SiMe₃; and hexadecamethylheptasiloxane (MD₅M) with a boiling point of 270 degrees C., viscosity of 3.24 mm²/s, and formula Me₃SiO(Me₂SiO)₅SiMe₃. Representative cyclic volatile methyl siloxanes (II) are hexamethylcyclotrisiloxane (D₃) a solid with a boiling point of 134 degrees C. and formula {(Me₂)SiO}₃; octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) with a boiling point of 176 degrees C., viscosity of 2.3 mm²/s, and formula {(Me₂)SiO}₄; decamethylcyclopentasiloxane (D₅) with a boiling point of 210 degrees C., viscosity of 3.87 mm²/s, and formula {(Me₂)SiO}₅; and dodecamethylcyclohexasiloxane (D₆) with a boiling point of 245 degrees C., viscosity of 6.62 mm²/s, and formula {(Me₂)SiO}₆.

Non-volatile silicones may be selected from the group consisting of PEG/PPG-18/18, cyclopentasiloxane and/or cyclopentasiloxane crosslinked, and polydimethylsiloxane liquid at a viscosity between 20-12,500 cst. This is true for this invention since these are nonvolatiles as compared to cyclomethicones. The cyclopentasiloxanes and polymers are nonvolatile even though when filled with cyclomethicones they become more volatile.

One particular silicone ingredient includes 0-5 weight % of a fluidizer (Fluid AP from Dow Corning) a volatile silicone.

Various antiperspirant active materials can be utilized according to the present invention. These include conventional aluminum and aluminum/zirconium salts, as well as aluminum/zirconium salts complexed with a neutral amino acid such as glycine, as known in the art. See each of European Patent Application Number. 512,770 A1 and PCT case WO 92/19221, the contents of each of which are incorporated herein by reference in their entirety, for disclosure of antiperspirant active materials. The antiperspirant active materials disclosed therein, including the acidic antiperspirant

15

materials, can be incorporated in the compositions of the present invention if they are soluble in the active phase. Suitable materials include (but are not limited to) aluminum chlorides (various types including, for example, anhydrous form, hydrated form, etc.), zirconyl hydroxychlorides, zirconyl oxychlorides, basic aluminum chlorides, basic aluminum chlorides combined with zirconyl oxychlorides and hydroxychlorides, and organic complexes of each of basic aluminum chlorides with or without zirconyl oxychlorides and hydroxychlorides and mixtures of any of the foregoing. These include, by way of example (and not of a limiting nature), aluminum chlorohydrate, aluminum chloride, aluminum sesquichlorohydrate, aluminum chlorohydrate-propylene glycol complex, zirconyl hydroxychloride, aluminum-zirconium glycine complex (for example, aluminum zirconium trichlorohydrate gly, aluminum zirconium pentachlorohydrate gly, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly and aluminum zirconium octachlorohydrate gly), aluminum dichlorohydrate, aluminum chlorohydrate PG, aluminum chlorohydrate PEG, aluminum dichlorohydrate PG, aluminum dichlorohydrate PEG, aluminum zirconium trichlorohydrate gly propylene glycol complex, aluminum zirconium trichlorohydrate gly dipropylene glycol complex, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly propylene glycol complex, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly dipropylene glycol complex, and mixtures of any of the foregoing. The aluminum-containing materials can be commonly referred to as antiperspirant active aluminum salts.

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

Antiperspirant actives can be incorporated into compositions according to the present invention in amounts in the range of 0.1 - 25% of the final composition, but the amount used will depend on the formulation of the composition. For example, at amounts in the lower end of the broader range (for example, 0.1 - 10% on an actives basis), a deodorant effect may be observed. At lower levels the antiperspirant active material will not substantially reduce the flow of perspiration, but will reduce malodor, for example, by acting as an antimicrobial material. At amounts of 10-25% (on an

16

actives basis) such as 15 - 25%, by weight, of the total weight of the composition, an antiperspirant effect may be observed. In particular, salts with low metal to chloride ratio such 0.1-25 weight % of an antiperspirant active having a low metal to chloride ratio in the range of 0.9-1.3 may be used.

- 5 Generally, the foregoing metal antiperspirant active materials are antiperspirant active metal salts. In the embodiments which are antiperspirant compositions according to the present invention, such compositions need not include aluminum-containing metal salts, and can include other antiperspirant active materials, including other antiperspirant active metal salts. Generally, Category I active antiperspirant ingredients
- 10 listed in the Food and Drug Administration's Monograph on antiperspirant drugs for over-the-counter human use can be used. In addition, any new drug, not listed in the Monograph, such as tin or titanium salts used alone or in combination with aluminum compounds (for example, aluminum-stannous chlorohydrates), aluminum nitrate hydrate and its combination with zirconyl hydroxychlorides and nitrates, can be
- 15 incorporated as an antiperspirant active ingredient in antiperspirant compositions according to the present invention.

- Preferred antiperspirant actives that can be incorporated in the compositions of the present invention include the enhanced efficacy aluminum salts and the enhanced efficacy aluminum/ zirconium salt-glycine materials, having enhanced efficacy due to
- 20 improved molecular distribution, known in the art and discussed, for example, in PCT No. WO92/19221, the contents of which are incorporated by reference in their entirety herein. Particular actives include Westchlor A2Z 4105 aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly propylene glycol complex, (from Westwood Chemical Corporation, Middletown, NY); Westchlor ZR 35B aluminum zirconium
- 25 tetrachlorohydrate gly, and Rezal 36 GP and AZP 902 aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly both from Reheis, Berkeley Heights, NJ as well as Rezal A2Z 908 from Reheis. In general, the metal:chloride mole ratio is in the range of 2.1-0.9:1 for such salts.

- In one particular type of salt of interest, an aluminum zirconium tetra salt with
- 30 glycine is used wherein a aluminum zirconium tetrachlorohydrate glycine salt having a metal to chloride ratio in the range of 0.9-1.2:1 (especially in the range of 0.9-1.1:1 and, more particularly in the range of 0.9-1.0:1); and a glycine:zirconium mole ratio greater

17

than 1.3:1, particularly greater than 1.4:1. This type of salt may be made in a variety of ways such as the following.

Mixtures of actives can also be used, provided a suitable amount of low RI material is used to achieve a satisfactory product.

- 5 Antiperspirant actives can be incorporated into compositions according to the present invention in amounts in the range of 7-25% (on an anhydrous solids basis), preferably 7-20%, by weight, of the total weight of the composition. The amount used will depend on the formulation of the composition. At amounts at the higher end of the range (especially in a range of 9-20% or 9-25%, a good antiperspirant effect can be
- 10 expected. As noted above, the active is preferably included in the compositions of the invention by premixing the active with water and possibly small amount of propylene glycol.

- Additionally, surfactants may be included in the compositions of the invention. Illustratively such surfactants include alkanolamides (such as N-alkyl pyrrolidone),
- 15 ethoxylated amides (for example, the polyethylene glycol amide of tallow acid that conforms generally to the formula $RC(O)-NH-(CH_2CH_2O)_nH$ where $RCO-$ represents the fatty acids derived from tallow and n has an average value of 50 (also called PEG-50 tallow amide)); amine oxides (for example, cocamidopropylamine oxide); ethoxylated fatty acids (for example, the polyethylene glycol diester of stearic acid that
- 20 conforms generally to the formula $CH_3(CH_2)_{16}C(O)-(OCH_2CH_2)_nO-C(O)(CH_2)_{16}CH_3$ (also called PEG-8 distearate)); ethoxylated glycerides (for example, a polyethylene glycol derivative of Castor Oil with an average of 4 moles of ethylene oxide (also called PEG-4 castor oil)); glycol esters (for example, propylene glycol ricinoleate); monoglycerides (for example, glycerol myristate); polyglyceryl esters (for example,
- 25 polyglyceryl-4 oleyl ether); polyhydric alcohol esters and ethers (for example, sucrose distearate); sorbitan/sorbitan esters (for example, sorbitan sesquiosostearate); triesters of phosphoric acid (for example, trioctyl-8 phosphate (a material which is predominantly the triester of phosphoric acid and ethoxylated oleyl alcohol with an average of 8 moles of ethylene oxide)); ethoxylated lanolin (for example, a polyethylene glycol derivative
- 30 of Lanolin with an average of 20 moles of ethylene oxide (also called PEG-20 lanolin)); propoxylated polyoxyethylene ethers (for example, the polyoxypropylene, polyoxyethylene ether of cetyl alcohol that conforms generally to the formula

18

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{OH}$ where x has an average value of 5 and y has an average value of 20 (also called PPG-5 ceteth-20)); and alkylpolyglycosides (for example, lauryl glucose). The surfactant (or surfactant blend) includes non-ionic compounds, and can also include blends thereof with cationic (for example, the polyethylene glycol amine of tallow acid that conforms generally to the formula $\text{R-NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n = 15$, also called PEG-15 tallow amine)) or anionic (for example, sodium lauroyl laurate which is the sodium salt of the lauric acid ester of lauric acid) surfactants.

Some of the ingredients used have multifunctional properties in terms of being structuring agents, texturizers, emollients or moisturizing agents. For example, petrolatum falls into at least three categories (moisturizer, fluidizer and texturizer). For clarification of function the following terms may be helpful in understanding this invention. A texturizer is a material that provides the necessary product application aesthetics expected by the consumer, for example, soft/smooth feel as the stick is applied, good glide characteristics in use, etc. A fluidizer facilitates ease of blending and uniformity of the organic and powdered phases when combined in the process, efficiently producing a homogenous blend of these formula components during processing. Moisturizers are compounds that provide the necessary skin conditioning and protection from dryness during product use. Essentially they form a coating on the skin to hinder moisture loss from the application surface and thus minimize resulting dryness.

More particularly, one embodiment of the invention comprises a cold process for making stick products comprising combining the following three components:

(A) 16-35 weight % volatile and non-volatile silicone (especially D5 and/or D6 cyclomethicone as the volatile silicone), provided that the composition contains at least about 16 weight % volatile silicone.

(B) at least 25-30 weight % of a structuring agent comprising two or more of the following ingredients: C16-C22 fatty alcohols; C16-C22 fatty acids; C16-C22 fatty ethers; and waxes having a melting point of less than 80 degrees C; and paraffins having a melting point of less than 80 degrees C;

(C) 8 to 30 weight % of particulate material selected from the group comprising talcs (8-20 %), clays (8-20%), low melting point (mp in the range of 45-75 degrees C)

22
19

polyethylenes (0-8%); superabsorbents such as 1-12% weight of a superabsorbent powder with little or no tack upon wetting such as, for example, a superabsorbent polymer selected from the group consisting of starch graft homopolymers and copolymers of poly(2-propenamide-co-2-propenoic acid) sodium salt;

- 5 (D) antiperspirant actives (effective amount such as 10-15 % for deodorant only products and 20-25 % for antiperspirant products); and

- (E) the remainder being a texturing material selected from the group consisting of liquid petrolatum with a melting point less than 60 degrees C; C12-15 alkyl benzoates such as FINSOLV TN; silicones such as Fluid AP from Dow Corning Corp.
10 (Midland , Michigan); non-volatile silicones such as cyclopentasiloxane and crosslinked cyclopentasiloxane available as DC 9040, 9041, and/or 9045, or Shinetsu KSG 15 ; and volatile silicones such as DC 245 and 345 Fluid from Dow Corning; and PEG/PPG - 18/18, and dimethicones such as polydimethylsiloxane; dimethicone copolymers such as DC200 and its various viscosity variants.

- 15 Silicones of the type represented by DC 245 and DC 345 are volatile silicones which are cyclomethicones. In addition, these cyclomethicones are part of the composition of elastomers which can be used in these formulations with great benefit. For the purposes of this patent elastomers are both volatile and non-volatile silicones. Due to their "solid" form and this dual nature of volatility, they represent a separate
20 class of materials that may be used in the category of particulate matter.

Silicone elastomers such as

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

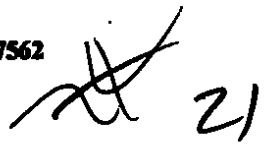
(b) a cyclomethicone (and) dimethicone crosspolymer made with an $\equiv\text{Si-H}$ containing polysiloxane and an alpha, omega-diene of formula

27 20

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

Particular examples of suitable elastomers are SFE 167, a ceteryl dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer from GE Silicones (Waterford, N.Y.); SFE168, a cyclomethicone (and) dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer from GE Silicones; vinyl dimethicone crosspolymers such as those available from Shin Etsu Silicones of America (Akron, Ohio) under trade names KSG-15 (cyclomethicone (and) dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer), KSG-16 (dimethicone (and) dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer), KSG-17 (cyclomethicone (and) dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer), KSG-18 (phenyl trimethicone (and) dimethicone/phenyl vinyl dimethicone crosspolymer); and KSG-20 (dimethicone copolyol crosspolymer; dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer from Dow Corning Corporation (Midland, MI) under trade name Dow Corning 9506 Cosmetic Powder, DC-9040, DC-9041, DC-9045 elastomers in cyclomethicone from Dow Corning; and a mixture of cyclomethicone and stearyl-vinyl/hydromethylsiloxane copolymer available from Grant Industries, Inc. (Elmwood Park, NJ) under the trade name Gransil SR-CYC.

The process of the invention is carried out at temperatures that are well below the melt point of the formulation and, more particularly, do not exceed about 60 degrees C. The mechanical energy supplied by the mixing, homogenization and extrusion units, provides some mechanical heat as well as mixing and compression. This heat serves to plasticize or weld the various components in the formula together. During this process milling or other mechanical means are used to homogenize the organic portion of the



formula. This is followed by mechanical mixing with the other formula ingredients, and then followed by further mixing, using milling or other mechanical means. The resulting mixture is then extruded/plodded through an orifice plate to create the desired shape for the final antiperspirant or deodorant stick. The extrusion is cut to length for the final cosmetic stick.

Mixing is effected that can be performed equally well by an Amalgamator, Sigma mixer, Agi, Lee, Hobart, Rosa, and Ribbon mixer, or any other mixer of this type/class of mixers provided that the mixer is capable of handling somewhat sticky ingredients but one that can work powders and liquids into a relatively homogeneous mass, while emptying the ingredients almost completely from the mixer once the mixture is completed.

Milling, also referred to as "working the mixture" can be performed equally well by a roll mill, a twin screw extruder, a single screw extruder, extruders of both types with or without screens, with or without perforated plates, or any other type/class of equipment that works mixtures of solids and semi solids. Effective homogenization can be identified when a small sample (1.0 gram) is representative of the entire formulation that was fed to the homogenizing unit has a uniform texture (except for any striations that are desired).

Extrusion of the milled mixture can be performed equally well by a twin screw extruder, a single screw extruder, extruders of both types with or without screens, with or without perforated plates, or a Warner & Fleighterer refining system, or any other type/class of equipment that works mixtures of solids and semi-solids. The unit must have sufficient compression to form a continuous extrusion that does not have physical cracks or fissures caused by starting and stopping the extrusion screws.

When striations or other post-added aesthetics are desired they can be incorporated into the extruded stick by an injection stream of color that uses glycerin, propylene glycol or other delivery vehicles that can solubilize or suspend a pigment or dye in it to provide the desired color stripes or aesthetics. The carrier should have limited ability to permeate the stick, as this would tend to diffuse the color evenly throughout the stick over time. If this were to happen the stick would become a uniform color over time and differentiation of striations would not be visible.

1
22

An alternative method for creating striations is to form the complete base formula and then color portions of it before feeding it to the extruder/plodder. This method decreases the possibility of diffusion of the color after the stick is made.

5

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
10 molecular weights are averages. Temperatures are in degrees C unless otherwise indicated. 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 CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary (Cosmetics, Toiletry and Fragrance
15 Association, Inc., 7th ed. 1997).

Example 1: Antiperspirant

The following organic ingredients were combined as powders and then milled (note that the same result can be achieved by extrusion, compression, pelletizing) using a three roll mill and passing the material through it three times: 25.00 % stearyl alcohol,
20 10.00 % castor wax, 8.00% polyethylene (MP-130 from Equistar Chemicals, L.P., Houston, TX). This results in a ribbon-like or flake intermediate form. The rest of the ingredients are then added to these ribbons and mechanically mixed. These include 22.25% antiperspirant active (REACH 36 trisalt from Reheis); 12.75% talc (Ultra Chemical, Redbank, NJ); 14.50% cyclomethicone (DC 245 from Dow Corning,
25 Midland, MI); 6.50% octododecanol; and 1.00% fragrance. Mixing can be a physical stirring, cutting, amalgamation (as in 1 and 7 in Figure 1, or any other means that will bring all the ingredients into intimate contact with each other. This resulting mixture is milled as in 4 and 10 in Figure 1 (again the same results can be achieved by the means mentioned above) creating a ribbon/amorphous mass that can be fed to the plodder.
30 This intermediate material is fed to a pitched worm plodder (15 – 18 in Figure 1) with refining screen (16 in Figure 1) and cutter (20 in Figure 1). The plodder blank is extruded through an orifice (19 in Figure 1) equal in size and shape to the package that

23

will contain the extruded material. This formula demonstrates the value of octodecanol as an ingredient, which improves stick properties of payout and application aesthetics. It was found that increasing the octodecanol content from 6 to 10 % there is an improvement in application aesthetics.

5

Example 2: Antiperspirant

The method of Example 1 can be repeated using the following ingredients as the organics: 25% stearyl alcohol; 8% castor wax (MP 70 from Acme-Hardesty, Blue Bell PA); and 8% polyethylene. The remaining ingredients include 13.50% cyclomethicone (DC245); 5% C12-15 alkyl benzoate; 5% Fluid AP (a volatile silicone from Dow Coming); 22.00% antiperspirant active (REACH 36 trisalt from Reheis); 10.00% talc (Ultra Chemical); 2.5% petrolatum and 1.00% fragrance. It was found that the use of petrolatum and/or mineral oil was an inexpensive way of improving stick performance attributes such as payout/use-up and skin feel specifically.

15

Example 3: Deodorant

In the manufacture of extruded deodorant formulations the following ingredients are combined as and then milled (note that the same result can be achieved by extrusion, pelletizing, compression) using a three roll mill and passing the material through it three times :

	80/20 Tallow/Coco Soap Chip	46.50
	Propylene Glycol	23.64
25	Water	13.97
	Diethylenetriamine Pentacetic Acid - 40%	0.05
	Citric Acid - 50% Solution	0.42
	99% CP Glycerin for Toilet Articles	4.81
	99% Triethanolamine	0.84
30	Distilled Coconut Oil Fatty Acids	1.27
	Brine - 25% Solution	1.31
	Sorbitol - 70% Solution	7.19
	Total	100.00

35 Soap pellets or flakes of an 80% tallow, palm oil, palm stearin or combination of these C16-C18 triglycerides and 20% coconut oil, palm kernel oil, palm kernel olein or combination of these lauric (C12) triglycerides, having a moisture level of 8% - 25%,

24

are combined with propylene glycol, 99% C.P. Glycerin, 99% Triethanolamine, Distilled Coconut Oil fatty acids, brine solution and 70% sorbitol in the amalgamators (1 and 7, Figure 1) or any other means that will bring these ingredients into intimate contact. This resulting mixture (blend) is then milled (roll mills 4 and 10, Figure 1) to create a ribbon/amorphous mass that can be fed to the extruder chamber (also called a plodder) (17 in Figure 1). The rest of the ingredients are then added to these ribbons and mechanically mixed. These include: Diethylenetriamine Pentaacetic Acid – 40% and Citric Acid – 50% solution. Mixing can be a physical stirring, cutting, amalgamation (as in 1 and 7 in Figure 1), or any other means that will bring all the ingredients into intimate contact with each other. This resulting mixture is milled as in 4 and 10 in Figure 1 (again the same results can be achieved by the means described above) creating a ribbon/amorphous mass that can be fed to the plodder. This intermediate material is fed to a pitched inwardly moving worm (15 in Figure 1) with mesh screen (16 in Figure 1) and cutter (20 in Figure 1). The plodder blank is extruded through an orifice plate (19 in Figure 1) equal in size to the package that will contain the extruded material.

25

Claims*What is claimed is:*

1. A process for forming a free standing antiperspirant or deodorant solid stick product using particulate and fluid materials that are combined by means of amalgamation, homogenization, compaction and extrusion at a temperature below the melting temperature of said product and extruded by mechanically working the particulate and fluid materials, wherein the process comprises the steps of:
- (A) selecting a mixture of particulate and fluid materials as:
- 10 (a) 16-35 weight % volatile and non-volatile silicone, provided that the composition contains at least about 16 weight % volatile silicone;
- (b) 10-30 weight % of a structuring agent with a melting point $\leq 80^{\circ}\text{C}$ selected from the group consisting of C16-20 fatty alcohols; C16-C22 fatty acids with or without an hydroxy substitution; C16-C22 fatty ethers; waxes with a melting point ≤ 80 degrees C; paraffins having a melting point of less than 80 degrees C; glycerin; vegetable oils; 15 hydrogenated oils; and mixtures of any of the foregoing sufficient to form a stick product having a hardness of 50-90 Distert Green hardness units, on a B scale;
- (c) 8-30 weight % a particulate material having a particle size less than 10 microns and selected from the group consisting in type and amount of 8-20 weight % talc; 8-20 weight % clays; 8-20 weight % zeolites; 1-12 weight % superabsorbent 20 having little or no tack upon wetting; 1-8 weight % low melting point polyethylene;
- (d) an effective amount of an antiperspirant active ingredient sufficient to provide a deodorant and/or an antiperspirant; and
- (e) Optionally 2.5-5 weight % Japan wax; and
- 25 (B) performing a process comprising the steps of:
- (a) mixing and combining the structuring agents into a well mixed blend of solids;
- (b) feeding the mixture into a first homogenizing means;
- (c) homogenizing the mixture;
- 30 (d) mixing the homogenized mass with particulate, active, fragrance and any other remaining ingredients in a second mixing means;
- (e) homogenizing the mixture of (d) using a second homogenizing means;

26

(f) extruding the complete mixture to obtain a uniform, solid, cohesive extrudate; and

(g) cutting the extrudate into billets of a selected length; and

(h) forming unit products.

5

2. The process as claimed in Claim 1 comprising one or more additional steps selected from the group consisting of:

(i) compressing the billet to a preselected shape;

(j) embossing the billet with compression; and

10 (k) treating the billet with microwaves either before or after final unit products are formed.

3. The process as claimed in Claim 1 comprising placing the stick product in a refillable container.

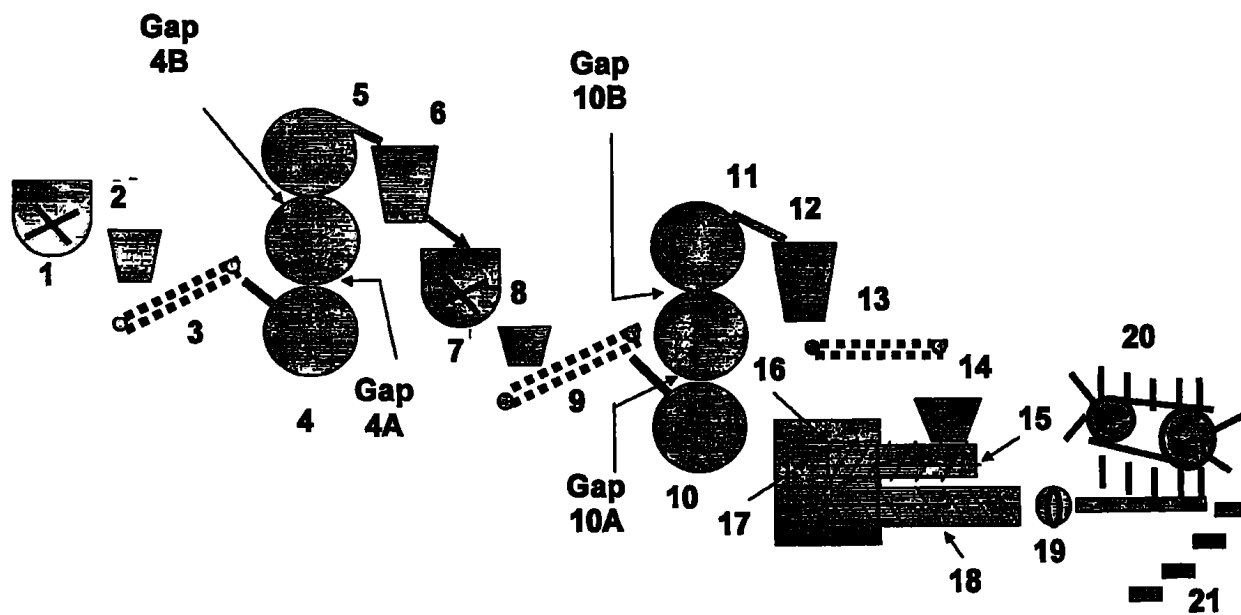
15

4. The process as claimed in Claim 1 wherein each homogenizing means is either a roll mill or a single screw refining plodder, or a dual screw refining plodder, or a refining system.

20 5. The process as claimed in Claim 1 wherein ingredients are separated in the mixing process so that waxy materials are blended and milled first and then added to particulate and fluid materials with further mixing, milling and extrusion of the stick product.

25 6. A process according to Claim 1 wherein the temperature does not exceed 60 degrees C.

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
US2004/017562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/32 A61K7/34 A61K7/36 A61K7/38

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 A45D A61K

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

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

EPO-Internal, 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.
A	FR 2 194 113 A (CHAMOUX JEAN) 22 February 1974 (1974-02-22) the whole document	1-6
A	WO 00/19861 A (UNILEVER PLC ; LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 13 April 2000 (2000-04-13) cited in the application the whole document	1-6
A	US 2002/085983 A1 (FLEISSMAN LEONA G ET AL) 4 July 2002 (2002-07-04) last sentence , paragraph 21; claims 1-40	1-6
A	WO 01/76409 A (UNILEVER PLC ; LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 18 October 2001 (2001-10-18) cited in the application the whole document	1-6

☐ 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 2004

Date of mailing of the international search report

20/10/2004

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. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nopper-Jaunky, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
.../US2004/017562

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2194113	A	22-02-1974	FR 2194113 A5	22-02-1974
WO 0019861	A	13-04-2000	AT 256983 T	15-01-2004
			AU 755570 B2	19-12-2002
			AU 6201199 A	26-04-2000
			BR 9915346 A	31-07-2001
			CN 1329469 T	02-01-2002
			DE 69913975 D1	05-02-2004
			DE 69913975 T2	09-06-2004
			WO 0019861 A1	13-04-2000
			EP 1119271 A1	01-08-2001
			ES 2212634 T3	16-07-2004
			ID 29779 A	11-10-2001
			PL 347178 A1	25-03-2002
			US 6338840 B1	15-01-2002
US 2002085983	A1	04-07-2002	EP 1353623 A2	22-10-2003
			WO 02053095 A2	11-07-2002
WO 0176409	A	18-10-2001	AT 260061 T	15-03-2004
			AU 5827601 A	23-10-2001
			DE 60102140 D1	01-04-2004
			WO 0176409 A1	18-10-2001
			EP 1267662 A1	02-01-2003
			ES 2213698 T3	01-09-2004
			US 2001041169 A1	15-11-2001

(19) Organización Mundial de Propiedad
Intelectual
Oficina Internacional



THE WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION (WIPO) IS AN INTERNATIONAL ORGANIZATION WITH THE OBJECTIVE OF PROMOTING AND PROTECTING THE RIGHTS OF INTELLECTUAL PROPERTY

(43) Fecha de Publicación Internacional
23 de Diciembre de 2004 (23.12.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/110397 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes: A61K 7/32, 7/34, 7/36, 7/38

(21) Numero de Solicitud Internacional:
PCT/US2004/017562

(22) Fecha de Presentación Internacional:
3 de junio de 2004 (03.06.2004)

(25) Lenguaje de entrega: Inglés

(26) Lenguaje de Publicación: Inglés

(30) Datos de la Prioridad:
10/454,018 4 de junio de 2003 (04.06.2003) 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): JONAS, John [US/US]; 96 West End Avenue, Summit, NJ 07901-1222 (US). MISNER, Steven [US/US]; 25 Birdseye Glen, Verona, NJ 07044 (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, MAMD, 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 Euroasiática (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, 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 se conceda una patente (Regla 4.17(iii)) para todas las designaciones.

— en cuanto al derecho del solicitante para reivindicar la prioridad de la publicación más temprana (Regla 4.17 (iii)) para todas las designaciones.

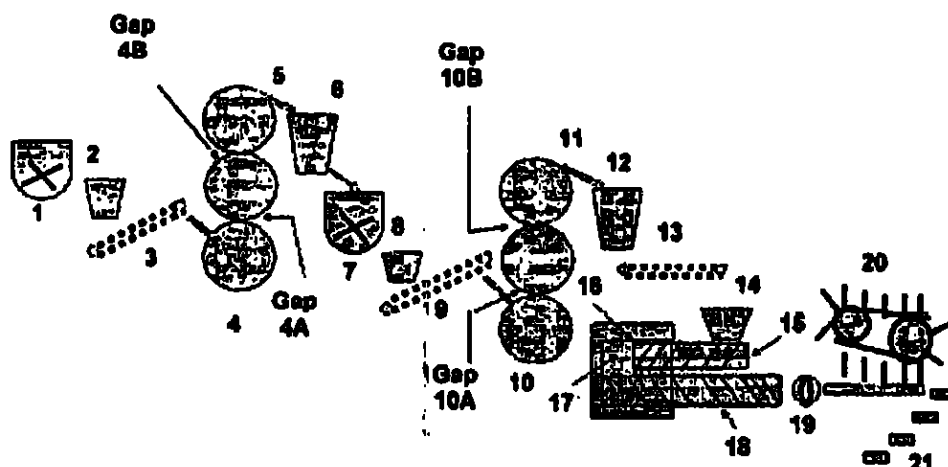
Publicado:

— con el informe de búsqueda internacional

— antes del vencimiento del límite de tiempo para corregir las reivindicaciones y a ser vuelto a publicar en el evento de recibir las correcciones

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

(54) Título: PRODUCTO EXTRUIDO EN FORMA DE BARRA, Y MÉTODO PARA SU MANUFACTURA



(57) Resumen: Un proceso para formar una barra antitranspirante o desodorante que se tiene en pie sola usando materiales particulados y fluidos que se combinan por medio de amalgamación, compactación y extrusión a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de dicho producto y extrudida trabajando mecánicamente los materiales particulados y fluidos.

25/ 31
N: 99.798

20.299

PRODUCTO EXTRUIDO EN FORMA DE BARRA, Y MÉTODO PARA SU MANUFACTURA

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un nuevo método de extrusión y a un producto en forma de barra, mejorado, resultante de dicho método, para la manufactura de un producto cosmético tal como productos antitranspirantes y/o desodorantes, filtros solares, o repelentes de insectos, a temperaturas menores a las tradicionalmente utilizadas. El producto puede ser formado sin necesidad de un envase, por lo que es ventajoso desde el punto de vista ambiental.

Antecedentes de la Invención

En los métodos tradicionales para la manufactura de barras antitranspirantes y/o desodorantes se recurre a procesos en caliente que forman un material fundido, o un fluido casi fundido, el cual es vertido u obligado a ingresar en un contenedor, después de lo cual es enfriado de manera de obtener una barra sólida.

En el área bajo el brazo, el arte de interés incluye la Solicitud de Patente EE.UU. No. 2001/0041169 A1 de Allan et al. para Unilever, publicado el 15 de Noviembre de 2001, en la cual se describe un procedimiento para el llenado de contenedores en el cual el producto se halla a una temperatura cercana a la temperatura de solidificación. Para este procedimiento se utiliza una extrusora de tornillo (particularmente dos

tornillos gemelos) para llenar envases.

En la Patente de los Estados Unidos No. 6,261,579 de Roulier et al. para L'Oreal se describe el uso de la compresión y extrusión en una extrusora de tornillos gemelos para la formación de un gel cosmético hidratante. El gel está compuesto por 20%, o más, de agentes solubles en agua o hidrófilos que son gelificantes en presencia de agua.

En la Patente de los Estados Unidos No. 6,045,814 de Roulier et al., para L'Oreal se describen geles rígidos que contienen por lo menos un 20 % de uno o más agentes gelificantes hidrófilos. Los geles son obtenidos en presencia de agua mediante mezclado, compresión y extrusión en una extrusora de tornillos dobles. Esta referencia incluye pigmento en la composición ulteriormente removida en el documento 6,261,579.

En la Patente de los Estados Unidos No. 5.490,979 de Kasat et al. para Colgate Palmolive se describe una composición y un método para la manufactura de una barra de antitranspirante transparente. En esta referencia se describe un método basado en una extrusora de tornillos gemelos para crear cámaras de mezclado separadas en las cuales es posible controlar las temperaturas y prevenir la degradación de los ingredientes que son sensibles al calor.

En la Solicitud PCT 99/07429 de Allan et al., para Hindustan Lever Ltd. se describe un tornillo compartimentado de pasos progresivos que actúa como mezcladora/entregadora/controladora de la temperatura, y que entrega un producto uniforme a ser introducido en contenedores AP standard a temperaturas entre 0 y 3 grados bajo el punto de fusión de la composición. Los beneficios consisten en que el contenido de sustancia

26
33

activa es uniforme a través de la masa, al no haber sedimentación, además de la capacidad de adicionar en una etapa tardía en el proceso aquellos ingredientes que son sensibles a las temperaturas.

La Patente de los Estados Unidos No. 4,688,609 de Diaz para Fluid Packaging Co. describe un sistema para inyectar un producto fundido en contenedores de barras de desodorante, dispensándose automáticamente cantidades dosificadas de un producto viscoso a modo de línea industrial de ensamblado, en una serie de contenedores.

En La Solicitud PCT 01/02824 de Allan et al. para Hindustan Lever Ltd. se describe la aplicación del aparato llenador del documento PCT 99/07429, a la producción y llenado de formulaciones de producto sólido blando mediante medios de producción discontinua (de a lotes o partidas) o continua, efectuándose el llenado mediante un tornillo de extrusión bajo presión.

La Patente de los Estados Unidos No. 4.678,420 de Inoue para Inoue-Japax Research se refiere a un método de moldeo por inyección para materiales plásticos fundidos y a la formación de unidades terminadas mediante tornillos y pistón de alimentación, bajo presión y controlándose la temperatura.

La Patente de los Estados Unidos No. 6,338,840 de Allan et al., para Unilever, describe un proceso y aparato para la producción de un producto antitranspirante y/o desodorante mediante un proceso continuo en el cual se utiliza el moldeo por inyección.

Entre las patentes específicas que revelan la extrusión como un método para la producción de desodorantes y antitranspirantes se incluyen

34

las siguientes: las Patentes US Nos. 6,161,579 y 6,945,814 de Roulier, et al., que revelan geles solubles en agua que son mantenidos a elevadas temperaturas mediante el proceso de extrusión en el intervalo de temperatura de 60 a 100°C; la Solicitud PCT WO 00/19861 de Allan et al., para Lever (ver también el documento WO 00/41169 A1), revela un proceso en el cual se utilizan temperaturas que son inferiores en de 0 a 3°C con respecto al punto de fusión de las composiciones, mientras se llenan los contenedores. El aparato descrito es más bien un alimentador tipo tornillo con un control de las temperaturas, en lugar de una extrusora que comprime la composición. En la Patente de los Estados Unidos No. 5,316,712 de Ono et al. se revela un moldeo por extrusión/inyección de una mezcla de aceite y polvo en un molde, de manera de formar un producto cosmético; la Patente de los Estados Unidos No. 4,688,609 de Diaz, revela un dispositivo para llenar barras mediante un émbolo, accionado mediante pistón y aire, para controlar el flujo del material fundido y controlar su llenado mediante pesada; y la Patente de los Estados Unidos No. 4,897,236 de Rabiger et al., que revela un proceso y aparato que pueden ser utilizados para extrudir caucho.

En otros campos no antitranspirantes/desodorantes, las referencias de interés incluyen la Patente de los Estados Unidos No. 5,316,712 de Ono et al. para JO Cosmetics que describe un método de moldeo por inyección en el cual se utiliza un pistón para obligar a una composición fundida a ingresar en una matriz, donde es enfriada, después de lo cual se descarga al producto de la matriz para su envasado; y la Patente de los Estados Unidos No. 4,897,236 de Rabiger et al. para Herman Berstoff Maschinenbau, que

30
35

describe un método y aparato para la manufactura continua de mezclas basadas en caucho o polímero, que contienen aditivos. Los ingredientes para la mezcla son introducidos en una extrusora de tornillos gemelos y masticados en la misma hasta homogeneidad. Se describe el reciclado.

Dichas tentativas del arte previa no son completamente satisfactorias en cuanto al logro de los objetivos de la presente invención, ya que requieren elevadas temperaturas y un envase de forma preestablecida en la cual depositar el producto mientras está caliente. Por lo tanto, los objetivos de la invención incluyen el disponer de la capacidad de extrudir los ingredientes de la fórmula de la barra a temperaturas muy por debajo del punto de fusión de la fórmula, y ser capaz de crear barras sólidas sin requerir una forma de envase para configurar el producto. Entre las otras ventajas de la invención se incluyen: (1) una mayor flexibilidad para envasar el producto final; (2) una mayor uniformidad en el producto, ya que es menos probable que los productos sólidos tengan ingredientes individuales que se segregan y asientan durante el proceso; (3) reducción o eliminación de vacíos y cavidades, retracción y fisuras ya que es relativamente poco el enfriamiento que tiene lugar; (4) mayor capacidad de utilizar productos volátiles que de otra manera se perderían debido al calor; y: (5) una mayor capacidad de utilizar materiales sensibles al calor que de otra manera podrían degradarse por el hecho de estar expuestos a elevadas temperaturas (por ejemplo, las fragancias). Y otra ventaja más de la presente invención, es: (6) la capacidad de producir antitranspirantes y/o desodorantes que presentan estrías o vetas de color, u otras características estéticas que no son posibles en otros métodos convencionales para la

34
34

manufactura de barras fundidas.

Síntesis de la Invención

La presente invención utiliza medios mecánicos para mezclar, homogeneizar y extrudir, una formulación para barras a temperaturas bien por debajo del punto de fusión de la fórmula. Por lo general no se adiciona calor (salvo el creado por la energía mecánica transferida al producto, y el posible calentamiento del tambor de extrusión para algunas fórmulas), y los ingredientes son mezclados u homogeneizados en forma de una única mezcla. Las barras resultantes se hallan en forma sólida y no requieren un envase ni otro dispositivo moldeador para formar el producto sólido. Las barras resultantes pueden ser insertadas en un contenedor rígido de material plástico, un envoltorio tipo película, o una unidad rellenable para un envase rellenable especializado, para el dispensado. Esta capacidad de formar una barra sólida sin molde ni envase, también permite utilizar formas de envasado alternativas que son menos costosas y más compatibles para el medio ambiente, tales como los envoltorios (que podrían ser utilizados en los mercados en desarrollo a efectos de reducir los costos de envase que típicamente representan el 40 al 60% del costo total del producto); o los envases rellenables, caso éste en el cual es posible insertar una unidad rellenable adecuada en un dispensador de rellenables, reutilizables, a efectos de reducir el costo de la adquisición.

La presente invención provee un proceso para la extrusión de una barra sólida que está hecha de mezclas de material que son sometidas a elaboración hasta uniformidad mediante medios mecánicos para el

ID
37

mezclado, homogeneización y extrusión, de los ingredientes de la fórmula de la barra a temperaturas bien por debajo del punto de fusión de la fórmula. La capacidad de preparar productos tales como antitranspirantes y/o desodorantes que tienen la tarea de asimilar sólidos adicionados en forma de partículas, es un aspecto muy útil de la invención.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 es un diagrama que muestra cómo está dispuesto el equipamiento del proceso.

Descripción Detallada de la Invención

En la Figura 1 se ha representado un primer amalgamador, 1, que es una unidad mezcladora horizontal (preferentemente hecha de acero inoxidable 304/316 tal como el provisto por Masón Co., Milano, Italia), que combina los agentes estructurantes orgánicos y plásticos en polvo y en forma de escamas, en forma de una mezcla bien hecha de sólidos. Los materiales mixtos procedentes del primer amalgamador 1 pasan a una primera tolva de compensación, 2 (también hecha de acero inoxidable 304/316) que controla el flujo del producto por sobre una primera correa de tramos, 3. La primera correa 3 conduce la mezcla hacia el interior de un primer molino de rodillos, 4, entre rodillos, siendo el resultado que la mezcla es homogeneizada y seguidamente conducida hacia la parte superior del molino de rodillos. La mezcla es retirada del rodillo superior del primer molino de rodillos, 4, mediante un primer rascador 5. La acción de rascado tiene como resultado que la mezcla es dejada caer en el interior

41
38

de una segunda tolva de compensación, 6. La segunda tolva de expansión, 6, introduce la mezcla al interior de un segundo amalgamador, 7, en el cual son adicionados otros ingredientes, tanto en forma de líquido como de sólido/polvos, como también una fragancia. La mezcla procedente del segundo amalgamador 7 es seguidamente dejada caer al interior de una tercera tolva de compensación, 8, que controla el flujo de la mezcla por sobre una segunda correa de tramos, 9, y hace avanzar la mezcla hacia un segundo molino de rodillos, 10, nuevamente para fines de homogeneización. La mezcla es retirada del rodillo superior del segundo molino de ruedas, 10, mediante un segundo rascador, 11. La acción de rascado tiene como resultado que la mezcla es dejada caer al interior de una cuarta tolva de compensación, 12, que hace llegar la mezcla sobre una tercera correa de tramos, 13, y hacia abajo, al interior de un conjunto de extrusora. El conjunto de extrusora comprende una primera tolva de alimentación, 14, que alimenta un gusano 15 que se mueve hacia dentro y que fuerza a la mezcla a pasar a través de una placa perforada o de una criba de malla (particularmente malla 10), 16, una cámara de extrusión 17 y un gusano 18 con tramos que se mueve progresivamente hacia fuera. El conjunto de extrusora puede ser una extrusora de tornillo simple o doble, de múltiples etapas. En el extremo de descarga del gusano 18 se halla posicionada una placa orificio de compresión, 19, que define la forma del producto extrusionado. Después de la placa 19 se halla un medio de corte, 20, para formar los productos 21 como unidades discretas, también denominadas "lingotes". Los productos pueden ser cortados a cualquier longitud deseada para adecuarse al envase, o para ser envueltos

42
39

separadamente. Los lingotes pueden ser utilizados tal cual o ser sometidos a pasos ulteriores. Por ejemplo, los lingotes pueden ser comprimidos o sometidos a micro-ondas para mejorar sus propiedades. Opcionalmente puede utilizarse un rebujador (no representado) para imprimir un diseño en las unidades con compresión, o para fijarlo en una parte del envase requerido para hacer con los mismos unidades rellenables para ser utilizados con envases rellenables. Obsérvense los números de referencia 4A y 10A para los huelgos.

Ambos molinos de rodillos son una serie de 3 a 5 rodillos separados a distancias muy cortas entre sí, de aproximadamente 0,5 a 3,0 mm, siendo la orientación usual de los espacios de tamaño decreciente a medida que el producto se mueve ascendentemente entre los rodillos. El gradiente de temperaturas permite que tenga lugar la transferencia de los materiales mezclados de un rodillo al siguiente en el conjunto. Las velocidades de los rodillos están ajustados de manera tal que es poco o ninguno el calor transferido. En una forma de realización, no se utiliza en absoluto ningún calentamiento ni refrigeración. En cada caso en el cual se utilizan molinos de rodillos, los materiales mezclados son homogeneizados, pelletizados, mezclados, o sometidos a un proceso exhaustivo de plodding.

En otra forma de realización, uno de los molinos de rodillos, o todos ellos, pueden ser reemplazados por un conjunto de extrusora modificado que comprende los elementos 14-18, habiendo una placa perforada que reemplaza la placa orificio 19. Obsérvese que los términos "material mezclado" y "mezcla" pueden ser utilizados de manera intercambiable.

También puede utilizarse una opción de tratamiento post-extrusión

17
40

en la cual el producto puede ser sometido a una de los siguientes pasos de calentamiento. Primera opción: los lingotes cortados procedentes del proceso son sometidos a un entorno térmico suficiente para crear una superficie más lisa. Segunda opción: el producto extrudido es sometido, sea antes sea después del cortado, a un tratamiento de microondas suficiente para alisar la superficie y/o para modificar la textura del producto. Dicho tratamiento con microondas puede ser utilizado para modificar la textura y/o la estructura de la unidad; y para mejorar la retención de la copa, la rentabilidad y la estética de la aplicación.

La forma final de la unidad puede ser envasada tal cual en un contenedor convencional de material plástico, o ser envuelta para uso del consumidor, o ser fijada a un mecanismo que le permita ser transformado en un rellenable para un envase que tenga la forma adecuada para la unidad.

Descripción Detallada de la Invención

La invención comprende un proceso para formar un producto en forma de barra sólida de antitranspirantes o desodorante, que se mantiene erguida, mediante la utilización de materiales en forma de partículas y de materiales fluidos que son combinados mediante amalgamación, homogeneización, compactación y extrusión, a una temperatura inferior al punto de fusión de dicho producto y extrudido mediante el tratamiento mecánico de los materiales en forma de partículas y de los materiales fluidos, que comprende los pasos siguientes:

(A) seleccionar una mezcla de materiales en forma de partículas y de

~~44~~
41

materiales fluidos, tales como:

(a) de 16 a 35% en peso, de silicona volátil y no volátil, con la condición que la composición contenga por lo menos aproximadamente un 16% en peso de silicona volátil;

(b) de 10 a 30% en peso (preferentemente de 25 a 30% en peso), de un agente estructurante con un punto de fusión igual o inferior a 80°C, seleccionado en el grupo consistente en alcoholes grasos de 16 a 20 átomos de carbono (especialmente alcohol estearílico o sorbitol); ácidos grasos de 16 a 22 átomos de carbono con o sin una sustitución hidroxil; éteres grasos de 16 a 22 átomos de carbono; ceras con un punto de fusión igual o inferior a 80°C (por ejemplo, cera de abejas, cera de castor con un punto de fusión inferior o igual a 80°C); parafinas que tienen un punto de fusión inferior a 80°C; glicerina; aceites vegetales (por ejemplo, aceite de soja); aceites hidrogenados; y mezclas de cualesquiera de los mencionados, seleccionados para formar la dureza deseada;

(c) de 8 a 30% en peso, de un material en forma de partículas con un tamaño inferior a 10 micrones y seleccionado en el grupo consistente en tipo y cantidad de 8 a 20% en peso (preferentemente de 12 a 15%) de talco; de 8 a 20% de arcillas (por ejemplo, bentonitas, attapulgitas, y smectitas); de 8 a 20% de zeolitas; de 1 a 12% en peso de un superabsorbente que tenga poca o ninguna pegajosidad al ser humedecido (por ejemplo, un polímero superabsorbente seleccionado en el grupo consistente en homopolímeros y copolímeros de injerto de almidón de poli(ácido 2-propenamida-co-2-propenoico), sal sódica (tal como el WATERLOCK ® A 180 de Grain Processing Corp., Muscatine, Iowa); de 1 a 8% en peso de

42

polietileno de bajo punto de fusión;

(d) una cantidad efectiva de ingrediente activo tal como un antitranspirante activo de manera de proveer un desodorante y/o un antitranspirante (por ejemplo, un complejo de aluminio-circonio glicina (tal como de 16 a 25% en peso, particularmente de 22 a 23% en peso, si se requiere un antitranspirantes; o de 10 a 15% en peso, si solamente se requiere un desodorante); y

(e) opcionalmente, de 2,5 a 5% en peso de cera de Japón (por ejemplo, AMS C30 de Frank B. Ross Co., Jersey City, NJ); y

(B) llevar a cabo un proceso que comprende los pasos siguientes:

(a) mezclar y combinar los agentes estructurantes en forma de una mezcla intensiva de sólidos, mediante un primer medio de mezclado (los ejemplos de equipos de mezclado adecuados incluyen a título no limitativo: Amalgamator, Hobart, Ross, Agi, Lee, Ribbon, Lodigi, u otros dispositivos para mezclar polvos);

(b) introducir la mezcla en un primer medio de homogeneización;

(c) homogeneizar la mezcla (por ejemplo, mediante medios de homogeneización tales como un molino de rodillos con múltiples rodillos separados entre sí aproximadamente 0,5 a 3 mm, o un plodder de refinación de tornillo simple o gemelo, u otro dispositivo adecuado);

(d) mezclar la masa homogeneizada con material en forma de partículas, sustancia activa, fragancias y otros ingredientes restantes en un segundo medio de mezclado (por ejemplo, del tipo descrito en la parte (a);

(e) homogeneizar la mezcla de (d) mediante un segundo medio homogeneizante (por ejemplo, seleccionado en el grupo consistente en el

~~46~~
43

mismo tipo de equipo que en la parte (c);

(f) extrudir la mezcla completa de manera de obtener un material extrudido uniforme, sólido, cohesivo;

(g) cortar el material extrudido en forma de lingotes de una longitud seleccionada; y

(h) formar productos unitarios, teniendo dichos productos unitarios una sección transversal determinada por la forma de la placa de extrusión y cuya longitud puede ser variada como se necesite).

Los pasos adicionales opcionales incluyen:

(i) comprimir el lingote de manera de conferirle una configuración predeterminada;

(j) rebujar el lingote para su dimensionado y configuración más precisos, por ejemplo mediante una prensa, con matrices de espiga o de caja, de manera de lograr una forma más precisa, junto con la compresión;

(k) tratar el lingote mediante microondas antes que sea cortado, o las unidades después de haber sido cortadas y antes o después que sean prensadas (ya que el tratamiento con microondas puede modificar las propiedades de la barra de manera favorable en cuanto a estructura, rentabilidad y estética de la aplicación).

El producto formado tendrá una dureza de 50 – 90 unidades de dureza Dietert Green, escala "B" (DISA Georg Fischer + GF+). Este tester para establecer la dureza es provisto con la designación No. 42-GHT(B) por Ridsdale & Company LTD., Newham Hall, Newby, Middlesbrough, England.

La presente invención se basa en la elaboración mecánica de los

44

ingredientes a efectos de lograr una barra formada en la salida de la extrusora sin necesidad que un molde/matriz actúe como un molde mientras se solidifica un material fundido. El proceso de la presente invención utiliza el mezclado y compresión físicos mediante un plodder o dispositivo similar, para lograr el contacto íntimo y la estructura requeridos para producir la barra final. El proceso básico implica combinar la totalidad de los materiales orgánicos (ceras, alcoholes, y otros ingredientes de material plástico) mediante un molino de rodillos, u otros dispositivos de tipo cinta o pelletizante. Este paso es repetido dos o más veces a efectos de asegurar que la totalidad de estos ingredientes han sido uniformemente bien mezclados y completamente plastificados. El material resultante es seguidamente combinado con la totalidad de los rellenos y líquidos que componen la formulación, fragancia incluida. La mezcla es seguidamente amalgamada, homogeneizada sea mediante pelletizado sea haciéndola pasar por un molino de rodillos, de manera de crear una mezcla que pueda ser plodded. Las cintas, pellas, o masa amorfa, resultantes, deben ser suficientemente escurribles para alimentar la tolva del plodder de manera tal que el gusano pueda transferir este material sin formar puentes. Para algunas formulaciones el material puede requerir alguna asistencia mecánica para alimentar el gusano sin formar puentes en la tolva de alimentación 14. El plodder puede ser un tornillo simple o una unidad de múltiples gusanos. Es posible insertar varias cribas o placas (por ejemplo, de malla 10) a efectos de cambiar la compresión generada por las etapas individuales del plodder.

La formulación desempeña un papel fundamental en la

45

determinación de cuánta compresión y qué otros procesamientos son necesarios para producir una barra con las características de consumo adecuadas para el usuario.

Las siliconas volátiles pueden ser seleccionadas en el grupo de los tipos lineales y cíclicos. Los metil siloxanos lineales volátiles (VMS, Volatile Methyl Siloxanes) tienen la fórmula $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}\{(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}\}_y \text{Si}(\text{CH}_3)_3$. El valor de y es de 0 a 5. Los VMS cíclicos tienen la fórmula $\{(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}\}_z$. El valor de z es de 3 a 6. Es preferible que estos metil siloxanos volátiles tengan puntos de ebullición inferiores a aproximadamente 250°C , y viscosidades de aproximadamente 0,65 a 5,0 centistoke (mm^2/s). Los metil siloxanos lineales volátiles representativos (I) abarcan el hexametildisiloxano (MM) con un punto de ebullición de 100°C , una viscosidad de $0,65 \text{ mm}^2/\text{s}$, y la fórmula $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$; el octametiltrisiloxano (MDM) con un punto de ebullición de 152°C , una viscosidad de $1,04 \text{ mm}^2/\text{s}$, y la fórmula $\text{Me}_3 \text{SiOMe}_2 \text{SiOSiMe}_3$; el decametiltetrasiloxano (MD_2M) con un punto de ebullición de 194°C , una viscosidad de $1,53 \text{ mm}^2/\text{s}$, y la fórmula $\text{Me}_3 \text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2 \text{SiMe}_3$; el dodecametilpentasiloxano (MD_3M) con un punto de ebullición de 229°C , una viscosidad de $2,06 \text{ mm}^2/\text{s}$, y la fórmula $\text{Me}_3 \text{SiO}(\text{Me}_2 \text{SiO})_3 \text{SiMe}_3$; el tetradecametildisiloxano (MD_4M) con un punto de ebullición de 245°C , una viscosidad de $2,63 \text{ mm}^2/\text{s}$, y la fórmula $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_4 \text{SiMe}_3$; y el hexadecametiltrisiloxano (MD_5M) con un punto de ebullición de 270°C , una viscosidad de $3,24 \text{ mm}^2/\text{s}$, y la fórmula $\text{Me}_3 \text{SiO}(\text{Me}_2 \text{SiO})_5 \text{SiMe}_3$. Los metil siloxanos volátiles cíclicos representativos (II) abarcan el hexametilciclotrisiloxano (D_3) con un punto de ebullición de 134°C y la

SA
46

fórmula $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_3$; el octametilciclotetrasiloxano (D_4) con un punto de ebullición de 176°C , una viscosidad de $2,3 \text{ mm}^2/\text{s}$, y la fórmula $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_4$; el decametilciclopentasiloxano (D_5) con un punto de ebullición de 210°C , una viscosidad de $3,87 \text{ mm}^2/\text{s}$, y la fórmula $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_5$; y el dodecametilciclohexasiloxano (D_6) con un punto de ebullición de 245°C , una viscosidad de $6,62 \text{ mm}^2/\text{s}$, y la fórmula $\{(\text{Me}_2)\text{SiO}\}_6$.

Las siliconas no volátiles pueden ser seleccionadas entre el grupo consistente en PEG/PPG-18/18, el ciclopentasiloxano y/o ciclopentasiloxano reticulado, y el polidimetilsiloxano líquido con una viscosidad de 20 a 12.500 cts. Este rige para la presente invención ya que los mismos son no-volátiles en comparación con las ciclometiconas. Los ciclopentasiloxanos y los polímeros son no volátiles, si bien al ser introducidos junto con ciclometicona se vuelven más volátiles.

Un ingrediente silicona particular es el que incluye de 0 a 5 % en peso de un fluidizante (Fluido AP de Dow Corning), una silicona volátil.

De acuerdo con la presente invención es posible utilizar diversos materiales antitranspirantes activos. Los mismos incluyen el aluminio y las sales de aluminio/circonio, convencionales, como también las sales de aluminio/circonio complejadas con un aminoácido neutro tal como la glicina, como es sabido en el arte. Ver cada uno de los siguientes: Solicitud de Patente Europea 512,779 A1 y PCT Caso WO 92/19221; el contenido de cada uno de los mismos es incorporado en la presente en su totalidad a título de referencia, para la revelación de los materiales antitranspirantes activos. Los materiales antitranspirantes activos revelados en la presente

47

que incluyen los materiales antitranspirantes ácidos, pueden ser incorporados en las composiciones de la invención si son solubles en su fase activa. Los materiales adecuados incluyen (a título no limitativo) los cloruros de aluminio (diversos tipos que incluyen por ejemplo la forma anhidra, forma hidratada, etc.), los hidroxiclорuros de circonilo, oxiclорuros de circonilo, cloruros básicos de aluminio, cloruros básicos de aluminio combinados con oxiclорuros e hidroxiclорuros de circonilo, y los complejos orgánicos de cada uno de los cloruros básicos de aluminio con o sin oxiclорuros e hidroxiclорuros de circonilo, y las mezclas de cualesquiera de los precedentes. Los mismas incluyen a título de ejemplo (y a título no limitativo) el clorhidrato de aluminio, cloruro de aluminio, sesquiclорhidrato de aluminio, complejo de clorohidrol de aluminio y propilén glicol, hidroxiclорuro de circonilo, complejo de aluminio-circonio y glicina (por ejemplo, aluminio circonio triclorohidrex gli, aluminio circonio pentaclorohidrex gli, aluminio circonio tetraclorohidrex gli, y aluminio circonio octoclorohidrex gli), diclorohidrato de aluminio, aluminio clorohidrex PG, aluminio clorohidrex PEG, aluminio diclorohidrex PG, aluminio diclorohidrex PEG, complejo de aluminio circonio y propilén glicol, complejo de aluminio circonio triclorohidrex gli propilén glicol, complejo de aluminio circonio tetraclorohidrex gli propilén glicol, complejo de aluminio circonio tetraclorohidrex gli dipropilénglicol, y las mezclas de cualesquiera de los precedentes. Los materiales que contienen aluminio pueden recibir la designación común de sales de aluminio activas como antitranspirantes.

Los tipos particulares de sustancias activas como antitranspirantes

57 48

incluyen el zirconio triclorohidrex y el aluminio circonio tetraclorohidrex sea con glicina sea sin ella. Una sustancia particular activa como antitranspirante es el aluminio triclorohidrex gli tal como el AZZ-902 SUF (de Reheis Inc., Berkley Heights, NJ), el 90% de cuyas partículas tiene un tamaño inferior a 10 micrones.

Las sustancias antitranspirantes activas puede ser incorporadas en las composiciones de acuerdo con la presente invención en cantidades en el intervalo de 0,1 a 25% en peso de la composición final, pero la cantidad utilizada dependerá de la formulación de la composición. Por ejemplo, en cantidades situadas en el extremo inferior del intervalo más amplio (por ejemplo, de 0,1 a 10% en una base de sustancias activas), es posible observar un efecto desodorante. Con niveles inferiores el material antitranspirantes activo no reducirá de manera sustancial el flujo de la transpiración, pero reducirá los olores desagradables, por ejemplo, por el hecho de actuar como material antimicrobiano. Con cantidades del 10 al 25% (en una base de sustancias activas), tal como de 15 a 25% en peso, referido al peso total de la composición, es posible observar un efecto antitranspirante. En particular, pueden ser preferidas las sales con una baja relación entre metal y cloruro, tal como de 0,1 a 25% en peso de una sustancia activa como antitranspirante que tiene una baja relación entre metal y cloruro, en el intervalo de 0,9 a 1,3.

Por lo general, los materiales antitranspirantes activos metálicos son sales metálicas activas como antitranspirantes. En las formas de realización que son composiciones antitranspirantes de acuerdo con la presente invención, no es necesario que dichas composiciones incluyan sales

49

metálicas que incluyen aluminio, y pueden incluir otros materiales activos como antitranspirantes, lo cual incluye otras sales metálicas activas como antitranspirantes. En términos generales, pueden utilizarse los ingredientes antitranspirantes activos de la Categoría I enumerados en la Monografía de la Food and Drug Administration, que abarca las drogas antitranspirantes de venta libre para uso humano. Además, toda nueva droga, no enumerada en la Monografía, tal como las sales de estaño o de titanio, utilizadas solas o en combinación con compuestos de aluminio (por ejemplo, clorhidratos de aluminio-estaño), aluminio nitrato hidratado y su combinación con hidroxiclóruos y nitratos de circonilo, pueden ser incorporados a título de ingrediente activo antitranspirante en las composiciones antitranspirantes de acuerdo con la presente invención.

Los antitranspirantes preferidos que pueden ser incorporados en las composiciones de la presente invención incluyen las sales de aluminio, de eficiencia acrecentada, y los materiales sal de aluminio/circonio-glicina, de eficacia incrementada, cuya mayor eficacia se debe a una mejor distribución molecular, conocidos en el arte, y tema de una exposición en por ejemplo la PCT No. WO 92/19221, cuyo contenido es incorporado en la presente en su totalidad a título de referencia. Los materiales activos preferidos incluyen el Westchlor A2Z 4105 un complejo de tetraclorohidrex de aluminio circonio gli propilén glicol (de Westwood Chemical Corporation, Middletown, NY); el Westchlor ZR 35B un complejo de tetraclorohidrex de aluminio circonio gli y el Rezal 36 GP y el AZP 902 tetraclorohidrex de aluminio circonio gli, ambos de Reheis, Berkeley Heights, NJ; como también el Rezal AZZ 908 de Reheis. En

37 80

términos generales, la relación molar metal/cloruro se halla en el intervalo de 2,1:1 a 0,9:1 para dichas sales.

En un tipo particular de sal de especial interés se utiliza una tetrasal de aluminio circonio con glicina, en la cual sal se utiliza una sal de tetraclorohidrex de aluminio circonio glicina con una relación metal/cloruro en el intervalo de 0,9:1 a 1,2:1 (en especial en el intervalo de 0,9:1 a 1,1:1, y más particularmente en el intervalo de 0,8:1 a 10:1); y una relación molar glicina/circonio mayor de 1,3:1, particularmente mayor de 1,4:1. Este tipo de sal puede ser preparado de diversas maneras tales como las siguientes.

También pueden utilizarse mezclas de sustancias activas, con la condición de utilizar una cantidad adecuada de material de bajo RI para lograr un producto satisfactorio.

Los antitranspirantes activos pueden ser incorporados en las composiciones de acuerdo con la presente invención en cantidades en el intervalo de 7 a 25% (en una base de sólidos anhidros), preferentemente de 7 a 20% en peso, referido al peso total de la composición. La cantidad utilizada dependerá de la formulación de la composición. Para las cantidades en el extremo superior del intervalo (especialmente en el intervalo de 9 a 20% o de 9 a 25%, puede preverse un buen efecto antitranspirante. Tal como se observó en lo que precede, es preferible que el material activo sea incorporado en las composiciones de la invención mediante el pre-mezclado del material activo con agua y eventualmente una pequeña cantidad de propilén glicol.

Adicionalmente es posible incluir surfactantes en las composiciones

sf
51

de la invención. A título ilustrativo, dichos surfactantes incluyen las alcanolamidas (tales como la N-alquil pirrolidona), las amidas etoxiladas (por ejemplo, la amida de polietilenglicol de ácido sebácico que responde en términos generales a la fórmula $RC(O)-NH-(CH_2CH_2O)_nH$, en la cual $RCO-$ representa los ácidos grasos derivados de cebo y n tiene un valor promedio de 50 (también denominado PEG-50 amida de sebo)), los óxidos de amina (por ejemplo, el óxido de cocoamidopropilamina); los ácidos grasos etoxilados (por ejemplo, el polietilenglicol diéster de ácido esteárico que en términos generales responde a la fórmula $CH_3(CH_2)_{16}C(O)-(OCH_2CH_2)_nO-C(O)(CH_2)_{16}CH_3$ (también conocido como PEG-8 diestearato)), los glicéridos etoxilados (por ejemplo, un derivado polietilenglicol de Aceite de Castor con un promedio de 4 moles de óxido de etileno (también denominado PEG-4 aceite de castor)), los glicol ésteres (por ejemplo, los propilén glicol ricinoleato); los monoglicéridos (por ejemplo, el glicerol miristato); los poligliceril ésteres (por ejemplo, el éter de poligliceril-4 oleílo); los ésteres y éteres de alcoholes polihídricos (por ejemplo, el diestearato de sucrosa); los sorbitanos / esteres de sorbitano (por ejemplo, el sesquiossestearato de sorbitano); los triésteres de ácido fosfórico (por ejemplo, el trioleth-8 fosfato (un material que es predominantemente el triéster de ácido fosfórico y alcohol oleílico etoxilado con un promedio de 8 moles de óxido de etileno)), lanolina etoxilada (por ejemplo, un polietilenglicol derivado de Lanolin con un promedio de 20 moles de óxido de etileno (también denominado PEG-20 lanolina)); los éteres de polioxietileno propoxilado (por ejemplo, el polioxipropileno, polioxietileno éter de alcohol cetílico que responde a la

fórmula general $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{OH}$ en la cual x tiene un valor promedio 5 e y tiene un valor promedio de 20 (también denominado PPG-5 ceteth-20)); y los alquilpoliglicósidos (por ejemplo, el lauril glucosa). El surfactante (o mezcla de surfactantes) incluye los compuestos no-iónicos, y también puede incluir mezclas de los mismos con surfactantes catiónicos (por ejemplo, la polietilenglicol amina de ácido sebácico que en términos generales responde a la fórmula $\text{R-NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n = 15$, también designado PEG-15 cebo amina)) o aniónicos (por ejemplo, lauroíl laurato de sodio que es la sal sódica del éster de ácido láurico).

Algunos de los ingredientes utilizados tienen propiedades multifuncionales por ser agentes estructurantes, texturizantes, emolientes o humectantes. Por ejemplo, el petrolato recae en por lo menos tres categorías (humectante, fluidizante y texturizante). Para la clarificación de las funciones, pueden ser útiles los términos siguientes para entender la presente invención. Un texturizante es un material que provee al producto la necesaria estética de aplicación, prevista por el consumidor, por ejemplo una sensación de suavidad/ lisura a medida que se aplica la barra, buenas características de deslizamiento durante su utilización, etc. Un fluidizador facilita el mezclado y la obtención de la uniformidad de las fases orgánicas y en polvo cuando las mismas son combinadas en el proceso, la producción eficiente de una mezcla homogénea de estos componentes de la fórmula durante el procesamiento. Los humectantes son compuestos que proveen el necesario acondicionamiento de la piel y su protección contra la sequedad durante la utilización del producto. Esencialmente forman un recubrimiento

53

sobre la piel de manera de impedir la pérdida de humedad desde la superficie de la aplicación, y por lo tanto minimizan la sequedad resultante.

Más particularmente, una de las formas de realización de la invención comprende un proceso en frío para producir productos en forma de barra, que comprende combinar los tres componentes siguientes:

(A) de 16 a 35% en peso de silicona volátil y no volátil (especialmente ciclometicona D5 y/o D6 a título de silicona volátil), con la condición que la composición contenga por lo menos aproximadamente 16% en peso de silicona volátil;

(B) por lo menos de 25 a 30% en peso de un agente estructurante que comprende dos o más de los ingredientes siguientes: alcoholes grasos C16-C22; ácidos grasos C16-C22; éteres grasos C16-C22; ceras que tienen un punto de fusión inferior a 80°C; y parafinas que tienen un punto de fusión inferior a 80°C;

(C) de 8 a 30% en peso de un material en forma de partículas seleccionado en el grupo consistente en: talcos (de 8 a 20%); arcillas (de 8 a 20%); polietilenos de bajo punto de fusión (punto de fusión en el intervalo de 45 a 75°C) (de 0 a 8%); materiales superabsorbentes tales como de 1 a 12 % en peso de un polvo superabsorbente con poca o ninguna pegajosidad al ser humectados tales como por ejemplo un polímero superabsorbente seleccionado en el grupo consistente en homopolímeros y copolímeros de injerto de algodón de sal sódica de poli(ácido 2-propenamida-co-2-propenoico);

(D) antitranspirantes activos (cantidad efectiva: de 10 a 15% para productos desodorantes solamente y de 20 a 25% para productos

54

antitranspirantes); y

(E) siendo el resto un material texturizante seleccionado en el grupo consistente en consistente en petrolato líquido con un punto de fusión inferior a 60°C; alquil benzoatos C12-C15 tales como el FINSOLV TN; las siliconas tales como el Fluid AP de Dow Corning Corp. (Midland, Michigan); las siliconas no volátiles tales como el ciclopentasiloxano y el ciclopentasiloxano reticulado comercializado bajo la designación DC 9040, 9041, y/o 9045, o el Shintsu KSG 15; y las siliconas volátiles tales como el DC 245 y el 345 Fluid de Dow Corning, y el PEG/PPG - 18/18, y las dimeticonas tales como el polidimetilsiloxano; los dimeticona copioles tales como el DC200 y sus diversas variantes de viscosidad.

Las siliconas del tipo representado por DC 245 y DC 345 son siliconas volátiles que son ciclometiconas. Además, dichas ciclometiconas forman parte de la composición de elastómeros que pueden ser utilizados con gran beneficio en estas formulaciones. A los fines de la presente patente, los elastómeros son siliconas tanto volátiles como no volátiles. Debido a su forma "sólida" y a esta naturaleza dual de volatilidad, representan una clase separada de materiales que puede ser utilizada en la categoría de material en forma de partículas.

Elastómeros de silicona tales como:

(a) una composición de polímero cruzado de dimeticona/vinildimeticona, hecha mediante la reacción (en presencia de un catalizador platino) de un polimetilhidrógenosiloxano con un alfa-omega-divinilpolidimetil siloxano, para la cual reacción la composición de polímero cruzado de dimeticona/vinildimeticona (1), es utilizada con una

~~SFE~~ 55

concentración del 4 al 10% en ciclometicona (particularmente de 4 a 7%, y más particularmente de 4 a 6,5%) (por ejemplo, cuando la ciclometicona es la ciclometicona D4 ó D5); (2) tiene un índice de refracción en el intervalo de 1.392 a 1.402 a 25°C; y (3) tiene una viscosidad en el intervalo de 0,013 – 1 X 10⁴ Pascal segundos (por ejemplo, un elastómero particular de interés es el elastómero KSG-15 comercializado por Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio).

(b) un polímero cruzado de ciclometicona (y) dimeticona hecho con un polisiloxano que contiene $\equiv\text{Si-H}$ y un alfa, omega dieno de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}_2$, en la cual x vale de 1 a 20, de manera de formar un gel mediante reticulación cruzada y adición de $\equiv\text{Si-H}$ a través de enlaces dobles en el alfa, omega dieno, el cual polímero cruzado tiene una viscosidad en el intervalo de 50.000 a 3.000.000 centipoise (particularmente de 100.000 a 1.000.000; más particularmente de 250.000 a 450.000 centipoise; y más particularmente 350.000 centipoise), preferentemente con un contenido de no-volátiles de 8 a 18% (particularmente del 10 al 14%, y más particularmente de 12 a 13%) en ciclometicona (por ejemplo una ciclometicona D4 ó D5), (un ejemplo de una composición de polímero cruzado de este tipo, es el DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, MI); describiéndose otros tipos de dichos polímeros cruzados (también denominados elastómeros) en la Patente de los Estados Unidos No. 5,654,362, incorporada en la presente a título de referencia, en lo que se refiere a la descripción de dichos polímeros y a métodos para preparar tales polímeros).

Los ejemplos particulares de elastómeros adecuados abarcan el SFE

24
56

167 que es un polímero cruzado de cetearil dimeticona/ vinil dimeticona provisto por GE Silicones (Waterford, N.Y.); el SFE168, un polímero cruzado de ciclometicona (y) dimeticona /vinil dimeticona, de GE Silicones; los polímeros cruzados de vinil dimeticona, tales como los provistos por Shin Etsu Silicones of America (Akron, Ohio) bajo las designaciones comerciales KSG-15 (polímero cruzado de ciclometicona (y) dimeticona/ vinil dimeticona), el KSG-16, un polímero cruzado de dimeticona (y) dimeticona /vinil dimeticona; el KSG-17, un polímero cruzado de ciclometicona (y) dimeticona /vinil dimeticona; el KSG-18, un polímero cruzado de fenil trimeticona (y) dimeticona /fenil vinil dimeticona; y el KSG-20, un polímero cruzado de dimeticona copiol; un polímero cruzado de dimeticona /vinil dimeticona, de Dow Corporation (Midland, MI) bajo el nombre comercial Dow Corning 9506 Cosmetic Powder, DC-9040, DC-9041, DC-9045, elastómeros en ciclometicona provistos por Dow Corning; y una mezcla de ciclometicona y copolímero de estearil-vinil/hidroximetilsiloxano provisto por Grant Industries, Inc. (Elmwood Park, NI), bajo la designación Gransil SR-CYC.

El proceso de la invención es llevado a cabo a temperaturas que se hallan bien por debajo del punto de fusión de la formulación y, que más particularmente, no superan aproximadamente 60°C. La energía mecánica provista por las unidades de mezclado, homogeneización y extrusión, provee algo de calor mecánico como también un mezclado y compresión. Este calor sirve para plastificar o soldar entre los diversos componentes presentes en la fórmula. Durante este proceso se utiliza la molienda o algún otro medio mecánico para homogeneizar la porción orgánica de la fórmula.

SP 57

Esto es seguido por el mezclado mecánico con los otros ingredientes de la fórmula, y después por más mezclado, utilizándose la molienda u otro medio mecánico. La mezcla resultante es seguidamente extrudido/plodded a través de una placa orificio a efectos de crear la forma deseada para la barra antitranspirante o desodorante final. El material extrudido es cortado a la longitud deseada de modo de obtener la barra cosmética final.

Se efectúa un mezclado que puede ser llevado a cabo con la misma eficacia con una mezcladora Amalgamator, Sigma, Agi, Lee, Hobart, Ross o Ribbon, o mediante cualquier otra mezcladora de este tipo o clase de mezcladoras, con la condición que la mezcladora sea capaz de manipular ingredientes un tanto pegajosos y además de procesar polvos y líquidos de manera de obtener una masa relativamente homogénea, y de descargar los ingredientes casi por completo desde la mezcladora una vez completado la operación del mezclado.

La molienda, también denominada "trabajo de la mezcla", puede ser llevado a cabo con la misma eficacia mediante un molino de rodillos, una extrusora de tornillos gemelos, una extrusora de un solo tornillo, extrusoras de ambos tipos con cribas o sin ellas, con placas perforadas o sin ellas, o cualquier otro tipo o clase de equipo que trabaje las mezclas de sólidos y semi-sólidos. La homogeneización efectiva puede ser reconocida cuando una pequeña muestra (de 1,0 gramo) que es representativa de la totalidad de la formulación que ha sido introducida en la unidad homogeneizadora tiene una textura uniforme (salvo por cualesquiera estrías o vetas deseadas).

La extrusión de la mezcla molida también puede ser llevada a cabo con la misma eficacia mediante una extrusora de tornillos gemelos, una

6/ 58

extrusora de tornillo simple, extrusoras de ambos tipos con cribas o sin ellas, con placas perforadas o sin ellas, o mediante un sistema de refinación de Warner & Fleighterer, o mediante cualquier otro tipo/clase de equipo que pueda procesar las mezclas de sólidos y semi-sólidos. La unidad debe tener suficiente capacidad de compresión para formar un material extrudido continuo que no presente resquebrajaduras ni fisuras físicas causadas por la puesta en funcionamiento y detención de los tornillos de extrusión.

Cuando se deseen estrías o vetas u otros efectos estéticos post-adicionados, pueden ser incorporados en la barra extrudida mediante una corriente de inyección de material de color basado en glicerina, propilén glicol u otros vehículos de entrega que puedan solubilizar o poner en suspensión un pigmento o tinte en la barra a efectos de proveer las tiras de color o características estéticas deseadas. El vehículo debería tener una limitada capacidad para permear la barra, ya que esto tendería a difundir el color uniformemente a través de la barra a lo largo del tiempo. Si esto llegara a suceder, la barra adquiriría un color uniforme a lo largo del tiempo, y la diferenciación de las estrías no sería visible.

Un método alternativo para la creación de estrías consiste en formar la fórmula de base completa y seguidamente colorear porciones de la misma antes de introducirla en la extrusora/plodder. Este método disminuye la posibilidad de la difusión del color una vez hecha la barra.

EJEMPLOS

Se presentan los ejemplos siguientes a título de ilustración de la invención; no han de ser considerados como limitaciones de la misma. En

62
59

los Ejemplos, y en cualesquiera otras partes en la descripción de la invención, los símbolos químicos y la terminología tienen sus significados usuales y habituales. En los Ejemplos y en otras partes de esta Solicitud, los valores de los pesos moleculares son valores promedios. A menos que se indique otra cosa, las temperaturas han sido expresadas en grados centígrados. Las cantidades de los componentes figuran en porcentajes ponderales referidos al standard descrito; si no se describen otros standards, entonces debe inferirse que las cantidades se refieren al peso total de la composición. Los nombres de los diversos componentes químicos incluyen los mencionados en el CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary (Cosmetics, Toiletry and Fragrance Association, Inc., 7th ed. 1997).

Ejemplo 1: Antitranspirante

Fueron combinados los siguientes ingredientes orgánicos en forma de polvos y seguidamente se los molió (obsérvese que es posible lograr los mismos resultados mediante extrusión, compresión, pelletizado) mediante un molino de tres rodillos haciendo pasar el material a través del mismo tres veces: 25,00% de alcohol estearílico, 10,00% de cera de castor, 8,00% de polietileno (MP-130 de Equistar Chemicals, L.P., Houston, TX). Esto tiene como resultado una forma intermedia similar a una cinta o de escama. Seguidamente se agrega el resto de los ingredientes a estas cintas, y se mezcla mecánicamente. Estos ingredientes incluyen: 22,25% de antitranspirante activo (REACH 35 trisal de Reheis); 12,75% de talco (Ultra Chemical, Redbank, NJ); 14,50% de ciclometicona (DC 245 de Dow Corning, Midland, MI); 6,50% de octododecanol; y 1,00% de fragancia. El

60

mezclado puede ser una agitación física, un cortado, una amalgamación (tal como en 1 y 7 en la Figura 1), o mediante cualquier otro medio que ponga la totalidad de los ingredientes en un contacto íntimo mutuo. Esta mezcla resultante es molida como en 4 y 10 en la Figura 1 (nuevamente, es posible lograr los mismos resultados mediante los medios anteriormente mencionados) creándose una cinta/masa amorfa que puede ser introducida en el plodder. Este material intermedio es introducido en un plodder de gusano de paso variable (15 - 18 en la Figura 1) con una criba de refinación (16 en la Figura 1) y una cortadora (20 en la Figura 1). La preforma del plodder es extrudida a través de un orificio (19 en la Figura 1) cuyo tamaño y forma son iguales a los del envase que ha de contener el material extrudido. Esta fórmula demuestra el valor del octodecanol como ingrediente, que mejora las propiedades de la barra en cuanto a rentabilidad económica y estética de aplicación. Se ha descubierto que si se incrementa el contenido del octodecanol del 6 al 10%, hay una mejora en la estética de la aplicación.

Ejemplo 2: Antitranspirante

Es posible repetir el método del Ejemplo 1 mediante la utilización de los siguientes ingredientes en calidad de materiales orgánicos: 25% de alcohol estearílico; 8% de cera de castor; 8% de cera de castor (MP 70 de Acme-Hardesty, Blue Bell PA); y 8% de polietileno. Los ingredientes restantes incluyen: 13,50 % de ciclometicona (DC245); 5% de alquil benzoato C12-C15; 5% de Fluid AP (una silicona volátil de Dow Corning), 22,00% de antitranspirante activo (REACH 36 trisal de Reheis); 10,00% de

61 61

talco (Ultra Chemical); 2,5% de petrolato y 1,00% de fragancia. Se ha descubierto que el uso del petrolato y/o aceite mineral era una manera económica de mejorar los atributos de la performance de la barra tales como específicamente la rentabilidad/ritmo de consumo y la sensación táctil sobre la piel.

Ejemplo 3: Desodorante

En la manufactura de las formulaciones extrudidas se combinan los siguientes ingredientes, y seguidamente se los muele (obsérvese que es posible lograr los mismos resultados mediante extrusión, pelletización, compresión) para lo cual se utilizó un molino de tres rodillos y se hace pasar el material tres veces a través del mismo:

80/20 cebo/escamas de jabón de coco	46,50
Propilén glicol	23,64
Agua	13,97
Ácido dietilentriamina pentaacético al 40%	0,05
Ácido cítrico - Solución al 50%	0,42
Glicerina CP al 99% para artículos de tocador	4,81
Trietanolamina al 99%	0,84
Ácidos grasos de aceite de coco destilado	1,27
Salmuera- solución al 25%	1,31
Sorbitol	7,19
Total	100,00

Pellas o escamas de jabón de un 80% de cebo, aceite de palma, estearina de palma, o combinación de estos triglicéridos de 16 a 18 átomos de carbono y 20% de aceite de coco, aceite de pepita de palma, oleína de pepita de palma, o combinación de estos triglicéridos láuricos (C12), que

62

tiene un nivel de humedad del 8 – 25%, son combinados con propilén glicol, 99% de C.P. Glicerina. 99% de trietanolamina, ácidos grasos de Aceite de Coco Destilado, solución de salmuera y 70% de sorbitol, en los amalgamadores (1 y 7, Figura 1) o en cualquier otro medio que ponga estos ingredientes en contacto íntimo. Esta mezcla resultante es seguidamente molida (molinos de rodillos 4 y 10, Figura 1) de manera de crear una cinta/masa amorfa que pueda ser introducida en la cámara de la extrusora (también denominada “plodder”) (17 en la Figura 1). El resto de los ingredientes son seguidamente adicionados a estas cintas, y mecánicamente mezclados. Dichos ingredientes incluyen: ácido dietilentriamina pentaacético al 40% y ácido cítrico en una solución al 50%. El mezclado puede ser una agitación física, corte, amalgamación (como en 1 y 7 en la Figura 1), o cualquier otro medio que ponga los ingredientes en un contacto íntimo mutuo. Esta mezcla resultante es m olida como en 4 y 10 en la Figura 1 (nuevamente, es posible lograr los mismos resultados mediante los medios anteriormente mencionados), creándose una cinta/masa amorfa que puede ser introducida en el plodder. Este material intermedio es hecha avanzar hacia un gusano de paso variable que se mueve hacia dentro (15 en la Figura 1) y que está provista con una criba de malla (16 en la Figura 1) y con un cortador (20 en la Figura 1). La preforma que sale del plodder es extrudida a través de una placa orificio (19 en la Figura 1) cuyo tamaño es igual al del envase que contendrá el material extrudido.

~~63~~ 63

REIVINDICACIONES

1) Un proceso para formar un producto antitranspirante o desodorante en forma de barra sólida capaz de mantenerse sola en posición erguida, en el cual se utilizan materiales en forma de partículas y materiales fluidos que son combinados entre sí mediante amalgamación, homogeneización, compactación y extrusión a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de dicho producto y extrudidos mediante el procesamiento mecánico de los materiales en forma de partículas y de los materiales fluidos, caracterizado porque comprende:

(A) seleccionar una mezcla de materiales en forma de partículas y de materiales fluidos, tales como:

(a) de 16 a 35% en peso de silicona volátil y no volátil, con la condición que la composición contenga por lo menos aproximadamente un 16% en peso de silicona volátil;

(b) de 10 a 30% en peso de un agente estructurante con un punto de fusión igual o inferior a 80°C, seleccionado en el grupo consistente en alcoholes grasos de 16 a 20 átomos de carbono; ácidos grasos de 16 a 22 átomos de carbono con o sin una sustitución hidroxil; éteres grasos de 16 a 22 átomos de carbono; ceras con un punto de fusión igual o inferior a 80°C; parafinas que tienen un punto de fusión inferior a 80°C; glicerina; aceites vegetales; aceites hidrogenados; y mezclas de cualesquiera de los mencionados, suficientes para formar un producto en forma de barra que tiene una dureza de 50 a 90 unidades de dureza Dietert Gree, en una escala B;

(c) de 8 a 30% en peso de material en forma de partículas con un tamaño inferior a 10 micrones y seleccionado en el grupo consistente en

64

tipo y cantidad de 8 a 20% en peso de talco; de 8 a 20% de arcillas; de 8 a 20% de zeolitas; de 1 a 12% en peso de un superabsorbente que tenga poca o ninguna pegajosidad al ser humedecido; de 1 a 8% en peso de polietileno de bajo punto de fusión;

(d) una cantidad efectiva de ingrediente activo como antitranspirante de manera de proveer un desodorante y/o un antitranspirante; y

(e) opcionalmente, de 2,5 a 5% en peso de cera de Japón; y

(B) llevar a cabo un proceso que comprende los pasos siguientes:

(a) mezclar y combinar los agentes estructurantes en forma de una mezcla intensiva de sólidos;

(b) introducir la mezcla en un primer medio de homogeneización;

(c) homogeneizar la mezcla;

(d) mezclar la masa homogeneizada con material en forma de partículas, sustancia activa, fragancias y cualesquiera otros ingredientes restantes en un segundo medio de mezclado;

(e) homogeneizar la mezcla de (d) mediante un segundo medio homogeneizante;

(f) extrudir la mezcla completa de manera de obtener un material extrudido uniforme, sólido, cohesivo; y

(g) cortar el material extrudido en forma de lingotes de una longitud seleccionada; y

(h) formar productos unitarios.

2) El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque comprende uno o más pasos adicionales seleccionados entre el

67 GS

grupo consistente en:

(i) comprimir el lingote de manera de conferirle una configuración predeterminada;

(j) rebujar el lingote por compresión; y

(k) tratar el lingote mediante microondas sea antes sea después de haberse formado los productos unitarios.

3) El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque comprende colocar el producto en forma de barra en un contenedor que puede ser vuelto a llenar.

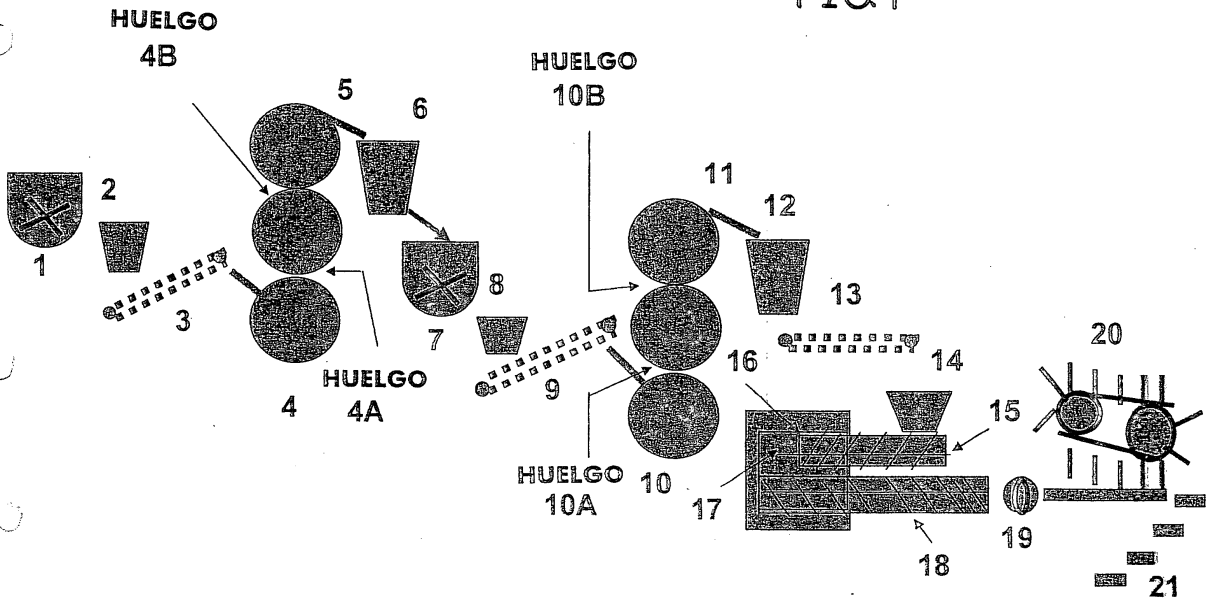
4) El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque cada uno de los medios de homogeneización es sea un molino de rodillos sea un plodder de refinamiento de un solo tornillo, o un plodder de refinamiento de tornillo dual, o un sistema de refinación.

5) El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los ingredientes son separados durante el proceso de mezclado de manera tal que los materiales cerosos son primero mezclados y molidos y seguidamente adicionados a los materiales en forma de partículas y a los materiales fluidos, y se efectúa un mezclado, molienda y extrusión, adicionales, con lo cual se obtiene el producto en forma de barra.

6) Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura no supera los 60°C.

BUENOS AIRES, JUNIO DE 2004.

FIG. 1



~~70~~ 67

RESUMEN

PRODUCTO EXTRUIDO EN FORMA DE BARRA, Y MÉTODO PARA SU MANUFACTURA

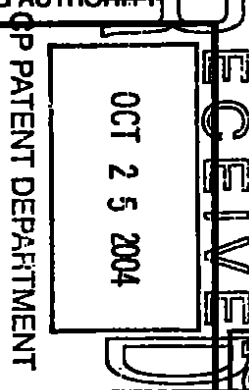
Un proceso para formar un producto antitranspirante o desodorante en forma de barra sólida capaz de mantenerse erguida, mediante la utilización de materiales en forma de partículas y materiales fluidos que son combinados mediante amalgamación, homogeneización, compactación y extrusión a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de dicho producto y extrudido mediante el procesamiento mecánico de los materiales en forma en partículas y de los materiales fluidos.

68

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

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



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) 20/10/2004	
Applicant's or agent's file reference 7005-00 10/454,018	FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/US2004/017562	International filing date (day/month/year) 03/06/2004
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 19:

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 19 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 acts for 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 19 months.

See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, 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 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Nora Hick
---	--

Form PCT/ISA/220 (January 2004)

(See notes on accompanying sheet)

NO 2004/110397

PCT

72
69

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 7005-00	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, Item 5 below.	
International application No. PCT/US2004/017562	International filing date (day/month/year) 03/06/2004	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 04/06/2003
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. 1

☒ 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.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/32 A61K7/34 A61K7/36 A61K7/38

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 A45D A61K

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

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

EPO-Internal, 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.
A	FR 2 194 113 A (CHAMOUX JEAN) 22 February 1974 (1974-02-22) the whole document	1-6
A	WO 00/19861 A (UNILEVER PLC ; LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 13 April 2000 (2000-04-13) cited in the application the whole document	1-6
A	US 2002/085983 A1 (FLEISSMAN LEONA G ET AL) 4 July 2002 (2002-07-04) last sentence , paragraph 21; claims 1-40	1-6
A	WO 01/76409 A (UNILEVER PLC ; LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 18 October 2001 (2001-10-18) cited in the application the whole document	1-6

☐ 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

8 October 2004

Date of mailing of the international search report

20/10/2004

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

Nopper-Jaunky, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US2004/017562

71

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2194113	A	22-02-1974	FR 2194113 A5	22-02-1974
WO 0019861	A	13-04-2000	AT 256983 T	15-01-2004
			AU 755570 B2	19-12-2002
			AU 6201199 A	26-04-2000
			BR 9915346 A	31-07-2001
			CN 1329469 T	02-01-2002
			DE 69913975 D1	05-02-2004
			DE 69913975 T2	09-06-2004
			WO 0019861 A1	13-04-2000
			EP 1119271 A1	01-08-2001
			ES 2212634 T3	16-07-2004
			ID 29779 A	11-10-2001
			PL 347178 A1	25-03-2002
			US 6338840 B1	15-01-2002
US 2002085983	A1	04-07-2002	EP 1353623 A2	22-10-2003
			WO 02053095 A2	11-07-2002
WO 0176409	A	18-10-2001	AT 260061 T	15-03-2004
			AU 5827601 A	23-10-2001
			DE 60102140 D1	01-04-2004
			WO 0176409 A1	18-10-2001
			EP 1267662 A1	02-01-2003
			ES 2213698 T3	01-09-2004
			US 2001041169 A1	15-11-2001

72

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 letter to be published for the purposes 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 16 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 43.2).

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 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(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.

Handwritten signature and number 73

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, 15 and 16 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.

Consequence 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).

Consequence 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.

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

74

To:

see form PCT/ISA/220

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

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2004/017562

International filing date (day/month/year)
03.06.2004

Priority date (day/month/year)
04.06.2003

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
A61K7/32, A61K7/34, A61K7/36, A61K7/38

Applicant
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 66.1bis(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/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



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

Authorized Officer

Nopper-Jaunky, A
Telephone No. +49 89 2399-7708



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2004/017562

75

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/US2004/017562

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	1-6
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	1-6
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-6
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

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

International application No. **77**

PCT/US2004/017562

Re Item V.

1. The following document is referred to in this communication:
D1 : FR 2 194 113 A (CHAMOÛX JEAN) 22 February 1974 (1974-02-22)
2. Novelty (art. 33(2) PCT):

None of the cited documents in the ISR discloses a process for forming a free standing antiperspirant or deodorant stick product using particulate and fluid materials that are combined by means of amalgamation, homogenization, compaction and extrusion at a temperature below the melting temperature of said product. Therefore are claims 1-6 new.

3. Inventive step (art.33(3) PCT):

The problem to be solved by the present invention can be seen as providing a process for extruding a solid stick made of blends of material without using elevated temperatures and a mold or a package to shape the solid product. This has been done by using a process as disclosed in claims 1-6. Although the problem of producing solid stick without using elevated temperatures has been raised in D1 (considered as the closest prior art) and solved by using only pressure, the solution proposed by D1 requires anyway the use of a mold to shape the stick. Therefore, claims 1-6 are considered as inventive over D1.

4. Industrial applicability (art. 33(4) PCT):

Can be acknowledged for claims 1-6.

Re Item VII.

The term "incorporated herein by reference" is used in the description (page 9 line 30; page 15 lines 9-10). If the disclosure of these documents is essential to fulfill the requirements of Article 5 PCT, the corresponding relevant passages should be included expressis verbis in the description or the phrase "incorporated herein by reference" should be deleted.

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

International application No. **78**

PCT/US2004/017562

Re Item VIII.

The passage in claim 1 relating to the percentages of the particulate material (c) is not clear; for example if the particulate material is only chosen from the 1-8% weight of low melting point polyethylene, there would be a discrepancy between the range of percentages given for this particular type of material (1-8 weight %) and the range of values given (3-30 weight %) in general for (c). This discrepancy leads to a lack of clarity of said claim (art. 6 PCT).

13:95798
79

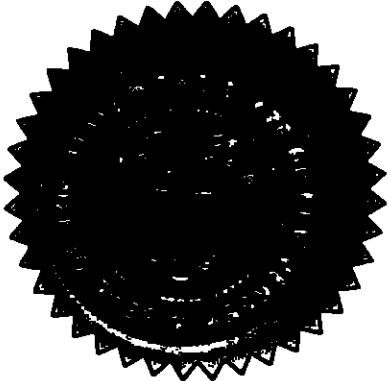
APOSTILLE

(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 2ND DAY OF NOVEMBER 2005
7. BY: John E McCormac, CPA, NEW JERSEY TREASURER
8. NO. A242825
9. SEAL/STAMP:
10. SIGNATURE



John E McCormac



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 as

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 hereditaments 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 31 day
of April 20 05

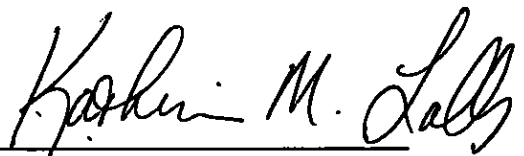
Elaine M. Flynn
CLERK.

COUNTY OF MIDDLESEX

STATE OF NEW JERSEY

UNITED STATES OF AMERICA

I, Katherine M. Lally, 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. 10/454,018 filed June 4, 2003.


Katherine M. Lally
Patent Administrator
Colgate-Palmolive Company

Subscribed and sworn to
before me this 25th day
of October, 2005.


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

Colan hen

ASSIGNMENT

WHEREAS, we, John Jonas and Steven Misner (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 was filed in the United States Patent and Trademark Office on June 4, 2003 and assigned U.S. Serial No. 10/454,018, naming the ASSIGNORS as inventors, and entitled

"EXTRUDED STICK PRODUCT AND METHOD FOR MAKING SAME"; 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.

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

Assignment is effective on the filing date of June 4, 2003.

(Assignment cont)

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 26 day of August 2003.

John Jones
John Jones

Address:

State of New Jersey
County of Middlesex

On this 26 day of August 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 26 day of August 2003.

Steven Misner
Steven Misner

Address:

State of New Jersey
County of Middlesex

On this 26 day of August 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

84

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 2 DE NOVIEMBRE DE 2005
7. POR John E. McCormac, CPA, TESORERO DE NEW JERSEY
8. NO. A242825
9. SELLO/TIMBRE
10. FIRMA

John E. McCormac (Firma)

CONDADO DE MIDDLESEX

ESTADO DE NEW JERSEY

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Yo Katherine M. Lally, 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 10/454,018 presentada el 4 de junio de 2003.

(Firma)

Katherine M. Lally
Administrador de Patentes
Colgate-Palmolive Company

Suscrito y jurado
Ante mi este 25
de octubre 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 31 de octubre de 2005.

Elaine M. Flinn (Firma)

86

CESIÓN

CONSIDERANDO QUE, nosotros, John Jonas y Stephen Minser (referida debajo como CEDENTES), residiendo, respectivamente, como se establece adelante, hemos hecho una invención para la cual se presentó solicitud de patente de Estados Unidos en la Oficina de marcas y patentes de Estados Unidos el 4 de junio de 2003 y se le asignó el número de serie 10/454,018, nombrando a los CEDENTES como inventores, y titulada:

"PRODUCTO EXTRUIDO EN FORMA DE BARRA Y MÉTODO PARA MANUFACTURAR EL MISMO"; 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 Patentes, Diseños y Modelos Industriales, u cualquier otro acuerdo internacional al cual se adhieran los Estados Unidos.

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.

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

Esta cesión es efectiva desde: Mayo 30 de 2003
(Fecha de presentación)

8/14 87

EN TESTIMONIO DE LO CUAL he puesto mi firma y fijado mi sello este 26 de agosto de 2003

(Firma)
John Jonas

Dirección:

Estado de New Jersey
Condado de Middlesex

Este 26 de agosto de 2003, ante mi, un notario público en y para el Estado y Condado arriba mencionados, apareció personalmente el arriba firmante, a quien conozco como la persona de ese nombre quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

CAROL M. STANLEY
NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY
MI COMISIÓN EXPIRA NOV. 18 DE 2005

(Firma)
NOTARIO PUBLICO

EN TESTIMONIO DE LO CUAL he puesto mi firma y fijado mi sello este 26 de agosto de 2003

(Firma)
Steven Misner

Dirección:

Estado de New Jersey
Condado de Middlesex

Este 26 de agosto de 2003, ante mi, un notario público en y para el Estado y Condado arriba mencionados, apareció personalmente el arriba firmante, a quien conozco como la persona de ese nombre quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

CAROL M. STANLEY
NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY
MI COMISIÓN EXPIRA NOV. 18 DE 2005

(Firma)
NOTARIO PUBLICO

88
[Signature]



252373 Form

State of New York
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 hereto set my hand affixed my official seal this

OCT 30 2001

FEE PAID \$3.00

[Signature]
County Clerk and Clerk of the Supreme Court, New York County



Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

89

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

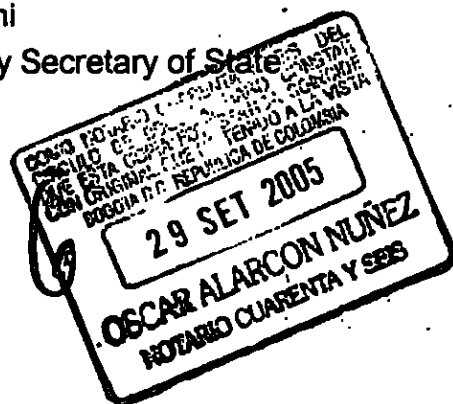
10. Signature



Aqil M. Qureshi

Aqil M. Qureshi

Special Deputy Secretary of State



Brigard & Castro

SANTA FE DE BOGOTA - COLOMBIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros)

I (We)

domiciliado(s) en

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

Nombrolamos) a: RAMIRO CASTRO DUQUE y/o JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o BEATRIZ JARAMILLO S.

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

de Santafé de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar 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.

of Santafé 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 vegetable varieties, as well as extensions, renewals and recordal 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.

A este efecto, lo(s) faculto(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 desistir 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.

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 appropriate to the safeguard of my (our) interest(s).

Este poder comprende la facultad de ratificar, confirmar en mi (nuestro) nombre, o en el nombre de cualquiera de los apoderados, como la facultad de desistir, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte, y revocar y substituciones. Asimismo nombrolamos) RAMIRO CASTRO DUQUE y/o JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o BEATRIZ JARAMILLO S.

domiciliado(s) en la Carrera 7 No. 18-56 Piso 9, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

This power includes the faculty to ratify or confirm, settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part, and to revoke substitutions. At 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. 18-56, Piso 9, my (our) attorney(s) in fact, with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

Otorgado y firmado en

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

hoy de

**VICE PRESIDENT &
ASSOCIATE GENERAL COUNSEL
TRADEMARK**

this **OCT 29 2001** day of **2001**

Firma

Signature

Nombre

Name

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 declaró y dijo que él es

de

Sociedad legalmente constituida para un período 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 para 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.

Notario Público (sello)

CERTIFICADO NOTARIAL
PERSONA NATURAL

Hoy de de , compareció(aron)
ante mí

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.

Notario Público (sello)

LEGALIZACION POR APOSTILLA ES REQUERIDA.

On this OCT 29 2001 day of
personally appeared before me

SCOTT E THOMPSON
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 this 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.

Notary Public

ROSIE S. DIZON
Notary Public, State of New York
No. 31-494117
Qualified in New York County
Commission Expires Aug. 15, 2002

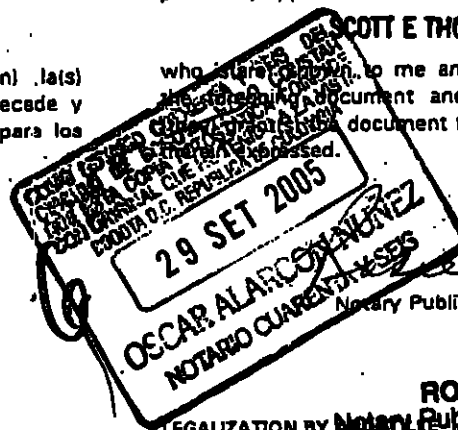
On this OCT 29 2001 day of
personally appeared before me

SCOTT E THOMPSON

who is known to me and who I attest executed the foregoing document and he (she) declared he (she) is the person who executed the document for the use and purposes expressed.

Notary Public (Sello)

ROSIE S. DIZON
Notary Public, State of New York
No. 31-494117
Qualified in New York County
Commission Expires Aug. 15, 2002



92

APOSTILLE

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

1. País: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Este documento público

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

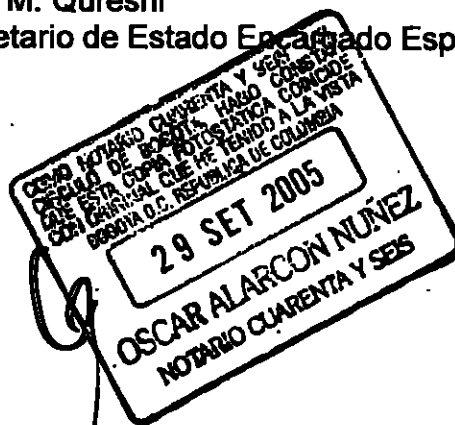
9. Sello/Timbre

10. Firma

(Firma)

Aquil M. Qureshi

Secretario de Estado Encargado Especial



93

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 PÚBLICO
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 PÚBLICO o he comparado la firma en el
instrumento anexo con la firma autógrafa depositada en mi oficina, y creo que tal
fiema 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 del Estado de New York, Condado de New York





ORGANIZACION ELECTORAL
REGISTRADURÍA NACIONAL DEL ESTADO CIVIL

GAVIRI

Indicativo 5562241
Serial

REGISTRO CIVIL DE DEFUNCIÓN

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 BOGOTA D.C.				NOTARIA 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 BOGOTA	MASCULINO

Datos de la defunción		
Lugar de la Defunción: País - Departamento - Municipio - Corregimiento o Inspección de Policía		
COLOMBIA CUNDINAMARCA BOGOTA D.C.		
Fecha de la defunción		Número de certificado de defunción
Año 2 0 0 4	Mes 1 0	Día 3 0 04:10 PM
Presunción de muerte		
Juzgado que profiere la sentencia		Fecha de la sentencia
Año		Mes
Documento presentado		Nombre y cargo del funcionario
Autorización judicial	Certificado Médico	ANDRES DIAZ 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	
Documentos de identificación (Clase y número)	
Firma	

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

Fecha de inscripción		Nombre y firma del notario que autoriza
Año 2 0 0 4	Mes 1	BLANCA DIAZ CAMPOS RESTREPO
Día 0 2		NOTARIA

PADRES: ALFON SO CASTRO		ESPACIO PARA NOTAS
MERCEDES DUQUE		

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 indicativo número: 56224
que expido en la ciudad de Bogotá D.C. hoy: 05 NOV 2004

SECRETARIO DELEGADO

NELSON FLORES C.
SECRETARIO DELEGADO PARA COPIAS
DECRETO 1834 DE 1993

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 gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()		
INCOMPLETA ()		

Firma Responsable:

Fecha:

21-DIC-05

96

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 97

2020
Bogotá D.C.,

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

REFERENCIA	Radicación No.	05 128613
	Solicitud internacional	US2004/017562
	Fecha inicio fase nacional	04/01/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	69
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC,

23 FEB. 2006

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

adpal1