

QF

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

RET
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21 EXPEDIENTE No 06-2295.

54 TITULO COMPUESTOS ACTIVOS ANTITRANSPIRANTES DE ALUMINIO/ZIRCONIO/GLICINA,
ESTABILIZADOS CON BETAINA

51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F7/00 A61K7/38, 7/34

71 SOLICITANTE COLGAT - PALMOLIVE COMPANY

DOMICILIO NEW YORK NEW YORK ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74 APODERADO JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

22 SANTAFE DE BOGOTA, D C

OK 0 / 03 /

PETITORIO

AS: 100.143



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación: 06082295 00000000
 Fecha (MM/AA): 2006-01-12 16:11:17
 Trámite: 011 PCT-PATENT 370 FASE NACI 411 PRESENTAR
 Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
 Folios: 107

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL 26-01-2006

1

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I.

☐ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: COLGATE - PALMOLIVE COMPANY

Dirección: 300 Park Avenue, New York, NY 10022,
Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos

Lugar de Constitución: Estados Unidos

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

Dirección: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9

Teléfono: 380-2200

Fax: 380-2700

E-mail:

IDENTIFICACION

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 80.410.337 TP 57492

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: Marian Holerca, Heng Cai

Dirección: 90 Rodney Avenue, Somerset, NJ 08873, US; 1659 Covington Road, Yardley, PA 19067, Estados Unidos de América (Respectivamente)

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América (Respectivamente)

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2004/020372 Fecha 24-06-2004

Publicación Internacional No. WO 2005/003142 A1 Fecha 13-01-2005

Título (54): COMPUESTOS ACTIVOS ANTITRANSPIRANTES DE ALUMINIO/ZIRCONIO/GLICINA ESTABILIZADOS CON BETAINA

7 Clasificación Internacional (51) C07F 7/00, A61K 7/38, 7/34

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

26-06-2003

(31) Número de Solicitud

10/607,099

9 Comprobante de pago No. 05-06779 y 06-51

Fecha 11-01-2006

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

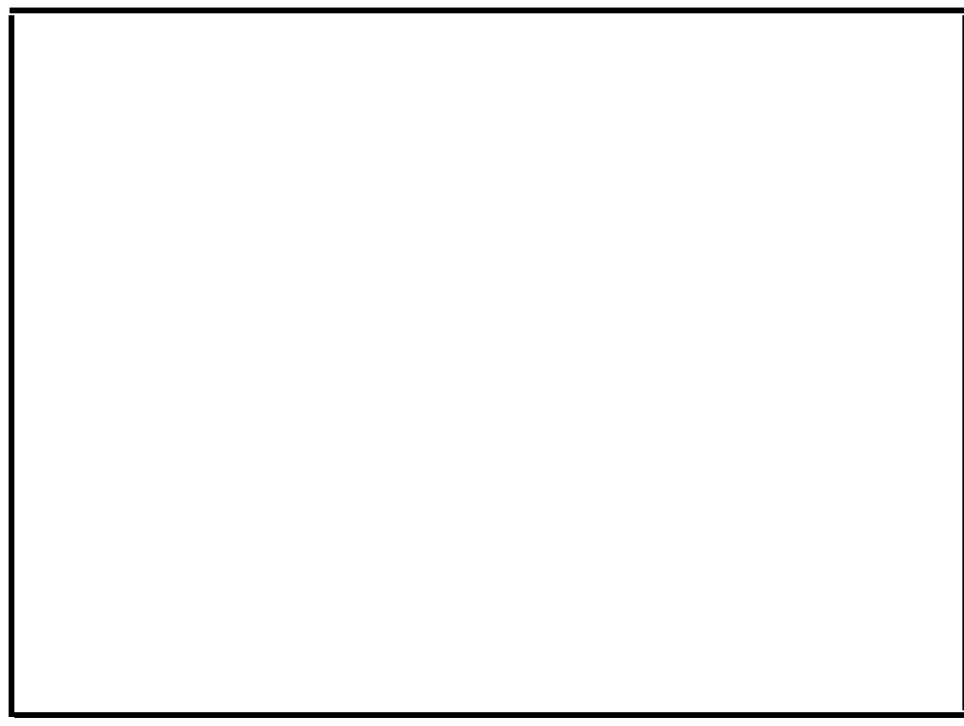
2020-F06 (01-11-15)

10

ANEXOS

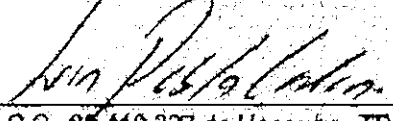
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$463.000
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. **Fotocopia autenticada**
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su 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. 86.410.337 de Usaquén TP 57492 del C.S.J.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicacion : 06002295 00000000 Folios: 107
 Fecha (AMD): 2006-01-12 16:11:17
 Trámite 011 PCT-PATENT 378 FASE INCI 411 PRESENTA
 Dependencia 2629 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA 05 95 779
 FECHA DICIEMBRE 16 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PAGO	Vr PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050 00110-6	30710812	16/12/2005	32,630,000

***** CONCEPTO *****

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL DE PATENTE DE IN TOTAL	443,000 00 443,000 00

SON CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 06002295 00000000 Folios: 107
Fecha (MM) 2006-01 12 16 11:17
Tramite : 011 PCT-PATENT 370 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

CIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 31
CHA ENERO 2 DE 2006

***** C O N S I G N A C I O N *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
IBARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	32947951	20/06/0102	1,125,000 00

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

NT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	30003-01-01	SOLICITUDES	
		990 VALOR COMPLEMENTO TARIFA ABO ANTR	20,000 00
		TOTAL	\$ 20,000 00

N: VEINTE MIL PESOS

SPONSABLE _____
CIBO CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No _____

SE RETIRA FOLIO 6 PARA PUBLICAR

SE RETIRAN FOLIO 4 Y 5
PARA TERCERO 02/03/2006

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
13 January 2005 (13.01.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/003142 A1

(51) International Patent Classification¹ C07F 7/00
A61K 7/38

(21) International Application Number² PCT/US2004/020372

(22) International Filing Date 24 June 2004 (24.06.2004)

(25) Filing Language English

(26) Publication Language English

(30) Priority Data.
10/607,099 26 June 2003 (26.06.2003) US

(71) Applicant (for all designated States except US) COL-
GATE-PALMOLIVE COMPANY³ [US/US] 300 Park
Avenue, New York NY 10022 (US)

(72) Inventors, and
(75) Inventors/Applicants (for US only) HOLERCA, Mar-
lan [RO/US] 90 Rodney Avenue, Somerset, NJ 08873
(US), CAL, Heng [US/US] 1659 Covington Road Yur-
doy PA 19067 (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, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, 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, 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

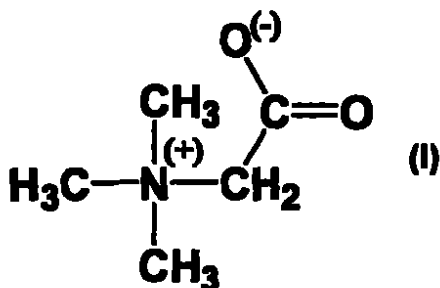
- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(II)) for all designations
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(III)) for all designations

Published.

- with international search report

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 ALUMINUM/ZIRCONIUM/GLYCINE ANTIPLASPIRANT ACTIVES STABILIZED WITH BETAINE



(57) Abstract A stabilized aluminum/zirconium/glycine salt comprising a Be-
taine of Formula I as additive in a sufficient amount to have (a) an overall
(Betaine + glycine)/Zr ratio in the range of 0.1:3.0:1 (b) a ratio of Betaine to
glycine of at least 0.001:1 and (c) sufficient Betaine so that at least 0.1% of the
ratio of Betaine + glycine is contributed by Betaine.

ALUMINUM / ZIRCONIUM / GLYCINE ANTIPERSPIRANT ACTIVES STABILIZED WITH BETAININE

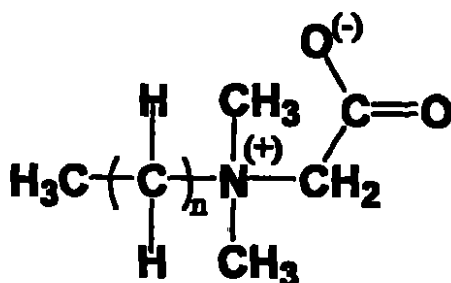
Field of the Invention

5 This invention relates to new stabilized antiperspirant salts and a method for forming them. The use of Betaine as an additive to aluminum/zirconium/glycine salts prevents the deactivation *via* polymerization, which would have a negative impact on the efficacy of these salts.

Background of the Invention

10 A variety of uses of betaines with long chains can be found in the surfactant art. The Betaine of this invention, however, is not a surfactant and has been found to have properties important to the field of antiperspirant salts that contain aluminum and zirconium.

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

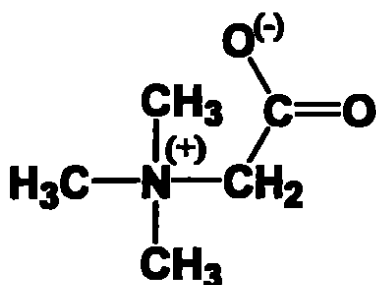


Formula A

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

25 The Betaine (defined below) used in this invention is a natural product found in a number of plants in the *Chenopodiaceae* family, and also in fish and selected legumes. Extracted most often from sugar beets (*Beta Vulgaris*), it is reported as an extremely versatile molecule with a wide range of applications: food supplement, anti-irritant, skin moisturizer, skin-softening agent, skin-conditioning agent, promoter of wound healing and component in cosmetic compositions for skin aging and stressed skin.

The invention comprises a stabilized antiperspirant salt which is an aluminum/zirconium/glycine salt in combination with Betaine of Formula I.



Formula I

Betaine in IUPAC nomenclature is 1-carboxy-N,N,N-trimethylmethanaminium
5 hydroxide-inner salt, with alternative names including carboxymethyl-trimethyl-
ammonium betaine or (carboxymethyl)trimethylammonium hydroxide-inner salt or
glycine betaine or glycoll betaine or glycyI betaine or trimethyl glycine or
trimethylglycoll. For convenience here the material of Formula I will be referred to as
Betaine.

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

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

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

German Patent DE 19725087 is related to cosmetic and dermatologic oil-in-
25 water emulsion formulations for light protection containing hydrophobic inorganic
micropigments and hydrophilic surfactants. Formulations containing suspended
hydrophobic inorganic pigment microparticles in the oil phase as photoprotectants are
stabilized against phase separation, migration of pigment particles into the aqueous
phase, and agglomeration of the pigment particles by inclusion of a hydrophilic

surfactant such as an alkyl glucoside, acyl lactylate, betaine or coco amphoacetate, preferably together with a co-emulsifier and a water-sol or oil-sol UV-B filtering agent.

PCT Publication WO 97/23594 describes skin cleanser compositions with enhanced antimicrobial activity. The title compounds, useful for cleansing the skin and deposition of an antimicrobial agent onto the skin, comprise 0.1-30% of an amphoteric, zwitterionic, nonionic, anionic and/or cationic emulsifier, 0.00001-5% of an Ag compound deposited on a particulate inert support material as antimicrobial agent, and H₂O. Cetyl betaine is used.

Swiss Patent CH 687126 relates to cosmetic compositions containing vegetable extract and trace elements complexes. Described are cosmetic compositions containing vegetable extract and trace elements complexes based on calcium and magnesium. Cocamidopropyl betaine is used.

Japanese Patent JP 52093633 describes chemical polishing solutions for aluminum and its alloys. Myristylbetaine is used.

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

Japanese Patent JP 2001163752 describes cosmetics containing glossy polymer powders and antiperspirants. This invention relates to long-lasting cosmetic makeup compositions comprising plate-type glossy polymer powders and antiperspirants.

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

European Patent EP 1005852 describes the use of functionally substituted betaines as antiperspirants. Mono-, di-, and trimethylammonio-substituted carboxylic acids $R^1R^2R^3N^+(CH_2)_nCHX(CH_2)_mC(O)O^-$ and/or $X(CH_2)_nCH(N^+R^1R^2R^3)(CH_2)_mC(O)O^-$ ($R^1-R^3 = H, Me, m, n = 1-8$) are active as

antiperspirants and are compatible with the skin and with other conventional constituents of antiperspirant and deodorant compositions.

Japanese Patent JP 11130652 discloses skin-conditioning and -moisturizing cosmetics containing clay minerals and low-molecular-weight betaines

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

- 10 PCT Publication WO 01/62222 describes cosmetic compositions containing phospholipids and quaternary amines. The invention relates to a cosmetic composition, especially for use on aging and/or stressed skin, the composition comprising, in addition to water, at least one substance that forms lamellar structures with water. The composition further comprises (a) at least one compound that contains a functional group - $\text{CH}_2 - \text{N}^+ (\text{CH}_3)_3$, (b) and/or at least one metabolite of the compound,

- 15 PCT Publication WO 01/47479, owned by the same owner as the present case, describes cosmetic moisturizing compositions containing quaternary ammonium compounds. A composition useful for moisturizing skin which comprises (a) a moisturizer such as $\text{Me}_3\text{N}^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{CH}_2\text{OH}$ or, $\text{CHOHCH}_2\text{CO}_2^-$, or mixtures and when X does not bear a negative charge, the compound is a salt) and a skin compatible carrier

- 20 - PCT-Publication-WO-01/39730-describes-a-cosmetic-composition containing peat and Betaine suitable for cosmetic masks for the face, chin and/or scalp

PCT Publication WO 97/46246 is related to complex preparations containing Betaine. Preparations, especially for topical use in these preparations, penetrates deep into the tissues where it stimulates cellular and physiological processes

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

Japanese Patent JP 03033266 describes modified fabrics for controlling pH change in skin during sweating such as those treated with a mixture including dodecyl betaine (I) 10

- 30 Thus, Betaine is described as an antiperspirant, deodorant, anti-irritant, skin moisturizer, skin-softening agent, skin-conditioning agent, promoter of wound healing, component in cosmetic compositions for skin aging and stressed skin, anti-

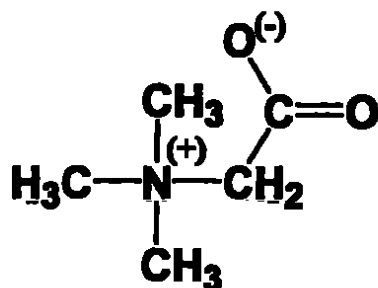
inflammatory and tissue regenerating agent in topical skin care compositions, pH control agent on fabrics during sweating, component in detergent compositions with bactericide action, component in collagen type I activating complex in skin, surfactant in sunscreen compositions, complexing agent in aluminum liquid crystalline phases, and complexing agent for aluminum in chemical polishing solutions.

Brief Summary of the Invention

This invention comprises aluminum/zirconium salts containing a complexation agent such as glycine and further stabilized with Betaine as a complexation agent and buffer agent. The amount of Betaine that is used should be sufficient to have an overall Betaine+glycine to Zr ratio in the range of 0.1-3.0:1 and preferably in the range of 0.7-1.5:1, with a ratio of Betaine to glycine of at least 0.001:1.

Detailed Description of the Invention

The invention comprises a stabilized aluminum/zirconium/glycine salt comprising a Betaine of Formula I.



Formula I

in a sufficient amount (a) to have an overall (Betaine + glycine)/ Zr ratio in the range of 0.1-3.0:1, (b) a ratio of Betaine to glycine of at least 0.001:1, and (c) sufficient Betaine so that at least 0.1% of the ratio of Betaine + glycine is contributed by Betaine.

The improved salts of this invention may be based on any aluminum/zirconium/glycine antiperspirant salt used as an antiperspirant. Such salts should include glycine, and the present invention uses Betaine as an additional additive. The total amount of glycine and Betaine in the salt should be such that the ratio described above is maintained, but provided that at least 0.1% of the ratio is contributed by Betaine. It should be noted that the present invention uses Betaine as a complexation

agent to supplement the action of glycine, and it is shown here that addition of Betaine has a better effect than that of additional increase in glycine. The use of Betaine in a glycine-free environment is covered in a copending case (Attorney Docket # IR 7073, filed May 30, 2003).

5 Suitable salts that may be used with this invention include conventional aluminum/zirconium/glycine salts, as well as aluminum/zirconium salts complexed with a complexing agent, such as glycols, as are known in the art in form of aluminum zirconium chlorohydrate propylene glycol complex, aluminum zirconium chlorohydrate tripropylene glycol complex, aluminum zirconium chlorohydrate dipropylene glycol
10 complex and mixtures of any of the foregoing.

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 disclosures of antiperspirant active materials. Suitable materials include (but are not limited to) zirconyl hydroxychlorides, zirconyl oxychlorides, basic
15 aluminum chlorides combined with zirconyl oxychlorides and hydroxychlorides, and organic complexes of each of basic aluminum chlorides with zirconyl oxychlorides and hydroxychlorides and mixtures of any of the foregoing. These include, by way of example (and not of a limiting nature) zirconyl hydroxychloride, aluminum-zirconium glycine complex (for example, aluminum zirconium trichlorohydrate gly, aluminum
20 zirconium pentachlorohydrate gly, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly and aluminum zirconium octachlorohydrate gly), 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
25 of any of the foregoing. Generally, the foregoing metal antiperspirant active materials are antiperspirant active metal salts.

Preferred antiperspirant actives that can be incorporated in the formulated compositions of the present invention include the stabilized aluminum/zirconium salts, especially those having enhanced efficacy due to improved molecular distribution,
30 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 tetrachlorohydrate gly, and Rezal 36 GP and AZP 908 aluminum zirconium tetrachlorohydrate glycine both from Reheis, Berkeley Heights, NJ as well as Rezal AZZ 902 aluminum zirconium trichlorohydrate glycine from Reheis.

- 5 Also, Summit actives Z522, Z551 and Z576 (from Summit Research Labs, Huguenot, NY) can be used. In general, the metal chloride mole ratio is in the range of 2:1-0.9:1 for such salts

- Actives of special interest because they form low RI solutions include Westchlor Zr 35BX3 (30-35% actives in water) from Westwood Chemical Company; Rezal 36G (46% in water) from Reheis Inc., Summit AZG-368 (28-32% in water) from Summit Research Labs, and Reach 301 (39% in water) from Reheis Inc. In general, the metal chloride mole ratio is approximately 1:4:1 for such salts.

- In one particular type of salt of interest, an aluminum zirconium tetra salt with glycine is used wherein an 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 than 1:3:1, particularly greater than 1:4:1

- Antiperspirant actives can be incorporated into formulated compositions according to the present invention in amounts in the range of 5-25% (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 expected. As noted above, the active and Betaine are preferably included in the compositions of the invention by premixing the active and Betaine with water and possibly a small amount of propylene glycol.

The main advantage of the stabilized salts of the present invention is that they have improved stability over salts that contain only glycine or glycols or no stabilizing agent at all

- The polymerization of the antiperspirant actives in aqueous solutions and the correspondent gelation process were followed by monitoring the molecular weight profile of the polyoxohalides in time by size exclusion chromatography (SEC). Size exclusion chromatography ("SEC") or gel permeation chromatography ("GPC") are

methods frequently used for obtaining information on polymer distribution in antiperspirant salt solutions. With appropriate chromatographic columns, at least five distinctive groups of polymer species can be detected in a zirconium/aluminum/glycine complex (ZAG), appearing in a chromatogram as peaks 1, 2, 3, 4 and a peak known as "5,6". Peak 1 is the larger Zr species (greater than 60 Angstroms). Peaks 2 and 3 are larger aluminum species. Peak 4 is smaller aluminum species (aluminum oligomers) and has been correlated with enhanced efficacy for both ACH and ZAG salts. Peak 5,6 is the smallest aluminum species. The relative retention time ("Kd") for each of these peaks varies depending on the experimental conditions. This technique is also applicable to the salts of this invention which also contain Betaine. Data for Tables was obtained using the SEC method described in an issued patent owned by the same company as this case, U.S. Patent 6,066,314, incorporate by reference as to the test method described therein.

The design of modern AP salts aims at actives with high levels of low molecular weight Al and Zr species, which is reflected in a SEC trace that has intense Peaks 4 and 5 and a low Peak 1. Throughout the present study, the levels of the species corresponding to these three peaks are estimated based on the following ratios

$$f_{Pi} = \frac{P_i}{\sum P_j} \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, \quad j = 2, 3, 4, 5$$

where f_{Pi} is the fraction of peak i , and P_i or P_j are the intensity of peaks P_i or P_j , respectively. We will correlate the amount of high molecular weight Zr with the fraction of Peak 1, i.e. f_{P1} , and we will correlate the amount of low molecular weight Al species with the fraction of Peaks 4 and 5, i.e. f_{P4} and f_{P5} . In brief, an ideal antiperspirant salt would have a very low f_{P1} , a high f_{P4} and a high f_{P5} and their correspondent rate of change would be minimal.

Using the technique described above, the polymerization of various antiperspirant actives in aqueous solutions and the correspondent gelation process over time was followed by monitoring the molecular weight by size exclusion chromatography (SEC) in the presence of Betaine. It was determined that (1) addition of 1-15% Betaine to 30% solutions of Reheis AZP 908, AZZ 902, or Summit Z551 leads to the stabilization of these actives, (2) the stabilizing effect increases with the concentration of Betaine, with an optimum amount of Betaine being about 8% by weight; (3) the stabilizing effect is

enhanced at higher temperatures, 40 degrees C (104 degrees F), (4) the stabilizing effect of Betaine is slightly superior to that of glycine, (5) the gelation process is retarded or stopped for up to 1 year

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

Examples of suitable formulations include the following.

- 10 **Sticks** – Stick products may be made with conventional gelling agents such as stearyl alcohol and dibenzylidene sorbitol. A sample formulation is as follows
40-55% (particularly 45%) cyclomethicone (especially D5 cyclomethicone)
20-30% (particularly 21%) stearyl alcohol
7-15% (particularly 10%) talc
15 15-22% (particularly 22%) antiperspirant active in powder form
1-3% (particularly 2%) fragrance
Roll Ons –
45-65% (particularly 55%) cyclomethicone (especially D5 cyclomethicone)
0-10% (particularly 3%) cyclomethicone/dimethicone copolyol (such as Dow Corning
20 2-5185 C) –
10-25% (particularly 20%) antiperspirant active in solution form (25-45% actives on an anhydrous basis in water)
5-30% (particularly 20%) water
1-3% (particularly 2%) fragrance
25 **Soft solids** – Soft solids may be made with formulations described in co-pending patent application (U.S. Serial Number 9/273,152 and PCT Publication WO 99/51192). A sample formulation is as follows
40-70% (particularly 50%) elastomer in cyclomethicone (KSG-15 from Shin-Etsu)
5-15% (particularly 6%) polyethylene (for example, beads having a density in the range
30 of 0.91-0.98 g/cm³ and an average particle size in the range of 5-40 microns)
10-20% (particularly 15%) C12-15 alkylbenzoate (FINSOLV TN from Finetex)
0-25% (particularly 22%) antiperspirant active in powder form

1-15% (particularly 5%) dimethicone (particularly with a viscosity of 100 centistokes)

1-3% (particularly 2%) fragrance

Gels -- Gels may be made with a variety of formulations such as

5-50% (particularly 29%) cyclomethicone (particularly D5)

- 5 0 1-10% (particularly 3%) cyclomethicone/dimethicone copolyol (such as Dow Corning 2-5185 C)

0-10% (particularly 5%) hydrogenated polyisobutene 250

0-10% (particularly 5%) C12-15 alkylbenzoate (FINSOLV TN from Finetex)

0-10% (particularly 5%) dimethicone (particularly with a viscosity of 100 centistokes)

- 10 0 1-25% (particularly 20%) antiperspirant active in powder form or 10-25% (particularly 20%) of active in solution (25-45% actives on an anhydrous basis)

5-50% (particularly 30%) water

1-3% (particularly 2%) fragrance

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

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

- 20 Particular formulations of interest include

Formulation A.

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

- 25 55-65% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

1-10% PPG-3 myristyl ether

10-25% antiperspirant active of the invention

10-25% water

0.5-1.5% fragrance

Formulation B

- 1 0-3 0% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))
- 5 40-60% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))
- 1-5% cyclomethicone (in addition to that found in the elastomer)
- 4-12% PPG-3 myristyl ether
- 10 15-30% antiperspirant active of the invention
- 15-35% water
- 0.5-1.5% fragrance

Formulation C

- 1 0-3 0% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))
- 15 1-10% hydrogenated polyisobutene (for example, Fancol™ Polyiso 250)
- 40-55% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))
- 3-8% PPG-3 myristyl ether
- 20 15-20% antiperspirant active of the invention 20-30% water
- 1 0-3 0% fragrance

Formulation D

- 1 0-3 0% dimethicone copolyol (for example, Dow Corning 2-5185C (48%))
- 40-60% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))
- 25 3-8% PPG-3 myristyl ether
- 15-30% antiperspirant active of the invention
- 15-30% water
- 30 0.5-1.5% fragrance
- 1-10% diethylhexyl naphthalate

Formulation E

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

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

7-10% antiperspirant active of the invention

25-35% water

1-10% methylpropylene diol (MPDiol)

0.5-1.5% fragrance

10 Formulation F

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

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

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

6-10% PPG-3 myristyl ether

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

no additional water

0.5-1.0% fragrance

20 Formulation G

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

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

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

4-7% PPG-3 myristyl ether

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

no additional water

0.5-1.0% fragrance

30 Formulation H

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

1-7% hydrogenated polyisobutene (for example, FancoI™ Polyiso 250)

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

45-55% antiperspirant active as 43% active of the invention in water

5 no additional water

0.5-1.5% fragrance

Formulation I

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

0.1-1% Oleath-20

10 1-5% C12-15 alkyl benzoate (FINSOLV TN)

15-25% elastomer in cyclomethicone (for example, DC-9040 from Dow Corning Corporation (Midland, MI) or KSG-15 from Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio))

15-25% antiperspirant active

15 15-30% water

0.5-1.5% fragrance

Examples of such products with the salt made in accordance with this invention include

(a) A stick antiperspirant and/or deodorant comprising

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

(b) A roll-on antiperspirant and/or deodorant comprising.

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

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

A

(d) A gel antiperspirant and/or deodorant comprising.

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

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

20 Compositions of the present invention can be formulated as clear, translucent or opaque products, although clear products are preferred. A desired feature of the present invention is that a clear, or transparent, cosmetic composition, (for example, a clear or transparent deodorant or antiperspirant composition) can be provided. The term clear or transparent according to the present invention is intended to connote its usual dictionary definition, thus, a clear liquid or gel antiperspirant composition of the present invention allows ready viewing of objects behind it. By contrast, a translucent composition, although allowing light to pass through, causes the light to be scattered so that it will be impossible to see clearly objects behind the translucent composition. An opaque composition does not allow light to pass therethrough. Within the context of the present invention, a gel or stick is deemed to be transparent or clear if the maximum transmittance of light of any wavelength in the range 400-800 nm through a sample 1 cm thick is at least 35%, preferably at least 50%. The gel or liquid is deemed translucent if the maximum transmittance of such light through the sample is between 2% and less than 35%. A gel or liquid is deemed opaque if the maximum transmittance of light is less than 2%. The transmittance can be measured by placing a sample of the

aforementioned thickness into a light beam of a spectrophotometer whose working range includes the visible spectrum, such as a Bausch & Lomb Spectronic 88 Spectrophotometer. As to this definition of clear, see European Patent Application Publication No. 291,334 A2. Thus, according to the present invention, there are differences between transparent (clear), translucent and opaque compositions.

EXAMPLES

The following Examples are offered as illustrative of the invention and are not to be construed as limitations thereon. In the Examples and elsewhere in the description of the invention, chemical symbols and terminology have their usual and customary meanings. In the Examples as elsewhere in this application values for n, m, etc. in formulas, molecular weights and degree of ethoxylation or propoxylation are averages. Temperatures are in degrees C unless otherwise indicated. If alcohol is used, it is 95% unless otherwise indicated. Unless otherwise indicated, "water" or "D.I. water" mean deionized water. As is true throughout the application, the amounts of the components are in weight percents based on the standard described, if no other standard is described then the total weight of the composition is to be inferred. Various names of chemical components include those listed in the CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary (Cosmetics, Toiletry and Fragrance Association, Inc., 7th ed. 1997).

EXAMPLES

Examples of antiperspirant actives used for our experiments are Reheis Reach AZP-908, AZZ-902, and Summit Z-522 with specifications described in Tables. Summit Z-522 was the only active received as a 29% solution, and aged during transport and storage for approximately 4 weeks prior to being used in the experiments. All other active solutions were freshly produced in our laboratory from their corresponding powder form by dissolution in water. Typically, the tested active solution was prepared by dissolving the antiperspirant active powder in deionized ("DI") water at room temperature, with stirring to form a 29-30% solution. This was followed by the addition of powdered Betaine or glycine in the desired concentration, and stirring at room temperature until clear. Subsequently, the solution was stored as multiple 10 ml sealed samples in disposable scintillation vials. The SEC analysis used 2 ml of such solution, which was diluted with 4 ml DI water immediately prior to analysis. The

solutions were followed at room temperature and at 40 degrees C (104 degrees F) over a period of 12 months or until sampling was no longer possible due to the formation of a hard gel. The samples were diluted to 10% solution by adding distilled water and shaking, and 2 microliters of the solution were then injected into the SEC instrument for analysis. Note that the DYB color standard is a well accepted standard used in the personal care industry.

Table A

Specifications and Analysis Data for Reheis Reach AZP 908

Parameter	Specification	Analysis
Color-DYB	4.0 Max.	2.1
Aluminum	14.5 – 15.5%	14.9%
Zirconium	13.0 – 15.5%	14.1%
Chloride	17.0 – 18.5%	17.6%
Glycine	10.5 – 13.5%	11.7%
Metals/Chloride	0.9 – 1.5	1.4
Aluminum/Zirconium	3.4 – 3.8	3.6
pH of 15% soln.	3.7 – 4.1	3.8
Particles thru 400 mesh	100% Min	100%
Particles < 10 microns	95% Min	96
Description	White to off white powder	Pass
% Anhydrous Aluminum	69.6 – 85.0%	76.7%
Zirconium tetrachlorohydrate	90.0 – 110.0% of label amount	Pass

10

Table B

Specifications and Analysis Data for Reheis Reach AZZ 902

Parameter	Specification	Analysis
Aluminum	13.5 – 15.2%	14.7%
Zirconium	13.5 – 16.0%	15.0%
Chloride	14.0 – 17.5%	15.8%
Glycine	13.5 – 16.5%	14.1%
Metals/Chloride	NA	1.59
Aluminum/Zirconium		3.31
pH of 25% soln.	3.6 – 4.4	3.8
Particles thru 400 mesh	100% Min	100%
Particles < 10 microns	95% Min	95
Description	White to off white powder	Pass

Table C
Analysis Data for Summit Z-522

Parameter	Z-522
Aluminum	5.3%
Zirconium	5.0%
Chloride	8.6%
Glycine	5.3%
Metals/Chloride	1.04
Aluminum/Zirconium	3.64
Glycine/Zirconium	1.28
pH of 15% soln.	3.4 - 4.2
% Anhydrous	28%
Description	29% aq. hazy soln.

Example 1. AZP 908 with Betaine

5 Table D presents the results for the polymerization of AZP 908 at different Betaine concentrations, aged at room temperature. Little alteration of the Al species is noted during aging, $f_{P4} \approx 0.1$ and $f_{P5} \approx 0.2$ regardless of the concentration in Betaine. However, there is a good effect on the deactivation rate of Zr species, with a retardation of the polymerization process. The effect is directional with an increase in retardation

10 when the concentration of Betaine is increased from 1% to 5%. In general, Betaine slows down the Zr polymerization process, and this effect is better when increasing the Zr/Betaine ratio. Note that the solutions with Betaine are still clear, low viscosity liquids even after 1 year (360 days), while the AZP 908 solution without Betaine is typically a gel after 9 months.

15

20

Table D

SEC results for the 30% AZP- 908 solution with various concentrations of Betaine while aging at room temperature

Time (days)	1% Betaine			3% Betaine			5% Betaine		
	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5
1	0.167	0.118	0.185	0.133	0.114	0.189	0.109	0.104	0.188
2	0.145	0.114	0.188	0.140	0.109	0.185	0.096	0.103	0.192
4	0.175	0.119	0.198	0.143	0.110	0.190	0.111	0.102	0.188
7	0.197	0.119	0.195	0.168	0.113	0.188	0.151	0.105	0.194
11	0.236	0.118	0.196	0.184	0.110	0.191	0.152	0.103	0.190
14	0.239	0.124	0.193	0.193	0.113	0.187	0.155	0.103	0.192
25	0.269	0.117	0.196	0.222	0.114	0.189	0.200	0.108	0.190
41	0.293	0.117	0.198	0.256	0.110	0.205	0.204	0.106	0.194
63	0.292	0.120	0.198	0.242	0.111	0.194	0.230	0.106	0.196
92	0.303	0.108	0.202	0.264	0.105	0.199	0.246	0.093	0.197
148	0.286	0.092	0.201	0.264	0.090	0.206	0.258	0.078	0.204
218	0.284	0.081	0.208	0.274	0.076	0.205	0.261	0.070	0.214
360	*lq	*lq	*lq	*lq	*lq	*lq	*lq	*lq	*lq

*lq – sample observed as a free-flowing liquid (visual observation, no SEC data run)

5

For AZP 908 solutions, the experiments at higher temperature show that Betaine can induce a major reduction of the amount of new high molecular weight Zr species (Table E), while the results from room temperature conditions indicate only minor retardation of polymerization. The addition of 1% Betaine has a lesser affect on polymerization of zirconium, while addition of 5% and 8% Betaine gives good stability with $f_{PI} \approx 0.25$ at 7 and 20 weeks, respectively. The sample with 1% Betaine presents gelation at 327 days, while samples with 5% and 8% Betaine are free flowing liquid solutions even at 720 days

15

Handwritten signature

Table E

SBC results for the 30% AZP-908 solution with various concentrations of Betaine while aging at 40 degrees C

Time (days)	1% Betaine			5% Betaine			8% Betaine		
	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5
21	0.367	0.103	0.216	0.221	0.104	0.219			
22							0.160	0.096	0.213
42	0.389	0.074	0.221	0.243	0.095	0.222	0.155	0.084	0.215
64							0.167	0.101	0.228
72	0.365	0.047	0.228	0.255	0.068	0.225			
78							0.208	0.086	0.218
105	0.408	0.293	0.244	0.262	0.241	0.224			
108							0.224	0.061	0.220
136	*liq	*liq	*liq				0.244	0.050	0.217
327	**gel	**gel	**gel						
720				*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq

*liq – sample observed as a free-flowing liquid (visual observation, no SEC data run)

5 **gel – sample observed as a gelled mass that does not flow (visual observation)

Example 2. AZZ 902 with Betaine

10 The polymerization of AZZ 902 in solution at room temperature in the presence of Betaine is presented in Table F. The stabilization effect is better than in the case of AZP 908 since the polymerization is not only retarded, but the equilibrium values are significantly reduced. The addition of 3% Betaine results in the stabilization of the Zr species at $f_{P1} \approx 0.22$, while an addition of 8% or more Betaine completely eliminates the polymerization of Zr, $f_{P1} \approx 0.15$. On the other hand, the Al species are less influenced by these amounts of Betaine, resulting in equilibrium values of $f_{P4} \approx 0.16$ and $f_{P5} \approx 0.12$.

15 Since Zr is known to be more reactive than Al, it is expected that at higher concentrations of Betaine, exceeding the values of Zr saturation, a major effect on the Al species is expected. No gelation was observed for these samples at 720 days.

25

Table F

SEC results for the 30% AZZ- 902 solution with various concentrations of Betaine while aging at room temperature.

Time (days)	3% Betaine			8% Betaine			15% Betaine		
	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5
3							0.115	0.263	0.118
4	0.173	0.352	0.129						
7	0.178	0.244	0.125				0.106	0.239	0.111
8				0.150	0.230	0.109			
10							0.099	0.232	0.107
11	0.185	0.253	0.113	0.139	0.222	0.108			
14							0.115	0.218	0.118
18	0.211	0.237	0.113						
21							0.111	0.206	0.118
25	0.193	0.223	0.126	0.138	0.203	0.108			
28							0.087	0.206	0.099
32	0.222	0.216	0.107						
42							0.091	0.192	0.106
46	0.216	0.202	0.110	0.155	0.178	0.110			
56							0.085	0.184	0.106
70				0.157	0.168	0.112			
74	0.216	0.184	0.121						
84							0.079	0.170	0.110
101							0.084	0.159	0.110
109	0.227	0.165	0.134						
132				0.153	0.139	0.118			
144	0.218	0.144	0.130				0.090	0.153	0.108
720	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq

*liq – sample observed as a free-flowing liquid (visual observation, no SEC data run)

5

Table G demonstrates the polymerization of AZZ 902 at higher temperature (40 degrees C) for different concentrations of Betaine. The results are also compared to solutions containing an additional amount of 5% glycine. These results show that 5% Betaine stabilize the AZZ 902 better than 5% glycine, confirming the hypothesis that Betaine is a better stabilizer than glycine. In addition, Table G shows that at a high temperature (40 degrees C), the addition of 1% Betaine has little effect on the polymerization of zirconium, while at 8% Betaine the Zr species are completely stabilized. Moreover, similar to the observations obtained at room temperature, the Al species are less influenced by Betaine or glycine in the employed ranges of concentration. The sample with 1% Betaine remains a liquid for at least 630 days, and

10

15

present gellation at 721 days. On the other hand, the samples with 5% and 8% Betaine are free flowing liquid solution up to 721 days

Table G

5 SEC results for the 30% AZZ-902 solution with various concentrations of Betaine while aging at 40 degrees C

Time (days)	1% Betaine			5% Betaine			8% Betaine		
	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5
21	0.410	0.164	0.138	0.203	0.151	0.130			
22							0.171	0.152	0.140
42	0.426	0.139	0.202	0.184	0.089	0.165	0.216	0.126	0.141
64							0.177	0.113	0.159
72	0.460	0.085	0.164	0.236	0.065	0.155			
78							0.219	0.096	0.158
105	0.460	0.073	0.160	0.261	0.061	0.156			
108							0.215	0.080	0.151
136							0.219	0.074	0.174
144	0.466	0.060	0.166	0.285	0.078	0.159			
630	*liq	*liq	*liq						
721	**gel	**gel	**gel	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq

*liq – sample observed as a free-flowing liquid (visual observation, no SEC data run)

**gel – sample observed as a gelled mass that does not flow (visual observation)

10 For purposes of comparison AZZ 902 was used with three different additives, i.e. 3% Betaine vs. 3% glycine and 3% Betaine hydrochloride as described in Tables H and I. At such concentration, the Betaine hydrochloride induced precipitation of the antiperspirant active after 1 week, and therefore the experiment was terminated. On the other hand, the Betaine was superior to glycine for the stabilization of AZZ 902,

15 yielding lower f_{PI} values. In addition, both Betaine and glycine-containing samples are free flowing liquids after 721 days at room temperature (Table H). On the other hand, at 40 degrees C, the sample containing 5% Betaine remains a liquid, while that containing 5% glycine is a gel at 720 days (Table I).

Table H

SEC results for the 30% AZZ- 902 solution with various additives while aging at room temperature.

Time (days)	3% Betaine			3% glycine			3% Betaine HCl		
	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5
4	0.173	0.352	0.129	0.188	0.248	0.118	0.113	0.231	0.181
7	0.178	0.244	0.125	0.197	0.231	0.110	0.110	0.193	0.188
11	0.185	0.253	0.113	0.200	0.213	0.104	pp	pp	pp
18	0.211	0.237	0.113	0.229	0.201	0.116			
25	0.193	0.223	0.126	0.211	0.175	0.113			
32	0.222	0.216	0.107	0.237	0.161	0.126			
46	0.216	0.202	0.110	0.247	0.159	0.120			
74	0.216	0.184	0.121	0.247	0.135	0.128			
109	0.227	0.165	0.134	0.241	0.117	0.130			
144	0.218	0.124	0.130	0.266	0.091	0.146			
721	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq			

*liq – sample observed as a free-flowing liquid (visual observation, no SEC data run)

5 ***pp – precipitate occurred in sample

Table I

SEC results for the 30% AZZ-902 solution with various additives while aging at 40 degrees C

Time (days)	5% Betaine			5% glycine			5% Betaine HCl		
	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5	Peak 1	Peak 4	Peak 5
3							***pp	***pp	***pp
21	0.203	0.151	0.130	0.248	0.102	0.159			
42	0.184	0.089	0.165	0.253	0.091	0.172			
72	0.236	0.065	0.155	0.273	0.068	0.177			
105	0.261	0.061	0.156	0.294	0.037	0.183			
144	0.285	0.078	0.159	0.308	0.030	0.186			
360				*liq	*liq	*liq			
721	*liq	*liq	*liq	**gel	**gel	**gel			

10 *liq – sample observed as a free-flowing liquid (visual observation, no SEC data run)

**gel – sample observed as a gelled mass that does not flow (visual observation)

***pp – precipitate occurred in sample.

Example 3 Summit Z522 with Betaine

As shown by the data in Table J, the use of Betaine with Summit Z522 antiperspirant active did not show a stabilizing effect, either at room temperature or at a higher temperature aging in solution. In both cases, the solutions containing Betaine gelled faster than solutions without Betaine. The Summit Z522 antiperspirant active was the only active that was received in a 29% solution, and approximately 4 weeks old. In four weeks the polymerization of the active reached high molecular weights and the addition of Betaine may have triggered the gelation by cross-linking the large polymer species.

Table J

Results for the 29% Summit Z522 solution with 8% Betaine while aging at room temperature or 40 degrees C

Time (days)	0% Betaine		8% Betaine	
	RT	40 deg C	RT	40 deg C
7	*liq	*liq	*liq	*liq
36	*liq	*liq	*liq	**gel
57	*liq	*liq	**gel	
96	**gel	**gel		

*liq – sample observed as a free-flowing liquid (visual observation, no SEC data run)

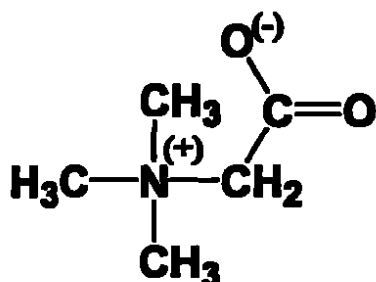
**gel – sample observed as a gelled mass that does not flow (visual observation)

37

Claims

5 *What is claimed is*

1 /
1 A stabilized aluminum/zirconium/glycine salt comprising a Betaine of Formula I



10

Formula I

in a sufficient amount to have (a) an overall (Betaine + glycine)/ Zr ratio in the range of 0.1-3.0, (b) a ratio of Betaine to glycine of at least 0.001, and (c) sufficient Betaine
15 so that at least 0.1% of the ratio of Betaine + glycine is contributed by Betaine

20

2 /
2 A stabilized salt according to Claim 1 wherein the overall (Betaine + glycine)/Zr ratio is in the range of 0.7-1.5

25

3 A stabilized salt according to Claim 1 wherein the aluminum-zirconium glycine salt is a member of the group consisting of aluminum zirconium trichlorohydrate gly, aluminum zirconium pentachlorohydrate gly, aluminum zirconium tetrachlorohydrate gly, aluminum zirconium octachlorohydrate gly, 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.

30

- 4 / An antiperspirant product made with a stabilized salt of any one of Claims 1 2
or 3
- 5 / A deodorant product made with a stabilized salt of any one of Claims 1 2 or 3
- 5 6 / A stick antiperspirant and/or deodorant comprising:
40-55% cyclomethicone; 20-30% stearyl alcohol, 7-15% talc, 15-22% of a salt
according to Claim 1 added in powder form, and 1-3% fragrance
- 10 7 / A roll-on antiperspirant and/or deodorant comprising
45-65% cyclomethicone, 0 1-10% cyclomethicone/dimethicone copolyol, 10-25% of a
salt according to Claim 1 in a solution as 25-45% actives on an anhydrous basis in
water, 5-30% water, and 1-3% fragrance
- 15 8 A soft solid antiperspirant and/or deodorant comprising 40-70% elastomer in
cyclomethicone; 5-15% polyethylene beads having a density in the range of 0.91-0.98
g/cm³ and an average particle size in the range of 5-40 microns, 10-20% C12-15
alkylbenzoate, 0 1-25%% of a salt according to Claim 1 added in powder form, 1-15%
dimethicone, and 1-3% fragrance.
- 20 /
- 9 A gel antiperspirant and/or deodorant comprising.
5-50% cyclomethicone, 0 1-10% cyclomethicone/dimethicone copolyol, 0-10%
hydrogenated polyisobutene 250, 0-10% C12-15 alkylbenzoate, 0-10% dimethicone,
0 1 25% of a salt according to Claim 1 added in powder form or as 10-25% of active in
25 solution (25-45% actives on an anhydrous basis), 5-50%, and 1-3% fragrance.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US2004/020372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F7/00 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 C07F 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 534 045 B2 (HALL-PUZIO PATRICIA ET AL) 18 March 2003 (2003-03-18) the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents

- A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" 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 relating 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 documents 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.
- & document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2004

Date of mailing of the international search report

29/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 16 Patentstrasse 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US2004/020372

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6534045	B2	04-07-2002	US 2002085985 A1	04-07-2002
			BR 0116387 A	03-02-2004
			CA 2432292 A1	27-06-2002
			EP 1343464 A2	17-09-2003
			WO 0249584 A2	27-06-2002
			AU 3107602 A	01-07-2002
			BR 0116383 A	25-02-2004
			CA 2432299 A1	27-06-2002
			EP 1377267 A2	07-01-2004
			WO 0249585 A2	27-06-2002
			US 2002081272 A1	27-06-2002
			US 2002081273 A1	27-06-2002
			AU 3264002 A	01-07-2002
			AU 3101002 A	01-07-2002
			BR 0116384 A	23-12-2003
			CA 2432295 A1	27-06-2002
			EP 1345584 A2	24-09-2003
			WO 0249592 A2	27-06-2002

**(19) Organización Mundial de Propiedad
Intelectual
Oficina Internacional**



1. 2011年12月1日，甲公司以每股10元的价格购入乙公司普通股10000股，占乙公司普通股股本总额的10%。

(43) Fecha de Publicación Internacional
13 de enero de 2005 (13.01.2005)

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2005/003142 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes: C07F 7/00

(21) Numero de Solicitud internacional: PCT/US2004/020372

(22) Fecha de Presentación Internacional
24 de junio de 2004 (24.06.2004)

(25) Lenguaje de entrega Inglés

(26) Lengua de Publicación Inglés

(30) Datos de la Prioridad
10/607 109 26 de junio de 2003 (26.06.2003) 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:

(75) Inventores/solicitantes (solo para US): HOLERCA, Marian [RO/US], 90 Rodney Avenue Somerset, NJ 08873 (US). CAI Heng [US/US], 1659 Covington Road Yardley PA 19067 (US).

(74) Agents: MIANO Rosemary M. Colgate-Palmolive Company 808 River Road, PO Box 1343, Piscataway NJ 08855-1343 (US).

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 MAM 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): ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones bajo la Regla 4.17

en cuenta al derecho del solicitante para solicitar y que se le conceda una patente (Regla 4.17(a)) para todas las designaciones.

en cuanto al derecho del solicitante a reivindicar la prioridad de la solicitud más temprana (Regla 4.17(II)) para todas las designaciones.

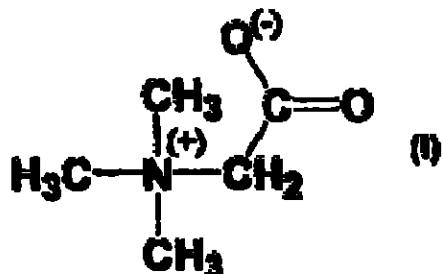
Publicado

— con el informe de búsqueda internacional

(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,

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 ACTIVO ANTITRANSPIRANTE DE ALUMINIO/ZIRCONIO/GLICINA ESTABILIZADO CON BETAINA



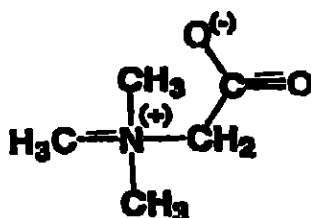
57) Resumen Una sal estabilizada de aluminio/zirconio/glicina que comprende una Betaína de fórmula I como aditivo en una cantidad suficiente para tener (a) una proporción total de (Betaína + glicina)/Zr en el rango de 0.1 – 3.0.1 (b) una proporción de Betaína a glicina de al menos 0.001.1 y (c) suficiente Betaína como para que al menos 0.1% de la proporción de Betaína + glicina sea contribuido por la Betaína

139 10 34
26

**COMPUESTOS ACTIVOS ANTITRANSPIRANTES DE
ALUMINIO/ZIRCONIO/GLICINA, ESTABILIZADOS CON BETAINA**

Resumen

Una sal estabilizada de aluminio/zirconio/glicina que comprende una Betaina de la Fórmula I como aditivo



Fórmula I

en una cantidad suficiente para tener (a) una proporción total (Betaina + glicina)/Zr en la escala de 0,1-3,0 1 (b) una proporción de Betaina a glicina de por lo menos 0,001 1 y (c) suficiente Betaina de modo que esta última contribuye con por lo menos 0,1% de la proporción de Betaina + glicina.

34 35

CAMPO DE LA INVENCION

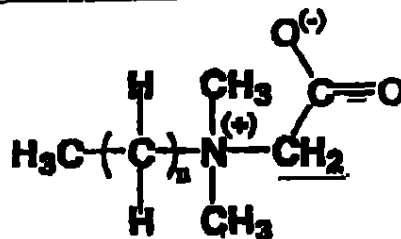
Esta invención se refiere a nuevas sales antitranspirantes estabilizadas y a un método para su formación. El uso de Betaina como un aditivo para las sales de aluminio/zirconio/glicina evita la desactivación a través de polimerización, lo cual podría tener un impacto negativo sobre la eficacia de dichas sales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se puede encontrar en el campo de los agentes de actividad superficial una variedad de usos de las betainas con cadenas largas. Sin embargo, la Betaina de esta invención no es un agente de actividad superficial y se ha averiguado que tiene propiedades importantes para el campo de las sales antitranspirantes que contienen aluminio y zirconio.

Se emplea el término "betaina" en una variedad de formas. En particular, en el campo de los agentes de actividad superficial se puede encontrar una variedad de usos de las betainas. Tales betainas pueden estar representadas por la siguiente Fórmula A en la cual

$n > 0$

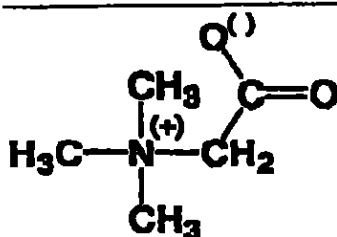


Fórmula A

Los grupos metilo pueden ser reemplazados con otros alquilos de cadena más larga y pueden ser de cadena recta o ramificada

La Betaina (definida más adelante) utilizada en esta invención es un producto natural encontrado en cierto número de plantas de la familia Chenopodiaceae, y también en pescados y legumbres seleccionados. Extraída más frecuentemente a partir de remolacha (*Beta Vulgaris*), se la describe como una molécula sumamente versátil con una amplia escala de aplicaciones: suplemento alimenticio, anti-irritante, humectante de la piel, agente suavizador de la piel, agente acondicionador de la piel, activador de la curación de heridas y componente en composiciones cosméticas para piel envejecida y piel ajada.

La invención comprende una sal antitranspirante estabilizada que es una sal de aluminio/zirconio/glicina en combinación con Betaina de la Fórmula I



Fórmula I

La Betaina en la nomenclatura IUPAC es la sal interna de hidróxido de 1-carboxi-N,N,N-trimetil metanaminio, con nombres alternativos que incluyen

gsk

betaina de carboximetil-trimetil-amonio o sal interna de hidróxido de (carboximetil) trimetil amonio o glicina betaina o glicol betaina o glicil betaina o trimetil glicina o trimetilglicol Para conveniencia en esta descripción, el material de la Fórmula I será referido como Betaina

La Betaina aparece en numerosas patentes, con una amplia serie de aplicaciones

La Publicación PCT WO 00/67726 describe procesos huésped-anfitrión y preparaciones para el suministro de compuestos con bio-efecto La invención se refiere a procesos para preparar una composición que tiene un compuesto anfitrión capaz de aceptar uno o más compuestos huésped con bio-efecto, y composiciones tópicas para usos cosméticos y farmacéuticos formados por tales procesos Estos procesos comprenden la mezcla, en cualquier orden, de (i) un agente no iónico de actividad superficial, (ii) un agente anfótero de actividad superficial, (iii) un solvente para el agente anfótero de actividad superficial, (iv) un compuesto aromático, (v) un catión de aluminio; (vi) un ácido Lewis que no es un ácido Bronsted-Lowry

La Patente Norteamericana No 5 877 143 describe una composición que contiene una fase cristalina líquida lamelar que comprende betainas y óxidos de amina Esta

es una composición fluida bombeable de óxido de amina, betaina y/o sultaina que se prepara con una concentración activa de más o menos 36-45% de estos materiales, mediante la adición de sales de tierra alcalina o aluminio

La Patente Alemana DE 19725087 se refiere a preparaciones cosméticas y dermatológicas en forma de emulsión aceite en agua, para protección contra la luz, conteniendo micropigmentos inorgánicos hidrofóbicos y agentes hidrofílicos de actividad superficial Las preparaciones que contienen micropartículas suspendidas de pigmento inorgánico hidrofóbico en la fase aceite, como fotoprotectores, están estabilizadas contra la separación de fase, migración de partículas de pigmento hacia la fase acuosa, y aglomeración de partículas de pigmento mediante la incorporación de un agente hidrofílico de actividad superficial, tal como alquil glucosido, acil lactilato, betaina o coco anfoacetato, preferiblemente junto con un co-emulsionador y un sol-agua o sol-aceite, agente de filtración UV-B

La Publicación PCT WO 97/23594 describe composiciones limpiadoras de la piel con actividad antimicrobiana aumentada Los compuestos del título, útiles para la limpieza de la piel y deposición de un agente antimicrobiano sobre la misma, comprenden 0,1-30%

de un emulsionador anfótero, de ion positivo y negativo, no iónico, aniónico y/o catiónico, 0,00001-5% de un compuesto Ag depositado sobre un material base inerte en partículas como agente antimicrobiano, y agua Se utiliza cetil betaina

La Patente Sueca CH 687126 se refiere a composiciones cosméticas que contienen complejos de extractos vegetales y elementos de traza Se describe composiciones cosméticas que contienen extracto vegetal y elementos de traza, basadas en calcio y magnesio Se utiliza cocamidopropil betaina

La Patente Japonesa JP 52093633 describe soluciones de pulitura química para aluminio y sus aleaciones Se utiliza miristilbetaina

La Patente Británica GB 2354771 se refiere a combinaciones bactericidas en detergentes El detergente comprende un bactericida en combinación con un agente de actividad superficial aniónico, catiónico, no iónico o anfótero, el cual tiene un grupo alquilo C12-18 como la cadena más larga unida a la mitad hidrofílica

La Patente Japonesa JP 2001163752 describe cosméticos que contienen polvos de polímero brillante y anti-transpirantes Esta invención se refiere a composiciones de maquillaje cosmético de larga duración,

40

que comprenden polvos de polímero brillante tipo placa y anti-transpirantes

La Patente Europea EP 1005853 describe el uso de betainas como anti-transpirantes Los ácidos carboxílicos mono-, di- y trimetilamonio sustituidos $R^1R^2R^3N^+(CH_2)_nCOO-$ ($R^1-R^3 = H, Me$ $n = 1-10$) son activos como anti-transpirantes y son compatibles con la piel y con otros constituyentes de composiciones anti-transpirantes y desodorantes

La Patente Europea EP 1005852 describe el uso de betainas funcionalmente sustituidas como anti-transpirantes Los ácidos carboxílicos mono-, di- y trimetilamonio sustituidos $R^1R^2R^3N^+(CH_2)_nCHX(CH_2)_mCOO-$ y/o $X(CH_2)_nCH(N^+R^1R^2R^3)(CH_2)_mCOO-$ ($R^1-R^3 = H, Me, m, n = 1-8$) son activos como anti-transpirantes y son compatibles con la piel y con otros constituyentes convencionales de composiciones anti-transpirantes y desodorantes

La Patente Japonesa JP 11130652 describe cosméticos para el acondicionamiento y humectación de la piel, los cuales contienen minerales de arcilla y betainas de bajo peso molecular

La Patente Alemana DE 2610225 describe sales de aluminio de cloruro de betaina útiles como inhibidores de úlceras, para el tratamiento de la gastritis, para

41

fomentar la curación de heridas y como anti-transpirantes y desodorantes

La Publicación PCT WO 01/62222 describe composiciones cosméticas que contienen fosfolípidos y aminas cuaternarias La invención se refiere a una composición cosmética, especialmente para uso sobre piel envejecida y/o ajada, la composición comprende, además del agua, por lo menos una sustancia que forma estructuras lamelares con agua La composición comprende además (a) por lo menos un compuesto que contiene un grupo funcional $-\text{CH}_2-\text{N}^+- (\text{CH}_3)_3$, (b) y/o por lo menos un metabolito del compuesto

La Publicación PCT WO 01/47479, del mismo propietario del presente caso, describe composiciones humectantes cosméticas que contienen compuestos de amonio cuaternario Una composición útil para humectar a la piel que comprende (a) un humectante tal como $\text{Me}_3\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{CH}_2\text{OH}$ o $\text{CHOHCH}_2\text{CO}_2$) o sus mezclas, y cuando X no lleva una carga negativa, el compuesto es una sal) y un vehículo compatible con la piel

La Publicación PCT WO 01/39730 describe una composición cosmética que contiene turba y Betaina apropiadas para máscaras cosméticas destinadas al rostro, barbilla y/o cuero cabelludo

44 42

La Publicación PCT WO 97/46246 se refiere a preparaciones complejas que contienen Betaina Las preparaciones, especialmente para uso tópico, penetran profundamente en los tejidos donde estimulan los procesos celulares y biológicos

La Publicación PCT WO 91/18588 presenta un método para reducir las propiedades irritantes de una composición cosmética, mediante la adición de derivados de Betaina

La Patente Japonesa IP 03033266 describe telas modificados para controlar el cambio de pH en la piel durante la sudoración, tales como aquellos tratados con una mezcla que incluye dodecil betaina (I) 10

Así, se describe a la Betaina como un anti-transpirante, desodorante, anti-irritante, humectante de la piel, agente suavizador de la piel, agente acondicionador de la piel, activador de la curación de heridas, componente en composiciones cosméticas para piel envejecida y piel ajada, agente anti-inflamatorio y agente regenerador de los tejidos, en composiciones tópicas para el cuidado de la piel, agente del control de pH en telas durante la sudoración, componente en composiciones detergentes con acción bactericida, componente en complejo activador tipo I del colágeno en la piel, agente de actividad superficial en composiciones

43

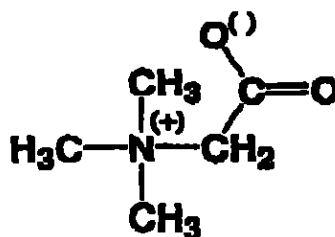
bronceadoras de la piel, agente de formación de complejo en fases cristalinas líquidas de aluminio, y agente formador de complejo para aluminio contenido en soluciones de pulitura química

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención comprende sales de aluminio/zirconio que contienen un agente formador de complejo y están estabilizadas adicionalmente con Betaina como un agente formador de complejo y agente amortiguador. La cantidad de Betaina que se utiliza debe ser suficiente para presentar una proporción total de Betaina + glicina a Zr en la escala de 0,1-3,0 l y preferiblemente en la escala de 0,7-1,5 l, con una proporción de Betaina a glicina de por lo menos 0,001 l

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La invención comprende una sal estabilizada de aluminio/zirconio/glicina que comprende una Betaina de la Fórmula I



Fórmula I

en una cantidad suficiente para tener (a) una proporción total (Betaina + glicina)/Zr en la escala de 0,1-3,0 l,

44

(b) una proporción de Betaina a glicina de por lo menos 0,001 1, y (c) suficiente Betaina de modo que por lo menos el 0,1% de la proporción de Betaina + glicina sea contribuida por la Betaina

Las sales mejoradas de esta invención pueden estar basadas en cualquier sal anti-transpirante de aluminio/zirconio/glicina utilizada como un anti-transpirante Tales sales deben incluir glicina y la presente invención utiliza Betaina como un elemento adicional La cantidad total de glicina y Betaina contenida en la sal debe ser tal que se mantenga la proporción descrita anteriormente, pero a condición de que por lo menos el 0,1% se dicha proporción sea suministrada por la Betaina Se debe observar que la presente invención utiliza Betaina como un agente formador de complejo para complementar la acción de la glicina, y se demuestra aquí que la adición de Betaina tiene un mejor efecto que el aumento adicional de la glicina El uso de Betaina en un ambiente libre de glicina está cubierto en un caso co-pendiente (Expediente de Apoderado No IR 7073, presentado el 30 de mayo de 2003)

Las sales apropiadas que pueden ser utilizadas en esta invención incluyen sales convencionales de aluminio/zirconio/glicina, así como sales de

44/45

aluminio/zirconio con un agente formador de complejo, tales como glicoles, se conocen en el arte en la forma de complejo de clorohidrex propileno glicol de aluminio y zirconio, complejo clorohidrex tripropileno glicol de aluminio y zirconio, complejo de clorohidrex dipropileno glicol de aluminio y zirconio, y mezclas de cualquiera de los anteriores

Consultar cada uno de los siguientes textos
Solicitud de Patente Europea No 512 770 A1 y PCT caso WO 92/19221, cuyos contenidos se incorporan aquí íntegramente a modo de referencia, para descripciones de materiales activos anti-transpirantes. Los materiales apropiados incluyen (pero no están limitados a) hidroxí cloruros de zirconilo, oxícloruros de zirconilo, cloruros básicos de aluminio combinados con oxícloruros e hidroxícloruros de zirconilo, y complejos orgánicos de cada uno de los cloruros básicos de aluminio con oxícloruros e hidroxícloruros de zirconilo y mezclas de cualquiera de los anteriores. Estos incluyen a modo de ejemplo (no en sentido limitativo) hidroxícloruro de zirconilo, complejo glicina de aluminio-zirconio (por ejemplo, triclorohidrex glicina de aluminio y zirconio, pentaclorohidrex glicina de aluminio y zirconio, tetralcorohidrex glicina de aluminio y zirconio y octahidrex glicina de aluminio y zirconio),

triclorohidrex glicina de aluminio y zirconio, complejo de propileno glicol, complejo de triclorhidrex glicina dipropileno glicol de aluminio y zirconio, complejo de tetraclorhidrex glicina propileno glicol de aluminio y zirconio, complejo tetraclorohidrex glicina dipropileno glicol de aluminio y zirconio, y mezclas de cualquiera de los anteriores En general, los materiales anti-transpirantes metálicos mencionados anteriormente son sales metálicas activas anti-transpirantes

Los compuestos activos anti-transpirantes preferidos que se pueden incorporar en las composiciones preparadas de la presente invención incluyen a las sales estabilizadas de aluminio/zirconio, especialmente aquellas que tienen eficacia mejorada debido a una mejor distribución molecular, conocidas y estudiadas en el arte, por ejemplo en PCT No WO 92/19221, cuyo contenido se incorpora aquí íntegramente a modo de referencia Los compuestos activos particulares incluyen al complejo tetraclorhidrex glicina propileno glicol de aluminio y zirconio Westchlor A2Z 4105 (de Westwood Chemical Corporation, Middletown, NY), tetraclorohidrex glicina de aluminio y zirconio Westchlor ZR 35B, y tetraclorhidrex glicina de aluminio y zirconio Rezal 36 GP y AZP 908 de Reheis, Berkeley Heights, NJ, así como triclorhidrex glicina de aluminio y zirconio Rezal AZZ 902 de Reheis

47

Del mismo modo, se puede utilizar los compuestos activos Summit Z522, Z551 y Z576 (de Summit Research Labs, Huguenot, NY) En general, la proporción molar metal cloruro está en la escala de 2,1-0,9 1 para tales sales

Los compuestos activos de especial interés debido a que forman soluciones con índice refractivo bajo incluyen Westchlor Zr 35BX3 (30-35% de compuestos activos en agua) de Westwood Chemical Company, Rezal 36G (46% en agua) de Reheis Inc, Summit AZG-368 (28-32% en agua) de Summit Research Labs, y Reach 301 (39% en agua) de Reheis Inc En general, la proporción molar metal cloruro es aproximadamente 1,4 1 para tales sales

En un tipo particular de sales de interés, se utiliza la sal tetra de aluminio y zirconio con glicina, en la cual la sal tetraclorohidrex de aluminio y zirconio tiene una proporción de metal a cloruro en la escala de 0,9-1,2 1 (especialmente en la escala de 0,9-1,1 1) y, más particularmente, en la escala de 0,9-1,0 1)), y proporción molar glicina zirconio mayor de 1,3 1, particularmente mayor de 1,4 1

Los compuestos activos anti-transpirantes pueden ser incorporados en las composiciones preparadas de acuerdo con la presente invención en cantidades en la escala de 5-25% (sobre una base sólidos anhidros),

48

preferiblemente 7-20% en peso, del peso total de la composición. La cantidad utilizada dependerá de la preparación de la composición. A cantidades en el extremo superior de la escala (especialmente en una escala de 9-20% o 9-25%, se puede esperar un buen efecto anti-transpirante. Como se indicó anteriormente, el compuesto activo y Betaina son incluidos preferiblemente en las composiciones de la invención mediante premezcla del compuesto activo y Betaina con agua y posiblemente una pequeña cantidad de propileno glicol.

La ventaja principal de las sales estabilizadas de la presente invención consiste en que tienen estabilidad mejorada en comparación a las sales que contienen solamente glicina o glicoles y no tienen ningún agente estabilizador.

La polimerización de los compuestos activos anti-transpirantes en soluciones acuosas y el correspondiente proceso de gelación, fueron seguidos mediante la vigilancia del perfil de peso molecular de los polioxohaluros con respecto al tiempo, mediante cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). La cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) o cromatografía por permeación de gel (GPC) son métodos frecuentemente utilizados para obtener información sobre la distribución de polímero en soluciones de sal anti-

49

transpirante Con columna cromatográficas apropiadas, se puede detectar por lo menos cinco grupos bien definidos de especies poliméricas en un complejo de zirconio/aluminio/glicina (ZAG), que aparecen en un cromatograma como crestas 1, 2 3, 4 y una cresta conocida como "5,6" La cresta 1 es la especie Zr más grande (mayor de 60 Angstroms) Las crestas 2 y 3 son especies de aluminio más grandes La cresta 4 es una especie de aluminio más pequeña (oligómeros de aluminio) y ha sido correlacionada con eficacia aumentada para ambas sales ACH y ZAG La cresta 5,6 es la más pequeña en la especie de aluminio El tiempo relativo de retención ("Kd") para cada una de estas crestas varía dependiendo de las condiciones experimentales Esta técnica también es aplicable a las sales de esta invención que contienen también Betaina Se obtuvo los datos para las Tablas utilizando el método SEC descrito en una patente expedida propiedad de la misma compañía de este caso, Patente Norteamericana 6 066 314, incorporada a modo de referencia como el método de prueba descrito en la misma

El diseño de sales AP modernas tiene como objetivo compuestos activos con altos niveles de especies Al y Zr de bajo peso molecular, lo cual se refleja en un trazo SEC que tiene Crestas 4 y 5 intensas y Cresta 1 baja

2/30

Durante todo el presente ^{1er} estudio, se estima a los niveles de las especies que corresponden a estas tres crestas tomando como base las siguientes proporciones

$$f_{Pi} = \frac{P_i}{\sum P_j} \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, \quad j = 2, 3, 4, 5$$

en la cual f_{Pi} es la fracción de la cresta i y P_i o P_j son la intensidad de las crestas P_i o P_j respectivamente. Correlacionaremos la magnitud del Zr de alto peso molecular con la fracción de la Cresta 1, o sea, f_{P1} , correlacionaremos la magnitud de las especies de Al de bajo peso molecular con la fracción de las Crestas 4 y 5, o sea, f_{P4} y f_{P5} . Resumiendo, tal anti-transpirante ideal podría tener un f_{P1} muy bajo, un f_{P4} alto y un f_{P5} alto, y podría ser mínimo su correspondiente régimen de cambio.

Utilizando la técnica descrita anteriormente, se siguió a la polimerización de los varios compuestos activos anti-transpirantes en soluciones acuosas y el correspondiente proceso de gelación con el transcurso del tiempo, mediante la vigilancia del peso molecular mediante cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) en presencia de Betaina. Se determinó que (1) la adición de 1-15% de Betaina a soluciones al 30% de Rehels AZP 908, AZZ 902 o Summit Z551, conduce a la estabilización de

351

estos compuestos activos, (2) el efecto estabilizador aumenta con la concentración de Betaina, siendo una cantidad ideal de Betaina de más o menos 8% en peso, (3) el efecto estabilizador mejora a temperaturas más altas o sea 40°C (104°F), (4) el efecto estabilizador de Betaina es ligeramente superior al de la glicina, (5) el proceso de gelación es retardado o interrumpido durante hasta 1 año

Se puede utilizar a las sales mejoradas de esta invención para preparar anti-transpirantes que tienen eficacia mejorada. Tales anti-transpirantes incluyen sólidos tales como barras y cremas (las cremas están incluidas algunas veces en el término "sólido blando"), gelas, líquidos (tales como aquellos apropiados para productos aplicables con bolita) y aerosoles. Las formas de estos productos pueden ser suspensiones o emulsiones.

Ejemplos de preparaciones adecuadas incluyen las siguientes

Barras - Los productos en forma de barras pueden ser fabricados con agentes convencionales de gelación, tales como alcohol estearílico y dibencilideno sorbitol. Una preparación de muestra es la siguiente

4-55% (particularmente 45%) de ciclometicona (especialmente D5 ciclometicona)

20-30% (particularmente 21%) de alcohol estearílico

7d 52

7-15% (particularmente 10%) de talco

15-22% (particularmente 22%) de compuesto activo anti-transpirante en forma de polvo

1-3% (particularmente 2%) de fragancia

Aplicadores de bolita -

45-65% (particularmente 55%) de ciclometicona (especialmente D5 ciclometicona)

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

10-25% (particularmente 20%) de compuesto activo anti-transpirante en forma de solución (24-25% de compuestos activos sobre una base anhidra en agua)

5-30% (particularmente 20%) de agua

1-3% (particularmente 2%) de fragancia

Sólidos blandos - Se puede preparar los sólidos blancos con las fórmulas descritas en la solicitud de patente copendiente (Serial Norteamericana No 9/273 152 y PCT Publicación WO 99/51192) Una preparación de muestra es como sigue

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

5-15% (particularmente 6%) de polietileno (por ejemplo, esferas que tienen una densidad en la escala de 0,91-0,98 g/cm³ y un tamaño promedio de partícula de 5-40 micras)

53

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

0,1-25% (particularmente 22%) de compuesto activo anti-
transpirante en forma de polvo

1-15% (particularmente 5%) de dimeticona (particularmente
con una viscosidad de 100 centistokes)

1-3% (particularmente 2%) de fragancia

Gelas - Se puede preparar las gelas con una variedad de
fórmulas tales como

5-50% (particularmente 29%) de ciclometicona
(particularmente D5)

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

0-10% (particularmente 5%) de poliisobuteno 250
hidrogenado

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

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

0,1-25% (particularmente 20% de compuesto activo anti-
transpirante en forma de polvo o 10 25% (particularmente
20%) de compuesto activo en solución (25-45% de
compuestos activos sobre una base anhidra)

5-50% (particularmente 30%) de agua

1-3% (particularmente 2%) de fragancia

54
JP

Se debe observar en la explicación de la invención, cuando se indica agua, se pretende contar la contribución del agua presente en la solución anti-transpirante como parte del contenido total de agua. Así, el agua se enumera algunas veces como parte de la solución de compuestos activos o algunas veces se indica separadamente.

En una forma preferida, los índices refractivos de las fases externa e interna se igualan dentro de 0,005 para obtener un producto transparente.

Las preparaciones particulares de interés incluyen

Preparación A

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

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

1-10% de éter mirístico PPG-3

10-25% de compuesto activo anti-transpirante de la invención

10-25% de agua

0,5-1,5% de fragancia

Preparación B

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

75 55

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

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

4-12% de éter miristílico PPG-3

15-30% de compuesto activo anti-transpirante de la invención

15-35% de agua

0,5-1,5% de fragancia

Preparación C

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

1-10% de poliisobuteno hidrogenado (por ejemplo, Fancol™ Poliiso 250)

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

3-8% de éter miristílico PPG-3

15-20% de compuesto activo anti-transpirante de la invención

20-30% de agua

1,0-3,0% de fragancia

Preparación D

56

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

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

3-8% de éter miristílico PPG-3

15-30% de compuesto activo anti-transpirante de la invención

15-30% de agua

0,5-1,5% de fragancia

1-10% de dietilhexil naftalato

Preparación E

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

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

7-10% de compuesto activo anti-transpirante de la invención

25-35% de agua

1-10% de metilpropileno diol (MPdiol)

0,5-1,5% de fragancia

Preparación F

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

77 57

6-10% de poliisobuteno hidrogenado (por ejemplo, Fancol™
Poliiso 250)

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

6-10% de éter miristílico PPG-3

40-50% de compuesto activo anti-transpirante de la
invención, como 43% de compuesto activo en agua

No hay agua adicional

0,5-1,5% de fragancia

Preparación G

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

4-7% de poliisobuteno hidrogenado (por ejemplo, Fancol™
Poliiso 250)

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

4-7% de éter miristílico PPG-3

40-50% de compuesto activo anti-transpirante de la
invención, como 43% de compuesto activo en agua

No hay agua adicional

0,5-1,0% de fragancia

Preparación H

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

1-7% de poliisobuteno hidrogenado (por ejemplo, Fancol™ Poliiso 250)

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

45-55% de compuesto activo anti-transpirante como 43% de compuesto activo en agua

No hay agua adicional

0,5-1,0% de fragancia

Preparación I

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

0,1-1% de Oleath-20

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

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

15-25% de compuesto activo anti-transpirante

15-30% de agua adicional

0,5-1,5% de fragancia

Ejemplos de tales productos con la sal preparada de acuerdo con esta invención incluyen

6/59

(a) Una barra anti-transpirante y/o desodorante que comprende

40-55% de ciclometicona, 20-30% de alcohol estearílico, 7-15% de talco 15-22% de una sal de acuerdo con la Reivindicación 1, agregado en forma de polvo, y 1-3% de fragancia

(b) Un aplicador de bolita de anti-transpirante y/o desodorante que comprende

45-65% de ciclometicona 0,1-10% de ciclometicona/dimeticona copoliol, 10-25% de una sal de acuerdo con la Reivindicación 1, en una solución como 25-45% de compuestos activos sobre una base anhidra en agua 5-30% de agua y 1-3% de fragancia

(c) Un anti-transpirante y/o desodorante sólido blando que comprende 40-70% de elastómero en ciclometicona 5-15% de esferas de polietileno que tienen una densidad en la escala de 0,91-0,98 g/cm³ y un tamaño promedio de partícula en la escala de 5-40 micras, 10-20% de C12-15 alquil benzoato 0,1-25% de una sal de acuerdo con la Reivindicación 1, agregada en forma de polvo, 1-15% de dimeticona y 1-3% de fragancia

(d) Un gel anti-transpirante y/o desodorante que comprende

5-50% de ciclometicona 0,1-10% de ciclometicona/dimeticona copoliol 0-10% de poliisobuteno

62/60

hidrogenado 250, 0-10% de C12-15 alquil benzoato 0-10% de dimeticona 0,1-25% de una sal de acuerdo con la Reivindicación 1, agregada en forma de polvo o como 10-25% de compuesto activo en solución (25-45% de compuestos activos sobre una base anhidra), 5-50%, y 1-3% de fragancia

La composición cosmética de acuerdo con la presente invención puede ser envasada en recipientes convencionales, utilizando técnicas también convencionales. Cuando se produce un gel, crema o composición cosmética sólida blanda, se puede introducir al producto en un empaque dispensador (por ejemplo, empaques convencionales con deslizadores en los aplicadores), envases en los cuales se aplica el gel o crema con la mano, y los nuevos envases estilizados que tienen una superficie superior con poros) tal como se realiza convencionalmente en el arte. Luego, el producto puede ser dispensado desde el empaque como se realiza convencionalmente en el arte, para depositar al material activo, por ejemplo, sobre la piel. Para barras, rocíos, aerosoles y aplicadores de bolita, las composiciones pueden ser colocadas en un tipo convencional de envase (con la inclusión de impulsores en los aerosoles). Esto ofrece una buena deposición del material activo sobre la piel.

Ejemplo

Las composiciones de la presente invención pueden ser preparadas como productos claros, translúcidos u opacos, aunque se prefiere productos claros. Una característica deseada de la presente invención es que se puede proporcionar una composición cosmética clara o transparente (por ejemplo, una composición desodorante o anti-transpirante clara o transparente). El término claro o transparente de acuerdo con la presente invención está destinado a connotar su definición usual en el diccionario, así, una composición anti-transpirante clara en forma de líquido o gel de la presente invención permite apreciar fácilmente los objetos que se encuentran detrás de ella. Por el contrario, una composición translúcida, aunque permite el paso de la luz, da lugar a que la misma se disperse de modo que será imposible ver los objetos claramente detrás de la composición translúcida. Una composición opaca no permite el paso de la luz a través de ella. Dentro del contexto de la presente invención, se considera que un gel o barra es transparente o claro si la máxima transmisión de luz de cualquier longitud de onda en la escala de 400-800 nm, a través de una muestra de 1 cm de espesor, es por lo menos 35%, preferiblemente por lo menos 50%. Se considera que el gel o líquido es translúcido si la máxima transmisión de tal luz a través de la muestra está entre 2% y menos

de 35% Se considera opaco a un gel o liquido si la máxima transmisión de luz es menos de 2% Se puede medir la transmisión colocando una muestra del espesor mencionado anteriormente, en un haz de luz de un espectrómetro cuya escala de trabajo incluye al espectro visible, tal como un Espectrofotómetro Bausch & Lomb Spectronic 88 En cuanto a esta definición de claridad, consultar a la Publicación de Solicitud de Patente Europea No 291 334 A2 Asi, de acuerdo con la presente invención, existen diferencias entre composiciones transparentes (claras), translúcidas y opacas

EJEMPLOS

Se ofrece los siguientes ejemplos como ilustrativos de la invención y no se consideran como limitaciones de la misma En los Ejemplos y cualquier otro sitio de la descripción de la invención, los símbolos y terminología químicos tienen sus significados usuales y acostumbrados En los ejemplos como en cualquier otra parte de esta solicitud, los valores para n, m, etc en las fórmulas, pesos moleculares y grado de etoxilación y propoxilación son promedios Las temperaturas se indican en grados C a menos que se indique de otro modo Si se utiliza alcohol, es de 95% a menos que se indique de otro modo A menos que se indique de otro modo, "agua" o "agua D I " significa agua desionizada Como es cierto en toda la

63

solicitud, las cantidades de los componentes se expresan en porcentajes en peso basado en la norma descrita, si no se describe otra norma, entonces, se debe deducir el peso total de la composición. Varios nombres de los componentes químicos incluyen aquellos enumerados en CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary (Cosmetics, Toiletry and Fragrance Association, Inc , 7ma Edición, 1997)

EJEMPLOS

Ejemplos de compuestos activos anti-transpirantes utilizados en nuestros experimentos son Rheis Reach AZP-908, AZZ-902 y Summit Z-522, con las especificaciones descritas en las Tablas. Summit Z-522 fue el único compuesto activo recibido como una solución al 29% y envejecido durante el transporte y almacenamiento durante aproximadamente 4 semanas, antes de ser utilizado en los experimentos. Todas las demás soluciones activas fueron producidas en el momento en nuestro laboratorio a partir de su correspondiente forma de polvo, mediante disolución en agua. Típicamente, se preparó la solución activa probada disolviendo al polvo activo anti-transpirante en agua desionizada ("DI") a temperatura ambiente, con agitación para formar una solución al 29-30%. Esto fue seguido por la adición de Betaina o glicina en polvo a la concentración deseada y agitación a temperatura ambiente.

fob

hasta quedar transparente Posteriormente, la solución fue almacenada como muestras selladas múltiples de 10 ml, en frascos desechables de centelleo El análisis SEC utilizó 2 ml de tal solución, la cual fue diluida con 4 ml de agua DI inmediatamente antes del análisis Las soluciones fueron observadas a temperatura ambiente y a 40°C (104°F) durante un periodo de 12 meses o hasta que ya no fue posible obtener muestras debido a la formación de un gel duro Las muestras fueron diluidas hasta una solución al 10% mediante la adición de agua destilada y agitación y, luego, se inyectó 2 microlitros de la solución al instrumento SEC para análisis Se debe observar que la forma de color DYB es una norma bien aceptada en la industria de productos para cuidado personal

65

TABLA A

Especificaciones y Datos de Análisis para Reheis Reach

AZP 908

Parámetro	Especificación	Análisis
Color DYB	4,0 max	2,1
Aluminio	14,56-15,5%	14,9%
Zirconio	13,0-15,5%	14,1%
Cloruro	17,0-18,5%	17,6%
Glicina	10,5-13,5%	11,7%
Metales/Cloruro	0,9-1,5	1,4
Aluminio/Zirconio	3,4-3,8	3,6
pH de la solución al 15%	3,7-4,1	3,8
Partículas a través de tamaño de malla 400	100% mínimo	100%
Partículas <10 micras	95% mínimo	96
Descripción	Polvo de blanco a blancuzco	Pasa
% aluminio anhidro	69,6-85,0%	76,7%
Tetraclorohidrex de zirconio	90 0-110,0% de la cantidad de la etiqueta	Pasa

66

TABLA B
Especificaciones y Datos de Análisis para Reheis Reach
AZZ 902

Parámetro	Especificación	Análisis
Aluminio	13,5-15,2%	14,7%
Zirconio	13,5-16,0%	15,0%
Cloruro	14,0-17,5%	15,8%
Glicina	13,5-16,5%	14,1%
Metales/Cloruro	NA	1,59
Aluminio/Zirconio		3,31
pH de la solución al 25%	3,6-4,4	3,8
Partículas a través de tamaño de malla 400	100% mínimo	100%
Partículas <10 micras	95% mínimo	95
Descripción	Polvo de blanco a blancuzco	Pasa

64

TABLA C

Datos de Análisis Para Summit 2-522

Parámetro	Z-522
Aluminio	5,3%
Zirconio	5,0%
Cloruro	8,6%
Glicina	5,3%
Metales/Cloruro	1,04
Aluminio/Zirconio	3,64
Glicina/Zirconio	1,28
pH de la solución al 15%	3,4-4,2
% anhidro	28%
Descripción	29% solución turbia acuosa

Ejemplo 1 AZP 908 con Betaina

La Tabla D presenta los resultados de la polimerización de AZP 908 a diferentes concentraciones de Betaina, envejecidas a temperatura ambiente. Se observó poca alteración de las especies Al durante envejecimiento, $f_{p1} \approx 0,1$ y $f_{p2} \approx 0,2$ sin tomar en cuenta la concentración de Betaina. Sin embargo, hay un buen efecto sobre el régimen de desactivación de las especies Zr, con un retardo en el proceso de polimerización. El efecto es direccional con un aumento en el retardo cuando se aumenta la concentración de Betaina desde 1% hasta 5%.

72 68

En general, la Betaina retarda el proceso de polimerización de Zr y este efecto es mejor cuando se aumenta la proporción Zr/Betaina. Se debe observar que las soluciones con Betaina son líquidos todavía claros y de baja viscosidad aún después de 1 año (360 días), mientras que la solución AZP 908 sin Betaina es típicamente un gel después de 9 meses.

TABLA D

Resultados de SEC para la solución AZP-908 al 30% con varias concentraciones de Betaina mientras envejece a temperatura ambiente

Tiempo (días)	1% Betaina			3% Betaina			5% Betaina		
	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5
1	0 167	0 118	0 185	0 133	0 114	0 189	0 109	0 104	0 188
2	0 145	0 114	0 188	0 140	0 109	0 185	0 096	0 103	0 192
4	0 175	0 199	0 198	0 143	0 110	0 190	0 111	0 102	0 188
7	0 197	0 119	0 195	0 168	0 113	0 188	0 151	0 105	0 194
11	0 236	0 118	0 196	0 184	0 110	0 191	0 152	0 103	0 190
14	0 239	0 124	0 193	0 193	0 113	0 187	0 155	0 103	0 192
25	0 269	0 117	0 196	0 222	0 114	0 189	0 200	0 108	0 190
41	0 293	0 117	0 198	0 256	0 110	0 205	0 204	0 106	0 194
63	0 292	0 120	0 198	0 242	0 111	0 194	0 230	0 106	0 196
92	0 303	0 108	0,202	0 264	0 105	0 199	0 246	0 093	0 197
148	0 286	0 092	0 201	0 264	0 090	0 206	0 258	0 078	0 204
218	0 284	0 081	0 208	0 274	0 076	0 205	0 261	0 070	0 214
360	*liq	liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq

*liq - muestra observada como un líquido de flujo libre (observación visual, no se corrieron datos de SEC)

7H 69

Para soluciones de AZP 908, los experimentos a temperatura más alta⁴ demuestran que la Betaina puede inducir una reducción mayor de la cantidad de nuevas especies de Zr de alto peso molecular (Tabla E), mientras que los resultados de las condiciones a temperatura ambiente indican solamente retardo menor de la polimerización. La adición de Betaina al 1% tiene un efecto menor sobre la polimerización de zirconio, mientras que la adición de 5% y 8% de Betaina ofrece buena estabilidad con $f_{21} \approx 0,25$ a 7 y 20 semanas respectivamente. La muestra con 1% de Betaina presenta gelación a 327 días, mientras que las muestras con 5% y 8% de Betaina son soluciones líquidas de flujo libre aún a los 720 días.

70

TABLA E

Resultados de SEC para la solución AZP-908 al 30% con
varias concentraciones de Betaina mientras envejece a
40°C

Tiempo (dias)	1% Betaina			5% Betaina			8% Betaina		
	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5
21	0 367	0 103	0 216	0 221	0 104	0 219			
22							0 160	0 096	0 213
42	0 389	0 074	0 221	0 243	0 095	0 222	0 155	0 084	0 215
64							0 167	0 101	0 228
72	0 365	0 047	0 228	0 255	0 068	0 225			
78							0 208	0 086	0 218
105	0 408	0 293	0 244	0 262	0 241	0 224			
108							0 224	0 061	0 220
136	*liq	*liq	*liq				0 244	0 050	0 217
327	*gel	**gel	**gel						
720				*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq

*liq - muestra observada como un líquido de flujo libre
(observación visual, no se corrieron datos de SEC)

** gel - muestra observada como una masa gelada que no
fluye (observación visual)

Ejemplo 2 AZZ 902 con Betaina

Se presenta en la Tabla F la polimerización de AZZ
902 en solución a temperatura ambiente en presencia de
Betaina El efecto de estabilización es mejor que en el
caso de AZP 908, ya que no solamente se retarda la
polimerización sino que se reducen significativamente los
valores de equilibrio La adición de 3% de Betaina da

71

como resultado la estabilización de las especies Zr a $f_{P1} \approx 0,22$, mientras que la adición de 8% o más de Betaina elimina completamente la polimerización de Zr, $f_{P1} \approx 0,15$. Por otra parte, las especies Al son menos influidas por estas cantidades de Betaina, dando como resultado valores de equilibrio de $f_{P4} \approx 0,16$ y $f_{P5} \approx 0,12$. Ya que se sabe que Zr es más reactivo que Al, se espera que a mayores concentraciones de Betaina, que exceden los valores de saturación de Zr, se espera un efecto mayor sobre las especies Al. No se observó gelación para estas muestras a 720 días.

72

TABLA F

Resultados de SEC para la solución AZZ-902 al 30% con
varias concentraciones de Betaina mientras envejece a
temperatura ambiente

Tiempo (días)	3% Betaina			8% Betaina			15% Betaina		
	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5
3							0,115	0,263	0,118
4	0,173	0,352	0,129						
7	0,178	0,244	0,125				0,106	0,239	0,111
8				0,150	0,230	0,109			
10							0,099	0,232	0,107
11	0,185	0,253	0,113	0,139	0,222	0,108			
14							0,115	0,218	0,118
18	0,211	0,237	0,113						
21							0,111	0,206	0,118
25	0,193	0,223	0,126	0,138	0,108				
28							0,087	0,206	0,099
32	0,222	0,216	0,107						
42							0,091	0,192	0,106
46	0,216	0,202	0,110	0,155	0,178	0,110			
56							0,0895	0,184	0,106
70				0,157	0,168	0,112			
74	0,216	0,184	0,121						
84							0,079	0,170	0,110
101							0,084	0,159	0,110
109	0,227	0,265	0,134						
132				0,153	0,139	0,118			
144	0,218	0,144	0,130				0,090	0,153	0,108
720	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq

*liq - muestra observada como un líquido de flujo libre
(observación visual, no se corrieron datos de SEC)

La Tabla G demuestra la polimerización de AZZ 902 a mayor temperatura (40°C) para diferentes concentraciones de Betaina. Se compara también los resultados con soluciones que contienen una cantidad adicional de 5% de glicina. Estos resultados demuestran que 5% de Betaina estabiliza a AZZ 902 mejor que 5% de glicina, confirmando la hipótesis de que Betaina es un mejor estabilizador que glicina. Además, la Tabla G ilustra que a una

73

temperatura alta (40°C), la adición de 1% de Betaina tiene poco efecto sobre la polimerización de zirconio, mientras que a 8% de Betaina, las especies Zr son completamente estabilizadas. Además, en forma similar a las observaciones obtenidas a temperatura ambiente, las especies Al son menos influidas por Betaina o glicina en las escalas de concentración empleadas. La muestra con 1% de Betaina permanece como un líquido durante por lo menos 630 días y presenta gelación a 721 días. Por otra parte, las muestras con 5% y 8% de Betaina son soluciones líquidas de flujo libre hasta 721 días.

74

TABLA G

Resultados de SEC para la solución AZZ-902 al 30% con
varias concentraciones de Betaina mientras envejece a
40°C

Tiempo (días)	3% Betaina			8% Betaina			15% Betaina		
	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5
21	0 410	0 164	0 138	0 203	0 151	0 130			
22							0 171	0 152	0 140
42	0 426	0 139	0 202	0 184	0 089	0 165	0 216	0 126	0 141
64							0 177	0 113	0 159
72	0 460	0 085	0 164	0 236	0 065	0 155			
78							0,219	0 096	0 158
105	0 460	0 073	0 160	0 261	0 061	0,156			
108							0 215	0 080	0 151
136							0 219	0 074	0 174
144	0 466	0 166	0 285	0 078	0 159				
530	*liq	*liq	*liq						
721	**gel	*gel	**gel	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq	*liq

*liq - muestra observada como un liquido de flujo libre
(observación visual, no se corrieron datos de SEC)

**gel - muestra observada como masa gelada que no fluye
(observación visual)

Para propósitos de comparación se utilizó AZZ 902
con tres aditivos diferentes, o sea, 3% de Betaina vs 3%
de glicina y 3% de hidrocioruro de betaina tal como se
describe en las Tablas H e I A tal concentración, el
hidrocioruro de Betaina indujo precipitación del

75

compuesto activo transpirante después de 1 semana y, por lo tanto, se terminó el experimento. Por otra parte, la Betaina fue superior a la glicina para la estabilización de AZZ 902, produciendo valores f_m más bajos. Además, ambas muestras conteniendo Betaina y glicina son líquidos de flujo libre después de 721 días a temperatura ambiente (Tabla H). Por otra parte, a 40°C, la muestra que contiene 5% de Betaina permanece como un líquido, mientras aquella que contiene 5% de glicina es un gel a 720 días (Tabla I).

78 76

TABLA H

Resultados de SEC para la solución AZZ-902 al 30% con
varios aditivos mientras envejece a temperatura ambiente

Tiempo (dias)	3% Betaina			3% Glicina			3% hidrocloruro de Betaina		
	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5
4	0 173	0 352	0 129	0 188	0 248	0 118	0 113	0 231	0 181
7	0 178	0 244	0 125	0 197	0 231	0 110	0 110	0 193	0 188
11	0 185	0 253	0 113	0 200	0 213	0 104	PP	PP	PP
18	0 211	0 237	0 113	0 229	0 201	0 115			
25	0 193	0 223	0 126	0 211	0 175	0 113			
32	0 222	0 216	0 107	0 237	0 161	0 126			
46	0 216	0 202	0 110	0 247	0 159	0 120			
74	0 216	0 184	0 121	0 247	0,135	0 128			
109	0 227	0 165	0 134	0 241	0 117	0 130			
144	0 218	0 124	0 130	0 266	0 091	0 146			
721	liq	*liq	*liq	*liq	*liq				

*liq - muestra observada como un líquido de flujo libre
(observación visual, no se corrieron datos de SEC)

***PP - hubo precipitado en la muestra

TABLA I

Resultados de SEC para la solución AZZ-902 al 30% con
varios aditivos mientras envejece a 40°C

Tiempo (días)	5% Betaina			5% Glicina			5% hidrocloreuro de Betaina		
	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5	Cresta 1	Cresta 4	Cresta 5
3							***pp	***pp	***pp
21	0 203	0 1510	0 130	0 248	0 102	0 159			
42	0 184	0 089	0 165	0 253	0 091	0 172			
72	0 236	0 065	0 155	0 273	0 068	0 177			
105	0 261	0 061	0 156	0 294	0 037	0 183			
144	0 285	0 078	0 159	0 308	0 030	0186			
360				*liq	*liq	*liq			
721	*liq	*liq	*liq	**gel	**gel	++gel			

*liq - muestra observada como un líquido de flujo libre
(observación visual, no se corrieron datos de SEC)

**gel - muestra observada como una masa gelada que no
fluye (observación visual)

***PP - hubo precipitado en la muestra

Ejemplo 3 Summit 2522 con Betaina

Tal como se ilustra con los datos de la Tabla J, el
uso de Betaina con el compuesto activo anti-transpirante
Summit 2522 no presentó un efecto estabilizador ya sea a
temperatura ambiente o a una temperatura más alta,
envejeciendo en solución En ambos casos, las soluciones
que contienen Betaina gelaron más rápidamente que las
soluciones con Betaina El compuesto activo anti-

transpirante Summit Z522 fue el único compuesto activo que fue recibido en una solución al 29% y con una edad de aproximadamente 4 semanas. En cuatro semanas, la polimerización del compuesto activo alcanzó altos pesos moleculares y la adición de Betaina puede haber activado la gelación mediante degradación de las especies poliméricas grandes.

TABLA J

Resultados para la solución de Summit Z522 al 29% con 8% de Betaina mientras envejece a temperatura ambiente o a 40°C

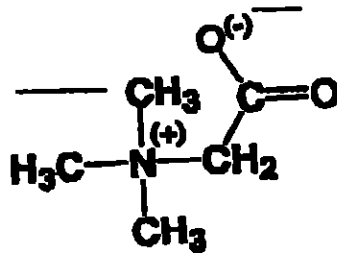
Tiempo (días)	0% de Betaina		8% de Betaina	
	Temp Amb	40°C	Temp Amb	40°C
7	*liq	*liq	*liq	*liq
36	*liq	*liq	*liq	**gel
57	*liq	*liq	**gel	
96	**gel	**gel		

*liq muestra observada como un líquido de flujo libre (observación visual, no se corrieron datos de SEC)

**gel - muestra observada como una masa gelada que no fluye (observación visual)

REIVINDICACIONES

- 1 / Una sal estabilizada de aluminio/zirconio/glicina que comprende una Betaína de la Fórmula I



Fórmula I

en una cantidad suficiente para tener (a) una proporción total (Betaína + glicina)/Zr en la escala de 0,1-3,0 l
(b) una proporción de Betaína a glicina de por lo menos 0,001 l, y (c) suficiente Betaína de modo que por lo menos el 0,1% de la proporción de Betaína + glicina sea proporcionado por Betaína

- 2 / Una sal estabilizada, de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la proporción total (Betaína + glicina)/Zr está en la escala de 0,7-1,5 l

- 3 / Una sal estabilizada, de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la sal glicina de aluminio-zirconio es un miembro del grupo que consiste de triclorhidrex glicina de aluminio y zirconio, pentaclorohidrex glicina de aluminio y zirconio, tetraclorhidrex glicina de aluminio y zirconio, octaclorohidrex glicina de aluminio y zirconio, complejo

80

triclorohidrex glicina-propileno glicol de aluminio y zirconio, complejo triclorhidrex glicina-dipropileno glicol de aluminio y zirconio, complejo tetraclorohidrex glicina-propileno glicol de aluminio y zirconio, complejo tetraclorohidrex glicina-dipropileno glicol de aluminio y zirconio y mezclas de cualquiera de los anteriores

4 / Un producto anti-transpirante preparado con una sal estabilizada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3

5 / Un producto desodorante preparado con una sal estabilizada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3

6 / Una barra anti-transpirante y/o desodorante que comprende

40-55% de ciclometicona, 20-30% de alcohol estearílico, 7-15% de talco, 15-22% de una sal de acuerdo con la reivindicación 1, agregada en forma de polvo, y 1-3% de fragancia

7 Un aplicador de bolita anti-transpirante y/o desodorante que comprende

45-65% de ciclometicona, 0,1-10% de ciclometicona/dimeticona copoliol, 10-25% de una sal de acuerdo con la reivindicación 1, en una solución como 25-45% de compuestos activos sobre una base anhidra en agua, 5-30% de agua y 1-3% de fragancia

8 / Un anti-transpirante y/o desodorante sólido blando que comprende

40-70% de elastómero en ciclometicona; 5-15% de esferas de polietileno que tienen una densidad en la escala de 0,91-0,98 g/cm³ y un tamaño promedio de partícula en la escala de 5-40 micras 10-20% de C12-15 alquil benzoato 0,1-25% de una sal de acuerdo con la reivindicación 1, agregada en forma de polvo 1-15% de dimeticona y 1-3% de fragancia

9 / Un gel anti-transpirante y/o desodorante que comprende

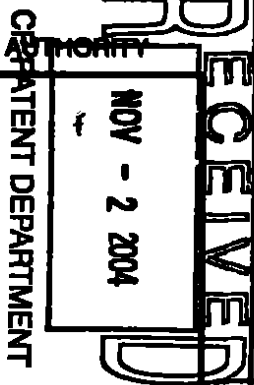
5-50% de ciclometicona, 0,1-10% de copoliol de ciclometicona/dimeticona 0-10% de poliisobuteno 250 hidrogenado 0-20% de C12-15 alquil benzoato, 0-10% de dimeticona, 0,1-25% de una sal de acuerdo con la reivindicación 1, agregada en forma de polvo o como 10-25% de compuesto activo en solución (25-45% de compuestos activos sobre una base anhidra) 5-50%, y 1-3% de fragancia

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

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

To:

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

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing
(day/month/year)

29/10/2004

Applicant's or agent's file reference

6777-00

10/607.099

FOR FURTHER ACTION

See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/US2004/020372

International filing date

(day/month/year)

24/06/2004

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 18 months from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, within 20 months from the priority date, perform the prescribed 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 18 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 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Eva Bleijs

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 6777-00	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below	
International application No. PCT/US2004/020372	International filing date (day/month/year) 24/06/2004	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 26/06/2003
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. _____

☐ 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 C07F7/00 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 C07F 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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 534 045 B2 (HALL-PUZIO PATRICIA ET AL) 18 March 2003 (2003-03-18) the whole document	1

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

Special categories of cited documents

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubt 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

20 October 2004

Date of mailing of the International search report

29/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/020372

85

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6534045	B2	04-07-2002	US	2002085985 A1	04-07-2002
			BR	0116387 A	03-02-2004
			CA	2432292 A1	27-06-2002
			EP	1343464 A2	17-09-2003
			WO	0249584 A2	27-06-2002
			AU	3107602 A	01-07-2002
			BR	0116383 A	25-02-2004
			CA	2432299 A1	27-06-2002
			EP	1377267 A2	07-01-2004
			WO	0249585 A2	27-06-2002
			US	2002081272 A1	27-06-2002
			US	2002081273 A1	27-06-2002
			AU	3264002 A	01-07-2002
			AU	3101002 A	01-07-2002
			BR	0116384 A	23-12-2003
			CA	2432295 A1	27-06-2002
			EP	1345584 A2	24-09-2003
			WO	0249592 A2	27-06-2002

85

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

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/US2004/020372

International filing date (day/month/year)
24.06.2004

Priority date (day/month/year)
26.06.2003

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C07F7/00 A81K7/38

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 P.B. 5816 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk Pays Bas
Tel +31 70 340 2040 Tx 31 851 epo nl
Fax +31 70 340 3018

Authorized Officer

Rinkel, L.

Telephone No. +31 70 340-2834



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No
PCT/US2004/020372

87

Box No. 1 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/US2004/020372

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	1-9
	No	Claims	
Inventive step (IS)	Yes	Claims	1-9
	No	Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes	Claims	1-9
	No	Claims	

2 Citations and explanations

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement

1 Reference is made to the following document
D1 US B-6 534 0451

2.1 The document D1 is regarded as being the closest prior art to the subject-matter of claim 1, and discloses (see column 8, lines 17-18) aluminum/zirconium/glycine salts

The subject-matter of claim 1 therefore differs from this known salt in that the salt also comprises betaine

The subject-matter of claim 1 is therefore new (Article 33(2) PCT). Claims 2-9 are dependent on claim 1 and as such also meet the requirements of the PCT with respect to novelty

2.2 The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT because the subject matter of claims 1-9 does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT

The effect of the betaine as demonstrated by the examples in the description can be seen as stabilizing an aqueous aluminum/zirconium/glycine solution. From that, it would follow that the objective technical problem could be seen as the provision of a stabilized aqueous aluminum/zirconium/glycine solution. This problem has been plausibly solved in a non-obvious way, as there appear to be no teachings that would allow a person skilled in the art to come up with the use of betaine for stabilizing aluminum/zirconium/glycine solutions.

However, present claim 1 is directed towards a stabilized aluminum/zirconium/glycine salt. The technical problem underlying this formulation would be to stabilize a aluminum/zirconium/glycine salt. The solution proposed to this problem is to have the salt comprise betaine. The present application, however, fails to demonstrate that this problem has been solved. The same reasoning applies, mutatis

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

International application No

PCT/US2004/020372

mutandis, to the subject-matter of the corresponding independent claims 2-9 which therefore are also considered not inventive. Consequently, no inventive step can be recognized for the present application.

47

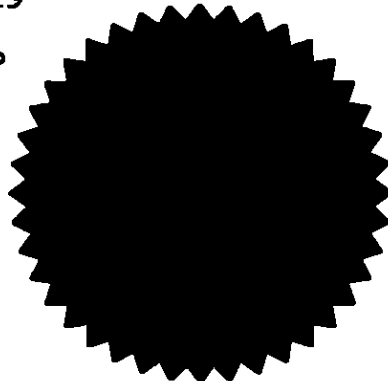
APOSTILLE

(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 28TH DAY OF DECEMBER 2005
- 7 BY John E McCormac CPA NEW JERSEY TREASURER
- 8 NO A247519
- 9 SEAL/STAMP
- 10 SIGNATURE



John E McCormac

STATE OF NEW JERSEY } ss.
County of Middlesex



I, ELAINE M. FLYNN, Clerk of the County of Middlesex, do hereby certify that

CAROL M. STANLEY

whose name is subscribed to the annexed certificate or proof of acknowledgment of the annexed instrument was at the time of taking the same a

NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY

acting in and for said county, duly commissioned and sworn, and qualified to act as such; that as such

NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY

he was duly authorized by the laws of the State of New Jersey to take and certify depositions; to administer oaths and affirmations; to take affidavits and certify the acknowledgment and proof of deeds and other written instruments for lands, tenements and 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 18th day of November 20 05

Elaine M. Flynn CLERK

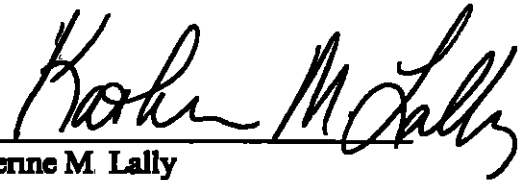
6777-00 *cat*

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 10/607,099 filed June 26 2003



Katherine M Lally
Patent Administrator
Colgate-Palmolive Company

Subscribed and sworn to
before me this 17 day
of November, 2005



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

Col/wb4

ASSIGNMENT

WHEREAS we, Marian Holerca and Heng Cai (below referred to as ASSIGNORS), residing, respectively, and, as set forth hereinafter have made an invention for which application for Letters Patent of the United States was filed in the United States Patent and Trademark Office on June 26, 2003 and assigned U.S. Serial No. 10/607,099, naming the ASSIGNORS as inventors and entitled

**"ALUMINUM/ZIRCONIUM/GLYCINE ANTIPERSPIRANT ACTIVES
STABILIZED WITH BETAINE" 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 protect 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 26, 2003.

(Assignment con't)

IN TESTIMONY WHEREOF I hereunto set my hand and seal this 8 day of September 2003

Marian Holerca

Address: 90 Rodney Avenue
Somerset, NJ 08873

State of New Jersey
County of Middlesex

On this 8 day of September 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 7 day of Aug 2003

Hong Cai

Address: 1659 Covington Road
Yardley, PA 19067

State of New Jersey
County of Middlesex

On this 7 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


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 Julio de 1961)

- 1 PAÍS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
- 2 ESTE DOCUMENTO PUBLICO 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 28 DE DICIEMBRE DE 2005
- 7 POR John E McCormac CPA TESORERO DE NEW JERSEY
- 8 NO A247519
- 9 SELLO/TIMBRE
- 10 FIRMA

John E McCormac (Firma)

Handwritten signature

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 numero de serie 10/607 099 presentada el 26 de junio de 2003

(Firma)

Katherine M Lally
Administrador de Patentes
Colgate Palmolive Company

Suscrito y jurado
Ante mi este 17
de noviembre de 2005

Carol M Stanley (Firma)
Carol M Stanley
Notario Publico 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 18 de noviembre de 2005

CfH

CESIÓN

CONSIDERANDO QUE nosotros Marian Holerca y Heng Cai (referidos 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 26 de junio de 2003 y se le asignó el número de serie de Estados Unidos 10/607 099 nombrando a los CEDENTES como inventores y titulada

"ACTIVOS ANTITRANSPIRANTES DE ALUMINIO/ZIRCONIO/GLICINA ESTABILIZADOS CON BETAINA" 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, y los CEDENTES por la presente autorizan y solicitan al Comisionado de Marcas y Patentes de los Estados Unidos y a todas las Oficinas de Patentes extranjeras a emitir todas las patentes o derechos comparables que puedan surgir de cualquier solicitud al CESIONARIO o sus sucesores, cesionarios o representantes legales.

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

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

[Handwritten signature]

EN TESTIMONIO DE LO CUAL he puesto mi firma y fijado mi sello este 8 de septiembre de 2003

(Firma)
Marian Holerca

Dirección 90 Rodney Avenue
Somerset NJ 08873

Estado de New Jersey
Condado de Middlesex

Este 8 de septiembre de 2003, ante mi un notario publico 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 7 de agosto de 2003

(Firma)
Heng Cai

Dirección 1659 Covington Road
Yardley PA 19087

Estado de New Jersey
Condado de Middlesex

Este 7 de agosto de 2003 ante mi un notario publico 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

101

100



252373

Form 1

Norman Goodman
Clerk of the Supreme Court of the State of New York

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

Rosie S. Dizon

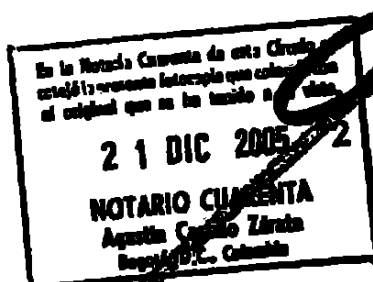
whose name is subscribed to the annexed affidavit, deposition certificate of acknowledgment or proof was at the time of taking the same a NOTARY PUBLIC in and for the State of New York duly commissioned, sworn and qualified to act as such; that pursuant to law a commission or a certificate of his official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

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

OCT 30 2001

FEE PAID \$3.00

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



Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

- 1 Country **United States of America**
This public document
2 has been signed by **Norman Goodman**
3 acting in the capacity of **County Clerk**
4 bears the seal/stamp of the county of **New York**

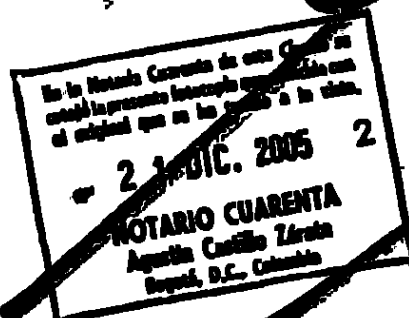
Certified

- 5 At New York New York 6 the 30th day of October 2001
7 by Special Deputy Secretary of State State of New York
8 No NYC-9786540B
9 Seal/Stamp 10 Signature



Aqil M. Qureshi

Aqil M. Qureshi
Special Deputy Secretary of State



Brigard & Castro

SANTA FE DE BOGOTA COLOMBIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros)

domicillado(s) en

Nosotros/as: RAMIRO CASTRO DUQUE y/o JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o 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 obtención de variedades vegetales así como sus prórrogas renovaciones anotaciones de traspaso cambios de nombre y/o domicilio elaborar tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez corporación funcionario público o autoridad en acciones judiciales administrativas y de policía tales como oposiciones al registro de marcas acciones de caducidad cancelación y nulidad acciones reivindicatorias acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias acciones de competencia desleal demandas penales acciones de indemnización de perjuicios reclamos y observaciones a solicitudes de patentes diseños industriales modelos de utilidad en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares

A este efecto lo(s) facultamos 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 desistirse 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 indolado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros intereses) con todas las demás facultades legales necesarias

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistir transigir comprometer y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombro(amos) a RAMIRO CASTRO DUQUE y/o JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o BEATRIZ JARAMILLO S domiciliado(s) en la Carrera 7 No. 18-58 Piso 9 mis (nuestros) apoderados en Colombia con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales

Otorgado y firmado en

hoy de

Firma

Nombre

I (We)

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

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

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 obtainment 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

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

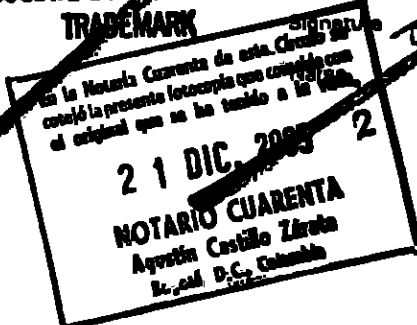
This power includes the faculty to ratify or confirm deny, settle and compromise on my (our) behalf and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions At the same time I (We) hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or JUAN PABLO CADENA SARMIENTO and/or BEATRIZ JARAMILLO S

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

Granted and signed in New York, N.Y.

this OCT 29 2001 day of 2001

VICE PRESIDENT
ASSOCIATE GENERAL COUNSEL
TRADEMARK



SCOTT E THOMPSON

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

103

Hay 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 periodo de
duración que aún no ha terminado que el declarante
está autorizado por dicha compañía para conferir este
poder que el sello estampado por él al pie de tal poder
en nombre y representación de la expresada compañía
es el sello oficial de ella y que el objeto 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

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

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

SCOTT E THOMPSON
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 he seal affixed hereunto
by the deponent in the name and on behalf of said
Corporation is the corporate seal thereof and that the
purpose for which this instrument is granted is
included within the corporate purpose of company

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

State of **Delaware**
under date of **May 13, 1997**

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

Notario Público (sello)

Rosie S. Dizon
Notary Public (sello)

**CERTIFICADO NOTARIAL
PERSONA NATURAL**

COUNTY

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

Hay de de compareció(eron)
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

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

SCOTT E THOMPSON
who is(are) known to me and who I attest executed
the foregoing document and he (they) declared he
(they) grant(s) the document for the uses and purposes
therein expressed

Notario Público (sello)

Rosie S. Dizon
Notary Public (sello)

LEGALIZACION POR APOSTILLA ES REQUERIDA

En la Notaría Cuarenta y Dos Ciudad se
cotejó la presente escritura que cotejó con
el original que se ha tenido a la vista.
21 DIC. 2005 2
NOTARIO CUARENTA
Agustín Castillo Zárate
Bogotá, D.C., Colombia

LEGALIZATION BY Notary Public State of New York
No 31-494117
Qualified in New York County
Commission Expires Aug 15 2002

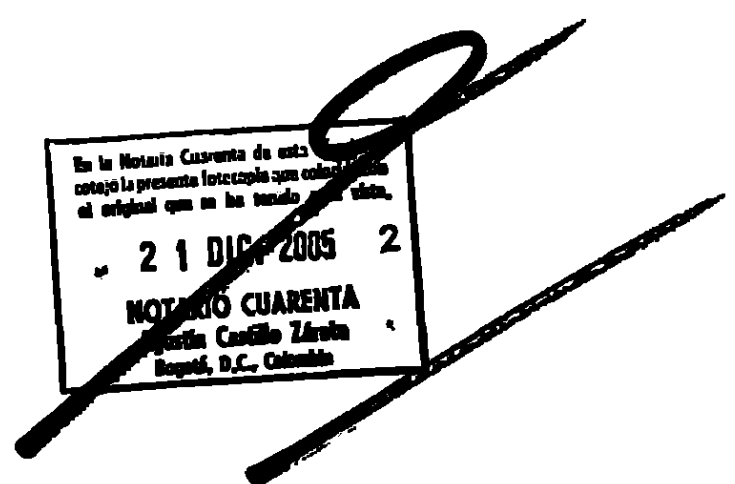
APOSTILLE

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

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

CERTIFICADO

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



106 105

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

Certificado Notarial

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

252373

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

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

Rosie S Dizon

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

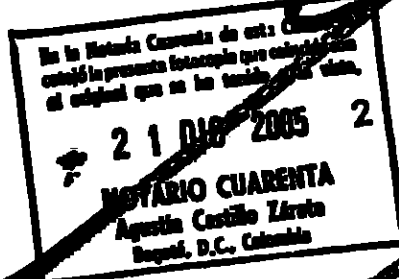
COMO TESTIGO DE LO MISMO he fijado al presente mi firma t mi sello
oficial este

30 de Octubre de 2001

TARIFA PAGADA \$3 00

(Firma)

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





ORGANIZACION ELECTORAL
REGISTRADURÍA NACIONAL DEL ESTADO CIVIL

GAVIRI

106

REGISTRO CIVIL DE DEFUNCIÓN

Indicativo
Serial 5562241

Datos de la oficina de registro											
Clase de oficina:	Registraduría	Notaría	☒	Consulado		Corregimiento		Insp. de Policía		Código	9795
País: <u>Colombia</u> Departamento: <u>Cundinamarca</u> Municipio: <u>Bogotá D.C.</u> Corregimiento o Inspección de Policía: <u>NOTARIA 32.</u>											

Datos del inscrito	
Apellidos y nombres completos CASTRO DUQUE RAMIRO	
Documento de identificación (Clase y número)	Sexo (en Letras)
C.C. No. 170322 DE BOGOTÁ	MASCULINO

Datos de la defunción			
Lugar de la Defunción: País: <u>Colombia</u> Departamento: <u>Cundinamarca</u> Municipio: <u>Bogotá D.C.</u>			
Fecha de la defunción		Hora	Número de certificado de defunción
Año: 2004 Mes: 10 Día: 30	04:10 PM	A- 2094375.	
Presunción de muerte			
Lugar de que profiere la sentencia		Fecha de la sentencia	
-----		Año: ----- Mes: ----- Día: -----	
Documento presentado		Nombre y cargo del funcionario	
Autorización Judicial ☐	Certificado Médico ☒	ANDRÉS DÍAZ CAMPOS.- R.M. No. 79982662	

Datos del denunciante	
Apellidos y nombres completos EDGAR DAVID REGINO II.	
Documento de identificación (Clase y número)	Firma
C.C. No. 15.030.154 DE LORICA/ CORDOBA	

Primer testigo	
Apellidos y nombres completos	

Documento de identificación (Clase y número)	Firma
-----	-----

Segundo testigo	
Apellidos y nombres completos	

Documento de identificación (Clase y número)	Firma
-----	-----

Fecha de inscripción		Notario y firma del Registrador que autoriza	
Año: 2004 Mes: 11 Día: 02	BLANCA DELGADO RESTrepo		

PADRES: ALFONSO 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 556224
que expido en la ciudad de Bogotá D.C. hoy 05 NOV 2004

SECRETARIO DELEGADO

NOTARIA 32 DEL
CIRCULO DE BOGOTA D.C.
SECRETAR DEL PODER JUDICIAL
BOGOTA D.C. 13343 888

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL
TRAMITE

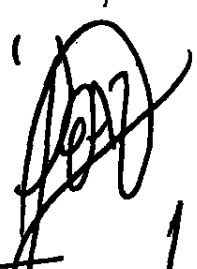
	USUARIO	RADIADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
Indicación de que se solicita la concesión de una patente	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
Descripción de la invención.	()	()
Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
Comprobante 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

12  106

109
108

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 0

2020
Bogotá D C

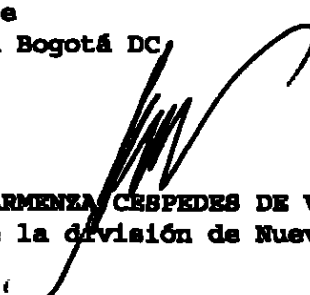
Doctor(a)
CADENA SARMIENTO JUAN PABLO
Apoderado(a) y/o Representante de
COLGATE PALMOLIVE COMPANY

REFERENCIA	Radicación No	06 2295
	Solicitud internacional	US2004/020372
	Fecha inicio fase nacional	26/01/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No	147
	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

06 MAR 2006


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

jramos