



No. 13-110468- -00000-0000

Fecha: 2013-05-02 15:09:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: COMPOSICIONES ACTIVAS ANTI-
TRANSPIRANTES Y SU MANUFACTURA

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL A61Q 15/00

71. SOLICITANTE: COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

DOMICILIO: New York, Estados Unidos de América

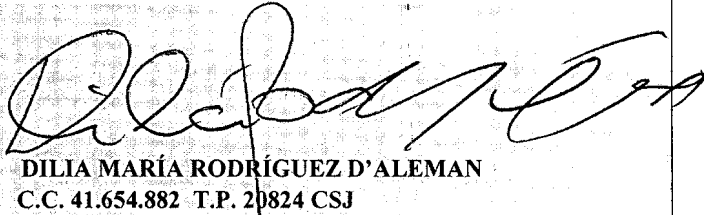
74. APODERADO DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-110468-00000-0000 Fecha: 2013-05-02 15:09:37 Tra. 11 PATENTEIYII Act. 411 PRESENTACION Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Eve: 379 FASENACIONALII Folios: 89
---	---

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL – PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☐ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☒ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/US2010/055030	Fecha 02 de Noviembre de 2010
Publicación Internacional No.		WO 2012/060817 A1	Fecha 10 de Mayo de 2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
COMPOSICIONES ACTIVAS ANTI-TRANSPIRANTES Y SU MANUFACTURA			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) A61Q 15/00		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN: 300 Park Avenue New York,		No. TELÉFONO:	
CIUDAD: New York 10022,		CORREO ELECTRONICO:	
PAÍS DE RESIDENCIA: Estados Unidos de América		LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Estados Unidos de América	
7	INVENTOR (ES)		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1.PAPPAS, 2.PAN,		Iraklis Long	Estadounidense Chino
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
DIRECCIÓN		CIUDAD	ESTADO
1.3335 West Hollywood Circle, 2. 9 Black Latch Lane,		Pennsauken, Cherry Hill,	New Jersey 08109, New Jersey 08003,
			PAÍS RESIDENCIA
			Estados Unidos de América Estados Unidos de América
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
RODRIGUEZ D'ALEMAN		DILIA MARIA	C.C.41.654.882 T.P.20824 CSJ
DIRECCIÓN	Cra. 11 No. 86 – 53, Piso 6	No. TELÉFONO	6181088
CIUDAD	Bogotá, D.C.	CORREO ELECTRÓNICO	notificaciones@clarkemodet.com.co.
PAÍS	Colombia		
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☐ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA AAA/MM/DD

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	Nº 13-040836// 13-040876	Fecha 30/04/2013 30/04/2013
16	FIRMA DEL APODERADO :		
 DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN C.C. 41.654.882 T.P. 20824 CSJ			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción 2. ☒ Reivindicaciones 3. ☒ Dibujos y/o figuras 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital.		9. ☒ Poderes, si fuera el caso. 10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

COMPOSICIONES ACTIVAS ANTI-TRANSPIRANTES Y SU MANUFACTURA

ANTECEDENTES

[0001] La invención se refiere a composiciones activas anti-transpirantes que contienen una sal de aluminio y los métodos para manufacturar una composición activa anti-transpirante.

[0002] Las sales anti-transpirantes, tal como clorohidrex de aluminio (también llamadas sales poliméricas clorohidrex de aluminio y abreviadas aquí como "ACH", por sus siglas en inglés) y las sales de glicina de aluminio zirconio (abreviadas aquí como "ZAG", "complejos ZAG" o "AZG", por sus siglas en inglés), son conocidas por contener una variedad de especies oligoméricas y poliméricas con pesos moleculares (PM) de 100 Da – 500.000 Da. Se ha demostrado clínicamente que, en general, mientras más pequeña sea la especie, mayor es la eficacia para reducir el sudor.

[0003] En un intento para aumentar la calidad y la cantidad de las especies más pequeñas de aluminio y /o zirconio, se han enfocado múltiples esfuerzos en: (1) cómo seleccionar los componentes de ACH y ZAG que afectan el comportamiento de estos materiales como anti-transpirantes; y (2) cómo manipular estos componentes para obtener y/o mantener la presencia de tipos más pequeños de estos componentes. Estos intentos han incluido el desarrollo de técnicas analíticas para identificar los componentes. La cromatografía por exclusión de tamaño ("SEC", por sus siglas en inglés) o la cromatografía por permeación de gel ("GPC", por sus siglas en inglés) son métodos usados frecuentemente para obtener información acerca de la distribución polimérica en soluciones salinas anti-transpirantes. Con las columnas cromatográficas apropiadas, se pueden detectar generalmente cinco grupos distintivos de especies poliméricas en los complejos comerciales ACH y ZAG, que aparecen como picos 1, 2, 3, 4 y un pico conocido como "5, 6", referido de aquí en adelante como Pico 5. El Pico 1 es la mayor especie de Zr (mayor de 60 Angstroms). Los Picos 2 y 3 son las especies de aluminio más grandes. El Pico 4 es una especie de aluminio de menor tamaño (oligómeros de aluminio, o racimos de aluminio pequeños) y se ha correlacionado con la eficacia mejorada para las sales tanto de Al como Al/Zr. El Pico 5 es la especie de aluminio más pequeña. Se pueden encontrar varias aproximaciones analíticas para la caracterización de los picos de ACH y varios tipos de activos ZAG en

"Antiperspirant Actives--Enhanced Efficacy Aluminum-Zirconium-Glycine (AZG) Salts"

000002

(Activos Anti-transpirantes - Sales de Eficacia Mejorada de Glicina de Aluminio y Zirconio) por el Dr. Allan H. Rosenberg, "*Cosmetics and Toiletries Worldwide*" (Cosméticos y Artículos de Tocador Globales), Fondots, Ediciones D.C., Hertfordshire, Reino Unido: Grupo Editorial Aston, 1993, páginas 252, 254-256).

[0004] Los intentos para activar sales anti-transpirantes para producir materiales que tengan mayor eficacia han incluido el desarrollo de procesos para obtener composiciones que tienen grandes cantidades de especies del Pico 4.

[0005] La exposición anterior WO-A-2009/076591 del Solicitante, revela entre otras cosas una composición anti-transpirante que contiene poco o ningún Pico 3 y opcionalmente poco o ningún Pico 5. Son embargo, todavía existe la necesidad de composiciones anti-transpirantes mejoradas.

[0006] Las soluciones de aluminio parcialmente neutralizado se conocen por contener una variedad de especies de Al hidrolítico. La identidad y distribución de estas formas varias depende de la relación de hidrólisis (es decir, la relación molar OH:Al), el precursor de Al y la elección de la condición de reacción. En el campo de la tecnología anti-transpirante (AT), la cromatografía SEC es el método tradicional usado para elucidar la distribución de estas especies de Al. La SEC convencional separa físicamente las especies de Al en dominios que se miden subsecuentemente usando un detector de concentración. En general se reconoce que se pueden diferenciar al menos cinco dominios de especies de Al mediante la cromatografía de tamaño exclusivo. A estos dominios se les refiere comúnmente como Pico 1, Pico 2... Pico 5, donde el aumento en el número del pico indica un tamaño relativo cada vez más pequeño de las especies que eluyen. Como se discutió anteriormente, el Pico 4 y el Pico 5 se han implicado como dominios de Al altamente eficaces. El Al monomérico, el cual es indeseable a causa de su acidez, se conoce que eluye bajo el Pico 5.

[0007] Es bien sabido en este campo de trabajo que existe tal variedad de especies de Al hidrolítico y que es posible distinguir moléculas grandes acuosas de hidróxido de aluminio usando métodos de espectroscopía tales como ^{27}Al RMN (Resonancia Magnética Nuclear) la cual elucidada el entorno estructural que rodea los átomos de Al que están incorporados en varias formas (Casey, W.H., "*Large Aqueous Aluminum Hydroxide Molecules*" (Moléculas Grandes Acuosas de Hidróxido de Aluminio), *Chem. Rev.* 2006, 106 (1), páginas 1 a 16).

000003

[0008] Existen dos regiones en un espectro de ^{27}Al RMN que representan los núcleos de Al que están coordinados octahédricamente (0 ppm - 60 ppm) y coordinados tetrahédricamente (60 ppm – 80 ppm). La región octahédrica está ejemplificada por las especies de Al hexa-acuosas, es decir Al monomérico, el cual resuena claramente a 0 ppm. La región tetrahédrica está ejemplificada por resonancia a 62,5 ppm del catión de poli-hidroxi-oxo-aluminio Al_{13} . El Al_{13} está compuesto de 12 átomos de Al coordinados octahédricamente rodeados por un átomo de Al colocado centralmente el cual está coordinado tetrahédricamente. El catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio es esencialmente un dímero del catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio y contiene dos átomos de Al tetrahédricamente localizados que producen una resonancia un poco amplia a 70 ppm.

[0009] Se sabe que la espectroscopía de ^{27}Al RMN puede no elucidar completamente la composición química de una solución salina de Al parcialmente neutralizada, debido a que existe una variedad de especies de Al que dan lugar a picos de resonancia de resolución amplia, baja y así se puede considerar como efectivamente invisible al RMN. A menos que la espectroscopía ^{27}Al RMN se efectúe cuantitativamente, no se puede determinar la concentración relativa de estas especies invisibles al RMN y se la debe inferir de la cromatografía SEC.

[0010] La tecnología de punta expone un número de métodos para sintetizar y purificar el catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio (por ejemplo Fu G, y otros, “*Aging Processes of Alumina Sol-Gels; Characterization of New Aluminum Polycations by ^{27}Al NMR Spectroscopy*” (Procesos de Envejecimiento del Sol-Geles de Alúmina: Caracterización de Nuevas Policationes de Aluminio mediante Espectroscopía ^{27}Al RMN), *Chem. Mater.* 1991, 3(4), páginas 602 a 610).

[0011] Es bien sabido que el catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio se puede convertir para obtener el catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio mediante el calentamiento de una solución del catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio (Roswell J y otros, “*Speciation and Thermal Transformation in Alumina Sols; Structures of the Poly-hydroxy-oxo-aluminum Cluster $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}]^{18+}$ and its δ -Keggin Moiety*” (Especiación y Transformación Térmica en Soluciones de Alúmina; Estructura del Grupo Poli-hidroxi-

oxo-aluminio $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ y sus Fracciones δ -Keggin), *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, páginas 3777 a 3778; Chen Z y otros, “*Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al_{13} and Al_{30} species in hydrolytic polymeric aluminum solutions*” (Efectos del tratamiento térmico sobre la formación y transformación de especies Keggin Al_{13} y Al_{30} en soluciones de aluminio polimérico hidrolítico), *Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects*, 292 (2007) páginas 110 a 118; y Allouche L y otros, “*Conversion of Al_{13} Keggin ϵ into Al_{30} : a reaction controlled by aluminum monomers*” (Conversión de Al_{13} Keggin ϵ en Al_{30} : una reacción controlada por monómeros de aluminio), *Inorganic Chemistry Communications*, 6 (2003) páginas 1167-1170).

[0012] El calentamiento de una solución de Al_{13} es la única vía de síntesis más productiva que se ha descrito en la literatura para obtener el Al_{30} . En la misma forma como las referencias identificadas anteriormente, WO-A-2006/103092 y Shafran KL y otros, “*The static anion exchange method for generation of high purity aluminum polyoxocations and monodisperse aluminum hydroxide nano-particles*” (El método estático de intercambio aniónico para la generación de polioxocaciones de aluminio de alta pureza y nano-partículas de hidróxido de aluminio monodispersas), *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, páginas 3415 a 3423, revela el uso de un proceso de intercambio iónico para sintetizar Al_{13} para obtener una pureza de más de 90%, y revelar el calentamiento de la solución de Al_{13} así formada para formar el Al_{30} .

[0013] Sin embargo, como se ha discutido anteriormente, cuando se sintetizan sales de aluminio para su uso como composiciones activas anti-transpirantes, de manera de proporcionar una eficacia anti-transpirante mejorada es necesario tener una distribución particular de picos para el cromatograma SEC de las especies de Al. La separata de Chen y otros, identificada arriba, demuestra que la concentración de las especies de Al, no detectables mediante ^{27}Al RMN, aumenta dramáticamente durante la producción de Al_{30} . La Tabla 1 mostrada abajo es un extracto de datos de la separata de Chen y otros.

[0014] La Tabla 1 muestra la distribución de especies de Al medidas por ^{27}Al RMN en soluciones de aluminio poliméricas hidrolíticas que se sintetizaron a 80°C y después se calentaron a 95°C durante los períodos de tiempo diferentes como se muestra.

000305

Tabla 1: Distribución de especies de Al medidas por ²⁷ Al RMN					
Contenido de Al (M)	Tiempo de calentamiento	Al _m (%)	Al ₁₃ (%)	Al ₃₀ (%)	Al _u (%)
0,2 M	24 hrs.	5,34	6,45	73,07	15,14
0,2 M	48 hrs.	5,01	1,07	71,76	22,16
0,5 M	24 hrs.	4,65	1,16	35,12	59,07
0,5 M	48 hrs.	4,86	1, ²⁷	38,48	55,39
1,0 M	24 hrs.	8,38	0,72	14,73	76,17
1,0 M	48 hrs.	8,11	0,21	16,02	75,66

[0015] Para diferentes contenidos molares de Al de 0,2M, 0,5M y 1,0M, se puede ver en la Tabla 1 que por cada 24 horas de tiempo de calentamiento de la muestra, la proporción de Al₃₀ en las especies de Al fue a lo más, menor de 75% y el aumento del tiempo de calentamiento a 48 horas no aumenta significativamente, o más bien reduce, las especies de Al₃₀ mientras que potencialmente aumenta las especies de Al de Al_u inactivas frente al RMN. Por consiguiente, los datos publicados por Chen y otros muestran que el calentamiento prolongado de una solución de Al₁₃ con el fin de tratar de sintetizar Al₃₀ puede resultar en concentraciones inaceptablemente bajas de Al₃₀ y, de manera muy importante para los activos de aluminio anti-transpirantes, produce especies de Al RMN-inactivas que pueden eluir bajo el Pico 2 o el Pico 3 y reducir la eficacia anti-transpirante.

[0016] Hay una necesidad en este campo de activos anti-transpirantes de aluminio que tengan una alta eficacia anti-transpirante.

[0017] También hay una necesidad en este campo de activos anti-transpirantes de aluminio que tengan una alta estabilidad.

[0018] Hay también una necesidad en este campo de activos de aluminio anti-transpirantes que tengan la combinación de alta eficacia anti-transpirante y una alta estabilidad.

000006

BREVE RESUMEN

[0019] La presente invención está basada, al menos en parte, en el hallazgo por los presentes inventores que cualquier vía que implique el calentamiento prolongado de una solución de Al parcialmente neutralizada, inevitablemente resulta en la formación significativa de especies de Pico 2 o Pico 3 invisibles al RMN. En otras palabras, cuando se consideran los requerimientos para una composición activa anti-transpirante, de manera de proporcionar especies de Al que tengan una alta eficacia anti-transpirante, es necesario considerar no solamente la naturaleza y proporción de las especies de Al las cuales son determinables por espectroscopía ^{27}Al RMN, sino también considerar la naturaleza y proporción de las especies invisibles al RMN que pueden estar presentes como especies de Pico 2 o Pico 3, las cuales reducen la eficacia anti-transpirante.

[0020] El catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio es más estable que el catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, y ambos cationes, tanto el Al_{30} como el Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio eluyen bajo el Pico 4 de la SEC, y por lo tanto tienen una alta eficacia anti-transpirante. Por consiguiente, la presente invención se basa en el hallazgo de que una sal anti-transpirante se puede producir conteniendo primariamente Al_{30} en las especies de Al, de modo de proveer un activo anti-transpirante altamente estable, y con una alta eficacia anti-transpirante por la alta área del Pico 4, pero así mismo por el área baja, o despreciable, o aún enteramente ausente, del Pico 3. Los presentes inventores creen que no existen métodos actuales en el campo para sintetizar el eficaz y estable catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio sin formar cantidades significativas de especies grandes de Al las cuales podrían eluir bajo el Pico 3 de la SEC y por consiguiente reducir la eficacia del anti-transpirante.

[0021] Los presentes inventores han diseñado una composición activa anti-transpirante la cual tiene una alta eficacia anti-transpirante y estabilidad, y un método para su manufactura, y en particular para sintetizar el eficaz y estable catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio sin la formación de cantidades significativas de especies grandes de Al que pudieran eluir bajo el Pico 3 de la SEC y por consiguiente reducir la eficacia anti-transpirante.

000007

[0022] La presente invención por consiguiente proporciona una composición activa anti-transpirante que comprende una sal de aluminio, teniendo la sal de aluminio (i) una relación molar de aluminio a cloruro de 0,3:1 a 3:1; (ii) exhibiendo un espectro de ^{27}Al RMN con una distribución de especies que incluye al menos 90% del catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio. Opcionalmente, la sal de aluminio exhibe un cromatograma SEC que tiene un área de Pico 4 de la SEC de al menos 90% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

[0023] En esta especificación, el cromatograma SEC se mide usando una solución acuosa de la sal de aluminio.

[0024] En algunas realizaciones, el espectro del ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye al menos el 95% del catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.

[0025] En algunas realizaciones, el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye a lo más el 5% del catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies detectables mediante el ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio. En algunas realizaciones, el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que no incluye al catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio. En algunas realizaciones, el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye a lo más 5% Al_m , comprendiendo Al_m un monómero que contiene aluminio-y-cloruro, en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.

[0026] En algunas realizaciones, la sal de aluminio tiene una relación OH a Al de a lo más 2,6:1, y en otras realizaciones 2:1 hasta 2,6:1, opcionalmente un relación OH a Al de 2:1 hasta 2,5:1, o 2,3:1 hasta 2,5:1.

[0027] La composición activa anti-transpirante puede opcionalmente comprender además un amortiguante, donde una relación molar de amortiguante a aluminio es al menos 0,1:1. En otras realizaciones, la relación molar es de 0,1:1 hasta 3:1. El amortiguante puede ser al menos un amortiguante seleccionado de un amino-ácido y betaína. Opcionalmente, el

000008

amortiguante es un amino-ácido y una relación molar de amino-ácido a aluminio es al menos 0,1:1. En algunas realizaciones, el amino-ácido es glicina.

[0028] En algunas realizaciones, la composición tiene un área de Pico 4 de la SEC de al menos 95% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC. En algunas realizaciones, la composición tiene un área de Pico 3 de la SEC de menos de 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC, y más preferiblemente no tiene área de Pico 3 en el cromatograma SEC.

[0029] En algunas realizaciones, la composición tiene un área de Pico 5 de la SEC de menos de 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC, y más preferiblemente no tiene área de Pico 5 en el cromatograma SEC.

[0030] En algunas realizaciones, la composición activa anti-transpirante tiene un área de Pico 4 de la SEC de 95 a 100 %, no tiene área de Pico 3 de la SEC, y un área de Pico 5 de la SEC desde 0 hasta 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

[0031] La composición activa anti-transpirante puede incluir además zirconio, con una relación molar opcional de aluminio a zirconio de 5:1 hasta 10:1.

[0032] La presente invención también proporciona un método para hacer una composición activa anti-transpirante que comprende:

- I) calentamiento de una solución acuosa que contiene una primera sal de aluminio que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0,3:1 a 3:1 y un amortiguante, donde el amortiguante es un amino ácido o betaína y la relación molar de amortiguante a aluminio es al menos 0,1:1, a una temperatura de 50°C a 100°C durante un periodo de tiempo de 1 hora a 6 horas para obtener una solución de la primera sal de aluminio;
- II) adición a la solución de la primera sal de aluminio de una solución acuosa de una base inorgánica para obtener una solución de una segunda sal de aluminio con pH ajustado que tiene una relación molar OH:Al de máximo 2,6:1 y un pH de 2 a 5;
- III) calentamiento de la solución de la segunda sal de aluminio de pH ajustado a una temperatura de 50°C a 100°C durante un periodo de tiempo de al menos

000009

6 horas o, en otras realizaciones, de al menos 12 horas para obtener a una solución de una tercera sal de aluminio que exhibe un espectro de ^{27}Al RMN con una distribución de las especies que incluye al menos 90% del catión Al_{30} de poli-hidroxio-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la tercera sal de aluminio; y, opcionalmente, que exhibe un cromatograma SEC que tiene un área de Pico 4 de la SEC de al menos 90% del área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC; y

- IV) la adición opcional de una solución acuosa que contiene un compuesto de zirconio a la solución de la segunda sal de aluminio de pH ajustado para obtener por lo tanto una solución de una segunda sal de aluminio-zirconio de pH ajustado que tiene una relación molar de aluminio a zirconio de 5:1 a 10:1.

[0033] En algunas realizaciones, el amortiguante es glicina. En algunas realizaciones, la base inorgánica incluye al menos un miembro escogido de hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, hidróxido de itrio, óxido de itrio, y carbonato de itrio. Típicamente, la base inorgánica es hidróxido de calcio. En algunas realizaciones, la solución de la segunda sal de aluminio de pH ajustado tiene una relación molar OH a Al de 2,0:1 a 2,5:1 o 2,1:1 a 2,5:1.

[0034] En algunas realizaciones, la primera sal de aluminio es un compuesto de cloruro de aluminio escogido de tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio, y diclorohidrato de aluminio. Opcionalmente, la composición comprende además zirconio y el paso IV) está presente en el método. El compuesto de zirconio puede ser $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

[0035] En algunas realizaciones, el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies de al menos 95% del catión Al_{30} de poli-hidroxio-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la tercera sal de aluminio. En algunas realizaciones, el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye a lo más 5% del catión Al_{13} de poli-hidroxio-oxo-aluminio en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la tercera sal de aluminio, y preferiblemente el

000010

espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye el catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio sin Al_{13} en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la tercera sal de aluminio. En algunas realizaciones, el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye a lo más 5% de Al_m , comprendiendo Al_m un monómero que contiene aluminio-y cloruro, en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la tercera sal de aluminio.

[0036] En algunas realizaciones, la tercera sal de aluminio tiene un área de Pico 4 de la SEC de al menos 95% del área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC. En algunas realizaciones, la tercera sal de aluminio tiene un área de Pico 3 de la SEC de menos de 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC, y preferiblemente la tercera sal de aluminio no tiene área de Pico 3 de la SEC en el cromatograma SEC. En algunas realizaciones, la tercera sal de aluminio tiene un área de Pico 5 de la SEC de menos de 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

[0037] En algunas realizaciones, en el paso III) el periodo de tiempo es de al menos 12 horas, o en algunas realizaciones al menos 24 horas.

[0038] La presente invención proporciona además el uso de un paso de calentamiento a temperaturas elevadas para convertir los cationes Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la solución acuosa de sal de aluminio en cationes Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies detectable mediante ^{27}Al RMN sin aumentar el área del Pico 3 de la SEC en el cromatograma SEC de la sal de aluminio, teniendo la solución acuosa de la sal de aluminio un relación molar de aluminio a cloruro de 0,3:1 a 3:1; un amortiguante, donde el amortiguante es un aminoácido o betaína y una relación molar de amortiguante a aluminio es al menos 0,1:1; una relación molar OH:Al a lo más de 2,6:1; y un pH de 2 a 5; y el paso de calentamiento comprende calentamiento de la solución acuosa de la sal de aluminio a una temperatura de 50°C a 100°C durante un periodo de tiempo de al menos 3 horas, o en otras realizaciones de al menos 12 horas.

[0039] En algunas realizaciones, el paso de calentamiento convierte todas las especies de cationes Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio presentes en la solución acuosa de sal de

000011

aluminio en especies de cationes Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio. En algunas realizaciones, el paso de calentamiento reduce un área de Pico 5 de la SEC en el cromatograma SEC. Opcionalmente, el periodo de tiempo es al menos de 12 horas o, en otras realizaciones, al menos 24 horas. En algunas realizaciones, el amortiguante es glicina.

[0040] En algunas realizaciones, la relación molar OH:Al se ha alcanzado mediante la adición a la solución acuosa de sal de aluminio una base inorgánica que incluye al menos un miembro seleccionado de hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, hidróxido de itrio, óxido de itrio, y carbonato de itrio. Típicamente, la base inorgánica es hidróxido de calcio. Opcionalmente, la relación molar OH a Al es 2,0:1 a 2,5:1 o 2,1:1 a 2,5:1.

[0041] En algunas realizaciones, la sal de aluminio es un compuesto de cloruro de aluminio seleccionado entre tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio, y diclorohidrato de aluminio.

[0042] En algunas realizaciones, el calentamiento aumenta las especies de cationes Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en el espectro de ^{27}Al RMN desde al menos 90% hasta al menos 95% de las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.

[0043] En algunas realizaciones, después del paso de calentamiento la sal de aluminio tiene un área de Pico 4 de la SEC de al menos 95% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC. En algunas realizaciones, después del paso de calentamiento la sal de aluminio tiene un área de Pico 3 de la SEC de menos de 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC, y preferiblemente no tiene un área de Pico 3 de la SEC en el cromatograma SEC. En algunas realizaciones, después del paso de calentamiento la sal de aluminio tiene un área de Pico 5 de la SEC de menos de 5% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.

[0044] La presente invención también proporciona el uso, para mejorar la estabilidad, de una sal de aluminio de una composición activa de anti-transpirante sin incrementar el área de Pico 3 de la SEC en el cromatograma SEC de la sal de aluminio, de calentamiento, a una temperatura de 50°C a 100°C durante un periodo de tiempo de al menos 6 horas o, en otras

realizaciones, de al menos 12 horas, de una solución acuosa de la sal de aluminio que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0,3:1 a 3:1; un amortiguante, siendo el amortiguante un amino ácido o betaína y una relación molar de amortiguante a aluminio de al menos 0,1:1; una relación molar OH:Al de no más de 2,6:1; y un pH de 2 a 5.

[0045] La presente invención además proporciona una composición activa anti-transpirante que incluye una sal de aluminio producida mediante el método de la invención o el uso de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0046] Las Figuras acompañantes, los cuales se incluyen para proporcionar mayor entendimiento de la revelación y están incorporadas en y forman parte de esta especificación, ilustran las realizaciones de la revelación y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la revelación.

[0047] La **Figura 1** ilustra un cromatograma SEC de una sal de aluminio producida de acuerdo al Ejemplo 1 de la presente invención

[0048] La **Figura 2** ilustra un espectrograma ^{27}Al RMN de la sal de aluminio producida de acuerdo al Ejemplo 1.

[0049] La **Figura 3** ilustra un cromatograma SEC de una sal de aluminio producida de acuerdo al Ejemplo 2 de la presente invención.

[0050] La **Figura 4** ilustra un espectrograma ^{27}Al RMN de la sal de aluminio producida de acuerdo al Ejemplo 2.

[0051] La **Figura 5** ilustra un cromatograma SEC de una sal de aluminio impura producida de acuerdo al Ejemplo Comparativo 1 que no está de acuerdo con la presente invención.

[0052] La **Figura 6** ilustra un cromatograma SEC de una sal de aluminio pura producida de acuerdo al Ejemplo Comparativo 1.

[0053] La **Figura 7** ilustra un espectrograma ^{27}Al RMN de la sal de aluminio pura producida de acuerdo al Ejemplo Comparativo 1.

[0054] La **Figura 8** ilustra un cromatograma SEC de una sal de aluminio impura producida de acuerdo al Ejemplo Comparativo 2 que no está de acuerdo con la presente invención.

[0055] La **Figura 9** ilustra un cromatograma SEC de una sal de aluminio pura producida de acuerdo al Ejemplo Comparativo 2.

[0056] La **Figura 10** ilustra un espectrograma ^{27}Al RMN de la sal de aluminio pura producida de acuerdo al Ejemplo Comparativo 2.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0057] Tal como se utiliza a lo largo del documento, los rangos se utilizan como una manera abreviada para describir cada uno y todos los valores dentro del rango. Se puede seleccionar cualquier valor dentro del rango como el término del rango.

[0058] La presente invención se orienta a una composición activa anti-transpirante que tiene un Pico 4 de la SEC alto en solución acuosa. La composición se obtiene mediante un procedimiento paso a paso para neutralizar al cloruro de aluminio en una solución (amortiguada opcionalmente) usando bases inorgánicas. En algunas realizaciones, la composición activa anti-transpirante obtenida mediante el procedimiento paso a paso incluye sales de aluminio que tienen una relación molar de aluminio a cloruro de 0,3:1 a 3:1, opcionalmente, la sal de aluminio exhibe un cromatograma SEC que tiene un área de Pico 4 de la SEC de al menos 90% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC en solución acuosa. La composición puede incluir opcionalmente zirconio.

[0059] Las composiciones se pueden manufacturar en una variedad de maneras que comprenden un procedimiento paso a paso para neutralizar cloruro de aluminio en solución (amortiguado opcionalmente) usando sales básicas inorgánicas. El procedimiento generalmente incluye el paso de calentamiento de una solución acuosa que contiene un compuesto de cloruro de aluminio (opcionalmente con un agente amortiguante) a una temperatura de 50°C a 100°C, opcionalmente de 50°C a 95°C, durante un periodo de tiempo de 1 hora a 6 horas. El calentamiento puede ser bajo agitación, tal como agitación vigorosa, o bajo reflujo. En una realización como esa, una solución acuosa que contiene un

000014

compuesto de cloruro de aluminio y un agente amortiguante se calienta a una temperatura de 75°C a 95°C para su reflujo durante un periodo de tiempo de 2 horas a 4 horas. En una realización, la temperatura es 95°C bajo agitación vigorosa durante un periodo de tiempo de 2,5 horas.

[0060] Para ajustar el pH de la solución de sal de aluminio, se añade una solución de una base inorgánica a la solución calentada para de esta manera obtener una solución de sal de aluminio de pH ajustado que tiene una relación molar de hidróxido a aluminio de 1:1 a 4:1, y un pH de 2 a 5. En una realización como esa, la relación molar de hidróxido a aluminio es de 2:1 a 3:1. En otra realización como esa, la relación molar de hidróxido a aluminio es de 2,1:1 a 2,6:1.

[0061] En una realización, la base inorgánica puede ser al menos una base escogida entre hidróxidos metálicos, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de sodio, hidróxido de bario, óxidos metálicos, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, carbonatos metálicos, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, hidróxido de itrio, óxido de itrio, y carbonato de itrio.

[0062] Opcionalmente, se puede incluir un amortiguante. Los amortiguantes que se pueden usar se pueden seleccionar de amino ácidos, tales como glicina, y betaína, tales como monohidrato de betaína. La relación molar de amortiguante a aluminio en ciertas realizaciones puede ser al menos de 0,1:1, o 0,1:1 a 3:1. En otra realización, la relación molar de amortiguante a aluminio es 0,1: 1 a 2: 1.

[0063] En una realización, la base inorgánica es hidróxido de calcio. En una realización como esa, la adición de hidróxido de calcio proporciona una solución acuosa que tiene una relación molar de $\text{Ca}(\text{OH})_2$:glicina de al menos 0,1:1.

[0064] Cuando el amortiguante está ausente, se comienzan a formar especies significativas de Pico 3 en el cromatograma SEC cuando la concentración total de Al es mayor de 0,2M. Cuando un amortiguante está presente, la concentración total de Al puede alcanzar hasta 2,5M mientras se mantiene un Pico 4 predominante en el cromatograma SEC. En una realización, se amortigua una solución acuosa de sal de cloruro de aluminio con glicina y se mantiene a 50°C a 95°C bajo agitación vigorosa durante un periodo de tiempo de 1 a 6 horas. A la solución calentada, se le añade gota a gota una solución acuosa de una base

inorgánica durante un periodo de tiempo de 1 a 3 horas mientras se mantiene la solución aluminio-glicina a 50°C a 95°C bajo agitación vigorosa. En una realización como esa, la solución tiene una relación molar de glicina a aluminio de 1,5. En otra realización como esa, la solución tiene una relación molar de glicina a aluminio de 0,5.

[0065] En algunas realizaciones, se puede añadir también una sal de zirconio a la solución de sal de aluminio de pH ajustado. En otra realización como esa, la relación molar de Al: Zr es 5:1 a 10:1. La sal de zirconio puede ser $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. En una realización como esa, la relación molar de Al: Zr es 8. En otra realización como esa, la relación molar of Al: Zr es 7. En otra realización como esa, la relación molar de Al: Zr es 9.

[0066] Para los métodos anteriores, la sal de cloruro de aluminio y la base inorgánica se pueden obtener de una variedad de fuentes. En una realización, la sal de cloruro de aluminio incluye tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio y diclorohidrato de aluminio. En una realización como esa, la sal de cloruro de aluminio es clorohexahidrato de aluminio.

[0067] La presente invención proporciona composiciones activas anti-transpirantes de aluminio y/o composiciones activas anti-transpirantes de aluminio –zirconio que tienen altos niveles de especies de Al y Zr de bajo peso molecular. Como se ilustra en la Figura 1, por ejemplo, los altos niveles de especies de Al y Zr de bajo peso molecular se reflejan en un trazo SEC que tiene un Pico 4 intenso, y bajos Picos 1, 2, 3 y 5. La polimerización de los activos anti-transpirantes en soluciones acuosas y los correspondientes procesos de gelación se siguen mediante el monitoreo del perfil de peso molecular de los poli-oxo-haluros en el tiempo mediante SEC. El tiempo de retención relativo ("Kd") para cada uno de esos picos varía dependiendo de las condiciones experimentales, pero los picos permanecen en relación uno respecto al otro. La data SEC para los Ejemplos se obtuvo usando un cromatograma SEC usando los parámetros siguientes: bomba analítica y controlador Waters®600, Inyector Rheodyne® 7725I, columna Protein-Pak® 125 (Waters), Detector de Índice de Refracción Waters 2414, fase móvil 5,56mM de ácido nítrico, velocidad de flujo 0,50ml/min, volumen de inyección 2,0 microlitros. Los datos se analizaron usando un software Water® Empower (Waters Corporation, Milford,

Massachussets, EE.UU.). La concentración del anti-transpirante en solución acuosa no afecta el tiempo de retención en la máquina.

[0068] El diseño moderno de sales anti-transpirantes (AT) apunta a activos con altos niveles de especies de Al y Zr de bajo peso molecular, lo cual se refleja en los trazos de la SEC que tienen un Pico 4 intenso y bajos Picos 1, 2, y 3, y opcionalmente bajo Pico 5. A través del presente estudio, los niveles de las especies correspondientes a esos picos se estiman basados en las siguientes relaciones (o porcentajes):

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

[0069] donde f_{Pi} es la fracción del pico i, y Pi o Pj son la intensidad de los picos Pi o Pj , respectivamente. La cantidad de especies de Al de bajo peso molecular será correlacionada con la fracción, f_{P4} , o porcentaje, $f_{P4} \times 100$, del Pico 4 de la SEC. En resumen, una sal preferida anti-transpirante tendría unos f_{P1} , f_{P2} , f_{P3} , y/o f_{P5} muy bajos, y un alto f_{P4} .

[0070] En ciertas realizaciones, la relación del Pico 4 a Pico 3 es al menos 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, o cualquier número hacia arriba hasta el infinito. Preferiblemente, el Pico 3 es tan bajo que no es detectable.

[0071] En una realización, una sal de aluminio y/o una sal de aluminio-zirconio, en solución acuosa, exhibe un perfil de la SEC donde la relación de intensidad del Pico 4 al Pico 3 de la SEC es tan alta como el infinito, porque el Pico 3 es indetectable. En algunas realizaciones, el porcentaje de Pico 4 de la SEC de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC es: al menos al menos 90%; al menos 95%, o 95 a 100%. En otra realización como esa, el área del Pico 4 de la SEC es 100%.

[0072] En otra realización, la sal de aluminio y/o la sal de aluminio-zirconio, en solución acuosa, exhiben un perfil de la SEC que muestra un bajo porcentaje de Pico 3 de la SEC. En tales realizaciones, la composición tiene un porcentaje de área de Pico 3 de la SEC de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC de: menos de 5 %; menos de 2 %; menos de 1 %; menos de 0,9 %; menos de 0,8 %; menos de 0,7 %; menos de 0,6 %; de

menos de 0,5 %; menos de 0,4 %; menos de 0,3 %; menos de 0,2 %; o menos de 0,1 %. En otra realización como esa, la composición no tiene área de Pico 3 de la SEC.

[0073] En otra realización, la sal de aluminio y/o la sal de aluminio-zirconio, en solución acuosa, exhiben un perfil de la SEC que muestra porcentajes bajos de Pico 5 de la SEC. En tales realizaciones, el porcentaje de área de Pico 5 de la SEC de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC es: menos de 5 %; o menos de 1 %. En otra realización como esa, la composición no tiene área de Pico 5 de la SEC.

[0074] En otras realizaciones, la sal de aluminio y/o la sal de aluminio-zirconio, en solución acuosa, exhiben un perfil de la SEC que muestra un bajo porcentaje de Pico 1 de la SEC y un bajo porcentaje de Pico 2 de la SEC. En tales realizaciones, el porcentaje de área de Pico 1 de la SEC de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC es menos de 5 %; menos de 2 %; o menos de 1 %, o la sal no tiene área de Pico 1 de la SEC. En otras realizaciones, el porcentaje de área de Pico 2 de la SEC de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC es menos de 5 %; menos de 2 % o menos de 1 %; o la sal no tiene área de Pico 2 de la SEC. Preferiblemente, la sal no tiene área de Pico 1 y área de Pico 2. Más preferiblemente, la sal no tiene área de Pico 1, área de Pico 2 y área de Pico 3. Aún más preferiblemente, la sal no tiene área de Pico 1, área de Pico 2, área de Pico 3 ni área de Pico 5.

[0075] La composición activa de aluminio anti-transpirante y/o la composición activa anti-transpirante de aluminio-zirconio se pueden usar en una variedad de productos anti-transpirantes. Si el producto se usa como un polvo sólido, el tamaño de las partículas del anti-transpirante activo de la invención puede ser de cualquier tamaño deseado, y puede incluir tamaños convencionales tales como en el rango de 2 a 100 micrones, con grados seleccionados que tienen un tamaño de partícula promedio de 30-40 micrones; grados de tamaño más fino que tienen una distribución del tamaño de partícula promedio de 2-10 micrones con un tamaño promedio de 7 micrones como se logra mediante un método adecuado de molido seco; y grados micronizados que tienen un tamaño de partícula promedio de menos de o igual a 2 micrones, o menos de o igual a 1,5 micrones.

[0076] Las composiciones de esta invención se pueden usar para formular anti-transpirantes de eficacia mejorada. Tales anti-transpirantes incluyen sólidos tales como

barras y cremas (las cremas a veces están siendo incluidas en el término “sólido suave”), geles, líquidos (tales como los que son adecuados para productos de “bolita”), y aerosoles. Las formas de estos productos pueden ser suspensiones o emulsiones. Estos activos anti-transpirantes se pueden usar como el activo anti-transpirante en cualquier composición anti-transpirante.

[0077] Ejemplos de Formulaciones Adecuadas

[0078] Barras

Los productos en barra se pueden hacer con los agentes gelificantes convencionales tales como el estearil alcohol y sorbitol dibenzilideno. Un ejemplo de la formulación es como sigue:

40-55% (particularmente 45%);

de ciclometicona (especialmente ciclometicona D5);

20-30% (particularmente 21%);

de alcohol estearil 7-15% (particularmente 10%);

15-22% (particularmente 22%) de talco;

de activo anti-transpirante de la invención en forma de partículas; y

1-3% (particularmente 2%) de fragancia.

[0079] Barras “Bolita”

Ejemplo de formulación para “Bolitas”:

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

0,1-10% (particularmente 3%) de copoliol de ciclometicona/dimeticona (tal como Dow Corning 2-5185C) al 10-25% (particularmente 20%);

Activo anti-transpirante de la invención en forma de solución (25-45% de activos en una base anhidra en agua);

5-30% (particularmente 20%) de agua; y

1-3% (particularmente 2%) de fragancia.

[0080] Sólidos blandos

Los sólidos blandos se pueden hacer con las formulaciones descritas en la Patente de los Estados Unidos N° 6.682.749. Un ejemplo de la formulación es como sigue:

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

5-15% (particularmente 6%) de polietileno (por ejemplo, perlas con una densidad en el rango de 0,91-0,98 g/cm³ y un tamaño promedio de partícula en el rango de 5-40 micrones);

10-20% (particularmente 15%) de alquil-benzoato C12-15 (FINSOLV™ TN de Finetex);

0.1-25% (particularmente 22%) de activo anti-transpirante de la invención en forma de polvo;

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

1-3% (particularmente 2%) de fragancia.

[0081] Geles

Los Geles se pueden hacer con una variedad de formulaciones tales como:

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

0.1-10% (particularmente 3%) copoliol de ciclometicona/dimeticona (tal como Dow Corning 2-5185C);

0-10% (particularmente 5%) de poli-isobuteno hidrogenado 250;

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

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

0.1-25% (particularmente 20%) de activo anti-transpirante de la invención en forma de polvo o 10-25% (particularmente 20%) de activo en solución (25-45% activos en una base anhidra);

5-50% (particularmente 30%) de agua; y

1-3% (particularmente 2%) de fragancia.

000020

[0082] Se debe notar que, en la explicación de la invención, donde 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 a veces se indica como parte de los activos de la solución o a veces es se indica separadamente.

[0083] En una realización los índices de refracción de las fases externa e interna coinciden en 0,005 para obtener un producto claro.

[0084] Otras Formulaciones de Interés

[0085] Formulación A

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

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

1-10% de miristilo de éter PPG-3;

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

10-25% de agua; y

0,5-1,5% de fragancia.

[0086] Formulación B

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

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

1-5% de ciclometicona (en adición a aquella encontrada en el elastómero);

4-12% de miristilo de éter PPG-3;

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

15-35% de agua; y

0,5-1.5% de fragancia.

[0087] Formulación C

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

000021

1-10% de poli-isobuteno hidrogenado (por ejemplo, FancoI™. Polyiso 250);
 40-55% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo, DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, EE.UU.) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio, EE.UU.));
 3-8% de miristilo de éter PPG-3;
 15-20% de activo anti-transpirante de la invención;
 20-30% de agua; y
 1,0-3,0% de fragancia.

[0088] Formulación D

1.0-3.0% de copoliol de dimeticona (por ejemplo, Dow Corning 2-5185 C (48%));
 40-60% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo, DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, EE.UU.) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio, EE.UU.));
 3-8% miristilo de éter PPG-3;
 15-30% de activo anti-transpirante de la invención;
 15-30% de agua;
 0,5-1,5% de fragancia; y
 1-10% de dietilhexil naftalato.

[0089] Formulación E

0.5-2.5% de copoliol de dimeticona (por ejemplo, Dow Corning 2-5185C (48%));
 60-70% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo, DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, EE.UU.) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio, EE.UU.));
 7-10% de activo anti-transpirante de la invención;
 25-35% de agua;
 1-10% de diol de metil-propileno (MPDiol); y
 0,5-1,5% de fragancia.

[0090] Formulación F

000022

1,0-3,0% de copoliol de dimeticona (por ejemplo, Dow Corning 2-5185 C (48%));
 6-10% de poli-isobuteno hidrogenado (por ejemplo, FANCOL™ Polyiso 250);
 35-45% elastómero en ciclometicona (por ejemplo, DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, EE.UU.) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio, EE.UU.));
 6-10% de miristilo de éter PPG-3;
 40-50% de activo anti-transpirante de la invención como 43% de activo en agua sin agua adicional; y
 0,5-1,0% de fragancia.

[0091] Formulación G

0,1-0,6% de copoliol de dimeticona (por ejemplo, Dow Corning 2-5185 C (48%));
 4-7% de poli-isobuteno hidrogenado (por ejemplo, FANCOL™ Polyiso 250);
 40-50% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo, DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, EE.UU.) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio, EE.UU.));
 4-7% de miristilo de éter PPG-3;
 40-50% de activo anti-transpirante de la invención como 43% activo en agua sin agua adicional; y
 0,5-1,0% de fragancia.

[0092] Formulación H

0,5-2,0% de copoliol de dimeticona (por ejemplo, Dow Corning 2-5185 C (48%));
 1-7% de poli-isobuteno hidrogenado (por ejemplo, FANCOL™ Polyiso 250);
 40-50% de elastómero en ciclometicona (por ejemplo, DC-9040 de Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, EE.UU.) o KSG-15 de Shin-Etsu Silicones of America (Akron, Ohio, EE.UU.));
 45-55% de activo anti-transpirante como 43% activo de la invención en agua sin agua adicional; y
 0,5-1,5% de fragancia.

[0093] Formulación I

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

0.1-1% de Oleath-20 con 1-5% de benzoato de alquilo C12-15 (FINSOLV™ TN);

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

15-25% de activo anti-transpirante de la presente invención;

15-30% agua; y

0,5-1,5% de fragancia

[0094] La composición cosmética que incorpora la sal anti-transpirante de acuerdo a la presente invención, se puede empaçar en contenedores convencionales, utilizando técnicas convencionales. Donde se produce una composición cosmética en forma de gel, crema o barra sólida-blanda, la composición se puede introducir en un empaque dispensador (por ejemplo, los empaques convencionales para geles con aplicadores con deslizamiento, frascos o envases donde el gel o la crema se aplica con la mano, y estilos de empaques más nuevos que tienen una superficie superior porosa) como se hace convencionalmente en este campo. Después de esto, el producto se puede administrar del envase dispensador como se hace convencionalmente en el campo, para depositar el material activo, por ejemplo, sobre la piel. Para las barras, rociadores, aerosoles y bolitas las composiciones se pueden colocar en contenedores de tipo convencional (con la inclusión de propelentes en aerosoles). Estos proveen una buena deposición del material activo sobre la piel.

[0095] Las composiciones de la presente invención se pueden formular como productos claros, translúcidos u opacos. Una característica deseable de la presente invención es que se pueda proporcionar una composición cosmética clara, o transparente (por ejemplo, una composición desodorante o anti-transpirante clara o transparente). El término “clara” o “transparente” referido a la presente invención se entiende para connotar su definición usual en el diccionario; así, una composición anti-transpirante clara en gel o líquida permite una rápida visión de los objetos detrás de ella. Por contraste, una composición translúcida, aunque permite el paso de la luz a través de ella, hace que la luz se disperse de manera que será imposible ver claramente objetos detrás de la composición translúcida. Una

000024

composición opaca no permite que la luz pase a su través. Dentro del contexto de la presente invención, se considera un gel o una barra como transparente o claro si la transmitancia máxima de luz de cualquier longitud de onda en el rango de 400-800 nm que atravesase una muestra de 1 cm de espesor es de al menos 35%, o de al menos 50%. El gel o líquido se considera translúcido si la transmitancia máxima de dicha luz a través de la muestra está entre 2% y menos de 35%. Un gel o líquido se considera opaco si la transmitancia máxima de luz es menos de 2%. La transmitancia se puede medir colocando una muestra del espesor antes mencionado en un rayo de luz de un espectrofotómetro cuyo rango de trabajo incluya el espectro visible, tal como un Espectrofotómetro Spectronic 88 de Bausch & Lomb. Para esta definición de “claro”, ver EP-A-0291334. Así, de acuerdo a la presente invención, existen diferencias entre composiciones transparentes (claras), translúcidas y opacas.

[0096] La presente invención se ejemplifica mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

EJEMPLOS

[0097] Ejemplo 1

[0098] Se amortiguó una solución acuosa de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 0,5M (50 mmol) con glicina 1,23M (123 mmol) y se calentó a 95°C bajo agitación vigorosa. A esta solución, se le añadió gota a gota $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 N (61.5 mmol) durante un periodo de 2 horas 30 minutos hasta una relación molar final OH:Al de 2,46. El pH después de la reacción fue 3,8. Se removi6 una alícuota de 50 ml y se sometió a análisis mediante cromatografía SEC y espectroscopía ^{27}Al RMN.

[0099] En esta especificación, el uso de los datos de ^{27}Al RMN no es cuantitativo porque considera solamente las especies de Al del espectro RMN-visible y en particular resonancias a 0 ppm, 62,5 ppm y 70 ppm. Cuando se calculan las cantidades relativas de Al incorporadas en los cationes Al_{13} y Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, el pico de resonancia tetrahédrico está integrado y se debe multiplicar por un factor de escala para tomar en cuenta otro Al coordinado octahédricamente presente en la estructura. Por ejemplo, la resonancia del catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio se debe multiplicar por 13, donde la resonancia del catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio se debe multiplicar

por 15. También, los datos RMN no indican la cantidad de especies no detectadas de Al incluidas en el espectro invisible al RMN. Sin embargo, los valores RMN discutidos en los ejemplos sirven tanto como guías significativas de la composición química de las sales de Al amortiguadas medidas directamente por espectroscopía ^{27}Al RMN.

[0100] Como se ilustra en la Figura 1, el cromatograma SEC muestra exclusivamente al Pico 4 de la SEC y al Pico 5 de la SEC, los cuales se conoce que representan las especies activas anti-transpirantes. No se observan especies del Pico 3 de la SEC. No se observan especies del Pico 1 de la SEC o especies del Pico 2 de la SEC. El área de Pico 4 de la SEC comprende 95,5%, es decir, al menos 90%, del área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC. El área de Pico 5 de la SEC comprende 4,5%, es decir, menos de 5%, del área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC

[0101] Como se ilustra en la Figura 2, el espectro de ^{27}Al RMN muestra un pico a aproximadamente 70 ppm, que representa al catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, y un pico a aproximadamente 62,5ppm, que representa al catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio. La relación de los picos muestra el catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante el ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio. El pico a aproximadamente 0 ppm representa al monómero Al_m , AlCl_3 . El espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluyen 91,3% del Al como catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, 5,2% del Al como catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio y 3,5% del Al como el monómero Al_m . En otras palabras, usando un amortiguador de glicina y una base inorgánica de hidróxido de calcio para un tiempo de reacción de 2,5 horas, la sal de aluminio incluyó al menos 90% de Al como catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio como se determinó mediante ^{27}Al RMN y fue la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.

[0102] Ejemplo 2

[0103] El remanente de la solución de la cual se tomó la alícuota en el Ejemplo 1, se calentó continuamente a 95°C y se agitó bajo reflujo durante un período de 24 horas. Se removió una alícuota y se sometió a análisis mediante cromatografía SEC y espectroscopía ^{27}Al RMN.

000026

[0104] Como se ilustra en la Figura 3, el cromatograma SEC muestra, como en la Figura 1, exclusivamente al Pico 4 de la SEC y al Pico 5 de la SEC. No se observan especies del Pico 3 de la SEC. No se observan especies del Pico 1 de la SEC o del Pico 2 de la SEC. El área del Pico 4 de la SEC comprendió el 98,2% del área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC. El área del Pico 5 de la SEC comprendió el 1,8%, es decir, menos de 5% del área total de los Picos 1, 2, 3, 4, y 5 en el cromatograma SEC.

[0105] Como se ilustra en la Figura 4, el espectro de ^{27}Al RMN muestra un pico a aproximadamente 70 ppm, que representa al catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo aluminio, y un pico a aproximadamente 62,5 ppm, que representa al catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio. La relación de picos muestra, como en la Figura 2, al catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio. El pico a aproximadamente 0 ppm representa el monómero Al_m , AlCl_3 . Sin embargo, las relaciones de picos se cambian al compararlas con el Ejemplo 1. El espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye, al compararlo con el Ejemplo 1, un valor incrementado de 95,2% del Al como el catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, un valor disminuido de 0% del Al como catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio (es decir, el catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio indetectable) y 4,8% del Al como el monómero Al_m .

[0106] En otras palabras, el calentamiento prolongado de la sal de aluminio para hacer reaccionar más la sal de aluminio, el ácido inorgánico y el amortiguador de glicina, causaron la conversión completa del catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio al catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, y además la reducción del monómero Al_m , AlCl_3 .

[0107] La conversión del catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio al catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio se realizó sin formación de ninguna especie de Pico 3 detectable mediante la cromatografía SEC. Por consiguiente, la eficacia anti-transpirante y la estabilidad de la sal de aluminio se incrementaron mediante esta reacción no solamente aumentando la proporción del catión Al_{30} catión de poli-hidroxi-oxo-aluminio y disminuyendo la proporción del catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, siendo ambas especies detectables bajo el Pico 4 por la cromatografía SEC, sino también por evitar

cualquier formación consecuente de cualquier especie del Pico 3 detectable mediante la cromatografía SEC, la cual podría reducir la eficacia anti-transpirante.

[0108] Ejemplo Comparativo 1

[0109] Una solución acuosa de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 0,18M (180 mmol), sin amortiguador, se calentó a 90°C bajo agitación vigorosa. A esta solución, se le añadió gota a gota, NaOH a 2 N (442,8 mmol) durante un período de 2 horas hasta obtener una relación molar final de OH: Al de 2,46. La solución se calentó y agitó por una hora adicional siendo enfriada posteriormente en agua fría. El pH después de la reacción fue de 3,9. Se removió una alícuota y se sometió a análisis mediante cromatografía SEC. El resultado se muestra en la Figura 5, mostrando el Cromatograma SEC un Pico 4 dominante de la SEC, un Pico 5 más pequeño de la SEC y un Pico 3 aún más pequeño de la SEC.

[0110] El remanente de la solución de reacción se sometió a un proceso de purificación como sigue. Se añadió una solución acuosa de NaSO_4 al matraz de reacción con el objetivo de obtener una relación molar Al: SO_4 de 1:1. Se recolectó el precipitado resultante y se disolvió en una solución acuosa que contenía BaCl_2 con el objetivo de obtener una relación molar Ba: SO_4 de 1:1. El filtrado se recolectó como una sal de aluminio purificada y se sometió a análisis mediante cromatografía SEC. El resultado se muestra en la Figura 6. El cromatograma SEC muestra, al compararlo a la sal de aluminio impura, un Pico 5 más pequeño de la SEC y un Pico 3 aún más pequeño de la SEC 3, casi indetectable, manteniendo el Pico 4 de la SEC dominante

[0111] La sal purificada de aluminio se sometió a análisis mediante espectroscopía ^{27}Al RMN.

[0112] Como se ilustra en la Figura 7, el espectro de ^{27}Al RMN muestra un pico de aproximadamente 62,5ppm, que representa al catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio. No existe pico a aproximadamente 70 ppm, que representa al catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio. El espectro RMN muestra el catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio. No hubo pico a aproximadamente 0 ppm lo cual representaría el monómero de Al_m , AlCl_3 . El espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye 100% del Al como

cación Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, con 0% del Al como catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, y 0% del Al como el monómero Al_m .

[0113] Ejemplo Comparativo 2

[0114] Una solución acuosa de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,5M (200 mmol), sin amortiguante, se calentó a 95°C bajo agitación vigorosa. A esta solución, se le añadió NaOH 2 N (480 mmol) gota a gota durante un período de más de 2 horas y 30 minutos hasta que se obtuvo una relación molar final de OH: Al de 2,40. La solución se calentó y agitó por 48 horas adicionales antes de ser enfriada en agua fría. El pH después de la reacción fue de 3,6.

[0115] Se removi6 una alícuota y se sometió a análisis mediante cromatografía SEC. El resultado se muestra en la Figura 8, mostrando el Cromatograma SEC un Pico 4 de la SEC dominante, un Pico 3 de la SEC más pequeño pero significativo y un Pico 5 de la SEC todavía más pequeño.

[0116] La solución de reacción fue secada por liofilización y el polvo resultante se sometió a un proceso de purificación por fraccionamiento usando una columna de 15 cm de largo y 1,1 cm de diámetro, empacada con un gel de poli-acrilamida (Bio-Gel P4, obtenible comercialmente de Bio-Rad). La sal de aluminio purificada resultante se sometió a análisis mediante cromatografía SEC. El resultado se muestra en la Figura 9. El cromatograma SEC muestra, al compararlo a la sal de aluminio no purificada de la Figura 8, un Pico 3 de la SEC más pequeño y un Pico 5 de la SEC más pequeño, manteniendo el Pico 4 de la SEC dominante.

[0117] La sal de aluminio purificada se sometió a análisis mediante espectroscopía ^{27}Al RMN.

[0118] Como se ilustra en la Figura 10, el espectro de ^{27}Al RMN muestra un pico más pequeño a aproximadamente 62,5ppm, que representa al catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio y un pico más largo a aproximadamente 70 ppm, que representa al catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio. El espectro RMN muestra al catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio, pero también al catión significativo Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio. No hubo pico a aproximadamente 0 ppm que representara al monómero Al_m , $AlCl_3$. El espectro de

²⁷ Al RMN tiene una distribución de especies que incluye 11,5% del Al como catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, 88,5% del Al como catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, y 0% del Al como el monómero Al_m .

[0119] Los Ejemplos y Ejemplos Comparativos colectivamente muestran que el uso del amortiguador, tal como glicina, combinado con un tiempo prolongado de reacción a una temperatura elevada, típicamente más de 6 horas o más de 12 horas, pueden causar la conversión de una proporción sustancial, o aún todo, del catión de Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en el catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, sin causar la creación de ningún Pico 3 de la SEC de moléculas contentivas de aluminio que pudieran reducir la eficacia anti-transpirante. El cromatograma SEC de la resultante sal de aluminio puede mostrar un área de Pico 4 de al menos 90% de un área total de Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC, y con cero especies detectables de Pico 3 y Pico 5, así como cero especies detectables de Pico 1 y Pico 2. Como muestra el Ejemplo 1, aún el uso del amortiguador sin un tiempo de reacción prolongado a temperatura elevada puede proporcionar una sal de aluminio en una composición activa anti-transpirante que tenga una alta proporción mayor del 90% de catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies de Al detectables mediante RMN, y un área alta de Pico 4 de la SEC y un área baja, de menos de 10%, aún de menos de 6%, de área de Pico 3 de la SEC.

[0120] La conversión del catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, no aumenta, *per se*, el área del Pico 4 porque ambos, tanto el catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio como el catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio eluyen bajo el Pico 4 cuando la sal de aluminio se somete a la cromatografía SEC. Sin embargo, como el catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio tiene mayor estabilidad que el catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio, la sal de aluminio resultante tiene una mayor estabilidad en una composición activa anti-transpirante.

[0121] Por consiguiente, la provisión de una composición activa anti-transpirante tiene una alta proporción, al menos 90% de catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies de Al detectables mediante RMN, y un área alta, al menos 90% de Pico 4 de la SEC y un área baja, menos de 10%, aún menos de 6%, y aún menos de 5%, o aún indetectable, es

decir, 0% del Pico 3 de la SEC que proporciona la combinación de alta eficacia anti-transpirante y alta estabilidad de la composición activa anti-transpirante.

[0122] Deberá ser fácilmente aparente para aquellos expertos en el campo, que se pueden hacer varias selecciones de parámetros de proceso y de composición, tales como la base inorgánica, amortiguación y tiempo de calentamiento y/o temperatura, que pueden estar individuales o en combinación, basados en la presente revelación y con el conocimiento de la persona experta, para proporcionar modificaciones al Ejemplo que todavía pueden obtener una sal de aluminio para uso como una composición activa anti-transpirante teniendo la estabilidad y la eficacia anti-transpirante provistas por los Ejemplos y dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

LO QUE SE REIVINDICA ES:

1. Una composición activa anti-transpirante que comprende una sal de aluminio, teniendo la sal de aluminio (i) una relación molar de aluminio a cloruro de 0,3:1 a 3:1; y (ii) exhibiendo un espectro de ^{27}Al RMN con una distribución de especies que incluye al menos 90% del catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio como las especies predominantes detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.
2. La composición activa anti-transpirante de la reivindicación 1, donde la sal de aluminio exhibe un cromatograma SEC que tiene un área de Pico 4 de la SEC de al menos 90% de un área total de los picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.
3. La composición activa anti-transpirante de la reivindicación 1 ó 2, donde el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye al menos 95% del catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.
4. La composición activa anti-transpirante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye a lo más 5% del catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en la especie detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.
5. La composición activa anti-transpirante de la reivindicación 4, donde el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que no incluyen el catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.
6. La composición activa anti-transpirante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye a lo más 5% de Al_m , donde Al_m comprende un monómero que contiene aluminio y cloruro, en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.

000032

7. La composición activa anti-transpirante de cualquier reivindicación anterior, donde la sal de aluminio tiene una relación OH a Al de a lo más 2,6:1, o 2:1 hasta 2,6:1.
8. La composición activa anti-transpirante de la reivindicación 6, donde la sal de aluminio tiene una relación OH a Al de 2:1 hasta 2,5:1, u opcionalmente de 2,3:1 hasta 2,5:1.
9. La composición activa anti-transpirante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un amortiguador, donde una relación molar de amortiguador a aluminio es al menos 0,1:1, u opcionalmente 0,1:1 hasta 3:1.
10. La composición activa anti-transpirante de la reivindicación 9, donde el amortiguador es al menos un amortiguador elegido entre un amino ácido y betaína.
11. La composición activa anti-transpirante de la reivindicación 10, donde el amortiguador es un amino ácido y una relación molar de amino ácido a aluminio es al menos 0,1.
12. La composición activa anti-transpirante de la reivindicación 11, donde el amino ácido es glicina.
13. La composición activa anti-transpirante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición tiene un área de Pico 4 de la SEC de al menos 95% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.
14. La composición activa anti-transpirante de cualquier reivindicación anterior, donde la composición tiene un área de Pico 3 de la SEC de menos de 5% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.
15. La composición activa anti-transpirante de la reivindicación 14, donde la composición no tiene área de Pico 3 de la SEC en el cromatograma SEC.
16. La composición activa anti-transpirante de cualquier reivindicación anterior, donde la composición tiene un área de Pico 5 de la SEC de menos de 5% del área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.
17. La composición activa anti-transpirante de la reivindicación 16, donde la composición no tiene área de Pico 5 de la SEC en el cromatograma SEC.

18. La composición activa anti-transpirante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición tiene un área de Pico 4 de la SEC de 95 a 100%, no tiene área de Pico 3 de la SEC, y tiene un área de Pico 5 de la SEC desde 0 hasta 5% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.
19. La composición activa anti-transpirante de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición comprende además zirconio.
20. La composición activa anti-transpirante de la reivindicación 19, donde una relación molar de aluminio a zirconio es 5:1 hasta 10:1.
21. Un método para hacer una composición activa anti-transpirante, que comprende:
 - I) calentamiento de una solución acuosa que contiene una primera sal de aluminio que tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 0,3:1 hasta 3:1 y un amortiguador, donde el amortiguador es un amino ácido o betaína y una relación molar de amortiguador a aluminio de al menos de 0,1:1, a una temperatura de 50°C hasta 100°C durante un período de tiempo de 1 hora hasta 6 horas para obtener una primera solución de sal de aluminio;
 - II) adición a la solución de la primera sal de aluminio de una solución acuosa de una base inorgánica para obtener una segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado que tiene una relación molar OH:Al de a lo más 2,6:1, u opcionalmente 2:1 hasta 2,6:1, y un pH de 2 a 5;
 - III) calentamiento de la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado a una temperatura de 50°C hasta 100°C durante un período de tiempo de al menos 6 horas para obtener una tercera solución de sal de aluminio que contiene una tercera sal de aluminio que exhibe un espectro de ^{27}Al RMN con una distribución de las especies que incluye al menos 90% del catión Al_{30} de poli-hidroxio-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la tercera sal de aluminio; y
 - IV) adición opcional de una solución acuosa que contiene un compuesto de zirconio a la segunda solución de sal de aluminio con pH ajustado para así

obtener una segunda solución de sal de aluminio-zirconio de pH ajustado con una relación molar de aluminio a zirconio de 5:1 hasta 10:1.

22. El método de la reivindicación 21, donde la sal de aluminio exhibe un cromatograma SEC que tiene un área de Pico 4 de la SEC de al menos 90% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4, y 5 en el cromatograma SEC.
23. El método de las reivindicaciones 21 o 22, donde el amortiguador es glicina.
24. El método de la reivindicación de cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, donde la base inorgánica incluye al menos un miembro elegido entre hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de estroncio, hidróxido de itrio, óxido de itrio, y carbonato de itrio.
25. El método de la reivindicación 24, donde la base inorgánica es hidróxido de calcio.
26. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 20 hasta la 25, donde la segunda solución de sal de aluminio de pH ajustado tiene una relación molar de OH a Al de 2:1 hasta 2,5:1, u opcionalmente 2,3:1 a 2,5:1.
27. El método de cualquiera de las reivindicaciones del 20 al 26, donde la primera sal de aluminio es un compuesto de cloruro de aluminio elegido entre tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio, y diclorohidrato de aluminio.
28. El método de cualquiera de las reivindicaciones del 20 al 27, donde la composición además comprende zirconio y el paso IV) está presente en el método.
29. El método de la reivindicación 28, donde el compuesto de zirconio es $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
30. El método de cualquiera de las reivindicaciones del 20 al 29, donde el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye al menos 95% del catión Al_{30} de poli-hidroxio-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la tercera sal de aluminio.
31. El método de cualquiera de las reivindicaciones del 20 al 30, donde el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye a lo más 5% del catión

- Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.
32. El método de la reivindicación 31 donde el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que no incluye el catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la tercera sal de aluminio.
 33. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 20 a la 32, donde el espectro de ^{27}Al RMN tiene una distribución de especies que incluye a lo más 5% Al_m . El Al_m comprende un monómero que contiene aluminio y cloruro, en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la tercera sal de aluminio.
 34. El método de cualquiera de las reivindicaciones del 20 al 33, donde la tercera sal de aluminio tiene un área de Pico 4 de la SEC de al menos 95% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.
 35. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 20 a la 34, donde la tercera sal de aluminio tiene un área del Pico 3 de la SEC de menos de 5% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.
 36. El método de la reivindicación 15, donde la tercera sal de aluminio no tiene área del Pico 3 de la SEC en el cromatograma SEC.
 37. El método de cualquiera de las reivindicaciones del 20 al 36, donde la tercera sal de aluminio tiene un área de Pico 5 de la SEC de menos de 5% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.
 38. El método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 20 a la 37, donde en el paso III) el periodo de tiempo es al menos de 12 horas, u opcionalmente, al menos de 24 horas.
 39. El uso de un paso de calentamiento a temperatura elevada para convertir los cationes Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies detectables mediante el ^{27}Al RMN dentro de una solución acuosa de sal de aluminio en cationes Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en la especies detectables mediante ^{27}Al RMN sin el incremento de un área de Pico 3 de la SEC en el cromatograma SEC de la sal de aluminio, teniendo la solución acuosa de sal de aluminio una relación molar de 000036

aluminio a cloruro 0,3:1 hasta 3:1; un amortiguador, donde el amortiguador es un amino ácido o betaína y una relación molar de amortiguador a aluminio de al menos 0,1:1; una relación molar OH:Al de a lo más 2,6:1; u opcionalmente, 2:1 hasta 2,6:1; y un pH de 2 hasta 5; y el paso de calentamiento comprende el calentamiento de la solución acuosa de sal de aluminio a una temperatura de 50°C hasta 100°C durante un período de tiempo de al menos 6 horas, u opcionalmente al menos de 12 horas.

40. El uso en conformidad con la reivindicación 39, del paso de calentamiento que convierte todas las especies de catión Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio presentes en la solución acuosa de sal de aluminio en las especies de catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio.
41. El uso en conformidad con la reivindicación 39 o la reivindicación 40, donde el paso de calentamiento reduce un área del Pico 5 de la SEC en el cromatograma SEC.
42. El uso en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 39 a 41, donde el periodo de tiempo es al menos de 12 horas.
43. El uso en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 39 a la 42, donde el amortiguador es glicina.
44. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 39 a la 43, donde la relación molar OH:Al se ha alcanzado añadiendo a la solución acuosa de sal de aluminio una base inorgánica que incluye al menos un miembro seleccionado entre hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de estroncio, hidróxido de itrio, óxido de itrio, y carbonato de itrio.
45. El uso de la reivindicación 44, donde la base inorgánica es hidróxido de calcio.
46. El uso de cualquiera de las reivindicaciones de la 39 a la 45, donde la relación molar OH a Al es 2:1 hasta 2,5:1, u opcionalmente 2,3:1 hasta 2,5:1, u opcionalmente 2,3:1 hasta 2,5:1.

000337

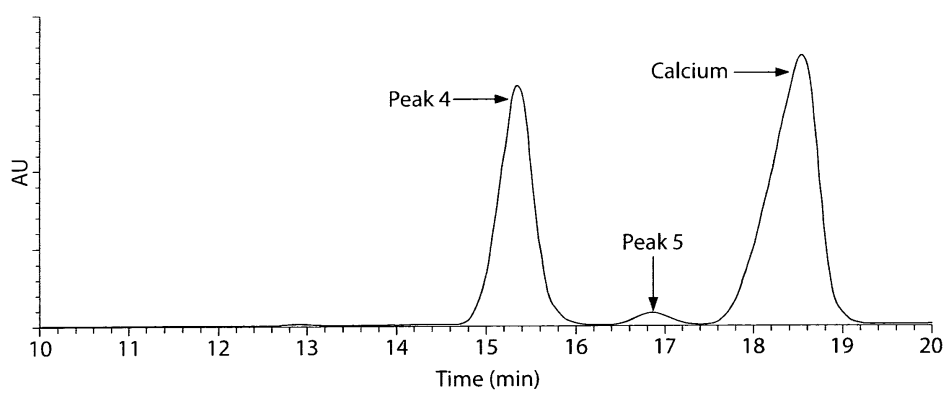
47. El uso de cualquiera de las reivindicaciones de la 39 a la 46, donde la sal de aluminio es un compuesto de cloruro de aluminio seleccionado entre tricloruro de aluminio, clorohexahidrato de aluminio, y diclorohidrato de aluminio.
48. El uso de cualquiera de las reivindicaciones de la 39 a la 47, donde el calentamiento incrementa las especies del catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en el espectro de ^{27}Al RMN desde al menos 90% hasta al menos 95% de las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio.
49. El uso de cualquiera de las reivindicaciones de la 39 a la 48, donde después del paso de calentamiento, la sal de aluminio tiene un área del Pico 4 de la SEC de al menos 95% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.
50. El uso de cualquiera de las reivindicaciones de la 39 a la 49, donde después del paso de calentamiento, la sal de aluminio tiene un área del Pico 3 de la SEC de menos de 5 % de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4, y 5 en el cromatograma SEC.
51. El uso de la reivindicación 50, donde después del paso de calentamiento, la sal de aluminio no tiene área del Pico 3 de la SEC en el cromatograma SEC.
52. El uso de cualquiera de las reivindicaciones de la 39 a la 51, donde después del paso de calentamiento la sal de aluminio tiene un área del Pico 5 de la SEC de menos de 5% de un área total de los Picos 1, 2, 3, 4 y 5 en el cromatograma SEC.
53. El uso, para mejorar la estabilidad de una sal de aluminio de una composición activa anti-transpirante sin aumentar el área del Pico 3 de la SEC en el cromatograma SEC de la sal de aluminio, de calentamiento, a una temperatura de 50°C a 100°C durante un período de tiempo de al menos 6 horas, una solución acuosa de la sal de aluminio teniendo una relación molar de aluminio a cloruro de 0,3:1 hasta 3:1; un amortiguador, siendo el amortiguador un amino ácido o betaína y una relación molar de amortiguador a aluminio siendo al menos de 0,1:1; una relación molar de OH:Al de a lo más 2,6:1, u, opcionalmente 2:1 hasta 2,6:1; y un pH de 2 a 5.

54. Una composición activa anti-transpirante que incluye una sal de aluminio producida por el método de cualquiera de las reivindicaciones de la 21 a la 38 o el uso de cualquiera de las reivindicaciones de la 39 a la 53.

000039

RESUMEN

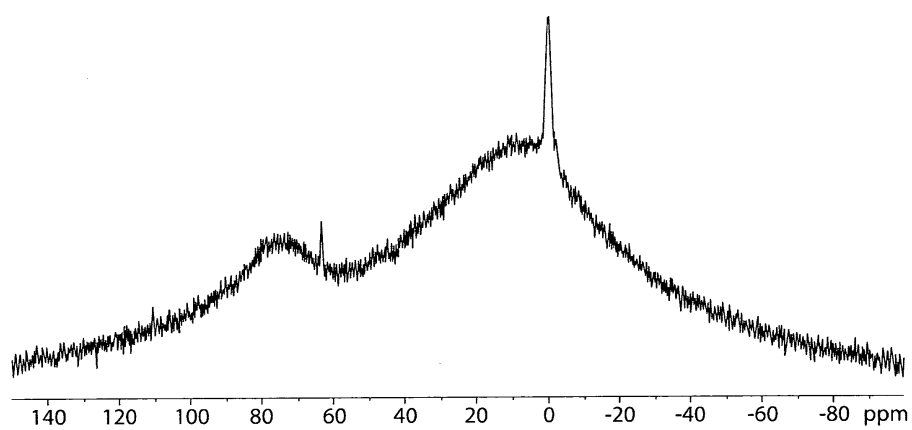
Una composición activa anti-transpirante que comprende una sal de aluminio, teniendo la sal de aluminio (i) una relación molar de aluminio a cloruro de 0,3:1 hasta 3:1; y (ii) exhibiendo un espectro de ^{27}Al RMN con una distribución de especies que incluye al menos 90% del catión Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio como la especie predominante detectable mediante ^{27}Al RMN dentro de la sal de aluminio. La composición puede opcionalmente incluir zirconio. También se revela un método para manufacturar una composición activa anti-transpirante y el uso de un paso de calentamiento a una temperatura elevada para convertir los cationes Al_{13} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN dentro de una solución acuosa de sal de aluminio en cationes Al_{30} de poli-hidroxi-oxo-aluminio en las especies detectables mediante ^{27}Al RMN sin aumentar un área del Pico 3 de la SEC en el cromatograma SEC de la sal de aluminio.



1/10

FIG. 1

000071



2/10

FIG. 2

000042

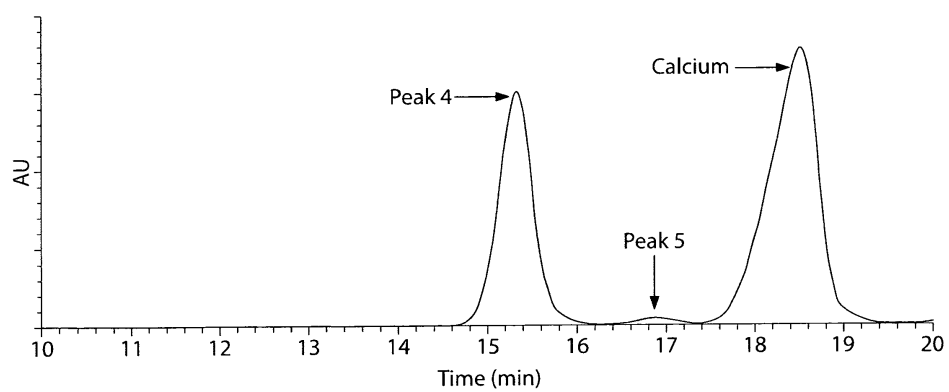
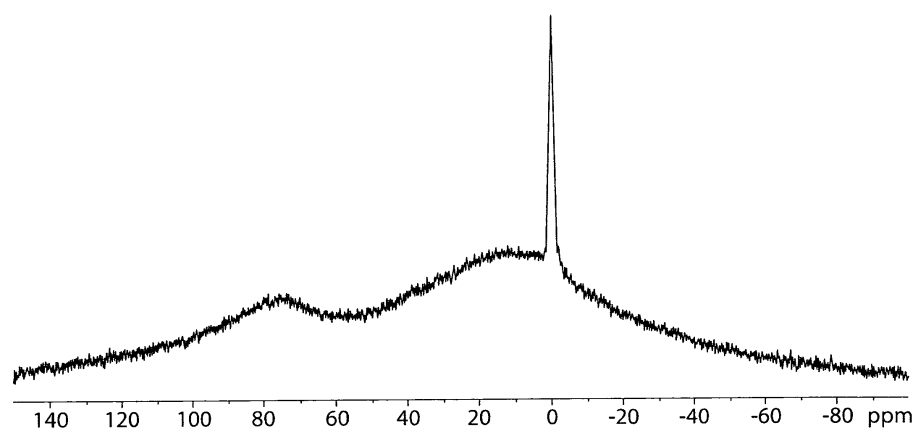


FIG. 3



4/10

FIG. 4

000041

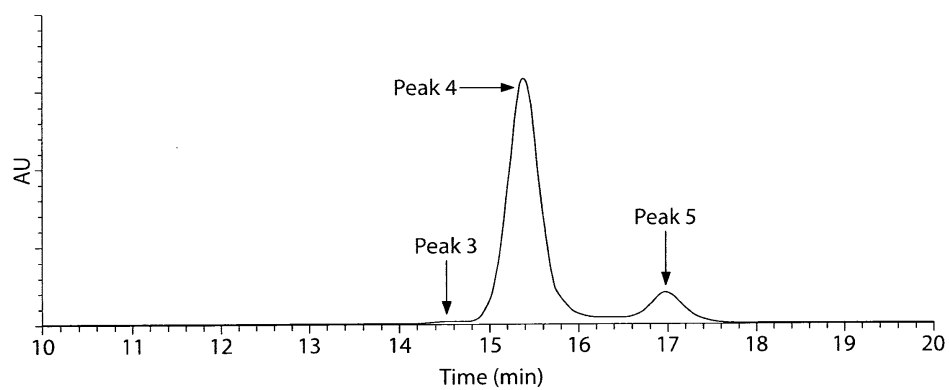
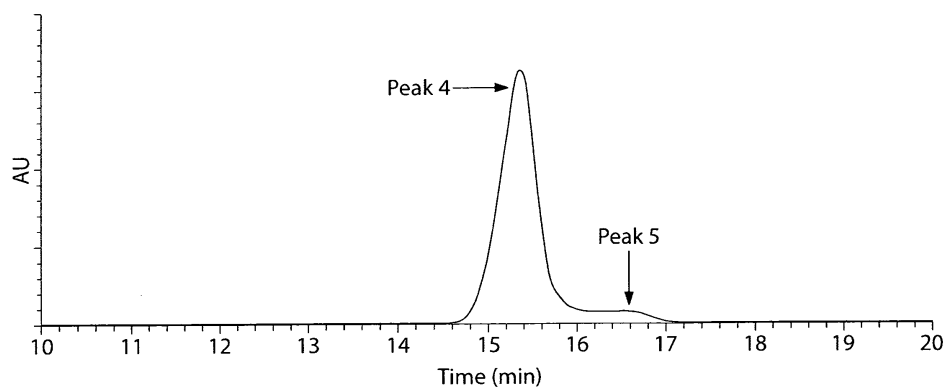


FIG. 5



6/10

FIG. 6

000046

7/10

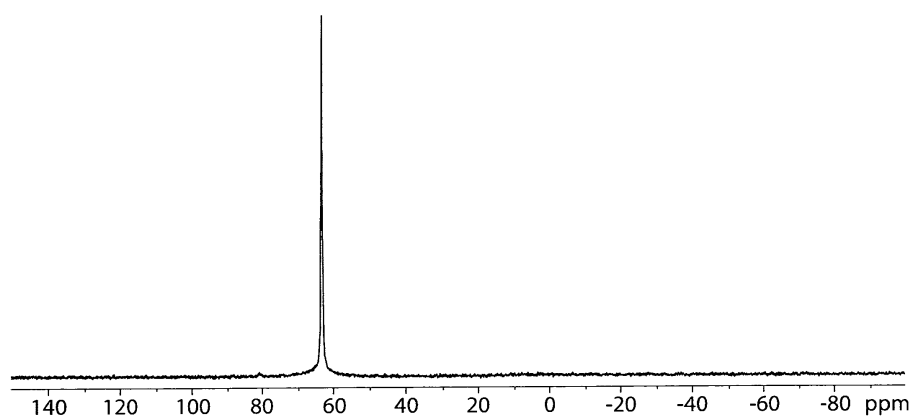
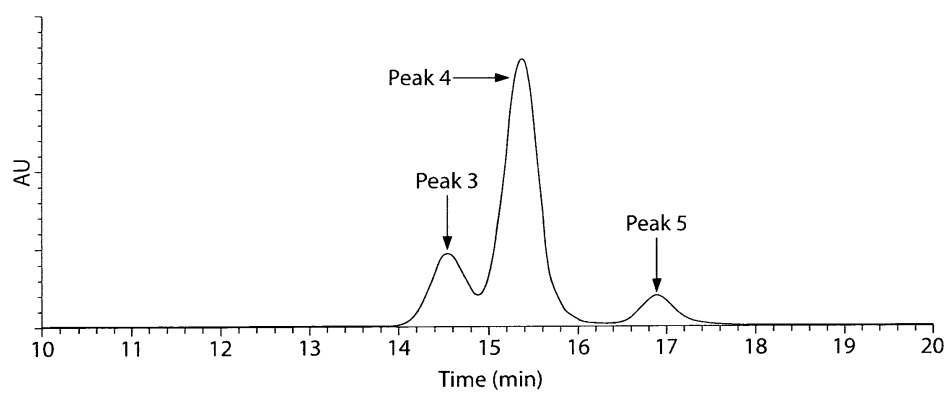


FIG. 7

000047



8/10

FIG. 8

000048

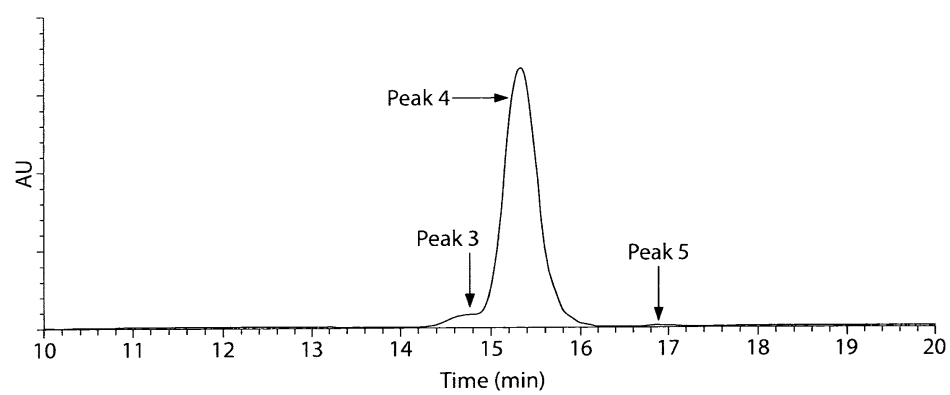
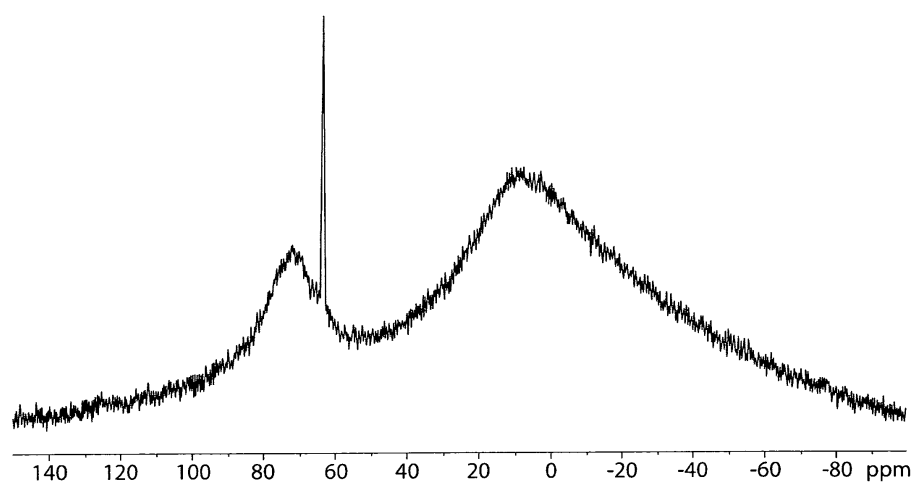


FIG. 9



10/10

FIG. 10

000050

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 May 2012 (10.05.2012)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2012/060817 A1

- (51) International Patent Classification:
A61Q 15/00 (2006.01) *A61K 8/26* (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2010/055030
- (22) International Filing Date:
2 November 2010 (02.11.2010)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (71) Applicant (for all designated States except US): COLGATE-PALMOLIVE COMPANY [US/US]; 300 Park Avenue, New York, New York 10022 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): PAPPAS, Iraklis [US/US]; 3335 West Hollywood Circle, Pennsauken, New Jersey 08109 (US). PAN, Long [CN/US]; 9 Black Latch Lane, Cherry Hill, New Jersey 08003 (US).
- (74) Agent: MORGAN, Michael F.; COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, Patent Department, 909 River Road, Piscataway, New Jersey 08855 (US).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,

CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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))

Published:

- with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: ANTIPERSPIRANT ACTIVE COMPOSITIONS AND MANUFACTURE THEREOF

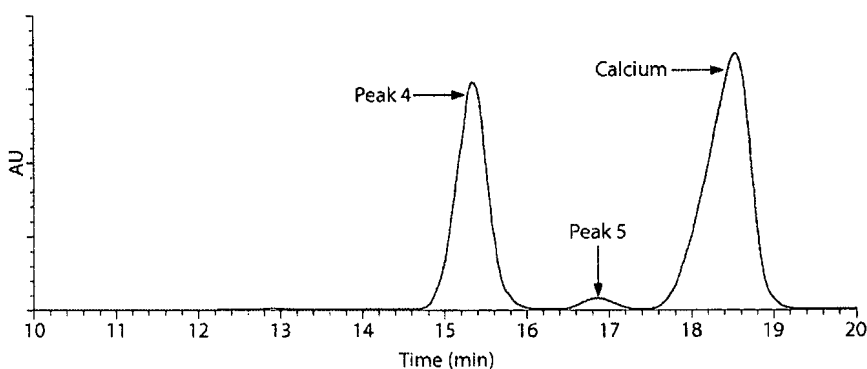


FIG. 1

(57) Abstract: An antiperspirant active composition comprising an aluminum salt, the aluminum salt (i) having an aluminum to chloride molar ratio of 0.3:1 to 3:1; and (ii) exhibiting an ^{27}Al NMR spectrum with a species distribution including at least 90% Al_{130} polyhydroxyoxoaluminum cation as the predominant species detectable by ^{27}Al NMR within the aluminum salt. The composition can optionally include zirconium. Also disclosed are a method of making an antiperspirant active composition and the use of a heating step at elevated temperature to convert Al_{13} polyhydroxyoxoaluminum cations in the species detectable by ^{27}Al NMR within an aqueous aluminum salt solution into Al_{30} polyhydroxyoxoaluminum cations in the species detectable by ^{27}Al NMR without increasing a SEC Peak 3 area in the SEC chromatogram of the aluminum salt.

000351

WO 2012/060817 A1

PATENT COOPERATION TREATY

RECEIVED
Colgate-Palmolive

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

FEB 26 2013

To: Colgate-Palmolive Company 909 River Road P.O. Box 1343 Piscataway NJ 08855-1343 ETATS-UNIS D'AMERIQUE	PATENT DOCKETING FEB 28 2013 DOCKETED BY: PCT Patent Department NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (PCT Rule 71.1)		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;"> Applicant's or agent's file reference 9054-00-WO-PC </td> <td style="width: 50%; text-align: center;"> IMPORTANT NOTIFICATION </td> </tr> </table>		Applicant's or agent's file reference 9054-00-WO-PC	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 9054-00-WO-PC	IMPORTANT NOTIFICATION		
International application No. PCT/US2010/055030	International filing date (day/month/year) 02.11.2010	Priority date (day/month/year)	
Applicant Colgate-Palmolive Company			

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

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

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

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

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

Name and mailing address of the international preliminary examining authority: European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized Officer Hick, Nora Tel. +49 89 2399-7736
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 9054-00-WO-PC		FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/US2010/055030		International filing date (day/month/year) 02.11.2010		Priority date (day/month/year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. A61Q15/00				
Applicant Colgate-Palmolive Company				
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of <u>15</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority, unless those sheets were superseded or cancelled, and any accompanying letters (see Rules 46.5, 66.8, 70.16, 91.2, and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets containing rectifications, where the decision was made by this Authority not to take them into account because they were not authorized by or notified to this Authority at the time when this Authority began to draw up this report, and any accompanying letters (Rules 66.4bis, 70.2(e), 70.16 and 91.2). ☐ superseding sheets and any accompanying letters, where this Authority either considers that the superseding sheets contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, or the superseding sheets were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box (see Rule 70.16(b)). b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see paragraph 3bis of Annex C of the Administrative Instructions).				
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ 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 Article 35(2) 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				
Date of submission of the demand		Date of completion of this report		
09.08.2012		20.02.2013		
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Cismaru, L Telephone No. +49 89 2399-5841		



**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2010/055030

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a) and (b))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-24 as originally filed

Claims, Numbers

1-55 as amended (together with any statement) under Art. 19 PCT

Drawings, Sheets

1/10-10/10 as originally filed

- ☐ a sequence listing - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since either they are considered to go beyond the disclosure as filed, or they were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rules 70.2(c) and (c-bis)):
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
5. ☐ This report has been established:
- ☐ taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rules 66.1(d-bis) and 70.2(e)).
 - ☐ without taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91(Rules 66.4bis and 70.2(e)).

000054

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2010/055030

6. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) has/have been received and taken into account in establishing this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-55</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-55</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-55</u>

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

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

see separate sheet

000055

Re Item V

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

Reference is made to the following documents:

- D1 WO 2009/075678 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO [US]; PAN LONG [US]) 18 June 2009 (2009-06-18) cited in the application
- D2 SHAFRAN K ET AL: "HIGH-TEMPERATURE SPECIATION STUDIES OF AL³⁺ ION HYDROLYSIS",
ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, DE,
vol. 6, no. 10, 1 January 2004 (2004-01-01), pages 836-839, XP009052432,
ISSN: 1438-1656, DOI: 10.1002/ADEM.200400058
cited in the application
- D3 KIRILL L. SHAFRAN ET AL: "The static anion exchange method for generation of high purity aluminium polyoxocations and monodisperse aluminium hydroxide nanoparticles",
JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY,
vol. 15, no. 33, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 3415-3423, XP55005604,
ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b505466d
- D4 US 2005/265939 A1 (LI ZIJUN [US]) 1 December 2005 (2005-12-01)

1 Novelty

- 1.1 Document D1 discloses Al salts obtained in the following manner: 0,5 M AlCl₃·6H₂O (25 mmol) is buffered with 62,5 mmol glycine, held at 95 °C and stirred vigorously. To this buffered solution a 1,0 N Ca(OH)₂ (31.25 mmol) is added dropwise over a 1 hour period. A ratio of OH:Al of 2,5 is employed in an attempt to increase the final pH and to reduce the SEC-Peak 5 species (see example 5). The resulting salt presents exclusively a Peak 4 and no Peak 5. However, D1 does not disclose the NMR spectrum of said compound. The method of D1 being slightly different from that of the present application, the subject-matter of claim 1 is considered novel.
- 1.2 Claims 20, 39, 54 and 55 concerning a method for producing an aluminum salt, the use of a heating step for converting Al₁₃, the use of a heating step for

enhancing stability of aluminum salts and an antiperspirant composition, respectively, is also considered novel, as none of the prior art documents discloses a further heating step.

2 Inventive step

2.1 The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1-55 does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

2.2 Document D1 concerns aluminum salt having high antiperspirant efficacy and is thus considered the prior art closest to the subject-matter of claim 1.

2.2.1 D1 discloses Al salts obtained in the following manner: 0,5 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25 mmol) is buffered with 62,5 mmol glycine, held at 95 °C and stirred vigorously. To this buffered solution a 1,0 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (31.25 mmol) is added dropwise over a 1 hour period. A ratio of OH:Al of 2,5 is employed in an attempt to increase the final pH and to reduce the SEC-Peak 5 species (see example 5). The resulting salt presents exclusively a Peak 4 and no Peak 5. D1 does not disclose the ratio of Al_{30} and Al_{13} species in the composition, nor it does teach that Al_{13} species should be avoided in order to increase efficacy.

2.3 The subject-matter of claim 1 therefore differs from these known Al salts in that it comprises at least 90% Al_{30} species, as determined by ^{27}Al NMR spectroscopy. According to the applicant, said difference is responsible for an increased antiperspirant efficacy and increased stability of the aluminum salts.

2.3.1 The application as filed does not contain any examples showing increased efficacy and/or stability of aluminum salts containing predominantly Al_{30} species over the salts containing Al_{13} species. However, with regard to the stability of aluminum salts, it appears a certain consensus exists in the prior art that Al_{30} species are more stable than Al_{13} species. The only effect that can be acknowledged is thus the increase in stability of Al salts.

2.4 The problem to be solved may therefore be regarded as the provision of an alternative, more stable aluminum salt.

2.5 Document D3 teaches that heating a solution of Al_{13} compounds leads to the formation, almost quantitative, of Al_{30} species.

2.5.1 D3 mentions that Al_{30} represent around 90% of all the detected species and that the concentration of Al dimers was not evaluated due to very low

concentration of these species. Furthermore, the sum of all three detected species (Al_{30} , Al_{13} and Al monomers) accounts for approximately 100% of the total Al content (page 3421, left column, lines 10-30). There is thus no evidence that additional Al species, invisible by NMR, are formed during the heating step.

- 2.5.2 In his letter, the applicant argued that simply heating a solution comprising Al_{13} species would inevitably lead to the significant formation of Al species with low efficacy (invisible on ^{27}Al NMR spectra, but eluting under Peak 2 or Peak 3 in SEC). Furthermore, the applicant considers that document D3 shows a salt having a total concentration of Al_{30} of only 85% (Fig 5B) and that overall, there are doubts whether the teaching of D3 is technically correct. Additionally, the applicant considers that the teaching of Chen et al would have deterred the skilled person from applying the process described in D3.
- 2.5.3 This authority does not share the applicant's opinion, for the following reasons: the figure referred to by the applicant shows indeed a molar concentration of Al_{30} species of about 0,17 Mol/L, out of a total of 0,2 Mol/L. This concentration, expressed in terms of weight, gives however a value of about 93,9 wt% (the molecular weight of the Al_{30} species is more than double of that of Al_{13} species).
- 2.5.4 In addition, a subtle difference between the method of the two questioned research papers (Chen et al. and Shafran et al. respectively) has been noted. The process according to Shafran involves the step of heating a precursor solution to a temperature of 85 °C for 42h. However, in the article cited by the applicant, the heating step was performed at a temperature of 95 °C. The same article notes that the decomposition and polymerization of Al_{30} are also speed up by increase in the heating temperature (see abstract).
- 2.5.5 After carefully reviewing the prior art documents and the submissions from the applicant, this authority is still of the opinion that even in view of the results obtained by Chen et al., the skilled person would have considered the method of D3 as a way to improve stability of polymeric aluminum solutions.
- 2.6 The solution proposed in present claim 1 cannot be considered inventive for the following reasons: the skilled person, having knowledge of the document D1 and looking to increase the stability of the aluminum species, would apply the teaching of D3 in order to obtain a composition comprising predominantly Al_{30} .
- 2.6.1 Since the stability may be directly linked to the known fact that Al_{30} species

are more stable than their Al₁₃ counterparts, the present solution is considered an obvious alternative to the compositions known from the prior art and thus the subject-matter of claim 1 does not involve an inventive step.

- 2.7 The same reasoning applies mutatis mutandis to the subject-matter of independent claims 20, 39, 54 and 55, which are therefore also not inventive.
- 2.8 Dependent claims do not appear to contain any additional features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of inventive step (see also D1-D4 and the relevant passages cited in the search report).

Re Item VIII

Certain observations on the international application

- 3 Clarity
- 3.1 Claims 39 and 54 do not meet the requirements of Article 6 PCT because the matter for which protection is sought is not clearly defined. The claims attempt to define the subject-matter in terms of the result to be achieved, which merely amounts to a statement of the underlying problem, without providing the technical features necessary for achieving this result. More precisely, the claims attempt to define the "use of a heating step... without increasing a SEC peak 3 area". This statement only underlines the result achieved, without actually indicating how to perform said step.

Our Ref: 9054-00-WO-PC

Your Ref:

8 August 2012

Attn: International Searching Authority
European Patent Office
P. B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Netherlands

BY FAX ONLY

Dear Sirs,

Intl. Patent Appln. No. PCT/US2010/055030
Colgate-Palmolive Company

We refer to the Written Opinion of the International Searching Authority dated 1 September 2011 issued with regard to the above-identified application

We file herewith an amended set of claims to be substituted for the set of claims that is currently on file.

Claim Amendments

The subject-matter of previous claim 2 has been incorporated into claim 1. As such, new claim 1 reads,

'An antiperspirant active composition comprising an aluminium salt, the aluminium salt (i) having an aluminium to chloride molar ratio of 0.3:1 to 3:1; and (ii) exhibiting an ^{27}Al NMR spectrum with a species distribution including at least 90% Al_3O polyhydroxyoxoaluminium cation as the predominant species detectable by ^{27}Al NMR within the aluminium salt,

wherein the aluminium salt exhibits a SEC chromatogram having a SEC Peak 4 area of at least 90% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.'

Accordingly, previous claim 2 has been deleted.

New claims 38 and 53 have been added to recite that "a molar concentration of aluminum is greater than 0.2M up to 2.5M". Support can be found in paragraph [64].

The remaining claims have been renumbered.

Novelty

With regard to section 1 of the Written Opinion, the Examiner has contended that previous claims 1 to 20 are not novel over cited documents D1 and D3. In light of the amendments made, and as set out in the following, it is respectfully submitted that this objection has been overcome.

Document D1 (WO 2009/075678)

Document D1 is directed to an antiperspirant compositions comprising an aluminium salt having an aluminium to chloride molar ratio of about 0.3:1 to about 3:1, and exhibiting a size exclusion chromatography (SEC) chromatogram having an SEC peak 4 to Peak 3 intensity ratio of at least 7 (abstract).

Referring to Examples 2 and 5, the Examiner has contended that D1 discloses an antiperspirant composition comprising an Al_{30} aluminium salt that is obtained by a process identical to the one disclosed in Example 1 of the present application. The Examiner has further contended that whilst the ^{27}Al NMR spectrum of the composition of D1 is not disclosed, the relative distribution of the SEC peaks matches that of the composition defined by previous claim 1. As such, the Examiner considers that the compositions of D1 will inevitably fall within the scope of previous claim 1.

It is respectfully submitted that the processes defined in Examples 2 and 5 of D1, are not identical to the process defined in Example 1 of the present application, and thus, would not inevitably give rise to a product falling within the scope of claim 1.

000061

Example 2 of D1 illustrates a process using a different molar ratio of buffer to $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a different concentration of inorganic base, a different final reaction pH, and a different reaction time to that of Example 1 of the present application. Accordingly, it cannot be inferred from D1 that the process defined by Example 2 would inevitably give rise to a composition that is comparable to that of Example 1, and falling within the scope of claim 1.

Similarly, Example 5 of D1 illustrates a process with a different reaction period and final reaction pH to that of Example 1 of the present application. Thus, again, it cannot be inferred from D1 that the process defined by Example 5 would inevitably give rise to a composition that is comparable to that of Example 1, and falling within the scope of claim 1.

~~Furthermore, as indicated in paragraph [20] of the description, both Al_{10} and Al_{13} polyhydroxyoxoaluminium cations elute under SEC peak 4, and thus, are indistinguishable from each other by SEC. However, as indicated in paragraph [8] of the description, these two species have different resonance frequencies, and therefore are distinguishable, by ^{27}Al NMR spectroscopy.~~

Accordingly, two compositions with a comparable SEC distribution pattern does not necessarily indicate that the relative proportions of Al_{10} and Al_{13} polyhydroxyoxoaluminium cations between the compositions are also the comparable. Therefore, it is respectfully submitted that it also cannot be inferred from D1 that the compositions of Examples 2 and 5 will inevitably exhibit an ^{27}Al NMR spectrum with a species distribution including at least 90% Al_{10} polyhydroxyoxoaluminium cations, as required by the present claims.

Document D3 (Shafran *et al.*, 2005)

Document D3 has been cited by the Applicant in paragraph [12] of the description.

D3 is directed to methods of generating high purity aluminium polyoxoocations. D3 specifically discloses the preparation of an Al_{10} -rich solution comprising heating an Al_{13} -rich precursor solution (derived from aluminium chloride) at 85°C for 42 hours. D3 states that after this process,

000052

the calculated Al_{30} fraction is around 90% of all the detected species (page 3417, right-hand column, paragraph 3, and page 3421, left-hand column, paragraph 6).

There is no specific disclosure in D3 that the compositions are used as antiperspirant active compositions.

In addition, as indicated in paragraph [9] of the description, ^{27}Al NMR spectroscopy may not fully elucidate the chemical composition of a partially neutralized Al salt solution, since there are a variety of Al species which give rise to broad, low resolution resonance peaks and which are thus effectively 'invisible' by NMR. Unless the ^{27}Al NMR is carried out quantitatively, the relative concentration of these NMR-invisible species cannot be determined and must be inferred from SEC chromatography.

D3 merely states that the calculated Al_{30} fraction is around 90% of all the detected species. There is no disclosure in D3 of the proportion of Al_{30} cations relative to all the Al species, including those that cannot be detected by ^{27}Al NMR. Thus, it cannot be inferred from D3 that the aluminium salt exhibits a SEC chromatogram having a SEC Peak 4 area of at least 90% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram, as required by the amended claims.

In fact, the description acknowledges that it is known that the Al_{13} polyhydroxyoxoaluminium ions may be converted to Al_{30} polyhydroxyoxoaluminium ions by heating a solution of the Al_{13} polyhydroxyoxoaluminium ions (paragraphs [11] and [12]). However, as indicated in paragraph [19] of the description, the present inventors have found that prolonged heating of a partially neutralized Al solution inevitably results in the formation of NMR-invisible Peak 2 or Peak 3 species.

Therefore, it is respectfully submitted that the skilled person would not even inevitably arrive at a composition falling within the terms of the amended claims, by practising the teaching of D3.

000063

Inventive Step

With regard to Item 2 of the Written Opinion, the Examiner has contended that the previous claims do not involve an inventive step. In light of the amendments made, and as set out in the following, it is respectfully submitted that this objection has been overcome.

Claims 1 to 19

D1 may be regarded as the closest prior art document because it is directed to the same purpose as the present invention, namely that of providing effective antiperspirant compositions.

As discussed above, the difference between D1 and the present claims is that the present claims require a composition exhibiting an ^{27}Al NMR spectrum with a species distribution including at least 90% Al_{30} polyhydroxyoxoaluminium cation as the predominant species detectable by ^{27}Al NMR within the aluminium salt.

As indicated in paragraph [20] of the description, the technical effect of this difference is that the antiperspirant composition has improved stability as well as enhanced antiperspirant efficacy.

The objective technical problem may therefore be regarded as the provision of an antiperspirant composition with improved stability, whilst maintaining antiperspirant efficacy.

D1 is entirely concerned with increasing the Peak 4 intensity relative to Peak 3 and Peak 5 in the SEC chromatogram. There is no mention in D1 of Al_{13} and Al_{30} polyhydroxyoxoaluminium species, nor does D1 mention address the issue of stability of the antiperspirant compositions. Therefore, in light of D1, the skilled person would have absolutely no motivation to improve the stability of the compositions by increasing the proportion of Al_{30} to Al_{13} polyhydroxyoxoaluminium species.

Document D2 is directed to Al-ion hydrolysis. As the Examiner has indicated, D2 discloses that heating a solution comprising Al_{13} species leads to a conversion of the Al_{13} species to Al_{30}

000064

species. D2 further discloses that the stability of Al_{13} species is greater than that of the Al_{13} species.

Document D3 also discloses the conversion of Al_{13} species to Al_{30} species by prolonged heating.

In light of D2 or D3, it would not be obvious to the skilled person to arrive at an antiperspirant composition that exhibits an ^{27}Al NMR spectrum with a species distribution including at least 90% Al^{10} polyhydroxyoxoaluminium (i.e. that has increased stability) and that exhibits a SEC chromatogram having a SEC Peak 4 area of at least 90% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram (i.e. that has increased efficacy), as recited in the amended claims.

~~As discussed above and as indicated in the description, at the priority date of the application, it was known that the Al_{13} polyhydroxyoxoaluminium ions may be converted to Al_{30} polyhydroxyoxoaluminium ions by heating a solution of the Al_{13} polyhydroxyoxoaluminium ions (paragraphs [11] and [12]). However, as indicated in paragraph [19] of the description, prolonged heating of an Al_{13} solution inevitably results in the significant formation of NMR-invisible species which would elute under Peak 2 or Peak 3 in SEC, and which would significantly reduce the efficacy of the antiperspirant composition.~~

Therefore, if the skilled person were to carry out the teaching of D2 or D3, and merely heat the compositions of D1 for prolonged periods of time, the skilled person would inevitably arrive at antiperspirant compositions with significant Peak 2 or Peak 3 intensity, and thus, with reduced efficacy.

There is no hint or suggestion in D2 or D3 of how to arrive at an antiperspirant composition that has both antiperspirant efficacy and stability, as required by the amended claims.

Document D4 (US 2005/0265939) is directed to high pH antiperspirant compositions of enhanced efficacy. The compositions have an HPLC Band III (peak 4) to Band II (peak 3) ratio of at least 0.5 (paragraph [12]). There is no specific disclosure in D4 of a composition that exhibits a SEC chromatogram having a SEC Peak 4 area of at least 90% of a total area of Peaks

000065

1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram, as recited in the amended claims. In fact, Figure 1 of D4 illustrates a composition having a Band III (peak 4) to Band II (peak 2) area ratio of 1.23 (see Table V). Thus, the teaching of D4 is incompatible with that of D1, and the skilled person would not even turn to D4 when attempting to solve the objective technical problem.

Even if the skilled person were to turn to D4, D4 merely discloses that the compositions should preferably not contain any Al₁₃ species (paragraph [53]). There is no mention in D4 of Al₃₀ species. In fact, Figure 2 of D4 illustrates an ²⁷Al NMR spectrum of a composition comprising predominantly Al monomers as indicated by the sharp peak at about 0 ppm, and the absence of a peak at about 70 ppm.

~~Therefore, in light of D4, it would not be obvious to the skilled person to increase the concentration of Al₃O species to at least 90%, as required by the amended claims.~~

Claims 20 to 55

D1 may be regarded as the closest prior art document because it addresses the same purpose of providing methods of preparing effective antiperspirant compositions.

D1 discloses a method of preparing an antiperspirant composition which exhibits exclusively SEC Peak 4 and no SEC Peak 5. The method comprises mixing 0.5M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25 mmol) with 62.5 mmol glycine, at 95°C. 1.0 N $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (31.25 mmol) is then added over a one hour period such that a final OH:Al ratio of 2.5, and a final pH of 4.52 is achieved (see Example 5).

The difference between D1 and the present invention is that the present invention requires a further heating step of at least 6 hours at a temperature of about 50°C to about 100°C.

The technical effect of this difference is that a composition exhibiting a SEC chromatogram having a SEC Peak 4 area of at least 90% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram (indicative of increased efficacy), and exhibiting an ^{27}Al NMR spectrum with a

000000

species distribution including at least 90% Al^{30} polyhydroxyoxoaluminium ions (indicative of increased stability), is obtained.

The objective technical problem may therefore be regarded as the provision of a method of preparing an antiperspirant composition with improved stability and efficacy.

In light of D1, the skilled person would have no motivation to introduce a further heating step of at least six hours when attempting to solve the objective technical problem. There is no hint or suggestion in D1 that introducing a further heating step of at least 6 hours would result in a composition that also exhibits an ^{27}Al NMR spectrum with a species distribution including at least 90% Al^{30} polyhydroxyoxoaluminium ions.

Documents D2 and D3 disclose that prolonged heating of Al_{13} species results in a conversion to the more stable Al_{30} species. However, as discussed above, prolonged heating of an Al_{13} solution inevitably results in the significant formation of NMR-invisible species which would elute under Peak 2 or Peak 3 in SEC, and which would significantly reduce the efficacy of the antiperspirant composition.

There is no hint or suggestion in D2 or D3 that using a heating step of at least six hours in combination with prior steps (i) and (ii) as defined in new claim 20 (previous claim 21), would result in an antiperspirant composition that exhibits an ^{27}Al NMR spectrum with a species distribution including at least 90% Al^{30} polyhydroxyoxoaluminium ions (i.e. that has increased stability) and in addition, that exhibits a SEC chromatogram having a SEC Peak 4 area of at least 90% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram (i.e. that has increased efficacy).

Moreover, it would in no way be obvious to the skilled person that heating an aluminium salt solution over a period of at least six hours, wherein the aluminium salt solution comprises an aluminium to chloride molar ratio of 0.3:1 to 3:1, an amino acid or betaine buffer wherein the molar ratio of buffer to aluminium is at least 0.1:1, and an OH:Al molar ratio of at most 2.6:1 would result in the conversion of Al_{13} polyhydroxyoxoaluminium cations species to Al_{30}

000067

polyhydroxyoxoaluminum species detectable by ^{27}Al NMR, without increasing a SEC Peak 3 area in the SEC chromatogram of the aluminum salt.

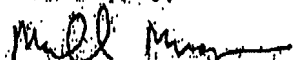
As discussed above, given that D4 discloses compositions which exhibit an SEC chromatogram having a SEC Peak 4 area of less than 90% of a total area of other peaks (see in particular, Figure 1), the teaching of D4 is incompatible with D1.

However, even if the skilled person were to turn to D4, D4 merely discloses that antiperspirant compositions should preferably not contain any Al^{13} species (paragraph [53]). Starting from the method disclosed in D1, there is absolutely nothing to incite the skilled person to introduce a heating step of at least six hours when attempting to provide an antiperspirant composition that has both improved stability and efficacy. More specifically, there is nothing in D4 to incite the skilled person to introduce a heating step of at least six hours in order to provide an antiperspirant composition that exhibits an ^{27}Al NMR spectrum with a species distribution including at least 90% Al^{10} polyhydroxyoxoaluminum ions (indicative of increased stability), and that exhibits a SEC chromatogram having a SEC Peak 4 area of at least 90% of a total area of other in the SEC chromatogram (indicative of increased efficacy).

In light of the above observations, it is respectfully submitted that the amended claims involve an inventive step.

Accordingly, we look forward to receiving a favourable IPRP.

Yours faithfully,


Michael F. Morgan

000068

REPLACEMENT SHEET

ATTORNEY DOCKET NO.: 9054-00-WO-PC

CLAIMS

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An antiperspirant active composition comprising an aluminum salt, the aluminum salt (i) having an aluminum to chloride molar ratio of 0.3:1 to 3:1; and (ii) exhibiting an ^{27}Al NMR spectrum with a species distribution including at least 90% Al_{30} polyhydroxyoxoaluminum cation as the predominant species detectable by ^{27}Al NMR within the aluminum salt, wherein the aluminum salt exhibits a SEC chromatogram having a SEC Peak 4 area of at least 90% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram
2. The antiperspirant active composition of claim 1, wherein the ^{27}Al NMR spectrum has a species distribution including at least 95% Al_{30} polyhydroxyoxoaluminum cation as the predominant species detectable by ^{27}Al NMR within the aluminum salt.
3. The antiperspirant active composition of any foregoing claim, wherein the ^{27}Al NMR spectrum has a species distribution including at most 5% Al_{13} polyhydroxyoxoaluminum cation in the species detectable by ^{27}Al NMR within the aluminum salt.
4. The antiperspirant active composition of claim 3, wherein the ^{27}Al NMR spectrum has a species distribution including no Al_{13} polyhydroxyoxoaluminum cation in the species detectable by ^{27}Al NMR within the aluminum salt.
5. The antiperspirant active composition of any foregoing claim, wherein the ^{27}Al NMR spectrum has a species distribution including at most 5% Al_m , Al_m comprising an aluminum- and chloride-containing monomer, in the species detectable by ^{27}Al NMR within the aluminum salt.
6. The antiperspirant active composition of any foregoing claim, wherein the aluminum salt has an OH to Al ratio of at most 2.6:1, or 2:1 to 2.6:1.
7. The antiperspirant active composition of claim 5, wherein the aluminum salt has an OH to Al ratio of 2:1 to 2.5:1, or optionally 2.3:1 to 2.5:1.
8. The antiperspirant active composition of any foregoing claim, further comprising a buffer, wherein a molar ratio of buffer to aluminum is at least 0.1:1, or optionally 0.1:1 to 3:1.
9. The antiperspirant active composition of claim 8, wherein the buffer is at least one buffer chosen from an amino acid and betaine.

REPLACEMENT SHEET

ATTORNEY DOCKET NO.: 9054-00-WO-PC

10. The antiperspirant active composition of claim 9, wherein the buffer is an amino acid and a molar ratio of amino acid to aluminum is at least 0.1.
11. The antiperspirant active composition of claim 10, wherein the amino acid is glycine.
12. The antiperspirant active composition of any foregoing claim, wherein the composition has a SEC Peak 4 area of at least 95% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.
13. The antiperspirant active composition of any foregoing claim, wherein the composition has a SEC Peak 3 area of less than 5% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.
- ~~14. The antiperspirant active composition of claim 13, wherein the composition has no SEC Peak 3 area in the SEC chromatogram.~~
- ~~15. The antiperspirant active composition of any foregoing claim, wherein the composition has a SEC Peak 5 area of less than 5% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.~~
16. The antiperspirant active composition of claim 15, wherein the composition has no SEC Peak 5 area in the SEC chromatogram.
17. The antiperspirant active composition of any foregoing claim, wherein the composition has a SEC Peak 4 area of 95 to 100%, no SEC Peak 3 area, and a SEC Peak 5 area of from 0 to 5% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.
18. The antiperspirant active composition of any foregoing claim, wherein the composition further comprises zirconium.
19. The antiperspirant active composition of claim 18, wherein a molar ratio of aluminum to zirconium is 5:1 to 10:1.
20. A method of making an antiperspirant active composition comprising:
 - 1) heating an aqueous solution containing a first aluminum salt having an aluminum to chloride molar ratio of 0.3:1 to 3:1 and a buffer, wherein the buffer is an amino acid or betaine and a molar ratio of buffer to aluminum is at least 0.1: 1, at a temperature of 50°C to 100°C for a period of time of 1 hour to 6 hours to obtain a first aluminum salt solution;

REPLACEMENT SHEET

ATTORNEY DOCKET NO.: 9054-00-WO-PC

- II) adding to the first aluminum salt solution an aqueous solution of an inorganic base to obtain a second pH adjusted aluminum salt solution having an OH:Al molar ratio of at most 2.6:1, or optionally 2:1 to 2.6:1, and a pH of 2 to 5;
 - III) heating the second pH adjusted aluminum salt solution at a temperature of 50°C to 100°C for a period of time of at least 6 hours to obtain a third aluminum salt solution containing a third aluminum salt exhibiting an ^{27}Al NMR spectrum with a species distribution including at least 90% Al_{30} polyhydroxyoxoaluminum cation as the predominant species detectable by ^{27}Al NMR within the third aluminum salt; and
 - IV) optionally adding an aqueous solution containing a zirconium compound to the second pH adjusted aluminum salt solution to thereby obtain a second pH adjusted aluminum-zirconium salt solution having a molar ratio of aluminum to zirconium of 5:1 to 10:1.
21. The method of claim 20, wherein the aluminum salt exhibits a SEC chromatogram having a SEC Peak 4 area of at least 90% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.
 22. The method of claim 20 or 21, wherein the buffer is glycine.
 23. The method of claim any one of claims 19 to 22, wherein the inorganic base includes at least one member chosen from calcium hydroxide, strontium hydroxide, barium hydroxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, calcium carbonate, barium carbonate, strontium carbonate, yttrium hydroxide, yttrium oxide, and yttrium carbonate.
 24. The method of claim 23, wherein the inorganic base is calcium hydroxide.
 25. The method of any one of claims 19 to 24, wherein the second pH adjusted aluminum salt solution has an OH to Al molar ratio of 2:1 to 2.5:1, or optionally 2.3:1 to 2.5:1.
 26. The method of any one of claims 19 to 25, wherein the first aluminum salt is an aluminum chloride compound chosen from aluminum trichloride, aluminum chlorohexahydrate, and aluminum dichlorohydrate.
 27. The method of any one of claims 19 to 26, wherein the composition further comprises zirconium and step IV) is present in the method.
 28. The method of claim 27, wherein the zirconium compound is $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

REPLACEMENT SHEET

ATTORNEY DOCKET NO.: 9054-00-WO-PC

29. The method of any one of claims 19 to 28, wherein the ^{27}Al NMR spectrum has a species distribution including at least 95% Al_{30} polyhydroxyoxoaluminum cation as the predominant species detectable by ^{27}Al NMR within the third aluminum salt.
30. The method of any one of claims 19 to 29, wherein the ^{27}Al NMR spectrum has a species distribution including at most 5% Al_{13} polyhydroxyoxoaluminum cation in the species detectable by ^{27}Al NMR within the third aluminum salt.
31. The method of claim 30, wherein the ^{27}Al NMR spectrum has a species distribution including no Al_{13} polyhydroxyoxoaluminum cation in the species detectable by ^{27}Al NMR within the third aluminum salt.
32. The method of any one of claims 19 to 31, wherein the ^{27}Al NMR spectrum has a species distribution including at most 5% Al_m , Al_m comprising an aluminum-and chloride-containing monomer, in the species detectable by ^{27}Al NMR within the third aluminum salt.
33. The method of any one of claims 19 to 32, wherein the third aluminum salt has a SEC Peak 4 area of at least 95% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.
34. The method of any one of claims 19 to 33, wherein the third aluminum salt has a SEC Peak 3 area of less than 5% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.
35. The method of claim 34, wherein the third aluminum salt has no SEC Peak 3 area in the SEC chromatogram.
36. The method of any one of claims 19 to 35, wherein the third aluminum salt has a SEC Peak 5 area of less than 5% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.
37. The method according to any one of claims 19 to 36, wherein in step III) the period of time is at least 12 hours, or optionally at least 24 hours.
38. The method according to any one of claims 19 to 37, wherein a molar concentration of aluminum is greater than 0.2M up to 2.5M.
39. Use of a heating step at elevated temperature to convert Al_{13} polyhydroxyoxoaluminum cations in the species detectable by ^{27}Al NMR within an aqueous aluminum salt solution into Al_{30} polyhydroxyoxoaluminum cations in the species detectable by ^{27}Al NMR

REPLACEMENT SHEET

ATTORNEY DOCKET NO.: 9034-00-WO-PC

without increasing a SEC Peak 3 area in the SEC chromatogram of the aluminum salt, the aqueous aluminum salt solution having an aluminum to chloride molar ratio of 0.3:1 to 3:1; a buffer, wherein the buffer is an amino acid or betaine and a molar ratio of buffer to aluminum is at least 0.1:1; an OH:Al molar ratio of at most 2.6:1, or optionally, 2:1 to 2.6:1; and a pH of 2 to 5; and the heating step comprises heating the aqueous aluminum salt solution at a temperature of 50°C to 100°C for a period of time of at least 6 hours, or optionally at least 12 hours.

40. The use according to claim 39, wherein the heating step converts all the Al_{13} polyhydroxyoxoaluminum cation species present in the aqueous aluminum salt solution into the Al_{30} polyhydroxyoxoaluminum cation species.
41. The use according to claim 39 or claim 40, wherein the heating step reduces a SEC Peak 5 area in the SEC chromatogram.
42. The use according to any one of claims 39 to 41, wherein the period of time is at least 12 hours.
43. The use according to any one of claims 39 to 42, wherein the buffer is glycine.
44. The use according to any one of claims 39 to 43, wherein the OH:Al molar ratio has been achieved by adding to the aqueous aluminum salt solution an inorganic base including at least one member chosen from calcium hydroxide, strontium hydroxide, barium hydroxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, calcium carbonate, barium carbonate, strontium carbonate, yttrium hydroxide, yttrium oxide, and yttrium carbonate.
45. The use of claim 44, wherein the inorganic base is calcium hydroxide.
46. The use of any one of claims 39 to 45, wherein the OH to Al molar ratio is 2:1 to 2.5:1, or optionally 2.3:1 to 2.5:1.
47. The use of any one of claims 39 to 46, wherein the aluminum salt is an aluminum chloride compound chosen from aluminum trichloride, aluminum chlorohexahydrate, and aluminum dichlorohydrate.
48. The use of any one of claims 39 to 47, wherein the heating increases the Al_{30} polyhydroxyoxoaluminum cation species in the ^{27}Al NMR spectrum from at least 90% to at least 95% of the species detectable by ^{27}Al NMR within the aluminum salt.

REPLACEMENT SHEET

ATTORNEY DOCKET NO.: 9054-00-WO-PC

49. The use of any one of claims 39 to 48, wherein after the heating step the aluminum salt has a SEC Peak 4 area of at least 95% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.
50. The use of any one of claims 39 to 49, wherein after the heating step the aluminum salt has a SEC Peak 3 area of less than 5% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.
51. The use of claim 50, wherein after the heating step the aluminum salt has no SEC Peak 3 area in the SEC chromatogram.
52. The use of any one of claims 39 to 51, wherein after the heating step the aluminum salt has a SEC Peak 5 area of less than 5% of a total area of Peaks 1, 2, 3, 4 and 5 in the SEC chromatogram.
53. The use of any one of claims 39 to 52, wherein a molar concentration of aluminum is greater than 0.2M up to 2.5M
54. Use, for enhancing the stability of an aluminum salt of an antiperspirant active composition without increasing a SEC Peak 3 area in the SEC chromatogram of the aluminum salt, of heating, at a temperature of 50°C to 100°C for a period of time of at least 6 hours, an aqueous solution of the aluminum salt having an aluminum to chloride molar ratio of 0.3:1 to 3:1; a buffer, the buffer being an amino acid or betaine and a molar ratio of buffer to aluminum being at least 0.1:1; an OH:Al molar ratio of at most 2.6:1, or optionally 2:1 to 2.6:1; and a pH of 2 to 5.
55. An antiperspirant active composition including an aluminum salt produced by the method of any one of claims 20 to 38 or the use of any one of claims 39 to 54.



COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Td: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 300 Park Avenue New York, New York 10022, Estados Unidos de América.

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, variedades vegetales; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar secretos industriales y know-how.
- 3) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 4) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 5) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 6) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

legal representative(s) of

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

an organization existing under the laws of

and in present execution of its business activity, domiciled at 300 Park Avenue New York, New York 10022, United States of America.

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register secrets or know-how.
- 3) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 4) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 5) To ratify or not the officious agency.
- 6) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at Piscataway, NJ USA

on this 17 day of January of 2013


Michael F. Morgan – Associate Patent Counsel
Firma / signature

000375

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

Delegation of Authority with Respect to Patent Matters

Pursuant to the authority vested in me by resolutions of the Board of Directors of Colgate-Palmolive Company, a Delaware corporation (the "Company"), duly adopted at a meeting of the Board of Directors held at New York, New York on May 7, 2004, a true and complete copy of which is attached hereto as Exhibit A, the undersigned, ANDREW D. HENDRY, Senior Vice-President, General Counsel and Secretary of the Company, does hereby designate each of the following persons:

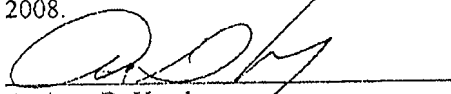
Ellen K. Park	Vice President and Chief Patent Counsel
Donald L. Traut	Associate Patent Counsel
Michael J. Wallace	Associate Patent Counsel
Michael F. Morgan	Associate Patent Counsel
Michael U. Lee	Associate Patent Counsel
Shannon E. McGarrah	Patent Attorney
Amy M. Fernandez	Patent Attorney

as authorized, for and on behalf of the Company, (i) to apply for and obtain in all countries of the world registrations of patents (including, but not limited to, issued patents, pending patents, designs, utility models, industrial models, patents of confirmation, patents of importation, patents of addition, cautionary notices, and inventors certificates), (ii) to promote before the competent authority the working of the patents, (iii) to effect payment of respective official maintenance fees, as well as the respective reissues or renewals, (iv) to actively and passively defend the grantor's interest, (v) to submit protests, oppositions and appeals, (vi) to assign or transfer ownership, (vii) to abandon applications, and (viii) to execute and deliver, under the Company's seal, any and all documents related thereto with such person's execution and delivery of such documents as conclusive evidence of such person's approval, in each case in the product categories for which such person is responsible and as may be necessary or desirable in the ordinary course of the Company's business.

000076

All prior such delegations and powers are hereby revoked as of the date hereof, provided, however, that such revocation shall in no way cancel or limit the authority for or validity of actions taken pursuant to such delegations or powers on or prior to the date hereof.

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto signed my name this 29th day of July, 2008.



Andrew D. Hendry
Senior Vice President, General Counsel and Secretary

General Signing Authority adopted at a meeting of Colgate-Palmolive Company Board of Directors held at New York, New York on May 7, 2004 at which a quorum was present and acting throughout and which resolutions are now in full force and effect:

RESOLVED, that, unless otherwise specified by the Board of Directors, the following persons be, and they hereby are, jointly and severally authorized on behalf of the Company to execute and deliver agreements, contracts, commitments, bids, instruments, certificates, reports, powers of attorney and other documents or writings (collectively, the "Documents") either as heretofore or hereafter specifically authorized or approved by the Board of Directors, or not specifically authorized or approved by the Board of Directors but made in the ordinary course of the Company's business:

- (i) the following elected officers, in relation to all matters:
 - the Chairman of the Board and Chief Executive Officer,
 - the President,
 - the Chief Financial Officer and
 - the Senior Vice President, General Counsel and Secretary,
- (ii) the other elected officers and the appointed officers, including vice presidents and division presidents, in relation to matters in their areas of responsibility,
- (iii) any successor to an officer listed in subparagraph (i) above, irrespective of title, who has the powers and performs the duties customarily exercised by such officer (any such successors, together with the officers listed in subparagraphs (i) and (ii) above, the "Authorized Officers"), in relation to matters prescribed in subparagraph (i) or (ii) above, as applicable, and
- (iv) such officers and employees of the Company (the "Delegated Signers") as may be designated in writing by an Authorized Officer, to take actions for which such Authorized Officer is authorized under these resolutions;

and be it further

RESOLVED, that the execution on behalf of the Company and the delivery of a Document by an Authorized Officer or a Delegated Signer shall be conclusive evidence of his or her authority to do the same; and be it further

RESOLVED, that the Secretary and any Assistant Secretary be and they hereby are severally authorized to affix the corporate seal to any document executed pursuant to the authority granted in the foregoing paragraph and to attest the same.

000078

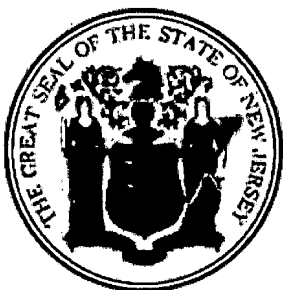
APOSTILLE

(CONVENTION DE LA HAYE DU 5 OCTOBRE 1961)

1. COUNTRY: UNITED STATES OF AMERICA
2. THIS PUBLIC DOCUMENT HAS BEEN SIGNED BY:
EMILY LANG
3. ACTING IN THE CAPACITY OF:
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
4. BEARS THE SEAL/STAMP OF:
EMILY LANG, NOTARY

CERTIFIED

5. AT TRENTON, NEW JERSEY
6. THE 4TH DAY OF MARCH 2013
7. BY: Andrew P Sidamon-Eristoff
State Treasurer
8. NO: A481773
9. SEAL/STAMP:
10. SIGNATURE



A handwritten signature in black ink, appearing to be "A. P. Sidamon-Eristoff".

Certificate Number: 127601616

Verify this certificate at

https://www1.state.nj.us/TYTR_StandingCert/JSP/Verify_Cert.jsp

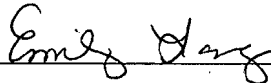
000079

I, Michele Konrad, of COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, do hereby declare that the copy attached hereto is a true photocopy of the assignment of International Patent Application PCT/US2010/55030 filed November 2, 2010.



Michele Konrad
Senior Legal Assistant - Patent
Colgate-Palmolive Company

Subscribed and sworn to
Before me this 26 day
of February 2013

x 

EMILY LANG
NOTARY PUBLIC
STATE OF NEW JERSEY
MY COMMISSION EXPIRES NOV. 30, 2013

000080

ASSIGNMENT

WHEREAS, WE, **Iraklis Pappas and Long Pan** (below referred to as ASSIGNORS), residing, respectively, as set forth hereinafter, have made an invention for which application for Letters Patent was filed in the United States Patent and Trademark Office as International Receiving Office for International Application No. PCT/US2010/55030 filed November 2, 2010, naming the ASSIGNOR(S) as inventor(s), and entitled: **ANTIPERSPIRANT ACTIVE COMPOSITIONS AND MANUFACTURE THEREOF**; 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 08854 (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, ASSIGNOR(S), 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 International Patent Application and all corresponding foreign patent applications, all divisional, continuation, continuation-in-part, reissue, reexamination, and any additional United States Patent applications which claim priority to the aforesaid International application, and all Letters Patent or comparable rights issuing thereon in the United States and in all foreign countries, together with the right(s) 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 ASSIGNOR(S) hereby authorize and request the United States 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;

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

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

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

This Assignment is effective as of: November 2, 2010
(date of filing)

000081

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 1 day of
November 2010.

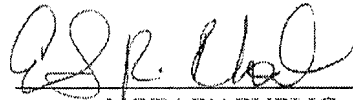

Iraklis Pappas

EMILY R. RHODEN
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
My Commission Expires 7/28/2015

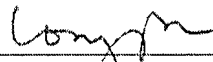
Address: 3335 West Hollywood Circle
Pennsauken, New Jersey 08109
United States of America

State of
County of

On this 1st day of November 2010, before me, a Notary
Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above
signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing
instrument in my presence.


NOTARY PUBLIC

IN TESTIMONY WHEREOF, I hereunto set my hand and seal this 28 day of
Oct 2010

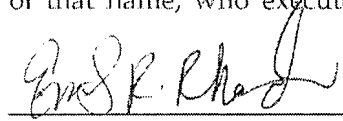

Long Pan

EMILY R. RHODEN
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
My Commission Expires 7/28/2015

Address: 9 Black Latch Lane
Cherry Hill, NJ 08003
United States of America

State of
County of

On this 28th day of October 2010, before me, a Notary
Public in and for the State and County aforesaid, personally appeared the above
signatory, known to me to be the person of that name, who executed the foregoing
instrument in my presence.


NOTARY PUBLIC

000082

APOSTILLA

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

- 1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
- 2. ESTE DOCUMENTO PÚBLICO HA SIDO FIRMADO POR:

EMILY LANG
- 3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE:

NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY
- 4. PORTA EL SELLO/ESTAMPA DE:

EMILY LANG, NOTARIO

CERTIFICADO

- 5. EN TRENTON, NEW JERSEY
- 6. EL 4 DE MARZO DE 2013
- 7. por Andrew P. Sidamon-Eristoff

Tesorero de Estado
- 8. NO: A481773
- 9. SELLO/ETAMPA
- 10. FIRMA:

(Rúbrica)



Número de Certificado: 127601623
Verificar este certificado en
https://www1.state.nj.us/TYTR_StandingCert/JSP/Verify_Cert.jsp

9396-00-CO-01-PC

Yo, Michele Konrad, de COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, por medio del presente declaro que la copia anexa al presente es una fotocopia fiel de la cesión de la Solicitud de Patente Internacional PCT/US2010/55030 presentada el 2 de noviembre de 2010.

[Rúbrica] _____
Michele Konrad
Asistente Legal Senior – Patentes
Colgate-Palmolive Company

Suscrito y jurado
Ante mí hoy 26
de febrero de 2013

x [Rúbrica] _____

EMILY LANG
NOTARIO PUBLICO
ESTADO DE NEW JERSEY
MI COMISION VENCE EL 30 DE NOVIEMBRE DE 2013

000084

CESION

CONSIDERANDO QUE, NOSOTROS, **Iraklis Pappas y Long Pan** (a continuación referidos como los CEDENTES), con domicilio, respectivamente, como se establece de aquí en adelante, hemos hecho una invención para la cual la Solicitud para Título de Patente de los Estados Unidos fue presentada en la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos en la Oficina de Recepción Internacional para la Solicitud Internacional No. PCT/US2010/55030 presentada el 2 de Noviembre de 2010, mencionando al CEDENTE (S) como inventor(es), y titulada, **“COMPOSICIONES ACTIVAS ANTITRANSPIRANTES Y FABRICACION DE LAS MISMAS”**, y

CONSIDERANDO QUE, Colgate-Palmolive Company, una corporación debidamente organizada y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América y con oficinas y lugar de negocios en 300 Park Avenue, New York, New York 10022, y oficinas y lugar de negocios en 909 River Road, Piscataway, New Jersey 08854 (a continuación referido como “CESIONARIO”), está deseoso de obtener todo derecho, título e interés en y para la invención antes mencionada y solicitud de Patente así como derechos de patente correspondientes a nivel mundial;

AHORA, POR LO TANTO, conforme a una consideración buena y valiosa, cuya recepción y suficiencia se reconocen por medio del presente, el CEDENTE(S), por la presente vende, cede y transfiere al CESIONARIO, el completo y exclusivo derecho, título e interés en y para la invención antes mencionada, la Solicitud de Patente Internacional antes mencionada y todas las solicitudes de Patente extranjeras correspondientes, todas las solicitudes de Patente de los Estados Unidos divisionales, de continuación, continuación-en-parte, reexpedición, reexaminación, y cualesquiera adicionales, mismas que reclamen prioridad a la Solicitud Internacional antes mencionada, y todos los Títulos de Patente o derechos comparables que se expidan sobre la misma en los Estados Unidos y en todos los Países extranjeros, junto con los derechos de prioridad bajo la Convención Internacional para la Protección de Propiedad

000085

Industrial, Convención Interamericana relacionada con Patentes, Diseños y Modelos Industriales, y cualquier otro acuerdo internacional al cual se adhieran los Estados Unidos de América, y el CEDENTE(S) por la presente autoriza y solicita al Comisionado de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos y todas las Oficinas de Patente Extranjeras a expedir todos los Títulos de Patente o derechos comparables en cualquier solicitud como se mencionó anteriormente al CESIONARIO, o a sus sucesores, asignados o representantes legales;

EL CEDENTE(S), por la presente conviene que el CEDENTE(S) tiene el completo derecho para conferir el interés total por la presente cedido, y que el CEDENTE(S) no ha ejecutado, y no ejecutará, ningún acuerdo en conflicto con lo presente;

EL CEDENTE(S) acuerda comunicar al CESIONARIO o sus sucesores, asignados, o representantes legales cualquiera y todos los hechos conocidos por ellos o cualquiera de ellos respecto a dicha invención, y sin mayor remuneración para testificar en cualquier proceso legal, firmar todos los documentos legales, ejecutar todas las solicitudes divisionales, de continuación, continuaciones-en-parte, reexpediciones y reexaminaciones, hacer todos los juramentos y generalmente hacer todos los actos legales para ayudar al CESIONARIO o sus sucesores, asignados o representantes legales a obtener y reforzar la protección apropiada de la patente para dicha invención en todos los países y mejorar o perfeccionar el derecho del CESIONARIO en y para la invención y derechos de patente del mismo.

EL CEDENTE(S) por la presente autoriza a los abogados para el CESIONARIO a ingresar en este documento cualquier número de serie aplicable y fechas de presentación después de la ejecución de este documento por parte del CEDENTE(S).

Esta Cesión tiene vigencia a partir del 2 de noviembre de 2010
(fecha de presentación)

Expediente del Apoderado No. 9054-00-WO-PC

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, Yo, he puesto mi firma y sello este día 1 de Noviembre de 2010.

[Rúbrica]
Iraklis Pappas

Dirección: 3335 West Hollywood Circle
Pennsauken, New Jersey 08109
Estados Unidos de América

EMILY R. RHODEN
NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY
MI COMISION VENCE EL 28/07/2015

Estado de
Condado de

En este día 1 de Noviembre de 2010, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y País antes mencionados, personalmente compareció el arriba firmante, sabido por mí que es la persona de ese nombre, quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

[Rúbrica]
NOTARIO PÚBLICO

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, Yo, he puesto mi firma y sello este día 28 de Octubre de 2010.

[Rúbrica]
Long Pan

Dirección: 9 Black Latch Lane
Cherry Hill, NJ 08003
Estados Unidos de América

EMILY R. RHODEN
NOTARIO PUBLICO DE NEW JERSEY
MI COMISION VENCE EL 28/07/2015

Estado de
Condado de

En este día 28 de Octubre de 2010, ante mí, un Notario Público en y para el Estado y País antes mencionados, personalmente compareció el arriba firmante, sabido por mí que es la persona de ese nombre, quien ejecutó el instrumento anterior en mi presencia.

[Rúbrica]
NOTARIO PÚBLICO

(Hoja 1 de 4)

000087

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0040836

Bogotá D.C., Abril 30 de 2013 - 15:12:00

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	155835514	30/04/2013	49.905.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-110468- -00000-0000

Fecha: 2013-05-02 15:09:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

000088

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Abril 30 de 2013 - 15:12:08

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0040876

Bogotá D.C., Abril 30 de 2013 - 15:12:00

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	155835514	30/04/2013	49.905.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
45	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	1.350.000.00
				\$1.350.000.00

SON: **UN MILL&OACUTE;N TRESCIENTOS CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-110468- -00000-0000

Fecha: 2013-05-02 15:09:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

000099

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 30 de 2013 - 15:12:09



No. 13-110468- -00000-0000

Fecha: 2013-05-02 15:09:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR)
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII)
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

PATENTE DE INVENCION ☐

MODEL

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Descripción de la invención
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
- ☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- ☒ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐