

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

S



00 26087

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación: 8332603/ 83303333

Fecha (AMT): 2033-04-10 16:11:40

*par. 42 : 332 PATENTES D

Folios: 82

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social UNILEVER N.V. una sociedad existente y organizada de conformidad con las leyes de Holanda.

No. de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica) JOSE ANTONIO LLOREDA

País de Domicilio Holanda

Departamento o Estado Rotterdam

Dirección Weena 455 3013 AL Rotterdam, Holanda

Ciudad Rotterdam. Teléfono 44 115 955 2201

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre JOSE ANTONIO LLOREDA

Dirección y Domicilio Calle 72 No. 5-83 Piso 6, Santafé de Bogotá, Colombia

Ciudad Teléfono 326 42 70

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor(es) Kevin Ronald Franklin; Andrew Hopkinson.

Identificación

Los dos residen en :

Unilever Research Port Sunlight Quarry Road East Bebington Wirral

Dirección

Merseyside CH63 3JW, Reino Unido.

Ciudad Bebington. Teléfono 44 115 955 2201

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención **"COMPOSICIONES COSMETICAS"**

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒ NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD ANDINA

UNIONISTA ☒

(33) País GB

(32) Fecha 12-04-99

(31)No. Sollicitud 9908212.5

Para Publicar a los

☐ 6 meses☐ 12 meses☐ 18 meses

a partir de la fecha de la presente Solicitud

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

A 61K 7/34 || 7/38

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

Una composición cosmética es una emulsión estructurada de una fase continua que contiene un vehículo portador líquido inmiscible en agua más un estructurante, y una fase dispersa la cual es una solución de un ingrediente activo antiperspirante en un solvente más polar, probablemente acuoso. El estructurante es un material que forma una red de fibras en la fase continua, gelificándolo de esta manera. El estructurante tiene una entalpía de gelificación en el portador líquido o en un líquido de prueba con una magnitud de por lo menos 30 kJ/mol. Esta entalpía mínima de gelificación facilita el procesamiento a temperaturas accesibles y promueve estabilidad.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

- | | |
|--|-------------------------------------|
| Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica | ☐ |
| Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la S.I.C. 12.817 | ☒ |
| Recibo de la tasa respectiva \$608.000.00 | ☒ |
| Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación | ☐ |
| Si se reivindica prioridad Andina: | |
| Copia dela primera solicitud | ☐ |
| Traducción oficial | ☐ |
| Si se reivindica prioridad Unionista: | |
| Copia certificada de la primera solicitud: | ☐ |
| Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior | |
| Traducción Simple | ☐ |
| Capítulo descriptivo | ☒ |
| Dibujos, planos necesarios | ☐ |
| Capítulo reivindicatorio | ☒ |
| Tarjeta archivo propietarios según formato | ☒ |
| Tarjeta archivo temático según formato | ☒ |
| Extracto para publicación según formato | ☒ |
| Arte final 12 x 12 cms. Y 6x6 cms | ☒ |
| Otros Documentos | ☐ |
| Nota: Anexo información sobre la fuente normativa de reciprocidad y petición Reconocimiento Personería | ☒ |

SOLICITO LA CONCESIÓN DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

NOMBRE JOSE ANTONIO LLOREDA

C.C. 17.159.681 de Bogotá TP No. 10.784



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 80026087 80000003

Folios: 82

Fecha (AMD): 2000-04-10 16:11:40

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 22,108
FECHA : ABRIL 5 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
ALLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	1000350	15,677,000.00

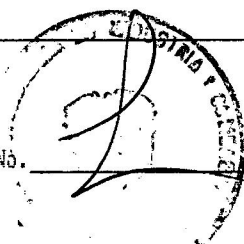
***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
	TOTAL :	\$ 608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE N°. _____



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

ANEXO

Atentamente manifiesto a usted que la fuente normativa de la reciprocidad de la cual se deriva el derecho del solicitante para reivindicar prioridad en el presente caso, se encuentra:

- a) En el Artículo 2 del Anexo 1C, Aspectos de los Derechos de Propiedad Intelectual relacionados con el Comercio, del Acuerdo por el cual se establece la "Organización Mundial de Comercio (OMC)" suscrito en Marruecos el 15 de abril de 1994. Este acuerdo fue aprobado por el Congreso de Colombia mediante Ley 170 de 1994 y por la Corte Constitucional Colombiana mediante Sentencia C-137-95 de 28 de marzo de 1995, y entró en vigencia en nuestro país el 30 de abril de 1995, 30 días después de su ratificación.

Dicho Artículo establece que en lo que respecta a las partes II, III y IV del Acuerdo (referidas a la existencia, alcance y ejercicio de los derechos de propiedad intelectual, entre otros) los Miembros cumplirán los artículos 1 a 12 y el Artículo 19 del Convenio de París —el Artículo que establece la prioridad de las patentes de invención es el Artículo 4—

- b) En el Artículo 4 del mencionado Anexo 1C, Aspectos de los Derechos de Propiedad Intelectual relacionados con el Comercio, del Acuerdo por el cual se establece la Organización Mundial de Comercio (OMC), el cual consagra el "Trato de la nación más favorecida" para los países Miembros del mismo.
- c) En el Artículo 4 del Convenio de París, del cual ya era parte Colombia en el momento en que se presentó la solicitud cuyas prioridades ahora reivindico, con lo cual se cumple la reciprocidad exigida en el Artículo 12 de la Decisión 344 del Acuerdo de Cartagena para con solicitudes provenientes de los Países Miembros del Acuerdo de Cartagena.

ANEXO

El documento que acredita la calidad REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores JOSE LLOREDA CAMACHO y/o ALFONSO LLOREDA CAMACHO y/o JOSE ANTONIO LLOREDA para TODOS LOS ASUNTOS RELACIONADOS CON LA PROPIEDAD INDUSTRIAL de la sociedad peticionaria, que faculta a cada uno de dichos abogados para actuar individualmente, se encuentra protocolizado ante esa División bajo el No. 12.817. En consecuencia, ruego a usted reconocer la personería de cada uno de dichos Representantes Legales para actuar dentro del presente expediente, a fin de que cualquiera de ellos pueda intervenir en cualquier tiempo respecto de la solicitud en él contenida.



JOSE ANTONIO LLOREDA

T.P. No. 10.784

CODIGO 231

COMPOSICIONES COSMETICAS

RESUMEN -OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

Una composición cosmética es una emulsión estructurada de una fase continua que contiene un vehículo portador líquido inmiscible en agua más un estructurante, y una fase dispersa la cual es una solución de un ingrediente activo antiperspirante en un solvente más polar, probablemente acuoso. El estructurante es un material que forma una red de fibras en la fase continua, gelificándolo de esta manera. El estructurante tiene una entalpía de gelificación en el portador líquido o en un líquido de prueba con una magnitud de por lo menos 30 kJ/mol. Esta entalpía mínima de gelificación facilita el procesamiento a temperaturas accesibles y promueve estabilidad.

Unilever N.V.

Caso: UNIQ/P22602CO

COMPOSICIONES COSMETICAS

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones cosméticas para aplicación a la piel humana. Las formas significativas de la invención específicamente se refieren a composiciones antiperspirantes para aplicación a la piel humana, especialmente en las axilas. Sin embargo, la invención puede también aplicarse a otras formas de composición cosmética.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION Y RESUMEN DE LA TECNICA ANTERIOR

Una amplia variedad de composiciones cosméticas para aplicación a la piel humana hacen uso de un portador líquido espesado o estructurado para aplicar color o algún otro material activo a la superficie de la piel. Un ejemplo significativo de tales composiciones cosméticas son las composiciones antiperspirantes las cuales son ampliamente usadas con el fin de hacer posible que los usuarios eviten o minimicen la aparición de parches húmedos en su piel, especialmente en las regiones axilares.

Las composiciones cosméticas se han elaborado en una variedad de formas de productos. Una de estas es la así llamada "barra" la cual es usualmente una barra de un material sólido aparentemente firme soportada dentro de un recipiente dispensador y la cual retiene su integridad y configuración estructural mientras se esté aplicando. Cuando una porción de la barra se aplica a través de la superficie de la piel, una película de la composición en barra se transfiere a la superficie de la piel. Si bien la barra tiene la apariencia de un artículo sólido capaz de retener su propia configuración durante un período de tiempo, el material usualmente posee una fase líquida estructurada, de tal modo que una

película de la composición fácilmente se transfiere desde la barra hacia otra superficie que se coloque en contacto. Entre los ejemplos de composiciones cosméticas que o bien se encuentran en el comercio o bien se pueden mercadear en forma de barra se incluyen los labiales, los protectores labiales y los lápices delineadores de las cejas. La forma en barra ha sido usada en particular para composiciones desodorantes y antiperspirantes en donde la composición incluye un material activo desodorante ó un material activo antiperspirante respectivamente.

Otra posibilidad es que una barra corresponda a una composición sólida más blanda acondicionada en un recipiente dispensador el cual en uso extruye la composición a través de uno o más aperturas.

Las barras antiperspirantes y otras composiciones cosméticas se pueden dividir en tres categorías. Las barras del tipo de suspensión las cuales contienen un material en partículas, notablemente un material activo antiperspirante en partículas, suspendido en una fase líquida portadora estructurada. Las barras del tipo de emulsión las cuales normalmente tienen una fase hidrofílica que forma una emulsión con una segunda fase líquida, más hidrofóbica. Una de las fases contiene un material activo. Las barras del tipo de solución las cuales típicamente tienen el material activo disuelto en una fase líquida estructurada; esta fase puede tratarse de un solvente orgánico o puede ser una mezcla de agua y un solvente orgánico miscible en agua. Esta clasificación en barras del tipo de suspensión, emulsión y solución puede aplicarse tanto para las composiciones firmes como para las blandas.

Además de las formas firmes y blandas de las barras, un buen número de composiciones cosméticas han tomado la forma de líquidos las cuales se formulan de modo que sean en algún grado viscosas y por lo tanto pueden vertirse y fluir más lentamente que el agua. Un ejemplo son las composiciones antiperspirantes en forma líquida, tales como aquellas aplicadas usando un aplicador del tipo de roll-on.

Hay una buena cantidad de literatura sobre la estructuración o espesamiento de composiciones cosméticas, estructuración o espesamiento frecuentemente realizado usando alguna forma de agente espesante como parte de la composición.

Ciertas composiciones presentan una viscosidad sustancial, la cual puede permitir incluso que dichas composiciones sean capaces de retener su propia forma durante un tiempo, debido a interacciones transitorias entre moléculas de un agente espesante en el líquido.

Esto es característico de composiciones que son espesadas con polímeros. El espesamiento puede atribuirse a las interacciones entre moléculas poliméricas.

Es característico de tales composiciones espesadas que su viscosidad pueda lograrse o recuperarse al dejarlas en reposo a temperatura ambiente. Si se someten a esfuerzo cortante, su viscosidad se reduce (de ahí que se describan como de adelgazamiento con esfuerzo cortante) pero la viscosidad se recupera hasta alcanzar su valor original si la composición subsecuentemente se deja en reposo a temperatura ambiente.

Las composiciones que tengan dos fases, i.e., tales como las emulsiones pueden también exhibir una viscosidad sustancial, incluso en el grado en que son capaces de mantener su propia configuración.

En este caso también es característico de la composición – siempre y cuando sea estable – que su viscosidad se recupere espontáneamente en el evento en que esta se redujera sometiendo la composición a esfuerzo cortante.

A las composiciones también se les ha suministrado estructura y una viscosidad o rigidez mejoradas mediante la incorporación de un estructurante (también referido como gelificante ó agente gelificante) el

cual hace que el líquido gelifique luego de un enfriamiento realizado desde una temperatura elevada.

La formación del gel tiene lugar a manera de un evento exotérmico dentro de un rango de temperatura conocido como el punto de gelificación o la temperatura de gelificación. Luego de volver a calentar, la fusión del gel tiene lugar como un evento endotérmico dentro de cierto rango de temperatura. Cuando el gel se funde, el estructurante queda en solución dentro del líquido. Tales geles pueden romperse aplicando esfuerzo cortante y no recuperarán su viscosidad durante un largo tiempo, a menos que se vuelva a fundir, aunque puede observarse una pequeña recuperación parcial.

Las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4 265 878, 4 725 431, 4 719 103 y 4 704 271 revelan composiciones antiperspirantes en barra en la cuales una solución de un ingrediente activo antiperspirante en solución acuosa se dispersa en una fase continua hidrofóbica compuesta por hidrocarburos o un aceite de silicona. Esta fase continua hidrofóbica se estructura para proporcionar una barra rígida mediante la incorporación de una cantidad sustancial de material ceroso, tal como alcohol estearílico ó la cera espermaceti.

Un material bien conocido en la formación de geles es el ácido 12-hidroxiesteárico el cual se discute en Terech et al "Organogels and Organogels and Aerogels of Racemic and Chiral 12-hidroxy octadecanoic Acid", Langmuir Vol 10, 3406-3418, 1994. El material es comercialmente disponible gracias a Ajinomoto y a Caschem.

La patente US-A-5750096 es uno de muchos documentos en donde se describe que la gelificación de suspensiones antiperspirantes puede llevarse a cabo usando ésteres ó amidas del ácido 12-hidroxiesteárico. El alcohol usado para formar tal éster ó la amina usada para formar tal amida, pueden contener grupo un alifático, cicloalifático ó aromático con

hasta 22 átomos de carbono. Si el grupo es alifático, preferiblemente deberá contener por lo menos tres átomos de carbono. Un grupo cicloalifático deberá preferiblemente tener por lo menos cinco átomos de carbono y puede tratarse de un sistema anular fijo tal como adamantil.

Las patentes mundiales WO 98/27954, WO 97/11678 y WO 98/34588 son ejemplos de otros documentos en donde se revela la gelificación de soluciones y suspensiones.

Las amidas y ésteres de N-acil aminoácidos son también conocidos para la estructuración de los líquidos. Hemos establecido que efectúan dicha estructuración a través de la formación de redes fibrosas. Tales materiales se describen en la Patente de los Estados Unidos No. 3 969 087. La di-n-butilamida del ácido N-Lauroil-L-glutámico es comercialmente disponible gracias a Ajinomoto bajo su nombre comercial de GP-1.

RESUMEN DE LA INVENCION

Hemos establecido que cuando un gel se forma, la solución del estructurante en un líquido puede super-enfriarse antes de que comience la gelificación, y en consecuencia la temperatura de gelificación del gel puede ser superior a la temperatura de formación del gel. Si la formación del gel tiene lugar en una solución quiescente del estructurante, el grado de super-enfriamiento puede ser sustancial. Hemos observado que éste varía de un estructurante a otro.

Sin embargo, si el estructurante está siendo usado para preparar un producto en donde un constituyente tal como una fase dispersa se mezcla dentro de un líquido caliente antes de la formación del gel, hemos encontrado la probabilidad de que sea necesario efectuar dicha operación de mezcla a una temperatura a la cual el estructurante sea completamente soluble en el líquido. Si se realiza un intento para mezclar la

11

composición a una temperatura a la cual se presenta cierto superenfriamiento, es probable que la operación de mezclado induzca el comienzo de la gelificación.

Como una consecuencia de lo anterior, cuando se vaya a preparar composiciones líquidas estructuradas que contengan un estructurante para gelificar el líquido, todos los constituyentes de la composición deberán someterse a una temperatura lo suficientemente alta para disolver el agente estructurante.

Hemos encontrado ahora que pueden proporcionarse propiedades ventajosas al igual que un procesamiento ventajoso en una composición cosmética que corresponda a una emulsión estructurada, mediante la utilización de un agente gelificante, en particular un agente gelificante de moderato peso molecular, y que tenga una entalpía de gelificación de por lo menos 30 kilojoules por mol.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición cosmética la cual es una emulsión estructurada que comprende:

- i) una fase continua que contiene un portador líquido inmiscible en agua y un estructurante formador de fibras presente en la fase continua, el cual es eficaz para gelificar la composición luego del enfriamiento desde una temperatura a la cual el estructurante se encuentra en solución en el portador líquido, y
- ii) una fase dispersa la cual es una solución de ingrediente activo antiperspirante en agua, en un solvente soluble en agua o en una mezcla de ellos, composición caracterizada en cuanto que el estructurante tiene una entalpía de gelificación en el portador líquido con una magnitud de por lo menos 30 kJ/mol, preferiblemente de por lo menos 35 kJ/mol, y mejor aún de por lo menos 45 kJ/mol, 48 kJ/mol ó 50 kJ/mol.

La entalpía de gelificación pueden determinarse por calorimetría de escaneo diferencial (DSC).

Un agente gelificante que proporcione una entalpía de gelificación en este rango de por lo menos 30 - 35 kJ/mol y más puede ofrecer la ventaja de permitir un procesamiento que no exige que toda la composición se someta a alta temperatura. Esto puede ser valioso en el moneto de preparar una composición la cual es una emulsión con una fase dispersa hidrofílica (v.g. acuosa). A ventaja adicional reside en la estabilidad del gel resultante. Estas ventajas son más evidentes en caso de que la entalpía de gelificación sea más alta (45 kJ por mol ó superior).

En contraste, si la entalpía de gelificación es baja, se pueden presentar una o las dos desventajas. Pueden necesitarse temperaturas de procesamiento más altas y/o puede formarse un gel pero luego sufrirá una progresiva transformación indeseable durante el almacenamiento, tales como la aparición y crecimiento de cristales, el ablandamiento de la composición o la salida de líquido de ésta.

Aunque la entalpía de gelificación es una propiedad conjunta del estructurante y del portador líquido, hemos encontrado que es predominantemente una propiedad del estructurante. En consecuencia, la medición de la entalpía de gelificación en uno ó varios líquidos representativos tiene un gran valor como técnica (la cual puede llevarse a cabo con una pequeña muestra y usando un aparato standard) para evaluar lo apropiado que puede resultar el uso de un estructurante candidato. Puede ser deseable efectuar una medición en uno cualquiera de los diversos líquidos representativos, en la medida en que ciertos estructurantes no gelifican todos los líquidos portadores hidrofóbicos.

Por lo tanto, en un segundo aspecto de la presente invención, se

proporciona una composición cosmética la cual es una emulsión estructurada que comprende:

- i) una fase continua que contiene el vehículo portador líquido inmiscible en agua y un estructurante formador de fibras presente en la fase continua, el cual es eficaz para gelificar la composición luego del enfriamiento desde una temperatura a la cual el estructurante se encuentra en solución en el portador líquido, y
- ii) una fase dispersa la cual es una solución de ingrediente activo antiperspirante en agua, en un solvente soluble en agua o en una mezcla de ellos,

composición caracterizada en cuanto que el estructurante es capaz de gelificar uno ó más de los siguientes materiales

- decametil ciclopentasiloxano
- una mezcla 80 : 20% p/p de decametil ciclopentasiloxano y alcohol isoestearílico
- alcohol isoestearílico

con una entalpía de gelificación en por lo menos uno de los líquidos con una magnitud de por lo menos 30 kJ/mol, preferiblemente por lo menos 35 kJ/mol, mejor aún por lo menos 45, 48 ó 50 kJ/mol.

Una composición acorde con la presente invención puede tomar la forma de un gel firme con evidente rigidez, ó de un gel sólido blando el cual sea capaz de retener su propia configuración durante un tiempo (por ejemplo cuando se saque de un molde sin someterlo a un esfuerzo cortante) pero el cual fácilmente se deforma al presionarlo con la mano. Preferidas dentro de la presente invención son las composiciones que exhiban

suficiente rigidez y que puedan considerarse como sólidos firmes. La dureza de tales composiciones puede medirse con un penetrómetro, de la manera como se describirá en detalle más adelante.

Ciertas formas preferidas de la invención tienen que ver con el hecho de que la composiciones acordes con la presente invención sean translúcidas o transparentes. Tal como es ya conocido, las composiciones translúcidas o transparentes pueden obtenerse siempre que sea posible compatibilizar (igualar) los índices de refracción de las diferentes fases constituyentes presentes en la composición.

Hemos encontrado que las composiciones acordes con la presente invención, las cuales corresponden a novedosas emulsiones transparentes o translúcidas, pueden obtenerse formulando la composición de modo que satisfaga dos criterios. En primer lugar, la fase dispersa y la fase continua (compuesta por el líquido portador inmiscible en agua y el estructurante contenido dentro de dicho líquido) deberán formularse de modo que sus índices de refracción sean compatibles. El índice de refracción de la fase continua deberá tener un valor lo más cercano posible al índice de refracción del líquido portador inmiscible en agua presente en dicha fase. Con el fin lograr una excelente transmisión de la luz a través de una composición, el índice de refracción de la fase continua inmiscible agua y el índice de refracción de la fase dispersa deberán ser compatibles o igualados de modo que sus valores estén en el rango entre $\pm 0,003$ unidades, preferiblemente $\pm 0,002$ unidades.

En segundo lugar, los índices de refracción igualados de estas dos fases deberán encontrarse en un rango el cual es aproximadamente igual al índice de refracción del estructurante. La estrecha compatibilidad requerida dependerá del estructurante que se vaya a utilizar. El índice de refracción de un estructurante puede determinarse elaborando composiciones de prueba como se explicará en detalle más adelante. Tal investigación también demostrará qué tan cerca el índice de refracción

15

del líquido deberá encontrarse respecto del índice de refracción del estructurante para que se de dicha compatibilidad.

Una composición de la presente invención generalmente se mercadeará en un recipiente por medio del cual puede aplicarse al momento de su uso. Ese recipiente puede ser del tipo convencional.

Otro aspecto de la invención por lo tanto proporciona una composición cosmética que comprende un recipiente dispensador que tiene por lo menos una apertura para administrar el contenido del recipiente, medios para impulsar el contenido del recipiente hacia dicha apertura o aperturas, y una composición acorde con cualquiera los aspectos previos de la invención en el recipiente. Se prefiere que una composición de la presente invención sea suficientemente rígida para ser acondicionada a manera de un producto en barra en un recipiente dispensador que tiene un extremo abierto en el cual una porción terminal de la barra de composición se expone para su uso.

Las composiciones de la presente invención pueden producirse mediante procesos en los cuales la composición se obtiene a manera de un líquido móvil a una elevada temperatura y se deja enfriar para permitir la formación del gel.

Por consiguiente, de acuerdo con un aspecto más de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de una composición antiperspirante que comprende, no necesariamente en algún orden, los pasos de

- incorporación de un estructurante dentro de un portador líquido inmiscible en agua,
- mezclado del vehículo portador líquido con una fase líquida dispersa,

- calentamiento del vehículo portador líquido ó de una mezcla que lo contenga a una temperatura elevada a la cual el estructurante es soluble en el vehículo portador líquido inmiscible en agua,

apropiadamente seguido por

- introducción de la mezcla en un molde el cual preferiblemente es un recipiente dispensador, y luego
- enfriamiento o permitir que la mezcla se enfríe a una temperatura a la cual ésta se espesa o solidifica.

En la presente invención es posible, y de hecho preferido, que el paso de mezclado con una fase dispersa, y cualquiera de los pasos subsecuentes, se lleven a cabo a una temperatura no superior a 90°C y posiblemente no mayor a 85°C.

Puede ser factible mantener dichas temperaturas por debajo de los valores indicados a través de todo el proceso.

De acuerdo a un aspecto más de la presente invención, se proporciona un método para prevenir o reducir la perspiración en la piel humana que comprende la aplicación tópica a la piel de una composición como las anteriormente descritas, composición que comprende un ingrediente activo antiperspirante, un vehículo portador líquido inmiscible en agua y un estructurante de éste.

DESCRIPCION DETALLADA Y PRACTICAS PREFERIDAS DE LA INVENCION

La medición de la entalpía de gelificación puede efectuarse usando una pequeña muestra y las técnicas DSC estándares.

12

La medición deberá llevarse a cabo a una rata de enfriamiento lenta y promover la consistencia en las mediciones, deberá, en lo posible, llevarse a cabo con la concentración en un rango estandarizado o aproximado a un valor estándar.

Hemos preferido realizar la medición a una concentración de estructurante en el líquido no superior al 8% en peso, preferiblemente desde 3%, mejor aún 6%, y hasta un 8% en peso. Los resultados a tales concentraciones generalmente son una estrecha aproximación a los resultados a una concentración estandarizada de 7,5% en peso.

Para el caso de un estructurante que no pueda disolverse a tal concentración, una concentración alternativa estandarizada podría ser del 3% en peso.

Puede primero elaborarse un gel por calentamiento y enfriamiento, y sellarse una muestra de gel en una cápsula del calorímetro. Alternativamente, las cantidades (en peso) apropiadas de líquido y estructurante podrían sellarse en una cápsula de calorímetro, calentarse y dejarse enfriar hasta formar un gel dentro de la cápsula.

En un procedimiento preferido, se prepara un gel que contiene de 7 a 7,5% en peso de agente estructurante. Se pesan aproximadamente 20 mg del gel (por ejemplo, entre 18 y 22 mg) en una cápsula de calorímetro y se sella. Luego se calienta a 10 K/minuto hasta lograr una temperatura a la cual se conozca que el agente estructurante es completamente soluble en el líquido, se mantiene durante un minuto a esta temperatura y luego se toma un escaneo DSC mientras se enfría a una rata de 2K/minuto.

El escaneo se repite con una cápsula que contiene aproximadamente 20 mg de decametil ciclopentadisiloxano y de conformidad con la técnica DSC normal, los datos recolectados con el líquido solo (multiplicados por un factor de escala, si es necesario) se substraen de los datos recolectados

13

con el gel, de modo que la exoterma de la formación del gel aparezca como el punto de partida de los valores iniciales de referencia exactos. La entalpía corresponderá al área entre los valores pico y los de referencia.

Hemos encontrado que lo anterior es apropiado para efectuar mediciones, tanto en el gel como en el líquido solo, en un amplio rango de temperaturas, tales como desde -50°C hasta $+150^{\circ}\text{C}$ si se tiene en cuenta la exactitud de sustraer una medición de otra.

Para los cálculos se asume que la exoterma (calor liberado durante la formación del gel) está en función de la cantidad total de agente estructurante presente.

Estructurante

Se sabe que un buen número de compuestos orgánicos poseen la capacidad de gelificar líquidos orgánicos hidrofóbicos tales como los hidrocarburos inmiscibles en agua y/o los aceites de silicona gracias a la formación de una red de fibras o filamentos los cuales se extienden a través de todo el líquido, gelificando de esta manera el líquido. Tales materiales son generalmente no poliméricos, y más bien se tratan de monómeros o dímeros con pesos moleculares por debajo de 10 000, más no de polímeros con más de 8 unidades repetidas o con pesos moleculares superiores a 10 000.

Materiales con tal propiedad han sido reseñados por Terech y Weiss en "Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of their Gels" Chem. Rev 97, 3133-3159 [1997] y por Terech en el Capítulo "Low-weight Molecular Organogelators" del libro "Specialist surfactants" editado por I D Robb, Blackie Academic Professional, 1997.

Es característico de tales estructurantes que:

- sean capaces de gelificar el líquido orgánico en ausencia de cualquier fase dispersa
- los líquidos estructurados sean obtenibles por enfriamiento desde una temperatura elevada a la cual el estructurante está en solución en el líquido – en donde dicha solución es móvil y vertible
- el líquido estructurado se torne más móvil si se somete a esfuerzo cortante
- la estructura no se recupere espontáneamente dentro de las 24 horas siguientes si el líquido sometido a esfuerzo cortante se deja en reposo a temperatura ambiente, si bien puede observarse una pequeña recuperación parcial
- la estructura puede recuperarse si se vuelve a calentar a una temperatura a la cual el estructurante se encuentra en solución en el líquido, y permitiendo que se vuelva a enfriar a temperatura ambiente.

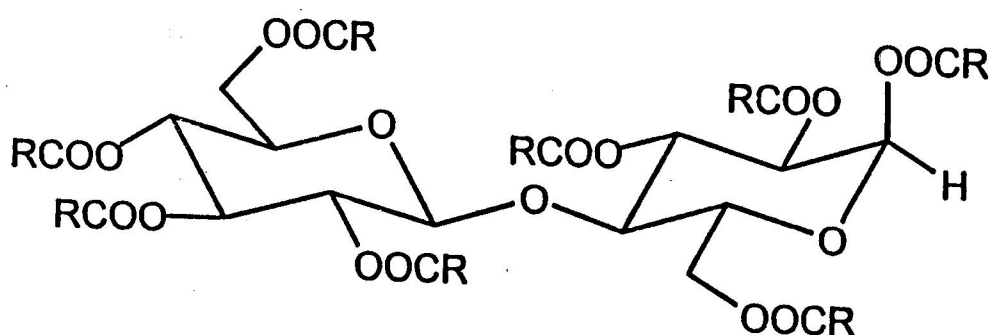
Parece que tales estructurantes funcionan gracias a interacciones las cuales son permanentes a menos que se rompa la estructura por esfuerzo cortante o por calentamiento. Tales estructurantes funcionan por formación de una red de filamentos o fibras que se extienden a través de todo el líquido gelificado. En ciertos casos, estas fibras pueden observarse mediante microscopía electrónica aunque en otros casos, la observación de las fibras que se creen están presentes no se puede realizar por dificultades prácticas en la preparación de un apropiado espécimen. Cuando se observan, las fibras en un gel son generalmente delgadas (diámetro inferior a $0,5 \mu$, con frecuencia menor de $0,2 \mu$) y parecen tener numerosas ramificaciones e interconexiones.

Con base en nuestras observaciones realizadas usando la calorimetría de escaneo diferencial, creemos que las redes fibrosas están compuestas por

material cristalino. Las fibras cristalinas puede o no tener la misma polimorfía a manera de cristales macroscópicos obtenidos por cristalización convencional a partir de un solvente.

Un novedoso estructurante el cual es el objeto de una solicitud de patente co-pendiente y que puede ser usado en la presente invención es un éster de la celobiosa y un ácido graso, preferiblemente de 6 a 13 átomos de carbono, especialmente de 8 a 11 átomos de carbono. Preferiblemente, la celobiosa se encuentra completamente esterificada, o puede estarlo en su vasta mayoría, y se encuentra en la forma α -anomérica.

La estructura de tal compuesto en su forma α -anomérica es:



en donde R es una cadena alquílica ó alquenílica de 5 a 12 átomos de carbono de tal modo que el grupo acilo contiene de 6 a 13 átomos de carbono. Los grupos acilo particularmente preferidos incorporan una cadena alquílica lineal de 7 a 10 átomos de carbono y corresponden por consiguiente a octanoil, nonanoil, decanoil ó a undecanoil.

Los grupos acilo puede poseer una mezcla de longitudes de cadena pero se prefiere que sean similares en cuanto a su tamaño y estructura. Por consiguiente, se prefiere que todos los grupos acilo sean alifáticos y por lo menos el 90% de los grupos acilo tengan una longitud de cadena dentro de un rango tal que la diferencia entre las longitudes de cadena más cortas y más largas no sea mayor a dos átomos de carbono, i.e. una

longitud en un rango que vaya desde $m - 1$ hasta $m + 1$ átomos de carbono en donde el promedio de la longitud m de cadena de los grupos acilo posee un valor en un rango entre $7 - 10$, ó puede ser de 11 . Es probable que los materiales comercialmente disponibles que tengan dichos grupos acilo incluyan un pequeño porcentaje de grupos acilo que difieren de la mayoría y puedan tener una cadena ramificada en lugar de una lineal. Por lo tanto, es probable que más del 90% pero menos del 100% de los grupos acilo cumplan con el criterio deseado de longitud de cadena en un rango que vaya desde $m - 1$ hasta $m + 1$ átomos de carbono.

Compuestos con grupos acilo alifáticos lineales pueden obtenerse de fuentes naturales, en cuyo caso el número de átomos de carbono en el grupo acilo es probable que sea un número par, o pueden corresponder a derivados sintéticos del petróleo a manera de materia prima en cuyo caso se encontrarán a disposición longitudes de cadenas con números pares o impares de átomos de carbono.

Son bien conocidos los métodos de síntesis para la esterificación de los sacáridos. La esterificación de la celobiosa ha sido descrita por Takada et al en *Liquid Crystals*, (1995) Volume 19, pages 441-448. En este artículo se describe un procedimiento para la producción de los octa-alcanoatos de los alfa-anómeros de la celobiosa por esterificación de la β -celobiosa usando un ácido alcanoico junto con el anhídrido trifluoroacético.

Para los efectos de la presente invención, el estructurante es un material seleccionado de la categoría antes descrita, pero escogido de tal manera que también satisfaga el criterio de una entalpía de gelificación de por lo menos 30, preferiblemente por lo menos 45 kilojoules por mol.

Líquido Portador

El líquido portador inmisible en agua presente en la fase continua comprende un material o una mezcla de materiales los cuales son relativamente hidrofóbicos de modo que son inmiscibles en agua. Ciertos líquidos hidrofílicos pueden incluirse en el portador, a condición de que la mezcla total de líquidos portadores sea inmisible en agua. Generalmente, se desea que dicho portador sea líquido (en ausencia de estructurante) a temperaturas de 15°C y superiores. Puede exhibir algún grado de volatilidad pero su presión de vapor generalmente deberá ser inferior a 4 kPa (30 mm Hg) a 25°C de tal manera que el material puede referirse o considerarse como un aceite o una mezcla de aceites. Mas específicamente, es deseable que por lo menos el 80% en peso del líquido portador hidrofóbico esté conformado por materiales con una presión de vapor no mayor al valor mencionado de 4 kPa a 25°C.

Se prefiere que el material portador hidrofóbico incluya una silicona líquida volátil, i.e., un poliorganosiloxano líquido. Para que sea clasificado como "volátil" tal material deberá tener una presión de vapor medible a 20 o 25°C. Típicamente, la presión de vapor de una silicona volátil cae en un rango que va desde 1 - 10 Pa y hasta de 2 kPa a 25°C.

Resulta deseable incluir la silicona volátil debido a que proporciona una sensación "más seca" a la película aplicada después de que la composición se administre a la piel.

Los poliorganosiloxanos volátiles puede ser lineales ó cíclicos, o pueden tratarse de una mezcla de éstos. Entre los siloxanos cíclicos preferidos se incluyen los polidimetilsiloxanos y particularmente aquellos que contienen de 3 a 9 átomos de silicio y preferiblemente no más de 7 átomos de silicio y mejor aún de 4 a 6 átomos de silicio, los cuales normalmente son referidos como ciclometiconas. Entre los siloxanos lineales preferidos se incluyen los polidimetilsiloxanos que contienen

25

desde 3 hasta 9 átomos de silicio. Los siloxanos volátiles normalmente exhiben por si mismos viscosidades menores de 10^{-5} m²/sec (10 centistokes), y particularmente superiores a 10^{-7} m²/sec (0,1 centistokes). Los siloxanos lineales normalmente exhiben un viscosidad menor a 5×10^{-6} m²/sec (5 centistokes). Las siliconas volátiles pueden también comprender siloxanos cíclicos ó lineales ramificados tales como los siloxanos lineales o cíclicos anteriormente mencionados sustituidos con uno ó más grupos $-O-Si(CH_3)_3$ pendientes (que penden). Entre los ejemplos de aceites de silicona comercialmente disponibles se incluyen aquellos aceites que tienen designaciones gradadas como 344, 345, 244, 245 y 246, los cuales son producidos por Dow Corning Corporation; la Silicona 7207 y la Silicona 7158, producidas por Union Carbide Corporation; y la SF1202 de General Electric.

El portador hidrofóbico empleado en composiciones acordes con la presente invención puede alternativamente, o adicionalmente, comprender aceites de silicona no volátiles, entre los cuales se incluyen los polialquil siloxanos, los polialquilaril siloxanos y los copolímeros poliétersiloxano. Estos aceites se pueden apropiadamente seleccionar entre dimeticona y copolioles de dimeticona. Entre los aceites de silicona no volátiles comercialmente disponibles se incluyen los materiales de las series Dow Corning 556 y Dow Corning 200.

El líquido portador inmiscible en agua puede contener de 0 a 100% en peso de uno ó más siliconas líquidas. Preferiblemente, deberá existir suficiente silicona líquida para proporcionar por lo menos 10%, mejor aún por lo menos 15%, en peso de la composición completa. Si se usa aceite de silicona, la silicona volátil preferiblemente estará en un rango entre 20% posiblemente de 30 - 40% o hasta el 100% del peso del líquido portador inmiscible en agua. En muchos casos, cuando un aceite de silicona no volátil está presente, su proporción en peso frente al aceite de silicona volátil se escoge en el rango entre 1:3 y 1:40.

Los líquidos hidrofóbicos libres de silicio pueden usarse en lugar de, o mejor aún, además de, las siliconas líquidas. Entre los líquidos orgánicos hidrofóbicos libres de silicio que pueden incorporarse se incluyen los hidrocarburos alifáticos líquidos tales como los aceites minerales o los poliisobutenos hidrogenados, con frecuencia seleccionados de modo que exhiban una baja viscosidad. Ejemplos de hidrocarburos líquidos son el polideceno y las parafinas e isoparafinas de por lo menos 10 átomos de carbono.

Otros portadores hidrofóbicos son los ésteres líquidos alifáticos o aromáticos.

Otros ésteres alifáticos apropiados son los que contienen por lo menos un grupo alquil de cadena larga, tales como los ésteres obtenidos a partir de alcoholes $C_1 - C_{20}$ esterificados con un ácido alcanoico $C_8 - C_{22}$ ó con un ácido alcanodioico $C_6 - C_{10}$. Las porciones moleculares alcohol y ácido, o las mezclas de éstos, se seleccionan preferiblemente de tal manera que posean cada uno un punto de fusión inferior a 20°C . Entre estos ésteres se incluyen el miristato de isopropilo, miristato de laurilo, palmitato de isopropilo, sebacato de diisopropilo y adipato de diisopropilo.

Entre los ésteres aromáticos líquidos apropiados, preferiblemente con un punto de fusión inferior a 20°C , se incluyen los alquilbenzoatos grasos. Entre los ejemplos de tales ésteres se incluyen los alquilbenzoatos $C_8 - C_{18}$ apropiados ó las mezclas de éstos.

Casos adicionales de portadores hidrofóbicos apropiados son los éteres alifáticos líquidos obtenidos a partir de por lo menos un alcohol graso, tales como los derivados miristil éter v.g., PPG-3 miristil éter ó los alquil éteres de cadena corta de poliglicoles tales como el PPG-14 butil éter.

Alcoholes alifáticos los cuales son sólidos a 20°C , tales como el alcohol estearílico, preferiblemente están ausentes, o presentes en

2

concentraciones bajas como por ejemplo menos del 5% en peso de la composición total, en razón a que estos conducen a la formación de depósitos blancos visibles cuando se usen en una composición.

Sin embargo, pueden emplearse aquellos alcoholes alifáticos los cuales son líquidos a 20°C. Entre estos se incluyen los alcoholes de cadena ramificada con por lo menos 10 átomos de carbono tales como el alcohol isoestearílico y el octildodecanol.

Los materiales muy polares preferiblemente se excluyen, y si están presentes, lo hacen solamente en una pequeña cantidad en el líquido portador inmiscible en agua. Por lo tanto, y preferiblemente, este líquido o mezcla de líquidos contiene no más de 10% de su propio peso, mejor aún, no más de 5%, de cualquier constituyente que corresponda a un compuesto miscible en agua.

Los líquidos libres de silicio pueden constituir entre el 0 y 100% del líquido portador inmiscible en agua, pero se prefiere que un aceite de silicona esté presente y que la cantidad de componentes libres de silicio preferiblemente constituyan hasta el 50 ó 60% y en muchos casos 10 - 15% y hasta 50 - 60% en peso del portador líquido.

Si cualquiera de los líquidos orgánicos libres de silicio y que contienen oxígeno se incluyen en el líquido portador hidrofóbico, la cantidad de éstos probablemente no superará el 70% en peso del portador líquido. Pequeñas cantidades, que oscilan entre 20, 30 ó 35% en peso, probablemente son las que se deban utilizar.

El portador líquido deberá ser compatible con el estructurante. Si el estructurante es demasiado soluble ó si por el contrario es muy insoluble en el portador líquido. Este hecho puede hacer que fracase la formación del gel y el portador líquido deberá modificarse para alterar su polaridad.

Fase Líquida Dispersa

Si la composición es una emulsión en la cual el sacárido esterificado actúa como un estructurante en la fase continua, la emulsión contendrá una fase dispersa más polar. La fase dispersa puede ser una solución de un ingrediente activo.

La fase dispersa hidrofílica en una emulsión normalmente comprende agua como solvente y puede comprender uno ó más líquidos solubles ó miscibles en agua además de, ó en reemplazo, del agua. La proporción de agua en una emulsión acorde con la presente invención se selecciona con frecuencia en el rango de hasta 60%, y particularmente desde 10% hasta 40% ó 50% de la formulación total.

Una clase de líquidos solubles o miscibles en agua es la comprendida por alcoholes monohídricos de cadena corta, v.g. $C_1 - C_4$ y especialmente etanol ó isopropanol, los cuales pueden impartir cierta capacidad desodorizante a la formulación. Una clase adicional de líquidos hidrofílicos es la que comprende dioles ó polioles preferiblemente con un punto de fusión inferior a 40°C , ó que sean miscibles en agua. Entre los ejemplos de líquidos solubles o miscible en agua con por lo menos un grupo hidroxilo libre se incluyen el etilenglicol, el 1,2-propilenglicol, el 1,3-butilenglicol, hexilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 2-etoxietanol, dietilenglicol monometiléter, trietilenglicol monometiléter y sorbitol. Especialmente preferidos son el propilenglicol y el glicerol.

En una emulsión la fase dispersa probablemente constituirá entre 5 y 80 ó 85% del peso de la composición, preferiblemente entre 5 - 50 ó 65%, mejor aún 25 - 35% y hasta 50 ó 65%, mientras que la fase continua con el estructurante acorde con la presente invención proporciona el balance o proporción remanente: entre 15 - 35% hasta 95% del peso de la composición. Las composiciones con una alta proporción de fase dispersa v.g., desde 65 - 85% como fase dispersa, pueden conllevar

ventajas debido a que la gran proporción de fase dispersa puede hacer una contribución a la dureza.

Una composición en emulsión generalmente incluirá uno ó más tensioactivos emulsificantes los cuales pueden tratarse de tensioactivos aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos y/o no iónicos. La proporción de emulsificante en la composición con frecuencia se selecciona en el rango de hasta 10% en peso y en muchos casos desde 0,1 ó 0,25 hasta 5% en peso de la composición. Lo más preferido es una cantidad situada entre 0,1 ó 0,25 hasta 3% en peso. Los emulsificantes no iónicos son frecuentemente clasificados según su valor HLB. Resulta deseable usar un emulsificante ó una mezcla de emulsificantes con un valor HLB total en un rango entre 2 - 10, preferiblemente entre 3 - 8.

Puede ser conveniente usar una combinación de dos ó más emulsificantes que tengan diferentes valores HLB por encima y por debajo del valor deseado. Mediante el empleo de dos emulsificantes combinados en la proporción apropiada, es factible obtener un valor HLB promedio ponderado que promueva la formación de una emulsión.

Muchos de los emulsificantes apropiados con alto HLB son emulsificantes del tipo de éster ó éter no iónicos que comprenden una porción molecular polioxiálquileo, especialmente una porción molecular polioxietileno que con frecuencia contiene desde aprox. 2 - 80, y especialmente 5 - 60 unidades oxietilénicas, y/o contienen un compuesto polihidroxilado tal como glicerol ó sorbitol u otro alditol como porción molecular hidrofílica. La porción molecular hidrofílica puede contener polioxipropileno. Los emulsificantes adicionalmente contienen una porción molecular hidrofóbica alquil, alquenil ó aralquil, que normalmente contiene desde aprox. 8 - 50 carbonos y particularmente 10 - 30 carbonos. La porción molecular hidrofóbica puede ser ya sea lineal ó ramificada y se encuentra con frecuencia saturada, aunque puede ser

insaturada, y opcionalmente fluorada. La porción molecular hidrofóbica puede comprender una mezcla de longitudes de cadena, por ejemplo aquellas obtenidas a partir del sebo de animales, manteca de cerdo, aceite de palma, aceite de semillas de girasol o aceite de frijol de soya. Tales tensioactivos no iónicos pueden también obtenerse a partir de un compuesto polihidroxiado tal como el glicerol ó el sorbitol u otros alditoles. Entre los ejemplos de emulsificantes se incluyen aquellos conocidos con los nombres de cetareth como los cetareth-10 a cetareth-25, los ceteth-10-25, steareth-10-25 (v.g., alcoholes etoxilados $C_{16} - C_{18}$ con 10 - 25 residuos de etilenóxido) y estearato ó el diestearato de PEG-15-25. Otros ejemplos apropiados son los mono, di ó triglicéridos de ácidos grasos $C_{10} - C_{20}$. Ejemplos adicionales son los éteres de alcoholes grasos $C_{18}-C_{22}$ de polietilenóxidos (con 8 a 12 EO).

Entre los ejemplos de emulsificantes, los cuales típicamente tienen un valor HLB bajo, con frecuencia un valor entre 2 y 6, son los mono ó posiblemente diésteres de ácidos grasos de alcoholes polihídricos tales como glicerol, sorbitol, eritritol o trimetilolpropano. La porción molecular acilo de la grasa es con frecuencia de C_{14} a C_{22} y se encuentra saturada en muchos casos, y entre éstas se incluyen las porciones cetil, estearil, araquidil y behenil. Entre los ejemplos se incluyen los monoglicéridos del ácido palmítico ó esteárico, los mono o diésteres del sorbitol de ácidos como mirístico, palmítico ó esteárico, y los trimetilolpropano monoésteres del ácido esteárico.

Una clase particularmente deseable de emulsificantes es la que comprende los copolímeros dimeticona, esto es, dimetilpolisiloxanos modificados con polioxiálquilenos. El grupo polioxiálquilénico es con frecuencia un polioxiétileno (POE) ó polioxipropileno (POP) ó un copolímero de POE y POP. Los copolímeros con frecuencia terminan en grupos alquílicos $C_1 - C_{12}$.

Los emulsificantes y co-emulsificantes apropiados se encuentran ampliamente disponibles bajo muchos nombres y designaciones comerciales entre las que se incluyen AbilTM, ArlacelTM, BrijTM, CremophorTM, DehydrolTM, DehymulsTM, EmerestTM, LameformTM, PluronicTM, PrisorineTM, Quest PGPRTM, SpanTM, TweenTM, SF1228, DC3225C y Q2-5200.

Ingredientes Activos Antiperspirantes

Los ingredientes activos antiperspirantes, preferiblemente se incorporan en una cantidad situada entre 0,5 - 60%, particularmente desde 5 - 30% ó 40% y especialmente desde 5 - 10% a 30 - 35% del peso de la composición total.

Los ingredientes activos antiperspirantes de uso en la presente invención se seleccionan con frecuencia entre sales astringentes activas, entre las que se incluyen en particular las sales de aluminio, de zirconio y las sales mezcladas de aluminio/zirconio, incluyendo tanto las sales inorgánicas, las sales con aniones orgánicos y los complejos. Entre las sales astringentes preferidas se incluyen las sales halohidrato y los haluros de aluminio, zirconio y aluminio/zirconio, tales como los clorohidratos.

Los halohidratos de aluminio son usualmente definidos por la fórmula general $Al_2(OH)_xQ_y \cdot wH_2O$ en donde Q representa cloro, bromo ó yodo, x varía entre 2 y 5, y en donde $x + y = 6$, mientras que wH_2O representa una cantidad variable de hidratación. Entre las sales del tipo de halohidrato de aluminio especialmente eficaces, conocidas como clorohidratos de aluminio activados, se incluyen las descritas en la solicitud de patente europea EP-A-6739 (Unilever NV et al), patente citada en las presentes especificaciones a manera de solo referencia. Algunas sales activadas no retienen su actividad mejorada en presencia del agua pero son útiles en formulaciones sustancialmente anhidras, v.g., formulaciones que no contengan una fase acuosa característica.

Los ingredientes activos basados en el zirconio pueden usualmente representarse por la fórmula empírica general: $\text{ZrO}(\text{OH})_{2n-nz}\text{Bz} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ en donde z es una variable en el rango entre 0,9 - 2,0 de tal modo que el valor $2n-nz$ es cero ó positivo, n es la valencia de B, y B se selecciona del grupo conformado por cloruro, otros haluros, sulfamato, sulfato y mezclas de éstos. La posible hidratación en un grado variable se representa por $w\text{H}_2\text{O}$. Se prefiere que B sea cloruro y la variable z tenga un valor en el rango entre 1,5 - 1,87. En la práctica, tales sales de zirconio usualmente no se emplean solas, sino como componentes de un antiperspirante basado en una combinación de aluminio y zirconio.

Las sales de aluminio y zirconio antes mencionadas pueden tener agua coordinada y/o ligada (en enlace) en diversas cantidades y/o pueden encontrarse presentes a manera de especies, mezclas ó complejos poliméricos. En particular, las sales hidroxí zirconio con frecuencia representan un rango de sales que tienen cantidades variables del grupo hidroxilo. El clorohidrato de zirconio y aluminio puede ser particularmente preferido.

Pueden emplearse los complejos antiperspirantes basados en las sales astringentes de aluminio y/o zirconio anteriormente mencionadas. El complejo con frecuencia emplea un compuesto con un grupo carboxilato, y ventajosamente es un aminoácido. Entre los ejemplos de aminoácidos apropiados se incluyen dl-triptofano, dl-β-fenilalanina, dl-valina, dl-metionina y β-alanina, y preferiblemente glicina la cual tiene la fórmula $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

Es altamente deseable emplear complejos de una combinación de halohidratos de aluminio y clorohidratos de zirconio junto con aminoácidos tales como la glicina, lo cual es revelado en la patente de los Estados Unidos US-A-3792068 (Luedders et al). Algunos de aquellos complejos de Al/Zr son comúnmente denominados complejos ZAG en la literatura. Los ingredientes activos ZAG generalmente contienen

aluminio, zirconio y cloruro con una proporción de Al/Zr en un rango entre 2 - 10, especialmente de 2 a 6, una proporción de Al/Cl entre 2,1 y 0,9 y una cantidad variable de glicina. Ingredientes activos preferidos de este tipo son aquellos producidos por Westwood, los de Summit y los de Reheis.

Otros ingredientes activos que pueden utilizarse son las sales de titanio astringentes, por ejemplo aquellas descritas en la patente de la Gran Bretaña GB 2299506A.

El ingrediente activo antiperspirante deberá disoverse en la fase dispersa. En este caso, el ingrediente activo antiperspirante con frecuencia proporcionará entre 3 - 60% en peso de la fase acuosa dispersa, particularmente ente 10% - 20% y hasta 55% ó 60% de dicha fase. El peso del ingrediente activo antiperspirante no incluye ningún agua de hidratación que pueda estar presente en los ingredientes activos sólidos antes de que se disuelvan.

Ingredientes Opcionales

Entre los ingredientes opcionales en las composiciones de la presente invención puede incluirse los desodorantes, por ejemplo a una concentración de hasta aprox. 10% p/p. Los ingredientes activos desodorantes apropiados pueden comprender concentraciones eficaces desodorantes de sales metálicas antiperspirantes, como también deoperfumes, y/o microbicidas, incluyendo aquí particularmente los bactericidas, tales como los aromáticos clorados, incluyendo los derivados biguanida, materiales de los cuales merecen especial mención el Irgasan DP300TM (Triclosan), TriclobanTM, y Clorhexidina. Otra clase es la comprendida por sales biguanida poliméricas tales como las disponibles en el comercio bajo la marca registrada CosmosilTM.

Entre otros ingredientes opcionales se incluyen los agentes de lavado, con

frecuencia presentes en una cantidad de hasta 10% p/p los cuales ayudan en la remoción de la formulación de la piel ó de la ropa. Tales agentes de lavado son típicamente tensioactivos no iónicos tales como ésteres ó éteres que contienen una porción molecular alquílica $C_9 - C_{22}$ y una porción molecular hidrofílica que puede comprender un grupo polioxialquilenos (POE ó POP) y/o un poliol.

Un constituyente adicional y opcional de la formulación comprende uno ó más estructurantes secundarios los cuales pueden emplearse además del sacárido esterificado - el cual corresponde al estructurante primario. La cantidad de tales estructurantes secundarios en la formulación es con frecuencia cero, y usualmente no más de 15% de la formulación. Es normalmente no superior a la cantidad de estructurante primario utilizado.

Los estructurantes secundarios empleables en la presente invención pueden ser no poliméricos ó poliméricos. Puede incluirse un alcohol graso sólido lineal y/o una cera, pero no se prefiere. Pueden incluirse estructurantes secundarios no poliméricos, tal vez aquellos agentes gelificantes con más baja entalpía de formación de gel. Los gelificantes pueden comprender dibencilideno alditos, v.g. dibencilideno sorbitol. Entre otros gelificantes apropiados se pueden incluir el lanosterol, los derivados N-acil aminoácido seleccionados, incluyendo aquí los derivados éster y amida, tales como la dibutilamida del ácido N-lauroil glutámico, los cuales son gelificantes que pueden contemplarse en conjunción con el ácido 12-hidroxiesteárico ó con un éster ó amida derivado de éste. Otros gelificantes son los derivados amida de ácidos carboxílicos di- ó tribásicos, tales como las alquil N,N' dialquilsuccinamidas, v.g. la dodecil N,N'-dibutilsuccinamida.

Entre los estructurantes poliméricos que pueden emplearse se incluyen los elastómeros del tipo de los organopolisiloxanos tales como los productos de reacción de un polisiloxano con terminación vinilo y un agente de entrecruzamiento, como también los alquilsiloxanos, los

33

alquilsiloxanos con terminaciones polioxialquilénicas poli(metilsustituidos) ó poli(fenil sustituidos). Cierta número de poliamidas también se han discutido como estructurantes para los líquidos hidrofóbicos. Polímeros que contienen tanto grupos siloxano como hidrógeno ligados, los cuales podrían usarse como estructurantes secundarios, se han revelado en las patentes mundiales WO 97/36 572 y WO 99/06 473. En caso de que esté presente una fase acuosa dispersa, las poliacrilamidas, los poliacrilatos ó los polialquilenóxidos puede usarse para estructurar o espesar dicha fase acuosa.

Las composiciones acordes con la presente invención pueden incorporar uno o más aditivos cosméticos convencionalmente contemplables para los antiperspirantes sólidos ó o sólidos blandos. Entre tales aditivos cosméticos se pueden incluir los mejoradores de la sensación en la piel, tales como el talco ó el polietileno finamente dividido, por ejemplo en una cantidad de hasta aprox. 10%; agentes de beneficio para la piel tales como la alantoína ó los lípidos, por ejemplo en una cantidad de hasta 5%; colorantes; agentes de refrescamiento de la piel diferentes a los alcoholes ya mencionados, tal como el mentol y los derivados del mentol, con frecuencia en una cantidad de hasta 2%. Todos los porcentajes se expresan en peso de la composición. Un aditivo comúnmente empleado es un perfume, el cual normalmente está presente a una concentración entre 0 - 4% y en muchas formulaciones de 0,25 - 2% en peso de la composición.

Composiciones Translúcidas/Transparentes

Si una composición de la presente invención se formula a manera de una emulsión, es posible diseñar la formulación de tal manera que la emulsión sea translúcida o transparente. Con el fin de lograrlo, los índices de refracción de la fase continua inmiscible en agua y el de la fase acuosa dispersa ó polar deberán igualarse entre si y el valor del índice de refracción objeto de igualación para dichas fases, deberá también

aproximadamente igualarse o compatibilizarse con el índice de refracción del estructurante.

El índice de refracción de una red fibrosa de un estructurante puede determinarse usando un estructurante tal que gelifique un cierto número de aceites ó mezclas de aceites de diferentes índice de refracción. Cuando el gel resultante es transparente, el índice de refracción del aceite ó de la mezcla de aceites (índice que puede determinarse a través de técnicas de medición convencionales) corresponderá a uno que se acerque lo más estrechamente posible al índice de refracción del estructurante. Los aceites o las mezclas de aceites deberán escogerse entre aquellos que sean bien gelificados por el estructurante para evitar ciertos efectos que podrían interferir. Cuando el gel no es transparente, pero si es translúcido, este hecho señalará un índice de refracción el cual no es precisamente compatible con el índice de refracción del estructurante, y por consiguiente indicará una cantidad de disparidad que puede ser tolerada sin pérdida de translucidez. Es probable que los índices de refracción compatibilizados (igualados) de las fases líquidas no estarán 0,07 unidades por debajo ni 0,04 unidades por encima del índice de refracción del estructurante.

Usando este método hemos determinado que el índice de refracción de un estructurante preferido, esto es del octa-nonanoato de celobiosa, cae dentro un rango entre 1,45 y 1,50, y es aproximadamente de 1,48 a 22°C. Con este estructurante hemos encontrado que el valor al cual los índices de refracción de las fases continua y dispersa deban igualarse puede encontrarse por debajo del índice de refracción del estructurante, y puede bajar aún a un valor de 1,42 ó incluso más bajo como 1,41 ó 1,40. Un valor ligeramente por encima de 1,48 también podría ser utilizable, pero es inconveniente lograrlo.

Para el caso de la fase continua, los aceites líquidos inmiscibles en agua y libres de silicio generalmente poseen índices de refracción en un rango

de 1,43 – 1,49 a 22°C y pueden usarse solos ó mezclados a fin de obtener un portador líquido libre de silicio con un índice de refracción dentro de este rango. Los aceites de silicona volátiles generalmente tienen un índice de refracción ligeramente inferior a 1,40 a 22°C, pero las mezclas de líquidos portadores con índices de refracción en el rango entre 1,41 y 1,46 puede obtenerse por mezcla del aceite de silicona volátil con otros aceites. Los aceites de silicona no volátiles generalmente poseen índices de refracción entre un rango entre 1,45 y 1,48 a 22°C y esto permite incluirlos cuando así se desee.

El índice de refracción de la fase continua deberá encontrarse muy cercano al índice de refracción del portador líquido (usualmente una mezcla de portadores líquidos) el cual es su principal componente.

En el caso de la fase dispersa, una solución en agua de un ingrediente activo del tipo de una sal antiperspirante generalmente exhibirá un índice de refracción inferior a lo sumo de 1,425. El índice de refracción puede elevarse mediante la incorporación de un diol ó poliol dentro de la solución acuosa. Se cree que es novedoso el hecho de igualar o compatibilizar el índice de refracción de una fase dispersa polar con el índice de refracción de una red del estructurante dentro de una fase continua. Por otra parte, esto puede lograrse sin el uso de mucho diol ó poliol en la medida en que éstos harán que la composición se torne excesivamente pegajosa.

Para efectos de la producción normalizada de composiciones con óptima transparencia, puede resultar aconsejable monitorear los índices de refracción de las materias primas a fin de detectar la aparición de cualquier variación entre lote y lote. Si es necesario, la composición de una fase líquida puede ajustarse mediante la variación de la cantidad de un material constituyente.

Propiedades y Empaques de los Productos

Las composiciones de la presente invención son líquidos estructurados y puede tener una apariencia firme o blanda. Incluso en su forma de sólido blando, las composiciones poseen una capacidad para mantener su propia configuración, por ejemplo cuando son removidas de un molde sin someterlas a esfuerzo cortante, dichas composiciones retendrán su configuración durante por lo menos 30 segundos, normalmente por un tiempo más prolongado.

Una composición de la presente invención usualmente se mercadeará a manera de un producto que comprenda un recipiente con una cantidad de la composición acorde con la presente invención, en donde el recipiente tiene por lo menos una apertura para la aplicación de la composición, y medios para impulsar la composición dentro del recipiente hacia la apertura de aplicación. Los recipientes convencionales toman la forma de un cilindro de sección transversal oval con la apertura o aperturas de aplicación localizadas en un extremo del cilindro.

Una composición acorde de la presente invención puede ser lo suficientemente rígida como para que no sea evidentemente deformable con la presión de la mano, y deberá ser apropiada para su uso como un producto en barra en el cual una cantidad de la composición en la forma de una barra se acondiciona dentro de un recipiente cilíndrico que tiene un extremo abierto mediante el cual una porción extrema de la composición en barra se expone para su uso. El extremo opuesto del recipiente cilíndrico se encuentra cerrado.

Generalmente, el recipiente incluirá una tapa para su extremo abierto y una pieza componente la cual algunas veces se le refiere como elevador ó pistón el cual va fijado dentro del cilindro y es capaz de ofrecer un movimiento axial relativo a lo largo de éste. La composición en barra se

acondiciona dentro del recipiente cilíndrico en el cilindro entre el pistón y el extremo abierto del cilindro. El pistón es usado para impulsar la barra de composición a lo largo del cilindro. El pistón y la barra de composición pueden moverse axialmente a lo largo del cilindro por presión manual en la parte inferior del pistón usando un dedo ó una barra insertada dentro del cilindro. Otra posibilidad es que un vástago adherido al pistón se proyecte a través de una ranura o ranuras en el cilindro y se use para mover el pistón y la barra de composición. Preferiblemente, el recipiente también incluye un mecanismo de transporte para mover el pistón, el cual comprende un vástago roscado el cual se extiende axialmente dentro de la barra a través de una correspondiente apertura roscada dentro del pistón, y medios montados en el cilindro que permiten la rotación del vástago. Convenientemente, el vástago se hace rotar por medio de una rueda de accionamiento con la mano montada en el cilindro en su extremo cerrado, v.g., el extremo opuesto de la apertura de aplicación.

Si una composición acorde con la presente invención es muy suave, pero aún capaz de sostener su propia configuración, dicha composición será más apropiada para ser dispensada desde un recipiente cilíndrico con ambos extremos cerrado pero uno de ellos posee una o más aperturas a través de las cuales la composición del recipiente cilíndrico puede extruirse. El número y diseño de tales aperturas corre a discreción del diseñador del empaque.

Las partes componentes de tales recipientes son con frecuencia fabricadas de materiales termoplásticos, por ejemplo polipropileno o polietileno. Descripciones de recipientes apropiados, algunas de las cuales incluyen característica adicionales, se encuentran en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4 865 231, 5 000 356 y 5 573 341.

Medición de Propiedades

i) Penetrómetro

La dureza y rigidez de una composición la cual es un sólido firme pueden determinarse por penetrometría. Si la composición es un sólido más blando, esto mismo se podrá observar como una carencia sustancial de resistencia a la sonda del penetrómetro.

Un procedimiento apropiado es utilizar un penetrómetro PNT de laboratorio equipado con una aguja ó vástago de cera Seta (peso 2,5 gramos) la cual tiene un ángulo cónico específico en la punta de $9^{\circ}10' \pm 15'$. Se usa una muestra de la composición con una superficie superior plana. La aguja se deja caer sobre la superficie de la composición y luego se realiza una medición de la dureza en función de la penetración al permitir que la aguja junto con su soporte caigan con un peso total (v.g., el peso combinado de la aguja + el soporte) de 50 gramos durante un período de cinco segundos después del cual se anota la profundidad de la penetración.

Deseablemente, la prueba se lleva a cabo en cierto número de puntos sobre cada muestra y los resultados se promedian. Al utilizar una prueba de esta naturaleza, una dureza apropiada útil para un recipiente dispensador con extremo abierto es una penetración inferior a 30 mm en esta prueba, por ejemplo en un rango entre 2 - 30 mm, preferiblemente en un rango entre 5 mm y 20 mm.

Se siguió un protocolo específico para estas mediciones realizadas en un recipiente cilíndrico de una composición en barra. Se sacó la barra con ayuda del mecanismo de impulsión hasta proyectarla una cierta porción respecto del extremo abierto del recipiente, y luego se cortó para dejar una superficie plana, uniforme. Se dejó caer la aguja de medición cuidadosamente sobre la superficie de la barra, y luego se realizó la

medición de la dureza en función de la penetración. Este proceso se llevó a cabo en seis diferentes puntos sobre la superficie de la barra. Los valores de dureza anotados corresponden al promedio de 6 mediciones.

ii) Analizador de Textura

La dureza de un sólido más blando puede medirse usando un analizador de la textura. Esta aparato de prueba puede mover una sonda roma hacia adentro o hacia fuera de una muestra a una velocidad controlada y al mismo tiempo medir la fuerza aplicada. El parámetro que se determina como dureza, va en función de la fuerza pico y del área de indentación proyectada.

En un protocolo de prueba específico se utilizó un analizador de textura Stable Microsystems TA.XT2i. Una esfera metálica, con un diámetro de 9,5 mm, se acondicionó en la parte inferior de la celda de carga de 5 kg del *Texture Analyser* de tal forma que pudiera ser usada para indentar (formar un cavidad) en una muestra colocada por debajo y sobre la placa de soporte del instrumento. Después de posicionar la muestra, la posición de la esfera se ajustó hasta que quedará justamente por encima de la superficie de la muestra. Se utilizó el software *Texture Expert Exceed* para generar el subsecuente perfil de movimiento usado en el método de prueba. Este perfil inicialmente indentó la esfera dentro de la muestra a una velocidad de indentación de 0,05 mm/s hasta que se alcanzará un fuerza predeterminada, la cual se escogió de tal forma que la distancia de penetración dentro de la muestra fuera menor al radio de la esfera. A este valor de carga, la dirección de movimiento de la esfera inmediatamente se reversó a fin de retirar la esfera de la muestra a la misma velocidad de 0,05 mm/s. Durante el curso de la prueba, los datos que se tomaron fueron tiempo (s), distancia (mm) y fuerza (N) y la rata de toma o captura de los datos fue de 25 Hz.

Las muestras apropiadas para la medición se encontraban contenidas ya

sea en recipientes para barras, los cuales tenían un mecanismo de tornillo, ó en recipientes de vidrio (beakers) de 15 ml. Para el caso de las muestras en los recipientes para barras, la barra se sacó hasta que protruyera por encima de los bordes del recipiente cilíndrico y luego se utilizó una cuchilla para rebanar la parte superior de la barra de forma que dejará una superficie uniforme plana. La barra luego se retractó dentro del recipiente tanto como fuera posible para minimizar cualquier interferencia mecánica resultante de la operación del mecanismo de tornillo en el empaque. En términos generales se hicieron dos indentaciones en cualquier lado del tornillo. Las muestras en los recipientes de 15 ml no necesitaron ninguna preparación de la superficie pero apenas tenían una suficiente área superficial para efectuar una sola prueba de indentación.

Los datos asociados con cada prueba se manejaron usando el software standard previsto para el cálculo de la dureza, H , usando la siguiente ecuación:

$$H \left[N / mm^2 \right] = \frac{F_{max} \left[N \right]}{A_p \left[mm^2 \right]}$$

en donde F_{max} es la carga pico y A_p es el área proyectada de la indentación remanente luego de retirar la carga. Esta área puede calcularse geométricamente a partir de la profundidad de la indentación plástica. Esta es ligeramente menor a la profundidad de penetración total medida bajo carga debido a la deformación elástica de la muestra. La profundidad de indentación plástica se calcula a partir de una gráfica de profundidad de penetración total versus fuerza en el momento de retirar la carga. La pendiente inicial de estos datos en el momento de retirar la carga depende de la recuperación elástica inicial de la muestra. La profundidad de indentación plástica se calcula con base en el punto de intersección entre el eje de fuerza cero y una línea recta trazada como tangente a la parte inicial de la pendiente sin carga.

También se hicieron mediciones similares de dureza usando una máquina de pruebas Instron Universal de escritorio (*Instron Universal Testing Machine* (Model 5566) acoplada a una celda de carga de 10 N, y los análisis de los datos se realizaron de la misma manera.

iii) Deposición y blancura del depósito

Otra prueba de las propiedades de una composición es la cantidad de composición que queda aplicada sobre una superficie cuando la composición se arrastra a través de dicha superficie (representando con esto la aplicación de un producto en barra a la piel humana). Para llevar a cabo esta prueba de deposición, una muestra de la composición con forma y tamaño estandarizados se acopla al aparato que arrastra -aplica- la muestra a través de una superficie de prueba bajo condiciones estandarizadas. La cantidad transferida a la superficie se determina a manera de un incremento en el peso del substrato sobre el cual se aplica la composición. Si se desea, puede subsecuentemente determinarse el color, la opacidad o transparencia del depósito.

Un procedimiento específico para tales pruebas es el que usa un aparato para aplicar un depósito desde una barra sobre un substrato bajo condiciones estandarizadas y luego efectuar las mediciones del nivel de depósitos blancos usando técnicas de análisis de imágenes.

Los substratos usados fueron los siguientes:

- a: tira de papel abrasivo gris (lija) de 12 x 28 cm (lija 3MTM P800 WetorDryTM de Carborundum)
- b: tira de 12 x 28 cm de un paño de lana Worsted negro.

Los substratos se pesaron antes de su uso. Las barras no se habían usado previamente y tenían sus superficies superiores adomadas inalteradas (no desgastadas).

42

El aparato estaba formado por una base plana a la cual se le acondicionó un substrato plano mediante clips localizados en los extremos. Una columna que tenía un montaje para recibir un recipiente cilíndrico de tamaño estándar, se montó en un brazo movable horizontalmente a través del substrato por medio de un pistón neumático.

Cada barra se mantuvo a la temperatura ambiente de laboratorio durante una noche antes de efectuar la medición. La barra se hizo avanzar hasta proyectar una cantidad medida respecto del recipiente cilíndrico. El recipiente cilíndrico luego se colocó en el aparato y se colocó un resorte a fin de tender la barra contra el substrato con una fuerza estandarizada. El aparato se operó de modo que la barra pasará lateralmente a través del substrato ocho veces. El substrato se removi6 cuidadosamente del aparato y se volvió a pesar.

Blancura del Depósito

Los depósitos obtenidos con base en la prueba anterior se evaluaron en cuanto a su blancura después de un intervalo de 24 horas aproximadamente.

Esto se realizó usando una cámara de video monocromática Sony XC77 con un lente Cosmimar de longitud focal de 16 mm posicionado verticalmente por encima de una mesa negra iluminada desde un ángulo alto usando tubos fluorescentes a fin de remover las sombras. El aparato inicialmente se calibró usando una tarjeta de cartulina gris de referencia, después de que los tubos fluorescentes se habían encendido durante un tiempo suficiente para proporcionar una salida de luz uniforme y estable. Un paño ó un papel lija de Carborundum con un depósito sobre estos proveniente de la prueba anterior se colocó sobre la mesa y se utilizó la cámara para capturar una imagen. Se seleccionó un área de la imagen del depósito y se analizó utilizando un analizador de imágenes Kontron IBAS. Esto permitió dividir la imagen en un gran arreglo de pixeles y se

midió el nivel de grises de cada pixel en una escala de 0 (negro) a 255 (blanco). Se calculó el promedio de la intensidad de grises. Esto constituyó la medida de la blancura del depósito, en donde los valores son más altos indican la presencia de un depósito más blanco. Se asumió que los números bajos correspondían a un depósito transparente que permitía ver el color del sustrato.

Se ha encontrado que es deseable llevar a cabo la deposición de una composición en barra estándar, y determinar la blancura del depósito a manera de un control.

iv) Transmisión de luz

La translucidez de una composición puede medirse colocando una muestra de espesor estandarizado en la ruta de la luz de un espectrofotómetro para medir así la transmitancia, a manera de porcentaje de luz transmitida en ausencia del gel.

Hemos llevado a cabo esta prueba utilizando un espectrofotómetro de doble haz de luz. La muestra de la composición se vertió caliente dentro de una cubeta de 4,5 mL fabricada de polimetilmetacrilato (PMMA) y se dejó enfriar a una temperatura ambiente de 20-25°C. Tal cubeta permite la obtención de un espesor de 1 cm de composición. La medición se efectuó a 580 nm, empleando una cubeta idéntica pero vacía en el haz de referencia del espectrofotómetro, después de que la muestra en la cubeta se había mantenido durante 24 horas. Observamos que una composición que produzca una transmitancia tan baja como del 1% en esta prueba, puede percibirse por el ojo humano como "translúcida". Si una barra se elabora a partir de una composición con una transmitancia del 3%, es posible observar las cavidades hechas mediante un taladrado por debajo de la superficie de la muestra. En contraste, una estructura en barra convencional que contenga alcohol estearílico es tan opaca que es imposible ver por debajo de su superficie. Una transmitancia medida a

una temperatura en el rango entre 20-25°C usualmente tiene una precisión adecuada, pero si se necesita mayor precisión la medición se tendrá que hacer a 22°C. En cierto número de ejemplos preferidos hemos logrado una transmitancia del 20% o superior.

Preparación

Las composiciones de la presente invención pueden producirse mediante procesos convencionales ya sea para fabricar sólidos firmes o sólidos blandos del tipo de suspensiones o emulsiones. Tales procesos involucran la formación de una mezcla calentada de la composición a una temperatura la cual es suficientemente elevada como para que todo el estructurante sacárido esterificado se disuelva, el vertido de dicha mezcla dentro de un molde, el cual puede tomar la forma de un recipiente dispensador, y luego un enfriamiento de la mezcla con el cual el estructurante se solidifica formando una red de fibras interconectadas que se extienden a través de la fase líquida inmisible en agua.

En un procedimiento apropiado para la elaboración de formulaciones en emulsión, se prepara una solución del estructurante esterificado en la fase líquida inmisible en agua a una temperatura elevada, justo como se hizo para las barras del tipo de suspensión. Si se va a utilizar un emulsificante, este convenientemente se mezcla dentro de la fase líquida. Se prepara por separado una fase dispersa acuosa o hidrofílica mediante la introducción del ingrediente activo antiperspirante dentro de la parte líquida de dicha fase (en caso que esto sea necesario; los ingredientes activos antiperspirantes pueden algunas veces suministrarse en solución acuosa la cual puede utilizarse tal como se encuentra). Esta solución del ingrediente activo antiperspirante la cual se convertirá en la fase dispersa, preferiblemente se calentará a una temperatura similar a la usada con la fase continua que contiene el estructurante, pero sin superar el punto de ebullición de la solución, y luego mezclarse con la fase continua. Alternativamente, la solución se introduce a una velocidad que

4)

permita mantener la temperatura de la mezcla. En caso de necesidad, puede utilizarse un aparato presurizado con el fin que se alcance una temperatura más alta, pero teniendo en cuenta los materiales estructurantes usados en la presente invención, usualmente esto es normalmente innecesario. Una vez se hayan mezclado las dos fases, la mezcla resultante se llena en los recipientes dispensadores, típicamente a una temperatura 5 - 30°C superior a la temperatura de curado o solidificación de la composición, y luego permitir que se enfríe.

El enfriamiento puede efectuarse con solo dejar enfriar el recipiente y su contenido. El enfriamiento puede ayudarse mediante la insuflación de aire ambiental o incluso aire refrigerado sobre los recipientes y su contenido.

EJEMPLOS

Los ejemplos presentados a continuación se prepararon usando los materiales mencionados en la lista con sus respectivos nombres comerciales. Todas las temperaturas se encuentran en grados Celsius. Los índices de refracción se midieron a 25°C.

- 1) Octametil ciclotetrasiloxano (silicona cíclica volátil también conocida como una de las ciclometiconas; DC 245, producida por Dow Corning)
- 2) Decametil ciclopentasiloxano (Silicona cíclica volátil también conocida como una de las ciclometiconas; DC 345 producida por Dow Corning)
- 3 & 4) Fluidos de silicona no volátil DC 556 y DC 710 (Dow Corning)
- 5) Polideceno (Silkflo 364NF producido por Albemarle)
- 6) Alcohol isoestearílico (abreviadamente ISA - Prisorine 3515, producido por Unichema)
- 7) Alquilbenzoatos C₁₂₋₁₅ (Finsolv TN, producido por Fintex)
- 8) Aceite Mineral (Sirius M70 producido por Dalton)
- 9) Polipropilenglicol 14 butiléter (Fluid AP, producido por Amercol)
- 10) Miristato de Isopropilo (abreviadamente IPM, producido por Unichema)
- 11) Isohexadecano (Permethyl 101A, producido por Presperse Inc)
- 12) Ioeicosano (Permethyl 102A producido por Presperse Inc)
- 13) Cetil dimeticona copoliol (Abil EM9O, emulsificante, producido por T. Goldschmidt)
- 14) Alcoholes C₂₀ - C₄₀ (Unilin 425, producidos por Petrolite)

- 41
- 15) Solución acuosa al 50% de pentaclorohidrato de Al/Zr (Zirkonal 50, producida por Giulini)
 - 16) Complejo de Al/Zr Tetraclorohidrex glicina al 30% en propilenglicol (WA2Z 8106, producido por Westwood)
 - 17) Complejo de Al/Zr Tetraclorohidrex glicina (AZG 375, producido por Summit)
 - 18) Glicerol (producido por Aldrich)
 - 19) Propilenglicol (producido por Fisons)
 - 20) Di-n-butilamida del ácido N-lauril-L-glutámico (GP-1, producido por Ajinomoto)
 - 21) Bis-fenilpropildimeticona, un fluido de silicona no volátil (SF 1555, producida por G E Silicones)
 - 22) Poligliceril polirricinolato (Quest PGPR)
 - 23) 1-octildodecanol (Eutanol C, producido por Henkel/Cognis)
 - 24) Poliisobuteno hidrogenado (Panalene-L-14E, producido por Amoco)
 - 25) Poliisobuteno hidrogenado (Fancol 800, producido por Fanning Corporation)
 - 26) Poligliceril-3-diisoestearato (Lameform TGI, producido por Henkel/Cognis)
 - 27) Poligliceril-2-dipolihidroxiestearato (Dehimuls PGPH producido por Henkel/Cognis)
 - 28) Polialfa Olefinas (Puresyn 4, producidas por Mobil Chemical)
 - 29) Cetareth 20 (Eumulgin B2, producido por Henkel)

Ejemplo 1

La entalpía de gelificación se midió para un número dado de agentes estructurantes en tres líquidos. En cada caso, los geles se prepararon de modo que contuvieran 7 – 7,5 % p/p de estructurante en el líquido.

Una gel de muestra, con un peso entre 18 y 22 mg se colocó en una cápsula de calorímetro de acero inoxidable, la cual se selló con un aro en O elastomérico. La cápsula se colocó en el aparato de DSC a temperatura ambiente y se calentó a 10 K/minuto hasta llegar a 150°C, se mantuvo a 150°C durante 60 segundos y se enfrió a 2K/minuto hasta - 50°C.

El procedimiento se repitió con solo DC 345. Los datos registrados para el DC 345 substrajeron de los datos obtenidos para el gel, de tal manera que la formación del gel apareciera como el punto de partida de los valores exactos iniciales de referencia. La entalpía de gelificación se calculó como el área entre el pico y los valores iniciales de referencia (baseline).

Los valores de la entalpía (en kJ/mol) obtenidos son los que aparecen en la siguiente Tabla.

Estructurante	Líquido		
	DC 345	DC 345:ISA (80:20 proporción en peso)	Alcohol Isostearílico (ISA)
α -celobiosa octa-octadecanoato		360	
α -celobiosa octa-dodecanoato		108	
α -celobiosa octa-undecanoato		117	
α -celobiosa octa-decanoato	84,7	94,6	
α -celobiosa octa-nonanoato	65	58	77
α -celobiosa octa-octanoato		57,8	
ácido 12-hidroxiesteárico		40	
β -sitosterol y orizanol (proporción molar 1:1)		22	
di-n-butilamida del ácido N-lauroil glutámico (GP-1)		11	25
lanosterol	27	7	

Ejemplo 2 (Comparativo)

Se prepararon geles con lanosterol mediante un procedimiento estándar en el cual los ingredientes del gel se colocaron en un recipiente de vidrio de 30 mL junto con una barra de agitación magnética. La mezcla se agitó y se calentó hasta que todo el lanosterol se disolviera. El recipiente luego se retiró del calentamiento, la barra de agitación se retiró y el contenido del recipiente se enfrió a temperatura ambiente.

Se observó lo siguiente:

Se encontró que el lanosterol se disolvió al 10,0 % en peso en Finsolv TN a 83°C. Después de un enfriamiento a temperatura ambiente durante 1 hora se obtuvo un gel transparente duro. Sin embargo se encontró que el gel era inestable a temperatura ambiente: aparecieron grandes grumos cristalinos en el transcurso de varias horas, los cuales se expandieron a través de todo el gel conduciendo a su colapsamiento.

Se encontró que el lanosterol se disolvió al 5,0% en peso en DC 345/Finsolv TN en una proporción de 80:20 (porcentaje en peso) a 85°C. Después de un enfriamiento a temperatura ambiente durante 1 hora, se obtuvo un gel translúcido duro. Sin embargo, se encontró que el gel era inestable a temperatura ambiente: se desarrollaron grandes grumos cristalinos después de una semana.

Ejemplo 3 (Comparativo)

Un intento no exitoso se obtuvo al preparar composiciones como las indicadas en la Tabla presentada más adelante, usando la di-n-butilamida del ácido N-lauroil glutámico (GP-1) como estructurante.

Las dos composiciones podrían haber sido emulsiones en donde la fase dispersa correspondería a una solución de ingrediente activo antiperspirante en agua (el Zirkonal 50 es una solución acuosa al 50% de ingrediente activo antiperspirante).

Ejemplo No.	3a	3b
	Emulsión	Emulsión
Fase Continua		
GP-1 (20)	3,5%	5%
DC 345 (2)	39%	43%
Alcohol Isoestearílico (6)		11%
Finsolv TN (7)	16,5%	
Abil EM90 (13)	1%	1%
Fase Dispersa		
Zirkonal 50 (15)	40%	40%
Datos de Fase Continua		
Temperatura a la cual se había disuelto todo el GP-1	122°C	119°C
Temperatura a la cual se gelificó la fase continua	116°C	99°C

52

En cada caso los componentes de la fase continua se colocaron en un beaker y la mezcla se calentó con agitación sobre una placa caliente hasta que todo el estructurante GP-1 se disolviera. En la Tabla se indica la temperatura a la cual se disolvió.

La intención era entonces enfriar la mezcla, mientras se mantenía la agitación suavemente a aprox. 85 - 90°C con el fin de agregar los componentes de la fase dispersa sólida o líquida. En todos los casos, la fase continua gelificó a una temperatura (indicada en la Tabla) por encima ó muy cercana a los 100°C, la cual era demasiado alta para la adición segura de la fase dispersa en el ambiente del laboratorio.

La seguridad en la preparación a dicha temperatura alta podría haber requerido medidas especiales tales como el uso de un aparato presurizado.

Ejemplo 4 (Comparativo)

Se esterificó la celobiosa con ácido nonanoico para obtener el producto completamente estearificado en la forma de su α -anómero, siguiendo el procedimiento general descrito en Takada et al, *Liquid Crystals*, Volumen 19, página 441 (1995).

Se utilizaron los siguientes materiales:

β -D-celobiosa, 20 gramos, 0,058 moles

Acido nonanoico, 591,6 grams, 3,74 moles

Anhídrido trifluoroacético, 297,6 gramos, 1,42 moles,

Los materiales utilizados fueron de aquellos producidos por Acros Organics - Fisher Scientific.

Dentro de un recipiente de 2 litros con oreja equipado con un agitador de ubicación superior, condensador de agua y boca de adición, se colocó el el ácido nonanoico junto con el anhídrido trifluoroacético. La mezcla clara resultante se agitó y se calentó a 100°C usando un baño de aceite de silicona y una sonda de temperatura. Durante el calentamiento se notó que el color de la mezcla de reacción se oscurecía y se desarrolló un matiz café oscuro. Después de dejar la mezcla en agitación durante una hora a 100°C, se agregó la celobiosa lentamente vía un embudo de adición de polvo sólido a la solución activada oscura, y se formó una suspensión café turbia la cual se volvió a disolver para formar una solución negra clara en el término de 10 - 20 minutos.

El recipiente de reacción luego se mantuvo a 100°C durante un tiempo total de 6 horas, luego se enfrió a la temperatura ambiente del

laboratorio. El contenido del recipiente se transfirió a continuación en 2 litros de metanol que contenía agua desionizada al 10% en un recipiente de 5 litros enfriado con hielo. Inmediatamente se formó un precipitado sólido blancuzco en la solución, éste se filtró y se recogió. El producto sólido crudo se recrystalizó 4 veces en total a partir de una solución de tetrahidrofurano/metanol para producir así un producto sólido blanco.

Se obtuvo el producto en una cantidad de 31,5 g con un rendimiento del 37%. Este tenía un punto de fusión de 110°C. El espectro infrarrojo exhibió un pico de absorción a $1\,739\text{ cm}^{-1}$ pertinente al grupo carbonilo del éster. La cantidad de ácido libre pudo determinarse a partir de su pico de absorción a $1\,705\text{ cm}^{-1}$.

El espectro RMN reveló que la cantidad de celobiosa que se esterificó completamente era del 93,5% y reveló las proporciones del producto que correspondían a los anómeros α y β , (93,5% el α -anómero).

Otros ésteres de la celobiosa se prepararon de la misma manera. Las muestras de la celobiosa esterificada preparadas de la manera antes descrita se usaron para gelificar varios líquidos y mezclas de líquidos inmiscibles en agua. El procedimiento se realizó de la siguiente manera:

Se pesaron 0,5 gramos de celobiosa esterificada y 9,5 gramos del líquido (u otras proporciones para alcanzar un total de 10 gramos) directamente en un recipiente de vidrio de 15 gramos ó 30 gramos. Se colocó un pequeño agitador magnético dentro del recipiente el cual luego se dispuso sobre una placa caliente. Se agitó y se calentó hasta que toda la celobiosa esterificada se hubiera disuelto en el líquido. Se anotó esta "temperatura de disolución". Luego, se retiró el recipiente de la placa caliente, y se sacó el agitador del líquido caliente en el recipiente. Se colocó un termómetro en el líquido y el contenido del recipiente luego se dejó enfriar sin disturbarse. Se anotó la temperatura de gelificación, v.g., la temperatura a la cual el contenido gelificó. El recipiente se dejó en

reposito durante 24 horas y luego se inspeccionó visualmente el contenido del recipiente, se prensó con una sonda y se clasificó cualitativamente de acuerdo con su apariencia ya sea como un gel blando, un gel con textura entre blanda y dura (textura media), ó como gel duro. Se registró la transparencia u opacidad del gel. En la mayoría de los casos, el gel se volvió a fundir, se anotó la temperatura a la cual el gel se volvió a fundir, y una porción del fundido se vertió dentro de una cubeta plástica (polimetilmetacrilato) y se dejó enfriar a la temperatura ambiente del laboratorio de tal manera que el gel se volviera a formar en la cubeta. Se determinó la transmitancia de luz a través de 1 cm de espesor del gel en la cubeta a una longitud de onda de 580 nm, usando un espectrofotómetro de luz ultravioleta/visible.

Las siguientes Tablas muestran los líquidos inmiscibles en agua utilizados, el porcentaje de estructurante celobiosa esterificada usado para gelificar el líquido, la temperatura de disolución, la temperatura de gelificación, la apariencia visual del gel, la temperatura del punto de cunado se volvió a fundir (Temp. Re-fusión) y el porcentaje de transmitancia de luz (expresada como % T) a través de 1 cm del gel a 580 nm.

Gelificación con α -celobiosa octa-octanoato ("CB8" R = $\text{COC}_7\text{H}_{15}$)						
Líquido	% de CB8	Temp. de disoluc.	Temp. de Gelif.	Temp. de Re-fusión	%T	Apariencia visual del Gel
ISA (6)	5	41	30	41		Duro & transparente ->crecimiento de cristales
	10	41	35			Duro & translúcido -> crecimiento de cristales
DC 345 (2)	5	48	41	50	17	Duro & transparente /translúcido
	10	53	50			Duro & opaco
DC 556 (3)	5	48	30	45	49	Duro & transparente
	10	49	35			Duro & transparente
Silkflo 364 NF (5)	5	53	45	51	22	Duro & transparente
	10	55	50			Duro & opaco

Gelificación con α-celobiosa octa-nónanoato ("CB9")						
Líquido	% de CB9	Temp de disoluc.	Temp. de de Gelif.	Temp. de Re-fusión	%T	Apariencia visual del Gel
ISA (6)	5	57	25	46	78	medio*/duro & transparente
DC 345 (2)	5	62	42	60	15	Duro & transparente /translúcido
DC 566 (3)	5	69	29	52	81	Duro & transparente
Silkflo 364 NF (5)	5	71	40	55	78	Duro & transparente
AP Fluid (9)	5	82	38	55	37	Blando/medio & transparente
DC 345:AP Fluid, en una proporción de 80:20, en peso	5	68	28	54	39	Blando/ medio & transparente
DC 710 (4)	5	82	48	62	11	medio & translúcido
DC 710:DC 345 en una proporción en peso de 60:40	5	74	33	60	4	Duro & translúcido

* medio = textura media, entre blanda y dura

Gelificación con α -celobiosa octa-decanoato ("CB10" R = $\text{COC}_9\text{H}_{19}$)						
Líquido	% de CB10	Temp de Disol.	Temp. de Gelif.	Temp. de Re-fusión	%T	Apariencia Visual del Gel
Finsolv TN (7)	5	72	25	38		Gel muy blando & transparente
ISA (6)	5	72	25	47	46	Medio & transparente
	7	68	25	52		Duro & translúcido
	10	76	30			Medio & transparente
DC 345 (2)	5	85	62	71	0,02	Duro & translúcido/opaco
	7	84	65	59		Duro & opaco
DC 556 (3)	3	79	46	59		Medio & transparente
	5	n/d	50	52	2	Medio/duro & translúcido
	7	74	40	67		Duro & translúcido
Fluido AP (9)	3	85	35	60		Medio & transparente
	5	82	33	51		Medio & transparente
	7	78	51	53	3	Medio & translúcido
	10	84	45			Medio & translúcido/opaco
DC 345:Fluido AP proporción en peso 80:20	5	73	25	55	<0,01	Medio & translúcido/opaco
	7	82	36	49		Duro & opaco
	10	83	41			Duro & opaco
DC 710 (4)	5	100	80	80	0,15	Medio & opaco
DC 710: DC 345 proporción en peso 60:40	5	92	65	65	1	Medio & translúcido/opaco/ trans

Gelificación con α -celobiosa octa-dodecanoato ("CB12" R = $\text{COC}_{11}\text{H}_{23}$)						
Líquido	% de CB12	Temp de Disol.	Temp. de Gelif.	Temp. de Re-fusión	%T	Apariencia visual del Gel
ISA (6)	5	54	30	48	12	Blando & transparente /translúcido
DC 345 (2)	5	50	48	50	0,17	Blando & opaco
DC 556 (3)	5	60	35	48	17	Medio & transparente / translúcido
Silkflo 364 NF (5)	5	53	45	55	3	Medio & transparente
Fluid AP (9)	5	63	43	55	4	Blando & transparente / translúcido
DC 345: Finsolv TN, proporción 80 :20 en peso	5	65	29	42	3	Blando & translúcido
DC 345: Fluid AP- proporción en peso 80:20	5	63	42	50	0,25	Blando/medio & opaco
DC 710 (4)	5	65	57	65	1	Medio & opaco
DC 710: DC 345 proporción en peso 60:40	5	65	48	55	39	Blando & transparente

Gelificación con α -celobiosa octa-octadecanoato ("CB18" R = $\text{COC}_{17}\text{H}_{35}$)						
Líquido	% de CB18	Temp de Disol.	Temp. de Gelif.	Temp. de Re-fusión	%T	Apariencia visual del Gel
Finsolv TN (7)	5	68	47	60	0,12	Muy blando & opaco
	7	68	47			
IPM (10)	5	68	50	59	0,01	Muy blando & opaco
	7	72	50			Muy blando & opaco
ISA (6)	5	68	58	62	0,03	Muy blando & opaco
	7	70	61			Blando & opaco
DC 345 (2)	5	85	82	80	< 0,01	Blando & opaco
	7	87	86			Blando & opaco
	10	85	84			Medio & opaco
DC 556 (3)	5	77	76	75	0,08	Blando & opaco
	7	83	79			Blando & opaco
	10	83	79			Medio & opaco
Silkflo 364 NF (5)	5	72	66	75	0,11	Medio & opaco
	7	72	68			Medio & opaco
	10	79	69			Medio & opaco
Fluid AP (9)	5	78	76	78	0,11	Blando & opaco
	7	82	77			Medio & opaco
	10	82	81			Blando & opaco

Puede observarse, con base en la tabla anterior, que las temperaturas de gelificación fueron bajas. Las temperaturas de re-fusión estuvieron muy por debajo de los 80°C y las composiciones pueden prepararse sin necesidad de exceder los 85°C.

Ejemplo 5

Se prepararon barras del tipo de emulsión opacas con base en las formulaciones ilustradas en la tabla presentada más adelante.

Para preparar estas barras, se mezcló la ciclometicona con otros líquidos orgánicos (si se indica en la tabla) incluyendo el copoliol de la cetil dimeticona el cual funciona como un emulsificante (tensioactivo basado en silicona) y la mezcla se calentó con agitación suave a una temperatura 5 - 10°C por encima de la temperatura a la cual se encontró que el estructurante se había disuelto en una prueba preliminar. Luego se agregó la celobiosa esterificada y se permitió que se disolviera.

La fase dispersa (también referida como la fase interna) correspondió a un ingrediente activo basado en zirconio y aluminio disuelto en agua o en una mezcla de un poliol y agua. Esta fase dispersa se pre-calentó a la misma temperatura usada para los aceites orgánicos que contenían la celobiosa esterificada y se agregó dicha fase dispersa lentamente en el transcurso de un tiempo de un minuto mientras se mezclaba con un mezclador Silverson. Después que la adición se completó, la formulación se mezcló a velocidad alta durante cinco minutos. Luego se redujo la velocidad de agitación durante un período adicional de un minuto después del cual la mezcla se vertió en un recipiente cilíndrico para barras y se dejó enfriar a temperatura ambiente del laboratorio sin disturbarse. Las barras se sometieron a prueba con un penetrómetro, luego con un analizador de textura y en cuanto a la blancura de los depósitos, en cada caso siguiendo los procedimientos de prueba antes descritos. Todas las barras fueron opacas aunque sin la apariencia blanca gredosa de una barra blanca comercial (CWS, sigla en inglés) estructurada con alcohol estearílico y cera de castor cuyos resultados se presentan en la parte derecha final de la Tabla.

Ejemplos	5.1	5.2	5.3	CWS
	% en peso			
Ciclometicona DC 245 (1)	18	22,25	21,7	
Polideceno (5)	22,75	27,5	27,4	
PPG-14 Butil Eter (9)	4,5	5,5	5,4	
Celobiosa octa-nonanoato	3,75	3,75	4,5	
Cetil dimeticona copoliol (13)	1	1	1	
Zirkonal 50 (15)	40	40	40	
Agua	10	-	-	
	Propiedades			
Profundidad de la penetración (mm)	16,8	17,5	15,7	9,8
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,11	0,10	0,12	-
Blancura sobre papel gris 24 horas después de la deposición	19	16	16	118
Blancura sobre paño de la lana negro 24 horas después de la deposición	28	28,5	27	186

* CWS = Sigla en Inglés de Barra Blanca Comercial.

Ejemplo 6

Se prepararon y sometieron a prueba barras siguiendo con el procedimiento suminsitrado en el Ejemplo 5. Se sometieron a prueba las barras en cuanto a su dureza mediante un analizador de textura y/o mediante un penetrómetro. Se observó que éstas daban lugar a depósitos de baja blancura, pero los datos numéricos no se registraron.

Para algunas barras pertenencientes a este Ejemplo, se compatibilizaron, esto es, se igualaron, los índices de refracción tanto de la fase continua immiscible en agua como de la solución del ingrediente activo antiperspirante polar de manera suficiente como para obtener barras con apariencia translúcida. Se ilustran algunos valores de transmitancia.

Ejemplos	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5
	% en peso				
DC245 (1)	44	21,625	21,625	21,625	18
Silkflo 364 (5)	-	-	-	21,625	4
Permethyl 102A (12)	-	21,625	-	-	
SF 1555 (21)	-		21,625	-	22
Abil EM90 (13)	1	-	-	-	1
Quest PGPR (22)	-	1,75	1,75	1,75	-
Celobiosa esterificada – C9	5	5	5	5	5
Zirkonal 50 (15)	39	40	40	40	40
Glicerol (18)	-	8	9	8,75	10
Agua	11	2	1	1,25	
	Propiedades				
Profundidad de la penetración (mm)	9,3	12	11,3	13	
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,10	0,12	0,12	0,21	0,13

62

Ejemplos	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10
	% en peso				
Ciclometicona DC 245 (1)	7,6	6,8	36,5	1,7	1,25
Alcohol isostearílico (6)	-	-	-	23,3	-
Octildodecanol (23)	-	-	-	-	23,1
SF 1555 (21)	37,43	37,7	7	-	-
Silkflo 364 (5)	-	-	-	16,8	17,65
Celobiosa esterificada -C10	8,12	7,3	7,8	7	7
Cetil Dimeticona Copoliol (Abil EM90) (13)	1,1	1	1	1	1
Ingrediente activo Westwood (16)	43,54	41	42	40	40
Glicerol (18)	-	4,7	5,2	6,8	6,5
Agua	2,21	1,5	0,5	3,4	3,5
	Propiedades				
Indice de refracción igualado de las fases	1,45	1,45	1,46	1,45	1,45
Profundidad de la penetración (mm)	9,1	6,9	8,7	8,8	9,1
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,37	0,03	0,08	0,04	0,19
Transmitancia medida a 580 nm (%)	8	3	5	6	5

Ejemplos	6.11	6.12	6.13	6.14
	% en peso			
DC 245 (1)	12	11,32	-	-
Silkflo 364 (5)	32,5	30,68	39	41,5
Abil EM90 (13)	0,5	0,5	1	1
Celobiosa esterificada -C10	5	7,5	10	7,5
Zirkonal 50 (15)	33	33	-	-
Ingrediente activo Westwood (16)	-	-	48,06	48,06
Glicerol (18)	17	17	-	-
Agua	-	-	1,94	1,94
	Propiedades			
Profundidad de la penetración (mm)	19	14	7,3	9,6
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,44	0,07	0,47	0,15

Ejemplo 7

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5 para preparar un número dado de barras del tipo de emulsión con base en formulaciones tales como las descritas en las siguiente Tablas. Se formularon las fases continuas y dispersas de modo que tuvieran índices de refracción que se acercaran estrechamente al valor dado en las Tablas. Estas barras se prepararon en la forma antes indicada y sus propiedades también se encuentran en estas Tablas.

Ejemplos	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6
	% en peso					
Ciclometicona DC 245 (1)	22,625	18,75	25,5	19	26	17,75
Aceite Mineral (8)	22,625	-	-	-	-	-
Polideceno (5)	-	22,5	15,75	22	15	22
PPG-14 Butil Eter (9)	-	4	4	-	-	4,25
Alcohol isoestearílico (6)	-	-	-	4,25	4,25	-
Celobiosa octa-nonanoato	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	5
Cetil Dimeticona Copoliol (13)	1	1	1	1	1	1
Zirkonal 50 (15)	40	40	40	40	40	40
Glicerol (18)	10	10	7,5	10	7,5	10
Agua	-	-	2,5	-	2,5	-
	Propiedades					
Indice de refracción igualado de las fases	1,43	1,43	1,425	1,435	1,425	1,43
Profundidad de la penetración (mm)	19,3	18,5	17,3	24,7	23,6	12,4
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,11	0,12	0,08	0,07	0,06	0,17
Blancura sobre papel gris 24 horas después de la deposición	-	15	16	18	19	16
Blancura sobre paño negro de lana 24 horas después de la deposición	-	24	28	25	30	26
Transmitancia medida a 580 nm	-	38%	33%	41%	35%	51%

Ejemplos	7.7	7.8	7.9	7.10	7.11
	% en peso				
Ciclometicona DC 245 (1)	16,75	18	14,02	28,4	4,5
Polideceno (5)	20,75	22,75	17,72	13,1	50,75
Butil Eter PPG-14 (9)	4	4,5	3,51	3,75	-
Celobiosa octa-nonanoato	7,5	3,75	3,75	3,75	3,75
Cetil Dimeticona Copoliol (13)	1	1	1	1	1
Zirkonal 50 (15)	40	-	40	40	-
Glicerol (18)	10	4	17,5	6,25	12
Agua	-	14	2,5	3,75	8
Propilenglicol (19)	-	12	-	-	-
AZG 375 (17)	-	20	-	-	20
	Propiedades				
Indice de refracción igualado para las fases	1,43	1,43	1,43	1,42	1,45
Profundidad de la penetración (mm)	11	14,5	14,9	15,1	14,8
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,29	0,11	0,14	0,13	0,11
Blancura sobre papel gris 24 horas después de la deposición	17	20	18	21	16
Blancura sobre paño negro de lana 24 horas después de la deposición	25	28	25	31	19
Transmitancia medida a 580 nm	48%	82%	65%	30%	72%

Ejemplos	7.12	7.13	7.14	7.15	7.16
	% en peso				
Ciclometicona DC 245 (1)	41,85	35,4	10,04	10,64	6,96
Permethyl 101A (11)	2,15				
Permethyl 102A (12)	-	8,6			
Polideceno (5)			12,7	13,45	8,8
PPG-14 Butil Eter (9)			2,51	2,66	1,74
Celobiosa octa-nonanoato	5	5	3,75	2,25	1,5
Cetil Dimeticona Copoliol (13)	1	1	1	1	1
Zirkonal 50 (15)	40	40	52,71	52,71	60,24
Glicerol (18)	0,75	4,5	17,29	17,29	19,76
Agua	9,25	5,5	-	-	-
	Propiedades				
Indice de refracción igualado de las fases	1,40	1,41	1,43	1,43	
Profundidad de la penetración (mm)	13,5	13,2	12,0	16,8	
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,16	0,15	0,13	0,07	
Blancura sobre papel gris 24 horas después de la deposición	59	61	24	24	
Blancura sobre paño negro de lana 24 horas después de la deposición	122	24	14,9	16,2	
Transmitancia medida a 580 nm	2,7%	5%	33%	73%	

Ejemplo 9

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5 para preparar un número dado de barras en emulsión con base en las formulaciones establecidas en las siguientes tablas. Al igual que en el Ejemplo 7, las fases continuas y dispersas se formularon de modo que tuvieran índices de refracción que se acercarán muy estrechamente al valor dado en las tablas. Se sometieron a prueba las barras en cuanto a su dureza a través de un analizador de textura y/o mediante un penetrómetro. Se observó que dichas barras producían depósitos de baja blancura, consistentemente con una excelente transparencia, pero los datos numéricos no se registraron.

Los índices de refracción de las cantidades muestreadas de la mezcla de líquidos inmiscibles en agua y de soluciones de ingredientes activos antiperspirantes se chequearon antes de fabricar las barras. En caso de que fuera necesario, sus formulaciones se modificaron muy ligeramente a fin de optimizar la comparabilidad de su índice de refracción.

Ejemplos	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6
	% en peso					
Permethyl 102A (12)	41,36	-	-	-	-	-
Panalene L-14E (24)	-	-	22	-	-	-
Fancol 800 (25)	-	-	-	22	22	-
Puresyn 4 (28)	-	-	-	-	-	22
DC 245 (1)	2,64	11,4	22	22	22	22
SF 1555 (21)	-	34,1	-	-	-	-
Celobiosa esterificada C9	5	4,9	5	5	5	5
Abil EM90 (13)	1	1	1	1	1	1
Zirkonal 50 (15)	-	-	40	40	36,6	40
Ingrediente activo Westwood (16)	50	48,6	-	-	-	-
Glicerol (18)	-	-	9,35	7,5	13,4	8,75
Agua	-	-	0,65	2,5	-	1,25
	Propiedades					
Indice de refracción igualado de las fases (a 25°C)	1,46	1,45	1,431	1,425	1,437	1,429
Profundidad de la penetración (mm)	9	11	10,5	12,1	7,9	8,8
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,11	0,11	0,13	0,12	0,11	0,10
Transmitancia medida a 580 nm (%)	68	70	40	6	70	37

70

Ejemplos	8.7	8.8	8.9	8.10	8.11
	% en peso				
DC 245 (1)	22	22,25	22,25	21,625	-
DC 556 (3)	22				
Silkflo 364 (5)		-	-	-	44
Permethyl 102A (12)	-	22,25	-	-	-
Panalene L-14E (24)	-	-	-	21,625	-
SF 1555 (21)	-	-	22,25	-	-
Abil EM90 (13)	1	0,5	0,5	-	1
Lameform TGI (26)	-	-	-	0,875	-
Dehymuls PGPH (27)	-	-	-	0,875	-
Celobiosa esterificada C9	5	5	5	5	5
Zirkonal 50 (15)	40	40	40	40	50
Glicerol (18)	9	8	9	9,8	-
Agua	1	2	1	0,2	
	Propiedades				
Indice de refracción igualado de las fases (a 25°C)	1,428	1,43	1,43	1,43	1,46
Profundidad de la penetración (mm)	9,0	11	11	10,5	9
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,10	0,09	0,16	0,13	0,13
Transmitancia medida a 580 nm (%)	40	22	33	36	24

Ejemplos	8.12	8.13	8.14	8.15	8.16	8.17
	% en peso					
DC 245 (1)	-	-	-	22	22	18
Silkflo 364 (5)	44	-	-	-	-	5,3
Permethyl 102A (12)	-	44	-	22	-	-
Panalene L-14E (24)	-	-	44	-	-	-
SF 1555 (21)	-	-	-	-	22	-
Octildodecanol (23)	-	-	-	-	-	21,9
Abil EM90 (13)	1	1	1	1	1	1
Celobiosa esterificada C9	5	5	5	5	5	5
Zirkonal 50 (15)	18	21,5	12	-	-	37,8
AZG 375 (17)	-	-	-	25	25	
Glicerol (18)	32	28,5	38	0,6	2,5	11
Agua	-	-	-	24,4	22,5	
	Propiedades					
Indice de refracción igualado de las fases (a 25°C)	1,45	1,45	1,46	1,43	1,43	1,43
Profundidad de la penetración (mm)	9	9	7	9	8	-
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,13	0,15	0,20	-	0,21	0,12
Transmitancia medida a 580 nm (%)	74	46	82	53	41	24

Ejemplo 9

Se utilizó el procedimiento del Ejemplo 5 para preparar un número dado de barras del tipo de emulsión con base en las formulaciones que aparecen en la siguiente tabla. Estas barras no contenían ingrediente activo antiperspirante. Ellas podrían ser útiles como barras humectantes o como protectores labiales y sus composiciones podrían usarse como base para otros, probablemente opacos, productos cosméticos en barra. Las fases continuas y dispersas se formularon de modo que tuvieran índices de refracción muy cercanos entre sí a los valores dados en la tabla, sin embargo, las pérdidas por evaporación ocurridas durante el procesamiento interfirieron en el logro de dicho propósito. Se sometieron a prueba las barras en cuanto a su dureza mediante un analizador de textura y/o a través de un penetrómetro.

Ejemplos	9.1	9.2	9.3	9.4
	% en peso			
DC 245 (1)	22	22	16,72	19,36
Silkflo 364 (5)	22	-	27,28	-
SF 1555 (21)	-	22	-	24,64
Abil EM90 (13)	1	1	1	1
Celobiosa esterificada C9	5	5	5	5
Glicerol (18)	33,5	37,5	-	-
Agua	16,5	12,5	-	-
Propilenglicol (19)	-	-	50	50
	Propiedades			
Índice de refracción igualado de las fases (a 25°C)	1,42	1,43	1,43	1,43
Profundidad de la penetración (mm)	9	9	-	10
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,13	0,15	0,15	-

Ejemplo 10

Se utilizó el procedimiento del Ejemplo 5 para preparar barras del tipo de emulsión translúcidas con la formulación de indicada abajo en la cual el estructurante es α -celobiosa octa-undecanoato ("CB11"). Tal como hizo en el Ejemplo 7, las fases continuas y dispersas se formularon de modo que tuvieran índices de refracción estrechamente cercanos entre si respecto del valor dado. Se sometieron a prueba las barras en cuanto a su dureza mediante un analizador de textura y/o a través de un penetrómetro. Se observó que dichas barras daban lugar a la producción de depósitos de baja blancura.

Ingredientes	Porcentaje en peso
DC245 (1)	11
Silkflo 364 (5)	33
Abil EM90 (13)	1
Celobiosa esterificada C11	5
Zirkonal 50 (15)	33
Glicerol (18)	17
Propiedades	
Indice de refracción igualado de las fases (a 25°C)	1,44
Profundidad de la penetración (mm)	16
Dureza medida en un analizador de textura (N/mm ²)	0,05
Transmitancia medida a 580 nm (%)	6

Ejemplo 11

Se utilizó el procedimiento del Ejemplo 5 para preparar una barra del tipo de emulsión, opaca, con la siguiente formulación, la cual incluye agentes que ayudan en el lavado de ésta.

Ingredientes	Porcentaje en peso
DC245 (1)	16,4
Silkflo 364 (5)	24,6
Abil EM90 (13)	1
Celobiosa esterificada C9	5
Zirkonal 50 (15)	40
Glicerol (18)	10
Ceteareth 20 (29)	2,5
Alcoholes C ₂₀₋₄₀ (14)	0,5

Reivindicaciones

1. Una composición cosmética la cual es una emulsión estructurada que comprende

- i) una fase continua que contiene un vehículo portador líquido inmiscible en agua y un estructurante formador de fibras presente en la fase continua, el cual es eficaz para gelificar la composición luego del enfriamiento desde una temperatura a la cual el estructurante se encuentra en solución en el líquido portador, y
- ii) una fase dispersa la cual es una solución de ingrediente activo antiperspirante en agua, en un solvente soluble en agua o en una mezcla de ellos,

composición caracterizada en cuanto que el estructurante tiene una entalpía de gelificación en el líquido portador con una magnitud de por lo menos 30 kJ/mol.

2. Una composición cosmética la cual es una emulsión estructurada que comprende:

- i) una fase continua que contiene el vehículo portador líquido inmiscible en agua y un estructurante formador de fibras presente en la fase continua, el cual es eficaz para gelificar la composición luego del enfriamiento desde una temperatura a la cual el estructurante se encuentra en solución en el líquido portador, y
- ii) una fase dispersa la cual es una solución de ingrediente activo antiperspirante en agua, en un solvente soluble en agua o en una mezcla de ellos,

composición caracterizada en cuanto que el estructurante es capaz de gelificar uno ó más de los siguientes materiales:

- 76
- decametil ciclopentasiloxano
 - una mezcla 80 : 20% p/p de decametil ciclopentasiloxano y alcohol isoestearílico
 - alcohol isoestearílico

con una entalpía de gelificación en por lo menos uno de los líquidos con una magnitud de por lo menos 30 kJ/mol.

3. Una composición acorde con la Reivindicación 2, en donde el estructurante es capaz de gelificar una mezcla 80:20 % p/p de decametil ciclopentasiloxano y alcohol isoestearílico con una entalpía de gelificación que tiene una magnitud de por lo menos 30 kJ/mol.

4. Una composición acorde con la Reivindicación 2, en donde el estructurante es capaz de gelificar una mezcla 80:20 % p/p de decametil ciclopentasiloxano y alcohol isoestearílico con una entalpía de gelificación que tiene una magnitud de por lo menos 45 kJ/mol.

5. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en donde la fase dispersa contiene un diol ó un poliol.

6. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, la cual contiene desde 0,1% hasta 10% en peso de un emulsificante no iónico.

7. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, la cual no contiene más de 5% en peso de cualquier alcohol graso que sea sólido a 20°C.

8. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, la cual no contiene más de 2% en peso de cualquier alcohol graso que sea sólido a 20°C.

9. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, la cual no contiene más de 8% en peso de etanol ó de cualquier alcohol monohídrico con una presión de vapor por encima de 1,3 kPa a 22°C.

10. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, en donde el vehículo portador líquido inmiscible en agua contiene una silicona volátil y opcionalmente una silicona no volátil y/o un líquido orgánico hidrofóbico diferente a la silicona seleccionado entre hidrocarburos, ésteres alifáticos hidrofóbicos, ésteres aromáticos, alcoholes hidrofóbicos y éteres hidrofóbicos.

11. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, en donde el líquido portador inmiscible en agua contiene aceite de silicona en una cantidad la cual representa por lo menos 10% en peso de la composición.

12. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, que contiene entre 0,1 y 12% en peso de estructurante.

13. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, la cual es una composición antiperspirante que comprende un ingrediente activo antiperspirante disuelto en dicha fase dispersa.

14. Una composición acorde con la Reivindicación 13, en donde el ingrediente activo antiperspirante comprende un halohidrato de aluminio y/o de zirconio, un halohidrato activado de aluminio y/o zirconio, ó un complejo de aluminio y/o zirconio ó un complejo de aluminio y/o zirconio activado.

15. Una composición acorde con la Reivindicación 14, en donde el ingrediente activo antiperspirante es un halohidrato ó un complejo en el cual tanto el aluminio como el zirconio están ambos presentes.

16. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones 13 a 15, en donde la proporción de ingrediente activo antiperspirante se encuentra entre 5 y 40% en peso de la composición.

17. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, la cual corresponde a un gel firme en donde una aguja de penetrómetro con un ángulo cónico de 9 grados 20 minutos, penetra dentro del gel no más de 30 mm cuando se deja caer bajo un peso total de 50 gramos durante 5 segundos.

18. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, la cual es translúcida o transparente.

19. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, la cual presenta una transmitancia de luz con un valor de por lo menos 1% y preferiblemente por lo menos 3%, medida a 580 nm a través de un espesor de 1 cm de la composición a 22°C.

20. Una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 19, acondicionada dentro de un recipiente dispensador.

21. Un cosmético producto que comprende una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 19 y un recipiente dispensador el cual acomoda la composición, recipiente que tiene por lo menos una apertura para la administración del contenido del recipiente y un medio para impulsar el contenido del recipiente hacia dicha apertura o aperturas.

22. Un producto acorde con la Reivindicación 21, en donde la composición se encuentra en la forma de una barra y el recipiente tiene un extremo abierto a través del cual una porción terminal de la barra de la composición se expone para su uso.

23. Un proceso para la producción de una composición acorde con

161

cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 19, proceso que comprende, no necesariamente en un orden dado, los pasos de:

- incorporación de un estructurante dentro de un vehículo portador líquido inmiscible en agua
- mezclado del líquido portador con una fase líquida dispersa,
- calentamiento del líquido portador o de una mezcla que lo contenga a una temperatura elevada a la cual el estructurante es soluble en el vehículo portador líquido inmiscible en agua,

a lo cual sigue un enfriamiento o permitir el enfriado de la mezcla a una temperatura a la cual ésta se espesa o se solidifica.

24. Un proceso acorde con la Reivindicación 23, el cual incluye un paso de vertido de la mezcla a una temperatura elevada dentro de un recipiente dispensador y permitir su enfriamiento dentro de éste, con lo cual se obtiene un producto acorde con la Reivindicación 21 ó con la Reivindicación 22.

25. Un método para prevenir o reducir la perspiración en la piel humana que comprende la aplicación tópica a la piel de una composición acorde con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 19. *

**EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION**

(21) No. SOLICITUD:

(51) INT. CL.:

(22) FECHA DE
PRESENTACIÓN: 10-04-2000

(71) SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

(30) PRIORIDAD:

(31) No. DE SOLICITUD: 9908212.5

(72) INVENTOR/ES: Kevin Ronald Franklin y Andrew
Hopkinson.

(32) FECHA DE
PRESENTACIÓN: 12-04-99

(33) PAÍS: GB

(74) APODERADO: JOSE ANTONIO LLOREDA

(54) TÍTULO:

"COMPOSICIONES COSMETICAS"

(57) RESUMEN:

Reivindicación número 1.-

Una composición cosmética la cual es una emulsión estructurada que comprende

- i) una fase continua que contiene un vehículo portador líquido inmiscible en agua y un estructurante formador de fibras presente en la fase continua, el cual es eficaz para gelificar la composición luego del enfriamiento desde una temperatura a la cual el estructurante se encuentra en solución en el líquido portador, y
- ii) una fase dispersa la cual es una solución de ingrediente activo antiperspirante en agua, en un solvente soluble en agua o en una mezcla de ellos,

composición caracterizada en cuanto que el estructurante tiene una entalpía de gelificación en el líquido portador con una magnitud de por lo menos 30 kJ/mol.

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- Nombre e identificación del Solicitante ☐
- Nombre e identificación del Inventor ☐
- Título o nombre de la Invención ☐
- Descripción 6 ☐
- Reivindicaciones 75 ☐
- Resumen 2 ☐
- Comprobante de Pago 2 ☐

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- Nombre e identificación del peticionario ☐
- Nombre e identificación del inventor o diseñador ☐
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse ☐
- Representación gráfica ☐
- Comprobante de pago ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha:

2000-0410

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

2000-04-04
430

CONCEPTO TECNICO
EXPEDIENTE
IPC

980

00 026.087

A 61K 7/34 || 7/38

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a).
 SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a).
 SI ☒ NO ☐ Contiene el resumen con el objeto o finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e).
 SI ☒ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b).
 SI ☒ NO ☐ Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c).
 SI ☒ NO ☐ Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 /94).
 SI ☒ NO ☐ * Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980).
 SI ☒ NO ☐ Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d).
 SI ☒ NO ☐ Contiene el extracto y cumple con los requisitos para publicación (Art.14-c junto con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
 SI ☒ NO ☐ Contiene el arte final del dibujo característico y cumple con los requisitos (Art.14-c junto con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
 SI ☒ NO ☐ Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
 SI ☒ NO ☐ Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).

SI ☐ NO ☒ CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C.,

Julio 4, 2000

EXAMINADOR TECNICO DE PATENTES
202007

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

CONCEPTO TECNICO 980
EXPEDIENTE 00 026.087
IPC A 61 K 7/34 // 7/38

Realizado el primer examen de forma de esta solicitud se hacen las siguientes observaciones:

1. La reivindicación 1 menciona "un estructurante formador de fibras", lo cual no es una expresión que defina el compuesto, nuevo dentro de este tipo de composiciones, que se quiere reivindicar. La forma convencional conocida en la técnica para definir un compuesto es mediante su nombre químico. Hacer esta precisión.
2. Menos aún, se define en la reivindicación 2 en la cual se dice que la composición está caracterizada porque "el estructurante es capaz de gelificar" uno o más materiales. Porque no se debe decir cómo funcionan los componentes sino que debe decirse en forma clara y precisa cuáles son.
3. Las reivindicaciones 20 a 22 mencionan un producto cosmético que incluye una composición y además un recipiente, lo cual no mantiene el principio de la unidad de invención porque las características de este recipiente pertenecen a un campo técnico diferente.
4. En la reivindicación 24 se menciona un paso pero este no corresponde tampoco al proceso para elaborar la composición, sino que se refiere al paso posterior que es el envase, lo cual no mantiene el principio de la unidad de invención. Hacer la corrección del caso.

EXAMINADOR TECNICO DE PATENTES 202007	JEFE DIVISIÓN NUEVAS CREACIONES	Santa Fe de Bogotá, D.C. Julio 4, 2000
--	------------------------------------	---

88. 86

2000-08-03
430

EXPEDIENTE 00-026087

AUTO 1072

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor José Antonio Lloreda, como apoderado del solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido

ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complementé los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiendo que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los 01 AGO 2000

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

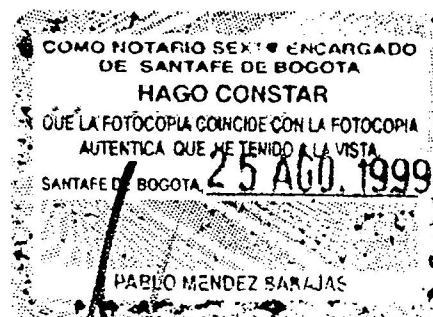
Santafé de Bogotá D.C., 03 AGO 2000 notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI _____ NO _____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA

EL SUSCRITO JEFE DEL AREA DE
LEGALIZACIONES DEL MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES



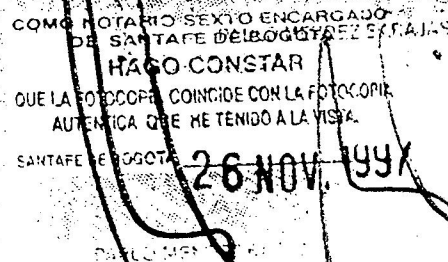
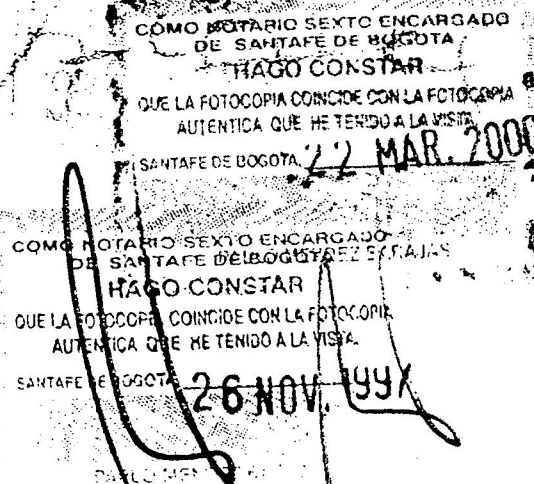
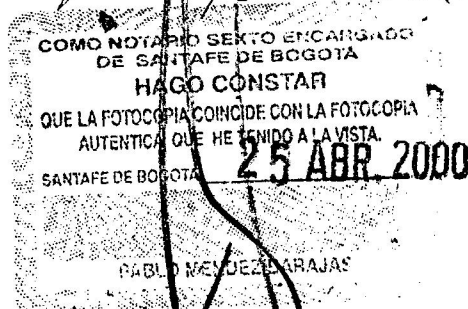
CERTIFICA

Que revisados los registros que se llevan en la oficina de Legalizaciones aparece la firma del señor **EDUARDO CALADO NOGUERA**, como traductor e intérprete oficial para los idiomas INGLES- ESPAÑOL, ESPAÑOL- INGLES, según resolución 541 del 27 de febrero de 1976.

La anterior certificación se expide a solicitud del interesado quien se identificó con cédula de ciudadanía 17.177.588 expedida en Bogotá.

Dada en Santa Fe de Bogotá, D.C., a los seis (6) de noviembre de 1997.

Blanca Acosta
BLANCA ACOSTA DE GARCIA
Jefe Area de Legalizaciones (e)



90
88

República de Colombia



Ministerio de Justicia y del Derecho

EL SECRETARIO GENERAL (E) DEL MINISTERIO DE
JUSTICIA Y DEL DERECHO

CERTIFICA:

Que por Resolución 541 del 27 de febrero de 1976, le fue expedida licencia para ejercer funciones de Traductor e Intérprete Oficial en los idiomas **INGLES** y **ESPAÑOL** al señor **EDUARDO CALADO NOGUERA**, identificado con la cédula de ciudadanía No. 17.177.588 expedida en Bogotá.

Que dicha Resolución se encuentra vigente en la fecha.

Se expide la presente certificación a solicitud del interesado.

Dada en Santa Fe de Bogotá, D.C., a

14 OCT. 1997

[Firma manuscrita]

ALVARO NAMEN VARGAS

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO
DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTAFE DE BOGOTA, 25 AGO. 1999
PABLO MENDEZ BARAJAS

ICM/mmc
TFR.

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO
DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTAFE DE BOGOTA, 26 NOV. 1997

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO
DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTAFE DE BOGOTA, 25 ABR. 2000
PABLO MENDEZ BARAJAS

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO
DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTAFE DE BOGOTA, 04 NOV. 1997
PABLO MENDEZ BARAJAS

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO
DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA
AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTAFE DE BOGOTA, 22 MAR. 2000
PABLO MENDEZ BARAJAS

Abril 29, 2000
Traducción Oficial No.0252
REF:UNILEVER N.V.
Patente No.9908212.5

Caso: 00.026.087
(Eric Potter Clarkson)

La Oficina de Patentes
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

LA OFICINA DE PATENTES

Yo, el abajo firmante, funcionario debidamente autorizado de acuerdo a la sección 74(1) y (4) de Actos de Patentes y Diseños 1994, otorgado para firmar y expedir certificados a nombre de Comptroller- General, por la presente certifico que la copia anexada aquí es una fiel copia de los documentos originales tal y como fueron registrados en relación con la solicitud de Patentes identificadas en el presente documento.

De acuerdo con las regulaciones de 1982 de Patentes (re-registro de compañías) , si una empresa es mencionada en este certificado o cualquiera de los documentos anexos, ha sido esta re-registrada en el Acta de Compañías bajo el mismo nombre con el cuál fué registrado inmediatamente en ese momento antes de tal re- registro, salvo a sustición tal como, inclusión tal como, la última parte del nombre con las palabras "Compañía Pública Limitada" o su equivalente en Galés, referencias al

nombre de la compañía en este certificado o cualquier otros documento anexado debe ser tratado como referencias con el nombre con el cual fué re-registrados.

De acuerdo a los reglamentos, las palabras "Compañía Pública Limitada" puede ser remplazados con las siglas Cia. Ltda, C.Ltada, C.P.L. o CPL.

El re-registro bajo el Acta de Compañías no constituye una nueva empresa legal sino que solamente sujeta a la compañía a ciertas reglas adicionales legales impuestas por la compañía.

HAY FIRMA :R Mahoney

FECHA:Marzo 28, 2000

Hay sello de "The Patent Office" de color rojo

Eduardo Calado

gr
90

93
91

LA OFICINA DE PATENTES

PETICION PARA OTORGAR UNA PATENTE

Actas de Patentes 1977

(Regulación 16)

Cardiff Road

Newport

Gwent NP9 1RH

Hay sello de la Oficina de Patente

Fecha: Abril 12/1999

1. Su referencia : MFF/LP5770367
2. Número de solicitud de patente: No.9908212.5
Fecha -Abril 12, 1999
3. Nombre completo de cada solicitante, dirección y código postal

UNILEVER PLC

UNILEVER HOUSE,
BLACKFRIARS
LONDON, EC4P 4BQ

Número de ADP de Patente 1628002
Hay sello de la Oficina de Patentes de Londres con fecha: Abril 12/99

Si el solicitante es una empresa escriba el
nombre del país/estado de su incorporación. REINO UNIDO

4. Título de la invención: Composiciones Cosméticas

Edwards Calzado

5. Nombre de su suplente (si tiene uno)

MEWBURNS ELLIS

"Dirección para detalles de servicio" en el
Reino Unido para toda correspondencia:

YORK HOUSE
23 KINGSWAY
LONDRES
WC2B 6HP

Número de ADP de Patente

109006

8. Si existe una declaración del inventor o un derecho para otorgar una patente y sea necesario confirmar esta petición ? Si

Responda s "Si" en el cado de que:

- a) cualquier solicitante mencionado en la parte 3 no sea un inventor, o
- b) hay un inventor que no aparece mencionado como solicitante, o
- c) cualquier solicitante mencionado forma parte de la empresa;
- Ver nota (d)

9. Favor llenar los números de páginas por cada de los siguientes item incluidos en esta solicitud.

Hojas continuadas de esta forma. 0

Descripción 71

Reivindicación (es) 7

Resumen 0

Gráficas 0

Hay firma (ilegible)

11. Yo/Nosotros solicitamos la otorgación de una patente en base a esta solicitud. Firmado por: MICHAEL FORD, Funcionario autorizado.
Fecha: Abril 9, 1999.

12. Nombre de persona que se pueda contactar en el Reino Unido y
número telefónico: Michael Ford Tel: 0171 240 4405

Edwards Paludo R

93
93

REIVINDICACIONES

1. Una composición para uso cosmético la cual un portador líquido de agua inmiscible y un estructurante dentro del mismo, el cual es eficaz en la composición bajo enfriamiento a una temperatura en el cual el estructurante es una solución móvil en un portador líquido, caracterizado en que el estructurante una congelación enthalpy en el portador líquido con una magnitud de por lo menos 45 kj/mole.
2. Una composición cosmética la cual consiste de un portador líquido de agua inmiscible y un estructurante del mismo el cual es eficaz a la composición de gelatina bajo enfriamiento a una temperatura en el cual el estructurante es una solución móvil en un portador líquido, caracterizándose en que el estructurante es capaz de convertirse en gelatina en uno o más de
 - 18) decametilo ciclopentasiloxano
 - 19) una mezcla 80:20 % de peso de decametilo ciclopentasiloxano y C12-15 linear de alquilo benzoato

Edwards Calado

20) una mezcla 80:20 % de peso de decametilo ciclopentasiloxano y alcohol de isoestearilo

21) alcohol isoestearilo

con una congelación de enthalpy de por lo menos uno de los líquidos con una magnitud de por lo menos 45 kJ/mole.

3. Una composición de acuerdo a la reivindicación 2 en la cual el estructurante es capaz de congelarse en una mezcla de 80:20 % del peso de decametilo ciclopentasiloxano y alcohol de isoestearilo con una congelación del enthalpy que tenga por lo menos una magnitud de 45 kJ/mole.

4. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual la composición de la emulsión con el hidrofílico, en una fase de dispersión preferiblemente de agua inmiscible añadida a dicha fase continua de agua inmiscible líquida.

5. Una composición cosmética la cual es una emulsión estructurada que consta de:

i) una fase continua que contiene un portador de agua inmiscible líquida y un estructurante presente en la fase continua, la cual es

Edwards Calabro

27
95

eficaz a la composición de gelatina bajo enfriamiento a una temperatura en la cual el estructurante se encuentra en una solución en el portador líquido y

ii) una fase dispersa en el cual la solución del desodorante activo en agua, solvente soluble en agua y mezcla de estos.

que se caracterizan en que el estructurante tiene una congelación enthalpy en el portador líquido con una magnitud de por lo menos 30 kJ/mole.

6. Una fase continua de un portador líquido de agua inmiscible la cual consta de

i) una fase continua que contiene un líquido de agua inmiscible y un estructurante presente en una fase continua, la cual se congela en una composición bajo enfriamiento a una temperatura en la que el estructurante se encuentra en una solución de un portador líquido, y

ii) una fase dispersa en la cual la solución del desodorante activo en agua o un solvente soluble en agua o mezcla de estos.

Edvardo Calado

~~98~~
96

que se caracterizan en que el estructurante se torna gelatina a uno o más de

22) decametilo ciclopentasiloxano

23) una mezcla 80:20 % de peso de decametilo ciclopentasiloxano y C12-15 linear de alquilo benzoato

24) una mezcla 80:20 % de peso de decametilo ciclopentasiloxano y alcohol de isoestearilo

25) alcohol isoestearilo

con una congelación de enthalpy de por lo menos uno de los líquidos con una magnitud de por lo menos 45 kJ/mole.

7. Una composición de acuerdo a la reivindicación 6 en la cual el estructurante es capaz de tornase gelatina en una mezcla de 80:20 % del peso de decametilo ciclopentasiloxano e alcohol isostearilo con una congelación de enthalpy la cual debe tener una magnitud de por lo menos 30 kJ/mole.

Eduardo Calado

8. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones entre la 4 y la 7 en el cual la fase dispersa contiene diol o poliol.
9. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 4 hasta la 8, la cual contiene desde 0.1% hasta 10% por peso del emulsificador no iónico.
10. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores entre la 4 y la 9, la cual no contiene más de un 8% del peso de etano o de alcohol monohídrico con una presión de vapor superior a 1.3 kPa a 22 grados centígrados.
11. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones entre la 1 hasta la 3 en la cual la composición es una suspensión de un material sólido en partículas disperso en dicho líquido.
12. Un cosmético de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual el portador líquido de agua inmiscible contiene silicona volátil y silicona opcionalmente no volátil y/o una silicona no líquida orgánica hidrófoba seleccionada de hidrocarburos, ésteres

28
97

Edwardo Calado

alifáticos hidrófobos, ésteres aromáticos, alcoholes hidrófobos y ésteres hidrófobos.

13. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual el portador líquido de agua inmiscible contiene aceite de silicona en una cantidad que es de al menos del 10% por peso de la composición.

14. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores que contienen desde 0.1 hasta 12 % del peso del estructurante.

15. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores que contienen no más de 5% del peso de cualquiera de los alcoholes grasos el cual es sólido a 20 grados centígrados.

16. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores la cual es una composición desodorante que consta de un desodorante activo.

Eduardo Calado

101
99

17. Una composición de acuerdo a la reivindicación 11 la cual es una composición desodorante que consta de un desodorante activo anti sudorífico en suspensión de dicho portador líquido de agua inmisible.

18. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores la cual es una composición desodorante que consta de un desodorante activo disuelto en dicha fase dispersa.

19. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores la cual consta de aluminio y/o halohidrato de circonio y/o aluminio activado y/o halohidrato de circonio, o un aluminio y/o complejo de circonio o un aluminio activado y/o complejo de circonio.

20. Una composición de acuerdo a la reivindicación 19 la cual es un halohidrato o complejo en la cual se encuentran presentes tanto el aluminio como el circonio.

21. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores desde la 16 hasta la 20 en la cual el porcentaje del

Edwardo Calado

desodorante activo es desde 5 hasta 40% del peso de la composición.

102
100

22. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual se deja caer en la gelatina endurecida una aguja penetrometrica con un ángulo de 9 grados y 20 minutos, la cual cae en la gelatina por unos 30 mm cuando se le permite caer en un peso total de 50 gramos durante 5 segundos.

23. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores la cual es translúcida o transparente.

24. Una composición de acuerdo a la reivindicación 24 la cual tiene por lo menos 1% , o preferiblemente un 3% como mínimo de transmisión de luz a 580 nm a través de 1 cm de espesor de la composición a 22 grados centígrados.

25. Un producto desodorante que consiste de un recipiente dispensador el cual tiene por lo menos una apertura para una distribución del contenido del recipiente, un medio para impulsar el contenido del recipiente a través de dicha apertura y la composición

Edwardo Calado

de cualquiera de la reivindicaciones anteriores provistas dentro del recipiente.

103
101

26. Una composición de acuerdo a la reivindicación 25 en la cual la composición es en forma de una barra y el recipiente tiene una apertura al final de este, en la cual la parte final de la barra de la composición se expone para su uso.

27. Un proceso para la fabricación de la composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones desde la 1 hasta la 20 la cual consiste de los siguientes pasos los cuales no se encuentran necesariamente en su orden:

- incorporara un estructurante dentro del portador líquido de agua inmiscible
- mezclar de manera opcional el portador líquido de con un sólido disperso o una fase líquida.
- calentar el portador líquido o la mezcla que lo contiene a una temperatura elevada en el cual el estructurante es soluble en el portador líquido de agua inmiscible, a continuación sigue un

Eduardo Calado

enfriamiento o permitir que la mezcla se enfríe a una temperatura en la cual se espesa o solidifica.

104
102

28. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 27 el cual incluye el paso de verter la mezcla a una temperatura elevada en un recipiente para almacenar y permitir que se enfríe en el mismo, con el fin de producir un producto de acuerdo a la reivindicación 25 o reivindicación 26.

29. Un método para prevenir o reducir el sudor en la piel humana el cual consiste en una aplicación tópica de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 16 hasta la 20.

Edvard Calado



The
Patent
Office

INVESTOR IN PEOPLE

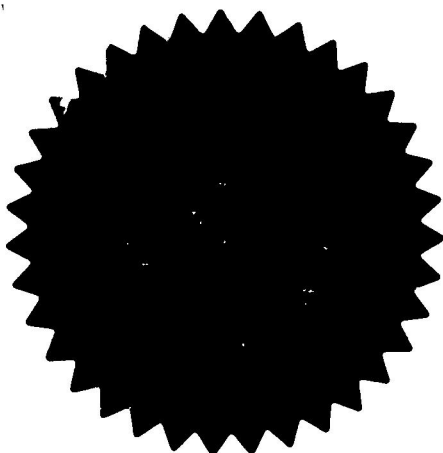
The Patent Office
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 74(1) and (4) of the Deregulation & Contracting Out Act 1994, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the documents as originally filed in connection with the patent application identified therein.

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered.

In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p.l.c., plc, P.L.C. or PLC.

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules.



Signed *P. Mahoney*
Dated 28 March 2000

Request for grant of a patent

(See the notes on the back of this form. You can also get an explanatory leaflet from the Patent Office to help you fill in this form)

The Patent Office

Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1. Your reference MFF/LP5770367

12 APR 1999

2. Patent application number
(The Patent Office will fill in this part)

9908212.5

12APR99 E439054-1 003813
P01/7700 0.00 - 9908212.5

3. Full name, address and postcode of the or of each applicant (underline all surnames)

UNILEVER PLC
UNILEVER HOUSE
BLACKFRIARS
LONDON EC4P 4BQ

Patents ADP number (if you know it)

1628002

If the applicant is a corporate body, give the country/state of its incorporation

GB



4. Title of the invention COSMETIC COMPOSITIONS

5. Name of your agent (if you have one)

MEWBURN ELLIS

"Address for service" in the United Kingdom to which all correspondence should be sent (including the postcode)

YORK HOUSE
23 KINGSWAY
LONDON
WC2B 6HP

Patents ADP number (if you know it)

109006

6. If you are declaring priority from one or more earlier patent applications, give the country and the date of filing of the or of each of these earlier applications and (if you know it) the or each application number

Country

Priority application number
(if you know it)

Date of filing
(day / month / year)

7. If this application is divided or otherwise derived from an earlier UK application, give the number and the filing date of the earlier application

Number of earlier application

Date of filing
(day / month / year)

8. Is a statement of inventorship and of right to grant of a patent required in support of this request? (Answer 'Yes' if:

NO YES

- a) any applicant named in part 3 is not an inventor, or
 - b) there is an inventor who is not named as an applicant, or
 - c) any named applicant is a corporate body.
- See note (d))

Patents Form 1/77

9. Enter the number of sheets for any of the following items you are filing with this form. Do not count copies of the same document

Continuation sheets of this form 0

Description 71

Claim(s) 7

Abstract 0

Drawing(s) 0

10. If you are also filing any of the following, state

Priority documents 0

Translations of priority documents 0

Statement of inventorship and right 0

Request for preliminary examination 0

Request for substantive examination 0
(Patents Form 10/77)

Any other documents 0
(Please specify)

11. I/We request the grant of a patent on the basis of this application.

Signature

Michael F. Ford

Date

9 April 1999

12. Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom MICHAEL F. FORD 0171 240 4405

Warning

After an application for a patent has been filed, the Comptroller of the Patent Office will consider whether publication or communication of the invention should be prohibited or restricted under Section 22 of the Patents Act 1977. You will be informed if it is necessary to prohibit or restrict your invention in this way. Furthermore, if you live in the United Kingdom, Section 23 of the Patents Act 1977 stops you from applying for a patent abroad without first getting written permission from the Patent Office unless an application has been filed at least 6 weeks beforehand in the United Kingdom for a patent for the same invention and either no direction prohibiting publication or communication has been given, or any such direction has been revoked.

Notes

- If you need help to fill in this form or you have any questions, please contact the Patent Office on 0645 500505.
- Write your answers in capital letters using black ink or you may type them.
- If there is not enough space for all the relevant details on any part of this form, please continue on a separate sheet of paper and write "see continuation sheet" in the relevant part(s). Any continuation sheet should be attached to this form.
- If you have answered 'Yes' Patents Form 7/77 will need to be filed.
- Once you have filled in the form you must remember to sign and date it.
- For details of the fee and ways to pay please contact the Patent Office.

COSMETIC COMPOSITIONS107
DUPLICATE
105

73463

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates to cosmetic
compositions for application to human skin. Significant
forms of the invention are concerned with antiperspirant
compositions for application to human skin, especially
the axilla. However, the invention can also be applied
10 to other forms of cosmetic composition.

BACKGROUND OF THE INVENTION AND SUMMARY OF PRIOR ART

15 A wide variety of cosmetic compositions for
application to human skin make use of a thickened or
structured liquid carrier to deliver colour or some other
active material to the surface of the skin. A
significant example of such cosmetic compositions are
antiperspirant compositions which are widely used in
20 order to enable their users to avoid or minimise wet
patches on their skin, especially in axillary regions.

25 Cosmetic compositions have been made in a variety of
product forms. One of these is a so-called "stick" which
is usually a bar of an apparently firm solid material
held within a dispensing container and which retains its
structural integrity and shape whilst being applied.

When a portion of the stick is drawn across the skin surface a film of the stick composition is transferred to the skin surface. Although the stick has the appearance of a solid article capable of retaining its own shape for a period of time, the material usually has a structured liquid phase so that a film of the composition is readily transferred from the stick to another surface upon contact. Examples of cosmetic compositions which are, or can be, marketed in a stick form are lipsticks, lip salves and eyebrow pencils. The stick form has been used in particular for deodorant and antiperspirant compositions where the composition includes a deodorant active material or an antiperspirant active material respectively.

Another possibility is that a stick is a softer solid composition accommodated in a dispensing container which in use extrudes the composition through one or more apertures.

Antiperspirant sticks and other cosmetic compositions can be divided into three categories. Suspension sticks contain a particulate material, notably a particulate antiperspirant active material, suspended in a structured carrier liquid phase. Emulsion sticks normally have a hydrophilic phase forming an emulsion with a second, more hydrophobic, liquid phase. One of

108
106

the phases contains an active material. Solution sticks typically have the active material dissolved in a structured liquid phase; this phase may be organic solvent or may be a mixture of water and a water-miscible organic solvent. This classification into suspension, emulsion and solution types can be applied to both firm and soft solid compositions.

Besides firm and soft sticks, a number of cosmetic compositions have taken the form of liquids which are formulated to be somewhat viscous and hence pour and flow more slowly than water. One example is antiperspirant compositions in liquid form, such as applied using a roll-on applicator.

There is substantial literature on the structuring or thickening of cosmetic compositions which is frequently accomplished using some form of thickening agent as part of the composition.

Some compositions have a substantial viscosity, which may even make them capable of retaining their own shape for a time, because of transient interactions between molecules of a thickening agent in the liquid.

This is characteristic of compositions which are thickened with polymers. Thickening can be attributed to

interactions between polymer molecules.

It is characteristic of such thickened compositions that their viscosity can be achieved or recovered on standing at room temperature. If subjected to shear their viscosity reduces (hence they are described as shear thinning but the viscosity recovers [to its original value] if the composition is subsequently allowed to stand at room temperature.

Compositions which have two phases, i.e. compositions which are an emulsion or a suspension may also have substantial viscosity, even to the extent of being able to sustain their own shape.

Here too it is characteristic of the composition that - provided the composition is stable - its viscosity will recover spontaneously if it is reduced by subjecting the composition to shear.

Compositions have also been given structure and an enhanced viscosity or rigidity by the incorporation of a structurant (also referred to as a gellant or gelling agent) which causes the liquid to gel upon cooling from an elevated temperature.

Gel formation takes place as an exothermic event

109-
107

within a temperature range referred to as the gel point or gel temperature. Upon reheating, melting of the gel takes place as an endothermic event within a temperature range. When the gel melts, the structurant goes into solution in the liquid. Such gels can be disrupted by shearing and do not recover their viscosity for a long time, if at all unless remelted, although a small partial recovery may be observed.

One material which is well known to form gels is 12-hydroxy stearic acid which is discussed in Terech et al "Organogels and Aerogels of Racemic and Chiral 12-hydroxy octadecanoic Acid", Langmuir Vol 10, 3406-3418, 1994. The material is commercially available from Ajinomoto and from Caschem.

US-A-5750096 is one of several documents which teaches that gelation can be brought about using esters or amides of 12-hydroxy stearic acid. The alcohol used to form such an ester or the amine used to form such an amide may contain an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic group with up to 22 carbons therein. If the group is aliphatic it preferably contains at least three carbon atoms. A cycloaliphatic group preferably contains at least five carbon atoms and may be a fixed ring system such as adamantyl.

N-acyl amino acid amides and esters are also known to structure liquids. We have established that they do so by forming fibrous networks. They are described in US patent 3969087. N-Lauroyl-L-glutamic acid di-n-butylamide is commercially available from Ajinomoto under their designation GP-1.

Further materials which have been disclosed as gelling agents are the amide derivatives of di and tribasic carboxylic acids set forth in WO 98/27954 notably alkyl N,N'dialkyl succinamides.

Yet another example of material which can be used to bring about gelation of a hydrophobic carrier liquid is lanosterol, as described in WO 97/11678 where it is used in the preparation of soft, opaque gels as antiperspirant compositions WO 98/34588 also describes the use of lanosterol as a gellant for oil-based cosmetic compositions.

SUMMARY OF THE INVENTION

We have recognised that when a gel is formed, the solution of the structurant in a liquid may supercool before gelling commences, and in consequence the gel-melting temperature may be higher than the gel-formation temperature. If gel-formation takes place in a quiescent

solution of the structurant the extent of supercooling may be substantial. We have observed that it varies from one structurant to another.

5 However, if the structurant is being used to prepare a product where a constituent such as a disperse phase is mixed into the hot liquid before gel formation, we have found that it is likely to be necessary to carry out this mixing operation at a temperature at which the
10 structurant is fully soluble in the liquid. If an attempt is made to mix the composition at a temperature at which there is some supercooling, it is likely that the mixing will induce gelation to commence.

15 It is a consequence of this that when preparing structured liquid compositions containing a structurant to gel the liquid, all constituents of the composition must be subjected to a temperature high enough to dissolve the structuring agent.

20 We have now found that gelling agents, in particular gelling agents of moderate molecular weight, give advantageous properties if the enthalpy of gelation is at least 45 kiloJoule per mole.

25 According to a first aspect of this invention there is provided a cosmetic composition comprising a water-

immiscible carrier liquid and a structurant therefor which is effective to gel the composition upon cooling from a temperature at which the structurant is a mobile solution in the carrier liquid, characterised in that the structurant has an enthalpy of gelation in the carrier liquid of at least 45 kJ/mole, preferably at least 48 kJ/mole or 50 kJ/mole.

The enthalpy of gelation can be determined by differential scanning calorimetry (DSC).

We have found that if the enthalpy of gelation is high (45 kJ per mole or more) compositions can be prepared with two advantages. One is that a composition can be prepared using moderate processing temperatures (which we have found to be important). The other is that the resulting gel is stable. By contrast, if the enthalpy of gelation is low, one or both of two disadvantages are observed. Rather high processing temperatures may be needed and/or a gel may be formed but then undergo unwanted progressive transformation during storage, such as crystals appearing and growing, softening of the composition or leakage of liquid from it.

Although the enthalpy of gelation is a property of the structurant and carrier liquid jointly, we have found

11
109

that it is predominantly a property of the structurant.
Consequently, the measurement of enthalpy of gelation in
one or several representative liquids is valuable as
technique (which can be carried out with a small sample
and a standard instrument) to assess the suitability of a
potential structurant. It may be desirable to take a
measurement in any one of several representative liquids,
since some structurants do not gel all hydrophobic
carrier liquids.

Therefore in a second aspect this invention provides
a cosmetic composition comprising a water-immiscible
carrier liquid and a structurant therefor which is
effective to gel the composition upon cooling from a
temperature at which the structurant is a mobile solution
in the carrier liquid, characterised in that the
structurant is able to gel one or more of

1. decamethyl cyclopentasiloxane
2. an 80:20 wt% mixture of decamethyl
cyclopentasiloxane and C₁₂ - 15 linear alkyl benzoate
3. an 80:20 wt% mixture of decamethyl
cyclopentasiloxane and isostearyl alcohol
4. isostearyl alcohol

with an enthalpy of gelation in one or more of those
liquids of at least 45 kJ/mole, preferably at least 48 or
50 kJ/mole.

As defined above, an enthalpy of gel-formation of at least 45 kJ/mole is called for. It should be noted, however, that partial advantage can be obtained with an enthalpy of gelation of at least 30 or 35 kJ/mole. In particular, a gelling agent giving an enthalpy of gelation in this range of at least 30 or 35 kJ/mole upwards can give the advantage of allowing processing without requiring the entire composition to be subjected to high temperature. This can be valuable in preparing a composition which is an emulsion with a hydrophilic disperse phase.

Therefore further aspects of this invention provide compositions as defined earlier but with an enthalpy of gelation in a range from at least 30kJ/mole, where the composition contains a dispersed hydrophilic (eg aqueous) liquid phase.

A composition of this invention may be a structured solution with active ingredient or colourant dissolved in the carrier liquid, or it may be a composition with a dispersed second phase, either a suspension with a solid active ingredient dispersed in the carrier liquid or an emulsion with a second liquid phase dispersed in the carrier liquid. The second liquid phase may then be a solution of an antiperspirant active in a hydrophilic solvent.

A composition according to this invention may take the form of a firm gel with apparent rigidity, or a soft solid which is able to retain its own shape for a time (for example if it is taken out of a mould without being subjected to shear) but which is easily deformed by hand pressure. Preferred within this invention are compositions which have sufficient rigidity that they can be regarded as firm solids. The hardness of such compositions can be measured with a penetrometer, in a manner which will be described in greater detail below.

Certain preferred forms of this invention are concerned with compositions which are translucent or transparent. As is already known, translucent or transparent compositions can be obtained if it is possible to match the refractive indices of the different constituent phases present in the composition.

We have found that compositions within this invention which are a novel transparent or translucent emulsion can be obtained by formulating the composition to meet two criteria. Firstly the disperse phase and the continuous phase (consisting of the water-immiscible carrier liquid and the structurant contained within that liquid) should be formulated so that their refractive indices match. The refractive index of the continuous phase will be close to the refractive index of the water-

immiscible carrier liquid in it. In order to achieve good light transmission through a composition, the refractive index of the water-immiscible continuous phase and the refractive index of the disperse phase should match within 0.003 units preferably 0.002 units.

Secondly, the matched refractive indices of these two phases should lie in a range which is an approximate match to the refractive index of the structurant. The closeness of match required will depend on the structurant which is used. The refractive index of a structurant can be determined by making trial compositions as explained in more detail below. Such investigation will also show how closely the refractive index of the liquid must be matched to the structurant.

A composition of this invention will generally be marketed in a container by means of which it can be applied at time of use. This container may be of conventional type.

Another aspect of the invention therefore provides a cosmetic composition comprising a dispensing container having at least one aperture for delivery of the contents of the container, means for urging the contents of the container to the said aperture or apertures, and a composition of either of the previous aspects of the

invention in the container. Preferred is that a composition of this invention is sufficiently rigid to be accommodated as a stick product in a dispensing container having an open end at which an end portion of the stick
5 of composition is exposed for use.

The compositions of this invention can be produced by processes in which the composition is produced as a mobile liquid at an elevated temperature and allowed to
10 cool to permit gel-formation.

Thus, according to a further aspect of the present invention there is provided a process for the production of an antiperspirant composition comprising, not
15 necessarily in any order, the steps of

- incorporating at structurant into a water-immiscible liquid carrier
- optionally mixing the liquid carrier with a disperse solid or liquid phase,
- 20 • heating the liquid carrier or a mixture containing it to an elevated temperature at which the structurant is soluble in the water-immiscible liquid carrier,

suitably followed by

- 25 • introducing the mixture into a mould which preferably is a dispensing container, and then
- cooling or permitting the mixture to cool to a

temperature at which it is thickened or solidified.

In this invention it is possible and indeed preferred that the step of mixing with a disperse phase, and any subsequent steps, are carried out at a temperature not exceeding 90°C and possibly not exceeding 85°C.

It may be possible to keep below these temperatures throughout the process.

According to a yet further aspect of the present invention, there is provided a method for preventing or reducing perspiration on human skin comprising topically applying to the skin a composition as set forth earlier comprising an antiperspirant active, a water-immiscible liquid carrier and a structurant therefor.

DETAILED DESCRIPTION AND PREFERRED EMBODIMENTS

Measurement of enthalpy of gelation can be carried out using a small sample and standard DSC techniques.

Measurement should be carried out at a slow cooling rate and to promote consistency in measurement, it should, if possible, be carried out with the concentration in a standardised range or approximating to

a standard value.

We have preferred to carry out measurement at a concentration of structurant in the liquid which is not over 8% by weight, preferably from 3%, better 6%, up to 8% by weight. Results at such concentrations are generally a close approximation to results at a standardised concentration of 7.5% by weight.

For any structurant which cannot dissolve at such a concentration, an alternative standardised concentration would be 3% by weight.

A gel may first be made by heating and cooling, and a sample of gel sealed in a calorimeter capsule. Alternatively the appropriate weights of liquid and structurant could be sealed in a calorimeter capsule, heated and allowed to cool to a gel in the capsule.

In a preferred procedure a gel is prepared containing from 7 to 7.5% by weight of structuring agent. Approximately 20mg of the gel (for example between 18 and 22 mg) is weighed into a calorimeter capsule and sealed. It is then heated at 10K/minute to a temperature at which the structuring agent is known to be fully soluble in the liquid, held for one minute at this temperature and then a DSC scan is taken while cooling at 2K/minute.

The scan is repeated with a capsule containing approximately 20mg of decamethyl cyclopentadisiloxane and in accordance with normal DSC technique, data collected with the liquid alone (multiplied by a scaling factor if necessary) is subtracted from the data collected with the gel, so that the gel-formation exotherm appears as a departure from a flat baseline. The enthalpy is the area between the peak and the baseline.

For calculation it is assumed that the exotherm (heat given out during gel formation) comes from the whole quantity of structuring agent present.

Structurant

A number of organic compounds are known to possess the ability to gel hydrophobic organic liquids such as water-immiscible hydrocarbon and/or silicone oils. Such materials are generally monomers or dimers with molecular weight below 10,000 rather than polymers with more than 8 repeat units or with molecular weight above 10,000.

Materials with this property have been reviewed by Terech and Weiss in "Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of their Gels" Chem. Rev 97, 3133-3159 [1997] and by Terech in Chapter 8, "Low-molecular weight Organogelators" of the book

"Specialist surfactants" edited by I D Robb, Blackie Academic Professional, 1997.

It is characteristic of such structurants that

- 5 • they are able to gel the organic liquid in the absence of any disperse phase
- the structured liquids are obtainable by cooling from an elevated temperature at which the structurant is in solution in the liquid - this
- 10 solution being mobile and pourable
- the structured liquid becomes more mobile if subjected to shear or stress
- the structure does not spontaneously recover within 24 hours if the sheared liquid is left to stand at
- 15 room temperature even though a small partial recovery may be observed
- the structure can be recovered by reheating to a temperature at which the structurant is in solution
- 20 in the liquid, and allowing it to cool back to room temperature.

It appears that such structurants operate by interactions which are permanent unless disrupted by shear or heating. It is believed that such structurants

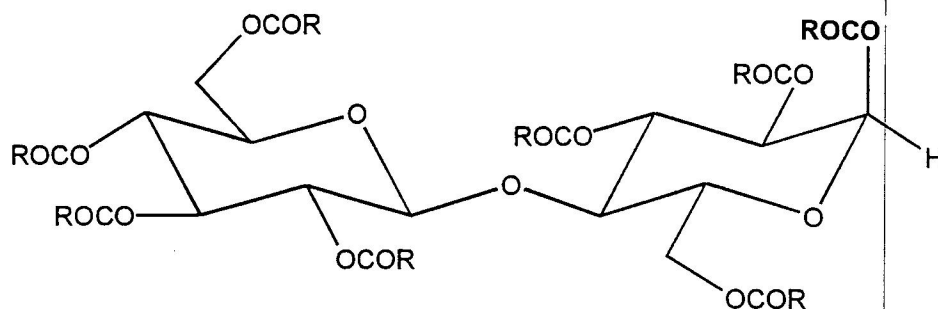
25 operate by forming a network of interconnected strands or fibres extending throughout the gelled liquid. In some cases these fibres can be observed by electron

microscopy, although in other cases the observation of the fibres which are believed to be present is prevented by practical difficulties in preparing a suitable specimen.

5
From our observations made using differential scanning calorimetry we believe that fibrous networks consist of crystalline material. The crystalline fibres may or may not be the same polymorph as macroscopic
10 crystals obtained by conventional crystallization from a solvent.

A novel structurant which is the subject of a co-
pending application and which may be used in this
15 invention is an ester of cellobiose and a fatty acid, preferably of 6 to 13 carbon atoms especially 8 to 10 carbon atoms. Preferably the cellobiose is fully esterified, or nearly so, and is in the α -anomeric form.

20
The structure of such a compound in its α -anomeric form is:



116
114

where R is an alkyl or alkenyl chain of 5 to 12 carbon atoms so that the acyl group contains 6 to 13 carbon atoms. Particularly preferred acyl groups incorporate a linear alkyl chain of 7 to 9 carbon atoms and are thus octanoyl, nonanoyl or decanoyl.

The acyl groups may have a mixture of chain lengths but it is preferred that they are similar in size and structure. Thus it is preferred that all of the acyl groups are aliphatic and at least 90% of the acyl groups have a chain length within a range such that the shorter and longer chain lengths in the range differ by no more than two carbon atoms, i.e. length in a range from $m - 1$ to $m + 1$ carbon atoms where m has a value in a range from 7 to 10.

Linear aliphatic acyl groups may be obtained from natural sources, in which case the number of carbon atoms

29

in the acyl group is likely to be an even number or may be derived synthetically from petroleum as the raw material in which case both odd and even numbered chain lengths are available.

5

Synthetic methods for the esterification of saccharides are well known. The esterification of cellobiose has been reported by Takada et al in *Liquid Crystals*, (1995) Volume 19, pages 441-448. This article gives a procedure for the production of the alpha anomers of cellobiose octa-alkanoates by esterification of β -cellobiose using an alkanoic acid together with trifluoroacetic anhydride.

10

15

For this invention the structurant is a material from this category discussed above but selected so that it also satisfies the criterion of an enthalpy of gelation exceeding 45 kilojoule per mole.

20

Carrier liquid

25

The water-immiscible carrier liquid in the continuous phase comprises one or a mixture of materials which are relatively hydrophobic so as to be immiscible in water. Some hydrophilic liquid may be included in the carrier, provided the overall carrier liquid mixture is

117
115

immiscible with water. It will generally be desired that this carrier is liquid (in the absence of structurant) at temperatures of 15°C and above. It may have some volatility but its vapour pressure will generally be less than 4 kPa (30mmHg) at 25°C so that the material can be referred to as an oil or mixture of oils. More specifically, it is desirable that at least 80% by weight of the hydrophobic carrier liquid should consist of materials with a vapour pressure not over this value of 4 kPa at 25°C.

It is preferred that the hydrophobic carrier material includes a volatile liquid silicone, i.e. liquid polyorganosiloxane. To class as "volatile" such material should have a measurable vapour pressure at 20 or 25°C. Typically the vapour pressure of a volatile silicone lies in a range from 1 or 10 Pa up to 2 kPa at 25°C.

It is desirable to include volatile silicone because it gives a "drier" feel to the applied film after the composition is applied to skin.

Volatile polyorganosiloxanes can be linear or cyclic or mixtures thereof. Preferred cyclic siloxanes include polydimethsiloxanes and particularly those containing from 3 to 9 silicon atoms and preferably not more than 7 silicon atoms and most preferably from 4 to 6 silicon

atoms, otherwise often referred to as cyclomethicones.

Preferred linear siloxanes include polydimethylsiloxanes

containing from 3 to 9 silicon atoms. The volatile

siloxanes normally by themselves exhibit viscosities of

below 10^{-5} m²/sec (10 centistokes), and particularly above

10^{-7} m²/sec (0.1 centistokes), the linear siloxanes

normally exhibiting a viscosity of below 5×10^{-6} m²/sec (5

centistokes). The volatile silicones can also comprise

branched linear or cyclic siloxanes such as the

aforementioned linear or cyclic siloxanes substituted by

one or more pendant -O-Si(CH₃)₃ groups. Examples of

commercially available silicone oils include oils having

grade designations 344, 345, 244, 245 and 246 from Dow

Corning Corporation; Silicone 7207 and Silicone 7158 from

Union Carbide Corporation; and SF1202 from General

Electric.

The hydrophobic carrier employed in compositions

herein can alternatively or additionally comprise non-

volatile silicone oils, which include polyalkyl siloxanes,

polyalkylaryl siloxanes and polyethersiloxane copolymers.

These can suitably be selected from dimethicone and

dimethicone copolyols. Commercially available non-

volatile silicone oils include Dow Corning 556 and Dow

Corning 200 series.

The water-immiscible liquid carrier may contain from

118
116

0 to 100% by weight of one or more liquid silicones.

Preferably, there is sufficient liquid silicone to provide at least 10%, better at least 15%, by weight of the whole composition. If silicone oil is used, volatile silicone preferably lies in a range from 20% possibly from 30 or 40% up to 100% of the weight of the water-immiscible carrier liquid. In many instances, when a non-volatile silicone oil is present, its weight ratio to volatile silicone oil is chosen in the range of from 1:3 to 1:40.

Silicon-free hydrophobic liquids can be used instead of, or more preferably in addition to liquid silicones. Silicon-free hydrophobic organic liquids which can be incorporated include liquid aliphatic hydrocarbons such as mineral oils or hydrogenated polyisobutene, often selected to exhibit a low viscosity. Further examples of liquid hydrocarbons are polydecene and paraffins and isoparaffins of at least 10 carbon atoms.

Other hydrophobic carriers are liquid aliphatic or aromatic esters.

Suitable aliphatic esters contain at least one long chain alkyl group, such as esters derived from C_1 to C_{20} alkanols esterified with a C_8 to C_{22} alkanolic acid or C_6 to C_{10} alkanedioic acid. The alkanol and acid moieties or mixtures thereof are preferably selected such that they

each have a melting point of below 20°C. These esters include isopropyl myristate, lauryl myristate, isopropyl palmitate, diisopropyl sebacate and diisopropyl adipate.

5 Suitable liquid aromatic esters, preferably having a melting point of below 20°C, include fatty alkyl benzoates. Examples of such esters include suitable C₈ to C₁₈ alkyl benzoates or mixtures thereof.

10 Further instances of suitable hydrophobic carriers comprise liquid aliphatic ethers derived from at least one fatty alcohol, such as myristyl ether derivatives e.g. PPG-3 myristyl ether or lower alkyl ethers of
15 polyglycols such as PPG-14 butyl ether.

 Aliphatic alcohols which are solid at 20°C, such as stearyl alcohol are preferably absent or present in low concentration such as less than 5% by weight of the whole
20 composition since these lead to visible white deposits when a composition is used.

 However, aliphatic alcohols which are liquid at 20°C may be employed. These include branched chain alcohols
25 of at least 10 carbon atoms such as isostearyl alcohol and octyl dodecanol.

119
117

Very polar materials are preferably excluded or present in only small quantity in the water-immiscible carrier liquid. Preferably therefore, this liquid or mixture of liquids contains not more than 10% of its own weight, better not more than 5%, of any constituent which is a water-miscible compound.

Silicon-free liquids can constitute from 0-100% of the water-immiscible liquid carrier, but it is preferred that silicone oil is present and that the amount of silicon-free constituents preferably constitutes up to 50 or 60% and in many instances from 10 or 15% up to 50 or 60% by weight of the carrier liquid.

If any oxygen-containing silicon-free organic liquids are included in the hydrophobic carrier liquid, the amount of them is likely to be not over 70% by weight of the carrier liquid. Smaller amounts, ranging up to 20, 30 or 35% by weight are likely.

The carrier liquid must be compatible with the structurant. If the structurant is too soluble or conversely is very insoluble in the carrier liquid it may fail to form a gel and the carrier liquid should be modified to alter its polarity.

Liquid Disperse Phase

If the composition is an emulsion in which the esterified saccharide acts as a structurant in the continuous phase, the emulsion will contain a more polar disperse phase. The disperse phase may be a solution of an active ingredient.

The hydrophilic disperse phase in an emulsion normally comprises water as solvent and can comprise one or more water soluble or water miscible liquids in addition to or replacement for water. The proportion of water in an emulsion according to the present invention is often selected in the range of up to 60%, and particularly from 10% up to 40% or 50% of the whole formulation.

One class of water soluble or water-miscible liquids comprises short chain monohydric alcohols, e.g. C₁ to C₄ and especially ethanol or isopropanol, which can impart a deodorising capability to the formulation. A further class of hydrophilic liquids comprises diols or polyols preferably having a melting point of below 40°C, or which are water miscible. Examples of water-soluble or water-miscible liquids with at least one free hydroxy group include ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-butylene glycol, hexylene glycol, diethylene glycol,

170
118

dipropylene glycol, 2-ethoxyethanol, diethylene glycol monomethylether, triethyleneglycol monomethylether and sorbitol. Especially preferred are propylene glycol and glycerol.

5

In an emulsion the disperse phase is likely to constitute from 5 to 80 or 85% of the weight of the composition preferably from 5 to 50 or 65% more preferably from 25 or 35% up to 50 or 65%, while the continuous phase with the structurant therein provides the balance from 15 or 35% up to 95% of the weight of the composition. Compositions with a high proportion of disperse phase i.e. from 65 to 85% disperse phase may be advantageous because the large proportion of disperse phase can make a contribution to hardness.

15

An emulsion composition will generally include one or more emulsifying surfactants which may be anionic, cationic, zwitterionic and/or nonionic surfactants. The proportion of emulsifier in the composition is often selected in the range up to 10% by weight and in many instances from 0.1 or 0.25 up to 5% by weight of the composition. Most preferred is an amount from 0.1 or 0.25 up to 3% by weight. Nonionic emulsifiers are frequently classified by HLB value. It is desirable to use an emulsifier or a mixture of emulsifiers with an overall HLB value in a range from 2 to 10 preferably from

20

25

3 to 8.

It may be convenient to use a combination of two or more emulsifiers which have different HLB values above and below the desired value. By employing the two emulsifiers together in appropriate ratio, it is readily feasible to attain a weighted average HLB value that promotes the formation of an emulsion.

Many suitable emulsifiers of high HLB are nonionic ester or ether emulsifiers comprising a polyoxyalkylene moiety, especially a polyoxyethylene moiety, often containing from about 2 to 80, and especially 5 to 60 oxyethylene units, and/or contain a polyhydroxy compound such as glycerol or sorbitol or other alditol as hydrophilic moiety. The hydrophilic moiety can contain polyoxypropylene. The emulsifiers additionally contain a hydrophobic alkyl, alkenyl or aralkyl moiety, normally containing from about 8 to 50 carbons and particularly from 10 to 30 carbons. The hydrophobic moiety can be either linear or branched and is often saturated, though it can be unsaturated, and is optionally fluorinated. The hydrophobic moiety can comprise a mixture of chain lengths, for example those deriving from tallow, lard, palm oil, sunflower seed oil or soya bean oil. Such nonionic surfactants can also be derived from a polyhydroxy compound such as glycerol or sorbitol or

121
119

other alditols. Examples of emulsifiers include cetareth-10 to -25, ceteth-10-25, steareth-10-25 (i.e. C16 to C18 alcohols ethoxylated with 10 to 25 ethylene oxide residues) and PEG-15-25 stearate or distearate.

5 Other suitable examples include C₁₀-C₂₀ fatty acid mono, di or tri-glycerides. Further examples include C₁₈-C₂₂ fatty alcohol ethers of polyethylene oxides (8 to 12 EO).

10 Examples of emulsifiers, which typically have a low HLB value, often a value from 2 to 6 are fatty acid mono or possibly diesters of polyhydric alcohols such as glycerol, sorbitol, erythritol or trimethylolpropane. The fatty acyl moiety is often from C₁₄ to C₂₂ and is saturated in many instances, including cetyl, stearyl, 15 arachidyl and behenyl. Examples include monoglycerides of palmitic or stearic acid, sorbitol mono or diesters of myristic, palmitic or stearic acid, and trimethylolpropane monoesters of stearic acid.

20 A particularly desirable class of emulsifiers comprises dimethicone copolymers, namely polyoxyalkylene modified dimethylpolysiloxanes. The polyoxyalkylene group is often a polyoxyethylene (POE) or polyoxypropylene (POP) or a copolymer of POE and POP. 25 The copolymers often terminate in C₁ to C₁₂ alkyl groups.

Suitable emulsifiers and co-emulsifiers are widely

available under many trade names and designations including Abil™, Arlacel™, Brij™, Cremophor™, Dehydrol™, Dehymuls™, Emerest™, Lameform™, Pluronic™, Prisorine™, Quest PGPH™, Span™, Tween™, SF1228, DC3225C and Q2-5200.

Antiperspirant Actives

Antiperspirant actives, are preferably incorporated in an amount of from 0.5-60%, particularly from 5 to 30% or 40% and especially from 5 or 10% to 30 or 35% of the weight of the whole composition.

Antiperspirant actives for use herein are often selected from astringent active salts, including in particular aluminium, zirconium and mixed aluminium/zirconium salts, including both inorganic salts, salts with organic anions and complexes. Preferred astringent salts include aluminium, zirconium and aluminium/zirconium halides and halohydrate salts, such as chlorohydrates.

Aluminium halohydrates are usually defined by the general formula $Al_2(OH)_xQ_y \cdot wH_2O$ in which Q represents chlorine, bromine or iodine, x is variable from 2 to 5 and $x + y = 6$ while wH_2O represents a variable amount of hydration. Especially effective aluminium halohydrate

122
120

salts, known as activated aluminium chlorohydrates, are described in EP-A-6739 (Unilever NV et al), the contents of which specification is incorporated herein by reference. Some activated salts do not retain their enhanced activity in the presence of water but are useful in substantially anhydrous formulations, i.e. formulations which do not contain a distinct aqueous phase.

Zirconium actives can usually be represented by the empirical general formula: $\text{ZrO}(\text{OH})_{2n-nz}\text{B}_z \cdot w\text{H}_2\text{O}$ in which z is a variable in the range of from 0.9 to 2.0 so that the value $2n-nz$ is zero or positive, n is the valency of B, and B is selected from the group consisting of chloride, other halide, sulphamate, sulphate and mixtures thereof. Possible hydration to a variable extent is represented by $w\text{H}_2\text{O}$. Preferable is that B represents chloride and the variable z lies in the range from 1.5 to 1.87. In practice, such zirconium salts are usually not employed by themselves, but as a component of a combined aluminium and zirconium-based antiperspirant.

The above aluminium and zirconium salts may have coordinated and/or bound water in various quantities and/or may be present as polymeric species, mixtures or complexes. In particular, zirconium hydroxy salts often represent a range of salts having various amounts of the

hydroxy group. Zirconium aluminium chlorohydrate may be particularly preferred.

Antiperspirant complexes based on the above-mentioned astringent aluminium and/or zirconium salts can be employed. The complex often employs a compound with a carboxylate group, and advantageously this is an amino acid. Examples of suitable amino acids include dl-tryptophan, dl- β -phenylalanine, dl-valine, dl-methionine and β -alanine, and preferably glycine which has the formula $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

It is highly desirable to employ complexes of a combination of aluminium halohydrates and zirconium chlorohydrates together with amino acids such as glycine, which are disclosed in US-A-3792068 (Luedders et al). Certain of those Al/Zr complexes are commonly called ZAG in the literature. ZAG actives generally contain aluminium, zirconium and chloride with an Al/Zr ratio in a range from 2 to 10, especially 2 to 6, an Al/Cl ratio from 2.1 to 0.9 and a variable amount of glycine. Actives of this preferred type are available from Westwood, from Summit and from Reheis.

Other actives which may be utilised include astringent titanium salts, for example those described in GB 2299506A.

123
121

The proportion of solid antiperspirant salt in a composition normally includes the weight of any water of hydration and any complexing agent that may also be present in the solid active. However, when active salt is in solution, it's weight excludes any water present.

If the composition is in the form of an emulsion the antiperspirant active will be dissolved in the disperse phase. In this case, the antiperspirant active will often provide from 3 to 60% by weight of the aqueous disperse phase, particularly from 10% or 20% up to 55% or 60% of that phase.

Alternatively, the composition may take the form of a suspension in which antiperspirant active in particulate form is suspended in the water-immiscible liquid carrier. Such a composition will probably not have any separate aqueous phase present and may conveniently be referred to as "substantially anhydrous" although it should be understood that some water may be present bound to the antiperspirant active or as a small amount of solute within the water-immiscible liquid phase. In such compositions, the particle size of the antiperspirant salts often falls within the range of 0.1 to 200 μm with a mean particle size often from 3 to 20 μm . Both larger and smaller mean particle sizes can also be contemplated such as from 20 to 50 μm or 0.1 to 1 μm .

Optional ingredients

Optional ingredients in compositions of this invention can include disinfectants, for example at a concentration of up to about 10% w/w. Suitable deodorant actives can comprise deodorant effective concentrations of antiperspirant metal salts, deoperfumes, and/or microbicides, including particularly bactericides, such as chlorinated aromatics, including biguanide derivatives, of which materials known as Irgasan DP300 TM, Triclosan TM, Tricloban TM, and Chlorhexidine warrant specific mention. A yet another class comprises biguanide salts such as available under the trade mark Cosmosil TM.

Other optional ingredients include wash-off agents, often present in an amount of up to 10% w/w to assist in the removal of the formulation from skin or clothing. Such wash-off agents are typically nonionic surfactants such as esters or ethers containing a C₈ to C₂₂ alkyl moiety and a hydrophilic moiety which can comprise a polyoxyalkylene group (POE or POP) and/or a polyol.

A further optional constituent of the formulation comprises one or more secondary structurants which can be employed in addition to the esterified saccharide which is the primary structurant. The amount of such secondary

124
122

structurants in the formulation is often zero, and usually not more than 15% of the formulation. It is normally not greater than the amount of the primary structurant.

5

The secondary structurants employable herein can be non-polymeric or polymeric. Solid linear fatty alcohol and/or a wax may be included but are not preferred. Non-polymeric secondary structurants, perhaps gelling agents of lower gel formation enthalpy, can be included. Gellants can comprise dibenzylidene alditols, e.g. dibenzylidene sorbitol. Further suitable gellants can comprise lanosterol, selected N-acyl amino acid derivatives, including ester and amide derivatives, such as N-lauroyl glutamic acid dibutylamide, which gellants can be contemplated in conjunction with 12-hydroxy stearic acid or an ester or amide derivative thereof. Still further gellants include amide derivatives of di or tribasic carboxylic acids, such as alkyl N,N' dialkylsuccinamides, e.g. dodecyl N,N'-dibutylsuccinamide.

10
15
20

Polymeric structurants which can be employed can comprise organo polysiloxane elastomers such as reaction products of a vinyl terminated polysiloxane and a cross linking agent or alkyl or alkyl polyoxyalkylene-terminated poly (methyl substituted) or poly (phenyl

25

substituted) siloxanes. A number of polyamides have also been disclosed as structurants for hydrophobic liquids. Polymers containing both siloxane and hydrogen bonding groups, which might be used as secondary structurants, have been disclosed in WO 97/36572 and WO 99/06473. If an aqueous disperse phase is present, Polyacrylamides, polyacrylates or polyalkylene oxides may be used to structure or thicken this aqueous phase.

The compositions herein can incorporate one or more cosmetic adjuncts conventionally contemplatable for antiperspirant solids or soft solids. Such cosmetic adjuncts can include skin feel improvers, such as talc or finely divided polyethylene, for example in an amount of up to about 10%; skin benefit agents such as allantoin or lipids, for example in an amount of up to 5%; colours; skin cooling agents other than the already mentioned alcohols, such as menthol and menthol derivatives, often in an amount of up to 2%, all of these percentages being by weight of the composition. A commonly employed adjunct is a perfume, which is normally present at a concentration of from 0 to 4% and in many formulations from 0.25 to 2% by weight of the composition.

Translucent/Transparent Compositions

If a composition of this invention is formulated as

125
123

an emulsion it is possible to construct the formulation such that the emulsion is translucent or transparent. In order to do this the refractive indices of the water-immiscible continuous phase and the polar or aqueous disperse phase must be matched to each other and the value of refractive index at which they are matched must also approximately match the refractive index of the structurant.

10 The refractive index of a fibrous network of a structurant can be determined by using that structurant to gel a number of oils or oil mixtures of differing refractive index. When the resulting gel is transparent, the refractive index of the oil or oil mixture (which can be determined by conventional measurement) is a good approximation to the refractive index of the structurant. The oils or mixtures or oils should be chosen from these which are gelled well by the structurant to avoid interfering effects. When the gel is not transparent, but is translucent, it will indicate a refractive index which is not precisely matched to the refractive index of the structurant, and thus indicate an amount of mismatch which can be tolerated without loss of translucency. It is likely that the matched refractive indices of the liquid phases will be not over 0.07 units below and not over 0.04 units above the refractive index of the structurant.

Using this method we have determined the refractive index of a preferred structurant, namely cellobiose octa-nonanoate, to fall in a range between 1.45 and 1.50, being approximately 1.48 at 22°C. With this structurant we have found that the value at which the refractive indices of the continuous and disperse phases are matched can be somewhat below the refractive index of the structurant, down to a value of 1.42 or even down as far as 1.41 or 1.40. A value slightly above 1.48 would be useable also, but is inconvenient to achieve.

For the continuous phase, silicon-free water-immiscible liquid oils generally have refractive indices in a range from 1.43 to 1.49 at 22°C and can be used alone or mixed together to give a silicon-free carrier liquid with refractive index in this range. Volatile silicone oils generally have a refractive index slightly below 1.40 at 22°C, but carrier liquid mixtures with refractive indices in the range from 1.41 to 1.46 can be obtained by mixing volatile silicone with other oils. Non-volatile silicone oils generally have refractive indices in a range from 1.45 to 1.48 at 22°C and so can be included when desired.

The RI of the continuous phase will be very close to the RI of the carrier liquid (usually a carrier liquid mixture) which is its principal component.

126
129

For the disperse phase, a solution of an antiperspirant active salt in water alone will generally display a refractive index below 1.425. The refractive index can be raised by incorporating a diol or polyol into the aqueous solution. It is believed to be novel to match the refractive index of a polar disperse phase to that of a structurant network within a continuous phase. Moreover, it can be achieved without using so much diol or polyol as will make the composition excessively sticky.

If composition of this invention is a gelled continuous phase without any disperse phase, it can be made transparent or translucent by approximating the refractive index of the liquid carrier to that of the esterified saccharide structurant in the manner discussed above.

For a composition which is a suspension the route to a transparent or translucent composition is to match the refractive indices of the liquid carrier and the suspended solid to that of the esterified saccharide. Particulate antiperspirant actives which are anhydrous solids generally have a refractive index substantially above 1.50 which is brought down by hydration, but we have found that it is not easy to obtain an antiperspirant active with a refractive index of 1.48 or

below even if the active is partially hydrated to lower its refractive index.

For this reason, a feature within this invention is to prefer the emulsion form of antiperspirant stick when seeking to achieve a transparent or translucent product.

Mechanical Properties and Product Packages

The compositions of this invention are structured liquids and may be firm or soft in appearance. Even a soft solid has an ability to sustain its own shape, for instance if it is removed from a mould without being subjected to shear it will retain its shape for at least 30 seconds, usually longer.

A composition of this invention will usually be marketed as a product comprising a container with a quantity of the composition therein, where the container has at least one aperture for the delivery of composition, and means for urging the composition in the container towards the delivery aperture. Conventional containers take the form of a barrel of oval cross section with the delivery aperture(s) at one end of the barrel.

A composition of this invention may be sufficiently

127
125

rigid that it is not apparently deformable by hand pressure and is suitable for use as a stick product in which a quantity of the composition in the form of a stick is accommodated within a container barrel having an open end at which an end portion of the stick of composition is exposed for use. The opposite end of the barrel is closed.

Generally the container will include a cap for its open end and a component part which is sometimes referred to as an elevator or piston fitting within the barrel and capable of relative axial movement along it. The stick of composition is accommodated in the barrel between the piston and the open end of the barrel. The piston is used to urge the stick of composition along the barrel. The piston and stick of composition may be moved axially along the barrel by manual pressure on the underside of the piston using a finger or rod inserted within the barrel. Another possibility is that a rod attached to the piston projects through a slot or slots in the barrel and is used to move the piston and stick. Preferably the container also includes a transport mechanism for moving the piston comprising a threaded rod which extends axially into the stick through a correspondingly threaded aperture in the piston, and means mounted on the barrel for rotating the rod. Conveniently the rod is rotated by means of a handwheel mounted on the barrel at its closed

end, i.e. the opposite end to the delivery opening.

If a composition of this invention is softer, but still capable of sustaining its own shape it will be more suited for dispensing from a barrel with a closure instead of an open end, where the closure has one or more apertures through which composition from the barrel can be extruded. The number and design of such apertures is at the discretion of the designer of the package.

The component parts of such containers are often made from thermoplastic materials, for example polypropylene or polyethylene. Descriptions of suitable containers, some of which include further features, are found in US patents 4865231, 5000356 and 5573341.

Measurement of Properties

i) Penetrometer

The hardness and rigidity of a composition which is a firm solid can be determined by penetrometry. If the composition is a softer solid, this will be observed as a substantial lack of any resistance to the penetrometer probe.

A suitable procedure is to utilise a lab plant PNT penetrometer equipped with a Seta wax needle (weight 2.5 grams) which has a cone angle at the point of the needle

128
126

specified to be $9^{\circ}10' \pm 15'$. A sample of the composition with a flat upper surface is used. The needle is lowered onto the surface of the composition and then a penetration hardness measurement is conducted by allowing the needle with its holder to drop under a total weight, (i.e. the combined weight of needle and holder) of 50 grams for a period of five seconds after which the depth of penetration is noted.

Desirably the test is carried out at a number of points on each sample and the results are averaged. Utilising a test of this nature, an appropriate hardness for use in an open-ended dispensing container is a penetration of less than 30 mm in this test, for example in a range from 2 to 30 mm. Preferably the penetration is in a range from 5mm to 20 mm.

In a specific protocol for this test measurements on a stick were performed in the stick barrel. The stick was wound up to project from the open end of the barrel, and then cut off to leave a flat, uniform surface. The needle was carefully lowered to the stick surface, and then a penetration hardness measurement was conducted. This process was carried out at six different points on the stick surface. The hardness reading quoted is the average value of the 6 measurements.

ii) Texture analyser

The hardness of a softer solid can be measured by using a texture analyser. This test apparatus can move a blunt probe into or out from a sample at a controlled speed and at the same time measure the applied force. The parameter which is determined as hardness is a function of the peak force and the projected area of indentation.

A specific test protocol used a Stable Micro systems TA.XT2i Texture Analyser. A metal sphere, of diameter 9.5mm, was attached to the underside of the Texture Analyser's 5 kg load cell such that it could be used for indenting a sample placed beneath it on the base plate of the instrument. After positioning the sample, the sphere position was adjusted until it was just above the sample surface. *Texture Expert Exceed* software was used to generate the subsequent motion profile used in the test method. This profile initially indented the sphere into the sample at an indentation speed of 0.05mm/s until a designated force was reached, which was chosen such that the distance of penetration into the sample was less than the radius of the sphere. At this load the direction of motion of the sphere was immediately reversed to withdraw the sphere from the sample at the same speed of 0.05mm/s. During the course of the test, the data acquired were time(s), distance (mm) and force (N) and the data

129
127

acquisition rate was 25 Hz.

Suitable samples for measurement were either contained in stick barrels, which had a screw mechanism, or in 15 ml glass jars. For the barrel samples, the stick was wound up until it protruded above the edges of the barrel and then a knife was used to skim the top of the barrel in such a way as to leave a flat uniform surface. The stick was then pushed back into the barrel as far as possible to minimise any mechanical interference resulting from the compliance of the screw mechanism in the pack. Two indents were generally made either side of the screw. The samples in the 15 ml jars needed no surface preparation but only had enough surface area for a single indentation test to be performed.

The data associated with each test were manipulated using standard spreadsheet software and used to calculate the hardness, H , using the following equation:

$$H[N/mm^2] = \frac{F_{max}[N]}{A_p[mm^2]}$$

where F_{max} is the peak load and A_p is the projected area of the indentation remaining on unloading. This area can be calculated geometrically from the plastic indentation depth. This is slightly less than the total penetration depth measured under load because of elastic deformation

of the sample. The plastic indentation depth is calculated from a graph of the unloading-force-versus-total-penetration-depth. The initial slope of this unloading data depends on the initial elastic recovery of the sample. The plastic indentation depth is estimated from an intercept between the zero force axis and a straight line drawn at a tangent to the initial part of the unloading slope.

Similar hardness measurements were also done using a desktop *Instron Universal Testing Machine* (Model 5566) fitted with a 10 N load cell, and the data analysis performed in the same way.

iii) Deposition and whiteness of deposit

Another test of the properties of a composition is the amount of the composition which is delivered onto a surface when the composition is drawn across that surface (representing the application of a stick product to human skin). To carry out this test of deposition, a sample of the composition with standardised shape and size is fitted to apparatus which draws the sample across a test surface under standardised conditions. The amount transferred to the surface is determined as an increase in the weight of the substrate to which it is applied. If desired the colour, opacity or clarity of the deposit may subsequently be determined.

A specific procedure for such tests used apparatus to apply a deposit from a stick onto a substrate under standardised conditions and then measures the mean level of white deposits using image analysis.

5

The substrates used were

- a: 12 x 28cm strip of grey abrasive paper (3M™ P800 WetorDry™ Carborundum paper)
- b: 12 x 28cm strip of black Worsted wool fabric.

10

The substrates were weighed before use. The sticks were previously unused and with domed top surface unaltered.

15

The apparatus comprised a flat base to which a flat substrate was attached by a clip at each end. A pillar having a mounting to receive a standard size stick barrel was mounted on an arm that was moveable horizontally across the substrate by means of a pneumatic piston.

20

Each stick was kept at ambient laboratory temperature overnight before the measurement was made. The stick was advanced to project a measured amount from the barrel. The barrel was then placed in the apparatus and a spring was positioned to biased the stick against the substrate with a standardised force. The apparatus was operated to pass the stick laterally across the

25

substrate eight times. The substrate was carefully removed from the rig and reweighed.

Whiteness of Deposit

5 The deposits from the previous test were assessed for their whiteness after an interval of 24 hours approximately.

10 This was done using a Sony XC77 monochrome video camera with a Cosmocar 16mm focal length lens positioned vertically above a black table illuminated from a high angle using fluorescent tubes to remove shadowing. The apparatus was initially calibrated using a reference grey card, after the fluorescent tubes had been turned on for
15 long enough to give a steady light output. A cloth or Carborundum paper with a deposit thereon from the previous test was placed on the table and the camera was used to capture an image. An area of the image of the deposit was selected and analysed using a Kontron IBAS
20 image analyser. This notionally divided the image into a large array of pixels and measured the grey level of each pixel on a scale of 0 (black) to 255 (white). The average of the grey intensity was calculated. This was a measure of the whiteness of the deposit, with higher
25 numbers indicating a whiter deposit. It was assumed that low numbers show a clear deposit allowing the substrate colour to be seen.

131
129

iv) Light transmission

The translucency of a composition may be measured by placing a sample of standardised thickness in the light path of a spectrophotometer and measuring transmittance, as a percentage of light transmitted in the absence of the gel.

We have carried out this test using a dual-beam spectrophotometer. The sample of composition was poured hot into a 4.5 ml cuvette made of polymethylmethacrylate (PMMA) and allowed to cool to an ambient temperature of 20-25°C. Such a cuvette gives a 1 cm thickness of composition. Measurement was carried out at 580 nm, with an identical but empty cuvette in the reference beam of the spectrophotometer, after the sample in the cuvette had been held for 24 hours. We have observed that a composition which gives a transmittance of as little as 1% in this test is perceived by eye as "translucent". If a stick is made from a composition with 3% transmittance, it is possible to see cavities made by boring beneath the surface of the sample. By contrast, a conventional stick structure with stearyl alcohol is so opaque that it is impossible to see beneath its surface. A transmittance measured at any temperature in the range from 20-25°C is usually adequately accurate, but measurement is made at 22°C if more precision is required. In a number of preferred examples we have achieved a transmittance of

20% or above.

Preparation

5 Compositions of this invention can be produced by conventional processes for making suspension or emulsion solids or soft-solids. Such processes involve forming a heated mixture of the composition at a temperature which is sufficiently elevated that all the esterified
10 saccharide structurant dissolves, pouring that mixture into a mould, which may take the form of a dispensing container, and then cooling the mixture whereupon the structurant solidifies into a network of interconnected fibres extending through the water-immiscible liquid
15 phase.

A convenient process sequence for a composition which is a suspension comprises first forming a solution of the esterified saccharide structurant in the water-
20 immiscible liquid. This is normally carried out by agitating the mixture at a temperature sufficiently high that all the structurant dissolves (the dissolution temperature) such as a temperature in a range from 50 to 120°C. Thereafter the particulate constituent, for
25 example particulate antiperspirant active, is blended with the hot mixture. This must be done slowly, or the particulate solid must be preheated, in order to avoid

132
130

premature gelation. The resulting blend is then introduced into a dispensing container such as a stick barrel. This is usually carried out at a temperature 5 to 30°C above the setting temperature of the composition. The container and contents are then cooled to ambient temperature. Cooling may be brought about by nothing more than allowing the container and contents to cool. Cooling may be assisted by blowing ambient or even refrigerated air over the containers and their contents.

In a suitable procedure for making emulsion formulations, a solution of the esterified structurant in the water-immiscible liquid phase is prepared at an elevated temperature just as for suspension sticks. If any emulsifier is being used, this is conveniently mixed into this liquid phase. Separately an aqueous or hydrophilic disperse phase is prepared by introduction of antiperspirant active into the liquid part of that phase (if this is necessary; antiperspirant actives can sometime be supplied in aqueous solution which can be utilised as is). This solution of antiperspirant active which will become the disperse phase is preferably heated to a temperature similar to that of the continuous phase with structurant therein, but without exceeding the boiling point of the solution, and then mixed with the continuous phase. Alternatively, the solution is introduced at a rate which maintains the temperature of

the mixture. If necessary a pressurised apparatus could be used to allow a higher temperature to be reached, but with the structurant materials of this invention this is usually unnecessary. After the two phases are mixed, the resulting mixture is filled into dispensing containers, typically at a temperature 5 to 30°C above the setting temperature of the composition, and allowed to cool as described above for suspension sticks.

10 EXAMPLES

The examples below were prepared using a number of materials set out with their proprietary names in the following list. All temperature are in degrees Celsius. Refractive indices were measured at 25°C.

- 1) octamethyl cyclotetrasiloxane (Volatile cyclic silicone also known as a cyclomethicone; DC 245 from Dow Corning)
- 2) decamethyl cyclopentasiloxane (Volatile cyclic silicone also known as a cyclomethicone; DC 345 from Dow Corning)
- 3 & 4) Non-volatile silicone fluids
DC 556 and DC 710 (Dow Corning)
- 5) Polydecene (Silkflo 364NF from Albemarle)
- 6) Isostearyl Alcohol (abbreviated to ISA - Prisorine 3515 from Unichema)

- 133
131
- 7) C12-15 alkyl benzoate (Finsolv TN from Fintex)
 - 8) Mineral Oil (Sirius M70 from Dalton)
 - 9) Polypropyleneglycol 14 butylether (Fluid AP from Amercol)
 - 5 10) Isopropyl myristate (abbreviated to IPM from Unichema)
 - 11) Isohexadecane (Permethyl 101A from Presperse Inc)
 - 12) Isoeicosane (Permethyl 102A from Presperse Inc).
 - 10 13) Cetyl dimethicone copolyol (Abil EM90 emulsifier from Th. Goldschmidt)
 - 14) Al/Zr Tetrachlorohydrax glycine complex (AZAG 7167 from Summit)
 - 15 15) 50% aqueous solution of Al/Zr pentachlorohydrate (Zirkonal 50 from Giulini)
 - 16) Al/Zr Tetrachlorohydrax glycine complex 30% in propylene glycol (WA2Z 8106 from Westwood)
 - 17) Al/Zr tetrachlorohydrax glycine complex (AZG 375 from Summit)
 - 20 18) Glycerol (from Aldrich)
 - 19) Propylene glycol (from Fisons)
 - 20) N-lauryl-L-glutamic acid di-n-butylamide (GP1 from Ajinomoto)
 - 25 21) 12-hydroxystearic acid (from Caschem)
 - 22) Activated aluminium chlorhydrate abbreviated to AACH (A-418 from Summit)

Example 1

The enthalpy of gelation was measured for four structuring agents in three liquids. In each case the
5 gels are made to contain 7 to 7½wt% of the structurant in the liquid.

A sample gel, weighing between 18 and 22 mg was placed in a stainless steel calorimeter capsule, which
10 was sealed with an elastomeric O-ring. The capsule was placed in the DSC at room temperature and heated at 10K/minute to 150°C, held at 150°C for 60 seconds and cooled at 2K/minute to -50°C.

15 The procedure was repeated with DC 345 alone. The data recorded for DC 345 was subtracted from the data for the gel, so that the gel formation appears a departure from a flat baseline. The gelation enthalpy was calculated as the area between the peak and the baseline.

20

Values of enthalpy (in kJ/mole) were obtained as set out in the following table

134
132

Structurant	Liquid		
	DC 345	DC 345:ISA (80:20 ratio by weight)	Isostearyl alcohol (ISA)
cellobiose octa- nonanoate	65	58	77
12 -hydroxy stearic acid		40	
N-lauroyl glutamic acid di-n-butylamide (GP1)		11	
lanosterol	27	7	

Example 2 (Comparative)

Gels were prepared with lanosterol by a standard procedure in which the ingredients of the gel were placed in a 30ml glass bottle together with a magnetic stirrer bar. The mixture was stirred and heated until all the lanosterol had dissolved. The bottle was then removed from the heat, the stirrer bar taken out and the contents of the jar left to cool to room temperature.

The following was observed:

Lanosterol was found to dissolve at 10.0 wt% in Finsolv TN at 83°C. After cooling to room temperature for 1

hours a hard, transparent gel was obtained. However the gel was found to be unstable at room temperature: large crystalline lumps appeared within hours and spread throughout the entire gel leading to its collapse.

5

Lanosterol was found to dissolve at 5.0 wt% in 80:20 (wt%) DC 345: Finsolv TN at 85°C. After cooling to room temperature for 1 hour a hard, translucent gel was obtained. However the gel was found to be unstable at room temperature: large crystalline lumps developed after 1 week.

10

Example 3 (Comparative)

15

An unsuccessful attempt was made to prepare compositions as set out in the table below, using N-lauroyl glutamic acid di-n-butylamide (GP1) as structurant

20

Compositions 3.1 and 3.2 would have been suspensions of solid antiperspirant active.

25

Compositions 3.3 and 3.4 would have been emulsions where the disperse phase would be a solution of antiperspirant active in water (Zirkonal 50 is a 50% aqueous solution of antiperspirant active).

135
133

Example no	3.1	3.2	3.3	3.4
	Suspension	Suspension	Emulsion	Emulsion
Continuous phase				
GP1 (20)	6%	5%	3.5%	5%
DC 345 (2)	30%	53%	39%	43%
Isopropyl myristate (10)	44%			
Isostearyl alcohol (6)				11%
Finsolv TN (7)		22%	16.5%	
Abil EM 90 (13)			1%	1%
Disperse Phase				
AZAG 7167 (14)	20%	20%		
Zirkonal 50 (15)			40%	40%
Continuous Phase Data				
Temp at which all the GP-1 had dissolved	113°C	123°C	122°C	119°C
Temperature at which the continuous phase gelled	108°C	115°C	116°C	99°C

48

5 In each case the components of the continuous phase were placed in a beaker and the mixture heated with stirring on a hot plate until all the GP-1 structurant dissolved. The temperature at which it dissolved is shown in the table above.

10 The intention was then to cool the mixture, while still stirring gently to about 85-90°C in order to add the components of the disperse solid or liquid phase. In all cases the continuous phase gelled at a temperature (shown in the table) above or very close to 100°C, which was too high for safe addition of the disperse phase.

136
134**Example 4 (Comparative)**

Suspension sticks were prepared containing 12-hydroxystearic acid as structurant. The compositions are given in the following table

Example No	4.1	4.2
Continuous Phase		
12-hydroxystearic acid (21)	5%	7.5%
Finsolv TN (7)	75%	72.5%
Disperse Phase		
AACH (A-418 from Summit) (22)	20%	11.24%
Data		
Temperature for dissolution of 12-Hydroxystearic acid in the Finsolv TN	58°C	63°C
Gelling temperature of stick	41°C	47°C
Stick Hardness after 24 hours (penetrometer [mm])	12.6	11.2
Stick Hardness after 1 week storage at 22°C (penetrometer [mm])	13.8	12.0

The components of the continuous phase were placed in a beaker and the mixture heated with stirring on a hot plate until all the 12-hydroxystearic acid structurant dissolved. The temperature at which it dissolved is shown in the table above.

The mixture was then allowed to cool slightly, to about 10°C above the gelling temperature shown in the table, while stirring gently. The solid antiperspirant active was mixed in under low shear.

5

The resulting mixture was poured into stick barrels and allowed to cool to ambient laboratory temperature. In each case the mixture gelled to a rigid stick.

10

The hardness of the stick was determined by penetrometer after 24 hours at ambient temperature and then after storage at ambient temperature for 1 week. The results, in the table above show slight softening during storage. After the period of storage the sticks were observed to have leaked some of the Finsolv TN solvent, which could be seen as free liquid on the stick surface.

15

20

Example 5

Cellobiose was esterified with nonanoic acid to yield the fully esterified product in the form of its α -anomer following a procedure generally as described in Takada et al, Liquid Crystals, Volume 19, page 441 (1995).

25

137
135

The following materials were used:

β -D-cellobiose, 20 grams, 0.058 moles

Nonanoic acid, 591.6 grams, 3.74 moles

Trifluoroacetic anhydride, 297.6 grams, 1.42 moles.

5

These materials were obtained from Acros Organics -
Fisher Scientific.

10 Into a 2 litre flange pot equipped with an overhead
stirrer, water condenser and addition inlet was placed
the nonanoic acid together with the trifluoroacetic
anhydride. The resultant clear mixture was stirred up
and heated to 100°C using a silicone oil bath and
temperature probe. During heating it was noted that the
15 colour of the reaction mixture darkened and developed a
dark brown tinge. After allowing the mixture to stir for
one hour at 100°C, the cellobiose was slowly added via a
solid powder funnel to the dark activated solution, and a
dirty brown suspension was formed which re-dissolved
20 forming a clear black solution within 10-20 minutes.

The reaction flask was then maintained at 100°C for
a total of 6 hours then cooled down to ambient laboratory
temperature. Next the contents of the flask were
25 transferred into 2 litres of methanol containing 10% de-
ionised water in an ice-cooled 5 litre beaker.
Immediately an off-white solid precipitate came out of

solution, this was filtered off and collected. The crude solid was recrystallised a total of 4 times from a tetrahydrofuran/methanol solution producing a white solid product.

5

The product was obtained in a quantity of 31.5 g which was a 37% yield. It had a melting point of 110°C. The infra-red spectrum showed an absorption peak at 1739 cm⁻¹ for the ester carbonyl group. The amount of free acid could be determined from its absorption peak at 1705 cm⁻¹.

10

The n.m.r. spectrum showed the amount of cellobiose which was fully esterified to be 93.5% and showed the proportions of product which were the α - and β -anomers, (93.5% α -anomer).

15

Samples of esterified cellobiose prepared as above were used to gel various water-immiscible liquids and mixtures of liquids. The procedure was as follows:

20

0.5 grams esterified cellobiose and 9.5 grams of the liquid (or other proportions to give a total of 10 grams) were weighed directly into a 15 gram or 30 gram glass jar. A small magnetic follower was placed in the jar which was then placed on a hot plate. It was stirred and heated until all of the esterified cellobiose had

25

~~138~~
136

dissolved in the liquid. This "dissolution temperature" was noted. The jar was then removed from the hot plate, the stirrer was removed from the hot liquid in the jar. A thermometer was placed in the liquid and the contents of the jar were then left undisturbed to cool. The gelling temperature, i.e. the temperature at which the contents gelled, was noted. The jar was left to stand for 24 hours and then the contents of the jar were inspected visually, pressed with a probe and classified qualitatively according to their appearance as a soft, medium or hard gel. The clarity or otherwise of the gel was noted. In most instances the gel was remelted, the remelting temperature was noted, and some of the melt was poured into a plastic (polymethylmethacrylate) cuvette and allowed to cool back to ambient laboratory temperature so that the gel reformed in the cuvette. The transmittance of light through the 1cm thickness of gel in the cuvette was determined at a wave length of 580 nm using an ultraviolet/visible spectrophotometer.

The following tables show the water-immiscible liquids which were used, the percentage of esterified cellobiose structurant used to gel the liquid, the dissolution temperature, the gelling temperature, the visual appearance of the gel, the remelt temperature and the percentage light transmittance (denoted as %T) through 1cm of the gel at 580nm.

51

5

10

Gelling with α -cellobiose octa-nonanoate ("CB9")						
Liquid	% CB9	Diss Temp	Gel Temp	Remelt Temp	% T	Visual appearance of gel
ISA (6)	5	57	25	46	78	Medium/hard & transparent
DC 345 (2)	5	62	42	60	15	Hard & transparent/ translucent
DC 566 (3)	5	69	29	52	81	Hard & transparent
Silkflo 364NF (5)	5	71	40	55	78	Hard & transparent
Fluid AP	5	82	38	55	37	Soft/medium & transparent
DC 345 : Fluid AP 80 : 20 wt ratio	5	68	28	54	39	Soft/medium & transparent
DC 710 (4)	5	82	48	62	11	Medium & translucent
DC 710 : DC 345 60 : 40 wt ratio	5	74	33	60	4	Hard & translucent

15

It can be seen from the above table that the gelation temperatures were low. The remelt temperatures were well below 80°C and the compositions could be prepared without any need to exceed 85°C.

139
138**Example 6**

An antiperspirant suspension stick is prepared with the following formulation, using the same procedure as in Example 3

5

	Parts by weight
Cyclomethicone, DC 245 (1)	54.8
Polydecene (5)	13.7
Cellobiose octa-nonanoate	7.5
AZAG 7167 (14)	24

10

Example 7

Opaque emulsion sticks were prepared with formulations as set out in the table below.

5 To prepare these sticks, the cyclomethicone was mixed with the other organic liquids (if any) including the cetyl dimethicone copolyol which functioned as an emulsifier (silicone surfactant) and the mixture was heated with gentle stirring to a temperature 5 to 10°C
10 above the temperature at which the structurant had been found to dissolve in a preliminary test. The esterified cellobiose was then added and allowed to dissolve.

15 The disperse phase (also referred to as internal phase) was an aluminium zirconium active dissolved in water or in a mixture of a polyol and water. This disperse phase was pre-heated to the same temperature as the organic oils containing the esterified cellobiose and added slowly to them over a period of one minute while
20 mixing with a Silverson mixer. After addition was complete the formulation was mixed at higher speed for five minutes. Stirring speed was then reduced for a further one minute after which the mixture was poured into stick barrels and allowed to cool undisturbed to ambient
25 laboratory temperature. The sticks were tested by penetrometer, by texture analyser and for whiteness of deposits, in each instance by the test procedures given earlier. All of the sticks were opaque although without the chalky white appearance of a commercial white stick
30 (CWS) structured with stearyl alcohol and castor wax whose

140
138

test results are given at the right of the table.

Examples		7.1	7.2	7.3	CWS
		% by weight			
5	Cyclomethicone DC 245 (1)	18	22.25	21.7	
	Cyclomethicone DC 345 (2)	-	-	-	
	Mineral Oil (7)	-	-	-	
10	Polydecene (5)	22.75	27.5	27.4	
	PPG-14 Butyl Ether (9)	4.5	5.5	5.4	
	Cellobiose octa- nonanoate	3.75	3.75	4.5	
15	Cetyl Dimethicone Copolyol (13)	1	1	1	
	Zirkonal 50 (15)	40	40	40	40
	Glycerol (18)	-	-	-	-
	Water	10			10
20		Properties			
	penetration depth (mm)	16.8	17.5	15.7	9.8
	Hardness by texture analyser (N/mm ²)	0.11	0.10	0.12	-
25	Whiteness on grey paper 24 hours after deposition	19	16	16	118
30	Whiteness on black wool 24 hours after deposition	28	28.5	27	186

Example 8

5 The procedure of Example 7 was repeated to prepare a number of emulsion sticks with formulations set out in the following tables. The continuous and disperse phases were formulated to have refractive indices which matched closely at the value given in the tables. These sticks were tested as before and the properties are also given in these tables.

441
139

Examples	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6
	% by weight					
Cyclomethicone DC245 (1)	22.625	18.75	25.5	19	26	17.75
Mineral Oil (8)	22.625	-	-	-	-	-
Polydecene (5)	-	22.5	15.75	22	15	22
PPG-14 Butyl Ether (9)	-	4	4	-	-	4.25
Isostearyl Alcohol (6)	-	-	-	4.25	4.25	-
Cellobiose octa- nonanoate	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	5
Cetyl Dimethicone Copolyol (13)	1	1	1	1	1	1
Zirkonal 50 (15)	40	40	40	40	40	40
Glycerol (18)	10	10	7.5	10	7.5	10
Water	-	-	2.5	-	2.5	-
Propylene glycol (19)	-	-	-	-	-	-
AZG 375 (17)	-	-	-	-	-	-
	Properties					
Matched RI of phases	1.43	1.43	1.425	1.435	1.425	1.43
penetration depth (mm)	19.3	18.5	17.3	24.7	23.6	12.4
Hardness by texture analyser (N/mm ²)	0.11	0.12	0.08	0.07	0.06	0.17
Whiteness on grey paper 24 hours after deposition	-	15	16	18	19	16
Whiteness on black wool 24 hours after deposition	-	24	28	25	30	26
Transmittance at 580nm	-	38%	33%	41%	35%	51%

54

Examples		8.7	8.8	8.9	8.10	8.11
		% by weight				
5	Cyclomethicone DC245 (1)	16.75	18	14.02	28.4	4.5
	Cyclomethicone DC345 (2)					
	Mineral Oil (8)	-	-	-	-	
	Polydecene (5)	20.75	22.75	17.72	13.1	50.75
	PPG-14 Butyl Ether (9)	4	4.5	3.51	3.75	-
10	Isostearyl Alcohol (6)	-	-	-	-	-
	Cellobiose octa-nonanoate	7.5	3.75	3.75	3.75	3.75
	Cetyl Dimethicone Copolyol (13)	1	1	1	1	1
	Zirkonal 50 (15)	40	-	40	40	-
	Glycerol (18)	10	4	17.5	6.25	12
15	Water	-	14	2.5	3.75	8
	Propylene glycol (19)	-	12	-	-	-
	AZG 375 (17)	-	20	-	-	20
		Properties				
20	Matched RI of phases	1.43	1.43	1.43	1.42	1.45
	penetration depth (mm)	11	14.5	14.9	15.1	14.8
	Hardness by texture analyser (N/mm ²)	0.29	0.11	0.14	0.13	0.11
	Whiteness on grey paper 24 hours after deposition	17	20	18	21	16
25	Whiteness on black wool 24 hours after deposition	25	28	25	31	19
	Transmittance at 580nm	48%	82%	65%	30%	72%

H42
140

	Examples	8.12	8.13	8.14	8.15	8.16
		% by weight				
5	Cyclomethicone DC245 (1)	41.85	35.4	10.04	10.64	6.96
	Permethyl 101A (11)	2.15				
	Permethyl 102A (12)	-	8.6			
	Polydecene (5)			12.7	13.45	8.8
	PPG-14 Butyl Ether (9)			2.51	2.66	1.74
10	Isostearyl Alcohol (6)	-	-			
	Cellobiose octa-nonanoate	5	5	3.75	2.25	1.5
	Cetyl Dimethicone Copolyol (13)	1	1	1	1	1
	Zirkonal 50 (15)	40	40	52.71	52.71	60.24
15						
	Glycerol (18)	0.75	4.5	17.29	17.29	19.76
	Water	9.25	5.5	-	-	-
		Properties				
20	Matched RI of phases	1.40	1.41	1.43	1.43	
	penetration depth (mm)	13.5	13.2	12.0	16.8	
	Hardness by texture analyser (N/mm ²)	0.16	0.15	0.13	0.07	
	Whiteness on grey paper 24 hours after deposition	59	61	24	24	
	Whiteness on black wool 24 hours after deposition	122	24	14.9	16.2	
25	Transmittance at 580nm	2.7%	5%	33%	73%	

CLAIMS:

1. A cosmetic composition comprising a water-immiscible carrier liquid and a structurant therefor which is effective to gel the composition upon cooling from a temperature at which the structurant is a mobile solution in the carrier liquid, characterised in that the structurant has an enthalpy of gelation in the carrier liquid with a magnitude of at least 45 kJ/mole.
2. A cosmetic composition comprising a water-immiscible carrier liquid and a structurant therefor which is effective to gel the composition upon cooling from a temperature at which the structurant is a mobile solution in the carrier liquid, characterised in that the structurant is able to gel one or more of
- 18) decamethyl cyclopentasiloxane
 - 19) an 80:20 wt% mixture of decamethyl cyclopentasiloxane and C₁₂ - 15 linear alkyl benzoate
 - 20) an 80:20 wt% mixture of decamethyl cyclopentasiloxane and isostearyl alcohol
 - 21) isostearyl alcohol
- with an enthalpy of gelation in at least one of the liquids with a magnitude of at least 45 kJ/mole.
3. A composition according to claim 2 wherein the structurant is able to gel an 80:20 wt% mixture of decamethyl cyclopentasiloxane and isostearyl alcohol with

143
141

an enthalpy of gelation having a magnitude of at least 45 kJ/mole.

4. A composition according to any one of the preceding
5 claims wherein the composition is an emulsion with a hydrophilic, preferably water-miscible, disperse phase in addition to said water-immiscible liquid continuous phase.

5. A cosmetic composition which is a structured emulsion
10 comprising

- i) a continuous phase containing water-immiscible liquid carrier and a structurant present in the continuous phase, which is effective to gel the composition upon cooling from a temperature at which the structurant
15 is in solution in the carrier liquid, and
- ii) a disperse phase which is a solution of antiperspirant active in water, water-soluble solvent or a mixture of them.

characterised in that the structurant has an enthalpy of
20 gelation in the carrier liquid with a magnitude of at least 30 kJ/mole.

6. A cosmetic composition which is a structured emulsion comprising

- 25 i) a continuous phase containing water-immiscible liquid carrier and a structurant present in the continuous phase, which is effective to gel the composition upon cooling from a temperature at which the structurant

is in solution in the carrier liquid, and

- ii) a disperse phase which is a solution of antiperspirant active in water, water-soluble solvent or a mixture of them

5 characterised in that the structurant is able to gel one or more of

22) decamethyl cyclopentasiloxane

23) an 80:20 wt% mixture of decamethyl cyclopentasiloxane and C₁₂₋₁₅ linear alkyl benzoate

10 24) an 80:20 wt% mixture of decamethyl cyclopentasiloxane and isostearyl alcohol

25) isostearyl alcohol

with an enthalpy of gelation in at least one of the liquids with a magnitude of at least 30 kJ/mole.

15

7. A composition according to claim 6 wherein the structurant is able to gel an 80:20 wt% mixture of decamethyl cyclopentasiloxane and isostearyl alcohol with an enthalpy of gelation having a magnitude of at least 30 kJ/mole.

20

8. A composition according to any one of claims 4 to 7 wherein the disperse phase contains a diol or polyol.

25

9. A composition according to any one of claims 4 to 8 which contains from 0.1% to 10% by weight of a nonionic emulsifier.

144
142

10. A composition according to any one of claims 4 to 9 which does not contain more than 8% by weight of ethanol or any monohydric alcohol with a vapour pressure above 1.3 kPa at 22°C.

5

11. A composition according to any one of claims 1 to 3 wherein the composition is a suspension with a particulate solid material dispersed in said liquid carrier.

10 12. A cosmetic according to any one of the preceding claims wherein the water-immiscible liquid carrier contains a volatile silicone and optionally a non-volatile silicone and/or a non-silicone hydrophobic organic liquid selected from hydrocarbons, hydrophobic aliphatic esters,
15 aromatic esters, hydrophobic alcohols and hydrophobic ethers.

13. A composition according to any one of the preceding claims wherein the water-immiscible carrier liquid
20 contains silicone oil in an amount which is at least 10% by weight of the composition.

14. A composition according to any one of the preceding claims containing from 0.1 to 12% by weight of the
25 structurant.

15. A composition according to any one of the preceding claims which contains not more than 5% by weight of any

57

fatty alcohol which is solid at 20°C.

16. A composition according to any one of the preceding claims which is an antiperspirant composition comprising
5 an antiperspirant active.

17. A composition according to claim 11 which is an antiperspirant composition comprising a particulate antiperspirant active in suspension in said water-
10 immiscible carrier liquid.

18. A composition according to any one of claims 4 to 10 which is an antiperspirant composition comprising an antiperspirant active dissolved in said disperse phase.
15

19. A composition according to any one of claims 16 to 18 wherein the antiperspirant active comprises an aluminium and/or zirconium halohydrate, an activated aluminium and/or zirconium halohydrate, or an aluminium and/or
20 zirconium complex or an activated aluminium and/or zirconium complex.

20. A composition according to claim 19 which is a halohydrate or complex in which aluminium and zirconium
25 are both present.

21. A composition according to any one of claims 16 to 20 wherein the proportion of antiperspirant active is from 5

145
143

to 40% by weight of the composition.

22. A composition according to any one of the preceding claims in which a firm gel such that a penetrometer needle
5 with a cone angle of 9 degrees 20 minutes, drops into the gel for no more than 30 mm when allowed to drop under a total weight of 50 grams for 5 seconds.

23. A composition according to any one of the preceding
10 claims which is translucent or transparent.

24. A composition according to claim 24 which has at least 1%, and preferably at least 3%, light transmittance at 580 nm through a 1 cm thickness of the composition at
15 22°C.

25. An antiperspirant product comprising a dispensing container having at least one aperture for delivery of the contents of the container, means for urging the contents
20 of the container to the said aperture or apertures, and a composition according to any one of the preceding claims accommodated within the container.

26. A product according to claim 25 wherein the
25 composition is in the form of a stick and the container has an open end at which an end portion of the stick of composition is exposed for use.

27. A process for the production of a composition according to any one of claims 1 to 20 comprising, not necessarily in any order, the steps of

- incorporating a structurant into a water-immiscible liquid carrier
 - optionally mixing the liquid carrier with a disperse solid or liquid phase,
 - heating the liquid carrier or a mixture containing it to an elevated temperature at which the structurant is soluble in the water-immiscible liquid carrier,
- followed by cooling or permitting the mixture to cool to a temperature at which it is thickened or solidified.

28. A process according to claim 27 which includes a step of pouring the mixture at elevated temperature into a dispensing container and allowing it to cool therein so as to produce a product according to claim 25 or claim 26.

29. A method for preventing or reducing perspiration on human skin comprising topically applying to the skin a composition according to any one of claims 16 to 20.

144

TRADUCCION OFICIAL No. 120

**TRADUCCION OFICIAL DE UN DOCUMENTO PRESENTADO EN INGLES.
LEGALIZACION TRASPASO INVENCION "COMPOSICIONES COSMETICAS" A
UNILEVER N.V.**

J 3463/1(C) /CO

TRASPASO INVENCION

YO/NOSOTROS, el suscrito, por el presente traspaso a:

UNILEVER N.V.
Una compañía holandesa de
Weena 455
3013 AL Rotterdam
Holanda

todos mis/nuestros derechos para solicitar y obtener una patente en:

COLOMBIA

de una invención hecha por mí/nosotros, titulada:

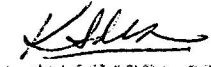
COMPOSICIONES COSMETICAS

Fechado: (en blanco) , 2000

Firmado: **Kevin Ronald FRANKLIN**
c/o Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington,
Wirral, Merseyside, CH63 3JW, Reino Unido

Firmado: **M. G. Walker**
Notario Público
11/4/00

Sello del Notario Público de Heswall, Michael Glenn Walker


MARIA SALAZAR DE ABBU
TRADUCTORA OFL. AL
RES. MIN. JUSTICIA 2211

148
145

Firmado: **Andrew Hopkinson**
c/o Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington,
Wirral, Merseyside, CH63 3JW, Reino Unido

Firmado: **M. G. Walker**
Notario Público
11/4/00

Sello del Notario Público de Heswall, Michael Glenn Walker

REINO UNIDO DE GRAN BRETAÑA E IRLANDA DEL NORTE

No. D 615391

Fecha: Abril 17, 2000

Este documento lleva la firma/sello de

Michael G Walker

Quien actúa en su condición de **Notario Público**

Firmado por: **B. Amarteifio**
Principal Secretario de Estado de su Majestad para
Asuntos Extranjeros y del Commonwealth

Hay sello en altorrelieve y plano de la Foreign and Commonwealth Office de
Londres.


ANTIA SALAMANDA DE ABOV
TRADUCTORA OFICIAL
RES. MINISTRO 2218

148
146

**CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA
LONDRES**

AUTENTICACIÓN No. 0686-04

CERTIFICA el cargo y funciones de **Amarteifio** y la autenticidad de su sello y firma. Expedida abril 18, 2000, en Londres

Firmado: **JAIME LOZADA PERDOMO**
Cónsul General de Colombia

Hay sello del Consulado General de Colombia en Londres

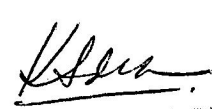
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

Santafe de Bogotá

CERTIFICA la firma y el cargo del funcionario consular **JAIME LOZADA**, bajo el número **173226**, el día mayo 29, 2000.

(Firma Ilegible)

JEFE DE LEGALIZACIONES
Santafé de Bogotá, D.C.


ANITA SALAZAR DE ABREU
TRADUCTORA OFICIAL
RES. MINJUSTICIA 7231

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

274301
FRATIA SALAMANCA
ESTA FORMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DE SEMPEÑA
LAS FOLIOS INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

JUN -1 A 11:36

Melgarejo

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

19

150
147

ASSIGNMENT OF INVENTION

I/We, the undersigned, do hereby assign to:

UNILEVER N.V.
a Dutch company of
Weena 455
3013 AL Rotterdam
Netherlands

UNILEVER N.V.
Una compañía Holandesa
Weena 455
3013 AL Rotterdam
Holanda

my/our entire right to apply for and to obtain a patent in:

COLOMBIA

COLOMBIA

on an invention made by me/us, entitled:

COSMETIC COMPOSITIONS

Composiciones Cosmeticas

Dated the day of 2000

Kevin Ronald Franklin

M. G. Wallen Notary Public 11/4/00

Kevin Ronald FRANKLIN, c/o Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside,
CH63 3JW, United Kingdom

Andrew Hopkinson

M. G. Wallen Notary Public 11/4/00

Andrew HOPKINSON, c/o Unilever Research Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral, Merseyside,
CH63 3JW, United Kingdom

Notarise/Apostile/Legalise

62

POSE ASISTE

2000 MAY 29 AM 11:19

ESTADO DE LEGALIZACIONES
ESTADO DE BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
17/05/2000
CUMPLIMIENTO DE LA LEY
LA LEY DE FUNCIONES INDICADAS

63

UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND

No. **D615391**

Date **17 April, 2000**

This document bears
the signature / seal of

Michael G Walker

Acting in the capacity of **Notary Public**

Signed by: **B. Amarteifio**



*For Her Majesty's Principal Secretary of State
For Foreign and Commonwealth Affairs*