



34

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radication : 00026390 00000000

Folios: 137

Fecha (AMD): 2000-04-10 16:22:54

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 22,111

FECHA : ABRIL 5 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

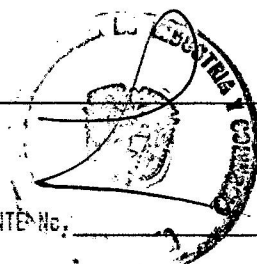
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	1000350	15,677,000.00

***** 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

CON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

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

45

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 **cuya prioridad 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.

5
6

ANEXO

El documento que acredita la calidad REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores JOSE LLORED CAMACHO y/o ALFONSO LLORED CAMACHO y/o JOSE ANTONIO LLORED 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 el contenida.



JOSE ANTONIO LLORED

T.P. No. 10.784

CODIGO 231

6
7

RESUMEN OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

COMPOSICIONES ANTITRANSPIRANTES

Una composición antitranspirante que es una emulsión estructurada de una fase continua que contiene un portador líquido inmiscible en agua más un estructurante, y una fase dispersa que es una solución del activo antitranspirante en agua o una mezcla de agua y un solvente soluble en agua. El estructurante es un sacárido esterificado total o parcialmente. Las composiciones producen poco residuo visible cuando se aplican a la piel o sobre la ropa.

COMPOSICIONES ANTITRANSPIRANTES

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con composiciones antitranspirantes con suficiente rigidez para sostener su propia forma. La forma usual de dichas composiciones es una barra.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las composiciones antitranspirantes normalmente aplicadas son de amplio uso en gran parte del mundo, para poder permitirle a sus usuarios evitar o minimizar los parches húmedos en su piel, especialmente en las regiones axilares. Las formulaciones antitranspirantes han sido aplicadas usando un rango de diferentes aplicadores dependiendo de las preferencias individuales de los consumidores, incluyendo aerosoles, roll on, bombas esparsoras, barra y los llamados aplicadores en hongo que son usados para aplicar las formulaciones en crema. En algunas partes del mundo, las barras son especialmente populares. El término barra tradicionalmente indica una barra de material con apariencia sólida que usualmente está contenido dentro de un contenedor dispensador y la cual retiene su integridad estructural y forma mientras es aplicada. Cuando una porción de la barra se desliza por la superficie de la piel, una película de la composición de la barra se transfiere a la superficie de la piel. Aunque la barra tiene la apariencia de un artículo sólido capaz de mantener su

propia forma por un período de tiempo, el material usualmente tiene una fase líquida estructurada para que la película de la composición sea transferida rápidamente de la barra a otra superficie en el momento del contacto. Más recientemente, el término "barra" ha sido libremente aplicado a sólidos suaves, los cuales tienen una forma sólida durante el almacenamiento, pero que fluyen bajo una suave presión o corte, de modo que durante el uso puedan ser extruidos a través de una apertura o aperturas a la superficie dispensadora.

Las barras antitranspirantes han sido hechas con una variedad de diferentes tipos de composiciones. Las barras de suspensión contienen un activo antitranspirante particulado suspendido en un material portador estructurado que bien puede ser anhidro. Las barras de solución tienen el activo antitranspirante disuelto en un portador estructurado el cual es polar y puede ser acuoso o puede ser basado en un solvente polar no acuoso tal como etanol. Una tercera forma de barra es una emulsión de dos fases donde la fase continua es estructurada de manera tal que la composición sea capaz de sostener su propia forma, y el activo antitranspirante es disuelto en la más polar de las dos fases presentes. En algunas barras de emulsión, el activo antitranspirante es disuelto en una fase dispersa acuosa de modo que la composición pueda ser clasificada como una emulsión de agua-en-aceite. La clasificación de tipo suspensión, emulsión y solución puede ser aplicada tanto a las composiciones de sólido firme y como suave.

Hay literatura substancial acerca de la estructuración o espesamiento de las composiciones antitranspirantes que es frecuentemente lograda usando alguna forma de agente espesante como parte de la composición.

Ha sido una práctica común estructurar las barras mediante la incorporación de alcohol graso y/cera a la composición. Las barras que

son estructuradas con alcohol graso o cera tienden a dejar depósitos blancos visibles al aplicarlo sobre la piel humana. Estos depósitos también se pueden transferir a la ropa cuando entra en contacto con la piel y el usuario puede, por ejemplo, encontrar marcas blancas en el agujero del brazo de una prenda sin mangas.

Han habido algunas revelaciones de composiciones de barra antitranspirante donde la estructuración de una barra que sostiene la forma ha sido lograda sin el uso de alcohol graso o cera. Dentro de estas revelaciones algunas veces ha habido reconocimiento que los depósitos blancos son evitados.

La estructuración de una barra mediante la incorporación de un polímero espesante ha sido revelada en un número de documentos incluyendo US 5500209, US 5783657 y WO99/06473.

Una clase de polímeros que han sido usados en esta forma son las poliamidas. Las composiciones de esta forma tienden a tener propiedades sensoriales pobres experimentadas por el usuario, notablemente una sensación pegajosa o de caucho mientras es aplicado.

En algunos casos, la estructuración ha sido lograda mediante la incorporación de un estructurante (también referido como un agente gelante o gelatinizador) el cual causa que el líquido se gelatinice después de enfriarse de una temperatura elevada. La formación de gel se lleva a cabo como un evento exotérmico dentro de un rango de temperatura referido como el punto de gel; después de recalentarse, se derrite el gel como un evento endotérmico dentro de un rango de temperatura. Tales geles pueden ser rotos mediante corte y no recuperan su estructura por un largo tiempo, si es que sucede, a menos

que se re-fundan, aunque se puede observar una pequeña recuperación parcial.

Algunas de las revelaciones anteriores se relacionan con barras antitranspirantes que contienen el activo antitranspirante en forma sólida como una suspensión. Así, la US-A-5480637 revela la preparación de una barra antitranspirante en la cual una suspensión de clorhidrato de aluminio encapsulada, sólida dispersa en aceite de silicona es gelatinizada con ácido 12- hidroxí esteárico usado conjuntamente con una pequeña cantidad de un polímero alquil metil siloxano. US-A-5492691, US-A-5455026 y EP-A-616842 son más o menos similares pero no requieren el polímero siloxano.

La US-A-5429816 revela una barra antitranspirante en la cual un activo antitranspirante sólido está disperso en una mezcla portadora de silicona y otro aceite que es gelatinizado con ácido 12- hidroxí esteárico usado junto con amida n-alcil-amino ácido. El depósito sobre la piel se dice es un residuo levemente visible, en lugar del depósito blanco opaco. Un número de otros documentos suministran revelaciones similares de barras de suspensión estructuradas con estos materiales.

La US-A-4948578 revela barras antitranspirantes transparentes formadas como emulsiones donde la fase acuosa contiene una gran proporción de surfactante no iónico así como de agua y activo antitranspirante disuelto.

Las composiciones con alta viscosidad pero sin agente gelatinizador o estructurante también son reveladas en US 4673570 y US 5587153. Se cree que estas composiciones toman la forma de cremas o geles suaves que son extruidos de un empaque adecuado por el usuario.

Algunos documentos anteriores revelan composiciones en las cuales hay dos fases presentes como una emulsión o enseñan los procesos en los cuales las dos fases son preparadas por separado y luego mezcladas. Así, la US 4722835 revela la incorporación de acetal monosorbitol dibencilo en las barras preparadas mediante la mezcla de dos fases donde una fase contiene un solvente muy polar, carbonato de propileno así como el agente gelatinizador DBMSA mientras que la otra fase contiene una gran proporción de etanol anhidro en la cual se disuelve el activo antitranspirante.

En las US 4265878, US 4725431, US 4719103 y US 4704271 se revelan composiciones de barras antitranspirantes en las cuales una solución de activo antitranspirante en una solución acuosa es dispersado en una fase continua hidrofóbica de hidrocarburos o aceite de silicona. Esta fase continua hidrofóbica es estructurada para suministrar una barra rígida mediante la incorporación de una cantidad substancial de material ceroso, tal como alcohol estearilo o cera espermaceti.

La US 4822602 ejemplifica una composición estructurada con estearato de sodio que restringe la escogencia del activo antitranspirante a un activo inusual que no se precipita como una sal insoluble al contacto con el estearato, pero es de pobre eficacia. El estearato de sodio causa transferencia de fase de un constituyente miscible en agua. Se encontró que una barra preparada de acuerdo a este ejemplo tenía una sensación grumosa y tirante al manipularla.

Las US 4719102, US 4725430, US 5200174 y US 5346694 revelan barras formadas mediante la mezcla de dos fases que contienen una cantidad substancial de un solvente polar. Una contiene DBMSA o un compuesto similar como estructurante mientras que la otra fase contiene un activo antitranspirante disuelto en una solución de alcohol

con poca agua presente. La fase alcohólica generalmente contiene etanol o una mezcla de etanol con propilen glicol.

La US-A-5455026 (Bahr) revela y ejemplifica geles de aceite de silicona que contienen ácido 12- hidroxí esteárico - frecuentemente en cantidades relativamente pequeñas - junto con un activo antitranspirante particulado. Una posibilidad posterior que es mencionada, pero nunca ejemplificada, es que el activo antitranspirante pueda estar presente en solución en un solvente orgánico. El etanol y el propilen glicol se mencionan como posibilidades. Este documento afirma que geles claros pueden ser obtenidos mediante el emparejamiento del índice refractivo del antitranspirante con el del aceite de silicona.

Formular una barra para contener cantidades substanciales de un solvente orgánico polar tiene desventajas asociadas. Si el solvente polar es volátil, como etanol, la barra da una sensación de enfriamiento cuando se aplica. Algo de enfriamiento puede ser deseable pero mucho puede ser inaceptable por los consumidores. Los solventes polares menos volátiles tales como dioles inmiscibles en agua tienden a hacer que una barra se sienta grumosa cuando se toca y por lo tanto genera sensación pegajosa y tirante cuando se aplica sobre la piel.

Aunque algunos de los documentos arriba mencionados revelan barras de emulsión, el mercado los ha evitado. Los productos de barras antitranspirantes actualmente en el mercado son, o barras de suspensión en las cuales el activo antitranspirante está disperso en forma particulada o son barras de solución en las cuales el activo antitranspirante es disuelto en una única fase estructurada que puede ser transparente pero tiende a sentirse grumosa y tirante cuando se aplica sobre la piel.

Las amidas de amino ácidos acilo grasos, ácido 12- hidroxisteárico y dibenciliden sorbitol son ejemplos de compuestos que son capaces de gelatinizar y por consiguiente estructurar al menos algo de los líquidos orgánicos hidrofóbicos inmiscibles en agua, aunque el dibenciliden sorbitol no estructurará un líquido orgánico si la fase ácida acuosa está presente, debido a que será hidrolizado rápidamente. Ahora creemos que funcionan mediante la formación de una red de fibras que parecen estar ramificadas o interconectadas, y que se extienden por todo el líquido y por consiguiente le dan rigidez. Cuando el gel se derrite, estas fibras se disuelven en el líquido.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención es concerniente con composiciones antitranspirantes que son emulsiones estructuradas donde la fase continua es hidrofóbica y la fase dispersa es más polar y es una solución de un activo antitranspirante en un solvente acuoso.

Hemos encontrado que dichas composiciones pueden ser estructuradas con uno o más materiales que forman una red de fibras en la fase continua hidrofóbica.

Tales composiciones tienen la ventaja que el depósito sobre la piel o sobre la ropa (sobre la cual el material puede ser aplicado accidentalmente) no es conspicuo, en contraste con los depósitos opacos altamente visibles de algunas de las composiciones conocidas.

Con una escogencia adecuada de materiales y proporciones es posible lograr otras ventajas, notablemente

- dureza satisfactoria de la composición
- percepción sensorial satisfactoria cuando es aplicada sobre la piel por el usuario.

En un primer aspecto, esta invención suministra una composición antitranspirante que es una emulsión estructurada que contiene:

- 15 a 75% en peso de una fase continua que contiene un portador líquido inmiscible en agua y al menos un estructurante formador de gel allí incluido,
- 25 a 85% en peso de una fase dispersa que es una solución de un activo antitranspirante en agua, opcionalmente incluyendo un solvente soluble en agua,

donde dicho al menos un estructurante tiene un peso molecular menor que 10000, y provee una red de fibras en el portador líquido y está presente en una cantidad de 1% a 20%, preferiblemente de 1% a 15% en peso de la composición antitranspirante.

El estructurante sirve para gelatinizar la fase continua dándole una viscosidad mayor o inclusive rigidez. Cuando se usa en una cantidad suficiente, sin exceder el 15% del total de la composición, es capaz de estructurar la composición con suficiente rigidez para sostener su propia forma, al menos por un tiempo limitado.

Se cree que las fibras o hilos de estructurante existen como una red que se extiende por toda la fase continua inmiscible en agua. Estas fibras o hilos parecen estar ramificados o interconectados. Al calentar el gel hasta la temperatura de fusión del gel, los hilos del estructurante se disuelven en la fase líquida.

Preferidas dentro de esta invención son las composiciones que tienen suficiente rigidez para que puedan ser tenidas en cuenta como sólidos firmes. La dureza de dichas composiciones puede ser medida con un

penetrómetro, de una manera tal como será descrita en mayor detalle abajo.

Para poder promover buenas propiedades sensoriales al momento del uso, se prefiere incluir aceite de silicona en el líquido portador inmiscible en agua. La cantidad de aceite de silicona puede ser al menos 10% en peso de la composición y/o al menos 40% en peso del líquido portador inmiscible en agua.

El etanol genera una sensación de fresco al aplicarse sobre la piel, debido a que es muy volátil. Se prefiere que el contenido de etanol o cualquier alcohol monohídrico con una presión de vapor sobre los 1.3 kPa (10 mm Hg) no esté sobre 15%, mejor aún, no sobre 8% en peso de la composición.

Los alcoholes grasos que son sólidos a temperatura ambiente, tales como alcohol estearilo, llevan a depósitos con una apariencia blanca opaca y son preferiblemente mantenidos en una baja concentración o son excluidos.

En un desarrollo significativo de esta invención, las barra pueden ser formuladas para dar una apariencia transparente o translúcida, lo cual tiene dos ventajas. Asiste en evitar los depósitos visibles sobre la piel y también permite que el usuario reconozca, desde la barra misma, que este será el caso.

Hemos encontrado que las composiciones dentro de esta invención que son una novedosa emulsión transparente o translúcida pueden ser obtenidas mediante la formulación de la composición para cumplir con dos criterios. El primer criterio es que la fase dispersa y la fase continua (consistente en el líquido portador inmiscible en agua y el estructurante contenido dentro de ese líquido) deben ser formuladas de

modo que sus índices refractivos coincidan. El índice refractivo de la fase continua estará cerca del índice refractivo del líquido portador inmiscible en agua contenido en el. Para lograr una buena transmisión de luz a través de una composición, el índice refractivo de la fase continua inmiscible en agua y el índice refractivo de la fase dispersa deben coincidir dentro de 0.003 unidades, preferiblemente 0.002 unidades.

El segundo criterio es que los índices refractivos coincidentes de estas dos fases deben tener una coincidencia aproximada con el índice refractivo del estructurante. La cercanía de la coincidencia requerida dependerá del estructurante que se está usando. El índice refractivo de un estructurante puede ser determinado haciendo composiciones de prueba como se explica en más detalle abajo. Dichas investigaciones también mostrarán que tan cerca debe hacerse coincidir el índice refractivo del líquido con el del estructurante.

Una composición de esta invención será generalmente vendida en un contenedor por medio del cual puede ser aplicado al momento del uso. Este contenedor puede ser de tipo convencional.

Un segundo aspecto de la invención así pues, suministra un producto antitranspirante que comprende un contenedor dispensador que tiene al menos una apertura para el suministro del contenido del contenedor, medios para apurar el contenido del contenedor por dicha apertura o aperturas y una composición del primer aspecto de la invención en el contenedor. Se prefiere que una composición de esta invención sea suficientemente rígida para ser acomodada como un producto en barra en un contenedor dispensador que tiene un extremo abierto en el cual la porción final de la barra de la composición se expone para el uso.

Las composiciones de esta invención pueden ser producidas mediante procesos en los cuales una emulsión se produce a una temperatura elevada y se le permite enfriar hasta permitir la formación de gel en la fase continua.

Así pues, de acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención hay un proceso suministrado para la producción de una composición antitranspirante de acuerdo con el primer aspecto de esta invención, que contiene, no necesariamente en cualquier orden, los pasos de:

- incorporar un estructurante al portador líquido inmiscible en agua.
- mezclar el portador líquido con una fase líquida dispersa que es una solución de un activo antitranspirante en agua, opcionalmente mezclado con un solvente soluble en agua,
- calentar el portador líquido o una mezcla que lo contiene hasta una temperatura elevada en la cual el estructurante es soluble en el portador líquido inmiscible en agua,

seguido por,

- introducir la mezcla en un molde que preferiblemente es el contenedor dispensador, y luego
- enfriar o permitir que la mezcla se enfríe hasta una temperatura en la cual se espesa o se solidifica.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se suministra un método para prevenir o reducir la transpiración de la piel humana comprendiendo la aplicación normal sobre la piel de una composición de acuerdo al primer aspecto de esta invención que comprende un activo antitranspirante, un portador líquido inmiscible en agua y un estructurante.

DESCRIPCION DETALLADA Y LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Como se indica arriba, la composición contiene una solución acuosa de activo antitranspirante emulsificado en un aceite portador que contiene un agente estructurante.

Los materiales que pueden ser usados para formar las diferentes partes de la composición serán discutidos a su turno, junto con las posibilidades y preferencias.

Estructurante

Se conoce un número de compuestos orgánicos que poseen la habilidad de gelatinizar líquidos orgánicos hidrofóbicos tales como hidrocarburos inmiscibles en agua y/o aceites de silicona mediante la formación de una red de fibras o hilos que se extiende por todo el líquido. Dichos materiales son generalmente no poliméricos, siendo monómeros o dímeros con un peso molecular por debajo de 10,000 en lugar de polímeros con más de 8 unidades de repetición o con un peso molecular superior a 10,000.

Los materiales con esta propiedad han sido revisados 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 8 "Low-molecular weight Organogelators" del libro "Specialist surfactants" editado por I D Robb, Blackie Academic Professional, 1997.

Es característico en dichos estructurantes, útiles en esta invención, que:

- sean capaces de gelatinizar el líquido orgánico en la ausencia de cualquier fase dispersa
- los líquidos estructurados se obtienen mediante el enfriamiento de una temperatura elevada en la cual el estructurante está en solución en el líquido - esta solución es móvil y vaciable.
- el líquido estructurado se vuelve más móvil si se somete a corte o estrés
- la estructura no se recupera espontáneamente en 24 horas si el líquido cortado se deja reposar a temperatura de ambiente de laboratorio, aún cuando se puede observar una pequeña recuperación parcial
- la estructura puede ser recuperada mediante el recalentamiento hasta una temperatura en la cual el estructurante esté en solución en el líquido y permitiéndole enfriarse hasta temperatura de ambiente de laboratorio.

Parece que tales estructurantes operan a través de interacciones que son permanentes a menos que se interrumpan mediante corte o calentamiento. Dichos estructurantes operan por la formación de una red de hilos o fibras que se extienden por todo el líquido gelatinizado. En algunos casos, estas fibras pueden ser observadas por microscopía electrónica, aunque en otros casos la observación de las fibras, que se creen están presentes, es prevenida por dificultades prácticas en la preparación de un espécimen adecuado. Cuando se observan, las fibras en un gel son generalmente delgadas (diámetro menor a 0.5μ , a menudo menor que 0.2μ) y parecen tener numerosas ramas o interconexiones.

Si estas fibras son cristalinas, pueden o no tener la misma poliforma que los cristales macroscópicos obtenidos mediante la cristalización convencional de un solvente.

Un material que es bien conocido para formar dichos geles es el ácido 12- hidroxí esteárico el cual se discute en Terech et al "Organogels and Aerogels of Racemic and Chiral 12-hidroxy octadecanoic Acid", Langmuir Vol 10, 3406-3418, 1994. El material está comercialmente disponible de Ajinomoto y también de Caschem.

La US-A-5750096 es uno de los varios documentos que enseñan que la gelatinización puede ser llevada a cabo usando ésteres o amidas de ácido 12- hidroxí esteárico. El alcohol usado para formar dicho éster o la amina usada para formar dicha amida puede contener un grupo alifático, cicloalifático o aromático con hasta 22 carbonos allí incluidos. Si el grupo es alifático preferiblemente contiene al menos tres átomos de carbono. Un grupo cicloalifático preferiblemente contiene al menos cinco átomos de carbono y puede ser un sistema de anillo arreglado tal como adamantil.

Las amidas y ésteres de amino ácidos de N-acilo también son bien conocidos para estructurar líquidos, Hemos establecido que lo hace por la formación de redes fibrosas. Se describen en la Patente US 3969087. ácido N-Lauroil-L-glutámico di-n-butilamida está comercialmente disponible de Ajinomoto bajo su designación GP-1.

Materiales adicionales que han sido descritos como agentes gelatinizadores son los derivados de amidas de ácidos carboxílicos di y tribásicos presentados en WO98/27954, notablemente succinamidas alquil N, N' dialquilo.

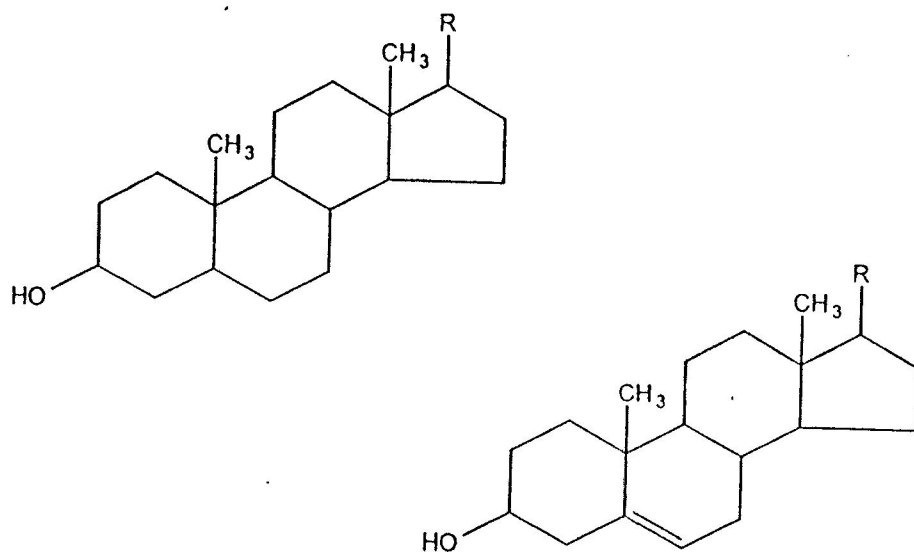
Es deseable que el material(es) estructurante no incluya grupos de ácidos carboxílicos que puedan reaccionar con las sales ácidas antitranspirantes comunes en solución y formar un precipitado de una sal insoluble de aluminio o circonio.

También se desea que el material(es) estructurante no incluya cualquier grupo funcional que sea vulnerable a la hidrólisis bajo condiciones ácidas acuosas.

Por estas razones, las amidas N-acil amino ácidos, las amidas de ácido 12- hidroxí esteárico y las succinamidas arriba mencionadas son de interés.

Un estructurante novedoso que es el objeto de una solicitud copendiente es una combinación de un esteroide y un éster esteroide.

En su forma preferida, el esteroide satisface una de las dos siguientes fórmulas:

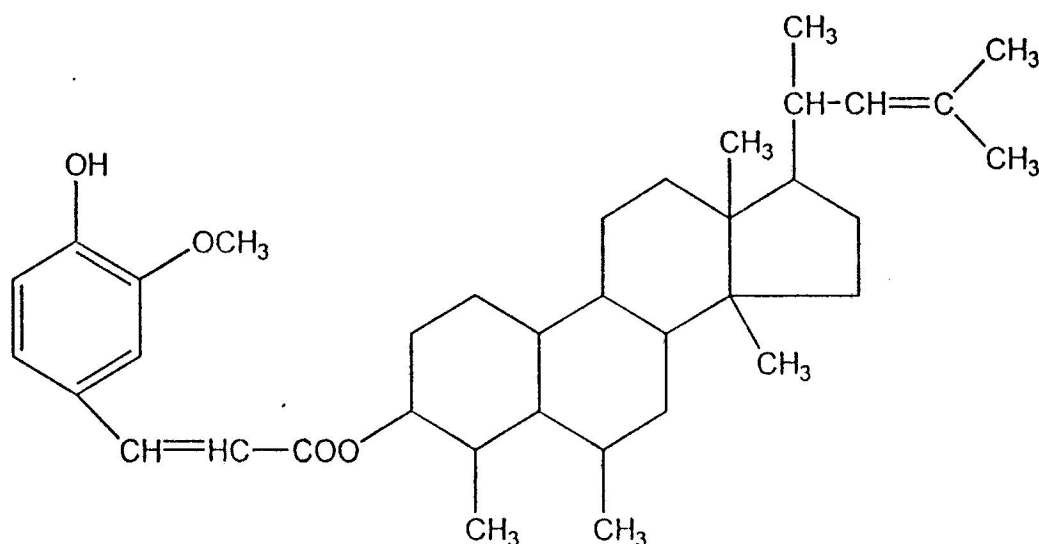


en la cual R representa un grupo alifático, cicloalifático o aromático, y preferiblemente un grupo hidrocarburo alifático lineal o ramificado, saturado o no saturado.

Es deseable que R contenga de 1 a 20 carbonos, y preferiblemente de 4 a 14 carbonos.

Es particularmente adecuado emplear β sitoesterol o campesterol o colesterol, o un derivado hidrogenado resultante, tal como dihidrocolesterol, o una mezcla de dos o más de ellos. Un esterol particularmente preferido es β sitoesterol.

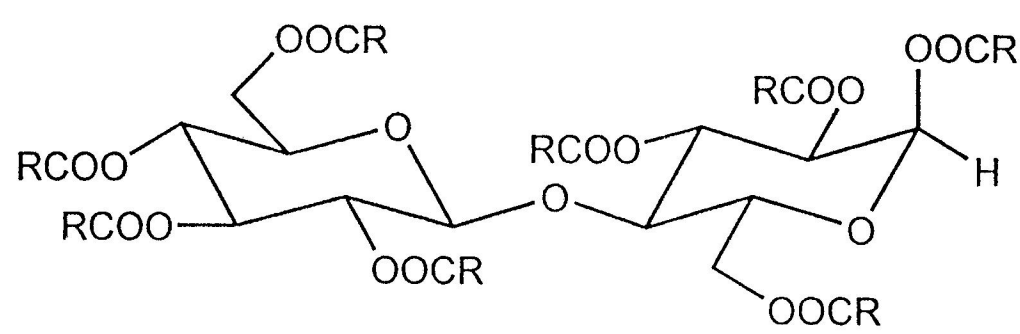
El éster esterol preferido es orizanol, algunas veces referido como γ -orizanol el cual contiene material que satisface la siguiente fórmula:-



El esterol y el éster esterol se usan a una razón de mol que es normalmente seleccionada entre el rango de 10:1 a 1:10, especialmente 6:1 a 1:4 y preferiblemente en el rango de 3:1 a 1:2. El empleo de estos dos sistemas constituyentes dentro de un rango de razón de mol, y especialmente dentro del rango preferido, facilitan el co-apilamiento de los constituyentes y consecuentemente facilita la formación de una red que es rápidamente capaz de estructurar la formulación.

Otro estructurante novedoso que es el sujeto de una solicitud copendiente y que puede ser usado en esta invención es un éster de celobiosa y una ácido graso, preferiblemente de 6 a 13 átomos de carbono, especialmente de 8 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente la celobiosa está completamente esterificada, o muy cerca de, y está en la forma α -anomérica.

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



donde R es una cadena alquilo o alquenilo de 5 a 12 átomos de carbono de modo que el grupo acilo contiene 6 a 13 átomos de carbono. Particularmente se prefiere que los grupos acilo incorporen una cadena alquílo lineal de 7 a 10 átomos de carbono y son pues, octanoil, nonanoil, decanoil o undecanoil.

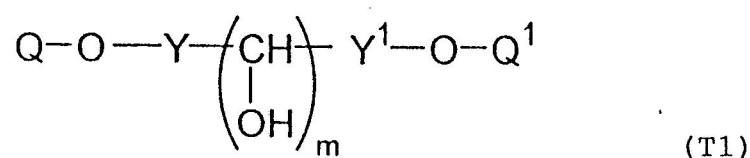
Los grupos acilo pueden tener una mezcla de longitudes de cadena pero se prefiere que sean similares en tamaño y estructura. Así pues, se prefiere que todos los grupos acilo sean alifáticos y al menos 90% de los grupos acilo tengan una longitud de cadena dentro de un rango tal que la longitud de cadena más corta y la más larga en el rango difieran por no más de dos átomos de carbono, p.e. longitud en un rango de $m-1$ a $m+1$ átomos de carbono donde la longitud media de cadena acilo m tiene un valor entre un rango de 7 a 10 ó 11. Las fuentes de alimentación comercialmente disponibles para estos grupos acilo pueden incluir un pequeño porcentaje de grupos acilo que difieren de la mayoría y que pueden tener una cadena ramificada en

lugar de una lineal. Así que es muy posible que más del 90% pero menos del 100% de los grupos acilo cumplan con el criterio deseado de longitudes de cadena entre un rango de m-1 a m+1 átomos de carbono.

Los grupos acilo alifáticos lineales pueden ser obtenidos de fuentes naturales, en cuyo caso el número de átomos de carbono en el grupo acilo puede ser un número par o puede ser derivado sintéticamente de petróleo como la materia prima en cuyo caso tanto las cadenas pares como las impares están disponibles.

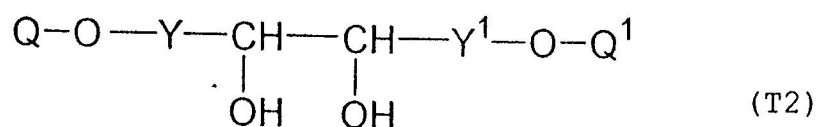
Los métodos sintéticos para la esterificación de los sacáridos son bien conocidos. La esterificación de la celobiosa ha sido reportada por Takada et al en *Liquid Crystals*, (1995), Volumen 19, páginas 441-448. Este artículo da el procedimiento para la producción de alfa anómeros de celobiosa octa-alcanoatos mediante esterificación de la β-celobiosa usando un ácido alcanóico junto con un anhídrido trifluoracético.

Materiales adicionales útiles como estructurantes (y los cuales son también sujeto de una solicitud copendiente) tienen la siguiente estructura general (T1):



en la cual Y y Y¹ son independientemente -CH₂ ó >CO,
Q y Q¹ son cada uno, un grupo hidrocarbonil de al menos 6 átomos de carbono y m es de 2 a 4, preferiblemente 2.

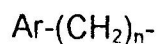
También se prefiere que m sea 2 para que los compuestos estructurantes cumplan con la fórmula general (T2):



Los grupos Y y Y¹ generalmente serán idénticos, p.e. ambos metileno o ambos carbonil. Los grupos Q y Q¹ pueden no ser el mismo pero a menudo serán idénticos uno con el otro.

En la fórmula T2 arriba, si Y y Y¹ son grupos metileno, el compuesto es un derivado de treitol, el cual es 1,2,3,4-tetrahidroxibutano, mientras que si m es 2 y Y y Y¹ son grupos carbonil, el compuesto es un diéster de ácido tartárico, el cual es ácido 2,3-dihidroxibutano-1,4- dióico.

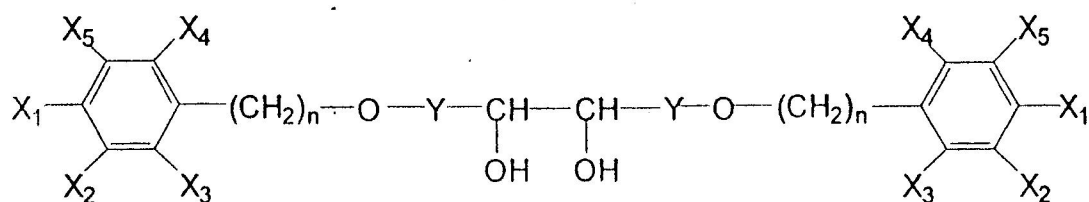
Se prefiere que cada grupo Q y Q¹ contengan un núcleo aromático que puede ser fenilo, menos preferiblemente, otro grupo aromático. Así, Q y Q¹ pueden ser grupos de la fórmula



donde Ar denota un núcleo aromático, notablemente fenil o fenil sustituido y n es entre 0 a 10.

Un núcleo aromático (Ar) es preferiblemente no sustituido o sustituido con uno o más substituyentes seleccionados entre alquilo, alquiloxi, hidorxi, halógeno o nitro.

Un sustituyente puede ser un grupo alquilo o alquenilo con una larga cadena alquilo. Así una fórmula para formas preferidas de estos estructurantes puede darse como:



donde

$n=0$ a 10, preferiblemente 0 a 3, más preferiblemente 1, 2 ó 3;

$y = -\text{CH}_2$ o $>\text{C}=\text{O}$

$\text{X}_1 = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{OH}, \text{NO}_2, \text{O-R},$ o R , donde R es una cadena de hidrocarburo alifática con 1 a 18 átomos de carbono.

X_2 a X_5 son cada uno independientemente $\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{OH}, \text{NO}_2, \text{OCH}_3,$ o CH_3 .

En las fórmulas de arriba, los átomos de carbono centrales que llevan los grupos hidroxilo son centros quirales. Así, si $m=2$, Y y Y^1 son el mismo y Q y Q^1 son el mismo, los compuestos existirán como formas R,R y S,S ópticamente activas así como en una forma R,S ópticamente inactiva. Podemos preferir el uso de las formas R,R y S,S ópticamente activas o una mezcla de dos - que puede ser una mezcla racémica.

Los compuestos dentro de las fórmulas generales T1 y T2 están disponibles comercialmente. También, síntesis de estos compuestos están dados en literatura científica donde los compuestos están siendo usados como intermedios para propósitos no relacionados con la

presente invención. Las síntesis de los derivados de treitol se pueden encontrar en:

Kataky et al, J. Chem Soc Perkin trans vol 2 pg 321 (1990);

Tamoto et al, Tetrahedron Vol 40 pg 4617 (1984), y

Curtis et al, J.C.S. Perkin I Vol15 pg 1756 (1977).

Las preparaciones de ésteres tartratos se encuentran en:

Hu et al J. Am. Chem. Soc. Vol 118, 4550 (1996); y

Bishop et al J. Org Chem Vol 56 5079 [1991].

La cantidad de estructurante en una composición en emulsión de esta invención es posiblemente hasta 25% o 30% en peso de la fase continua, más posiblemente de 1% ó 2% hasta 16% ó 20% de esta fase. En los ejemplos abajo, cantidades de 4.8% y superiores, sin exceder el 16%, fueron comúnmente usadas. Como un porcentaje de la composición completa, la cantidad está entre 1% hasta 20%, probablemente de 1 a 12% ó 15%.

Si un estructurante es una combinación de dos materiales, o si se usan juntos dos estructurantes, los porcentajes de arriba se aplican a la cantidad total de estructurante.

Líquido Portador

El líquido portador inmiscible en agua en la fase continua comprende un o una mezcla de materiales que son relativamente hidrofóbicos como para ser inmiscibles en agua. Algún líquido hidrofílico puede ser incluido en el portador, dado que la mezcla general del líquido portador sea inmiscible en agua. Generalmente se desea que este portador sea

líquido (en ausencia de un estructurante) a temperaturas de 15° C y superiores. Puede tener alguna volatilidad, pero su presión de vapor generalmente será menor que 4 kPa (30 mm Hg) a 25° C de manera tal que el material pueda ser referido como un aceite o una mezcla de aceites. Mas específicamente, se desea que al menos un 80% en peso del líquido portador hidrofóbico consista de materiales con una presión de vapor no mayor a este valor de 4 kPa a 25° C.

Se prefiere que el material protador hidrófoco incluya silicona líquida volátil, p.e. poliorganosiloxano líquido. Para clasificar dicho material como volátil debe tener una presión de vapor medible a 20 o 25° C. Normalmente la presión de vapor de una silicona volátil está en un rango entre 1 ó 10 pa hasta 2 kPa a 25° C.

Es deseable incluir silicona volátil debido a que genera una sensación "más seca" a la película aplicada después que la composición es aplicada sobre la piel.

Los poliorganosiloxanos pueden ser lineales o cíclicos o las mezclas resultantes. Los siloxanos cíclicos preferidos incluyen polidimetsiloxanos y particularmente aquellos que contienen de 3 a 9 átomos de silicio y preferiblemente no más de 7 átomos de silicio y más preferiblemente de 4 a 6 átomos de silicio, en caso contrario a menudo referidos como ciclometiconas. Los siloxanos lineales preferidos incluyen polidimetilsiloxanos que contienen de 3 a 9 átomos de silicio. Los siloxanos volátiles normalmente por si mismos exhiben viscosidades menores que 10^{-5} m²/seg. (10 centistokes), y particularmente arriba de 10^{-7} m²/seg. (0.1 centistokes), los siloxanos lineales normalmente exhiben una viscosidad menor que 5×10^{-6} m²/seg. (5 centistokes), Las siliconas volátiles también pueden comprender siloxanos ramificados, lineales o cíclicos tales como los anteriormente mencionados siloxanos cíclicos o lineales substituidos

por uno o más grupos $-O-Si(CH_3)_3$ pendientes. Ejemplos de los aceites de silicona comercialmente disponibles incluyen aceites que tiene las designaciones de grado 344,345,244,245 y 246 de Dow Corning Corporation; Silicona 7207 y Silicona 7158 de Union Carbide Corporation; y SF1202 de General Electric.

El portador hidrofóbico empleado en composiciones aquí incluidas puede alternativamente o adicionalmente, comprender aceites de silicona no volátiles, que incluyen siloxanos polialquilo, siloxanos polialquilarilo y copolímeros polietersiloxano. Estos pueden ser adecuadamente seleccionados de dimeticona y copolioses dimeticona. Aceites de silicona no volátiles comercialmente disponibles incluyen las series Dow Corning 556 y Dow Corning 200

El líquido portador inmiscible en agua puede contener entre 0 a 100% en peso de uno o más siliconas líquidas. Preferiblemente, hay suficiente silicona líquida para suministrar al menos 10%, mejor al menos 15%, en peso de la composición completa. Si se usa aceite de silicona, la silicona volátil está, preferiblemente entre un rango de 20% posiblemente de 30 ó 40% hasta 100% del peso del líquido portador inmiscible en agua. En muchas instancias, cuando un aceite de silicona no volátil está presente, su razón de peso al aceite de silicona volátil es escogido entre un rango de 1:3 a 1:40

Los líquidos hidrofóbicos libres de silicio pueden ser usados en lugar de, o más preferiblemente en adición a las siliconas líquidas. Los líquidos orgánicos hidrofóbicos libres de silicio que pueden ser incorporados incluyen hidrocarburos alifáticos líquidos tales como aceites minerales o poliisobuteno hidrogenado, a menudo seleccionados por exhibir una baja viscosidad. Ejemplos adicionales de los hidrocarburos líquidos son polideceno y parafinas e isoparafinas de al menos 10 átomos de carbono.

Otros portadores hidrofóbicos son ésteres líquidos alifáticos o aromáticos. Los ésteres alifáticos adecuados contienen al menos un grupo alquilo de cadena larg , tales como ésteres derivados de alcoholes C_1 a C_{20} esterificados con un ácido alcanoico C_8 a C_{22} o un ácido alcanediico C_6 a C_{10} . El alcohol y las porciones ácidas o las mezclas resultantes son preferiblemente seleccionados de manera tal que cada uno tenga un punto de fusión menor que $20^\circ C$. Estos ésteres incluyen miristato de isopropilo, miristato de laurilo, palmitato de isopropilo, sebacato de diisopropilo y adipato de diisopropilo.

Los ésteres aromáticos líquidos adecuados, preferiblemente que tengan un punto de fusión menor que $20^\circ C$, incluyen benzoatos de alquilo grasos. Ejemplos de dichos ésteres incluyen benzoatos de alquilo C_8 a C_{18} adecuados y las mezclas resultantes.

Ejemplos adicionales de portadores hidrofóbicos adicionales comprenden éteres alifáticos líquidos derivados de al menos un ácido graso, tal como derivados de éter miristilo p.e. éter miristilo PPG-3 o éteres de alquilo menores de poliglicoles tales como éter butilo. PPG-14

Los alcoholes alifáticos que son sólidos a $20^\circ C$, tal como alcohol estearilo están, preferiblemente, ausentes o presentes a una baja concentración de manera tal que sea menos del 5% en peso de la composición completa ya que estos conducen a los depósitos blancos visibles cuando se usa la composición.

Sin embargo, los alcoholes alifáticos que son líquidos a $20^\circ C$ pueden ser empleados. Estos incluyen alcoholes de cadena ramificada de al menos 10 átomos de carbono tales como alcohol isostearil y octilo dodecanol.

Materiales muy polares son preferiblemente excluidos o presentes en sólo una pequeña cantidad en el líquido portador inmiscible en agua. Preferiblemente, este líquido o mezcla de líquidos contienen no más de 10% de su propio peso, mejor si no es más de 5%, de cualquier constituyente que sea un compuesto miscible en agua.

Los líquidos libres de silicio pueden constituir de 0-100% del líquido portador inmiscible en agua, pero se prefiere que esté presente el aceite de silicona y que la cantidad de constituyentes libres de silicio preferiblemente constituya hasta 50 ó 60% y en muchas instancias de 10 ó 15% hasta 50 ó 60% en peso del líquido portador.

Si se incluye cualquier líquido orgánico libre de silicio contenedor de oxígeno en el líquido portador hidrofóbico, es probable la cantidad de este no sea superior al 70% en peso del líquido portador. Menores cantidades, entre un rango de 20 , 30 ó 35% en peso es adecuado.

El líquido portador debe ser compatible con el estructurante. Si el estructurante es muy soluble o al contrario es muy insoluble en el líquido portador, puede fallar en formar un gel y el líquido portador debe ser modificado para alterar su polaridad.

Solvente de Fase Dispersa

La fase dispersa es una solución de un ingrediente activo antitranspirante en un solvente que es más polar que el líquido portador de la fase dispersa. Esta fase dispersa comprende agua como

solvente, y puede contener uno o más líquidos solubles en agua o miscibles en agua en adición al agua.

Una clase de líquidos solubles en agua o miscibles en agua comprende alcoholes monohídricos de cadena corta, p.e. C_1 a C_4 y especialmente etanol o isopropanol, los cuales pueden impartir una capacidad desodorante a la formulación. Una clase adicional de líquidos hidrofílicos comprende dioles o polioles preferiblemente que tengan un punto de fusión menor que 40°C , o que sean miscibles en agua. Ejemplos de líquidos solubles en agua o miscibles en agua con al menos un grupo hidroxilo libre incluyen etilen glicol, 1,2-propilen glicol, 1,3-butilen glicol, hexilen glicol, dietilen glicol, dipropilen glicol, 2-etoxietanol, dietilen glicol monometiléter, trietilenglicol monometiléter y sorbitol. Especialmente preferidos son el propilen glicol y el glicerol.

La fase dispersa constituye de 25 a 85% del peso de la composición, preferiblemente de 25 a 80%, más preferible de 25 a 35% hasta 50 ó 65%, mientras que la fase continua con el estructurante aquí incluido suministra el balance de 15 ó 35% hasta un 75% del peso de la composición. Las composiciones con una alta proporción de fase dispersa, p.e. de 65 a 85% de fase dispersa puede ser ventajoso ya que la gran proporción de fase dispersa puede hacer una contribución a la dureza. La proporción de agua en una emulsión de acuerdo con la presente invención es a menudo seleccionada entre el rango hasta del 60%, y particularmente de 10% hasta un 40% ó 50% de la formulación completa.

Una composición de esta invención generalmente incluirá uno o más surfactantes emulsificantes que pueden ser surfactantes aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos y/o no iónicos. La proporción de emulsificante en la composición es a menudo seleccionada entre el rango hasta 10% en peso y en muchas instancias de 0.1 ó 0.25 hasta 5% en peso de la

composición. La cantidad más preferida es desde 0.1 ó 0.25 hasta 3% en peso. Los emulsificantes no iónicos son frecuentemente clasificados por el valor HLB. Se desea usar un emulsificante o una mezcla de emulsificantes con un valor HLB global entre el rango de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 8.

Puede ser conveniente usar una combinación de dos o más emulsificantes que tengan diferentes valores HLB sobre y debajo el valor deseado. Al emplear los dos emulsificantes en conjunto en la razón apropiada, es rápidamente posible alcanzar un valor HLB promedio pesado que promueva la formación de una emulsión.

Muchos emulsificantes adecuados de HLB alto son emulsificantes de éster o éter no iónicos, que contienen una porción de polioxialquileo, especialmente una porción de polioxietileno, a menudo contienen, de aproximadamente 2 a 80, y especialmente de 5 a 60 unidades de oxietileno, y/o contienen un compuesto polihidroxi tal como glicerol o sorbitol u otro alditol como porción hidrofílica. La porción hidrofílica puede contener polioxipropileno. Los emulsificantes adicionalmente contienen una porción alquilo, alquenilo aralquilo hidrofóbica, normalmente contiene de aproximadamente 8 a 50 carbonos y particularmente de 10 a 30 carbonos. La porción hidrofóbica puede ser tanto lineal como ramificada y es a menudo saturada aunque puede ser no saturada, y es opcionalmente fluorinada. La porción hidrofóbica puede comprender una mezcla de longitudes de cadena, por ejemplo, aquellas derivadas de aceite de sebo, manteca de cerdo, aceite de palma, aceite de semilla de girasol o aceite de soya. Dichos surfactantes no iónicos pueden también ser derivados de un compuesto polihidroxi tal como glicerol o sorbitol u otros alditoles. Ejemplos de emulsificantes incluyen cetareth-10 a -25, ceteth-10-25, estareth-10-25 (p.e. alcoholes C_{16} a C_{18} etoxilados con residuos de 10 a 25 de óxido de etileno) y PEG-15-25 estearato o diestearato. Otros ejemplos

adecuados incluyen mono, di y triglicéridos de ácido graso C_{10} - C_{20} . Ejemplos adicionales incluyen éteres de alcohol graso C_{18} - C_{22} de óxidos de polietileno (8 a 12EO).

Ejemplos de emulsificantes, que normalmente tiene un valor HLB bajo, a menudo un valor de 2 a 6 son ácidos grasos mono, o posiblemente diésteres de alcoholes polihídricos tales como glicerol, sorbitol, eritritol o trimetilolpropano. La porción de acilo graso es a menudo de C_{14} a C_{22} y es saturada en muchas instancias, incluyendo cetilo, estearilo, arachidilo y behenilo. Ejemplos incluyen monoglicéridos de ácido palmítico o esteárico, sorbitol mono o diésteres de ácido mirístico, palmítico o esteárico y monoésteres de trimetilolpropano de ácido esteárico.

Una clase particularmente deseable de emulsificantes comprende copolímeros dimeticona, nominales dimetilpolisiloxanos de polioxilalquileo modificado. El grupo polioxilalquileo es a menudo un polioxietileno (POE) o polioxipropileno (POP) o un copolímero de POE y POP. Los copolímeros a menudo terminan en grupos alquilo C_1 a C_{12} . Emulsificantes y co-emulsificantes adecuados son ampliamente disponibles bajo muchas marcas comerciales incluyendo AbilTM, ArlacelTM, BrijTM, CremophorTM, DehydrolTM, DehymulsTM, EmerestTM, LameformTM, PluronicTM, PrisorineTM, Quest PGPRTM, SpanTM, TweenTM, SF1228, DC3225C y Q2-5200.

Activos Antitranspirantes

Los activos antitranspirantes, son preferiblemente incorporados en una cantidad de 0.5-60%, particularmente de 5 a 30% ó 50% y

especialmente de 5 a 10% hasta 30 ó 35% del peso de la composición completa.

Los activos antitranspirantes para uso aquí son a menudo seleccionados de sales activas astringentes, incluyendo en particular sales de aluminio, circonio y mezclas de aluminio/circonio, incluyendo tanto sales inorgánicas, como sales con aniones orgánicos y complejos. Las sales astringentes preferidas incluyen aluminio, circonio y haluros de aluminio/circonio y sales halohidratadas, tales como clorhidratos.

Los halohidratos de aluminio son usualmente definidos por la fórmula general $Al_2(OH)_xQ_y \cdot wH_2O$ en la cual Q representa cloruro, bromuro o yoduro, x es una variable de 2 a 5 y $x+y=6$ mientras que wH_2O representa una cantidad variable de hidratación. Las sales de halohidrato de aluminio especialmente efectivas, conocidas como clorhidratos de aluminio activados, se describen en EP-A-6739 (Unilever NV et al), cuyo contenido de especificación es aquí incorporado para referencia. Algunas sales activadas no retienen su actividad aumentada en la presencia de agua pero son útiles para formulaciones substancialmente anhidro, p.e. formulaciones que no contienen una fase acuosa distintiva.

Los activos de circonio pueden ser usualmente representados por la fórmula general empírica: $ZrO(OH)_{2n-nz}B_z \cdot wH_2O$ en la cual z es una variable en el rango entre 0.9 a 2.0 de manera tal que el valor de $2n-nz$ es cero o positivo, n es la valencia de B, y B es seleccionada entre un grupo consistente en cloruro, otros haluros, sulfamato, sulfato y las mezclas resultantes. La posible hidratación hasta una extensión variable se representa por wH_2O . Es preferible que B represente cloruro y la variables z estén en el rango de 1.5 a 1.87. En la práctica, tales sales de circonio no son usualmente empleadas por ellas mismas,

pero como un componente de un antitranspirante basado en aluminio y circonio combinados.

Las anteriores sales de aluminio y circonio pueden tener agua coordinada y/o limite en varias cantidades y/o puede estar presente como especies poliméricas, mezclas o complejos. En particular, las sales hidroxí de circonio a menudo representan un rango de sales que tienen varias cantidades del grupo hidroxí.

El clorhidrato de circonio aluminio puede ser particularmente preferido.

Los complejos antitranspirantes basados en las sales astringentes de aluminio y/o circonio arriba mencionadas pueden ser empleados. El complejo a menudo emplea un compuesto con un grupo carboxilato, y ventajosamente este es un amino ácido. Ejemplos de amino ácidos adecuados incluyen dl-triptofan, dl-β-fenilalanina, dl-valina, dl-metionina y β-alanina, y preferiblemente glicina que tiene la fórmula $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

Es altamente deseable emplear complejos de una combinación de halohidratos de aluminio y clorhidratos de circonio junto con amino ácidos tales como glicina, que son revelados en US-A-3792068 (Luedders et al.) Algunos de esos complejos Al/Zr son comúnmente llamados ZAG en la literatura. Los activos ZAG generalmente contienen aluminio, circonio y cloruro con una razón de Al/Zr en un rango entre 2 a 10, especialmente 2 a 6, una razón de Al/Cl entre 2.1 a 0.9 y una cantidad variable de glicina. Los activos de este tipo preferidos están disponibles de Westwood, de Summit y de Reheis.

Otros activos que pueden ser utilizados incluyen sales astringentes de titanio, por ejemplo aquellas descritas en GB 2299506 A La proporción de sal antitranspirante sólida en la composición a menudo

incluye el peso de cualquier agua de hidratación y cualquier agente de complejo que también puede estar presente en el activo sólido. sin embargo, cuando la sal activa está en solución, su peso excluye cualquier agua presente.

El activo antitranspirante a menudo suministrará de 3 a 60% en peso de la fase dispersa acuosa, particularmente de 10% ó 20% hasta 55% ó 60% de esa fase.

Ingredientes Opcionales

Los ingredientes opcionales en las composiciones de esta invención pueden incluir desodorantes, por ejemplo a una concentración de hasta aproximadamente 10% en peso. Los activos desodorantes adecuados pueden comprender concentraciones efectivas desodorantes de sales metálicas antiperspirantes, deoperfumes, y/o microbicidas, incluyendo particularmente bactericidas, tales como aromáticos clorinados incluyendo derivados de biguanida, de la cual, materiales conocidos como Irgasan DP300™ (triclosán), Tricloban™ y Clorhexidina tienen mención específica. Aún otra clase comprende sales de biguanida tales como la disponible bajo la marca comercial Cosmosil™.

Otros ingredientes opcionales incluyen agentes de lavado, a menudo presentes en una cantidad de hasta 10% p/peso para asistir en remover la formulación de la piel o la ropa. Tales agentes de lavado son normalmente surfactantes no iónicos tales como ésteres o éteres que contienen una porción de alquilo C₈ a C₂₂ y una porción hidrofílica que puede contener un grupo polioxiálquileno (PEO o POP) y/o un poliol.

Otro constituyente opcional de la formulación es un estructurante polimérico secundario. Ejemplos de dichos estructurantes que pueden ser empleados incluyen ceras poliméricas y elastómeros organo polisiloxanos tales como productos de reacción de un polisiloxano terminado en vinilo y un agente de vínculo cruzado o alquilo o poli alquilo terminado en polioxialquilenos (metilo substituido) o poli (fenil substituido) siloxanos. Los polímeros que contienen grupos de enlace de siloxano e hidrógeno, que pueden ser usados como estructurantes secundarios, han sido revelados en WO 97/36572 y WO99/06473. Un número de poliamidas también han sido reveladas como estructurantes para líquidos hidrofóbicos. Los óxidos de poliacrilamidas, poliacrilatos o polialquilenos pueden ser usados para estructurar o espesar la fase dispersa si esta es acuosa.

Las composiciones aquí incluidas pueden incorporar uno o más adjuntos cosméticos convencionalmente contemplables para sólidos antitranspirantes o sólidos suaves. Dichos adjuntos cosméticos pueden incluir mejoradores de sensación de piel, tales como talco o polietileno finamente dividido, por ejemplo, en una cantidad de hasta aproximadamente 10%, agentes benéficos para la piel tales como alantoina o lípidos, por ejemplo, en una cantidad hasta de 5%, colores; agentes refrescantes de piel, diferentes a los alcoholes ya mencionados, tales como mentol y derivados de mentol, a menudo en una cantidad hasta de 2%, todos estos porcentajes son en peso de la composición. Un adjunto comúnmente empleado es un perfume, el cual está normalmente presente a una concentración de 0 a 4% y en muchas formulaciones de 0.25 a 2% en peso de la composición.

Composiciones Translúcidas/Transparentes

Una composición de esta invención puede ser formulada de tal manera que la emulsión sea translúcida o transparente. Para poder lograr esto los índices refractivos de la fase continua inmisible en agua y la fase dispersa polar o acuosa deben coincidir uno con el otro y el valor del índice refractivo en el cual coinciden también debe aproximadamente coincidir con el índice refractivo del estructurante.

El índice refractivo de una red fibrosa de un estructurante puede ser determinado mediante el uso de ese estructurante para gelatinizar un número de aceites o mezclas de aceites de índice refractivo diferente. Cuando el gel resultante es transparente, el índice refractivo del aceite o mezcla de aceite (que puede ser determinado por medidas convencionales) es una buena aproximación al índice refractivo del estructurante. Los aceites o mezclas de aceites deben ser escogidos de estos que son bien gelatinizados por el estructurante para evitar efectos de interferencia. Cuando el gel no es transparente, pero es translúcido, indicará un índice refractivo que no coincide precisamente con el índice refractivo del estructurante, y así indica la cantidad de desfase que puede ser tolerada sin la pérdida de la translucidez. Es posible que los índices refractivos coincidentes de las fases líquidas no estén cerca de 0.07 unidades por debajo ni 0.04 unidades por encima del índice refractivo del estructurante.

Algunos ejemplos de aceites que pueden ser usados para hacer las mezclas que varían en el índice refractivo son:

- silicona volátil (índice refractivo de aproximadamente 1.40)

- bezoato de alquilo C_{12-15} (índice refractivo de aproximadamente 1.48) el cual está disponible como Finsolv TN y/o
- octilmetoxicinamato (índice refractivo de aproximadamente 1.54) que está disponible como Parsol MCX.
- polifenilsiloxano (DC70) índice refractivo de aproximadamente 1.53)

Usando este método hemos determinado los índices refractivos de algunos estructurantes, principalmente:

ácido N-lauroil L glutámico di -n- butilamida	aprox. 1.48
ácido 12-hidroxi esteárico	aprox. 1.52
octaésteres α -celobiosa con ácidos grasos C_8 a C_{12}	aprox. 1.48

Para la fase continua, los aceites líquidos libres de silicio inmiscibles en agua generalmente tienen índices refractivos en un rango entre 1.43 a 1.49 a 22° C y pueden ser usados por si mismos o mezclados entre ellos para dar un líquido portador libre de silicio con un índice refractivo dentro de este rango. Los aceites de silicona volátiles generalmente tienen un índice refractivo ligeramente abajo de 1.40 a 22° C, pero las mezclas de líquido portador con índices refractivos en el rango entre 1.41 y 1.46 pueden ser obtenidas mezclando silicona volátil con otros aceites. Los aceites de silicona no volátiles generalmente tiene índices refractivos entre un rango de 1.45 a 1.48 a 22° C y también pueden ser incluidos cuando se desee.

El índice refractivo de la fase continua será muy cercano al índice refractivo del portador líquido (usualmente una mezcla de portador líquido) que es su principal componente. Para la fase dispersa, una solución de sal de activo antitranspirante en agua únicamente generalmente mostrará un índice refractivo menor a 1.425. El índice refractivo puede ser incrementado mediante la incorporación de un diol o poliol en la solución acuosa. Se cree que es novedoso coincidir el

41
42

índice refractivo de una fase polar dispersa con aquel de una red estructurante dentro de la fase continua. Además, puede ser logrado sin usar mucho diol o poliol que harán la composición excesivamente pegajosa.

Para la producción regular de composiciones con transparencia óptima puede ser deseable monitorear los índices refractivos en las materias primas para detectar cualquier variación de lote a lote. Si es necesario, la composición de una fase líquida puede ser ajustada por la variación de la cantidad de material constituyente.

Propiedades Mecánicas y Empaques del Producto

Las composiciones de esta invención están estructuradas y pueden ser firmes o suaves en su apariencia. Aún un sólido suave tiene la habilidad de sostener su propia forma, por ejemplo, si es removido de un molde sin ser sometido a corte mantendrá su forma por al menos 30 segundos, normalmente más tiempo, a aproximadamente 20° C.

Una composición de esta invención usualmente será vendida como un producto que comprende un contenedor con una cantidad de la composición allí incluida, donde el contenedor tiene al menos una apertura para el suministro de la composición, y medios para empujar la composición en el contenedor hacia la apertura de suministro. Los contenedores convencionales toman la forma de un barril de sección transversal ovalada con la apertura(s) de suministro en uno de los extremos del barril.

Una composición de esta invención está preferiblemente, suficientemente rígida para que no parezca deformable por la presión de la mano, aunque una capa de superficie se transferirá como un película sobre la piel, y es adecuada para el uso como un producto en barra en el cual una cantidad de la composición en la forma de una barra es acomodada dentro de un barril contenedor que tiene un extremo abierto por el cual la porción final de la barra de la composición está expuesta para el uso. El extremo opuesto del barril está cerrado.

Generalmente, el contenedor incluirá una tapa para su extremo abierto y una parte componente que algunas veces es referida como un elevador o pistón colocado dentro del barril y capaz de hacer movimiento relativamente axial a lo largo de este. La barra de la composición se acomoda en el barril entre el pistón y el extremo abierto del barril. El pistón es usado para empujar la barra de la composición a lo largo del barril. El pistón y la barra de composición pueden ser movidos axialmente a lo largo del barril por presión manual en la parte inferior del pistón usando un dedo o émbolo insertado dentro del barril. Otra posibilidad es que un émbolo unido al pistón se proyecte a través de una ranura o ranuras en el barril y se use para mover el pistón y la barra. Preferiblemente, el contenedor también incluye un mecanismo de transporte para mover el pistón que comprende un émbolo fileteado que se extiende axialmente hasta la barra a través de una apertura correspondientemente fileteada en el pistón, y medios montados en el barril para rotar el émbolo. Convenientemente, el émbolo es rotado por medio de una perilla montada en el barril en su extremo cerrado, p.e. el extremo opuesto de la apertura de suministro.

Si una composición de esta invención es más suave, pero todavía capaz de sostener su propia forma será más adecuado, para dispensarse desde un barril con un extremo cerrado en lugar de un

extremo abierto, donde ese extremo cerrado tiene aperturas a través de las cuales la composición del barril pueda ser extruida. El número y diseño de dichas aperturas está a criterio del diseñador del empaque.

Las partes componentes de dichos contenedores está a menudo hechas de materiales termoplásticos, por ejemplo polipropileno o polietileno. Descripciones de contenedores adecuados, algunas de las cuales incluyen características adicionales, se encuentran en las Patentes US 4865231, 5000356 y 5573341.

Medición de las Propiedades

1) Penetrómetro

La dureza y rigidez de una composición que es un sólido firme pueden ser determinadas mediante penetrometría. Si la composición es un sólido mas suave, se observará como una falta substancial de cualquier resistencia a la sonda del penetrómetro.

Un procedimiento adecuado es utilizar un penetrómetro PNT de planta de laboratorio equipado con una aguja de cera Seta (peso 2.5 gramos) que tiene un ángulo cónico en el punto de la aguja especificado de $9^{\circ}10' \pm 15'$. Se usó una muestra de la composición con la superficie superior plana. Se bajó la aguja hasta la superficie de la composición y luego se realizó una medida de dureza de penetración permitiendo que la aguja con su soporte caiga bajo un peso total, (p.e. el peso combinado de la aguja y su soporte) de 50 gramos por un período de 5 segundos después de los cuales se anotó la profundidad de penetración.

Es deseable que la prueba se lleve a cabo en varios puntos en cada muestra y los resultados promediados. Al usar una prueba de esta naturaleza, una dureza apropiada para usar en un contenedor dispensador de extremo abierto es una penetración no menor que 30 mm en esta prueba, por ejemplo, en un rango de 2 a 30 mm. Preferiblemente la penetración estará en un rango de 5 mm a 20mm.

En un protocolo específico para esta prueba, se realizaron medidas en una barra en el barril de la barra. La barra estaba girada para proyectarse por el extremo abierto del barril, y luego se cortó para dejar una superficie plana, uniforme. La aguja fue cuidadosamente bajada hasta la superficie de la barra, y luego se realizó una medida de dureza de penetración. Este proceso fue realizado en seis puntos diferentes sobre la superficie de la barra. La lectura de dureza anotada es el valor promedio de las 6 medidas.

ii) Analizador de textura

La dureza de un sólido más suave puede ser medida usando un analizador de textura. Este aparato de pruebas puede mover una sonda roma hacia o fuera de una muestra y una velocidad controlada y al mismo tiempo mide la fuerza aplicada. El parámetro que es determinado como dureza es una función de la fuerza máxima y el área proyectada de indentación.

Un protocolo específico de prueba usó un analizador de textura Stable Micro Systems TA.XT2i. Una esfera metálica, de 9.5 mm de diámetro, se unió a la parte inferior de la carga de célula de 5kg del *Analizador de Texturas* de manera tal que podía ser usada para indentar una muestra colocada debajo de el en la placa base del instrumento. Luego

de colocar la muestra, la posición de la esfera fue ajustada hasta que estaba justo encima de la superficie de la muestra. Se usó el programa para computador *Texture Expert Exceed* para generar el subsecuente perfil de movimiento usado en el método de la prueba. Este perfil inicialmente indentó la esfera hacia la muestra a una velocidad de indentación de 0.05mm/s hasta que se alcanzó una fuerza designada, la cual fue escogida de tal manera que la distancia de penetración en la muestra fuera menor que el radio de la esfera. En esta carga, la dirección de movimiento de la esfera fue inmediatamente revertida para retirar la esfera de la muestra a la misma velocidad de 0.05mm/s. Durante el curso de la prueba, los datos adquiridos fueron tiempo (s), distancia (mm) y fuerza (N) y la tasa de adquisición de datos fue de 25 hz.

Muestras adecuadas para la medida fueron contenidas en barriles de barra, que tenían un mecanismo de tornillo o estaban en frascos de vidrio de 15 ml. Para las muestras de barril, la barra se movió hasta que salía por encima de los bordes del barril y luego se usó un cuchillo para desbastar la parte superior del barril de tal manera que se dejó una superficie uniforme plana. La barra se empujó dentro del barril tan lejos como fue posible para minimizar cualquier interferencia mecánica resultante de la tolerancia del mecanismo de tornillo en el empaque. Generalmente se hicieron dos mellas en cada lado del tornillo. Las muestras en los frascos de 15 ml no necesitaron preparación de superficie pero sólo tenían suficiente área de superficie para realizar una única prueba de indentación.

Los datos asociados con cada prueba fueron manipulados usando programas de hojas de cálculo convencionales y usadas para calcular la dureza, H , usando la siguiente ecuación

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

donde F_{max} es la carga máxima y A_p es el área proyectada de indentación que queda después de la descarga. Esta área puede ser calculada geométricamente de la profundidad de indentación plástica. Es ligeramente menor que la profundidad total de penetración medida bajo carga debido a la deformación elástica de la muestra. La profundidad de indentación plástica se calcula a partir de una gráfica de fuerza de descarga versus profundidad de penetración. La pendiente inicial de estos datos de descarga dependen de la recuperación elástica inicial de la muestra. La profundidad de indentación plástica se estima a partir de la intersección entre eje de fuerza cero y una línea recta dibujada a una tangente de la parte inicial de la pendiente de descarga.

También se realizaron medidas similares de dureza usando una máquina de escritorio *Instron Universal Testing Machine* (Modelo 5566) con una carga de célula de 10 N, y se realizó el análisis de los datos de la misma manera.

iii) Deposición y blancura del depósito

Otra prueba de las propiedades de una composición es la cantidad de deposición que se suministra a una superficie cuando la composición es deslizada a lo largo de esa superficie (representando la aplicación del producto de barra sobre la piel humana). Para realizar esta prueba de deposición una muestra de la composición con forma y tamaño

estandarizados se coloca en un aparato que desliza la muestra a lo largo de una superficie de prueba bajo condiciones estandarizadas. La cantidad transferida a la superficie es determinada como un incremento en el peso del sustrato al cual es aplicada. Si se desea, el color, la opacidad o claridad del depósito puede ser subsecuentemente determinado.

Un procedimiento específico para dichas pruebas usó el aparato para aplicar un depósito de la barra sobre un sustrato bajo condiciones estandarizadas y luego se midió el nivel medio depósitos blancos usando un análisis de imagen.

Los sustratos usados fueron:

- a: tira de 12 x 18 de papel abrasivo gris (3M™ P800 papel de carborundum WeterDry™)
- b: una tira de 12 x 18 de fibra de lana negra Worsted.

Los sustratos fueron pesados antes del uso. Las barras no fueron usadas previamente y la superficie superior de domo estaba inalterada.

El aparato comprendía una base plana sobre la cual un sustrato plano fue unido mediante un clip en cada extremo. Un pilar con un montaje para recibir el barril de barra de tamaño estándar se montó en un brazo que era movable horizontalmente a lo largo del sustrato por medios de un pistón neumático.

Cada barra fue mantenida a temperatura ambiente de laboratorio durante toda la noche antes de realizar la medición. La barra fue avanzada hasta proyectar una cantidad medida desde el barril. El barril fue entonces colocado en el aparato y se colocó un resorte para mover la barra contra el sustrato con una fuerza estandarizada. El aparato se operó para pasar la barra lateralmente a lo largo del sustrato ocho

48
49

veces. El sustrato fue removido cuidadosamente del montaje y re pesado.

Blancura del Depósito

Los depósitos de la prueba anterior fueron evaluados en su blancura después de un intervalo de 24 aproximadamente.

Esto se realizó usando una cámara monocromática de video Sony XC77 con un lente Cosmicar de 16 mm de distancia focal colocado verticalmente sobre una mesa negra iluminada desde un ángulo alto usando tubos fluorescentes para remover las sombras. El aparato fue inicialmente calibrado usando una tarjeta gris de referencia, después se encendieron los tubos fluorescentes por tiempo suficiente para dar una luz estable. Una tela o papel de Carborundum con un depósito sobre ellos de la prueba anterior fue colocado sobre la mesa y se usó la cámara para capturar una imagen. Un área de la imagen del depósito fue seleccionada y analizada usando un analizador de imágenes Kontron IBAS. Esto decidió la imagen en una gran disposición de pixeles y se midió el nivel gris de cada pixel en una escala de 0 (negro) a 255 (blanco). Se calculó el promedio de la intensidad de gris. Esto era una medida de la blancura del depósito, con números mayores indicando un depósito más blanco. Se asumió que los números menores muestran un depósito claro permitiendo que el color del sustrato se vea.

Se ha encontrado que es deseable llevar a cabo el depósito de una composición de barra estándar en la forma especificada arriba, y determinar la blancura del depósito, como un control.

iv) Transmisión de Luz

La translucidez de la composición puede ser medida colocando una muestra de espesor estandarizado en el camino de luz de un espectrofotómetro y medir la transmisión, como un porcentaje de luz transmitida en la ausencia del gel.

Realizamos esta prueba usando un espectrofotómetro de doble haz. La muestra de la composición se derramó caliente sobre una cubeta de 4.5 ml hecha de polimetilmetacrilato (PMMA) y se dejó enfriar hasta una temperatura ambiente de 20-25° C. Dicha cubeta da un espesor de 1 cm de la composición. La medición fue llevada a cabo a 580 nm, con una cubeta idéntica pero vacía en el haz de referencia del espectrofotómetro, luego que se había mantenido la muestra en la cubeta por 24 horas. Observamos que la composición que da una transmisión de tan poco como 1% en esta prueba se percibe por el ojo como "translúcida". Si una barra se hace de una composición con 3% de transmisión, es posible ver cavidades hechas por aburrimiento debajo de la superficie de la muestra. En contraste, una estructura convencional de barra con alcohol estearilo es tan opaca que es imposible ver debajo de su superficie. Una transmisión medida a cualquier temperatura en el rango entre 20-25° C es usualmente adecuadamente precisa, pero se hacen mediciones a 22° C si se requiere mayor precisión. En un número de ejemplos preferidos hemos logrado una transmisión de 20%.

Preparación

Las composiciones de esta invención pueden ser producidas mediante procesos que involucran la formación de una mezcla calentada de una composición a una temperatura en la cual el estructurante está en solución con la fase continua, vaciar esa mezcla en un molde, el cual puede tener la forma de un contenedor dispensador, y enfriar la mezcla donde el estructurante se solidifica dentro de la fase líquida inmiscible en agua, y así gelatinizando esa fase y por consiguiente toda la composición.

Una secuencia de proceso conveniente comprende primero la formación de una solución de estructurante en el líquido inmiscible en agua. Esto normalmente se lleva a cabo agitando la mezcla a una temperatura suficientemente alta para que todo el estructurante se disuelva (la temperatura de disolución) tal como una temperatura en el rango entre 50 a 120° C.

Si se está usando cualquier emulsificante, es convenientemente mezclado a esta fase líquida separadamente, una fase dispersa acuosa o hidrofílica se prepara mediante la introducción del activo antitranspirante en la parte líquida de esa fase (si es necesario; el activo antitranspirante puede algunas veces ser suministrado por una solución acuosa que puede usarse como está). Esta solución de activo antitranspirante que ahora se convertirá en la fase dispersa es preferiblemente calentada hasta una temperatura similar a la de la fase continua con el estructurante allí incluido, pero sin exceder el punto de ebullición de la solución y luego se mezcla con la fase continua. Alternativamente, la solución se introduce, a una tasa que mantenga la temperatura de la mezcla. Si es necesario, un aparato presurizado puede ser usado para permitir que se alcance una temperatura mayor.

51
52

Después que las dos fases están mezcladas, la mezcla resultante se introduce en un contenedor dispensador tal como un barril de barra. Esto se hace usualmente a una temperatura 5 a 30° C arriba de la temperatura de establecimiento de la composición. El contenedor y el contenido se dejan enfriar a temperatura ambiente. El enfriamiento puede ser logrado sin nada mas que permitiendo que el contenedor y el contenido se enfríen. El enfriamiento puede ser asistido por un ventilador o inclusive aire refrigerado sobre los contenedores y sus contenidos.

EJEMPLOS

Los ejemplos a continuación fueron preparados usando un número de materiales dispuestos con sus nombres propios en la siguiente lista. Todas las temperaturas son en grados Celsius. Los índices refractivos fueron medidos a 22° C.

- 1&2 Siliconas cíclicas volátiles (ciclometiconas)
DC 245 y DC 345 (Dow Corning)
- 3&4 Fluidos de silicona no volátiles
DC 556 y DC 710 (Dow Corning)
- 5) Polideceno (Silkflo 263NF de Albemarle)
- 6) Alcohol isoestearilo (abreviado a ISA-
Prisorine 3515 de Unichema)
- 7) Benzoato de alquilo C12-15 (Finsolv TN de Fintex)
- 8) Aceite mineral (Sirius M70 de Dalton)
- 9) Polipropilenglicol 14 butiléter (Fluid AP de Amercol)
- 10) Miristato de Isopropilo (abreviado IPM de Unichema)
- 11) Isohexadecano (Permethyl 101 A de Presperse Inc.)
- 12) Isoeicosano (Permethyl 102 A de Presperse Inc.)
- 13) Copoliol dimeticona de cetilo (emulsificante Abil EM90 de Th.
Goldschmidt)
- 14) Alcoholes C₂₀-C₄₀ (Unilin 425 de Petrolite)
- 15) Solución acuosa al 50% de pentaclorhidrato de Al/Zr (Zirkonal
50 de Giulini)
- 16) Complejo de glicina de Tetraclorhidrex de AL/Zr al 30% en
propilen glicol (WA2Z 8106 de Westwood)
- 17) Complejo de glicina de Tetraclorhidrex de Al/Zr (AZG 375 de
Summit)
- 18) glicerol (de Aldrich)

- 19) propilen glicol (de Fisons)
- 20) ácido N-lauril-L- glutámico di-n-butilamida (GP1 de Ajinomoto)
- 21) β -sitoesterol (disponible como ultrasitoesterol de Kaukas)
- 22) β -sitoesterol (de Acros Organics)
- 23) γ -orizanol (de Jan Dekker (UK) Ltd)
- 24) Dihidrocolesterol (de Acros Organics)
- 25) (R,R') -1,4-Di-O-Bencil-D-treitol (Sigma Aldrich)
- 26) (R,R') -1,4-clorobencil-D-treitol (Sigma Aldrich)
- 27) Bis-fenilpropildimeticona, un fluido de silicona no volátil (SF 1555 de G E Silicones)
- 28) Poligliceril poliricinolato (Quest PGPR)
- 29) 1-octaildodecanol (Eutanol G de Henkel/Cognis)
- 30) Poliisobutano hidrogenado (Panalene-L-14E de Amoco)
- 31) Poliisobutano hidrogenado (Fancol 800 de Fanning Corporation)
- 32) Poligliceril-3-diisoesterato (Lameform TGI de Henkel/Cognis)
- 33) Poligliceril- 2 - dipolihiidroxiestearato (Dehymuls PGPH de Henkel/Cognis)
- 34) Olefinas Polialfa (Puresyn 4 de Mobil Chemical)
- 35) Cetareth 20 (Eumulgin B2 de Henkel)

54
55

Ejemplo 1

Las barras de emulsión se prepararon con formulaciones como se establecen en la tabla abajo.

Para preparar estas barras, la ciclometicona se mezcló con los otros líquidos orgánicos incluyendo el copoliol dimeticona de cetilo que funcionaba como un emulsificador (surfactante de silicona) y con el estructurante GP1. La mezcla se calentó con agitación suave hasta una temperatura de 120° C para disolver el estructurante. Luego se le permitió enfriar hasta 100° C.

La fase dispersa (también referida como fase interna) era un activo de aluminio circonio disuelto en un poliol y agua. Esta fase dispersa se pre calentó a 92° C y se añadió lentamente a los líquidos orgánicos en un periodo de un minuto mientras se mezclaba con un mezclador Silverson. Luego que la adición estuvo completa, la formulación se mezcló a mayor velocidad por cinco minutos. La velocidad de agitación se redujo por un minuto adicional después del cual la mezcla se vertió en los barriles de barra y se le permitió enfriar sin molestarla hasta temperatura ambiente de laboratorio. Las barras se probaron mediante el penetrómetro, en un caso por el analizador de textura, y para depósitos blancos mediante los procedimientos de prueba dados antes.

Se observó que las barras eran translúcidas.

55
56

Ejemplos	1.1	1.2	1.3	1.4
	Partes por peso			
Ciclometicona DC 245 (1)	18	22.25	21.7	-
Ciclometicona DC 345 (2)	-	-	-	23.7
Aceite mineral (8)	-	-	-	-
Polideceno (5)	22.75	27.5	27.4	-
Finsolv TN (7)	13.3	13.3	13.3	12.6
Alcohol isoestearilo (6)	12	12	12	11.5
GP-1 (20)	4	4	4	3.8
Copoliol dimeticona de cetilo (13)	1	1	1	0.95
Zirconal 50 (15)	40	40	40	40
Glicerol (18)	-	-	-	10
	Propiedades			
Profundidad de penetración (mm)	18.7	21.6	17.0	17.5
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)	-	-	-	0.067
Blancura en papel gris 24 horas después de la deposición	26	-	-	32
Blancura en lana negra 24 horas después de la deposición				19

Ejemplo 2

Las barras se preparan con las formulaciones tabuladas abajo. Como un primer paso, la fase hidrofóbica se preparó mediante la combinación de aceites cosméticos y solventes, el emulsificante se introdujo y se disolvió en un mezclador Silverson. El orizanol (el éster estero) se introdujo y se disolvió mediante calentamiento y agitación a 500 rpm. Una vez que el orizanol se disolvió completamente, el estero se añadió y se calentó y se agitó otra vez la mezcla hasta que se obtuvo una solución clara. Se permitió que la solución se enfriara bajo una suave agitación hasta que alcanzó una temperatura de aproximadamente 5-10 grados debajo de su punto de gelatinización determinado en una prueba preliminar.

En un segundo paso, la fase acuosa se preparó mediante la combinación de una solución antitranspirante con los otros componentes de la fase acuosa. Esto se calentó hasta la misma temperatura que la solución de fase continua.

En un tercer paso, la fase acuosa se introdujo lentamente en la fase hidrofóbica mientras se mezclaba con un mezclador Silverson y se mantuvo a condiciones de temperatura y de corte constantes. La mezcla se cortó por hasta 10 minutos, hasta que la fase acuosa se dispersó parejamente. La emulsión se dejó reposar y desairear. Se vertió en barriles de barra y se le permitió enfriar hasta temperatura ambiente de laboratorio y solidificar. Un número de barras resultantes se evaluaron para penetración, depósito y blancura mediante los métodos descritos arriba después que la barra se mantuvo, por al menos 24 horas, a temperatura ambiente de laboratorio.

58

Ejemplo	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
	% en peso de la formulación								
Fase Continua									
Ciclometicona DC 345 (2)	23.5	32.4	40.0	35.0	30.0	40.0	40.0	40.0	35.0
PPG-14ButilEter (9)	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-
Benzoato de Alquilo C ₁₂₋₁₅ (7)	12.5	12.7	10.0	-	20.0	-	-	-	-
Alcohol Isoestearilo (6)	-	-	-	-	-	10.0	10.0	-	-
Polideceno (5)	11.3	-	-	-	-	-	-	-	-
Miristato de Isopropilo (10)	-	-	-	15	-	-	-	10.0	15.0
Beta Sitoesterol (21)	2.4	2.5	-	-	-	2.5	-	2.5	2.5
Beta Sitoesterol (22)	-	-	2.5	2.5	2.5	-	-	-	-
Dihidrocolesterol (24)	-	-	-	-	-	-	2.5	-	-
Orizanol (23)	2.4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Copoliol Dimeticona de Cetilo (13)	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Fase Acuosa									
Zirkonal 50 (15)	37.6	39.9	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
Glicerol (18)	9.4	4.0	4.0	4.0	-	-	-	4.0	4.0
Agua	-	-	-	-	4.0	4.0	4.0	-	-
Dureza de penetrómetro (mm)	16.9	17.8	17.1			22.4	26.7		18.8
Blancura en papel gris 24 horas después de la deposición	22	28	26				22		
Blancura en lana negra 24 horas después de la deposición	15	11	14				29		

58
59

Ejemplo	2.10	2.11	2.12	2.13	2.14	2.15	2.16	2.17	CWS
	% en peso en la formulación								
Fase Continua									
Ciclometicona DC 345 (2)	35.0	35.0	35.0	35.0	25.0	35.0	34.0	33.0	
Benzoato de Alquilo C ₁₂₋₁₅ (7)	7.5	-	15.0	7.5	25.0	-	7.5	7.5	
Alcohol Isoestearilo (6)	-	-	-	-	-	-	7.5	7.5	
Polideceno (5)	-	-	-	-	-	-	-	-	
Miristato de Ispropilo (10)	7.5	15.0	-	7.5	-	15.0	-	-	
Beta Sitoesterol (21)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	3.5	
Orizanol (23)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	3.5	
Copoliol Dimeticona DE Cetilo (13)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
Fase Acuosa									
Zirkonal 50 (15)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	
Glicerol (18)	4.0	-	-	-	-	-	-	-	
Agua	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
Dureza de penetrómetro (mm)	17.0	20.7	27.4	18.2	18.5	17.6	15.6	12.5	9.4
Blancura en papel gris 24 horas después de la deposición		29	30	31			26	25	118
Blancura en lana negra 24 horas después de la deposición		12	12	8			12	12	186

Todas las composiciones en este ejemplo dieron barras ligeramente translúcidas o blancas opacas medio duras a duras. La evaluación cualitativa mostró que todas dieron menos depósitos blancos sobre la piel que una barra blanca sólida convencional (cws) estructurada con 15% de alcohol estearilo con 3% de cera de castor, incluida como la última columna en la tabla anterior.

Ejemplo 3

La celobiosa se esterificó con un ácido nonanóico para producir el producto completamente esterificado en la forma de su α -anómero que sigue a un procedimiento generalmente como se describe en Takada et al, Liquid crystals, Volumen 19, página 441 (1995).

Se usaron los siguiente materiales:

β -D-celobiosa, 20 gramos, 0.058 moles

ácido nonanóico, 591.6 gramos, 3.74 moles

Anhidrido trifluoroacético, 297.6 gramos, 1.42 moles.

Estos materiales fueron obtuvieron de Acros Organics - Fisher Scientific.

En una vasija de pestaña de 2 litros equipada con un agitador superior, condensador de agua y entrada de adición se colocó el ácido nonanóico junto con el anhidrido trifluoroacético. La mezcla clara resultante se agitó y calentó hasta 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 oscureció y se desarrolló un tinte café oscuro. Luego de permitir que la mezcla se agitara por una hora a 100° C, la celobiosa se añadió lentamente mediante un embudo para polvo sólido a la oscura solución activada, y se formó una sucia suspensión café que se re disolvió formando una clara solución negra en 10-20 minutos.

El balón de reacción se mantuvo a 100° C por un total de 6 horas y luego enfriado hasta temperatura ambiente de laboratorio. Luego, el contenido del balón se transfirió a 2 litros de metanol que contenía 10%

de agua desionizada en un frasco de precipitado de 5 litros enfriado con hielo. Inmediatamente salió de la solución un precipitado sólido blanco, que se filtró y se recogió. El sólido crudo fue recrystalizado un total de 4 veces de una solución de tetrahidrofurano/metanol produciendo un producto sólido blanco.

La celobiosa octa-nonanoato producto también designada como celobiosa esterificada -C₉ se obtuvo en una cantidad de 31.5 g que fue 37% de producto. Tenía un punto de fusión de 110° C. El espectro infrarrojo mostró una absorción máxima en 1739 cm⁻¹ para el grupo éster carbonil. La cantidad de ácido libre pudo ser determinada desde su absorción máxima en 1705 cm⁻¹.

El espectro r.m.n. mostró que la cantidad de celobiosa que estaba completamente esterificada es 93.5% y mostró las proporciones de producto que eran los α - β - anómeros, (93.5% α -anómero).

Esta ruta procedimental también se usó para preparar el éster de celobiosa y ácido decanóico correspondientes.

Barras opacas de emulsión se prepararon con estos ésteres de celobiosa como estructurante en formulaciones que se presentan en las tablas abajo.

Para preparar estas barras, la ciclometicona se mezcló con los otros líquidos orgánicos (si alguno) incluyendo el copoliol dimeticona de cetilo que funcionaba como un emulsificante (surfactante de silicona) y la mezcla se calentó con una agitación suave hasta una temperatura de 5 a 10° C arriba de la temperatura en la cual el estructurante se disuelve. La celobiosa esterificada se añadió y se le permitió dilsolverse.

La fase dispersa (también referida como fase interna) era un activo de aluminio circonio disuelto en agua o en una mezcla de un poliol y agua. Esta fase dispersa se pre calentó hasta la misma temperatura que la de los aceites orgánicos que contienen la celobiosa esterificada y se añadió lentamente a ellos en un período de un minuto mientras se mezclaba con un mezclador Silverson. Luego que se completó la adición, la formulación se mezcló a una velocidad mayor por cinco minutos. Se redujo la velocidad de agitación por un minuto adicional luego del cual la mezcla se vertió en los barriles de barra y se le permitió enfriar sin molestarla hasta temperatura ambiente de laboratorio. Las barras se probaron mediante penetrómetro, por el analizador de textura y para blancura de los depósitos, en cada instancia por los procedimientos de prueba descritos arriba. Todas las barras fueron opacas aunque sin la apariencia de tiza blanca de una barra blanca comercial estructurada con alcohol estearilo y cera de castor.

62
63

Ejemplos	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	% en peso					
Ciclometicona DC 245 (1)	18	22.25	21.7	45.5	-	-
Ciclometicona DC 345 (2)	-	-	-	-	23.8	24.4
Aceite mineral (8)	-	-	--	-	22.9	23.4
Polideceno (5)	22.75	27.5	27.4	-	-	-
PPG-14 Eter Butilo (9)	4.5	5.5	5.4	-	-	-
Celobiosa octa-nonanoato	3.75	3.75	4.5	-	-	-
Celobiosa octa-decanoato	-	-	-	2.5	4.8	2.4
Copoliol dimeticona de cetilo (13)	1	1	1	2	1	1
Zirconal 50 (15)	40	40	40	40	38	38
Glicerol (18)	-	-	-	-	9.5	10.8
Agua	10			10	-	-
	Propiedades					
Profundidad de penetración (mm)	16.8	17.5	15.7	40	12.5	-
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)	0.11	0.10	0.12	-	-	-
Blancura en papel gris 24 horas después de la deposición	19	16	16	31	-	-
Blancura en lana negra 24 horas después de la deposición	28	29	27	11	-	-

63
64

Ejemplos	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12
	% en peso					
Ciclometicona DC 245 (1)	-	23.5	20.95	19.8	20.95	22.3
Ciclometicona DC 345 (2)	23.3	-	-	-	-	-
Aceite mineral (8)	23.3	22.2				21.0
Polideceno (5)				25.9		
PPG-14 Eter Butilo (9)				-		
DC 556 (3)			24.75			
Alcohol Isoestearilo (6)	-	-	-	-	24.8	-
Celobiosa octa-nonanoato	-	-	-	-	-	-
Celobiosa octa-decanoato	2.4	2.5	2.5	2.5	2.5	5
Copoliol dimeticona de cetilo (13)	1	1.8	1.8	1.8	1.75	1.7
Zirconal 50 (15)	40	40	40	40	40	40
Glicerol (18)	10	10	10	10	10	10
Agua	-	-	--	-	-	-
	Propiedades					
Profundidad de penetración (mm)		22.7	25.6	25.0	29.0	17.8
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)						
Blancura en papel gris 24 horas después de la deposición		27	25	22	23	28
Blancura en lana negra 24 horas después de las deposición		17	13	15	11	16

64
65

Ejemplo 4

El procedimiento usado en el Ejemplo 3 se repitió para preparar un número de barras de emulsión con formulaciones presentados en las siguientes tablas. Las fases continua y dispersa se formularon para tener índices refractivos que coincidían cercanamente al valor dado en las tablas. Estas barras se probaron como antes y sus propiedades también se dan en esta tabla.

65
66

Ejemplos	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
	% 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 Eter Butilo (9)	-	4	4	--	-	4.25
Alcohol Isoestearilo (6)	-	-	-	4.25	4.25	-
Celobiosa octa-nonanoato	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	5
Copoliol dimeticona de cetilo (13)	1	1	1	1	1	1
Zirconal 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 refractivo coincidente de fases	1.43	1.43	1.425	1.435	1.425	1.43
Profundidad de penetración (mm)	19.3	18.5	17.3	24.7	23.6	12.4
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)	0.11	0.12	0.08	0.07	0.06	0.17
Blancura en papel gris 24 horas después de la deposición	-	15	16	18	19	16
Blancura en lana negra 24 horas después de la deposición	-	24	28	25	30	26
Transmisión a 580 nm	-	38%	33%	41%	35%	51%

66
67

Ejemplos	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12
	% en peso					
Ciclometicona DC 245 (1)	16.75	18	14.02	28.4	4.5	-
Ciclometicona DC 345 (2)	-	-	-	-	-	4.4
Aceite mineral (8)	-	-	-	-		43.4
Polideceno (5)	20.75	22.75	17.72	13.1	50.75	-
PPG-14 Eter Butilo (9)	4	4.5	3.51	3.75	-	-
Alcohol Isoestearilo (6)	-	-	-	-	-	-
Celobiosa octa-nonanoato	7.5	3.75	3.75	3.75	3.75	-
Celobiosa octa-decanoato	-	-	-	-	-	2.4
Copoliol dimeticona de cetilo (13)	1	1	1	1	1	1
Zirkonal 50 (15)	40	-	40	40	-	
Activo westwood (16)	-	-	-	-	-	48.8
Glicerol (18)	10	4	17.5	6.25	12	-
Agua	-	14	2.5	3.75	8	-
Propilen glicol (19)	-	12	-	-	-	-
AZG 375 (17)	-	20	-	-	20	-
	Propiedades					
Indice refractivo coincidente de fases	1.43	1.43	1.43	1.42	1.45	1.46
Profundidad de penetración (mm)	11	14.5	14.9	15.1	14.8	-
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)	0.29	0.11	0.14	0.13	0.11	-
Blancura en papel gris 24 horas después de la deposición	17	20	18	21	16	-
Blancura en lana negra 24 horas después de la deposición	25	28	25	31	19	-
Transmisión a 580 nm	48%	82%	65%	30%	72%	74%

Ejemplos	4.13	4.14	4.15	4.16	4.17
	% en peso				
Ciclometicona DC 245 (1)	41.85	35.4	10.04	10.64	6.96
Permethyl 101 A (11)	2.15	-	--	-	-
Permethyl 102 A (12)	-	8.6	-	-	-
Polideceno (5)	-	-	12.7	13.45	8.8
PPG-14 Eter Butilo (9)	-	-	2.51	2.66	1.74
Alcohol Isoestearilo (6)	-	--	-	-	-
Celobiosa octa-nonanoato	5	5	3.75	2.25	1.5
Copoliol dimeticona de cetilo (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 refractivo coincidente de fases	1.40	1.41	1.43	1.43	
Profundidad de penetración (mm)	13.5	13.2	12.0	16.8	
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)	0.16	0.15	0.13	0.07	
Blancura en papel gris 24 horas después de la deposición	59	61	24	24	
Blancura en tela negra 24 horas después de la deposición	122	24	15	16	
Transmisión a 580 nm	2.7%	5%	33%	73%	

Ejemplo 5

Se prepararon barras de emulsión opacas con formulaciones como se presentan en las tablas abajo.

Para preparar estas barras, el compuesto estructurante se mezcló con el líquido portador incluyendo copoliol dimeticona de cetilo que funcionaba como un emulsificante (surfactante de silicona) la mezcla se calentó con agitación suave hasta que el estructurante se disolvió. La temperatura se ajustó a aproximadamente 90° C.

La fase dispersa (también referida como la fase interna) era un activo de aluminio circonio disuelto en agua y ligeramente diluido en agua adicional. La fase dispersa se pre calentó a aproximadamente 90° C, p.e. la misma temperatura que la de la mezcla líquida orgánica que contenía el estructurante y se añadió lentamente a ellos en un período de un minuto mientras se mezclaba con un mezclador Silverson. Después que se completó la adición la formulación se mezcló a una velocidad mayor por cinco minutos. Después esta mezcla se vertió en los barriles de barra y se le permitió enfriar sin molestarla hasta temperatura ambiente de laboratorio. Las barras se probaron con penetrómetro, por el analizador de textura y la blancura de los depósitos, en cada instancia por los procedimientos de prueba dados anteriormente. Todas las barras eran opacas.

69
70

Ejemplos	5.1	5.2
	% en peso	
(R,R')-1,4-di-O-bencil-D-Treitol	-	7%
(R,R')-1,4-Bis-O-(4-Clorobencil)-D-Treitol	5%	-
DC 345 (2)	35%	33.4%
Finsolv TN (7)	9%	8.6%
Abil EM 90 (13)	1%	1%
Zirkonal 50 (15)	40%	40%
Agua	10%	10%
	Propiedades	
Dureza (N/mm ²)	0.09	0.11
Blancura en papel gris 24 horas después de la deposición	n/d	34
Blancura en tela negra 24 horas después de la deposición	n/d	13

Se encontró que estas barras tenían una sensación suave, sedosa cuando se aplicaron a la piel.

Ejemplo 6

El ácido 12-hidroesteárico se convirtió a la amida correspondiente por medio de la reacción de 1,1'-carbonildiimidazol. El procedimiento fue como sigue:

A un balón de fondo redondo de 1 litro y tres bocas equipado con un condensador de agua, agitador mecánico superior y embudo ecualizador de presión se le añadió ácido 12-hidroxiesteárico (15.0 g, 4.75×10^{-2} moles) seguido de 300 mls de tetrahidrofurano. A esto se le añadió 1,1'- carbonildiimidazol (8.9 g, 5.50×10^{-2} moles) y se dejó la reacción en agitación a 40° C por una hora, después se burbujeó gas de amonio a través por un período de 2 horas, y la reacción se mantuvo a 40° C. Después de este tiempo, la reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se le removió el tetrahidrofurano en vacío. El sólido blanco se lavó sucesivamente con 4 x 200 mls de agua y luego filtrado. El compuesto blanco se secó en un horno de vacío y se recrystalizó a partir de etanol para dar un sólido blanco.

El producto, 12-hidroxiestearamida, fue obtenido en un producto de 60%. Tenía un punto de fusión de 98-99° C y su estructura fue confirmada por espectroscopia de protones, r.m.n e infrarrojo. Se observaron picos en 1654 cm^{-1} y 3209 cm^{-1} .

El material que se usó como estructurante en las barras translúcidas de la formulación se muestran en la tabla abajo, que también incluye las propiedades de las barras como se determina por los procedimientos descritos anteriormente. La preparación de las barras se hizo por el mismo método que en el Ejemplo 5. La temperatura de gelación se anotó como aproximadamente 85° C.

71 72

66

Ingrediente	% en peso
12-hidroxiestearamida	6%
GP-1 (20)	2%
DC 245 (1)	40%
Finsolv TN (7)	10%
Abil EM 90 (13)	1%
Zirkonal 50 (15)	41%
Propiedades	
Dureza del penetrómetro (mm)	17.8
Blancura en papel gris 24 horas después de la deposición	24
Blancura en tela negra 24 horas después de la deposición	26

72
73

Ejemplo 7

Se prepararon barras usando el procedimiento dado en el Ejemplo 3. Las barras se probaron por dureza por analizador de textura y/o por el penetrómetro. Se observó que dan depósitos de baja blancura, pero no se registraron datos numéricos.

Para algunas barras en este ejemplo, los índices refractivos de la fase continua inmisible en agua y la solución de activo antitranspirante polar se coincidieron suficientemente para dar barras translúcidas. Algunos valores de transmisión se muestran.

Ejemplos	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5
	% en peso				
DC245 (1)	44	21.625	21.625	21.625	18
Silkflo 364 (5)	-	-	-	21.625	4
Permethyl 102 A (12)	-	21.625	-	-	-
SF 1555 (27)	-	-	21.625	-	22
Abil EM90 (13)	1	-	-	-	1
Quest PGPR (28)	-	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 penetración (mm)	9.3	12	11.3	13	
Dureza por analizador de textura (n/mm ²)	0.1	0.12	0.12	0.21	0.13

23
74

Ejemplos	7.6	7.7	7.8	7.9	7.10
	% en peso				
Ciclometicona DC 245 (1)	7	6.8	36.5	1.7	1.25
Alcohol Isoestearilo (6)	-	-	-	23.3	-
octildodecanol (29)	-	-	-	-	23.1
SF 1555 (27)	34.5	37.7	7	-	-
Silkflo 364(5)	-	-	-	16.8	17.65
Celobiosa Esterificada -C10	7.5	7.3	7.8	7	7
Copoliol dimeticona de cetilo (Abil EM90) (13)	1	1	1	1	1
Zirkonal 50 (15)	-	-	-	-	-
Activo Westwood (16)	40	41	42	40	40
Glicerol (18)	-	4.7	5.2	6.8	6.5
Agua	10	1.5	0.5	3.4	3.5
	Propiedades				
Indice refractivo coincidente de fases	1.45	1.45	1.46	1.45	1.45
Profundidad de penetración (mm)	9.1	6.9	8.7	8.8	9.1
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)	0.37	0.03	0.08	0.04	0.19
Transmisión a 580 nm(%)	8	3	5	6	5

Ejemplos	7.11	7.12	7.13	7.14
	% en peso			
DC245 (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	-	-
Activo Westwood (16)	-	-	50	50
Glicerol (18)	17	17	-	-
	Propiedades			
Profundidad de penetración (mm)	19	14	7.3	9.6
Dureza por analizador de textura (n/mm ²)	0.44	0.07	0.47	0.15

24
75

69

Ejemplo 8

El procedimiento usado en el Ejemplo 3 se repite para preparar un número de barras de emulsión con formulaciones presentadas en las siguientes tablas. Como en el Ejemplo 4, las fases continua y dispersa se formularon para tener índices refractivos que coincidieran cercanamente con el valor dado en las tablas. Las barras fueron probadas por dureza por el analizador de textura y/o penetrómetro. Se observó que dan depósitos de baja blancura, consistente con su buena transparencia, pero no se registraron datos numéricos.

Los índices refractivos de las cantidades de muestra de la mezcla inmiscible en agua y las soluciones de activo antitranspirante se revisaron antes de hacer las barras, Si fue necesario sus formulaciones se modificaron muy ligeramente para optimizar la coincidencia de índice refractivo.

25
16

70

Ejemplos	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6
Permethyl 102 A (12)	41.36	-	-	-	-	-
Panalene L-14E (30)	-	-	22	-	-	-
Fancol 800 (31)	-	-	-	22	22	-
Puresyn 4(34)	-	-	-	--	-	22
DC245 (1)	2.64	11.4	22	22	22	22
SF 1555 (27)	-	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
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 refractivo coincidente de fases	1.46	1.45	1.431	1.425	1.437	1.429
Profundidad de penetración (mm)	9	11	10.5	12.1	7.9	8.8
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)	0.11	0.11	0.13	0.12±	0.11	0.104
Transmisión a 580 nm(%)	68	70	40	6.4	70	37

76
77

71

Ejemplos	8.7	8.8	8.9	8.10	8.11
	% en peso				
DC245 (1)	22	22.25	22.25	21.625	-
DC 556 (3)	22	-	-	-	-
Silkflo 364 (5)	-	-	-	-	44
Permethyl 102 A (12)	-	22.25	-	-	-
Panalene-L-14E (30)					
Sf1555 (27)	-	-	22.25	-	-
Abil EM 90 (13)	1	0.5	0.5	-	1
Lameform Tgi (32)	-	-	-	0.875	-
Dehymuls PGPH (33)	-	-	-	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 refractivo coincidente de fases	1.428	1.43	1.43	1.43	1.46
Profundidad de penetración (mm)	9.0	11	11	10.5	9
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)	0.10	0.09	0.16	0.13	0.13
Transmisión a 580 nm(%)	40	22	33	36	24

77
78

72

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 102 A (12)	-	44	-	22	-	-
Penalene-L-14E (30)	-	-	44	-	-	-
SF 1555 (27)	-	-	-	-	22	-
Octildodecanol (29)	-	-	-	-	-	21.9
Abil EM 90 (13)	1	1	1	1	1	1
Celobiuosa 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 refractivo coincidente de fases	1.45	1.45	1.46	1.43	1.43	1.43
Profundidad de penetración (mm)	9	9	7	9	8	-
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)	0.13	0.15	0.20	-	0.21	0.12
Transmisión a 580 nm(%)	74	46	82	53	41	24

Ejemplo 9

El procedimiento para hacer barras usado en el Ejemplo 3 se usó para preparar barras de emulsión translúcida con la formulación de abajo en la cual el estructurante es α -celobiosa octa-undecatoato ("CB11"). Como en el Ejemplo 4, las fases continua y dispersa fueron formuladas para tener índices refractivos que coincidan cercanamente con el valor dado. Las barras fueron probadas para dureza por el analizador de textura y/o por el penetrómetro. Se observó que dan depósitos de baja blancura.

Ingredientes	porcentaje en peso
DC245 (1)	11
Silkflo 364 (5)	33
Abil EmM 90 (13)	1
Celobiosa Esterificada C11 "CB11"	5
Zirkonal 50 (15)	33
Glicerol (18)	17
Propiedades	
Índice refractivo coincidente de fases	1.44
Profundidad de penetración (mm)	16
Dureza por analizador de textura (N/mm ²)	0.05
Transmisión a 580 nm(%)	6

Ejemplo 10

El procedimiento usado en el Ejemplo 3 se usó para preparar una barra de emulsión opaca de la siguiente formulación, la cual incluye agente para asistir en el lavado.

Ingredientes	porcentaje en peso
DC245 (1)	16.4
Silkflo 364 (5)	24.6
Abil EmM 90 (13)	1
Celobiosa Esterificada C11 "CB11"	5
Zirkonal 50 (15)	40
Glicerol (18)	10
Cetearth 20 (35)	2.5
Alcoholes C ₂₀₋₄₀ (14)	0.5

REIVINDICACIONES

1. Una composición antitranspirante que es una emulsión estructurada que contiene

- i) 15 a 75% en peso de una fase continua que contiene un portador líquido inmiscible en agua y al menos un estructurante formador de gel allí incluido,
- ii) 25 a 85% en peso de una fase dispersa que es una solución de activo antitranspirante en agua, que opcionalmente incluye un solvente soluble en agua,

donde dicho al menos un estructurante tiene un peso molecular menor que 10000, suministra una red de fibras en el portador líquido y está presente en una cantidad que es de 1% a 20% en peso de la composición antitranspirante.

2. Una composición de acuerdo a la reivindicación 1 donde el estructurante está presente en una cantidad de 1 a 15% de la composición.

3. Una composición de acuerdo a la reivindicación 1 o reivindicación 2 donde la fase continua con estructurante es un gel que es capaz de derretirse para volverse móvil al calentarse.

4. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la fase continua contiene silicona líquida en una cantidad que es al menos 10% en peso de la composición total.

5. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la fase continua contiene aceite de hidrocarburo en una cantidad que es al menos 10% en peso del portador líquido.
6. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la fase continua no contiene más del 10% de su propio peso, mejor no más de 5% de cualquier constituyente que es un compuesto miscible en agua.
7. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la fase continua es de 35 a 75% del peso de la composición y la fase dispersa es de 25 a 65% del peso de la composición.
8. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la fase continua es de 15 a 60% del peso de la composición y la fase dispersa es de 40 a 85% del peso de la composición.
9. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la cantidad total de estructurante es de 0.5 a 25% en peso de la fase continua.
10. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la cantidad total de estructurante es de 1% a 12% en peso de la composición total.

77

11. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la fase dispersa contiene un diol o poliol con una solubilidad en agua de al menos 10% en peso a 22° C.
12. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la composición contiene un activo antitranspirante seleccionado entre el grupo de compuestos antitranspirantes de aluminio, circonio y las mezclas resultantes en una cantidad de 5 a 35% en peso de la composición.
13. Una composición de acuerdo a la reivindicación 12 caracterizada en que el activo antitranspirante comprende un halohidrato de aluminio y/o circonio, halohidrato de aluminio y/o circonio activado o un complejo de aluminio y/o circonio o un complejo de aluminio y/o circonio activado.
14. Una composición de acuerdo a la reivindicación 13 que es un halohidrato de complejo en el cual el aluminio y el circonio están presentes.
15. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes que contiene de 0.1% a 10% en peso de un emulsificante no iónico.

16. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes que es un gel firme de tal manera que una aguja de penetrómetro con un ángulo de cono de 9 grados, 10 minutos, cae en el gel por no más de 30 mm cuando se le permite caer bajo un peso total de 50 gramos por 5 segundos.

82

17. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes que es translúcida o transparente.

18. Una composición de acuerdo a la reivindicación 17 que tiene al menos 1%, preferiblemente al menos 3% de transmisión de luz a 580 nm a través de un espesor de 1 cm de la composición a 22° C.

19. Una composición de acuerdo a la reivindicación 17 que tiene al menos 1%, preferiblemente al menos 20% de transmisión de luz a 580 nm a través de un espesor de 1 cm de la composición a 22° C.

20. Una composición de acuerdo a cualquier reivindicación de la 1 a 19, acomodada dentro de un contenedor dispensador.

21. Un producto antitranspirante que comprenda una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 19 y un contenedor dispensador con la composición allí incluida, dicho contenedor tiene al menos una apertura para el suministro del contenido del contenedor y un medio para empujar el contenido del contenedor hacia dicha apertura o aperturas.

22. Un producto de acuerdo a la reivindicación 21 donde la composición está en la forma de una barra y el contenedor tiene un extremo abierto por el cual una porción de un extremo de la barra de composición se expone para el uso.

— p

23. Un proceso para la producción de una composición antitranspirante que comprende, concurrentemente o en cualquier orden, los pasos de

- incorporar un estructurante en un portador líquido inmiscible en agua,
- mezclar el portador líquido con una fase líquida dispersa que es una solución de un activo antitranspirante en agua, opcionalmente incluir un solvente soluble en agua
- calentar hasta una temperatura elevada en la cual el estructurante es soluble en el portador líquido inmiscible en agua,

seguido de

- introducir la mezcla a un molde que preferiblemente es el contenedor dispensador, y luego
- enfriar o permitir que la mezcla se enfríe hasta una temperatura en la cual es espesada o solidificada.

24. Un método para prevenir o reducir la transpiración de la piel humana que comprende la aplicación normal sobre la piel de una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 19.

85
86

EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

(21) No. SOLICITUD:

(51) INT. CL.:

(22) FECHA DE
PRESENTACIÓN:

10-04-00

(71) SOLICITANTE: **UNILEVER N.V.**

(30) PRIORIDAD:

(31) No. DE SOLICITUD:

9908223.2

(72) INVENTOR/ES: Isabelle Claire Helene Marie Esser, Kevin
Ronald Franklin, Lynda Grainger, Adam
Jan Kowalski y Kathryn Elizabeth Rowe.

(32) FECHA DE
PRESENTACIÓN:

12-04-99

(33) PAÍS:

GB

(74) APODERADO: **JOSE ANTONIO LLOREDA**

(54) TÍTULO:

" COMPOSICIONES ANTITRANSPIRANTES "

(57) RESUMEN:

Reivindicación número 1.-

Una composición antitranspirante que es una emulsión estructurada que contiene

- i) 15 a 75% en peso de una fase continua que contiene un portador líquido inmiscible en agua y al menos un estructurante formador de gel allí incluido,
- ii) 25 a 85% en peso de una fase dispersa que es una solución de activo antitranspirante en agua, que opcionalmente incluye un solvente soluble en agua,

donde dicho al menos un estructurante tiene un peso molecular menor que 10000, suministra una red de fibras en el portador líquido y está presente en una cantidad que es de 1% a 20% en peso de la composición antitranspirante.

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

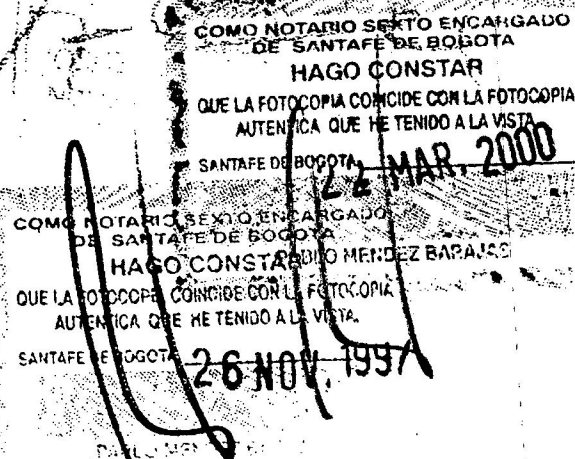
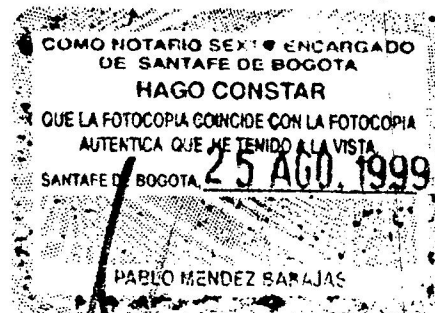
CERTIFICA

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 de García
BLANCA ACOSTA DE GARCIA
Jefe Area de Legalizaciones (e)



Folios 86 y 87
tarjetas

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 INGLÉS 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.

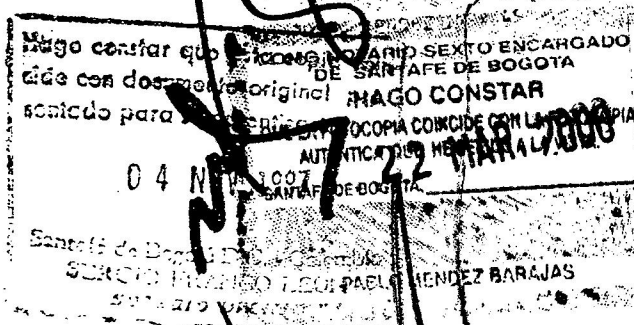
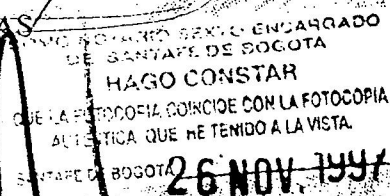
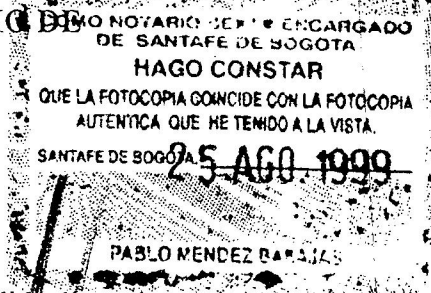
Se expide la presente certificación a solicitud del interesado.

Dada en Santa Fe de Bogotá, D.C., a

14 OCT. 1997

ALVARO NAMEN VARGAS

ICM/mmc



Abril 5, 2000
Traducción Oficial No.0240
REF:UNILEVER N.V.
Patente No.9908223.2

Caso: Uniq/P22481/co
UNILEVER N. V.

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

Edwards

91
90

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. MAHONAS

FECHA: Febrero 29, 2000

Hay sello de "The Patent Office" plastificado de color rojo

Eduardo Caladot

92
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/LP5770383
2. Número de solicitud de patente: No.9908223.2
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 pais/estado de su incorporación. REINO UNIDO.

4. Título de la invención: Composiciones antiperspirantes

Edwards Palacios

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 866

Reivindicación (es) 5

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

REIVINDICACIONES

1. Una composición desodorante la cual es una emulsión estructurada la cual consiste de :
 - i) Una fase continua la cual consta de un líquido portador de agua inmiscible y un estructurante presente en una fase continua,
 - ii) Una fase dispersa la cual es una solución de desodorante activo en agua, solvente soluble en agua o una mezcla de estos.
2. Una composición de acuerdo a la reivindicación 1 en la cual la fase continua con el estructurante en ella es una gelatina la cual tiene la habilidad de derretirse y se torna movable bajo calor.
3. Una composición de acuerdo a la reivindicación 1 o reivindicación 2 en la cual el estructurante forma una red de filamentos interconectados que se extienden a través de la fase continua de agua inmiscible.

Edoardo Calcedo

95
94

4. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual la fase continua contiene una silicona líquida en una cantidad la cual es por lo menos de un 10 % del peso de toda la composición.
5. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la cual la fase continua contienen aceites de hidrocarburos en una cantidad la cual es de por lo menos un 10% del peso del portador líquido.
6. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual la fase continua no contiene más de un 10% de su propio peso, mejor no más de 5% de cualquier constituyente que sea un componente de agua inmiscible.
7. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual la fase continua es de 15 hasta 95% del peso de la composición y la fase dispersa es desde 65 hasta 85% del peso de la composición.
8. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual la fase continua es desde 20 hasta 30% del peso

Edwards Calado N. 6

92
95

de la composición y la fase dispersa es desde 65 hasta 85% del peso de la composición.

9. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual la cantidad total de estructurantes es de 0.5 hasta 24% del peso de una fase continua.

10. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual la cantidad total del estructurante es desde 0.5 hasta 12% del peso del total de la composición.

11. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual la fase dispersa contiene diol y poliol con una solubilidad en agua de por lo menos 10% por peso a 22 grados Centígrados.

12. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la cual la composición contiene un desodorante activo seleccionado de un grupo de compuestos

Edwards

desodorante de aluminio, circonio y mezclas del mismo en una cantidad desde 5 hasta 35% del peso de la composición.

13. Una composición de acuerdo a la reivindicación 11 la cual se caracteriza en que el desodorante activo consta de aluminio y/o halohidrato de circonio, un aluminio activado y/o halohidrato de circonio o un aluminio y/o complejo de circonio y/o aluminio activado y/o complejo de circonio.

14. Una composición de acuerdo a la reivindicación 13 la cual es un complejo de halohidrato en el cual el aluminio y el circonio se encuentran ambos presentes.

15. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores la cual contiene desde 0.1% hasta 10% del peso de un emulsificador no iónico.

16. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores la cual es una gelatina sólida tal que una aguja penetradora por metros con un cono de ángulo de unos 9 grados 10 minutos, cae en la gelatina por no más de 30 mm y cuando

Eduardo Caballero

98
97

se permite que caiga bajo un peso total de 50 gramos durante 5 segundos.

17. Una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores la cual es traslúcida o transparente.

18. Una composición de acuerdo a la reivindicación 17 la cual tiene un 1% preferiblemente por lo menos un 3% de transmisión de luz a 580nm a través de 1cm de espesor en una composición de 22 grados centígrados.

19. Una composición de acuerdo a las reivindicaciones 17 la cual tiene por lo menos 20% de transmisión de luz a 580 nm a través de 1 cm de espesor de la composición a 22 grados centígrados.

20. Un producto desodorante el cual consiste en dispensar el contenedor que tiene por lo menos un apertura para suministrar el contenido del recipiente, medio para empujar el contenido del recipiente a dicha apertura y una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores ~~ubicadas~~ dentro del contenedor.

Edwards Calado

21. Un producto de acuerdo a la reivindicación 20 en la cual la composición es en la forma de varilla y el recipiente tiene una apertura en la parte final en la cual la parte final de la varilla de la composición se encuentra expuesta para el uso.

22. Un proceso para la producción de una composición desodorante la cual consiste en orden concurrente o cualquier otro orden en los siguientes pasos:

incorporar el estructurante en un portador líquido de agua
inmiscible

mezclar el portador líquido con una fase de líquido disperso el cual es una solución de un desodorante activo en agua , un solvente soluble en agua o una mezcla del mismo, calentar a una temperatura elevada al cual el estructurante es soluble en un portador líquido de agua inmiscible, seguido por
introducir la mezcla dentro del molde el cual debería
preferiblemente ser un recipiente para almacenar y luego
enfriar la mezcla a una temperatura en la cual se espesa y solidifica.

Edwards Calado

760
99

23. Un método para evitar el sudor en piel humana, el cual consiste en aplicar la composición tópicamente a la piel de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones entre la 1 hasta la 19.

Edwards Calado A.



701
100

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 29 February 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/LP5770383

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

9908223.2

12 APR 1999

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)

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

GB 1628002

4. Title of the invention

ANTIPERSPIRANT 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 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 8864

Claim(s) 5

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 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.

ANTIPERSPIRANT COMPOSITIONSFIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to antiperspirant
5 compositions with sufficient rigidity to sustain their own
shape. The usual form of such compositions is a stick.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 Topically applied antiperspirant compositions are in
widespread use throughout much of the world, in order to
enable their users to avoid or minimise wet patches on their
skin, especially in axillary regions. Antiperspirant
formulations have been applied using a range of different
15 applicators depending on the individual preferences of
consumers, including aerosols, roll-ons, pump sprays, sticks
and so-called mushroom applicators which are used to apply
cream formulations. In some parts of the world, sticks are
especially popular. The term stick traditionally indicates
20 a bar of material with a solid appearance which was usually
housed 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.
25 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. More recently, the term "stick" has been loosely applied to soft solids, which
5 have a solid form during storage, but which flow under mild pressure or shear, so that in use they can be extruded through an aperture or apertures onto a dispensing surface.

Antiperspirant sticks have been made with a variety of
10 different types of composition. Suspension sticks contain a particulate antiperspirant active suspended in a structured carrier material which may well be anhydrous. Solution sticks have the antiperspirant active dissolved in a structured carrier which is polar and may be aqueous or may
15 be based on a non-aqueous polar solvent such as ethanol. A third form of stick is an emulsion of two phases where the continuous phase is structured so that the composition is able to sustain its own shape, the antiperspirant active being dissolved in the more polar of the two phases present.
20 In some emulsion sticks the antiperspirant active is dissolved in an aqueous disperse phase so that the composition can be classified as a water-in-oil emulsion. The classification into suspension, emulsion and solution types can be applied to both firm and soft solid
25 compositions.

There is substantial literature on the structuring or

104
103

thickening of antiperspirant compositions which is frequently accomplished using some form of thickening agent as part of the composition.

5 It has been common practice for sticks to be structured by incorporating fatty alcohol and/wax into the composition. Sticks which are structured with fatty alcohol or wax tend to leave visible white deposits on application to human skin. These deposits can also transfer onto clothing when
10 it comes into contact with the skin and the wearer can, for example, find white marks on the armhole of a sleeveless garment.

 There have been some disclosures of antiperspirant
15 stick compositions where structuring to a shape-sustaining stick has been accomplished without using a fatty alcohol or wax. Amongst these disclosures there has sometimes been recognition that white deposits are avoided.

20 In some cases structuring has been achieved 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 within a temperature
25 range referred to as the gel point; upon reheating, melting of the gel takes place as an endothermic event within a temperature range. Such gels can be disrupted by shearing

and do not recover their structure for a long time, if at all unless remelted, although a small partial recovery may be observed.

5 Some of the prior disclosures are concerned with antiperspirant sticks which contain the antiperspirant active in solid form as a suspension. Thus US-A-5480637 discloses the preparation of an antiperspirant stick in which a suspension of solid, encapsulated aluminium
10 chlorohydrate dispersed in silicone oil is gelled with 12-hydroxy stearic acid used jointly with a small amount of an alkyl methyl siloxane polymer. US-A-5492691, US-A-5455026 and EP-A-616842 are somewhat similar but do not require the siloxane polymer.

15

US-A-5429816 discloses an antiperspirant stick in which a solid antiperspirant active is dispersed in a carrier mixture of silicone and other oil which is gelled with 12-hydroxy stearic acid used jointly with n-acyl-amino acid
20 amide. The deposit on skin is said to be a low visible residue, rather than an opaque white deposit. A number of other documents provide similar disclosures of suspension sticks structured with these materials.

25 US-A-4948578 discloses transparent antiperspirant sticks formed as emulsions where the aqueous phase contains a large proportion of nonionic surfactant as well as water

205
104

and dissolved antiperspirant active.

Compositions with high viscosity but without gelling or structuring agent are also disclosed in US 4673570 and
5 US 5587153. These compositions are believed to take the form of creams or soft gels which are extruded from a suitable package by the user.

Some prior documents disclose compositions in which two
10 phases are present as an emulsion or teach processes in which two phases are prepared separately and then mixed together. Thus, US 4722835 discloses the incorporation of dibenzyl monosorbitol acetal into sticks prepared by mixing two phases where one phase contains the very polar solvent,
15 propylene carbonate as well as the DBMSA gelling agent while the other phase contains a large proportion of anhydrous ethanol in which the antiperspirant active is dissolved.

US 4822602 exemplifies a composition structured with
20 sodium stearate which restricts the choice of antiperspirant active to an unusual active which does not precipitate as an insoluble salt on contact with stearate, but is of poor efficacy. The sodium stearate causes phase transfer of a water-miscible constituent. A stick prepared in accordance
25 with this example was found to have a tacky, draggy feel on handling.

US 4719102, US 4725430, US 5200174 and US 5346694 all disclose sticks formed by mixing two phases both of which contain a substantial amount of a polar solvent. One contains DBMSA or a similar compound as a structurant while
5 the other phase contains the antiperspirant active dissolved in an alcohol solution with little water present. The alcoholic phase generally contains ethanol or a mixture of ethanol and propylene glycol.

10 Formulating a stick to contain substantial amounts of polar organic solvent has associated disadvantages. If the polar solvent is volatile, like ethanol, the stick gives a cooling sensation when applied. Some cooling may be desired but too much may prove unacceptable to consumers. Polar but
15 less volatile solvents such as water-immiscible diols tend to make a stick feel tacky when touched and hence give a sensation of stickiness and drag when applied to skin.

Although some of the above mentioned documents disclose
20 emulsion sticks, the marketplace has avoided them. Antiperspirant stick products currently on the market are either suspension sticks in which the antiperspirant active is dispersed in particulate form or are solution sticks in which the antiperspirant active is dissolved in a structured
25 single phase which may be transparent but tends to feel tacky or draggy when applied to the skin.

706
105

Fatty acyl amino acid amides, 12-hydroxy stearic acid and dibenzylidene sorbitol are all examples of compounds which are able to gel and hence structure at least some hydrophobic, water-immiscible organic liquids, although
5 dibenzylidene sorbitol will not structure an organic liquid if an acidic aqueous phase is present, because it will be hydrolysed rapidly. We now believe that they function by forming a network of branched or interconnected fibres which extend throughout the liquid and thereby give it rigidity.
10 When the gel melts these fibres dissolve in the liquid.

SUMMARY OF THE INVENTION

We have now discovered that it is possible to formulate antiperspirant compositions which are structured emulsions
15 where the continuous phase is hydrophobic and the disperse phase is more polar and is a solution of the antiperspirant active in a polar (possibly aqueous) solvent.

With suitable choice of materials and proportions it is
20 possible to achieve other advantages, notably

- satisfactory hardness of the composition,
- satisfactory sensory perception when applied to the skin by the user
- avoidance of highly visible opaque deposits on skin or
25 clothing.

According to a first aspect of this invention there is

provided an antiperspirant composition which is a structured emulsion comprising

i) a continuous phase containing water-immiscible liquid carrier and a structurant present therein,

5

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

10

The structurant serves to gel the continuous phase giving it an increased viscosity or even rigidity. When used in a sufficient amount, which is likely to be less than 15% or 20% of the total composition, it is able to structure the composition with sufficient rigidity to sustain its own shape, at least for a limited time.

15

Without being bound to any specific theory or explanation, it is believed that the structurant forms a network of branched or interconnected strands extending throughout the water-immiscible continuous phase. Upon heating the gel to the gel melting temperature, the strands of structurant dissolve in the liquid phase.

20

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

25

greater detail below.

In order to promote good sensory properties at the time of use it is preferred to include silicone oil in the water-immiscible carrier liquid. The amount of silicone oil may be at least 10% by weight of the composition and/or at least 40% by weight of the water-immiscible carrier liquid.

Ethanol gives a cooling effect on application to skin, because it is very volatile. It is preferred that the content of ethanol or any monohydric alcohol with a vapour pressure above 1.3kPa (10mm Hg, is not over 15% better not over 8% by weight of the composition.

Fatty alcohols which are solid at room temperature, such as stearyl alcohol, lead to deposits with an opaque white appearance and are preferably kept to low concentration or excluded.

In a significant development of this invention, the sticks can be formulated to give a transparent or translucent appearance, which has two advantages. It assists with the avoidance of visible deposits on skin and also enables the user to recognise, from the stick itself, that this will be the case.

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. The first criterion is that 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.

The second criterion is that the matched refractive indices of these two phases should be 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.

A second aspect of the invention therefore provides 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 of the container to the said aperture or apertures, and a composition of the first aspect 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 of composition is exposed for use.

The compositions of this invention can be produced by processes in which an emulsion is produced at an elevated temperature and allowed to cool to permit gel-formation in the continuous phase.

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

- incorporating at structurant into a water-immiscible liquid carrier
- mixing the liquid carrier with a disperse liquid phase which is a solution of an antiperspirant active in water, a water-soluble solvent or a mixture thereof,
- 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

- 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.

According to a fourth 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 according to the first aspect of this invention comprising an antiperspirant active, a water-immiscible liquid carrier and a structurant therefor.

DETAILED DESCRIPTION AND PREFERRED EMBODIMENTS

As indicated above, the composition contains an aqueous solution of antiperspirant active emulsified in a carrier oil containing a structuring agent.

Materials which may be used to form these different parts of the composition will be discussed in turn, together with possibilities and preferences.

109
108Structurant

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, useful in this invention, that

- 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 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 ambient laboratory 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 in the liquid and allowing it to cool back to ambient laboratory temperature.

It appears that such structurants operate by interactions which are permanent unless disrupted by shear or heating. It is believed that such structurants operate by forming a network of branched or 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. When observed, the interconnecting fibres in a gel are generally thin (diameter less than 0.5μ , often less than 0.2μ) and have numerous branches or interconnections.

If these fibres are crystalline, they may or may not be the same polymorph as macroscopic crystals obtained by conventional crystallization from a solvent.

One material which is well known to form such gels is 12-hydroxy stearic acid which is discussed in Terech et al

270
109

"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 also from Caschem.

5

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

10 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.

15

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

20 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

25 carboxylic acids set forth in WO 98/27954 notably alkyl N,N'dialkyl succinamides.

It is desirable that the structurant material(s) should not include carboxylic acid groups which can react with common antiperspirant acid salts in solution and form a precipitate of an insoluble aluminium or zirconium salt.

5

It is also desirable that the structurant material(s) should not include any functional groups which are vulnerable to hydrolysis under acidic aqueous conditions.

10

For these reasons the N-acylamino acid amides, the amides of 12-hydroxy stearic acid and the above-mentioned succinamides are of interest.

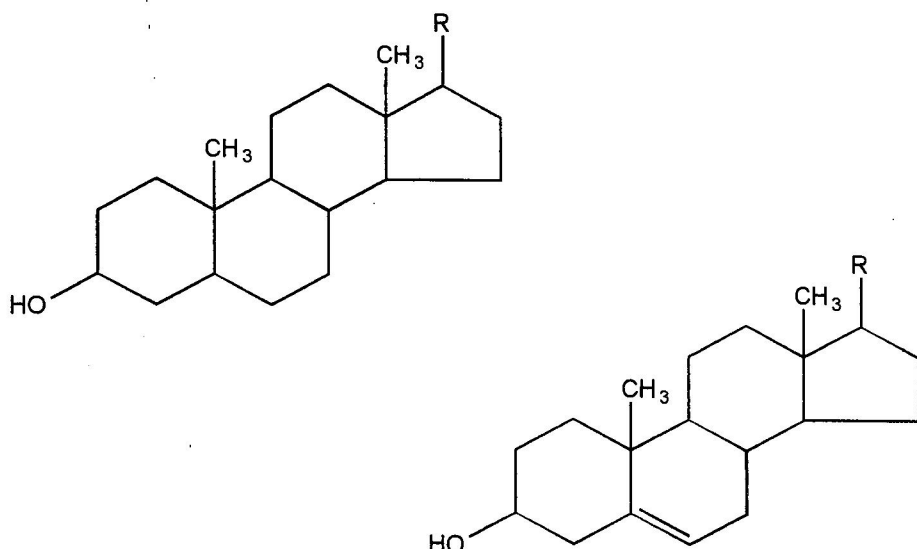
15

A novel structurant which is the subject of a co-pending application is a combination of a sterol and a sterol ester.

In its preferred form the sterol satisfies either of the two formulae:

277
110

17

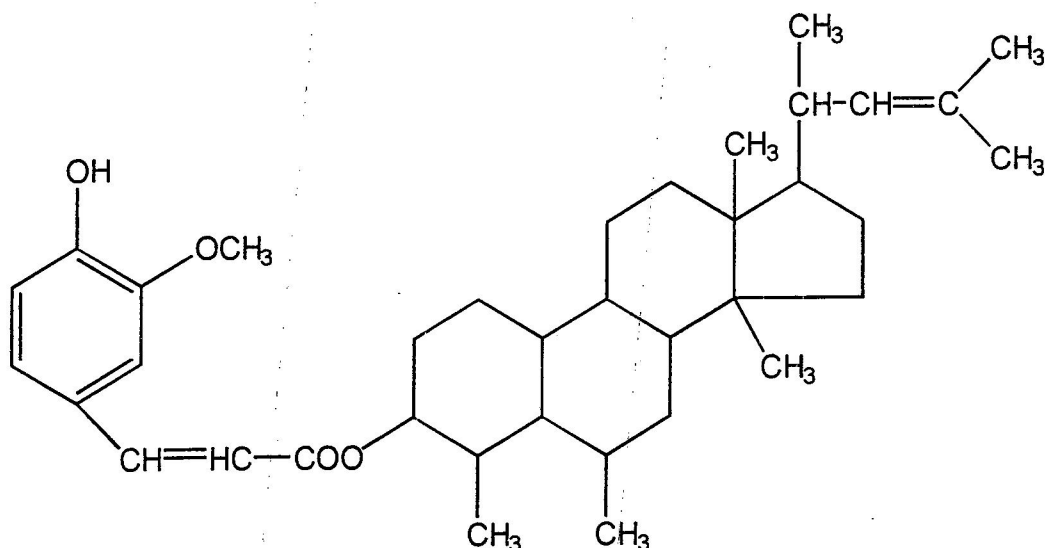


in which R represents an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic group, and preferably a linear or branched

5 aliphatic saturated or unsaturated hydrocarbon group. R desirably contains from 1 to 20 carbons and preferably from 4 to 14 carbons.

It is particularly suitable to employ β sitosterol or
10 campesterol or cholesterol, or a hydrogenated derivative thereof, such as dihydrocholesterol, or a mixture of two or more of them. An especially preferred sterol is β -sitosterol.

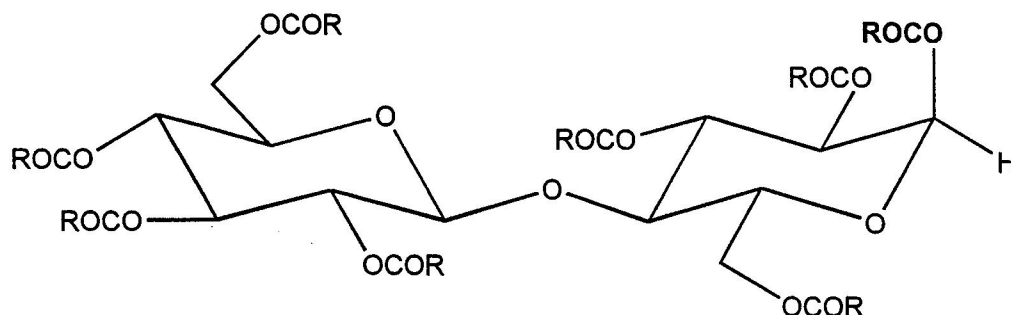
The preferred sterol ester is oryzanol, sometimes
15 referred to as γ -oryzanol which contains material satisfying the following formula:-



The sterol and sterol ester are used in a mole ratio that is normally selected in the range of from 10:1 to 1:10, especially from 6:1 to 1:4 and preferably in the range of from 3:1 to 1:2. Employment of the two system constituents within such a mole ratio range, and especially within the preferred range facilitates the co-stacking of the constituents and consequently facilitates the formation of a network that is readily able to structure the formulation.

Another novel structurant which is the subject of a co-pending application and which may be used in this 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.

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



where R is an alkyl or alkenyl chain of 5 to 12 carbon atoms
 5 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.

10 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
 15 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
 20 natural sources, in which case the number of carbon atoms 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-
10 alkanoates by esterification of β -cellobiose using an alkanoic acid together with trifluoroacetic anhydride.

 The amount of structurant in an emulsion composition of this invention is likely to be from 0.5% to 25% or 30% by
15 weight of the continuous phase, more likely from 1% to 16% or 20% of this phase. As a percentage of the whole composition the amount is likely to be from 0.5 or 1% up to 15% or 20%, probably from 1 to 12%.

20 If a structurant is a combination of two materials, or if two structurants are used together, then the above percentages are likely to apply to the total amount of structurant.

223
112

Carrier liquid

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 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 (30 mm Hg) 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.

5 Volatile polyorganosiloxanes can be linear or cyclic or mixtures thereof. Preferred cyclic siloxanes include polydimethylsiloxanes 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
15 siloxanes substituted by one or more pendant $-O-Si(CH_3)_3$ 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
20 from General Electric.

The hydrophobic carrier employed in compositions herein can alternatively or additionally comprise non-volatile silicone oils, which include polyalkyl siloxanes,
25 polyalkylaryl siloxanes and polyethersiloxane copolymers. These can suitably be selected from dimethicone and dimethicone copolyols. Commercially available non-volatile

774
113

silicone oils include Dow Corning 556 and Dow Corning 200 series.

The water-immiscible liquid carrier may contain from 0 to 5 100% 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 10 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.

15 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 20 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 25 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 C₁₀ 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, 5 diisopropyl sebacate and diisopropyl adipate.

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 10 benzoates or mixtures thereof.

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 15 myristyl ether or lower alkyl ethers of 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 20 concentration such as less than 5% by weight of the whole composition since these lead to visible white deposits when a composition is used.

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

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.

20

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.

Disperse Phase Solvent

The disperse phase is a solution of an antiperspirant active ingredient in a solvent which is more polar than the carrier liquid of the disperse phase. This disperse phase normally comprises water as solvent and can comprise one or more water-soluble or water-miscible liquids in addition to or as replacement for water.

One class of water soluble or water-miscible liquids comprises short chain monohydric alcohols, e.g. C_1 to C_4 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, dipropylene glycol, 2-ethoxyethanol, diethylene glycol monomethylether, triethyleneglycol monomethylether and sorbitol. Especially preferred are propylene glycol and glycerol.

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

276
115

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
5 can make a contribution to hardness. 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.

10 A composition of this invention 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
15 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
20 value in a range from 2 to 10 preferably from 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
25 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 other alditols. Examples of emulsifiers include cetareth-10 to -25, ceteth-10-25, steareth-10-25 (i.e. C_{16} to C_{18} alcohols ethoxylated with 10 to 25 ethylene oxide residues) and PEG-15-25 stearate or distearate. Other suitable examples include C_{10} - C_{20} fatty acid mono, di or tri-glycerides. Further examples include C_{18} - C_{22} fatty alcohol ethers of polyethylene oxides (8 to 12 EO).

25

Examples of emulsifiers, which typically have a low HLB value, often a value from 2 to 6 are fatty acid mono or

293
116

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, arachidyl and behenyl.

5 Examples include monoglycerides of palmitic or stearic acid, sorbitol mono or diesters of myristic, palmitic or stearic acid, and trimethylolpropane monoesters of stearic acid.

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

15

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

Antiperspirant Actives

Antiperspirant actives, are preferably incorporated in
25 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 $\text{Al}_2(\text{OH})_x\text{Q}_y \cdot w\text{H}_2\text{O}$ in which Q represents chlorine, bromine or iodine, x is variable from 2 to 5 and $x + y = 6$ while $w\text{H}_2\text{O}$ represents a variable amount of hydration. Especially effective aluminium halohydrate 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

228
117

halide, sulphamate, sulphate and mixtures thereof. Possible hydration to a variable extent is represented by wH_2O .

Preferable is that B represents chloride and the variable z lies in the range from 1.5 to 1.87. In practice, such

5 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
10 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
15 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
20 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 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

25 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.

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

The proportion of solid antiperspirant salt in the 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 the active salt is in solution, its weight excludes any water present.

The antiperspirant active will often provide from 3 to 20 60% by weight of the aqueous disperse phase, particularly from 10% or 20% up to 55% or 60% of that phase.

Optional ingredients

25 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

229
118

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 Igasan 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.

10 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
15 hydrophilic moiety which can comprise a polyoxyalkylene group (POE or POP) and/or a polyol.

Another optional constituent of the formulation is a polymeric secondary structurant. Examples of such
20 structurants which can be employed include polymeric waxes and 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 substituted) siloxanes.
25 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. A number of

polyamides have also been disclosed as structurants for hydrophobic liquids. Polyacrylamides, polyacrylates or polyalkylene oxides may be used to structure or thicken the disperse phase if it is aqueous.

5

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
10 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 a menthol and menthol derivatives, often in an amount
15 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.

20

Translucent/Transparent Compositions

A composition of this invention can be formulated such that the emulsion is translucent or transparent. In order
25 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.

The refractive index of a fibrous network of a
5 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
10 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
15 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
20 above the refractive index of the structurant.

Some examples of oils which may be used to make
mixtures which vary in refractive index are:

25 volatile silicone (refractive index of about 1.40)
C₁₂₋₁₅ alkyl benzoate (refractive index of about 1.48)
which available as Finsolv TN and/or

octylmethoxycinnamate (refractive index of about 1.54)
which is available as Parsol MCX.

- polyphenylsiloxane (DC70) (refractive index of about 1.53)

5

Using this method we have determined the refractive indices of some structurants, namely:-

N-lauroyl L-glutamic acid di-n-butylamide approx 1.48

12-hydroxy stearic acid approx 1.52

10 α -cellobiose octa-esters with C_8 to C_{12}

fatty acids approx 1.48

For the continuous phase, silicon-free water-immiscible liquid oils generally have refractive indices in a range
15 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
20 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.

25 The refractive index of the continuous phase will be very close to the refractive index of the carrier liquid (usually a carrier liquid mixture) which is its principal

229
120

component.

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.

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.

20

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 is preferably sufficiently rigid that it is not apparently deformable by hand pressure, even though a surface layer will transfer as a film to skin, 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

722
121

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
5 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
10 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.

15 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.

20

Measurement of Properties

i) Penetrometer

The hardness and rigidity of a composition which is a firm solid can be determined by penetrometry. If the
25 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 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.

20

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

223
122

surface. The hardness reading quoted is the average value of the 6 measurements.

ii) Texture analyser

5 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
10 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
15 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
20 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
25 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 acquisition rate was 25 Hz.

5 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
10 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
15 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
20 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

284
123

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
5 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.

10 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.

15 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
20 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
25 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 substrate eight times. The

25

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
15 fluorescent tubes to remove shadowing. The apparatus was initially calibrated using a reference grey card, after the fluorescent tubes had been turned on for long enough to give a steady light output. A cloth or Carborundum paper with a
20 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 image analyser. This notionally divided the image into a large array of pixels and measured the grey
25 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 numbers indicating a whiter deposit. It was assumed that low numbers show a clear deposit allowing the substrate colour to be seen.

125
124

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.

226
125

Preparation

Compositions of this invention can be produced by processes which involve forming a heated mixture of the composition at a temperature such that the structurant is in solution in the continuous phase, pouring that mixture into a mould, which may take the form of a dispensing container, and then cooling the mixture whereupon the structurant solidifies within water-immiscible liquid phase, and thereby gels that phase and hence the whole composition.

A convenient process sequence comprises first forming a solution of the structurant in the water-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.

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

5 apparatus could be used to allow a higher temperature to be reached. After the two phases are mixed, the resulting mixture is 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.

10 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.

15

727
126EXAMPLES

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 22 C.

- 1 & 2) Volatile cyclic silicones (cyclomethicones)
DC 245 and DC 345 (Dow Corning)
- 10 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)
- 15 7) C12-15 alkyl benzoate (Finsolv TN from Fintex)
- 8) Mineral Oil (Sirius M70 from Dalton)
- 9) Polypropyleneglycol 14 butylether (Fluid AP from
Amercol)
- 10) Isopropyl myristate (abbreviated to IPM from
20 Unichema)
- 11) Isohexadecane (Permethyl 101A from Presperse Inc)
- 12) Isoleicosane (Permethyl 102A from Presperse Inc).
- 13) Cetyl dimethicone copolyol (Abil EM90 emulsifier
25 from Th. Goldschmidt)
- 14) Al/Zr Tetrachlorohydrex glycine complex (AZAG 7167
from Summit)
- 15) 50% aqueous solution of Al/Zr pentachlorohydrate
(Zirkonal 50 from Giulini)
- 30 16) Al/Zr Tetrachlorohydrex glycine complex 30% in
propylene glycol (WA2Z 8106 from Westwood)
- 17) Al/Zr tetrachlorohydrex glycine complex (AZG 375
from Summit)

- 18) Glycerol (from Aldrich)
- 19) Propylene glycol (from Fisons)
- 20) N-lauryl-L-glutamic acid di-n-butylamide (GP1 from Ajinomoto)
- 5 21) β -sitosterol (available as ultrasitosterol from Kaukas)
- 22) β -sitosterol (from Acros Organics)
- 23) -oryzanol (from Jan Dekker (UK) Ltd)
- 24) Dihydrocholesterol (from Acros Organics)

10

228
127Example 1

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 including the cetyl dimethicone copolyol which functioned as an emulsifier (silicone surfactant) and with the GP1 structurant. The mixture was heated with gentle stirring to a temperature of 120 C to dissolve the structurant. It was then allowed to cool to 100°C.

The disperse phase (also referred to as internal phase) was an aluminium zirconium active dissolved in a polyol and water. This disperse phase was pre-heated to 92 C and added slowly to the organic liquids over a period of one minute while 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 laboratory temperature. The sticks were tested by penetrometer, in one case by texture analyser, and for whiteness of deposits by the test procedures given earlier.

It was observed that the sticks were translucent.

Examples	1.1	1.2	1.3	1.4
	Parts by weight			
	Cyclomethicone DC 245 (1)	18	22.25	21.7
5	Cyclomethicone DC 345 (2)	-	-	23.7
	Mineral Oil (8)	-	-	-
	Polydecene (5)	22.75	27.5	27.4
	Finsolv TN (7)	13.3	13.3	13.3
10	Isostearyl alcohol (6)	12	12	12
	GP1 (20)	4	4	4
	Cetyl Dimethicone Copolyol (11)	1	1	1
	Zirconal 50 (13)	40	40	40
15	Glycerol (18)	-	-	-
	Properties			
	penetration depth (mm)	18.7	21.6	17.0
	Hardness by texture analyser (N/mm²)	-	-	-
20	Whiteness on grey paper 24 hours after deposition	26	-	-
25	Whiteness on black wool 24 hours after deposition			

Example 2

Sticks were prepared with formulations tabulated below.

30 As the first step, the hydrophobic phase was prepared by combining the cosmetic oils and solvents, the emulsifier

229
128

introduced and dissolved in a Silverson mixer. The oryzanol (the sterol ester) was introduced and dissolved by heating and stirring 500 rpm. Once the oryzanol had dissolved completely, the sterol was added and the mixture again heated and stirred until a clear solution had been obtained. The solution was then allowed to cool under gentle stirring until it reached a temperature of about 5-10 degrees above its gelling point determined in a preliminary trial.

10 In a second step, the aqueous phase was prepared by combining the antiperspirant solution with the other aqueous phase components. This was heated to the same temperature as the continuous phase solution.

15 In the third step, the aqueous phase was introduced slowly into the hydrophobic phase whilst mixing with the Silverson mixer and maintained at a constant temperature and at constant shear conditions. The mixture was sheared for up to 10 minutes, until the aqueous phase had been evenly dispersed.

20 The resulting emulsion was left to stand and to de-aerate. It was then poured into stick barrels and allowed to cool to laboratory ambient temperature and solidify. A number of the resultant sticks were evaluated for penetration, deposition and whiteness by the methods described above after the stick had
25 been maintained for at least 24 hours at ambient laboratory temperature.

Example	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
	Weight % in formulation								
	Continuous phase								
5	Cyclomethicone DC 345 (2)	23.5	32.4	40.0	35.0	30.0	40.0	40.0	35.0
	PPG-14 Butylether (9)	-	5.0	-	-	-	-	-	-
	C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoate (7)	12.5	12.7	10.0	-	20.0	-	-	-
10	Isostearyl Alcohol (6)	-	-	-	-	-	10.0	10.0	-
	Polydecene (5)	11.3	-	-	-	-	-	-	-
	Isopropyl Myristate (10)	-	-	-	15	-	-	10.0	15.0
15	Beta Sitosterol (21)	2.4	2.5	-	-	-	2.5	-	2.5
	Beta Sitosterol (22)	-	-	2.5	2.5	2.5	-	-	-
	Dihydrocholesterol (24)	-	-	-	-	-	2.5	-	-
	Oryzanol (23)	2.4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
20	Cetyl Dimethicone Copolyol (13)	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Aqueous Phase								
	Zirkonal 50 (15)	37.6	39.9	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	Glycerol (18)	9.4	4.0	4.0	4.0	-	-	-	4.0
25	Water	-	-	-	-	4.0	4.0	4.0	-
	Penetrometer hardness (mm)	16.9	17.8	17.1			22.4	26.7	18.8
	Whiteness on grey paper 24 hours after deposition	22	28	26			22		
30	Whiteness on black wool 24 hours after deposition	15	11	14			29		

130
129

Example	2.10	2.11	2.12	2.13	2.14	2.15	2.16	2.17	CWS
	Weight % in formulation								
Continuous phase									
5 Cyclomethicone DC 345 (2)	35.0	35.0	35.0	35.0	25.0	35.0	34.0	33.0	
C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoate (7)	7.5	-	15.0	7.5	25.0	-	7.5	7.5	
Isostearyl Alcohol (6)	-	-	-	-	-	-	7.5	7.5	
10 Polydecene (5)	-	-	-	-	-	-	-	-	
Isopropyl Myristate (10)	7.5	15.0	-	7.5	-	15.0	-	-	
Beta Sitosterol (22)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	3.5	
Oryzanol (23)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	3.5	
15 Cetyl Dimethicone Copolyol (13)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
Aqueous Phase									
Zirkonal 50 (15)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	
Glycerol (18)	4.0	-	-	-	-	-	-	-	
20 Water	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
Penetrometer hardness (mm)	17.0	20.7	27.4	18.2	18.5	17.6	15.6	12.5	9.4
Whiteness on grey paper 24 hours after deposition		29	30	31			26	25	118
25 Whiteness on black wool 24 hours after deposition		12	12	8			12	12	186

30 All of the compositions in this Example gave slightly translucent or opaque medium hard to hard white sticks. Qualitative assessment showed that all gave lower white deposits on skin than a conventional white solid stick (cws) structured with 15% stearyl alcohol and 3% castor wax,

included as the last column of the table above.

Example 3

Cellobiose was esterified with nonanoic acid to yield the
5 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).

The following materials were used:

- 10 β -D-cellobiose, 20 grams, 0.058 moles
- Nonanoic acid, 591.6 grams, 3.74 moles
- Trifluoroacetic anhydride, 297.6 grams, 1.42 moles.

These materials were obtained from Acros Organics -
15 Fisher Scientific.

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.
20 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 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
25 slowly added via a solid powder funnel to the dark activated
solution, and a dirty brown suspension was formed which re-
dissolved forming a clear black solution within 10-20 minutes.

131
130

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 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.

10

The product cellobiose octa-nonanoate also designated esterified cellobiose - C₉ 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.

15

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).

20

This procedural route was also used to prepare the corresponding ester of cellobiose and decanoic acid.

25

Opaque emulsion sticks were prepared with these cellobiose esters as structurant in formulations as set out in tables below.

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 above the temperature at which the structurant had been found to dissolve. The esterified cellobiose was then added and allowed to dissolve.

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 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 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 structured with stearyl alcohol and castor wax.

132
131

Examples		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
		% by weight					
5	Cyclomethicone DC 245 (1)	18	22.25	21.7	45.5	-	-
	Cyclomethicone DC 345 (2)	-	-	-	-	23.8	24.4
	Mineral Oil (8)	-	-	-	-	22.9	23.4
	Polydecene (5)	22.75	27.5	27.4	-	-	-
10	PPG-14 Butyl Ether (9)	4.5	5.5	5.4	-	-	-
	Cellobiose octa- nonanoate	3.75	3.75	4.5	-	-	-
	Cellobiose octa- decanoate	-	-	-	2.5	4.8	2.4
15	Cetyl Dimethicone Copolyol (13)	1	1	1	2	1	1
	Zirconal 50 (15)	40	40	40	40	38	38
	Glycerol (18)	-	-	-	-	9.5	10.8
20	Water	10			10	-	-
		Properties					
	penetration depth (mm)	16.8	17.5	15.7	40	12.5	-
	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	31	-	-
	Whiteness on black wool 24 hours after deposition	28	29	27	11	-	-
30							

Examples		3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12
		% by weight					
5	Cyclomethicone DC 245 (1)	-	23.5	20.95	19.8	20.95	22.3
	Cyclomethicone DC 345 (2)	24.4	-	-	-	-	-
	Mineral Oil (8)	23.4	22.2				21.0
10	Polydecene (5)				25.9		
	PPG-14 Butyl Ether (9)				-		
	DC 556 (3)			24.75			
15	Isostearyl alcohol (6)	-	-	-	-	24.8	-
	Cellobiose octa-nonanoate	-	-	-	-	-	-
	Cellobiose octa-decanoate	2.4	2.5	2.5	2.5	2.5	5
20	Cetyl Dimethicone Copolyol (13)	1	1.8	1.8	1.8	1.75	1.7
	Zirkonal 50 (15)	40	40	40	40	40	40
	Glycerol (18)	10	10	10	10	10	10
25	Water	-	-	-	-	-	-
	Properties						
	penetration depth (mm)		22.7	25.6	25.0	29.0	17.8
30	Hardness by texture analyser (N/mm ²)				-		
	Whiteness on grey paper 24 hours after deposition		27	25	22	23	28
	Whiteness on black wool 24 hours after deposition		17	13	15	11	16

283
132

Example 4

5 The procedure of Example 3 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 their properties are also given in these tables.

Examples		4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
		% by weight					
5	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
10	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
15	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
20	Water	-	-	2.5	-	2.5	-
	Propylene glycol (19)	-	-	-	-	-	-
	AZG 375 (17)	-	-	-	-	-	-
		Properties					
25	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
30	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
35	Transmittance at 580nm	-	38%	33%	41%	35%	51%

132
133

Examples		4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12
		% by weight					
5	Cyclomethicone DC245 (1)	16.75	18	14.02	28.4	4.5	
	Cyclomethicone DC345 (2)						4.4
	Mineral Oil (8)	-	-	-	-		43.4
	Polydecene (5)	20.75	22.75	17.72	13.1	50.75	
10	PPG-14 Butyl Ether (9)	4	4.5	3.51	3.75	-	
	Isostearyl Alcohol (6)	-	-	-	-	-	
	Cellobiose octa-nanoate	7.5	3.75	3.75	3.75	3.75	
15	Cellobiose octa-decanoate						2.4
	Cetyl Dimethicone Copolyol (13)	1	1	1	1	1	
	Zirkonal 50 (15)	40	-	40	40	-	
	Westwood Active (16)						48.8
20	Glycerol	10	4	17.5	6.25	12	
	Water	-	14	2.5	3.75	8	
	Propylene glycol (19)	-	12	-	-	-	
	AZG 375 (17)	-	20	-	-	20	
		Properties					
25	Matched RI of phases	1.43	1.43	1.43	1.42	1.45	1.46
	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	-
30	Whiteness on grey paper 24 hours after deposition	17	20	18	21	16	-
	Whiteness on black wool 24 hours after deposition	25	28	25	31	19	-
35	Transmittance at 580nm	48%	82%	65%	30%	72%	74%

Examples		4.13	4.14	4.15	4.16	4.17
		% 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	
25	Whiteness on black wool 24 hours after deposition	122	24	15	16	
		Transmittance at 580nm	2.7%	5%	33%	73%

235
134CLAIMS

1. An antiperspirant composition which is a structured emulsion comprising
 - 5 i) a continuous phase containing water-immiscible liquid carrier and a structurant present in the continuous phase,
 - ii) a disperse phase which is a solution of antiperspirant active in water, water-soluble solvent or a mixture of
10 them.
2. A composition according to claim 1 wherein the continuous phase with structurant therein is a gel which is able to melt to become mobile on heating.
15
3. A composition according to claim 1 or claim 2 wherein the structurant forms a network of interconnected strands extending throughout the water-immiscible continuous phase.
- 20 4. A composition according to any one of the preceding claims wherein the continuous phase contains liquid silicone in an amount which is at least 10% by weight of the whole composition.
- 25 5. A composition according to any one of the preceding claims wherein the continuous phase contains hydrocarbon oil in an amount which is at least 10% by weight of the liquid carrier.

6. A composition according to any one of the preceding claims wherein the continuous phase does not contain more than 10% of its own weight, better not more than 5%, of any constituent which is a water-miscible compound.

5

7. A composition according to any one of the preceding claims wherein the continuous phase is from 15 to 95% of the weight of the composition and the disperse phase is from 65 to 85% of the weight of the composition.

10

8. A composition according to any one of the preceding claims wherein the continuous phase is from 20 to 35% of the weight of the composition and the disperse phase is from 65 to 85% of the weight of the composition.

15

9. A composition according to any one of the preceding claims wherein the total amount of structurant is from 0.5 to 25% by weight of the continuous phase.

20 10. A composition according to any one of the preceding claims wherein the total amount of structurant is from 0.5 to 12% by weight of the whole composition.

11. A composition according to any one of the preceding
25 claims wherein the disperse phase contains a diol or polyol with a solubility in water of at least 10% by weight at 22 C.

12. A composition according to any one of the preceding claims wherein the composition contains an antiperspirant

active selected from the group of antiperspirant compounds of aluminium, zirconium and mixtures thereof in an amount from 5 to 35% by weight of the composition.

- 5 13. A composition according to claim 11 characterised in that the antiperspirant active comprises an aluminium and/or zirconium halohydrate, an activated aluminium and/or zirconium halohydrate, or an aluminium and/or zirconium complex or an activated aluminium and/or zirconium complex.

10

14. A composition according to claim 13 which is a halohydrate of complex in which aluminium and zirconium are both present.

- 15 15. A composition according to any one of the preceding claims which contains from 0.1% to 10% by weight of a nonionic emulsifier.

16. A composition according to any one of the preceding
20 claims which is a firm gel such that a penetrometer needle with a cone angle of 9 degrees 10 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.

- 25 17. A composition according to any one of the preceding claims which is translucent or transparent.

18. A composition according to claim 17 which has at least 1%, preferably at least 3% light transmittance at 580 nm

through a 1cm thickness of the composition at 22°C.

19. A composition according to claims 17 which has at least
20% light transmittance at 580 nm through a 1cm thickness of
5 the composition at 22 C.

20. 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 of
10 the container to the said aperture or apertures, and a
composition according to any one of the preceding claims
accommodated within the container.

21. A product according to claim 20 wherein the composition
15 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.

22. A process for the production of an antiperspirant
20 composition comprising, concurrently or in any order, the
steps of

incorporating a structurant into a water-immiscible
liquid carrier

25 mixing the liquid carrier with a disperse liquid phase
which is a solution of an antiperspirant active in water,
a water-soluble solvent or a mixture thereof,
heating to an elevated temperature at which the
structurant is soluble in the water-immiscible liquid
carrier,

followed by

introducing the mixture into a mould which preferably is
a dispensing container, and then

cooling or permitting the mixture to cool to a

5 temperature at which it is thickened or solidified.

23. A method for preventing or reducing perspiration on human
skin comprising topically applying to the skin a composition
according to any one of claims 1 to 19.

10

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 18 []
- Reivindicaciones 80 []
- Resumen 1 []
- Comprobante de Pago 3 []

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: 2000-04-10

INFORME DE PROTOCOLO

138

Expediente 00-0260095.

Fecha: 11 de abril del 2000.

Se certifica que:

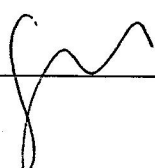
Desde fecha 25 de abril de 1990,
del folio 60.830 al folio 60.835 del
libro de Protocolo N° 202, obra el poder
N° 12.817 conferido por UNILEVER N.V.

domiciliado(a) en Rotterdam - Holanda

al doctor JOSE LLOREDA CAMACHO y/o ALFONSO
LLOREDA CAMACHO y/o JOSE ANTONIO LLOREDA

Representante en Santafé de Bogotá D.C. Los
mismos.

Facultad para desistir SI.

Revisado .