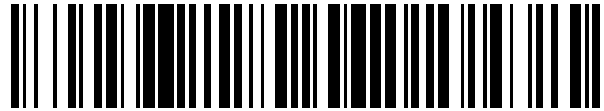


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 499**

51 Int. Cl.:

A61K 8/26 (2006.01)
A61Q 15/00 (2006.01)
A61K 8/19 (2006.01)
A61K 8/20 (2006.01)
A61K 8/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2016 PCT/EP2016/073661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17076562**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2016 E 16775723 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3370683**

54 Título: **Composiciones antitranspirantes**

30 Prioridad:

06.11.2015 EP 15193410

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.03.2020

73 Titular/es:

**UNILEVER NV (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**FRANKLIN, KEVIN, RONALD y
FLETCHER, NEIL, ROBERT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 747 499 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones antitranspirantes

- 5 La presente invención se refiere a composiciones antitranspirantes y a procedimientos para preparar las mismas. La presente invención se refiere particularmente a composiciones que comprenden principios activos antitranspirantes de cloruro de aluminio básico (en la presente memoria, BAC) y a su fabricación.
- 10 Las composiciones de la presente invención se pueden usar como composiciones antitranspirantes y/o se pueden usar en la fabricación de composiciones antitranspirantes de alta eficacia. Usando los procesos descritos en la presente memoria, se pueden preparar composiciones BAC particularmente eficaces o "activadas".
- 15 Ciertos principios activos BAC activados están disponibles comercialmente y su preparación y uso se divulgan en numerosas publicaciones.
- 20 Tradicionalmente, las muestras de BAC activadas se han preparado mediante calentamiento prolongado de soluciones de BAC seguido de secado mediante pulverización; véase, por ejemplo, el documento US 4,359,456 (Gosling). Las muestras preparadas mediante este procedimiento se deben formular en composiciones esencialmente anhidras para que el antitranspirante mantenga su alta actividad.
- 25 Las muestras de BAC activadas se han preparado también usando ácidos de calcio solubles en agua, particularmente con un adyuvante adicional tal como un aminoácido, ácido hidroxílico o betaína. Algunas de estas muestras se podrían formular en composiciones acuosas sin que el antitranspirante pierda toda su actividad mejorada.
- 30 El documento EP 1,104,282 (Gillette) divulga un medio para producir muestras de BAC activadas usando una sal de calcio soluble en agua y un aminoácido o un hidroxíácido.
- El documento US 6,911,195 (Gillette) divulga geles de emulsión de agua-en-aceite que comprenden sales antitranspirantes de aluminio-zirconio activadas usando iones de calcio.
- El documento US 5,955,065 (Gillette) divulga formulaciones en suspensiones anhidras que comprenden BAC en partículas y sales antitranspirantes de aluminio-zirconio activadas usando iones de calcio.
- 35 El documento US 6,942,850 (Gillette) divulga una composición alcohólica acuosa que comprende sales antitranspirantes de aluminio-zirconio activadas usando iones de calcio.
- 40 El documento WO 2009/044381 (P&G) divulga barras de emulsión de agua-en-aceite que comprenden BAC y sales antitranspirantes de aluminio-zirconio activadas usando iones de calcio.
- El documento US 7,704,531 (Colgate) divulga composiciones que comprenden un sistema activo preparado combinando una sal de aluminio o aluminio-zirconio, una sal de calcio y una betaína.
- 45 El documento US 2011/0038823 (Dial/Henkel) divulga barras de emulsión de agua-en-aceite que comprenden un activo antitranspirante preparado combinando BAC, cloruro de calcio y glicina.
- Cada uno de los documentos US 2007/196303, US 2007/0020211, WO 2008/063188, US 2008/0131354 y US 7,087,220 (Summit y Reheis) divulga procedimientos para preparar sales antitranspirantes activadas con calcio.
- 50 Los documentos WO 2009/075678, WO 2009/076592, WO 2011/016807, WO 2012/060817, WO 2012/061280, WO 2012/148480 y WO 2012/148481 (Colgate) divulgan la fabricación de sales antitranspirantes activadas mediante neutralización de cloruro de aluminio con hidróxido de calcio en presencia de glicina.
- 55 Los documentos WO2014/187685 y WO2014/187802 (Uniliver) describen composiciones desodorantes acuosas que comprenden sesquiclorhidrato de aluminio, cloruro de calcio y glicina.
- 60 La presente invención se refiere particularmente a composiciones BAC que comprenden sesquiclorhidrato de aluminio (en la presente memoria, ASCH) de fórmula química $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$ a $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$. Este material está disponible comercialmente, pero su formulación y uso descritos en la presente memoria son novedosos y proporcionan beneficios inesperados.
- En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición acuosa que comprende:
- 65 (i) sal de cloruro de aluminio básico (BAC) de fórmula $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$ a $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$,
(ii) cloruro de calcio a un nivel molar de 0,020 o mayor en relación con el aluminio presente en la sal BAC, y

(iii) glicina a un nivel molar de 0,050 o mayor en relación con el aluminio presente en la sal BAC,

caracterizada porque la relación molar de aluminio a la suma de las cantidades molares de cloruro de calcio y glicina es de **3,9:1 a 6,1:1**, y porque:

- (a) la relación molar de glicina a Al es al menos **1,7:10** y la relación molar de Ca a Al no es mayor que **0,35:10**,
o
(b) la relación molar de Ca a Al es al menos de **0,35:10** y la relación molar de glicina a Al no es mayor que **1,7:10**.

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de una composición antitranspirante acuosa, que comprende:

(i) mezclar sal de cloruro de aluminio básico (BAC) de fórmula $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$ a $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$, cloruro de calcio a un nivel molar de 0,020 o mayor en relación con el aluminio presente en la sal BAC, glicina a un nivel molar de 0,050 o mayor en relación con el aluminio presente en la sal BAC y agua, de modo que la relación molar de aluminio a la suma de las cantidades molares de cloruro de calcio y glicina es de **3,9:1 a 6,1:1**; y

- (a) la relación molar de glicina a Al es al menos **1,7:10** y la relación molar de Ca a Al no es mayor que **0,35:10**, o
(b) la relación molar de Ca a Al es al menos **0,35:10** y la relación molar de glicina a Al no es mayor que **1,7:10**;

- (ii) calentar la mezcla a una temperatura de al menos 65 °C durante al menos 2 horas, y
(iii) enfriar la mezcla a temperatura ambiente.

En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para obtener un beneficio antitranspirante que comprende la aplicación tópica a la superficie del cuerpo humano de una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención, especialmente cuando se fabrica de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

Las composiciones acuosas de acuerdo con el primer aspecto de la invención se pueden usar en el procedimiento de fabricación de acuerdo con el segundo aspecto de la invención. Las composiciones acuosas resultantes de dicho proceso tienen un excelente rendimiento antitranspirante y estabilidad de almacenamiento.

En la presente memoria, la "mezcla de activación" se refiere a la mezcla de sal de cloruro de aluminio básico de fórmula $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$ a $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$, cloruro de calcio soluble en agua, glicina y agua.

La elección de la sal BAC usada es importante para el éxito de la presente invención. Los presentes inventores han encontrado que se encuentran resultados sorprendentemente buenos al usar sales BAC comúnmente denominadas sesquiclorhidrato de aluminio (en la presente memoria, ASCH) que tienen la fórmula química $Al_2OH_{4,4}Cl_{1,6}$ a $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$. La mayoría de las muestras comerciales de ASCH son de fórmula química $Al_2OH_{4,7}Cl_{1,3}$ a $Al_2OH_{4,9}Cl_{1,1}$ y se prefiere usar sales BAC de esta fórmula.

Los resultados sorprendentemente buenos a los que se ha hecho referencia en el párrafo anterior incluyen un rendimiento antitranspirante sorprendentemente bueno, particularmente teniendo en cuenta el contenido relativamente bajo de Banda III de los activos de aluminio usualmente empleados. Además, las composiciones preparadas de acuerdo con la presente invención tienen una notable estabilidad reológica.

Los presentes inventores también han observado que las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden tener una estabilidad mejorada del color, lo que significa que exhiben un amarilleamiento reducido en el almacenamiento, especialmente en el almacenamiento a temperatura elevada.

La sal BAC usada en la presente invención tiene una relación molar de aluminio a cloruro de 1,25:1 a 1,82:1 y preferentemente 1,54:1 a 1,82:1.

En la presente memoria, las referencias a cantidades (molares) de aluminio, incluidas las referencias a "aluminio presente" y las relaciones se refieren al aluminio presente en la sal BAC.

Para que el antitranspirante se active, es importante tener suficiente calcio y glicina presentes, en relación con la cantidad de aluminio presente. La relación molar de calcio a aluminio es al menos 1:50 y preferentemente al menos 1:40 (es decir, 0,025:1) y la relación molar de glicina a Aluminio es al menos 1:20 y preferentemente al menos 1:10 (es decir, 0,1:1). Además, se requiere que la relación molar de la suma de las cantidades molares de cloruro de calcio y glicina a aluminio sea al menos 1:6,1 y preferentemente al menos 1:6,0.

Sorprendentemente, también se ha observado que la estabilidad al almacenamiento de soluciones acuosas de ASCH activadas de acuerdo con la invención depende críticamente de que los niveles de calcio y glicina no sean demasiado altos en relación con el nivel de aluminio. Por esta razón, es esencial que la relación molar de la suma de las cantidades molares de cloruro de calcio y glicina a aluminio no sea mayor que 1:3,9 y preferentemente no mayor que 1:4,0.

Con el fin de equilibrar la activación lograda frente a la estabilidad de almacenamiento, es esencial que la relación molar de aluminio a la suma de las cantidades molares de cloruro de calcio y glicina sea de 3,9:1 a 6,1:1; y se prefiere que sea de 4:1 a 6:1.

El equilibrio de la activación lograda frente a la estabilidad de almacenamiento también requiere ya sea una relación relativamente alta de calcio a aluminio y una relación relativamente baja de glicina a aluminio o, viceversa, una relación relativamente alta de glicina a aluminio y una relación relativamente baja de calcio a aluminio. Por lo tanto, se requiere ya sea que la relación molar de glicina a Al sea al menos **1,7:10** y la relación molar de Ca a Al no sea mayor que **0,35:10** o que la relación molar de Ca a Al sea al menos **0,35:10** y la relación molar de glicina a Al no sea mayor que **1,7:10**.

Las composiciones preferidas tienen una relación molar de Ca a Al que es de al menos 0,35:10 y la relación molar de glicina a Al no es mayor que 1,7:10. La relación molar de Ca a Al es más preferentemente al menos 0,40:10 y lo más preferentemente al menos 0,45:1, cada una en combinación con la relación molar de glicina a Al no es mayor que 1,7:10 y más preferentemente no es mayor que 1,5:10.

En la presente memoria, las referencias a cantidades molares y relaciones de "aluminio" se calculan en base al aluminio mono-nuclear, pero incluye aluminio presente en especies polinucleares; de hecho, la mayoría del aluminio en las sales relevantes está presente en especies polinucleares.

Las preferencias indicadas anteriormente para la relación molar de calcio a aluminio y/o la relación molar de glicina a aluminio conducen a composiciones de contenido aceptable de Banda III (véase a continuación) y un rendimiento antitranspirante sorprendentemente bueno para los niveles de calcio y glicina empleados.

Cabe destacar que es bien conocido el uso de la glicina para activar la sal antitranspirante. La combinación de una sal de calcio soluble en agua y un hidroxácido, como se describe en el documento EP 1,104,282 (Gillette) o aminoácidos alternativos, no es una característica de la presente invención.

El proceso de activación produce generalmente una mezcla de especies de aluminio que tiene un contenido relativamente alto de lo que se denomina comúnmente material de Banda III, tal como se determina mediante un análisis SEC (cromatografía de exclusión por tamaño). La técnica SEC empleada es bien conocida en la técnica y se describe más detalladamente en el documento US 4,359,456 (Gosling). La banda SEC denominada comúnmente Banda III se designa como "Pico 4" en el documento EP 1,104,282 B1 de Gillette.

En la presente memoria, "contenido de Banda III" se refiere al área integrada en la región de Banda III del cromatógrafo SEC con relación al área total integrada en todas las regiones correspondientes a especies de aluminio; es decir, las Bandas I, II, III y IV.

Las composiciones de acuerdo con la invención comprenden preferentemente especies de aluminio que tienen un contenido de Banda III de al menos 27%. Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado que se puede lograr una buena antitranspirancia con activos que tienen un contenido de Banda III no significativamente mayor que este, de hecho, las composiciones particularmente preferidas tienen un contenido de Banda III de 27% a 45%, o incluso de 27% a 39%.

Durante el proceso de activación y el procedimiento de fabricación descritos en la presente memoria, se prefiere que la mezcla de activación se caliente durante el tiempo suficiente para que el contenido de la Banda III de la especie de aluminio llegue a ser al menos 27% y preferentemente no más de 45%.

Durante el proceso de activación y el procedimiento de fabricación descritos en la presente memoria, la mezcla de activación se calienta a al menos 65 °C, preferentemente a al menos 75 °C, y más preferentemente a al menos 85 °C.

Los procesos descritos en la presente memoria producen una solución acuosa de una sal antitranspirante activada. Sin embargo, se comprenderá que dichas soluciones pueden ser secadas mediante técnicas conocidas en la técnica, especialmente secado mediante pulverización, para dar una sal antitranspirante seca. Dichas sales antitranspirantes secas se pueden usar en una diversidad de composiciones, incluyendo aerosoles, barras y sólidos blandos. Dichas composiciones también deben considerarse como composiciones antitranspirantes de acuerdo con la invención. Se comprenderá que dichas composiciones pueden ser esencialmente anhidras, con menos del 1% en peso de agua libre o pueden ser anhídras, con menos del 0,1% en peso de agua libre.

Los beneficios de la presente invención son especialmente relevantes para soluciones acuosas concentradas, en particular soluciones acuosas que tienen un contenido total de sólidos anhidros de 20% o mayor y especialmente soluciones acuosas que tienen un contenido total de sólidos anhidros de 30% o mayor.

5 Los beneficios de la presente invención son particularmente relevantes para la fabricación de activos antitranspirantes y/o composiciones que implican el uso de soluciones acuosas que tienen un contenido total de sólidos anhidros de 20% o mayor y especialmente para la fabricación de activos antitranspirantes y/o composiciones que implican el uso de una solución acuosa que tiene un contenido total de sólidos anhidros de 30% o mayor. Los sólidos anhidros a los que se hace referencia en la presente memoria son usualmente la sal
10 BAC, cloruro de calcio y glicina.

Los sólidos anhidros totales a los que se hace referencia en la presente memoria son usualmente sal BAC, cloruro de calcio y glicina.

15 En la presente memoria, "agua libre" excluye cualquier agua de hidratación asociada con la sal antitranspirante u otro componente añadido a una composición particular, pero incluye el resto de agua presente.

En la presente memoria, las composiciones de acuerdo con la invención destinadas para su uso como composiciones antitranspirantes se denominan "composiciones antitranspirantes".
20

También se pueden incluir otros componentes en las composiciones antitranspirantes de acuerdo con la invención.

En la presente memoria, las cantidades y concentraciones de ingredientes son porcentajes en peso de la composición total, a menos que se indique lo contrario y las relaciones son relaciones en peso.
25

Un componente adicional preferente de las composiciones de la invención es un aceite.

En la presente memoria, el término "aceite" significa un material orgánico insoluble en agua que es líquido a 20 °C. Cualquier material que tiene una solubilidad de menos de 0,1 g/100 g a 20 °C se considera insoluble.
30

En la presente memoria, "composiciones acuosas" son composiciones que tienen una fase continua que es predominantemente agua; es decir, más del 50% de agua.

Un aceite preferente para su uso de acuerdo con la presente invención es un aceite de fragancia, a veces denominado alternativamente aceite de perfume. El aceite de fragancia puede comprender una única fragancia o componente, más comúnmente una pluralidad de componentes de fragancia. En la presente memoria, los aceites de fragancia imparten un olor, preferentemente un olor agradable, a la composición. Preferentemente, el aceite de fragancia imparte un olor agradable a la superficie del cuerpo humano a la que se aplica la composición.
35

La cantidad de aceite de fragancia en la composición es comúnmente de hasta el 3%, de manera ventajosa de al menos el 0,5% y particularmente del 0,8% al 2%.
40

La cantidad total de aceite en la composición es preferentemente del 0,1 al 20%, más preferentemente del 0,5 al 10%, y más preferentemente del 2 al 8% en peso de la composición total. En ciertas realizaciones preferentes, particularmente aquellas que comprenden también un activo antitranspirante que contiene aluminio y/o zirconio, el aceite está presente en más del 2,5% y menos del 6% en peso de la composición total.
45

En ciertas realizaciones, es preferente incluir un aceite, distinto de un aceite de fragancia, que tenga una viscosidad relativamente baja, lo que significa una viscosidad de menos de 250 cS ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). Dichos aceites pueden mejorar las propiedades sensoriales de la composición en la aplicación y pueden conducir a otros beneficios, tales como emoliencia.
50

Los aceites adecuados se pueden seleccionar de entre aceites de éteres alquílicos que tienen un punto de ebullición superior a 100 °C y especialmente superior a 150 °C, incluyendo éteres alquílicos de polialquilenglicol. Dichos éteres comprenden idealmente entre 10 y 20 unidades de etilenglicol o propilenglicol y el grupo alquilo contiene comúnmente de 4 a 20 átomos de carbono. Los aceites de éter preferentes incluyen polipropilenglicol alquil éteres tales como PPG-14-butil éter y PPG-15-estearil éter.
55

Los aceites adecuados pueden incluir uno o más aceites triglicéridos. Los aceites de triglicéridos comprenden comúnmente los residuos alquílicos de alcoholes alifáticos C_7 a C_{20} , en los que el número total de átomos de carbono se selecciona junto con el grado de insaturación y/o ramificación olefínica para permitir que el triglicérido sea líquido a 20 °C. Un ejemplo es el aceite de jojoba. De manera particularmente preferente, en el aceite de triglicéridos, los residuos de alquilo son grupos C_{18} lineales que tienen uno, dos o tres grados olefínicos de insaturación, estando dos o tres opcionalmente conjugados, muchos de los cuales son extraíbles de plantas (o sus análogos sintéticos), incluyendo triglicéridos de ácido oleico, ácido linoleico, ácidos linoleicos conjugados, ácido
60
65

linolénico, ácido petroselénico, ácido ricinoleico, ácido linolenelaídico, ácido trans-7-octadecenoico, ácido parinárico, ácido pinolénico, ácido punícico, ácido petroselénico y ácido estearidónico.

5 Los aceites adecuados pueden incluir los derivados de ácidos C₁₈ insaturados, incluyendo aceite de semilla de cilantro, aceite de semilla de *impatiens balsimina*, aceite de grasa de núcleo de *parinarium laurinarium*, aceite de semilla de *sabastiana brasilinensis*, aceite de ricino deshidratado, aceite de semilla de borraja, aceite de onagra, aceite de *aquilegia vulgaris*, aceite de girasol (semilla) y aceite de cártamo. Otros aceites adecuados se pueden obtener a partir de cáñamo y aceite de maíz. Un aceite especialmente preferente, en virtud de sus características, es aceite de girasol (semilla).

10 Aceites adicionales adecuados, que pueden ser también aceites emolientes, comprenden aceites de éster de alquilo o alquil-arilo que tienen un punto de ebullición superior a 150 °C (y un punto de fusión por debajo de 20 °C). Dichos aceites de éster incluyen aceites que contienen uno o dos grupos alquilo de 12 a 24 átomos de carbono de longitud, incluyendo miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo y palmitato de miristilo. Otros aceites de ésteres no volátiles incluyen arilbenzoatos de alquilo o arilo tales como benzoato de alquilo C₁₂₋₁₅, por ejemplo, Finsolv TN™ o Finsolv Sun™.

15 Una clase adicional de aceites adecuados comprende dimeticonas no volátiles, que comprenden frecuentemente una sustitución fenilo o difenileno, por ejemplo, Dow Corning 200 350cps o Dow Corning 556.

20 Un componente preferente en muchas composiciones antitranspirantes, particularmente composiciones antitranspirantes acuosas, de acuerdo con la invención es un emulsionante. Los emulsionantes son particularmente ventajosos en sistemas acuosos que comprenden además aceite de fragancia y/u otro aceite.

25 Las composiciones preferentes de acuerdo con la invención son emulsiones de aceite-en-agua que comprenden un emulsionante, en las que dichas composiciones proporcionan una antitranspirancia especialmente eficaz, especialmente cuando la relación molar de calcio a aluminio y/o aminoácido a aluminio está comprendida en los intervalos preferentes indicados anteriormente (véase anteriormente).

30 Es preferente que los emulsionantes usados en las composiciones antitranspirantes acuosas de la presente invención formen un sistema emulsionante de fase laminar en la composición. Dichos sistemas se pueden identificar fácilmente por medio de microscopía óptica. Dichos sistemas conducen a una buena estabilidad de la emulsión en las composiciones de acuerdo con la invención.

35 Es preferente que las composiciones antitranspirantes acuosas de la presente invención comprendan un sistema emulsionante no iónico. Dicho sistema emulsionante tiene convenientemente un valor HLB medio en la región de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 y particularmente de 6 a aproximadamente 10. En las realizaciones preferentes a las que se ha hecho referencia en el párrafo inmediatamente anterior, un valor HLB medio especialmente deseado es de 6 a 9. Dicho valor HLB medio se puede proporcionar seleccionando un emulsionante que tenga dicho valor HLB, o más preferentemente empleando una combinación de al menos dos emulsionantes, un primer emulsionante HLB (inferior) que tenga un valor de HLB comprendido en el intervalo de 2 a 6,5, tal como en particular de 4 a 6, y un segundo emulsionante HLB (superior) que tenga un valor de HLB comprendido en el intervalo de aproximadamente 6,5 a 18 y especialmente de aproximadamente 12 a aproximadamente 18. Cuando se emplea una combinación de emulsionantes, el valor HLB medio se puede calcular como un promedio en peso de los valores HLB de los emulsionantes constituyentes.

45 Los sistemas emulsionantes de fase lamelar comprenden preferentemente dos tensioactivos no iónicos, opcionalmente seleccionados tal como se ha sugerido en el párrafo inmediatamente anterior. En una realización particular, un primer emulsionante es un alcohol graso, tal como alcohol cetílico y/o estearílico, y un segundo emulsionante es mucho más hidrófilo, con un HLB de aproximadamente 6,5 a 18 y especialmente de aproximadamente 12 a aproximadamente 18.

50 Una gama especialmente deseable de emulsionantes comprende un resto hidrofílico proporcionado por un óxido de polialquileno (poliglicol) y un resto hidrófobo proporcionado por un hidrocarburo alifático, que contiene preferentemente al menos 10 átomos de carbono y comúnmente lineal. Los restos hidrófobos e hidrofílicos se pueden unir mediante un enlace éster o éter, posiblemente mediante un poliol intermedio, tal como glicerol. Una gama preferente de emulsionantes comprende polietilenglicol éteres.

55 Preferentemente, el sustituyente alifático hidrófobo contiene al menos 12 átomos de carbono, y se puede derivar a partir de alcohol laurílico, palmitílico, cetílico, estearílico y behenílico, y especialmente alcohol cetílico, estearílico o una mezcla de alcoholes cetílico y estearílico o a partir de los ácidos carboxílicos correspondientes.

60 El óxido de polialquileno se selecciona frecuentemente de entre óxido de polietileno y óxido de polipropileno o un copolímero de óxido de etileno y comprende especialmente un óxido de polietileno. El número de unidades de óxido de alquileno y especialmente de etoxilato en el interior de las emulsionantes adecuadas se selecciona

65

frecuentemente dentro del intervalo de 2 a 100. Los emulsionantes que tienen un número medio de unidades de etoxilato en la región de 2 pueden proporcionar un valor HLB más bajo por debajo de 6,5 y los que tienen al menos 4 de dichas unidades proporcionan un valor de HLB más alto por encima de 6,5 y especialmente los que contienen al menos 10 unidades de etoxilato que proporcionan un valor HLB por encima de 10. Una combinación preferente comprende una mezcla de un etoxilato que contiene 2 unidades y uno que contiene de 10 a 40 unidades, tal como de 15 a 30 o idealmente de 20 a 25. De manera particularmente conveniente, la combinación de emulsionantes comprende esteareth-2 y una selección de esteareth-15 a esteareth-30.

Es deseable emplear una mezcla de emulsionantes de alcohol etoxilado en una relación en peso de emulsionante que tiene un valor de HLB más bajo de menos de 6,5 a un emulsionante que tiene un valor de HLB más alto de más de 8 de 2:1 a 6:1 y particularmente de 4:1 a 6:1.

La proporción total de emulsionantes en la composición es normalmente de al menos el 1% y particularmente de al menos el 2% en peso. Comúnmente, los emulsionantes no están presentes en más del 10%, frecuentemente no más del 7% en peso y en muchas realizaciones preferentes hasta el 6% en peso. Un intervalo de concentración especialmente deseable para los emulsionantes es del 2,5 al 5% en peso.

Otros componentes que pueden estar presentes incluyen alcoholes (C₂-C₄) de cadena corta y especialmente polioles tales como glicerol, etilenglicol, propilenglicol y polímeros de los mismos, en particular poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol). El poli(etilenglicol) de peso molecular medio de 200 a 600 es un componente preferente. Dichos componentes se pueden añadir a las propiedades sensoriales de la composición y, cuando se incluyen, están presentes típicamente desde el 0,5 al 10% de la composición total.

Las composiciones acuosas de la presente invención son muy adecuadas para ser dispensadas mediante un dispensador de tipo "roll-on", por ejemplo, cualquier dispensador vertical tal como se describe en el documento EP1175165 o un dispensador invertido tal como se describe en los documentos US6511243 o WO05/007377. "Invertido" indica que el dispensador permanece estable con su bola dispensadora debajo del depósito de formulación. En el uso de dichos dispensadores, la composición se aplica haciendo rodar la bola del dispensador a través de la superficie de la piel, depositando una película de fluido sobre la piel. Normalmente, el dispensador se pasa a través de la piel entre 4 y 10 pasadas. Normalmente, se depositan de 0,2 a 0,5 g de la composición en cada axila por cada aplicación.

El procedimiento para obtener un beneficio antitranspirante descrito como el tercer aspecto de la invención (véase anteriormente) puede implicar la aplicación tópica directa o indirecta a la superficie de la composición del cuerpo humano. En un procedimiento relacionado, una composición que comprende una sal antitranspirante preparada secando una solución antitranspirante preparada de acuerdo con el segundo aspecto de la invención puede aplicarse tópicamente a la superficie del cuerpo humano, directa o indirectamente. En cada uno de los procedimientos descritos en este párrafo, la composición se aplica preferentemente a las regiones axilares del cuerpo humano.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, todos los porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

Los ejemplos comparativos se indican mediante códigos que comienzan con una letra y los ejemplos de acuerdo con la invención mediante códigos que comienzan con un número.

Materiales

El ASCH usado fue Reach 301L de Summit. Este contenía 40% de activo anhidro. El ASCH tenía una fórmula general aproximada de Al₂(OH)_{4,8}Cl_{1,2} y una relación Al:Cl de aproximadamente 1,67:1. El cloruro de calcio dihidrato y la glicina fueron ex Sigma-Aldrich. Se desionizó el agua adicional.

Procedimientos de preparación

Los ejemplos indicados en la Tabla 1 se prepararon distribuyendo las cantidades requeridas de ASCH, agua y dihidrato de cloruro de calcio en botellas de vidrio y permitiendo que se disolvieran. Luego se añadió la glicina y se disolvió. No se usó calentamiento y la disolución se auxilió con suaves movimientos en espiral o sacudidas.

Las soluciones se calentaron durante una hora a 86 +/- 1 °C. El tiempo de calentamiento a 86 °C fue inferior a una hora y el enfriamiento a temperatura ambiente también se logró dentro de una hora.

El análisis de la Banda de HPLC se llevó a cabo después de un día en muestras almacenadas a 20 °C. No se probaron todos los ejemplos, pero los resultados asociados se proporcionan en la Tabla 2.

Tabla 1: Composiciones de soluciones fabricadas con 28,11% de ASCH (anhidro)

Ejemplo	Concentración de solución en % en peso, todos como sólidos anhidros						
	Al	Ca	Glicina	ASCH	CaCl ₂	Glicina	Sólidos Totales
A1a	10	1,34	6,20	28,11	4,68	14,68	47,47
A2a	10	1,00	4,65	28,11	3,51	11,01	42,63
A3a	10	0,75	3,49	28,11	2,64	8,26	39,00
A4a	10	0,50	2,33	28,11	1,76	5,50	35,37
A5a	10	1,67	4,65	28,11	5,86	11,01	44,98
A6a	10	1,50	4,65	28,11	5,27	11,01	44,39
A7a	10	0,75	4,65	28,11	2,64	11,01	41,75
A8a	10	0,50	4,65	28,11	1,76	11,01	40,88
A9a	10	1,00	7,75	28,11	3,51	18,35	49,97
A10a	10	1,00	6,98	28,11	3,51	16,51	48,14
A11a	10	1,00	2,33	28,11	3,51	5,50	37,13
A12a	10	1,34	2,33	28,11	4,68	5,50	38,30
A13a	10	1,67	2,33	28,11	5,86	5,50	39,47
A14a	10	0,50	1,74	28,11	1,76	4,13	34,00
A15a	10	0,75	1,74	28,11	2,64	4,13	34,87
A16a	10	0,60	1,98	28,11	2,11	4,68	34,90
B1a	10	2,01	1,17	28,11	7,03	2,76	37,90
B2a	10	1,67	1,17	28,11	5,86	2,76	36,73
B3a	10	2,01	2,33	28,11	7,03	5,50	40,64
C1a	10	0,25	1,17	28,11	0,88	2,75	31,74
C2a	10	1,00	0,58	28,11	3,51	1,38	33,00
1a	10	1,00	1,16	28,11	3,51	2,75	34,38
2a	10	1,34	1,17	28,11	4,68	2,75	35,55
3a	10	0,25	1,74	28,11	0,88	4,13	33,12
4a	10	0,50	1,17	28,11	1,76	2,75	32,62
5a	10	0,75	1,17	28,11	2,64	2,75	33,50
6a	10	0,67	1,44	28,11	2,34	3,40	33,85

Tabla 2: Estabilidad de almacenamiento y análisis de banda de las soluciones detalladas en la Tabla 1

Ejemplo	Estabilidad de la Solución				Análisis de Banda de HPLC (después de 1 día a 20 °C)	
	A 20 °C		A 45 °C		% Banda III	Banda III % / Banda 2
	Días	Modo de Falla	Días	Modo de Falla		
A1a	4	Gel brumoso	4	Gel brumoso	--	--
A2a	7	Gel brumoso	4	Gel brumoso	57	3,50
A3a	7	Gel brumoso	4	Gel brumoso	--	--
A4a	14	Gel brumoso	14	Gel brumoso	--	--
A5a	7	Gel brumoso	4	Gel brumoso	--	--

Ejemplo	Estabilidad de la Solución				Análisis de Banda de HPLC (después de 1 día a 20 °C)		
	A 20 °C		A 45 °C		% Banda III	Banda III % / Banda 2	
	Días	Modo de Falla	Días	Modo de Falla			
5	A6a	7	Gel brumoso	4	Gel brumoso	--	--
	A7a	4	Gel brumoso	1	Gel brumoso	--	--
10	A8a	0	Gel brumoso	0	Gel brumoso	--	--
	A9a	7	Gel brumoso	4	Gel brumoso	--	--
	A10a	7	Gel brumoso	4	Gel brumoso	--	--
15	A11a	14	Gel brumoso	14	Gel brumoso	--	--
	A12a	14	Gel brumoso	28	Gel brumoso	--	--
	A13a	28	Gel brumoso	28	Gel brumoso	--	--
20	A14a	56	Gel brumoso	>196	Ninguno	36	0,90
	A15a	56	Gel brumoso	>196	Ninguno	39	1,16
	A16a	28	Gel brumoso	>56	Ninguno	39	1,03
25	B1a	14	Gel	56	Gel	62	4,95
	B2a	56	Precipitado	>252	Ninguno	30	0,82
	B3a	1	Gel	1	Gel	--	--
30	C1a	>196	Ninguno	>196	Ninguno	25	0,45
	C2a	>196	Ninguno	>196	Ninguno	20	0,41
	1a	>252	Ninguno	>252	Ninguno	31	0,77
	2a	>252	Ninguno	>252	Ninguno	31	0,83
35	3a	168	Gel brumoso	>196	Ninguno	28	0,58
	4a	>196	Ninguno	>196	Ninguno	27	0,57
	5a	>196	Ninguno	>196	Ninguno	30	0,71
40	6a	>122	Ninguno	>122	Ninguno	37	0,97

Las soluciones detalladas en la Tabla 1 se almacenaron a 20 °C y 45 °C en armarios de almacenamiento controlados termostáticamente. La estabilidad de almacenamiento se evaluó mediante inspección visual y los resultados se presentan en la Tabla 2. Las evaluaciones se realizaron a 1 día, 4 días, 14 días, 28 días y luego a intervalos adicionales de 28 días. Un tiempo de falla reportado de 56 días indica que la solución falló en algún momento entre 28 días y 56 días. El "modo de falla" indica la apariencia visual de la muestra. El modo de falla indicado por "gel" fue precedido por un precipitado blanco. Se debe tener en cuenta que solo si se indica un "modo de falla", se observó una falla y que los períodos de prueba totales diferían de una muestra a otra al momento del informe.

Los resultados proporcionados en la Tabla 2 ilustran que todos los ejemplos comparativos A1a a A16a fallaron debido a la falta de estabilidad a la gelificación a 20 °C y en general también a 45 °C. Los ejemplos comparativos B1a a B3a fallaron debido a la formación de un precipitado blanco en la solución, que en algunos casos se convirtió en un gel blanco. Los ejemplos comparativos C1a y C2a mostraron una estabilidad aceptable, pero tenían niveles inferiores de Banda 3.

Los ejemplos 1a a 5a demostraron una mayor estabilidad de almacenamiento en relación con los controles y tenían niveles aceptables de Banda 3. Mientras que el Ejemplo 3a finalmente falló a 20 °C debido a la formación de un gel turbio, esto fue después de 168 días, mucho más tiempo que para cualquiera de los Ejemplos Comparativos A1a a A16a o los Ejemplos Comparativos B1a a B3a.

Los ejemplos 1a y 6a se formularon en composiciones en rollo y se demostró que proporcionan excelentes beneficios antitranspirantes. Cuando se formuló a un nivel activo de 12% en peso de ASCH anhidro, el Ejemplo 1a dio una SWR (reducción de peso por sudor) del 58% y el Ejemplo 6a dio una SWR del 60%. Estas cifras son sorprendentemente altas para sistemas que tienen contenidos de Banda III relativamente bajos.

Los ejemplos indicados en la Tabla 3 se prepararon de manera análoga a los detallados en la Tabla 1.

El análisis de la Banda de HPLC para los ejemplos detallados en la Tabla 3 se proporciona en la Tabla 4, junto con sus resultados de estabilidad de almacenamiento, evaluados como para los ejemplos detallados en la Tabla 1. En términos generales, los resultados indicados en la Tabla 4 reflejan los de la Tabla 2, lo que indica que los beneficios de estabilidad alcanzados con la presente invención abarcan un amplio intervalo de concentraciones.

Tabla 3: Composiciones de soluciones fabricadas con 18,83% de ASCH (anhidro)

Ejemplo	Relación Molar			Concentración de solución en % en peso, todos como sólidos anhidros			
	Al	Ca	Glicina	ASCH	CaCl ₂	Glicina	Sólidos Totales
A2b	10	1,00	4,65	18,83	2,35	7,38	28,56
A4b	10	0,50	2,33	18,83	1,18	3,69	23,70
A11b	10	1,00	2,33	18,83	2,35	3,69	24,87
A12b	10	1,34	2,33	18,83	3,14	3,69	25,66
A13b	10	1,67	2,33	18,83	3,92	3,69	26,44
A14b	10	0,50	1,74	18,83	1,18	2,77	22,77
A15b	10	0,75	1,74	18,83	1,77	2,77	23,36
A16b	10	0,60	1,98	18,83	1,41	3,14	23,38
B1b	10	2,01	1,17	18,83	4,71	1,85	25,39
B2b	10	1,67	1,17	18,83	3,92	1,85	24,61
B3b	10	2,01	2,33	18,83	4,71	3,69	27,23
C1b	10	0,25	1,17	18,83	0,59	1,84	21,26
C2b	10	1,00	0,58	18,83	2,35	0,92	22,11
1b	10	1,00	1,16	18,83	2,35	1,84	23,03
2b	10	1,34	1,17	18,83	3,14	1,84	23,81
3b	10	0,25	1,74	18,83	0,59	2,77	22,18
4b	10	0,50	1,17	18,83	1,18	1,84	21,85
5b	10	0,75	1,17	18,83	1,77	1,84	22,44
6b	10	0,67	1,44	18,83	1,57	2,28	22,68

Tabla 4: Estabilidad de almacenamiento y análisis de banda de las soluciones detalladas en la Tabla 3

Ejemplo	Estabilidad de la Solución				Análisis de Banda de HPLC (después de 1 día a 20 °C)	
	A 20 °C		A 45 °C		% Banda 3	% Banda 3 / % Banda 2
	Días	Modo de Falla	Días	Modo de Falla		
A2b	56	Gel brumoso	>168	Ninguno	62	4,95
A4b	56	Gel brumoso	>168	Ninguno	39	1,00
A11b	28	Gel brumoso	>168	Ninguno	47	1,86
A12b	28	Gel brumoso	>168	Ninguno	48	2,30
A13b	28	Gel brumoso	>168	Ninguno	50	2,85
A14b	168	Gel brumoso	>168	Ninguno	35	0,87
A15b	84	Gel brumoso	>168	Ninguno	39	1,16
A16b	56	Gel brumoso	>56d	Ninguno	42	1,13

ES 2 747 499 T3

Ejemplo	Estabilidad de la Solución				Análisis de Banda de HPLC (después de 1 día a 20 °C)		
	A 20 °C		A 45 °C		% Banda 3	% Banda 3 / % Banda 2	
	Días	Modo de Falla	Días	Modo de Falla			
5	B1b	>168	Ninguno	>168	Ninguno	31	0,97
	B2b	>168	Ninguno	>168	Ninguno	31	0,95
10	B3b	84	Gel brumoso	>168	Ninguno	50	3,85
	C1b	>168	Ninguno	>168	Ninguno	24	0,44
	C2b	>168	Ninguno	>168	Ninguno	21	0,43
15	1b	>168	Ninguno	>168	Ninguno	31	0,76
	2b	>168	Ninguno	>168	Ninguno	31	0,85
	3b	>168	Ninguno	>168	Ninguno	27	0,54
20	4b	>168	Ninguno	>168	Ninguno	29	0,62
	5b	>168	Ninguno	>168	Ninguno	31	0,75
	6b	>84	Ninguno	>84	Ninguno	41	1,16

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa que comprende:
- 5 (i) sal de cloruro de aluminio básico (BAC) de fórmula $\text{Al}_2\text{OH}_{4,4}\text{Cl}_{1,6}$ a $\text{Al}_2\text{OH}_{4,9}\text{Cl}_{1,1}$,
(ii) cloruro de calcio a un nivel molar de 0,020 o mayor en relación con el aluminio presente en la sal BAC, y
(iii) glicina a un nivel molar de 0,050 o mayor en relación con el aluminio presente en la sal BAC,
- 10 **caracterizado porque** la relación molar de aluminio a la suma de las cantidades molares de cloruro de calcio y glicina es de **3,9:1 a 6,1:1** y **porque**:
- (a) la relación molar de glicina a Al es al menos **1,7:10** y la relación molar de Ca a Al no es mayor que **0,35:10**, o
15 (b) la relación molar de Ca a Al es al menos de **0,35:10** y la relación molar de glicina a Al no es mayor que **1,7:10**.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal BAC es de fórmula $\text{Al}_2\text{OH}_{4,7}\text{Cl}_{1,3}$ a $\text{Al}_2\text{OH}_{4,9}\text{Cl}_{1,1}$.
- 20 3. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el cloruro de calcio está presente a un nivel molar de 0,025 o mayor en relación con el aluminio presente en la sal BAC.
4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la glicina está presente a un nivel molar de 0,1 o mayor en relación con el aluminio presente en la sal BAC.
- 25 5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación molar de aluminio a la suma de las cantidades molares de cloruro de calcio y glicina es de **4,0:1 a 6,0:1**.
- 30 6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación molar de glicina a Al es al menos **1,7:10** y la relación molar de Ca a Al no es mayor que **0,35:10**.
7. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la relación molar de Ca a Al es al menos **0,35:10** y la relación molar de glicina a Al no es mayor que **1,7:10**.
- 35 8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la relación molar de Ca a Al es al menos **0,40:10** y preferentemente al menos **0,45:10**.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en la que la relación molar de glicina a Al no es mayor que **1,5:10**.
- 40 10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido total de sólidos anhidros de la composición es del 20% o mayor y preferentemente del 30% o mayor.
- 45 11. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la sal BAC tiene un contenido de Banda III medido por SEC de 27% a 45%.
12. Un producto que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes alojada dentro de un dispensador roll-on para la composición.
- 50 13. Una composición anhidra que comprende una sal antitranspirante seca producida mediante secado por pulverización de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
14. Un procedimiento de fabricación de una composición antitranspirante acuosa, comprendiendo el procedimiento:
- 55 (i) mezclar sal de cloruro de aluminio básico (BAC) de fórmula $\text{Al}_2\text{OH}_{4,4}\text{Cl}_{1,6}$ a $\text{Al}_2\text{OH}_{4,9}\text{Cl}_{1,1}$, cloruro de calcio a un nivel molar de 0,020 o mayor en relación con el aluminio presente en la sal BAC, glicina a un nivel molar de 0,050 o mayor en relación con el aluminio presente en la sal BAC y agua, de modo que la relación molar de aluminio a la suma de las cantidades molares de cloruro de calcio y glicina es de **3,9:1 a 6,1:1**; y (a) la relación molar de glicina a Al es al menos **1,7:10** y la relación molar de Ca a Al no es mayor que **0,35:10** o (b) la relación molar de Ca a Al es al menos **0,35:10** y la relación molar de glicina a Al no es mayor que **1,7:10**;
60 (ii) calentar la mezcla a una temperatura de al menos 65 °C durante al menos 2 horas, y
65 (iii) enfriar la mezcla a temperatura ambiente.

15. Un procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la mezcla tiene un total de sólidos anhidros del 20% o mayor y preferentemente del 30% o mayor.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65