



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

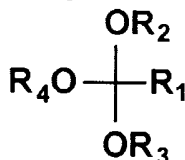
Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 94-00846	(61) Perfecționare la brevet: Nr.
(22) Data de depozit: 22.09.1993	(62) Divizată din cererea: Nr.
(30) Prioritate: 22.09.1992 US 07/948 510;	(86) Cerere internațională PCT: Nr. US 93 / 09081 22.09.1993
(41) Data publicării cererii: BOPI nr.	(87) Publicare internațională: Nr. WO 94/06441 31.03.1994
(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 29.03.2002 BOPI nr. 3/2002	(56) Documente din stadiul tehnicii: US 5626852
(45) Data eliberării și publicării brevetului: BOPI nr.	

(71) Solicitant:	THE MENNEN COMPANY, MORRISTOWN, NEW JERSEY, US; TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION, TOKYO, JP;
(73) Titular:	COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, NEW YORK, US; TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION, TOKYO, JP;
(72) Inventatori:	SUFFIS ROBERT, MORRISTOWN, NEW JERSEY, US; BARR MORTON LAWRENCE, EAST BRUNSWICK, NEW JERSEY, US; ISHIDA KENYA, KANAGAWA, JP; SAWANO KIYOHITO, KANAGAWA, JP; SATO TOSHIYA, KANAGAWA, JP; VAN LOVEREN AUGUSTINUS GIJSBERTUS, BEDFORD, NEW YORK, US;
(74) Mandatar:	CABINET ENPORA S.R.L., BUCUREȘTI;

(54) **COMPOZIȚIE PENTRU APLICARE PE PIELE**

(57) **Rezumat:** Compoziția pentru aplicare pe piele, care este constituită din 0,05...3% din greutatea totală a compoziției sau 10...100% în greutate din cantitatea totală de aromă din compoziție din cel puțin o aromă potențială, care este cel puțin un compus ales dintre cel puțin un acetal sau un cetal de compus carbonil, selecționat dintre heliotropin etilenglicol acetal, ionon dialchil cetal, metil naftil cetonă dialchil cetal, citral poliol acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă dialchil acetal, citral poliol acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă dialchil acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă poliol acetal, vanilin dialchilacetal, vanilin alchilen acetal, anisic aldehydă dialchil acetal, anisic aldehydă poliol acetal, citral dialchil acetal, vanilin poliol acetal sau aleasă dintre un cel puțin un ortoester cu formula generală:



în care $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$, după hidroliză, formează un compus cu aromă, și în care R_1 este selectat dintre hidrogen, metil, fenetil, cinamil, fenilpropil, benzil, santalil și *cis*-3-hexenil, $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ pot fi aceiași sau diferiți și sunt selectați dintre metil, fenetil, cinamil, fenilpropil, benzil, santalil, *cis*-3-hexenil, dar dacă R_1 este hidrogen sau metil, atunci $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ nu pot fi toți metil, precum și un vehicul constituit din substanțe acceptabile farmaceutic, compoziție care poate să reacționeze și în mediu acid pentru a produce o aromă relativ puternică.

Revendicări: 15
Figuri: 4

RO 117417 B1



Prezenta invenție se referă la o compoziție pentru aplicare pe piele utilizată pentru îngrijirea pielii sau pentru îngrijire intimă, cu scopul producerii de arome. În mod mai particular, prezenta invenție se referă la astfel de compoziții care vin în contactarea cu pielea și în urma contactului se formează (de exemplu, este eliberat de un compus ce este component al compoziției) după aplicarea compoziției pe piele (adică, aromă activată de corp).

S-a dorit de mult timp să se obțină produse pentru îngrijirea personală a pielii sau îngrijire personală care să aibă componenți ce produc un nivel scăzut de miros, sau să fie inodori, anterior aplicării pe piele, dar acești componenți să producă compuși ce sunt plăcut mirositori (adică, asigură o aromă) după aplicarea pe piele (adică, eliminarea treptată cu întârziere a aromei). S-a dorit să se asigure un deodorant sau produse tip bastonașe împotriva transpirației, loțiuni pentru mâini, loțiuni pentru copii, pudre pentru copii, unguente, demachiante, vopsele pentru corp, produse pentru machiaj, ape de colonie, loțiuni după bărbierit și/sau cremă de bărbierit, conținând astfel de componenți. De asemenea, este de dorit să se asigure produse pentru îngrijirea personală sau îngrijirea pielii (în mod particular, deodorant sau produs bastonaș împotriva transpirației) care sunt incolori sau transparente, și au componenți mirositori care, anterior aplicării pe piele (de exemplu, aplicarea în regiunile axilare) prezintă un grad scăzut de miros sau sunt inodore, dar devin plăcut mirositoare după aplicare.

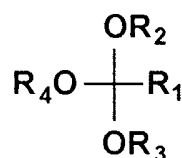
Sunt cunoscute compoziții solide, transparente, sub formă de gel, împotriva transpirației, care conțin unul sau mai mulți compuși antitranspirație ce reacționează la mediu acid (cu reacție acidă). A se vedea în acest sens brevetul **US 4154816** al lui Roehl și colaboratorii, și brevetul **US 4720381** al lui Schamper și colaboratorii, de exemplu, conținutul fiecăruia fiind în prezenta descriere de invenție prin referirea la întregul lor conținut. Fiecare din aceste brevete americane prezintă compoziții solide, transparente sau clare, bastonașe sub formă de gel împotriva transpirației, incluzând un compus metalic împotriva transpirației (cum ar fi, clorhidratul de aluminiu), și alcooli (atât alcooli monohidrici, cât și polihidrici), și dibenzil sorbitol eter (DBMSA) utilizat ca agent de gelifiere. Astfel de bastonașe împotriva transpirației gelificate cu DBMSA ca agent de gelifiere sunt utilizate ca mediu alcalin sau neutru, dar nu și ca mediu acid, deci chiar în prezența unor mici cantități de apă DBMSA hidrolizează în mediu acid sau va reacționa cu un alcool reactiv pentru a forma un acetal diferit. Asemenea compoziții de bastonașe împotriva transpirației conținând DBMSA ca agent de gelifiere se cunoaște că includ, de asemenea, arome convenționale, care încep să se volatilizeze imediat ce produsul se formează.

Se cunosc, de asemenea, bastonașe împotriva transpirației compuse în mare din soluții alcoolice gelificate de compuși împotriva transpirației, cu agentul de gelifiere fiind sarea de sodiu a acidului gras superior, cum ar fi, stearatul de sodiu. Totuși, asemenea bastonașe nu pot conține compușii uzuali împotriva transpirației, deoarece reacția acidă a acestor compuși obișnuiți împotriva transpirației produc descompunerea săpunului. Pentru înlăturarea dezavantajului au fost creați compuși împotriva transpirației cu reacție bazică, cum ar fi, hidroxi-clorură-lactat de sodiu; dar acești compuși alcalin reactanți împotriva transpirației prezintă dezavantajul că au un efect slab împotriva transpirației.

Este cunoscut, de asemenea, procedeul de eliberare întârziată a aromei din compoziție prin metode cum ar fi, micro-încapsularea substanței producătoare de arome. Totuși, obiectivul dorit anume, bastonașul deodorant transparent, incolor pe bază de apă-glicol, nu poate fi obținut utilizând astfel de metode convenționale pentru atingerea eliberării întârziată a aromelor, inclusiv micro-încapsularea. De exemplu, metodele standard de micro-încapsulare a unei arome uleioase într-un sistem acoperit solubil în apă nu va fi eficientă utilizând o bază apoasă-glicol, deoarece apa în bastonașul deodorant dizolvă stratul protector și elimină astfel prematur aroma. Astfel, micro-capsulele solubile în apă nu sunt compatibile cu

formulările pe bază de apă/glicol. Mai mult, o acoperire apă-intensivă (ce reacționează cu apa) sau micro-capsulă, care este compatibilă cu formulările pe bază de apă/glicol (cum ar fi, capsulele sensibile la pH sau micro-capsulele sensibile la căldură), nu sunt solubile în formula apă/glicol și pot fi deci, utilizate ca suspensii pentru solidul ce micro-încapsulează aroma în formula lichidă. După cum se poate aprecia, suspensiile de solide în lichidele clare, limpezi duc la o formulă ce pierde proprietățile sale de transparentă; suspensiile sunt, în cel mai fericit caz, translucide, și nu pot fi absolut clare. 50 55

Compoziția, conform invenției, este constituită, din 0,05...3% din greutatea totală a compoziției sau 10...100% din cantitatea totală de aromă din compoziție, de cel puțin o aromă potențială, care este, cel puțin un compus ales dintre, cel puțin un acetal sau un cetal de compus carbonil selecționat dintre heliotropin etilenglicol acetal, ionon dialchil cetal, metil naftil cetona dialchil cetal, citral poliol acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă dialchil acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă poliol acetal, vanilin dialchil acetal, vanilin alchilen acetal, anisic aldehydă dialchil acetal, anisic aldehydă poliol acetal, citral dialchil acetal, vanilin poliol acetal sau aleasă dintre un, cel puțin un *orto*-ester cu formula generală: 60 65



în care: R₁, R₂, R₃, R₄ după hidroliză formează un compus cu aromă și în care, R₁ este selectat dintre hidrogen, metil, fenetil, dinamil, fenilpropil, benzil, santalil și *cis*-3-hexenil, R₂, R₃, R₄ pot fi aceeași sau diferiți și sunt selectați dintre metil, fenetil, cinamil, fenilpropil, benzil, santalil, *cis*-3-hexenil, dar, dacă R₁ este hidrogen sau metil, atunci R₂, R₃, R₄ nu pot fi toți metil, precum și un vehicul constituit din substanțe acceptabile farmaceutic, compoziție care poate să reacționeze și în mediu acid pentru a produce o aromă relativ puternică; compusul este capabil de a fi stabil în compoziția alcalină, să fie hidrolizat și să elibereze aroma când este în contact cu pH-ul pielii; aroma este stabilă față de hidroliză la nivelul pH-ului mai mare de 7,5 și suferă hidroliza la pH=7,5 sau mai mic; pH-ul compoziției este mai mare de 8 când este în contact cu pielea și în care, cea cel puțin o aromă potențială este un compus ce este hidrolizat la un pH cel mult 8, pentru a produce un compus care posedă o aromă relativ puternică; aroma conține o multitudine de arome potențiale și fiecare aromă conține o multitudine de arome, fiecare cu un miros relativ scăzut în compoziția alcalină anterioară aplicării pe piele și care reacționează când este în contact cu pielea, pentru a produce un miros mai puternic; ionon dialchil cetalul este ionon dimetil cetalul sau ionon dietil cetalul, metil naftil cetona dialchil cetalul este metil naftil cetona dimetil cetal sau metil naftil cetona dietil cetal, citral poliol acetalul este selectat dintre citral etilenglicol acetal, citral butandiol acetal, citral butantriol acetal și citral propilenglicol acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă dialchil acetal este *alfa*-amil cinamaldehydă dimetil acetal sau *alfa*-amil cinamaldehydă dietil acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă poliol acetalul este selectat dintre *alfa*-amil cinamaldehydă propilenglicol acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă butantriol acetal și *alfa*-amil cinamaldehydă etilenglicol acetal, vanilin dialchil acetalul este vanilin dimetil acetal sau vanilin dietil acetal, vanilin alchilen acetalul este vanilin etilen acetal sau vanilin propilen acetal, anisic aldehydă dialchil acetalul este anisic aldehydă dimetil acetal sau anisic aldehydă dietil acetal, anisic aldehydă poliol acetalul este selectat dintre anisic aldehydă propilenglicol acetal, anisic aldehydă butantriol acetal și anisic aldehydă etilenglicol acetal și citral dialchil acetalul este citral dimetil acetal sau citral dietil acetal, vanilin poliol acetalul este vanilin propilenglicol acetal; vehiculul compoziției lichid poate fi antrenat pe bilă sau tambur și compoziția este aplicată pe piele 70 75 80 85 90 95

prin contact bilă-piele; vehiculul compoziției este pentru o compoziție deodorantă sub formă de stick; compoziția deodorantă sub formă de stick este o compoziție transparentă care conține cel puțin o aromă potențială; compoziția deodorantă sub formă de stick conține ca vehicul, stearat de sodiu ca agent de gelifiere; compoziția deodorantă sub formă de stick conține ca vehicul apă, propilenglicol și alcooli monohidrici; vehiculul este o pudră, și compoziția aplicată pe piele este o pudră; vehiculul este un vehicul pentru loțiuni pentru copii și compoziția este o loțiune pentru copii; vehiculul este un vehicul pentru loțiuni după bărbierit și compoziția este o loțiune după bărbierit; compoziția include apă.

Compozițiile de parfum conținând compus acetal drept substanță producătoare de aromă sunt cunoscute. Astfel, brevetul **US 4424146**, al lui Willis și colaboratorii, prezintă compoziții de parfum conținând acetaldehid etil dihidrolinalil (6,7-dihidrolinalil) acetal, acetalul diferind de compușii analogi, atât prin calitatea mirosului, cât și prin persistența lui. Acest brevet prezintă faptul că adăugarea acetalului descris la diferite compoziții de parfumuri imprimă un colorit mai verzui, mai spre lămâie și un caracter mai spre floral.

Brevetul **US 3751486**, al lui Schleppnik și colaboratorii, prezintă acetali alchil substituiți nesaturați, utili în prepararea și formularea aromei (compozițiilor eliberatoare de arome), cum ar fi, parfumurile și produsele parfumate datorită crudității plăcute, aromei florale și aromei de lemn a acetalilor nesaturați. Acest brevet prezintă că acetali descriși în el au utilitate cosmetică, în formulările detergent și săpun calup.

Nici unul din brevetele **US 4424146** sau **3751486** prezentate nu descriu că, compușii descriși pot fi utilizați pentru eliberarea întârziată a aromei, sau un mecanism pentru eliberarea întârziată a aromei după aplicarea, parfumului, respectiv compozițiilor de parfum pe corp; și aceste brevete americane nu descriu utilizarea compușilor care eliberează arome stabilite în produse clare (în particular, deodoranți bine demarcați sau produse tip bastonaș împotriva transpirației).

Brevetul **US 3479297**, al lui Rutzen și colaboratorii, prezintă un deodorant pentru cameră constând din propelent 60 - 80% greutate; 20...40% greutate solvent și 0,5...5% greutate ingredient activ, ingredientul activ fiind un acetal ciclic sau un cet al unei aldehide sau cetone mono-nesaturate având, cel puțin 3 atomi de carbon și un alcool alifatic, alcoolul alifatic fiind un 1,2- diol sau un 3- diol cu 8 la 24 atomi de carbon. Acest brevet descrie că ingredientul activ acetalul ciclic sau metalul este esențial inodor, dar reacționează în perioadă scurtă de timp cu substanțele odorifere prezente în cameră pentru a forma complecși neutri în miros, ingredientele active fiind suficient de stabile să rețină eficiența lor pe o perioadă comparativ lungă de timp.

Brevetul **US 3479297** prezintă deodoranții pentru cameră nu pentru corp și/sau sub braț sau alte compoziții pentru îngrijire personală sau îngrijirea pielii) conținând acetali specifici sau cetali care reacționează cu substanțele dăunătoare (noxe). Astfel de prezentări nu descriu compușii care sunt inodori sau au un nivel scăzut de miros când sunt aplicați (de exemplu, când sunt aplicați pe piele) și care sunt transformați în substanțe plăcut mirositoare după aplicare.

În concluzie, invenția este aceea de a furniza compoziții (de exemplu, produse pentru îngrijirea personală sau produse pentru îngrijirea pielii), având o putere de eliberare întârziată a aromei, în special, un deodorant tip bastonaș transparent sau un produs împotriva transpirației, conținând componentele ce produc aroma, astfel, încât să se atingă efectul de eliberare întârziată a aromei. Este de dorit în mod particular să se asigure astfel de produse în care aroma este eliberată după contactul compoziției cu pielea (adică, o aromă activată de corp).

În consecință, invenția este asigurată și o compoziție (de exemplu, un produs pentru îngrijirea personală (cum ar fi, un deodorant sau un antitranspirant pentru uz axilar sau alt produs pentru îngrijire personală), sau un produs pentru îngrijirea pielii, să contacteze pielea, având o capacitate de eliberare întârziată a aromei (eliberare a aromei după aplicarea compoziției).

150

Invenția asigură și un produs pentru îngrijire personală sau îngrijirea pielii prezentând capacitatea de eliberare întârziată a aromei, la care eliberarea aromei nu apare după contactul cu pielea (adică, în care aroma este activată de către piele), și metodă pentru utilizarea unui astfel de produs.

Scopul invenției este să asigure și un produs pentru îngrijirea personală ori un produs pentru îngrijirea pielii, în formă de soluție, pudră, loțiune, cremă sau alte emulsii, sau bastonaș gelifiat util în, de exemplu, deodoranți pentru utilizare sub braț sau antitranspiranți sau deodoranți pentru contactarea corpului, sau loțiuni pentru mâini, pudre pentru copii, loțiuni pentru copii, unguente, produse alimentare, produse pentru curățirea feței (demachianți), vopsele pentru corp, machianți ape de colonie, loțiuni după bărbierit și creme de bărbierit), având cel puțin un component generator de arome care este care este inodor sau cu un miros la nivel scăzut înainte de aplicare pe pielea umană, dar care se schimbă în substanță plăcut mirositoare (adică, care se schimbă într-un compus având o aromă puternică) când vine în contact cu pielea umană.

155

160

Invenția asigură și un produs pentru îngrijirea personală sau îngrijirea pielii, incluzând un vehiculant astfel ca produsul să fie util în lichide pentru dispozitive cu bile, spreziuri, aerosoli și creme aplicate pe pielea umană, având cel puțin un component eliberator de aromă ce este inodor sau puțin mirositor când se aplică, dar care se schimbă într-o substanță plăcut mirositoare când vine în contact cu pielea.

165

În urma cercetărilor se obține și un produs tip bastonaș (transparent (adică clar incolor) deodorant sau antitransparent cu proprietatea de a elibera întârziat aroma, substanța ce asigură aroma fiind inodoră sau cu nivel scăzut mirositor anterior aplicării dar care se schimbă în substanță plăcut mirositoare în contact cu pielea umană.

170

Prezenta invenție se bazează parțial pe recunoașterea faptului că pielea umană prezintă o "capacitate tampon" care menține viguros constant valoarea pH-ului. Această capacitate tampon este cunoscută și menționată ca "manta acidă". Pielea umană acționează rapid la neutralizarea acidă sau alcalină venită din afară la acea valoare constantă a pH-ului.

175

Aplicarea unui săpun cu pH ridicat pe piele este un exemplu de aport alcalin. Un săpun deodorant tip bastonaș, care independent prezintă un pH=9,5 - 10, este imediat neutralizat după aplicarea pe piele de către manta acidă a pielii, la un pH de 8,2 - 8,3. În intervalul de șapte ore de aplicare, sub braț (axilar) pH-ul pielii la locul aplicării este refăcut virtual la valoarea sa originală a pH-ului de 5,5 - 7,0, datorită mai sus menționatei capacități tampon a pielii.

180

Utilizând această recunoaștere a "capacității tampon" a pielii, invenția urmărește încorporarea în compozițiile de contactare a pielii, a cel puțin un component ("aromă potențială") care își menține integritatea sa la un pH peste aproximativ 8,0, pH ce nu permite eliminarea aromei, dar care începe să-și piardă integritatea sa odată cu scăderea pH-ului sub 8,0 și în consecință, eliberându-se aroma pe măsură ce pielea se reîntoarce la normal, valoarea originală dinaintea aplicării compoziției. Este de dorit ca aroma potențială să-și rețină integritatea (să nu elibereze aroma) la un pH peste 7,5, dar să înceapă să-și piardă integritatea, la un pH de 7,5 și sub, și să elibereze aroma.

185

190

Astfel, invenția urmărește să încorporeze în produsul, conform invenției, pentru îngrijirea pielii, diferiți compuși (molecule) care sunt chimic stabili și în mod particular inodori în mediul având un pH de 9,5 - 10 (de exemplu, mediul deodorantului bastonaș pe bază de

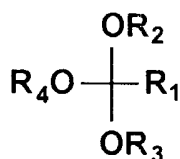
săpun apă/glicol), dar care începe să hidrolizeze, la un pH de 8 și sub, să elibereze porțiunea mirositoare a moleculei. Deci, într-un deodorant bază cu un pH de 9,5 - 10, componentul este o "aromă potențială", capabil de a forma un compus cu un tușeu plăcut (de exemplu, după scăderea pH-ului), el însuși fiind încă stabil și relativ inodor. După aplicarea pe piele, odată cu scăderea pH-ului mediului înconjurător aplicării componentului la pH=8 sau mai mic (de dorit, la un pH=7,5 sau mai mic), și odată cu scăderea pH-ului pielii, la 5,5 - 7,0, aroma este eliberată datorită hidrolizei moleculei eliberatoare de aromă (porțiunii aromei din moleculă); și pe măsură ce pH-ul pielii scade spre 5,5 - 7,0, tot mai multă aromă este eliberată (de exemplu, pe o perioadă rotundă, de 7 - 12 h).

În concluzie, prezenta invenție asigură o compoziție, și un mod de utilizare a unei astfel de compoziții, având o aromă potențială, aroma potențială fiind activată numai după aplicare compoziției, de exemplu, pe piele. Compoziția este o compoziție alcalină (de exemplu, are un pH de 7,5 sau mai mare, cum ar fi 8,0 sau mai mare). Compoziția include un vehiculant, astfel ca ea să poată fi aplicată și, cel puțin o aromă potențială. Acea cel puțin o aromă potențială este puțin mirositoare, sau chiar inodoră, și este stabilă în compoziția alcalină (de exemplu, în soluția alcalină incluzând apa). Totuși, după scăderea pH-ului mediului potențialei arome, aroma potențială reacționează (de exemplu, este hidrolizată) pentru a elibera porțiunea mirositoare a aromei potențiale, prin aceasta asigurând o aromă (de exemplu, una din aromele relativ plăcut mirositoare și puternic mirositoare).

În mod specific, prezenta invenție asigură o compoziție pentru contactarea pielii umane, având o aromă activată de corp ce este inodoră sau cu nivel odorific scăzut în momentul aplicării pe piele (de exemplu, aplicată pe piele în vehiculant alcalin, având un pH mai mare de 7,5) și care se transformă de către pielea naturală (datorită capacității tampon a pielii) într-o substanță plăcut mirositoare, de exemplu, prin hidroliza compusului pentru a elimina porțiunea mirositoare a moleculei și se mai referă și la metoda de utilizare a unor astfel de compoziții.

Diferite materiale specifice care sunt corespunzătoare la pH alcalin (de exemplu, un pH mai mare de 7,5), și care suferă hidroliza la un pH și mai acid (de exemplu, la cel mult 7,5), producând mirosuri plăcute, pot fi încorporate în compoziția, conform prezentei invenții. În mod specific și ilustrativ (fără limitare), acetalii sau cetali, de exemplu, cei ai compușilor carbonil care sunt corespunzători și stabili la hidroliză, la pH alcalin (de exemplu, mai mare, cu un pH de 8,0), preferabil, un pH mai mare de 7,5) care suferă hidroliza, la un pH mai acid și care produce mirosuri plăcute după hidroliză, sunt utili drept miresme potențiale sau arome activate de către un corp a compoziției, conform prezentei invenții. În continuarea descrierii, prin acetali sau cetali, utili în cadrul prezentei invenții, se înțelege acetali, sau cetali, sau materiale producătoare de arome ce prezintă comportarea dorită la hidroliza pH dependentă și în urma căreia se obține mirosul (de exemplu, aroma plăcută). Compoziția poate fi aplicată pe piele, utilizând vehiculantul corespunzător, și poate atinge eliberarea întârziată a aromei (după aplicarea pe piele).

O altă clasă de compuși utili ca arome potențiale, conform prezentei invenții, sunt *orto-esterii*. Acești compuși *orto-esteri*, în general, au formula generală următoare:



unde, cel puțin unul din $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ și R_4 este capabil de a forma un material ce prezintă o aromă după hidroliza *orto-esterului*. Mai specific, (și ilustrativ, deși nu limitativ), R_1 poate fi

- reprezentat de hidrogen, metil, fentil, cinamil, fenilpropil, benzil, santalil, etc.; și R_2, R_3 și R_4 pot fi identici unul față de altul sau diferiți, și pot fi reprezentați de metil, fenetil, cinamil, fenilpropil, benzil, santalil, etc. (R_2, R_3 și R_4 nu pot fi reprezentați de hidrogen); totuși, dacă R_1 este reprezentat de metil sau hidrogen, atunci R_2, R_3 și R_4 nu pot fi toți reprezentați de metil (adică, cel puțin unul din $R_1 - R_4$ trebuie să fie reprezentat de fenetil, cinamil, fenilpropil, etc., de exemplu, un radical ce formează un material cu o aromă după hidroliză). Astfel, cel puțin unul din $R_1 - R_4$ trebuie să fie un radical ce formează un material cu aromă, după hidroliză. 245
- Compușii descriși în cele ce urmează pot fi utilizați în îngrijirea personală diversă și ca produse pentru îngrijirea pielii, așa cum se discută în continuare, sub formă de soluții, loțiuni, cremă sau alte emulsii, stick (bastonaș) gelifiat, aerosol, spray sau lichid pentru utilizare cu bilă; și în mod particular, pot fi utilizați pentru a produce eliberarea întârziată a aromei într-un deodorant transparent (clar), sau produs bastonaș împotriva transpirației. 250
- Compoziția, conform prezentei invenții, este o compoziție alcalină, sau, dacă este neapoasă, este capabilă să asigure o compoziție alcalină în contact cu apa. În continuare, când se face referire la o compoziție capabilă de a asigura o compoziție alcalină când vine în contact cu apa, se înțelege, atât (1) o compoziție alcalină (de exemplu, o compoziție alcalină conținând apă), cât și (2) o compoziție care va fi alcalină în contact cu apa (de exemplu, o compoziție anhidră, dar care va fi alcalină în contact cu apa). Compozițiile, conform prezentei invenții, nu sunt compoziții acide. În compozițiile acide, aroma potențială ar hidroliza, eliberând aroma anterior aplicării. 255
- După cum rezultă cu claritate din paragraful anterior, prezenta invenție nu necesită o compoziție bazată pe apă (sau chiar conținând apă). De exemplu, compozițiile de diferite pulberi și compozițiile de bastonașe gelificate intră în cadrul prezentei invenții (de exemplu, pudre pentru copii, loțiuni pentru copii, pudre) pot fi, de exemplu, neapoase. Desigur, bastonașele gelificate (de exemplu, cele cu stearyl alcool-ciclometicon (Dow Corning Corp.)) sunt, de asemenea, neapoase. Mai mult, compozițiile, conform prezentei invenții (de exemplu, compozițiile clare sau transparente, cum ar fi, compozițiile bastonaș), pot conține cantități relativ scăzute de apă, de exemplu, aproximativ 5% greutate. Astfel de compoziții clare sau transparente, conținând 5% greutate apă, sunt ilustrative și, astfel de compoziții pot conține mai mult sau mai puțin de 5% greutate apă. 260
- Când compoziția, conform prezentei invenții, urmează să fie alcalină (sau neapoasă, alcalină în contact cu apa sau substanțele conținând apă) este necesar să se asigure prezența ingredientelor solubile în apă, producătoare de pH alcalin în orice compoziție conținând orice cantitate de apă (sau care va apare în contact cu orice cantitate de apă anterior aplicării). În acest sens, o compoziție care conține, cel puțin 0,5% greutate apă poate produce în anumit grad hidroliza, în special, dacă alți solvenți polari cum ar fi, etanolul sau propilen glicolul sunt prezenți. Asemenea ingrediente solubile în apă, producătoare de pH alcalin, utilizate în mod obișnuit în tehnologia de specialitate, includ dicarbonatul de sodiu, hidroxidul de calciu sau magneziu, oxidul de calciu sau magneziu, silicații metalelor alcalino-pământoase, alcanolaminele, tris(hidroximetil)aminometan hidroxidul de sodiu, etc. Asemenea ingrediente solubile în apă, producătoare de pH alcalin pot fi utilizate, atât pentru compozițiile apoase (conținând apă), cât și pentru compozițiile neapoase; totuși, pentru compozițiile neapoase, pulberi cum ar fi, dicarbonatul de sodiu, oxidul de magneziu, etc., sunt preferate. 265
- Aromele potențiale descrise în prezent pot fi utilizate în compozițiile împotriva transpirației, compoziții neacide, cu antitranspiranți ce sunt alcalini în natură (de exemplu, sodiu aluminu lactat). Totuși, compozițiile utilizate în prezent împotriva transpirației includ antitranspiranți ce sunt de natură acidă (de exemplu, clorohidrat de aluminiu); aroma potențială, dacă este utilizată în astfel de compoziții antitranspirație utilizate în prezent, conținând antitranspiranți acizi, nu vor atinge obiectivul eliberării întârziate a aromei, după contactarea cu umezeala și transpirația. 270

În rezumat, conform unui aspect al prezentei invenții, o "aromă potențială" care prezintă miros scăzut sau lipsă când este prezentă într-o compoziție alcalină, este aplicată pe pielea umană într-o compoziție alcalină (sau într-o compoziție capabilă să producă un pH alcalin, când vine în contact cu apa), hidrolizează pe pielea umană deoarece pH-ul pielii este natural scăzut, ca urmare a aportului alcalin, datorită aplicării materialului alcalin pe piele. Produsul de hidroliză rezultat, care este mirositor, conferă un miros plăcut pielii. Din nou, baza pentru hidrolizarea aromei potențiale o constituie capacitatea tampon puternică a pielii umane de a menține pH-ul suprafeței pielii în domeniul acid, de 5,5 - 7,0, depinzând de piele și de populație, capacitatea tampon a pielii neutralizând alcalinitatea produsă prin aplicarea materialului alcalin pe piele și restaurând pH-ul normal al pielii (prin aceasta producându-se hidroliza).

În mod caracteristic, câteva arome potențiale diferite (de exemplu, câțiva carbonil acetali sau cetali diferiți) sunt amestecați împreună cu formularea alcalină, ce urmează a fi aplicată pe piele, pentru a asigura formularea de "arome" dorite sau de parfumuri ca urmare a hidrolizei de pe piele.

Într-un alt aspect al prezentei invenții, bastonașele deodorante pe bază de stearat conținând apă, propilen alcool, alcooli monohidrici, facultativ alte arome și coloranți, și incluzând arome potențiale, așa cum s-a discutat anterior (incluzând, în special, *orto*-esteri) și/sau acetali sau cetali ai compușilor carbonilici (așa cum s-a discutat mai sus) pot fi făcuți să atingă eliberarea întârziată a aromei după aplicarea pe piele, în timp ce se menține un produs deodorant clar sau transparent.

În consecință, prin prezenta invenție se poate asigura un produs cu eliberare întârziată a aromei (de exemplu, un produs eliberator de aromă), la contactarea cu pielea umană, cum ar fi, produsul pentru îngrijirea personală sau produsul pentru îngrijirea pielii, care poate fi înzestrat cu capacitatea de eliberare a aromei, întârziat până după contactul cu pielea umană; adică este o aromă activată de corp, fără a fi necesare tehnicile standard pentru eliberarea cu întârziere, de exemplu, microîncapsularea; mai mult, prezenta invenție permite formarea unui produs transparent (clar) deodorant sau produs bastonaș antitranspirație, posedând capacitatea de eliberare întârziată a aromei.

În fig. 1 și 2 se demonstrează hidroliza pH-dependentă a unui *orto*-ester specific.

Fig. 3 și 4 demonstrează hidroliza pH-dependentă a unui alt *orto*-ester specific.

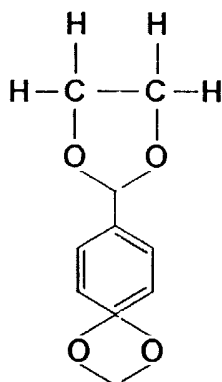
Cu toate că prezenta invenție va fi descrisă în legătură cu formele specifice și preferate de realizare, trebuie înțeles că nu se intenționează să se limiteze invenția la acestea. Din contră, se intenționează să se acopere toate modificările, schimbările și echivalentele ce intră și sunt incluse în spiritul prezentei invenții, așa cum se definesc și în revendicările ce o însoțesc.

Pe tot parcursul prezentei descrieri a invenției, unde se prezintă că, compoziția și metoda (procedeul) includ sau cuprind materiale sau etape specifice, acestea intră, de asemenea, în planul prezentei invenții, compoziția sau metoda constând în esență, din materialele sau etapele menționate.

Prezenta invenție constă din prezentarea unei compoziții pentru eliberarea întârziată a aromei și în particular, o compoziție pentru aplicarea pe pielea umană (de exemplu, un produs de îngrijire personală sau un produs de îngrijire a pielii), având componentele aromei potențiale ce sunt inodore sau cu nivel odorific scăzut anterior aplicării, dar care se schimbă în substanță plăcut mirositoare, după contactarea pielii (în particular, având o eliberare a aromei activată de corp). Compoziția este alcalină când este în contact cu/sau conține apă, și include un vehiculant și, cel puțin un component de aromă potențială (suplimentar oricăror componenți eliberatori de arome și/sau alți componenți cum ar fi, coloranții, componentul de aromă potențială fiind inodor sau cu nivel odorific scăzut în condiții alcaline, la un pH în

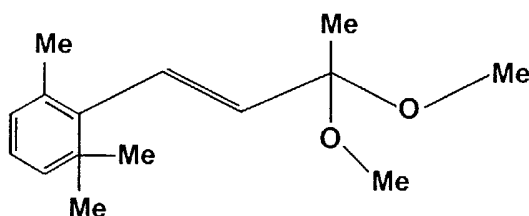
mediu înconjurător, de exemplu, 9,5-10), care mai hidrolizează însă, la un pH mai scăzut pentru a produce o substanță plăcut mirositoare. Scăderea pH-ului este atinsă după contactarea cu pielea, acest lucru datorită capacității tampon a pielii ce va neutraliza compoziția alcalină asigurând componentul de aromă potențială în mediul înconjurător ce va produce hidroliza aromei potențiale pentru a produce o substanță plăcut mirositoare.

Așa cum s-a indicat anterior, diferiți cetali sau acetali, de exemplu, compușii carbonil, care sunt corespunzători față de hidroliza la pH alcalin (de exemplu, pH-ul mai mare de 8,0, preferabil, pH-ul mai mare de 7,5), dar care suferă hidroliza la un pH acid mai mare, și care produce mirosuri plăcute după hidroliză, sunt utili ca arome potențiale sau arome activate de corp încorporate în compozițiile, conform prezentei invenții. Compușii specifici, utili ca arome potențiale pentru prezenta invenție, sunt prezentați în cele ce urmează ca produse, cu formulele generale, de la I la IV:



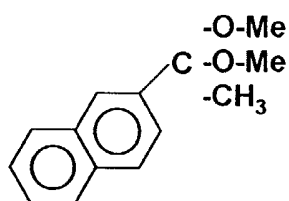
Heliotropin etilen glicol acetat

(I)



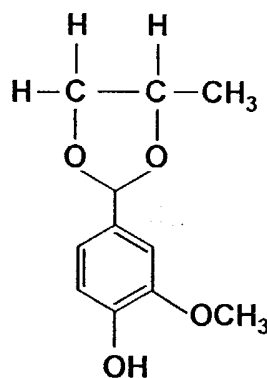
Innon dimetil cetat

(II)



Metil naftil ceton
dimetil cetal

(III)



Vanilin propilen
glicol acetat

(IV)

Alți astfel de acetali sau cetali ce sunt hidrolizabili în condiții mai acide pentru a forma compusul odorant, dar care sunt stabili și au slab sau deloc miros în condiții mai alcaline, includ (ilustrativ) citral butantriol acetalul, *alfa*-amil cinamaldehyd dimetil acetalul, și *alfa*-amil cinamaldehyd butantriol acetalul.

În general, acetali și cetali ce pot fi utilizați, conform prezentei invenții, includ (dar, nu sunt limitativi) heliotropin etilen glicol acetalul, inoni dialchil cetalul, metil naftil ceton dialchil cetalul, citral polioli acetalul, *alfa*-amil cinamaldehyd dialchil acetalul, *alfa*-amil-cinamaldehyd polioli acetalul, vanilin dialchil acetalul, vanilin alchilen acetalul, amisic aldehyd dialchil acetalul, anisic aldehyd polioli acetalul, citral dialchil acetalul și vanilin polioli acetalul.

Compușii specifici din cadrul scopului prezentei invenții, respectiv, compușii specifici ai acestor acetali și cetali includ ionon dimetil cetalul, inono dietil cetalul, metil naftil ceton dimetil cetalul, metil naftil ceton dietil cetalul, citral etilen glicol acetalul, citral butandiol acetalul, citral butantriol acetalul, citral propilen glicol acetalul, *alfa*-amil cinamaldehyd dimetil acetalul, *alfa*-amilcinamaldehyd dietil acetalul, *alfa*-amil cinamaldehyd propilen glicol acetalul, *alfa*-amil cinamaldehyd butantriol acetalul, *alfa*-amil cinamaldehyd etilen glicol acetalul, vanilin etilen acetalul, vanilin propilen acetal, anisic aldehyd dimetil acetal, anisic aldehyd dietil acetalul, anisic aldehyd propilen glicol acetalul, anisic aldehyd butantriol acetalul, anisic aldehyd etilen glicol acetalul, citral dimetil acetal, citral dietil acetal, și vanilin propilen glicol acetal.

Ilustrativ, acetali și cetali pot fi sintetizați prin tehnica care este o modificare a metodelor descrise în Organic Syntheses Collective, vol. 3, pp. 731-732. Un exemplu al acestei tehnici este prezentat în cele ce urmează. Desigur, o astfel de tehnică este numai ilustrativă și nicidecum limitativă.

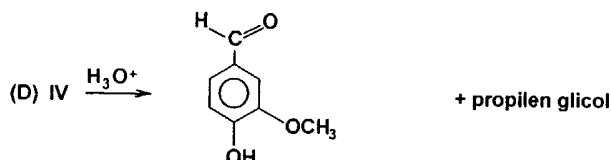
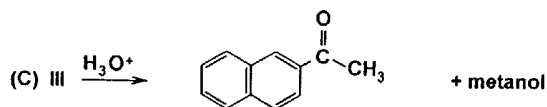
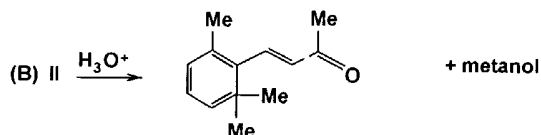
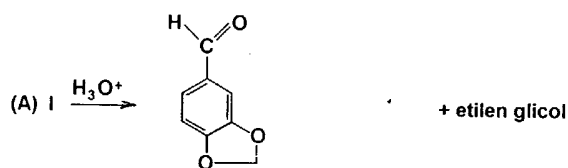
Un amestec de *beta*-metil naftil cetonă (200 g), trimetil *orto*-formiat (430 g) și toluen (250 ml) se agită sub atmosferă de nitrogen, timp de 10 min. La acest amestec se adaugă 1,8 ml de BF_3OEt_2 (47%) și se agită, timp de 48 h, la temperatura camerei, se spală cu dihidrogenocarbonat de sodiu apos și clorură de sodiu soluție saturată. Amestecul se usucă apoi pe sulfat de sodiu, se concentrează și se distilă la presiune redusă pentru a obține 192 g de *beta*-naftilceton dimetil cetal. Punctul de fierbere este, de 113-116 °C/1,5 mmHg.

RMN(CDCl_3): 1,62(3H,s), 3,25(6H, s), 7,48.1(7H,m)

IR(net): 3055,1680, 1280

MS M^+ : 184(M-MeOH)

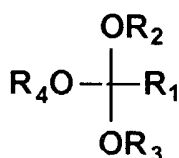
De asemenea, se prezintă în cele ce urmează, ilustrarea reacțiilor de hidroliză care au loc în condiții acide, pentru a elibera substanțele care urmează, prezentate sub lista compușilor I-IV:



RO 117417 B1

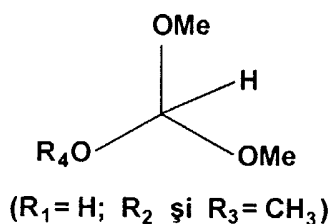
Compușii anteriori și reacțiile sunt numai ilustrative pentru variații acetali și cetali, și materialele cu arome formate din ei, care pot fi utilizate, conform prezentei invenții. Nu numai că astfel de acetali și cetali (de exemplu, acetali sau cetali ai compușilor carbonil, cum ar fi, acetalii sau cetalii compușilor carbonil conjugați) pot fi utilizați, dar se pot utiliza și alți compuși, inclusiv (dar, nu limitativ la) esterii, amidele și derivații hidrolizabili ai compușilor carbonilici, capabili de a produce mirosuri plăcute, în concordanță cu prezenta invenție.

Așa cum s-a menționat mai sus, altă clasă de compuși utili ca potențiale arome în prezenta invenție o constituie *orto*-esterii, în general, reprezentați de formula generală:

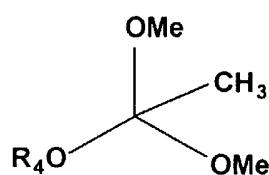


în care, cel puțin unul din $\text{R}_1 - \text{R}_4$ formează material aromă după hidroliză a *orto*-esterului. Mai specific, definițiile lui $\text{R}_1 - \text{R}_4$ au fost date anterior.

În cele ce urmează, se dau tipurile ilustrative de compuși *orto*-esteri cu utilizare în cadrul prezentei invenții. Acești compuși *orto*-esteri sunt ilustrativi și nu limitativi, și arată (în particular, împreună cu mai sus menționații acetali și cetali, esterii, amide, etc.) domeniul larg al aromelor potențiale, care pot fi utilizate ca parte a prezentei invenții. În tipurile ilustrative de *orto*-esteri, în cele ce urmează, $\text{R}_1 - \text{R}_4$ se referă la $\text{R}_1 - \text{R}_4$ din formula *orto*-esterilor, din paragraful imediat precedent.

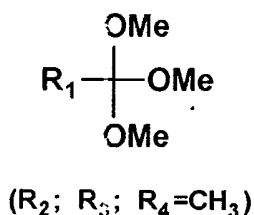


(Va)



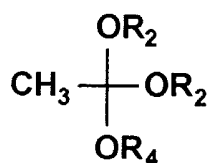
(Vb)

unde: R_4 poate fi fenetil, cinamil, fenilpropil, benzil, geranil, citronelil, C-3-hexenil și santalil:



(VI)

unde: R_1 poate fi fenil, cinamil sau benzil:



($\text{R}_1 = \text{CH}_3$)

(VII)

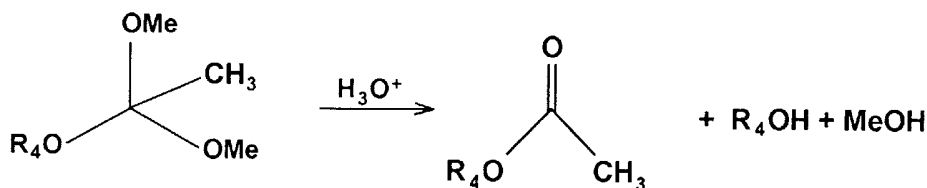
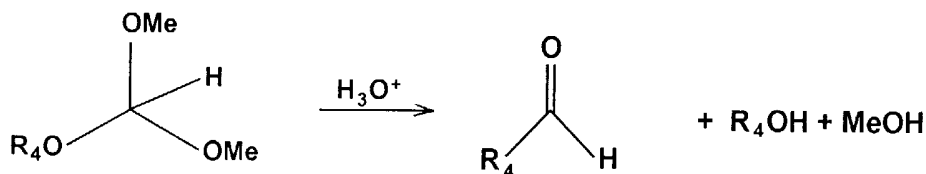
unde: R_2-R_4 pot fi aceeași sau diferiți și pot fi, fenetil, cinamil fenilpropil, benzil, geranil, citronelil, C-3-hexenil, și santalil (aceleași părți pentru R ca și în formulele V_a și V_b).

orto-Esterii pot fi sintetizați prin tehnicile cunoscute celor ce lucrează în domeniul de specialitate. Ilustrativ, un exemplu, de astfel de tehnică este prezentat în cele ce urmează. Desigur, asemenea tehnici ilustrative nu sunt limitative.

Sinteza trietil orto-fenilacetatului

La un amestec de etanol uscat (20 g) și cloroform uscat (15 ml) se adaugă 50 g benilnitril și se agită, la temperatura, de 10...15°C. La acest amestec, se adaugă acid clorhidric uscat (15,6 g). După 48 h, la temperatura camerei, se adaugă etanol uscat (100 ml) și amestecul se lasă, la temperatura camerei, timp de 2 zile. Amestecul se toarnă într-o soluție 5% hidroxid de sodiu. Extracția se execută cu cloroform și concentrarea duce la obținerea unui ulei (43 g). Trietil *orto*-fenilacetatul se rafinează prin distilare. (p.f.= 69 - 71°C/1,5 mmHg, RMN (δ) 1,1 - 1,3 (9H, m), 3,1 (2H, s), 3,5 - 3,6 (6H, m), 7,2 - 7,4 (5H, m).

De asemenea, prezentat în următoarele scheme de reacție (E) și (F) sunt ilustrări ale reacțiilor de hidroliză ce au loc în condiții acide, pentru a elibera substanțele plăcut mirositoare din *orto*-esterul potențial de arome. Formulele specifice pentru cele ce urmează sunt descrise la compușii V_a , V_b , VI și VII. De asemenea, în cele ce urmează sunt descrise materialele generatoare de arome, pentru un R_4 dat.



Produsele acid-hidrolizate ale lui (E) și (F) sunt prezentate în tabelul A care urmează:

Tabelul A

Identitatea lui R_4 în materialul de plecare	Produsele de hidroliză
Fenetil Cinamil Fenilpropil	Rose P., Rose P. acetat (formiat) Alcool cinamic, acetat de cinamil (formiat) Alcool fenilpropilic Fenilpropil acetat (formiat)
Benzil Geranil Citronelil C-3 Hexenil Santalil	Alcool benzilic, benzil acetat (formiat) Geraniol, geranil acetat (formiat) Citronelol, citronelil acetat (formiat) C-3-Hexenol, C-3-hexenil acetat (formiat) Santalol, santalil acetat (formiat)
(G)	$ \begin{array}{c} \text{OMe} \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{OMe} \\ \\ \text{OMe} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{OMe} \end{array} + 2 \text{ MeOH} $

Produsele de hidroliză acidă ai lui (G) sunt prezentate în tabelul B care urmează:

Tabelul B

Identitatea lui R ₁ în materialul de plecare	Produsele de hidroliză
Fenil	Metil benzoat
Cinamil	Metil cinamat
Benzil	Metil fenilacetat

(H)	$ \begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OR} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OR} \end{array} + \text{ROH} $
-----	--

R este același cu R₂, R₃ și R₄ din formula VII. Fiecare R poate fi același sau diferit și poate fi, oricare din materialele de pornire prezentate pentru "R₄" în tabelul A.

Fig. 1 și 2 demonstrează hidroliza pH-dependentă a *orto*-esterului specific, în care (în general, formula pentru *orto*-esteri) R₁=H, R₂=fenetil, și R₃=R₄=CH₃. Fig. 2 arată că, la pH=9,5, concentrația *orto*-esterului specific reprezentând 90% din conținutul amestecului de reacție, este neschimbat pe o perioadă, de 24 h, în timp ce produsul de hidroliză, fenetil alcoolul, este neschimbat pe o perioadă de 24 h și se apropie de 0% din amestecul de reacție. Pe de altă parte, fig. 1 arată că, la pH=6,5, *orto*-esterul hidrolizează rapid și, în aproximativ 9 h a dispărut practic din amestecul de reacție. Materialul aromă fenetil alcool a crescut în concentrație complet, înlocuind materialul de plecare. Astfel, fig. 1 și 2 demonstrează utilizarea unui *orto*-ester specific ca potențial de aromă, prin aceasta la un pH mai scăzut un material ce furnizează aromă este eliberat din *orto*-ester.

Fig. 3 și 4 demonstrează hidroliza pH-ului dependentă, a *cis*-3-hexanol *orto*-formiatului, unde (în formula generală pentru *orto*-esteri) R₁=H, R₂=*cis*-3-hexenil și R₃=R₄=CH₃. Fig. 4 arată că, la pH=8,6, și dintr-un amestec de reacție unde *orto*-esterul reprezintă 70 - 80% din amestec, numai o mică parte procentuală de *orto*-ester hidrolizează pe o perioadă, de 24 h, în timp ce produsul de hidroliză, *cis*-3-hexenol, reprezintă 0-35% din amestec, după 24 h. La un pH de 9 sau mai mare, concentrația produsului de hidroliză este neschimbată pe o perioadă, de 24 h, aproape de 0% din amestecul de reacție. Pe de altă parte, fig. 3 arată că, la pH=6,5, *orto*-esterul hidrolizează rapid în aproximativ 7 h, și esențial, a dispărut din amestecul de reacție. Astfel, fig. 3 și 4 demonstrează utilizarea *orto*-esterului diferit, față de *orto*-esterul utilizat în cadrul fig. 1 și 2, ca un potențial de aromă, prin care, la un pH mai scăzut un material asigură o aromă eliberată din *orto*-ester.

Diferite compoziții, pentru contactarea pielii, intră în cadrul scopului prezentei invenții, incluzând diferitele produse pentru îngrijirea pielii.

Bazat pe vehiculantul specific utilizat, compozițiile sunt utile ca, compoziții lichide aplicabile cu bilă, pulberi, pudre, compoziții spray, aerosoli, compoziții bastonașe și compoziții cremă, aplicate pe pielea umană. De exemplu, compozițiile, conform prezentei invenții, utilizând un vehiculant cunoscut în tehnologia de specialitate, și posibil și alți componente, inclusiv, de exemplu, apă, pentru a forma compoziția alcalină, pot fi utilizați pentru deodoranții cu aplicare sub braț, loțiuni pentru mâini, pudre pentru copii, loțiuni pentru copii, unguente, produse alimentare, demachianți, vopsele de corp, machianți, produse de colonie, loțiuni după bărbierit și creme de bărbierit.

În afară de încorporarea aromei potențiale, așa cum s-a descris anterior, și de necesitatea unui mediu înconjurător bazic (de exemplu, vehiculant alcalin) sau un mediu ce devine alcalin când vine în contact cu apa, compozițiile, conform prezentei invenții, pot include componenți convenționali, de exemplu, pentru lichidele ce urmează a fi antrenate de bile, spreii, aerosoli, creme și produse stick. Astfel, componentele convenționale ale diferitelor produse pentru îngrijirea personală și îngrijirea pielii, de exemplu, deodorante tip bastonaș, pudre pentru copii, loțiuni pentru mâini, loțiuni pentru copii, etc) pot fi, de asemenea, încorporate în cadrul compozițiilor, conform prezentei invenții, atâta timp, cât acești componenți nu afectează compoziția pH-ului, astfel ca hidroliza aromei potențiale să aibă loc și, atâta timp, cât componenții sunt inerți față de potențiala aromă (sau, atâta timp, cât componenții nu împiedică eliberarea aromei potențiale, respectiv eliberarea substanței plăcut mirositoare prin, de exemplu, hidroliză, după aplicarea compoziției pe piele).

Desigur, compozițiile, conform prezentei invenții, pot include arome convenționale, atâta timp, cât asemenea arome sunt inerte față de aromele potențiale ale prezentei invenții și nu afectează pH-ul compoziției, astfel ca, hidroliza aromelor potențiale să poată avea loc.

Compozițiile, conform prezentei invenții, pot fi preparate prin tehnicile cunoscute în tehnologia de specialitate și sunt aplicate în maniera celor cunoscute compozițiilor convenționale (de exemplu, lichide pentru antrenare pe bile, sprayuri, aerosoli, produse sub formă de bastonașe și produse sub formă de creme).

Concentrația totală a aromelor potențiale în compozițiile conform prezentei invenții, ilustrativ, poate merge, de la 0,05 la 3% greutate, deși asemenea concentrații nu sunt limitate. De asemenea, ilustrativ și nu limitativ, aroma potențială poate fi prezentă în cantitate, de 10...100% din cantitatea totală de aromă ingredient în compoziție.

După cum s-a indicat mai sus, o pluralitate de arome potențiale (de exemplu, câțiva acetali sau cetali carbonil) se amestecă, preferabil, împreună în formularea alcalină și pot să asigure o formulare, având setul dorit de "arome" sau mirosuri după hidroliză, după aplicarea pe piele.

După cum s-a indicat anterior, prezenta invenție, încorporând aromele potențiale în compozițiile pentru contactarea pielii umane, este în mod particular potrivită prin utilizarea deodorantului tip bastonaș sau produselor antitranspirație ce sunt clare sau transparente.

Formulări corespunzătoare includ bastonașele deodorante bazate pe stearat de sodiu conținând apă, propilen glicol, alcooli monohidrici, alte arome și coloranți, totuși, prezenta invenție nu este limitată la utilizarea aromelor potențiale în compozițiile bastonaș transparente sau clare, și, de asemenea, include diferite compoziții în care soluțiile, loțiunile, cremele și alte emulsii sunt utilizate ca vehiculanți pentru compoziția (îngrijire personală sau îngrijire a pielii) aplicată pe piele.

Următorul test ilustrează hidroliza diferiților acetali sau cetali ai compușilor carbonilici în condiții acide, sau în transpirație cu bacteria epidermică LT (*Arthrobacter species*) și H6 (diferiți *Staphylococcus epidermidis*), care acetali sau cetali sunt utili în condiții bazice (alcaline).

Hidroliza diferiților compuși a fost testată în transpirație sau apă, după cum se indică în continuare.

Testul 1.

Următoarele patru tipuri de materiale au fost testate pentru hidroliza acetalului sau cetalului:

630

(1) acetal în transpirație sau apă;

(2) glucozidă și ester în apă;

(3) acetal și cetal prin tulpina LT (sau H6) în transpirație (LT este *Arthrobacter s.p.*, și H6 este *Staphylococcus epidermis*); și

(4) glucozidă și ester cu tulpina LT în transpirație.

635

Procedeul în legătură cu (1) și (2) de mai sus a fost după cum urmează:

pH-ul amestecului de acetal sau cetal (300 μ l), Nonipol 130 (Sanyo Kasel Co., Ltd.) (300 μ l), Tween 80 (60 μ l) și transpirație (120 ml) sau apă (120 ml apă distilată) a fost reglat și apoi, amestecul a fost sterilizat prin filtrarea sa printr-o membrană filtrantă, de 0,45 μ m.

Amestecul sterilizat se agită, timp, de 24 h, la 37°C. Se verifică apoi gradul de hidroliză prin cromatografie în fază gazoasă utilizând un compus dibenzil drept standard intern, după 3, 6, 9 și 24 h.

640

Procedeul în legătură cu (3) și (4) a fost următorul:

Un amestec de acetal (sau cetal) în cantitate, de 300 μ l, Nonipol 130 (300 μ l), Tween 80 (60 μ l) și transpirație (120 ml) a fost sterilizat prin filtrare prin membrană filtrantă, de 0,45 μ m. Amestecul sterilizat, a fost completat cu tulpina LT (sau H6) și amestecul rezultat a fost agitat, timp, de 24 h, la temperatura, de 37°C. Produsul rezultat a fost verificat prin cromatografie în fază lichidă utilizând dibenzil, drept standard intern, după 3, 6, 9 și 24 h.

645

Rezultatele experimentului de mai sus sunt prezentate în tabelul 1, care urmează:

RO 117417 B1

650

Tabelul 1

Compus	Mediu	pH	Tulpină	Ore			
				3	6	9	24
Heliotropin etilen glicol acetal	Transpirație	7,7-8,2	-	0	0	0	1,7
	Apă	7,2-7,9	-	0,4	3,6	5,6	11,0
	Transpirație	7,6-8,0	LT	2,2	4,0	5,9	12,4
	Transpirație	7,5-7,7	H6	1,5	3,0	5,7	16,2
	Transpirație	6,2-6,4	-	18,1	32,4	40,7	64,7
	Apă	5,7-5,8	-	63,8	65,7	66,7	68,5
Ionon dimetil cetal	Transpirație	7,6-7,8	-	2,4	19,0	32,8	25,9
	Apă	6,7-7,1	-	18,8	30,6	33,5	28,3
	Transpirație	7,4-7,6	LT	0,8	0,1	7,7	30,7
	Transpirație	7,3-7,7	H6	18,5	18,1	16,0	28,8
	Transpirație	6,4-6,6	-	36,4	45,8	44,8	29,1
	Apă	6,9-7,0	-	13,0	14,8	28,8	13,8
Metil naftil ceton dimetil cetal	Transpirație	7,7-8,1	-	0,0	0,0	2,5	12,4
	Apă	7,3-8,1	-	0,0	1,2	6,4	20,0
	Transpirație	7,6-7,8	LT	0,0	0,3	3,6	8,8
	Transpirație	7,5-7,7	H6	1,1	5,8	7,6	20,5
	Transpirație	6,3-6,4	-	26,1	40,2	50,1	83,3
	Apă	6,2-6,4	-	54,4	75,8	87,9	93,7
Citral butantriol acetal	Transpirație	6,9-7,3	-	1,5	6,9	10,3	14,6
	Apă	8,2-9,3	-	0,0	0,1	0,3	0,3
	Transpirație	7,0-7,2	LT	4,3	7,5	12,1	20,8
	Transpirație	7,5-7,9	H6	4,5	5,8	6,8	9,4
	Transpirație	6,6-7,0	-	40,8	66,1	76,8	46,8
alfa-Amil cinamaldehydă dimetil acetal	Transpirație	7,7-8,2	-	1,1	1,3	4,4	4,4
	Apă	7,2-8,0	-	0,0	0,0	1,0	3,3
	Transpirație	7,5-7,7	LT	0,0	0,0	0,6	0,1
	Transpirație	7,2-7,5	H6	0,0	0,4	0,5	0,6
	Transpirație	6,3-6,4	-	10,5	11,5	21,9	24,6
	Apă	3,5-6,2	-	5,9	12,9	22,1	36,6

680

RO 117417 B1

685

Tabelul 1 (continuare)

Compus	Mediu	pH	Tulpină	Ore			
				3	6	9	24
<i>alfa</i> -Amil cinaldehid butantriol acetal	Transpirație	7,8-8,2	-	3,2	3,4	3,9	0,6
	Apă	7,4-8,2	-	0,0	0,0	0,0	0,1
	Transpirație	7,5-7,7	LT	0,8	0,1	0,1	0,3
	Transpirație	6,3-6,5	-	2,2	2,3	0,8	3,4
	Apă	6,2-6,5	-	0,0	0,0	0,4	2,5
Vanilin propilenglicol acetal	Transpirație	6,8-7,8	-	14,2	39,7	35,9	36,7
	Apă	7,0-7,9	-	10,8	20,3	22,9	49,5
	Transpirație	6,5-6,9	-	25,1	42,6	50,0	75,1
	Apă	6,2-6,3	-	20,9	39,2	48,2	69,8
Decanal dietil acetal	Transpirație	7,3-7,9	-	nehidrolizat			
	Apă	7,0-7,5	-				
	Transpirație	6,5-6,9	-				
	Apă	6,2-6,8	-				
Decanal propilenglicol acetal	Transpirație	7,6-7,8	-	nehidrolizat			
	Apă	7,5-8,3	-				
	Transpirație	7,5-7,7	LT				
	Apă	7,5-7,7	-				
C-3-Hexenil glucozidă	Transpirație	7,5-7,7	LT	nehidrolizat			
	Apă	6,5-6,8	-				
Fenetil acetat	Transpirație	7,5-7,7	LT	nehidrolizat			
	Apă	6,0-7,0	-				
Geranil acetat	Transpirație	7,5-7,7	LT	nehidrolizat			
	Apă	6,5-7,0	-				

700

705

710

După cum se poate vedea din tabelul anterior, tabelul 1, compușii carbonil conjugați au fost hidrolizați în condiții de apă acidulată sau de transpirație puternic acidă. Compușii aromatici mai reactivi au fost hidrolizați în condiții chiar mai bazice (alcaline) (la pH=8,0); dar în condiții mai alcaline (pH=8-9), acetalii și cetalii nu au hidrolizat.

Din cele menționate anterior, se poate vedea că acetalii sau cetalii diferiților compuși carbonil sunt hidrolizați la compușii carbonil originali în mediu acid (pH=6-7). Acetalii sau cetalii compușilor aromatici carbonilici (vanilina, heliotropin și metil naftil cetonă) sunt hidrolizați chiar în soluții bazice, de asemenea, ionon dimetil cetalul și vanilin propilen glicolul sunt hidrolizați la iononă și vanilină, atât în condiții bazice, cât și acide (pH=7-8); Totuși, acetalii sau cetalii unor anumiți compuși carbonil neconjugați și cei ai esterilor și glicozidei, nu sunt hidrolizați la compușii originali. Suplimentar, tulpinile de LT și H6 nu pot accelera hidroliza acetalului, cetalului, glucozidei și esterului în transpirație sau în apă.

Testul 2.

pH-ul unui amestec de dimetil fenil *orto*-formiat (0,3 g), Nonipol 130 (0,5 g) și N-cetan (0,1 g) ca standard intern a fost reglat prin soluție tampon fosfat (50 ml), și apoi, amestecul a fost agitat, timp de 24 h, la 37°C. Gradul de hidroliză a fost apoi controlat prin cromatografie în fază apoasă, după 4, 9 și 24 h.

Condițiile de lucru pentru cromatografia în fază gazoasă au fost următoarele:

coloana: OV-1 0,25 mm x 25 m

temperatura: 100 - 220°C (4°/min)

Rezultatele sunt prezentate și demonstrate în fig. 3 și 4.

În continuare, se dau exemple de realizare ale invenției din care se observă posibilități de încorporare a diferitelor arome potențiale în diverse produse, conform prezentei invenții. În exemplele următoare sunt utilizate metodele convenționale de emulsificare, gelifiere, co-solventare și amestecare. Metodele de formare a compozițiilor sunt bine cunoscute. În multe cazuri, în special, când se cere încălzirea pe parcursul prelucrării, este de dorit să se adauge aroma (obișnuită sau potențială) la urmă, pentru a se reduce pierderea de aromă datorită volatilizării sau descompunerii.

Exemplul 1. Bastonașe deodorante cu gel pe bază de apă %, m/m

Componente	1	2	3	4	5	6
Stearat de sodiu	7,0	6,5	7,0	-	1,0	6,5
DBMSA	-	-	-	1,5	1,5	-
Oxid de magneziu	-	-	-	-	-	10,0
Apă	25,8	23,1	25,0	23,5	26,0	13,1
Etanol	-	-	-	-	-	10,0
Propilen glicol	66,0	69,0	45,0	30,0	40,0	59,0
Dipropilen glicol	-	-	19,5	31,2	21,2	-
Sorbitol	-	-	-	3,5	3,5	-
M-pirol	-	-	-	5,0	4,0	-
Dimeticon copoliol	-	-	-	4,0	-	-
Triclosan	0,2	0,2	-	0,3	0,3	0,2
PPG-3-Miristil eter	-	-	2,0	-	1,0	-
aromă potențială+	0,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,2
aromă obișnuită	0,5	-	0,5	-	0,5	-
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

RO 117417 B1

Procedeul este cunoscut celor ce lucrează în tehnologia de specialitate. Este de dorit să se adauge aromele la sfârșit.

Exemplul 2. Bastonaște deodorante pe bază de gel neapos

Componente	%, m/m	
	1	2
Alcool stearic	21,0	16,0
Ceară Castor MP-70	-	4,0
PPG-15-stearil ester	-	3,0
Monostearat de gliceril	0,5	0,5
PEG 100	0,5	0,5
Ciclometicon	60,5	57,5
Oxid de magneziu	15,0	-
Bicarbonat de sodiu	-	16,0
Aromă potențială	2,5	1,5
Aromă obișnuită	-	1,0
Total	100,0	100,0

Procedeu: Se amestecă alcoolul stearic și ceara Castor, la 70...80°C. În timp ce se agită, se adaugă monostearatul de gliceril, PEG-100 și PEG-15 stearil eter. În timp ce se răcește, se adaugă ciclometicon și se menține temperatura, la 55 - 60°C. Se adaugă oxid de magneziu sau dicarbonat de sodiu. În timp ce se agită se adaugă aromele, la sfârșit și se răcește.

Exemplul 3. Deodoranți cu bilă pe bază de apă

Componente	%, m/m			
	1	2	3	4
Apă	44	45	73	78,0
Ciclometicon	33	30	-	-
Oxid de magneziu	15	-	15	5,0
Bicarbonat de sodiu	-	15	-	-
Silicat de sodiu	-	-	-	5,0
Dimetion copoliol (10% activ)	5	6	-	-
Polisorbat 20	1	2	-	-
PPG-15 Stearil eter	-	-	5,0	5,0
Stearet ²	-	-	1,5	1,5
Stearet - 78	-	-	3,5	3,5
Aromă potențială	1,5	1,0	2,0	2,0
Aromă obișnuită	0,5	1,0	-	-
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

RO 117417 B1

Exemplul 4. Suspensie deodorantă - cu bilă

800

Componente	%, m/m	
	1	2
Ciclometicon	66,5	74,0
Benton	2,5	2,5
SD-40 Alcool	1,0	1,0
805 Oxid de magneziu	18,0	-
Bicarbonat de sodiu	-	15,0
Dimeticon	10,0	-
Izopropil miristat	-	5,0
Aromă potențială	2,0	1,5
810 Aromă obișnuită	-	1,5
Total	100,0	100,0

815

Exemplul 5. Compoziție de mediu

820

Componente	%, m/m			
	1	2	3	4
Talc	89,0	73,0	81,0	56,0
820 Amidon de porumb	-	15,0	-	30,0
Oxid de magneziu	5,0	-	-	-
Bicarbonat de sodiu	-	10,0	-	4,0
Silicat de calciu	-	-	2,0	-
Făină de ovăz	2,0	-	15,0	5,0
825 Aromă potențială	2,0	1,0	1,5	3,0
Aromă obișnuită	1,0	1,0	0,5	-
Dimeticon	1,0	-	-	2,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

RO 117417 B1

Exemplul 6. Loțiuni pentru copii

830

Componente	%, m/m		
	1	2	3
<i>Faza uleioasă</i>			
Gliceril stearat	1,5	1,0	0,7
Izopropil palmitat	1,5	1,0	1,3
Lauramin	0,5	0,5	0,5
Ulei mineral	1,5	1,0	1,0
Acid stearic	0,8	0,8	1,0
Alcool cetilic	0,7	0,8	0,7
Propil paraben	0,1	0,1	0,1
Aromă potențială	1,3	1,0	1,5
Aromă obișnuită	0,3	0,5	-
<i>Fază apoasă</i>			
Propilen glicol	2,0	2,0	2,0
Carbomer 934	-	0,1	-
Trimetamin	1,0	0,8	1,2
EDTA tetrasodic	0,5	0,5	0,6
Hidroxid de sodiu q.s.	la pH=8,2	-	q.s.pH=8,5
Trietanolamină	-	q.s.pH=8	0,5
Apă	q.s.la 100	q.s.la 100	q.s.la 100,0

835

840

845

850

Procedeu: Se încălzește apa, la 70°C. Se adaugă celelalte ingrediente ale fazei apoase, adăugând trietanolamina și/sau hidroxidul de sodiu la urmă. Separat se amestecă componentii fazei uleioase, apoi se adaugă faza uleioasă la faza apoasă cu agitare. Se răcește la punctul fixat și apoi, se umple.

855

Exemplul 7. Creme pentru corp sau piele

Componente	%, m/m	
	1	2
<i>Faza uleioasă</i>		
Gliceril stearat	5,0	5,0
Izopropil miristat	3,0	3,5
Acid stearic	2,5	2,0
Propil paraben	0,1	0,1
Aromă potențială	1,5	0,7
Aromă obișnuită	-	0,7
<i>Faza apoasă</i>		
Glicerină	6,0	6,0
Trietanolamină	1,0	1,0
Metil paraben	0,2	0,2
Tetrasodiu EDTA	0,5	-
Oxid de magneziu	3,0	3,5
Apă	q.s.la 100,0	q.s.la 100,0

860

865

870

875

Exemplul 8. Unguente

Componente	%, m/m		
	1	2	3
Oxid de zinc	20,0	25,0	12,0
Oxid de magneziu	-	-	8,0
Ulei mineral	15,0	-	12,0
Unguent alb	63,0	-	61,5
Petrolatum alb	-	50,0	-
Amidon	-	23,0	5,0
Aromă potențială	2,0	1,0	1,0
Aromă obișnuită	-	1,0	0,5
Total	100,0	100,0	100,0

880

885

Exemplul 9. Loțiuni după bărbierit și ape de colonie

Componente	%, m/m	
	1	2
Propilen glicol	2,0	2,0
Etanol	75,0	80,0
Apă	16,5	9,3
Dicarbonat de sodiu	2,0	2,0
Hidroxid de sodiu	0,2	-
Tetrasodiu EDTA	0,5	0,5
Benzofenonă- 4	0,3	0,2
Aromă potențială	2,0	2,0
Aromă obișnuită	1,5	4,0
Total	100,0	100,0

890

895

900

Exemplul 10. Compoziții deodorante aerosol

Componente	%, m/m	
	1	2
Benzotoniu clorură	0,21	-
Dipropilen glicol	1,00	-
SDA-40 Alcool (anhidru)	65,00	0,75
Aromă potențială	1,50	1,50
Aromă obișnuită	0,50	-

905

910

Tabel (continuare)

Componente	%, m/m	
	1	2
Hidrocarbură A-46 propellant	-	74,00
Hidrocarbură A-70 propellant	31,40	-
Trimetamină	0,39	-
Ciclometicon	-	12,00
Izopropil miristat	-	4,00
Oxid de magneziu	-	7,00
Bentonă 38	-	0,75
Total	100,0	100,0

Exemplul 11. Cremă de bărbierit

Componente	%, m/m	
	1	2
Acid stearic	8,5	
Trietanolamină	3,0	
Hidroxid de potasiu	1,0	
Polisorbat 20	1,2	
Glicerină	2,2	
Lauramidă DEA	0,8	
Izopropil miristat	0,5	
Apă	79,3	
A-46 Propellant	3,5	
Total	100,00	

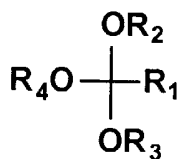
În concluzie, prin prezenta invenție se asigură o compoziție, de exemplu, pentru aplicarea pe piele, conținând o aromă potențială (adică, o aromă activată de corp, care în condiții alcaline nu prezintă miros sau prezintă un miros slab, dar care eliberează un compus de aromă prin hidroliză, în condiții acide, de exemplu, pe piele), permite o eliberare întârziată a aromei.

Prin încorporarea unei astfel de arome potențiale în deodorantul pe bază de stearat de sodiu sau în produsul antitranspirație tip bastonaș, se poate obține un deodorant clar sau un produs tip bastonaș antitranspirație.

Revendicări

1. Compoziție pentru aplicare pe piele, **caracterizată prin aceea că**, în scopul eliberării întârziate a unei arome este constituită din 0,05...3% din greutatea totală a compoziției sau 10...100% din cantitatea totală de aromă din compoziție, de cel puțin o aromă potențială care este cel puțin un compus ales dintre, cel puțin un acetal sau un cetal de compus carbonil

selecționat dintre heliotropin etilenglicol acetal, ionon dialchil cetal, metil naftil cetonă dialchil cetal, citral poliol acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă dialchil acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă poliol acetal, vanilin dialchil acetal, vanilin alchilen acetal, anisic aldehydă dialchil acetal, anisic aldehydă poliol acetal, citral dialchil acetal, vanilin poliol acetal sau aleasă dintre un cel puțin un *orto*-ester cu formula generală:



în care: R_1 , R_2 , R_3 , R_4 după hidroliză formează un compus cu aromă și, în care, R_1 este selectat dintre hidrogen, metil, fenetil, cinamil, fenilpropil, benzil, santalil și *cis*-3-hexenil, R_2 , R_3 , R_4 pot fi aceeași sau diferiți și sunt selectați dintre metil, fenetil, cinamil, fenilpropil, benzil, santalil, *cis*-3-hexenil, dar, dacă R_1 este hidrogen sau metil, atunci R_2 , R_3 , R_4 nu pot fi toți metil, precum și un vehicul constituit din substanțe acceptabile farmaceutic, compoziție care poate să reacționeze și în mediu acid pentru a produce o aromă relativ puternică.

2. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, compusul este capabil de a fi stabil în compoziția alcalină, să fie hidrolizat și să elibereze aroma când este în contact cu pH-ul pielii.

3. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că**, aroma este stabilă față de hidroliză la nivelul pH-ului mai mare de 7,5 și suferă hidroliza, la pH=7,5 sau mai mic.

4. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, pH-ul compoziției este mai mare de 8 când este în contact cu pielea și în care cea cel puțin o aromă potențială este un compus ce este hidrolizat la un pH cel mult 8, pentru a produce un compus care posedă o aromă relativ puternică.

5. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că**, aroma conține o multitudine de arome potențiale și fiecare aromă conține o multitudine de arome, fiecare cu un miros relativ scăzut în compoziția alcalină anterioară aplicării pe piele și care reacționează când este în contact cu pielea pentru a produce un miros mai puternic.

6. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, ionon dialchil cetalul este ionon dimetil cetalul sau ionon dietil cetalul, metil naftil cetona dialchil cetalul este metil naftil cetonă dimetil cetal sau metil naftil cetonă dietil cetal, citral poliol acetalul este selectat dintre citral etilenglicol acetal, citral butandiol acetal, citral butantriol acetal și citral propilenglicol acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă dialchil acetal este *alfa*-amil cinamaldehydă dimetil acetal sau *alfa*-amil cinamaldehydă dietil acetat, *alfa*-amil cinamaldehydă poliol acetalul este selectat dintre *alfa*-amil cinamaldehydă propilen glicol acetal, *alfa*-amil cinamaldehydă butantriol acetal și *alfa*-amil cinamaldehydă etilenglicol acetal, vanilin dialchil acetalul este vanilin dimetil acetal sau vanilin dietil acetal, vanilin alchilen acetalul este vanilin etilen acetal sau vanilin propilen acetal, anisic aldehydă dialchil acetalul este anisic aldehydă dimetil acetal sau anisic aldehydă dietil acetal, anisic aldehydă poliol acetalul este selectat dintre anisic aldehydă propilenglicol acetal, anisic aldehydă butantriol acetal și anisic aldehydă etilenglicol acetal și citral dialchil acetalul este citral dimetil acetal sau citral dietil acetal, vanilin poliol acetalul este vanilin propilenglicol acetal.

7. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, vehiculul compoziției lichid poate fi antrenat pe bilă sau tambur și compoziția este aplicată pe piele prin contact bilă-piele.

RO 117417 B1

8. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că**, vehiculul compoziției este pentru o compoziție deodorantă sub formă de stick. 1000
9. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 7, **caracterizată prin aceea că**, compoziția deodorantă sub formă de stick este o compoziție transparentă care conține, cel puțin o aromă potențială.
10. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 8, **caracterizată prin aceea că**, compoziția deodorantă sub formă de stick conține ca vehicul, stearat de sodiu ca agent de gelifiere. 1005
11. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 8, **caracterizată prin aceea că**, compoziția deodorantă sub formă de stick conține ca vehicul apă, propilenglicol și alcooli monohidrici.
12. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, vehiculul este o pudră, și compoziția aplicată pe piele este o pudră. 1010
13. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, vehiculul este un vehicul pentru loțiuni pentru copii și compoziția este o loțiune pentru copii.
14. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, vehiculul este un vehicul pentru loțiuni după bărbierit și compoziția este o loțiune după bărbierit. 1015
15. Compoziție pentru aplicare pe piele, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, compoziția include apă.

Președintele comisiei de examinare: **biochim. Crețu Adina**

Examinator: **farm. Anghel Doina**

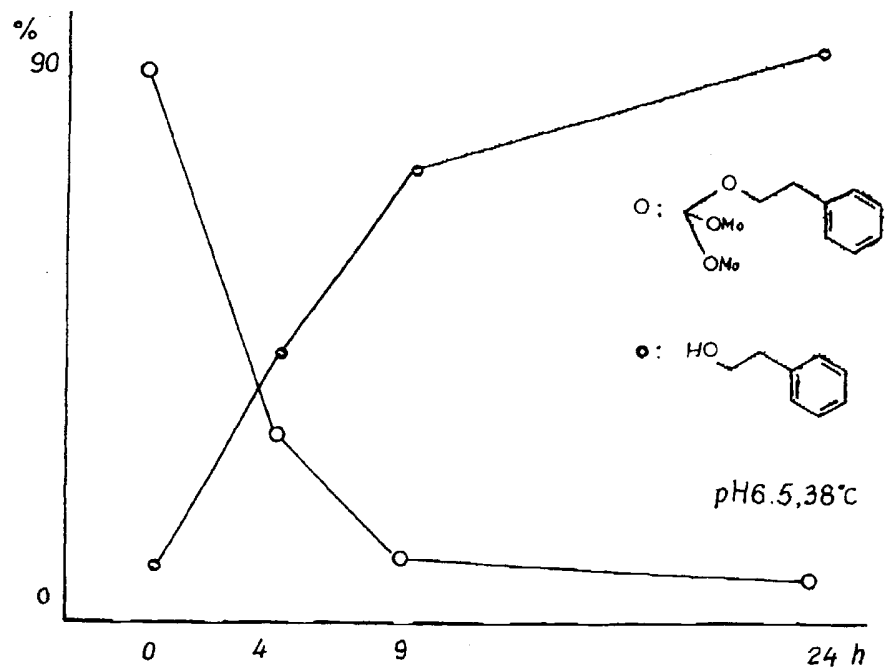


Fig. 1

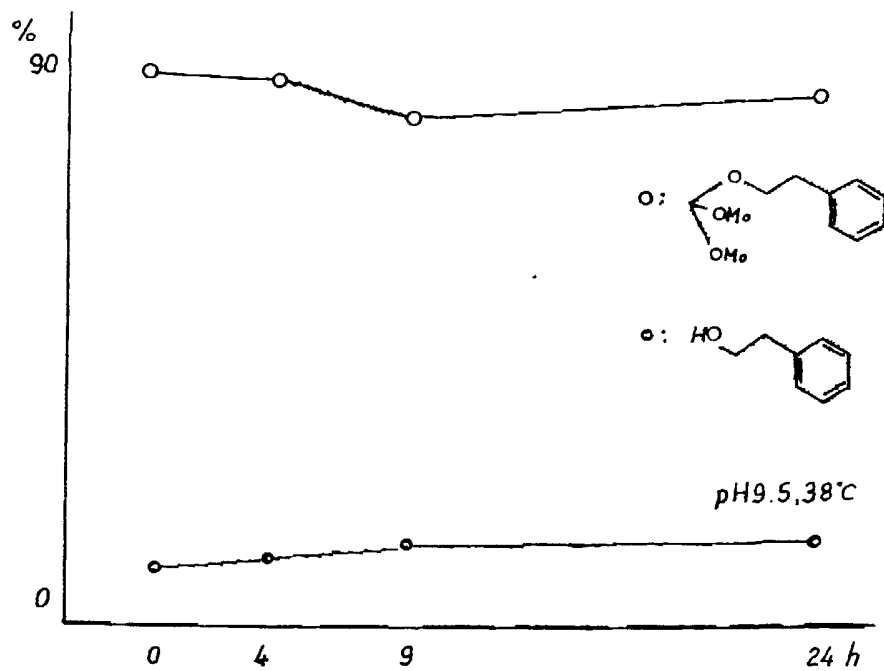


Fig. 2

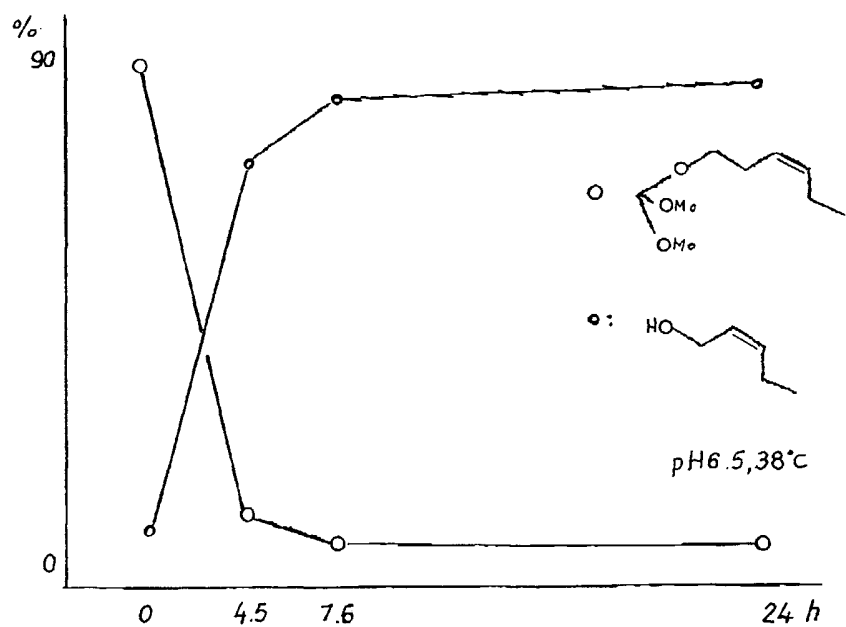


Fig. 3

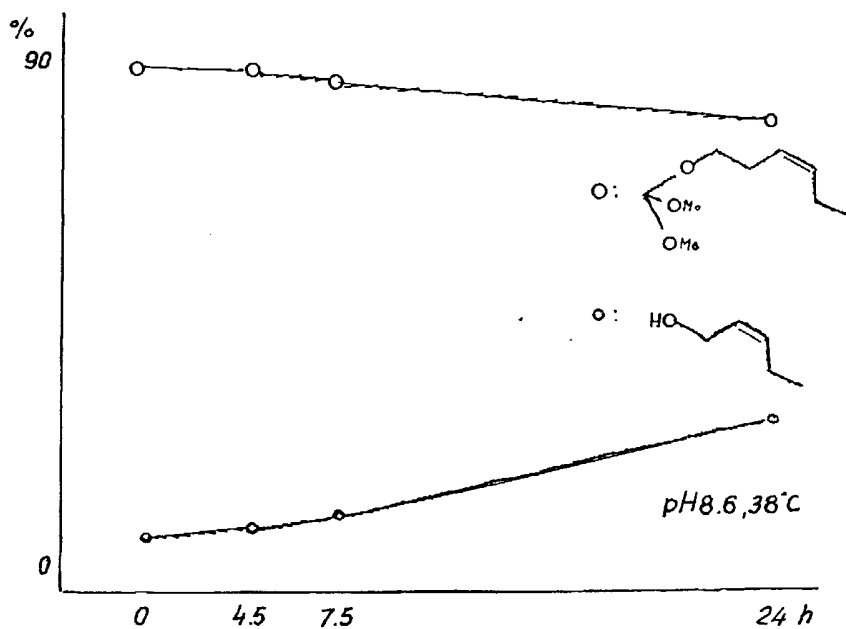


Fig. 4