

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 580 763**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/11** (2006.01)

**A61Q 13/00** (2006.01)

**A61Q 15/00** (2006.01)

**A61K 8/65** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2010 E 10731513 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2461788**

54 Título: **Composiciones que contienen fragancia**

30 Prioridad:

**06.08.2009 EP 09167370**

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

**26.08.2016**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)**

**Weena 455**

**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**FRANKLIN, KEVIN, RONALD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 580 763 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 que contienen fragancia

5 La presente invención se refiere a composiciones antitranspirantes o desodorantes que comprenden una fragancia y en particular a tales composiciones que contienen una fragancia encapsulada así como una fragancia que no está encapsulada, a un procedimiento para la fabricación de composiciones que contienen fragancia y a la aplicación tópica no terapéutica de composiciones que contienen fragancia a piel humana.

10 Las composiciones antitranspirantes o desodorantes típicas comprenden tanto una sustancia activa desodorante como una fragancia. En el presente documento, el término "sustancia activa desodorante" excluye un material que actúa únicamente enmascarando un mal olor, pero incluye cualquier material que reduzca activamente la formación de mal olor. En el presente documento, el término "fragancia" puede usarse de manera intercambiable con la palabra "perfume".

Las composiciones antitranspirantes o desodorantes que comprenden tanto una fragancia encapsulada como una sustancia activa desodorante son conocidas.

15 El documento US 5.135.747 (Cheesebrough Ponds) divulga composiciones desodorantes/antitranspirantes que comprenden tanto una fragancia encapsulada como una no encapsulada.

El documento US 6.110.449 (P&G) divulga composiciones antitranspirantes que incluyen complejos de perfume/ciclodextrina que comprenden materiales de perfume altamente volátiles que tienen un punto de ebullición de menos de o igual a 250 °C.

20 El documento US 5,861,144 (P&G) divulga composiciones antitranspirantes que comprenden tanto una fragancia encapsulada como una no encapsulada, conteniendo ambas fragancias más de 65 % en peso de materiales de perfume volátiles que tienen un punto de ebullición de menos de 250 °C.

WO 97/30689 (P&G) divulga composiciones antitranspirantes que comprenden tanto una fragancia encapsulada como una no encapsulada.

25 El documento EP 1,719,554 (IFF) divulga composiciones cosméticas y de limpieza personal que contienen fragancias duraderas.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición antitranspirante o desodorante que comprende

- 30 i) una sustancia activa desodorante o antitranspirante,  
ii) un vehículo líquido para la sustancia activa desodorante o antitranspirante, y  
iii) fragancia

35 en la que la fragancia comprende una mezcla de primera y segunda fragancias, respectivamente (iiia) y (iiib), estando la primera fragancia (iiia) libre de encapsulación y siendo rica en componentes de fragancia que tienen un punto de ebullición de más de 250 °C a presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar) y teniendo el residuo de los componentes de fragancia un punto de ebullición de hasta 250 °C a presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar) y estando la segunda fragancia (iiib) encapsulada en un material encapsulante sensible a cizallamiento, insoluble en agua, y siendo magro en componentes de fragancia que tienen un punto de ebullición por encima de 250 °C a presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar) y teniendo el residuo de los componentes de fragancia un punto de ebullición de hasta 250 °C a presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar).

40 Tales composiciones de acuerdo con el primer aspecto de la invención están destinadas a aplicación tópica no terapéutica a piel humana y se dejan en su lugar durante un periodo prolongado. Al seleccionar así las elecciones de componentes de fragancia en la primera (no encapsulada) y la segunda (encapsulada) fragancias, es posible lograr una percepción comparativamente nivelada de fragancia durante un periodo de tiempo prolongado. En particular, al seleccionar una fragancia no encapsulada (libre) que es rica en componentes que tienen un punto de ebullición por encima de 250 °C, la liberación de fragancia todavía es una explosión, pero una explosión durante un periodo de tiempo prolongado comparado con una mezcla de fragancias que es rica en componentes que tienen un punto de ebullición de o por debajo de 250 °C. Además, al seleccionar una mezcla que es magra en componentes que tienen un punto de ebullición por encima de 250 °C para encapsulación, es posible que la fragancia se libere de la fragancia encapsulada para ser percibida más rápidamente que si la mezcla encapsulada fuera rica en componentes que tienen un punto de ebullición por encima de 250 °C.

50 Un beneficio adicional de las composiciones de acuerdo con el primer aspecto de la invención es su excelente rendimiento cuando se aplica en los sobacos o axilas. En este ambiente, la resistencia al agua de los encapsulados y su capacidad para degradarse por cizallamiento permite liberar el perfil de fragancia deseado durante periodo de tiempo prolongado. Además, después de la aplicación de la composición en las axilas, la liberación de fragancia puede ser desencadenada por el movimiento corporal, dando un refuerzo de fragancia durante el ejercicio, por

ejemplo, cuando es más necesaria.

En un segundo aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la preparación de composiciones de acuerdo con el primer aspecto, en el que una composición comprendiendo la sustancia activa desodorante o antitranspirante (i), el vehículo líquido (ii) y las fragancias (iiia) y (iiib) se mezclan.

- 5 En un tercer aspecto, se proporciona un procedimiento para inhibir la sudoración y/o olor corporal mediante aplicación tópica a la piel humana de una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención. Dicho procedimiento involucra particularmente dejar la composición sobre la piel durante un periodo de tiempo prolongado, tal como al menos 1 hora y especialmente al menos 4 horas.

10 En un cuarto aspecto, se proporciona un producto desodorante o antitranspirante en el que una composición de acuerdo con el primer aspecto se adapta dentro de un recipiente dispensador.

15 La presente invención se refiere a composiciones antitranspirantes o desodorantes, que contienen tanto una fragancia libre como una encapsulada, siendo la fragancia libre (no encapsulada) rica en componentes de perfume que tienen un punto de ebullición de arriba de 250 °C, que algunas veces se denominan componentes de perfume de mayor punto de ebullición. La fragancia encapsulada en el presente documento es rica en componentes de perfume de menor punto de ebullición y, por tanto, magra en los componentes de perfume de mayor punto de ebullición. El término "rico" en el presente documento indica que la proporción de los componentes de perfume de mayor punto de ebullición en la fragancia es mayor que 65 % en peso del peso total de los componentes de perfume. En el presente documento, de manera correspondiente, magro o pobre indica que la fragancia contiene menos de 65 % en peso de los componentes de perfume de mayor punto de ebullición. En el presente documento, punto de ebullición alto o PE alto cuando se usa en relación con los componentes de perfume indica un punto de ebullición de más de 250 °C y punto de ebullición bajo o PE bajo, significa correspondientemente componentes que tienen un punto de ebullición de hasta 250 °C. Para muchos componentes, el punto de ebullición puede medirse a presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar), pero para algunos, es necesario un punto de ebullición calculado.

25 De acuerdo con esto, la combinación de fragancia de la presente invención puede ser resumida como la fragancia no encapsulada que es rica en PE alto y la fragancia encapsulada que es magra en PE alto. Preferentemente, la fragancia no encapsulada comprende 70-90 % en peso de componentes de fragancia teniendo un punto de ebullición de  $>250$  °C. En algunas modalidades deseables, la fragancia no encapsulada contiene  $<20$  % en peso de componentes de fragancia teniendo un alto punto de ebullición de  $\leq 220$  °C y/o  $>70$  % de componentes de fragancia teniendo un punto de ebullición de  $>270$  °C. Preferentemente, la fragancia encapsulada contiene 35 a 64 % en peso de componentes de fragancia teniendo un punto de ebullición de  $>250$  °C. En algunas modalidades deseables, la fragancia encapsulada contiene desde 15-35 % en peso de componentes de fragancia teniendo un punto de ebullición de  $\leq 220$  °C y/o 40-75 % en peso de componentes de fragancia teniendo un punto de ebullición de  $\leq 270$  °C.

35 De manera deseable, en una manera alternativa de caracterizar la invención, la proporción en peso de componentes de fragancia teniendo un punto de ebullición de  $>250$  °C (a  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar)) (PE alto) en la fragancia no encapsulada es al menos 10 % mayor que la proporción en peso de componentes de fragancia teniendo un punto de ebullición de  $>250$  °C (a  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar)) en la fragancia encapsulada. En una variedad de modalidades elegidas, dicha diferencia en proporción de PE alto es al menos 15 %. Preferentemente, la invención es caracterizada por ambas formas de manera simultánea, lo que es decir que no solo es la fragancia no encapsulada rica en mayor BP y la fragancia encapsulada magra en PE alto, sino que también existe una diferencia en proporción en peso de al menos 10 % de PE alto entre las fragancias no encapsuladas y encapsuladas.

45 Las composiciones de fragancia de la invención de acuerdo con la presente invención, como se define en cualquier forma que se caracterice, son especialmente adecuadas para composiciones antitranspirantes, y en particular para tales que pretenden ser dejadas en la piel durante un periodo de al menos 4 horas, tal como desde 5 hasta 24 horas o más.

50 El término "encapsulado" en el presente documento indica que la fragancia es atrapada por un material encapsulante que es sólido a 25 °C, que forma cápsulas, en virtud de lo cual su diámetro puede ser considerado alternativamente como microcápsulas. Dicho material es ventajosamente sólido a 35 °C y en muchas modalidades altamente deseables permanece sólido a 50 °C. La capacidad para permanecer sólido a 35 °C o más minimiza el riesgo de desencapsulación prematura durante el transporte o almacenamiento, especialmente en climas calientes. El material encapsulante puede formar una cubierta exterior que envuelve la fragancia y/o puede comprender una masa particulada porosa, la cual sostiene la fragancia, posiblemente dentro de huecos dentro del material encapsulante.

55 El material encapsulante es seleccionado para permitir que la cápsula libere la fragancia cuando se somete a cizallamiento. También se seleccionan para no liberar la fragancia cuando son sometidos a agua. El término "encapsulado" en el presente documento cuando se emplea, significa una cápsula.

La naturaleza sensible a cizallamiento de los encapsulados significa que pueden romperse mediante contacto físico tal como mediante impacto o abrasión. Un término alternativo que puede emplearse para tales cápsulas es sensible

a fricción. Las cápsulas sensibles a cizallamiento que son insolubles en agua son especialmente deseables para incorporación para productos cosméticos que se dejan puestos como composiciones antitranspirantes o desodorantes, debido a que la fragancia puede ser liberada sobre un periodo prolongado por piel sobre lo cual la composición ha sido aplicada frotando contra ropa u otra piel como por ejemplo, un armo es movido durante las actividades diarias normales. En consecuencia, la fragancia puede ser liberada en tiempos que son independientes de eventos de sudoración significativa.

Debe notarse que los encapsulados de fragancia en los cuales el material encapsulante no es sensible a cizallamiento también pueden estar presentes dentro de composiciones de acuerdo con la invención. De manera similar, los encapsulados de fragancia en los cuales el material encapsulante es soluble en agua también pueden estar presentes.

De manera deseable, las cápsulas insolubles en agua, sensibles a cizallamiento, comprenden al menos 40 %, en especial al menos 50 % y en particular al menos 60 % del peso total de fragancia encapsulada presente. En muchas modalidades altamente deseables, al menos 80 % en peso de cápsulas de fragancia presentes son cápsulas insolubles en agua, sensibles a cizallamiento.

En algunas modalidades en el presente documento, la composición está libre de fragancia encapsulada sensible a humedad. Sin embargo, en otras modalidades valiosas, las composiciones contienen tanto las fragancias encapsuladas sensibles a humedad como sensibles a cizallamiento, tal como en particular en una proporción en peso a la primera a la última de al menos 1 a 20 y/o hasta 3:1. En una variedad de composiciones preferidas, la proporción en peso de cápsulas sensibles a humedad a sensibles a cizallamiento es al menos 1:8 h/o hasta 2:1. En algunas composiciones particularmente preferidas, dicha proporción en peso es desde 1:2 y/o hasta 3:2. Al emplear ambos tipos de cápsulas disparadas, la composición es capaz de responder tanto a eventos de sudoración y movimientos normales del cuerpo en relación a otras partes del cuerpo y/o a ropa.

El peso de una fragancia encapsulada en el presente documento es el peso de la cápsula, a saber el peso combinado de la fragancia encapsulada y el material encapsulante.

Cápsulas sensibles a cizallamiento comprenden ventajosamente una cubierta hecha a partir de un coacervado de gelatina insoluble en agua o material encapsulante de aminoplasto. Frecuentemente es conveniente emplear una variedad de cápsula sensible a cizallamiento, aunque una mezcla de las dos variaciones de cápsulas sensibles a cizallamiento puede ser empleada. Las cápsulas sensibles a cizallamiento, en particular cuando se hacen a partir de coacervados de gelatina insolubles en agua, preferentemente tienen:

- i) un diámetro de partícula promedio en volumen en el intervalo de 25 a 70  $\mu\text{m}$ ,
- ii) una cubierta teniendo un espesor medido en el intervalo desde 0,25 hasta 9  $\mu\text{m}$  y una dureza de Hysitron en el intervalo desde 1,5 MPa a 50 MPa, y
- iii) una proporción del espesor de cubierta al diámetro de partícula promedio en el intervalo desde 1:5 hasta 1:120 y preferentemente desde 1:5 hasta 1:60.

En otras modalidades deseables, en las cuales la cápsula comprende una cubierta de aminoplasto, las cápsulas tienen preferentemente:

- i) un diámetro de partícula promedio de peso en el intervalo de 25 a 60  $\mu\text{m}$ ,
- ii) una cubierta teniendo un espesor medido promedio en el intervalo desde 2,5 hasta 8  $\mu\text{m}$  y una dureza de Hysitron en el intervalo desde 1,5 MPa hasta 50 MPa, y
- iii) una proporción del espesor de cubierta al diámetro de partícula promedio en el intervalo desde 1:3 hasta 1:20.

Si se desea, la composición puede comprender tanto cápsulas de coacervado de gelatina reticulada como cápsulas de aminoplasto.

La presencia de cápsulas de coacervado de gelatina reticulada es particularmente preferida.

Un proceso de encapsulación adecuado para formar cápsulas sensibles al cizallamiento es frecuentemente llamado coacervación compleja, la cual ha sido descrita, por ejemplo, en USP6045835. En tal proceso, una solución acuosa de un polímero catiónico, comúnmente gelatina o un polímero catiónico estrechamente relacionado, es formada a una temperatura elevada que es suficientemente alta para disolver la gelatina, comúnmente al menos 40 °C y en muchos casos no es necesario exceder 70 °C. Un intervalo de 40 a 60 °C es muy conveniente. La solución está normalmente en el intervalo desde 1 hasta 10 % p/p y en particular desde 2 hasta 5 % p/p. Ya sea antes o después de la disolución de la gelatina, una emulsión aceite-en-agua es formada mediante la introducción de un aceite de perfume, opcionalmente junto con un aceite diluyente si se desea.

Un polianión o polímero cargado de manera negativa similar es introducido y la composición diluida hasta que se alcanza un pH por abajo del punto isoeléctrico del sistema, tal como por debajo de pH 5, y en particular desde pH 3,5 hasta pH 4,5, sobre lo cual un coacervado complejo se forma alrededor de las gotitas de aceite de perfume dispersadas. El polianión comúnmente comprende goma arábica o un derivado de carboximetil celulosa cargado, tal

como una sal de metal alcalino, de la cual el sodio es el ejemplo más comúnmente mencionado.

La cubierta resultante es subsecuentemente reticulada, con un di-aldehído alifático de cadena corta, por ejemplo, un dialdehído de C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, incluyendo un glutaraldehído particular. El paso reticulante es conducido comúnmente a una temperatura por debajo de la ambiente, tal como desde 5 hasta 15 °C, y en particular en la región de 10 °C. Pesos y proporciones representativas de los reactivos y de condiciones de operación adecuadas son mostrados en los Ejemplos 1, 2 o 3 de la US 6045835 antes mencionada. El hombre experto mediante selección adecuada de los parámetros dentro del proceso general señalado en la misma es capaz de producir cápsulas teniendo tamaño de partícula promedio en volumen en el intervalo desde 30 hasta 100 µm, en particular hasta 75 µm y especialmente 40 hasta 60 µm.

Un segundo procedimiento de encapsulación que es de igual manera adecuado para formar perfumes encapsulados en los cuales la cubierta comprende gelatina coacervada reticulada, comprende variaciones del proceso anterior, como se contempla en WO2006/056096. En tales variaciones, las microcápsulas que comprenden una cubierta de hidrogel de blanco son formadas primero en un estado seco y llevadas a contacto con una mezcla acuosa o acuosa/alcohólica de un compuesto de fragancia, comúnmente diluido con un aceite diluyente. El compuesto de fragancia es transportado a través de la cubierta de hidrogel mediante difusión acuosa y es retenido dentro. Las microcápsulas conteniendo fragancia resultantes son secadas entonces a un polvo, el cual para fines prácticos es anhidro. La proporción de aceite de fragancia a aceite diluyente es seleccionada frecuentemente en el intervalo desde 1:2 a 1:1, y en particular 3:4 a 1:1.

El material encapsulante para cápsulas sensibles a cizallamiento en otras modalidades deseables en el presente documento es seleccionado de manera deseable de polímeros de aminoplasto, por lo cual se quiere decir, resinas obtenidas mediante polimerización de una amina con un aldehído alifático. La amina ventajosamente tiene un peso molecular de hasta 150 y frecuentemente al menos 50. El aldehído ventajosamente tiene un peso molecular de aproximadamente 60, tal como aproximadamente 30 o 45.

Las microcápsulas de cubierta de aminoplasto utilizables en el presente documento invención pueden hacerse de acuerdo con el proceso general descrito en US3516941, en el que una descripción con respecto a urea es representativo del reactivo de amina generalmente, incluyendo melanina en particular. En tal proceso, en un primer paso, un precondensado de amina-aldehído de bajo peso molecular es formado, ventajosamente urea o melanina con formaldehído, adecuadamente en una proporción mol equivalente de amina:aldehído de 1:1,2 a 2,6 y preferentemente aproximadamente 1:2. Preferentemente la reacción es alcalina catalizada y conducida en un medio acuoso a un pH en el intervalo desde 7,5 hasta 1,0, a una temperatura elevada por debajo de 100 °C y en particular desde 50 hasta 90 °C. Se permite que la reacción continúe hasta que el precondensado se ha formado a un grado deseado, comúnmente seleccionado en el intervalo desde 15 minutos hasta 3 horas, preferentemente correlacionando el tiempo de reacción inversamente con la temperatura de reacción. El precondensado resultante es un material soluble en agua que es disuelto en agua a una concentración desde 3 hasta 30 % en peso, preferentemente desde 10 hasta 25 % en peso.

El aceite de fragancia, junto con cualquier aceite diluyente si está presente, es introducido en la solución acuosa del precondensado y sometido a mezclado intenso para formar gotitas que son distribuidas a lo largo de la fase acuosa, siendo controlada la intensidad de mezclado en una manera convencional con el fin de controlar el diámetro promedio de las gotitas. Esta etapa del proceso es conducida convenientemente a una temperatura desde 10 hasta 50 °C, tal como a ambiente. Es deseable para las gotitas de aceite de fragancia tener un diámetro promedio desde 25 hasta 55 µm, en particular al menos 30 µm y en algunos casos especialmente deseables al menos 35 µm. Las gotitas dispersadas en algunas modalidades particularmente adecuadas tienen un diámetro de hasta 45 µm.

La dispersión de las gotitas de aceite de fragancia en la solución de precondensado es acidificada mediante adición de ácido para alcanzar un pH de solución en la región desde pH1 hasta pH5, con el fin de promover la catálisis de ácido del pre-condensado, con mezclado intenso continuado de la solución. En particular, la solución es acidificada por debajo de pH 3,5 o pH 3, y en muchos casos, el pH de solución no es menor que pH 1,5. Esta etapa del proceso es conducida frecuentemente a una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 20 °C hasta 90 °C y durante un periodo de al menos 1 hora. Es conveniente y deseable conducir esta etapa inicialmente a una temperatura menor por debajo de 40 °C, por ejemplo, ambiente, durante un periodo de por ejemplo 20 a 60 minutos, y posteriormente incrementar la temperatura de la mezcla de reacción a dentro del intervalo desde 60 hasta 90 °C para el resto del periodo de reacción. El periodo de reacción total con frecuencia no es mayor que 3 horas y en muchos casos es desde 1,5 hasta 2,5 horas, y en particular incluyendo reacción a una temperatura de al menos 60 °C por desde 45 hasta 90 minutos. En el caso de que la temperatura fuera mantenida por debajo de 60 °C a lo largo, el tiempo de reacción total frecuentemente es hasta 6 horas.

Como una variación a acidificación sola, la catálisis de ácido puede ser conducida en la presencia adicional de un ácido mineral/sal de metal alcalino, tal como cloruro de sodio, a una concentración de 2-20 % en peso en la solución de precondensado, y preferentemente a un pH en el intervalo desde pH 4 hasta pH 5.

Al final de la catálisis de ácido, las cápsulas comprenden una cubierta de aminoplasto dura que rodea un núcleo conteniendo aceite de fragancia, formando una pasta acuosa. La fase acuosa es separada de las cápsulas, por

ejemplo, mediante filtración o centrifugación, y las cápsulas secadas, por ejemplo hasta que tienen un contenido de humedad residual por debajo de 5 % en peso y especialmente por debajo de 3 % en peso. El secado puede ser realizado mediante medios convencionales para partículas sub 100  $\mu\text{m}$ , tal como mediante secado de charola, comúnmente a una temperatura por debajo de 150 °C y frecuentemente por debajo de 125 °C, con el fin de evitar volatilizar el aceite de fragancia o una fracción significativa de él. De manera alternativa, el secado puede ser conducido bajo vacío.

Si se desea, el proceso de fabricación puede ser modificado de acuerdo con la descripción en EP1797947, a saber mediante la incorporación de un depurador de formaldehído a, por ejemplo, la pasta conteniendo las cápsulas de aminoplasto. El depurador puede ser un compuesto de beta dicarbonilo, tal como 1,3-ciclohexanodiona o dióxido de manganeso.

Mediante control de las condiciones de proceso de fabricación, las cápsulas secas resultantes que tienen las características especificadas en los intervalos o intervalos preferidos para tamaño y diámetro promedio de partículas descritas en el presente documento pueden ser obtenidas.

Es deseable para el material de cubierta de los encapsulados constituir desde al menos 10 % en peso de las cápsulas, comúnmente hasta 80 % en peso y para una cubierta de aminoplasto, es ventajosamente al menos 30 % en peso. Una cubierta de coacervado de gelatina constituye particularmente desde 10 hasta 40 % en peso y especialmente desde 12 hasta 25 % en peso de las cápsulas, y una cubierta de aminoplasto frecuentemente hasta 80 % y en particular desde 35 hasta 60 % en peso de las cápsulas. Al variar las proporciones de cubierta y núcleo, la fuerza física de la cubierta puede variarse (para cápsulas del mismo tamaño de partícula promedio de peso). De acuerdo con esto, las cápsulas teniendo la combinación deseada de características pueden ser seleccionadas. El balance del peso de las cápsulas es provisto por los contenidos del núcleo, el cual comprende el aceite de fragancia, opcionalmente junto con un aceite diluyente.

El volumen de núcleo promedio de las cápsulas es deseablemente al menos 25 % y ventajosamente al menos 30 %. En muchas modalidades, el volumen de núcleo promedio es hasta 85 % de las cápsulas, aunque para cápsula con cubiertas de aminoplasto, es preferible para el volumen de núcleo no exceder 60 % y especialmente no exceder 50 %.

Ventajosamente, el aceite de fragancia está presente en el núcleo en una proporción en peso de al menos 20 % de las cápsulas y especialmente al menos 30 % de las cápsulas. En muchas modalidades deseables, la proporción en peso de aceite de fragancia en las cápsulas es hasta 55 % y en particular hasta 50 %. En otras modalidades y modalidades preferidas junto en una cubierta de coacervado de gelatina, el aceite de fragancia constituye más de 55 % y en particular desde 70 hasta 85 % en peso de las cápsulas. El balance del volumen de núcleo es provisto por un aceite diluyente. Comúnmente cualquier aceite diluyente proporciona no más de 75 %, tal como desde 40 hasta 60 % del peso combinado de fragancia más aceite diluyente. En otras modalidades, el aceite diluyente no proporciona más de 25 % de dicho peso combinado. El aceite diluyente puede comprender cualquier aceite que es empleado como un aceite vehículo en composiciones de fragancia.

En ciertas modalidades muy preferidas que emplean una cubierta de coacervado de gelatina, el aceite de fragancia constituye desde 35 hasta 50 % en peso de las cápsulas, y es complementada con 35 a 50 % en peso de aceite diluyente. Si se desea, la composición contiene algunas de las cápsulas que contienen aceite diluyente y otras que no, la proporción en peso de los dos conjuntos de cápsulas siendo seleccionados en el intervalo desde 25:1 hasta 1:25.

Se prefiere que el diámetro de partícula promedio en volumen (tamaño) de las cápsulas sean al menos 33  $\mu\text{m}$  y en particular 40  $\mu\text{m}$  y en muchas modalidades deseables hasta 60  $\mu\text{m}$  en diámetro. En el presente documento, a menos que se indique de otra manera, el diámetro de partícula promedio en volumen de las cápsulas ( $D[4,3]$ ) es aquél obtenible usando un Malvern Mastersizer, siendo dispersadas las cápsulas en ciclopentasiloxano (DC245) usando un a velocidad de mezclador de módulo de dispersión de 2100 rpm. Los cálculos se hicieron usando el modelo de Propósito general, asumiendo una forma de partícula esférica y a sensibilidad de cálculo normal. El espesor de cubierta puede ser medido al solidificar una dispersión de las cápsulas en un aceite translúcido, cortando una delgada rebanada de la masa sólida y usando un microscopio electrónico de exploración para obtener una imagen de cápsulas individuales de cizallamiento a través, aliviando por ello el perfil interior y exterior de su cubierta anular y de ahí su espesor. El espesor de cubierta de las microcápsulas sensibles al cizallamiento tiende a incrementar conforme el tamaño de partícula aumenta. El espesor de cubierta de acuerdo con esto, frecuentemente varía principalmente dentro del intervalo de espesor desde 0,25 hasta 9  $\mu\text{m}$ , y para cápsulas con cubiertas de aminoplasto, el espesor de cubierta es preferentemente al menos 1  $\mu\text{m}$ .

Para muchas cápsulas deseables teniendo cubiertas hechas a partir de gelatina coacervada, al menos 90 % en peso de volumen de las cápsulas tienen cubiertas de hasta 2,5  $\mu\text{m}$  de espesor. De manera deseable, al menos 95 % en volumen de las cápsulas tienen un espesor de cubierta de al menos 0,25  $\mu\text{m}$ . El espesor de cubierta promedio de tales microcápsulas de coacervado de gelatina muy deseablemente empleadas en el presente documento es hasta 1,5  $\mu\text{m}$ . Las mismas u otras cápsulas de coacervado de gelatina tienen un espesor de cubierta promedio de al menos 0,4  $\mu\text{m}$ . Para cápsulas de diámetro de hasta 40  $\mu\text{m}$ , el espesor de cubierta está frecuentemente por debajo

de 0,75 µm, tal como desde 0,25 hasta <0,75µm, mientras que para partícula de al menos 40 µm, el espesor de cubierta es frecuentemente desde 0,6 hasta 2,5 µm.

5 Las cápsulas de coacervado de gelatina para incorporación en las composiciones antitranspirantes anhidras son seleccionadas comúnmente teniendo una proporción de diámetro promedio en volumen:espesor de cubierta promedio en el intervalo desde 10:1 hasta 100:1 y en muchas de tales cápsulas deseables en el intervalo desde 30:1 o 40:1 a 80:1.

10 Para cápsulas hechas con una cubierta de aminoplasto, aquéllas que tienen un diámetro de hasta 40 µm, el espesor de cubierta está frecuentemente por debajo de 6 µm, tal como desde 1 hasta 5 µm mientras que para cápsulas de al menos 40 µm, el espesor de cubierta es frecuentemente desde 4 o 5 hasta 10 µm. El espesor de cubierta promedio de cápsulas con cubierta de aminoplasto está frecuentemente en el intervalo desde 4 hasta 8 µm, en particular donde el diámetro de cápsula promedio es desde 45 hasta 60 µm y en muchas modalidades deseables, el espesor de cubierta promedio es al menos 5 µm, tal como en la región de 5,5 a 7 µm.

15 La dureza de las cápsulas sensibles a cizallamiento, como se mide en un Hysitron Tribo-indentador, es una característica importante que les permite ser incorporadas de manera efectiva, por ejemplo, en formulaciones anhidras, reteniendo la capacidad de ser cortadas mediante contacto por fricción entre piel y piel o ropa. La dureza está deseablemente en el intervalo desde 0,5 hasta 50 MPa y especialmente desde 2,5 o 5 hasta 25 MPa, y en muchas modalidades es hasta 10 MPa. En ciertas modalidades preferidas, la dureza está en el intervalo desde 3,5 hasta 5,5 MPa para cápsulas de coacervado de gelatina y desde 2,5 hasta 4 MPa para cápsulas de aminoplasto.

20 Un parámetro adicional de interés en relación a las cápsulas usadas en el presente documento invención, y en particular su capacidad a ser cortada mediante fricción en las composiciones y proceso de la presente invención, es su "Módulo elástico reducido aparente (Er)". De manera deseable, Er cae dentro del intervalo desde 18 hasta 35 MPa, y en muchas modalidades convenientes, en el intervalo desde 22 hasta 30 MPa para cápsula de coacervado de gelatina o 20 hasta 25 MPa para cápsulas de aminoplasto.

25 La dureza (Dureza de Hysitron) y Módulo elástico reducido aparente en el presente documento tiene valores medidos mediante el siguiente procedimiento:

Una gota de una dispersión de las cápsulas en agua desmineralizada es colocada sobre una pieza de oblea de silicio y se permite que se seque dejando atrás discretas microcápsulas para análisis mecánico. La oblea secada es ajustada en el Hysitron Tribo-indentador, y se mapea espacialmente usando el sistema óptico del instrumento para identificar un perímetro alrededor de la muestra.

30 La cabeza del Tribo-indentador es equipado con una punta Berkovich, una pirámide de tres lados, la cual comprime cápsulas individuales. Una sola cápsula es posicionada directamente bajo la punta del Indentador. El instrumento es programado para realizar una indentación al comprimir la muestra con una fuerza de contacto inicial de 75 µN, durante 10 segundos, seguido por una etapa de retención de posición durante 1 segundo y una etapa de descompresión durante 10 segundos. El instrumento logra una carga muy pequeña (normalmente alrededor de 15-30 µN). La dureza Hysitron (H en MPa) y Módulo elástico reducido (Er en MPa) son calculados a partir de la etapa de relajación de los datos de deflexión de fuerza usando las siguientes ecuaciones.

$$H = \frac{W}{A}$$

40 W = fuerza de compresión  
A = área de contacto ( $A \approx 24,56h_c^2$ )

$$Er = \frac{\sqrt{\pi}}{2\gamma} \frac{S}{\sqrt{A}}$$

45 S= Rigidez de contacto ( $dW/dh_t$ )  
 $h_t$  = Profundidad de penetración total  
 $\gamma = 1,034$

$$h_c = h_t - \kappa \frac{W}{S}$$

K= 3/4  
 $h_c$ = profundidad de contacto

Los resultados son promedios de un mínimo de 20 mediciones hechas en cápsulas con un tamaño de partícula de D[4,3] +/- 20 %.

5 Mediante control de las condiciones de proceso de fabricación, las cápsulas secas resultantes que tienen las características especificadas en los intervalos o intervalos preferidos para tamaño y diámetro de partícula descritas en el presente documento pueden ser obtenidas.

10 Las cápsulas frecuentemente contienen un pequeño contenido de agua residual. Es deseable, por ejemplo, según se mide mediante el procedimiento de Karl Fischer convencional, seleccionar cápsulas que tienen un contenido de agua residual por debajo de 5 % en peso y en particular por debajo de 4 % en peso, tal como desde 0,5 hasta 3,5 % y en particular desde 0,6 hasta 3 % p/p (con base en la cápsula que contiene fragancia). Con base en el peso de la cubierta, dicho contenido de agua de las cápsulas sensibles al cizallamiento empleadas en el presente documento frecuentemente cae en el intervalo desde 1 % hasta 20 % p/p. Al limitar la proporción de agua en la cápsula, y en particular en la cubierta, es posible evitar al menos en parte, y preferentemente substancialmente, la formación de arenilla dentro de la formulación anhidra, y por ello evitar la sensación negativa de arenilla en la piel de la axila. La arenilla ocurre normalmente cuando las partículas se agregan para formar aglomerados que no son fracturados fácilmente en sus partículas constituyentes. De acuerdo con esto, con respecto a composiciones de aerosol o atomización, evitar la formación de arenilla tiene un segundo beneficio de reducir la probabilidad de bloqueo de la boquilla de atomización.

20 En ciertas modalidades de la presente invención, las cápsulas de fragancia sensibles a humedad son deseables. En tales cápsulas, la cápsula frecuentemente comprende una matriz, en al menos algunos casos que se asemejan a una esponja, posiblemente teniendo una cubierta exterior, y frecuentemente comprendiendo una pluralidad de huecos dentro de una cápsula individual, cada una de las cuales puede contener el aceite de fragancia. Una amplia variedad de materiales puede servir como la matriz de encapsulación. Estos materiales pueden incluir substancias sintéticas y naturales. Entre las substancias poliméricas sintéticas pueden incluirse ceras de polietileno, acetato de polivinilo, polivinil pirrolidina, poliamidas, poliésteres y homo- y co-polímeros formados de monómeros seleccionados del grupo que consiste de ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, itacónico y sus ésteres y sales. Entre las substancias naturales adecuadas pueden incluirse polisacáridos, gelatina por sí misma (no coacervada), goma arábica y goma de acacia, carboximetil celulosa, hidroxialquil celulosa y alquil celulosa.

25 Son más preferidos los polisacáridos, especialmente los almidones modificados que comprenden ésteres de alquilo pendientes tales como hasta C6, obtenidos convenientemente mediante reacción del substrato almidón con un anhídrido, y dextrinas de baja viscosidad las cuales incluyen maltodextrinas.

30 Un ejemplo particularmente preferido de los almidones modificados es Purity Gum BE, el cual es un almidón de maíz el cual ha sido tratado con anhídrido succínico. Un material encapsulante alternativo es una maltodextrina conocida como Encapsul 855. Ambos materiales antes mencionados están disponibles de National Starch and Chemical Company.

35 La matriz encapsulante puede formarse en cualquier parte desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 90 %, preferentemente aproximadamente 30 hasta aproximadamente 75 %, de manera óptima entre aproximadamente 40 y 65 % en peso de la cápsula. La fragancia será incorporada dentro de la cápsula a niveles desde aproximadamente 10 % hasta aproximadamente 90 %, preferentemente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 75 % en peso de la cápsula.

40 El tamaño de partícula promedio de la cápsula normalmente variará desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre aproximadamente 5 y 50  $\mu\text{m}$ .

45 Una variedad de técnicas puede ser usada para formar cápsulas de fragancia. Por ejemplo, cápsulas sensibles a la humedad pueden ser formadas al preparar una emulsión de agua, el material encapsulante y el aceite de fragancia, junto con cualquier otro material oleoso disuelto o disperso en el mismo, los cuales son requeridos para ser incluidos en las cápsulas. La emulsión es secada por aspersión entonces de acuerdo con tecnología convencional para formar la cápsula.

50 A manera de ejemplo, las cápsulas sensibles a humedad pueden prepararse formando una emulsión que comprende desde 20 hasta 40 %, preferentemente desde 23 hasta 36 % en peso del material encapsulante y desde 5 hasta 30 por ciento, preferentemente desde 7 hasta 20 por ciento en peso del aceite de fragancia, junto con desde 40 hasta 70 por ciento, preferentemente desde 43 hasta 65 por ciento en peso de agua, al someter la composición a mezclado con alto cizallamiento hasta que el aceite es distribuido como gotitas y posteriormente secar por aspersión la emulsión. El aceite es atrapado dentro de la matriz resultante.

55 Las cápsulas sensibles a humedad así preparadas frecuentemente comprenden aproximadamente desde 10 hasta 60 por ciento en peso de aceite de fragancia encapsulado por desde 49 hasta 90 por ciento en peso del material encapsulante. Si se desea, las cápsulas pueden comprender además un aceite diluyente, por ejemplo, en una proporción en peso al aceite de fragancia de hasta 1:1.

La proporción en peso de fragancias encapsuladas incorporadas en las composiciones de invención en el presente

documento está a la discreción del formulador de producto. Comúnmente, tales composiciones contienen al menos 0,1 % en peso de fragancias encapsuladas, con base en el peso total de la composición (el peso total de la composición en el presente documento excluyendo cualquier propulsor, a menos que se especifique expresamente lo contrario), con frecuencia al menos 0,3 % en peso y en muchas composiciones deseables, al menos 0,5 % en peso. Comúnmente, las composiciones, el peso de fragancia encapsulada en el presente documento es hasta 6 % del peso de composición total, aunque una mayor proporción tal como hasta 10 % en peso pueden contemplarse. En muchas composiciones preferidas, la proporción de fragancia encapsulada es hasta 4 % del peso de composición total. La fragancia encapsulada puede incluir cápsulas sensibles a humedad o no, tal como en una proporción en peso de sensible a humedad a sensible a cizallamiento, insoluble en agua desde 3:1 a 1:20, tal como desde 3:2 a 1:5.

En una variedad de modalidades preferidas, la proporción en peso de fragancia no encapsulada a la fragancia presente en las cápsulas (es decir, excluyendo el peso del material encapsulante) cae dentro del intervalo desde 5:1 hasta 1:5 y en especial es hasta 3:1, tal como al menos 1:1. Si a manera de ejemplo, el aceite de fragancia está presente en la cápsula a una concentración de 40 % en peso junto con 40 % en peso del aceite diluyente, entonces tal proporción de 2:1 corresponde a una proporción de fragancia no encapsulada a fragancia encapsulada de 4:5.

En composiciones anhidras, frecuentemente es deseable emplear una mezcla de fragancias encapsuladas sensibles a cizallamiento y humedad, aunque una sola puede ser empleada. Sin embargo, en composiciones acuosas, es decir, composiciones en las cuales una fase acuosa está presente, es preferible emplear cápsulas sensibles a cizallamiento como la fragancia encapsulada, o si se desea incorporar alguna cápsula sensible a humedad, la proporción en peso de la cápsula sensible a cizallamiento a sensible a humedad es al menos 10:1.

Las composiciones de invención en el presente documento contienen tanto fragancia encapsulada como fragancia no encapsulada. El peso combinado de fragancia encapsulada y no encapsulada es frecuentemente al menos 0,5 % del peso de composición total y en muchas composiciones adecuadas es hasta 8 % en peso de la misma, y en muchas modalidades deseables es desde 1 hasta 5 % en peso de la composición. El peso de fragancia no encapsulada es comúnmente al menos 0,1 % en peso del peso de composición total, frecuentemente al menos 0,2 % y en particular al menos 0,4 %. En muchas modalidades deseables, las composiciones contienen hasta 2 % de fragancia no encapsulada con base en el peso de composición total (libre de propulsor). La proporción en peso de la fragancia encapsulada a fragancia no encapsulada está a la discreción del formulador, pero en la práctica frecuentemente es al menos 1:10, en muchas composiciones al menos 1:5 y en algunas composiciones preferidas al menos 1:3. Dicha proporción en peso es comúnmente hasta 10:1, frecuentemente hasta 5:1 y en algunas composiciones al menos es hasta 3:1.

Sometido a las restricciones antes mencionadas, las fragancias respectivas pueden comprender algún componente de perfume o preferentemente una mezcla de componentes. Cada fragancia comúnmente comprende al menos 6 componentes, en particular al menos 12 componentes y frecuentemente al menos 20 componentes. Tales componentes pueden ser extractos obtenidos de organismos vivos o muertos, tales como plantas, incluyendo flores, semillas, cizallamiento y/u hojas, o pueden ser sintéticos, posiblemente imitando extractos naturales y mezclas pueden comprender mezclas de extractos puramente naturales, componentes puramente sintéticos o mezclas de ambos.

El punto de ebullición de muchos componentes de fragancia son descritos en compilaciones publicadas de aceites de perfume, tal como en "Perfume and Flavor Chemicals" (Químicos de sabor y perfume) (Aroma Chemicals) por Stephan Arctander (1969). Para algunos aceites de perfume, los datos de punto de ebullición están disponibles del proveedor. Para otros, el punto de ebullición puede medirse por el químico experto. Los componentes de una mezcla pueden separarse para medición de su punto de ebullición, si es necesario, mediante herramientas analíticas convencionales, tal como cromatografía de gases. Para algunos aceites, una medición de punto de ebullición no puede hacerse a presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar), por ejemplo, si el componente se descompone de manera prematura, y para tal un aceite, su punto de ebullición es considerado como que es calculado en la base de su estructura química usando el programa ACD/labs Inc para calcular puntos de ebullición del sitio de la Royal Society of Chemistry (UK) [www.chemspider.com](http://www.chemspider.com). Si cualquier revisión al programa debiera alterar el punto de ebullición calculado de un componente, entonces su punto de ebullición es considerado como el punto de ebullición alterado en lugar del punto de ebullición superado.

Además del punto de ebullición de los componentes de fragancia, el formulador de las diversas fragancias comúnmente considera la hidrofobicidad de la fragancia, como se muestra mediante su ClogP (log de base 10 del coeficiente de división de octanol/agua). Los aceites de componente de perfume en el presente documento tienen comúnmente un valor de ClogP de al menos 0,1 y frecuentemente al menos 0,5.

Aceites de fragancias representativas que tienen un punto de ebullición por debajo de 250 °C a  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar) incluyen los siguientes materiales:

anetol, carbonato de metil heptina, etil aceto acetato, para cimeno, nerol, aldehído de decilo, para cresol, acetato de metil fenil carbinilo, ionona alfa, ionona beta, aldehído undecilénico, aldehído de undecilo, 2,6-nonadienal, aldehído de nonilo, aldehído de octilo, acetaldehído de fenilo, aldehído anísico, bencil acetona,

butirato de etil-2-metilo, damascenona, damascona alfa, damascona beta, flor acetato, fruteno, fructona, herbaver, iso ciclo citral, metil isobutenil tetrahidro pirano, iso propil quinolina, 2,6-nonandien-1-ol, 2-metoxi-3-(2-metilpropil)-pirazina, carbonato de metil octina, tridecen-2-nitrilo, glicolato de alil amilo, ciclogalbanato, ciclal C, melonal, gamma nonalactona, cis 1,3-oxatian-2-metil-4-propilo, benzaldehído, acetato de bencilo, alcanfor, carvona, borneol, acetato de bornilo, alcohol decílico, eucaliptol, linalool, hexil acetato, acetato de iso-amilo, timol, carvacrol, limoneno, mentol, alcohol iso-amílico, alcohol fenil etílico, alfa pineno, alfa terpineol, citronelol, alfa tujona, alcohol bencílico, beta gamma hexenol, dimetil bencil carbinol, fenil etil dimetil carbinol, adoxal, propionato de alil ciclohexano, beta pineno, citral, acetato de citronelilo, citronelal nitrilo, dihidro mircenol, geraniol, acetato de geraniol, general nitrilo, hidroquinona dimetil éter, hidroxicitronelal, acetato de linalilo, fenil acetaldehído dimetil acetal, alcohol fenil propílico, acetato de prenilo, triplal, tetrahidrolinalool, verdox y acetato de cis-3-hexenilo.

Los aceites de fragancia representativos que tienen un punto de ebullición a presión de  $1 \times 10^5$  Pa (1 bar) de al menos 250 °C incluyen:

Glicidato de etil metil fenilo, etil vainillina, heliotropina, indol, antranilato de metilo, vainillina, salicilato de amilo, coumarina, ambrox, bacdanol, salicilato de bencilo, antranilato de butilo, cetalo, ebanol, salicilato de cis-3-hexenilo, lialil, gamma undecalactona, gamma dodecalactona, gamma decalactona, calona, cimal, dihidro iso jasmonato, iso eugenol, liral, metil beta naftil cetona, beta naftil metil éter, para hidroxil fenil butanona, 8-ciclohexadecen-1-ona, oxociclohexadecen-2-ona/habanolida, florhidral, intrelaven aldehído eugenol, aldehído amil cinámico, aldehído hexil cinámico, salicilato de hexilo, metil dihidro jasmonato, sandalora, veloutona, undecavertol, exaltolida/ciclopentadecanolida, zingerona, metil cedrilona, sandela, butirato de dimetil bencil carbinilo, isobutirato de dimetil bencil carbinilo, citrato de trietilo, casheran, isobutirato de fenoxi etilo, acetato de iso eugenol, helional, iso E super, ionona gamma metilo, pentalida, galaxolia, propionato de fenoxi etilo.

Las fragancias empleadas en el presente documento, ya sea en las cápsulas o no encapsuladas pueden comprender una mezcla pre-formada, ya sea extraída de productos naturales, o posiblemente creadas de manera sintética. Son representativas de tales mezclas pre-formadas los aceites de:

Bergamoto, cedro de atlas, madera de cedro, clavo, geranio, madera de guayacol, jasmín, lavanda, limoncillo, lirio del valle, lima, nerolí, almizcle, flor de naranja, pachulí, flor de durazno, petitgrain o petotgrain, pimienta, rosa, romero y tomillo.

El vehículo líquido es normalmente un aceite vehículo, puede comprender uno o más aceites, por lo cual se quiere decir líquidos que son inmiscibles en agua. Tales aceites son caracterizados por ser líquidos a 20 °C (a presión de 1 atmósfera) y frecuentemente son seleccionados de aceites de silicona, aceites de hidrocarburo, aceites de éster, aceites de éter y aceites de alcohol o una mezcla de dos o más aceites seleccionados de tales clases de aceites. Es altamente deseable que el aceite tenga un punto de ebullición por encima de 100 °C y preferentemente por encima de 150 °C.

Una clase de aceites que es altamente favorecida comprende aceites de silicona volátiles, los cuales frecuentemente contribuyen desde 20 % hasta 95 % en peso de una mezcla de aceites, en particular al menos 30 % y en muchas mezclas convenientes al menos 40 % en peso. Es ventajoso en el presente documento invención emplear una mezcla en la que la proporción en peso de los aceites de silicona volátiles sea hasta 80 % en peso, y en particular hasta 70 % en peso.

En el presente documento, un aceite de silicona volátil es un poliorgano-siloxano líquido que tiene una presión de vapor medible a 25 °C de al menos 1 Pa, y normalmente en un intervalo desde 1 o 10 Pa hasta 2kPa. Los polioorganosiloxanos volátiles pueden ser lineales o cíclicos o mezclas de los mismos. Los siloxanos cíclicos preferidos, frecuentemente referidos de otra manera como ciclometiconas, incluyen polidimetilsiloxanos y en particular aquéllos que contienen desde 3 hasta 9 átomos de silicio, preferentemente al menos 4 y en especial al menos 5 átomos de silicio. Las ciclometiconas preferidas no contienen más de 7 átomos de silicio y muy preferiblemente hasta 6 átomos de silicio.

De manera altamente deseable, las composiciones de acuerdo con la presente invención comprenden ya sea un aceite de éter o un aceite de éster o ambos, preferentemente en una proporción de más de 10 % p/p de la composición y en particular mayor que 20 % p/p. Aunque juntos podría constituir hasta 100 % p/p del aceite vehículo, es deseable que juntos contribuyan no más de 60 % p/p y en muchas composiciones, ascienden hasta 50 % p/p del aceite vehículo total.

Los aceites de ésteres pueden ser alifáticos o aromáticos. Los aceites de ésteres alifáticos adecuados comprenden al menos un residuo que contiene desde 10 hasta 26 átomos de carbono y un segundo residuo de al menos 3 átomos de carbono hasta 26 átomos de carbono. Los ésteres pueden ser mono o diésteres, y en los últimos ser derivados de un ácido dicarboxílico o diol de C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>. Ejemplos de tales aceites incluyen miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, miristato de miristilo.

Es especialmente deseable emplear un éster aromático, incluyendo en especial ésteres de benzoato. En particular preferentemente, el éster aromático comprende benzoato de alquilo de C<sub>12-15</sub>.

El aceite de éter, cuando está presente, preferentemente comprende un alquil éter de cadena corta de un polipropilenglicol (PPG), que comprende el grupo alquilo desde C2 hasta C6, y en especial C4 y la porción de PPG comprende desde 10 hasta 20 y en particular 14 a 18 unidades de propilenglicol. Un aceite de éter especialmente preferido es PPG14-butil éter.

- 5 Los aceites de ésteres y éteres pueden estar presentes en la composición en una proporción en peso uno a otro desde 1:0 a 0:1 y en algunas modalidades de 10:1 a 1:10.

10 El aceite vehículo puede comprender además uno o más aceites inmiscibles en agua diferentes que tengan un punto de fusión por debajo de 20 °C y un punto de ebullición por encima de 100 °C y preferentemente por encima de 150 °C, incluyendo aceites de hidrocarburo, incluyendo preferentemente aceites de hidrocarburo no volátiles, aceites de silicona no volátiles y alcoholes monohídricos alifáticos.

El peso de materiales de fragancia no es incluido en el presente documento para calcular el peso del vehículo de aceite, sin importar si la fragancia está encapsulada o "libre".

15 Aunque es particularmente adecuado emplear composiciones anhidras en el presente documento, lo que significa que las composiciones no contienen una fase acuosa discernible, cualquier agua presente que está asociada con algún otro ingrediente, en algunas modalidades de la presente invención, las composiciones antitranspirantes o desodorantes pueden comprender adicionalmente una fase acuosa, y comúnmente junto con una fase oleosa, la composición está en la forma de una emulsión. En tales composiciones, la fase acuosa comúnmente constituye desde 10 % y en particular desde 30 % en peso de la composición total, frecuentemente hasta 97 % en peso. El balance de la composición comprende la fase oleosa, incluyendo cualquier material suspendido y el emulsificante o emulsificantes. Las emulsiones de acuerdo con la presente invención comprenden en particular de manera adecuada fragancia encapsulada sensible a cizallamiento.

20 La composición preferentemente contiene una sustancia activa antitranspirante. Las sustancias activas antitranspirantes son preferentemente incorporados en una cantidad desde 0,5-50 %, en particular desde 5 hasta 30 % y en especial desde 10 % hasta 26 % del peso de la composición. Frecuentemente se considera que el beneficio principal de incorporar hasta 5 % de una sustancia activa antitranspirante en una composición de barra se manifiesta en reducir el olor corporal, y que conforme la proporción de la sustancia activa antitranspirante aumenta, así la eficacia de esta composición para controlar la transpiración aumenta.

25 Las sustancias activas antitranspirantes para uso en el presente documento son seleccionados frecuentemente de sales activas astringentes, incluyendo en particular sales de aluminio, circonio y aluminio/circonio mixtas, incluyendo tanto sales inorgánicas, sales con aniones orgánicos y complejos. Las sales astringentes preferidas incluyen haluros de aluminio, circonio y aluminio/circonio y sales de halohidrato, tales como clorohidratos.

30 Los halohidratos de aluminio son usualmente definidos por la fórmula general  $Al_2(OH)_xQ_y \cdot wH_2O$ , en la que Q representa cloro, bromo o yodo, x es variable de 2 a 5 y  $x + y = 6$ , mientras que  $wH_2O$  representa una cantidad variable de hidratación. Sales de halohidrato de aluminio especialmente efectivas, conocidas como clorohidratos de aluminio activado, son descritas en EP-A-6739 (Unilever NV et al).

35 Las sustancias activas de circonio pueden estar representados usualmente por la fórmula general empírica:  $ZrO(OH)_{2n-nz}B_z \cdot wH_2O$ , en la que z es una variable en el intervalo desde 0,9 hasta 2,0, de manera que el valor  $2n-nz$  es cero o positivo, n es la valencia de B y B es seleccionado del grupo que consiste de cloruro, otro haluro, sulfamato, sulfato y mezclas de los mismos. La hidratación posible a un grafo variable es representada por  $wH_2O$ . Es preferible que B represente cloruro y la variable z caiga en el intervalo de 1,5 a 1,87. En la práctica, tales sales de circonio usualmente no son empleadas por ellas mismas, sino como un componente de un antitranspirante basado en aluminio y circonio combinado.

40 Los complejos antitranspirantes basados en las sales de aluminio y/o circonio astringentes antes mencionadas pueden ser empleados. El complejo frecuentemente emplea un compuesto con un grupo carboxilato, y ventajosamente es un aminoácido. Ejemplos de aminoácidos adecuados incluyen dl-triptófano, dl-β-fenilalanina, dl-valina, dl-metionina y β-alanina, y preferentemente glicina.

45 Es altamente deseable emplear complejos de una combinación de halohidratos de aluminio y clorohidratos de circonio junto con aminoácidos, tales como glicina, los cuales son descritos en US-A-3792068 (Luedders et al).

50 La proporción de sal antitranspirante sólida en una composición de suspensión (anhidra) normalmente incluye el peso de cualquier agua de hidratación y cualquier agente formador de complejo que también pueda estar presente en la sustancia activa sólida.

55 Para incorporación de composiciones de acuerdo con la presente invención, deseablemente al menos 90 %, preferentemente al menos 95 % y en especial al menos 99 % en peso de las partículas tienen un diámetro en el intervalo desde 0,1 μm hasta 100 μm, y usualmente tienen un diámetro de partícula promedio de al menos 1 μm y especialmente por debajo de 20 μm. En algunas composiciones de contacto altamente deseables, las partículas en peso tienen un tamaño de partícula promedio de peso de al menos 2 μm y en particular por debajo de 10 μm, tal

como en el intervalo de 3 a 8  $\mu\text{m}$ .

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser emulsiones. En tales composiciones, la sustancia activa antitranspirante es comúnmente disuelta en la fase acuosa, comúnmente a una concentración en peso en esa fase de entre 10 y 55 %. En muchas emulsiones adecuadas, la concentración de sustancia activa antitranspirante es elegido en relación al peso de aceites (incluyendo cualquier aceite de fragancia no encapsulado), disminuir progresivamente de una proporción de aproximadamente 3:1 a 5:1, cuando la proporción de aceites está por debajo de 10 % a una proporción en el intervalo de 3:2 a 2:3 cuando el contenido de aceite es al menos 50 % del peso total de la composición (excluyendo cualquier propulsor).

Las composiciones de invención pueden incluir uno o más espesantes o gelificantes (algunas veces llamados agentes estructurantes o solidificantes) para aumentar la viscosidad de o solidificar el vehículo líquido en el que los materiales particulados son suspendidos como si fuera apropiado para aplicación de respectivamente dispensadores de sólido suave (crema anhidra) o dispensadores de barra.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser composiciones de barra. Tales composiciones deseablemente tienen una dureza como se mide en una prueba de penetración convencional (Seta) de menos de 30 mm, preferentemente menos de 20 mm y en particular deseablemente menor que 15 mm. Muchos tienen una penetración desde 7 hasta 13 o 7,5 a 10 o 12,5 mm. La prueba de penetración convencional empleada en el presente documento, utiliza un penetrómetro de planta de laboratorio equipada con una aguja de cera Seta (peso 2,5 gramos), la cual tiene un ángulo de cono en el punto de la aguja especificado como  $9^{\circ}10' \pm 15'$ . Una muestra de la composición con una superficie superior plana es usada. La aguja es bajada sobre la superficie de la composición y entonces una medición de dureza de penetración es conducida al permitir que la aguja con su sostén caiga bajo el peso combinado de agua y sostén de 50 gramos durante un periodo de cinco segundos, después de lo cual se anota la profundidad de penetración. Deseablemente, la prueba es realizada a seis puntos en cada muestra y los resultados son promediados.

Los gelificantes para formar composiciones de barra en el presente documento son seleccionados usualmente de una o más de dos clases: gelificantes formadores de fibras no poliméricos y ceras, opcionalmente complementados por incorporación de un sílice particulado y/o un espesante polimérico soluble en aceite.

Las ceras, cuando se emplean, frecuentemente son seleccionadas de hidrocarburos, alcoholes grasos lineales, polímeros de silicona, ésteres de ácidos grasos o mezclas que contienen tales compuestos junto con una minoría (menor que 50 % p/p y frecuentemente menos de 20 % p/p) de otros compuestos.

Gelificantes formadores de fibra no poliméricos, cuando se emplean, normalmente son disueltos en una mezcla inmiscible en agua de aceites a temperatura elevada y sobre enfriamiento precipitan para formar una red de filamentos muy delgados que normalmente no son más de unas cuantas moléculas de ancho. Una categoría particularmente efectiva de tales espesantes comprende amidas de N-acil aminoácidos y en particular dialquilamidas de ácido N-acil glutámico lineales y ramificadas, tal como en particular di-n-butilamida de ácido N-lauroil glutámico y di-n-butilamida de ácido N-etilhexanoil glutámico y especialmente mezclas de las mismas. Tales amido gelificantes pueden ser empleados en composiciones anhidras de acuerdo con la presente invención, si se desea, con ácido 12-hidroxiesteárico.

Un gelificante es frecuentemente empleado en una composición de barra o sólido suave a una concentración desde 1,5 hasta 30 %, dependiendo de la naturaleza del gelificante o gelificantes, la constitución de la mezcla de aceite y el grado de dureza deseado.

Las composiciones anhidras pueden contener uno o más ingredientes opcionales, tal como una o más de aquéllas seleccionadas de aquéllas identificadas más adelante.

Ingredientes opcionales incluyen agentes de deslavado, frecuentemente presentes en una cantidad de hasta 10 % p/p para ayudar en la remoción de la formulación de la piel o ropa. Tales agentes de deslavado son normalmente surfactantes no iónicos, tales como ésteres o éteres que contienen una porción de alquilo de  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{22}$  y una porción hidrofílica la cual puede comprender un grupo de polioalquileno (POE o POP) y/o un polioli.

Las composiciones en el presente documento pueden incorporar uno o más auxiliares cosméticos. Tales auxiliares pueden incluir mejoradores de la sensación de la piel, tales como talco o polietileno finamente dividido (es decir, alto peso molecular), es decir no una cera, por ejemplo Accumist<sup>MR</sup>, en una cantidad de 1 hasta aproximadamente 10 %; un humectante, tal como glicerol o polietilenglicol (peso molecular 200 a 600), por ejemplo, en una cantidad de hasta aproximadamente 5 %, agentes de beneficio de la piel tales como alantoína o lípidos, por ejemplo en una cantidad de hasta 5 %; colores; agentes refrescantes de la piel diferentes de los alcoholes ya mencionados, tales como mentol y derivados de mentol, frecuentemente en una cantidad de hasta 2 %, todos estos porcentajes siendo en peso de la composición. Un ingrediente opcional adicional comprende un conservador, tal como etil o metil parabenos o BHT (butil hidroxi tolueno), tal como en una cantidad desde 0,01 hasta 0,1 % p/p.

La composición de invención y en particular composiciones que se pretende entregar a partir de un dispensador de roll-on o una atomización de bomba, convenientemente comprenden emulsiones. En tales emulsiones el contenido

de aceite total es frecuentemente menor que 10 % en peso de la composición total, por ejemplo, comprendiendo entre 0,5 y 2 % en peso de aceites de fragancia (no encapsulados) y desde 1 hasta 6 % en peso de otros aceites, seleccionados por ejemplo de los aceites vehículos descritos antes en el presente documento. Es particularmente adecuado emplear desde 1 hasta 5 % en peso de un aceite de triglicéridos, tal como aceite de semilla de girasol.

- 5 Emulsiones comúnmente emplean un surfactante no iónico que actúa como un emulsificante o mezcla de emulsificantes que proporcionan un valor de HLV en la región de 6 a 10. Un intervalo especialmente deseable de emulsificantes comprende una porción hidrofílica provista por un óxido de polialquileno (poliglicol), en particular óxido de polietileno, tal como que contiene de 4 a 6 unidades de EO o una mezcla de 2-4 más 10 a 30 unidades de EO y una porción hidrofóbica provista por un hidrocarburo alifático, preferentemente que contiene al menos 10 carbonos y comúnmente lineal. Las porciones hidrofóbicas e hidrofílicas pueden ser enlazadas vía un enlace de éster o éter, posiblemente vía un poliol intermedio, tal como glicerol.

15 Preferentemente, el sustituyente alifático hidrofóbico contiene al menos 12 carbonos y es derivable de alcohol laurílico, palmítico, cetílico, estearílico, olearílico y behenílico y especialmente cetílico, estearílico o una mezcla de alcoholes cetílico y estearílico o de los ácidos carboxílicos correspondientes. Particularmente de manera conveniente, la combinación de emulsificantes comprende estearat-2 y una selección de estearat-15 a estearat-30.

Las composiciones de invención deseablemente están substancial o totalmente libres de alcoholes monohídricos de cadena corta, solubles en agua (comúnmente reconocidos como hasta C<sub>6</sub>) y especialmente etanol. Substancialmente en este contexto indica una proporción de menos de 5 % y preferentemente menos de 1 % en peso de la composición completa o de base respectiva.

- 20 En el presente documento a menos que el contexto lo demande de otra manera, todos los pesos, porcentajes y otras cifras pueden ser calificadas por el término "aproximadamente".

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser composiciones de aerosol. Tales composiciones en el presente documento comprenden una composición de base, a saber una composición completa excepto por unpropulsor mezclado con un propulsor. La composición de base comúnmente comprende la sustancia activa antitranspirante y/o desodorante, el vehículo líquido y frecuentemente un auxiliar de suspensión.

- 25 Muchas composiciones de aerosol adecuadas son anhidras. Tales composiciones normalmente tienen una proporción de aceites vehículos que es comúnmente desde 50 hasta 95 % en peso de la composición de base, y la mezcla comúnmente incluye uno o más aceites volátiles, tal como un aceite de silicona volátil y uno o más aceites no volátiles, frecuentemente en una proporción en peso desde 10:1 a 1:2 y en particular de 5:1 a 1:1. La sustancia activa de concentración antitranspirante en la composición de base es frecuentemente desde 5 % hasta 60 % y en especial 10 % a 45 % en peso.

Durante la fabricación de composiciones de acuerdo con la invención, es especialmente deseable para las cápsulas de fragancia ser incorporadas en la composición con mezclado a una velocidad y entrada de energía que no dañe las cápsulas.

- 35 Una secuencia de proceso conveniente para preparar una composición de barra o suave de acuerdo con la presente invención comprende primero formar una solución de la combinación de estructurante en el líquido inmiscible en agua o uno de los líquidos inmiscibles en agua. Esto normalmente es realizado al agitar la mezcla a una temperatura suficientemente alta de manera que todos los estructurantes se disuelvan (la temperatura de disolución), tal como una temperatura en un intervalo desde 70 hasta 140 °C. Cualquier auxiliar cosmético soluble en aceite puede ser introducido en la fase oleosa, y asea antes o después de la introducción de los gelificantes. Sin embargo, el aceite de fragancia, puede estar encapsulado o libre, es comúnmente el último ingrediente a ser incorporado en la composición, después de que el sustancia activa antitranspirante a causa de su sensibilidad frecuentemente a temperatura elevada. Comúnmente se permite que la solución estructurante resultante se enfríe a una temperatura que sea intermedia entre aquella a la cual los gelificantes se disolvieron y la temperatura a la cual se solidificarían, frecuentemente alcanzando una temperatura en la región de 60 a 90 °C.

En algunas rutas, los aceites vehículo pueden mezclarse antes de la introducción de los gelificantes y la sustancia activa antitranspirante o desodorante. En otras rutas de preparación, es deseable disolver todos o una fracción de los gelificantes y, en especial, para los gelificantes de amido en una primera fracción de la composición, tal como un alcohol alifático ramificado, por ejemplo, alcohol isoestearílico u octildodecanol, opcionalmente junto con un alcohol que tiene alguna miscibilidad en agua y punto de ebullición por encima de la temperatura de disolución del amido gelificante en el fluido alcohólico. Esto permite que el resto de los fluidos vehículos eviten ser calentados a la temperatura a la cual los estructurantes se disuelven o funden. Tal proceso involucra comúnmente mezclar las fracciones intensamente e, por ejemplo, un "Sonolator"<sup>MR</sup>. En las composiciones de la invención, las cápsulas de fragancia son introducidas muy deseablemente después de cualquier paso de mezclado intenso. La proporción de los fluidos vehículos para disolver los estructurantes es frecuentemente desde 25 hasta 50 % en peso de los fluidos vehículos.

En otras rutas de preparación, el material particulado se introduce, preferentemente, en una segunda fracción de los aceites vehículo, por ejemplo, aceites de silicona y/o de éster y/o de hidrocarburo y, posteriormente, la primera

fracción que contiene el estructurante disuelto y la segunda fracción que contiene el material particulado suspendido se mezclan a una temperatura por encima de aquella a la cual la composición gelifica y con frecuencia desde 5 °C hasta 30 °C por encima de la temperatura de solidificación regular de la composición, los recipientes dispensadores son llenados y enfriados o se permite que se enfrien a temperatura ambiente.

## 5 Ejemplos

Los ejemplos y comparaciones descritos más adelante en el presente documento emplearon fragancias como se caracteriza más adelante. Los % de los componentes que satisfacen los intervalos del punto de ebullición se obtuvieron identificando primero los componentes de las fragancias, identificando su % en la fragancia e identificando su punto de ebullición, ya sea a partir de literatura publicada o mediante cálculo empleando el programa ACD/labs Inc para calcular los puntos de ebullición en el sitio web de la Royal Society of Chemistry (UK): [www.chemspider.com](http://www.chemspider.com).

Tabla 1

Fragancia no encapsulada		% de componentes que satisfacen el punto de ebullición (°C)					
Código	Rica en PE alto	≤250C	>250C	≤220C	>220C	≤270C	270C
M1	Sí	19	81	11	89	22	78
M2	Sí	26	74	17	83	29	71
M3	Sí	14	86	7	93	15	85
M4	No	45	55	24	76	57	43
Fragancia encapsulada							
Código	Magra de PE alto						
R1	Sí	36	64	28	72	40	60
R2	Sí	45	55	32	68	58	42
R3	No	15	85	6	94	17	83
R4	Sí	60	40	16	84	72	28

### Procesos de encapsulación para encapsular fragancias R1 a R4

15 El procedimiento de encapsulación E2 estuvo de acuerdo con USP6045835, en dicho proceso una solución acuosa de un polímero catiónico, comúnmente gelatina o un polímero catiónico estrechamente relacionado, se formó en una temperatura elevada que es suficientemente alta para disolver la gelatina, comúnmente al menos 40 °C y sin exceder 70 °C. La solución normalmente fue diluida, cayendo en el intervalo desde 2 hasta 5 % p/p. Ya sea antes o después de la disolución de la gelatina, una emulsión aceite-en-agua se formó mediante la introducción de un aceite de perfume, opcionalmente junto con un aceite diluyente si estuvo presente.

Un polianión o polímero cargado negativamente similar fue introducido y la composición se diluyó hasta un pH alcanzado por abajo del punto isoeléctrico del sistema, desde pH 3,5 hasta pH 4,5, sobre lo cual un coacervado complejo formado alrededor de las gotitas de aceite de perfume dispersadas. El polianión comprendió una sal de metal alcalino de carboximetil celulosa.

25 La cubierta resultante fue reticulada subsecuentemente con glutaraldehído a una temperatura desde 5 hasta 15 °C. Los pesos y proporciones representativas de los reactivos y de condiciones de operación adecuadas son mostrados en los Ejemplos 1, 2 o 3 de US 6045835 antes mencionada.

El procedimiento de encapsulación E1 empleó una modificación del proceso E2 y estuvo de acuerdo con el proceso descrito en el documento WO2006/056096, empleando el coacervado de gelatina con goma arábica. El agente reticulante fue glutaraldehído. En tal modificación, las microcápsulas que comprenden una cubierta de hidrogel blanco se formó primero en un estado seco/húmedo y se llevó a contacto con una mezcla acuosa o acuosa/alcohólica de un compuesto de fragancia, comúnmente diluido con un aceite diluyente. El compuesto de fragancia fue transportado a través de la cubierta de hidrogel mediante difusión acuosa y se retuvo dentro. Las microcápsulas contenido fragancia resultante fueron empleadas sin secado, siendo una pasta o dispersión líquida, o pueden secarse a un polvo, la cual para fines prácticos es anhidra.

En ambos procesos, las condiciones preparatorias empleadas fueron controladas para obtener la pared de cubierta especificada y las características de dureza de cápsula se identifican en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Característica	Cápsulas E1	Cápsulas E2
Tamaño de partícula medio D[4,3]	48,4 µm	50,7 µm
Espesor de cubierta (19 a 38 µm)	0,3-0,65 µm	
Espesor de cubierta (25 a 35 µm)		0,25-0,6 µm

(continuación)

Característica	Cápsulas E1	Cápsulas E2
Espesor de cubierta calculado a tamaño de partícula promedio	1,0-1,6 µm	1,4-2,2 µm
DR (11 a 18 µm)	40:1 – 58:1	60:1 – 100:1
DR (espesor de cubierta calculado)	30:1 – 48:1	23:1 – 36:1
Dureza de Hysitron	4,05 MPa	4,88 MPa
Módulo elástico reducido aparente	24,1 MPa	27,5 MPa
% en peso de aceites/fragancia en núcleo	85/40	80/80

Tamaño de partícula medio: D[4,3] de las cápsulas después de dispersión en silicona volátil (ciclopentadimeticona) fue obtenido usando un Malvern Mastersizer 2000, los siguientes parámetros

- 5
  - RI de dispersante = 1,397
  - RI de cápsula E1 = 1,430
  - RI de cápsula E2 = 1,530
  - Velocidad de mezclador de módulo de dispersión = 2100 rpm
  - Modelo de cálculo de resultado = propósito general
- 10
  - Sensibilidad de cálculo = normal
  - Forma de partícula = esférica

Espesor de cubierta: medido mediante SEM en encapsulados con un tamaño de partícula especificado. Para encapsulado no esférico, el espesor fue medido en o cerca del diámetro de cápsula mínimo.

15 Espesor de cubierta (calculado): El cálculo asumió que las cápsulas eran esféricas, con un solo núcleo y la cubierta y núcleo tuvieron la misma densidad.

DR es la proporción de diámetro de partícula promedio medido espesor de cubierta.

20 En los Ejemplos y comparaciones en el presente documento, las composiciones antitranspirantes como se describe en la Tabla 3 más adelante se hicieron mediante un procedimiento convencional para hacer respectivamente una composición de barra antitranspirante anhidra que es gelificada por ceras o una composición de aerosol anhidra. En las composiciones de barra, la fragancia o mezcla de fragancias fue el último ingrediente introducido en la composición, después de que se había enfriado a una temperatura en la región de 60 a 65 °C y brevemente antes de que se introdujera en los barriles de plástico de dispensadores convencionales de tales composiciones. Para composiciones de aerosol, la base de aerosol fue diluida convencionalmente en la lata de aerosol con propulsor de hidrocarburo (propano/butano/isobutano) (CAP40<sup>MR</sup>) en una proporción en peso de 13:87.

25 Tabla 3

Ingrediente	Barra	Base de aerosol
	% en peso	
Cicloteticona	Resto	Resto
Aceite de éster	15,0	
Aceite de éter	9,5	23,1
Dimeticonol en cicloteticona		3,8
Alcohol estearílico	18,0	
Cera de ricino	3,5	
Cera de polietileno	1,0	
Auxiliar de suspensión		3,8
Auxiliar de hinchamiento		0,1
AZAG	24,00	
AACH		38,5
Cogelificante AP		3,8
Conservador	0,05	
Fragancia/cantidad	Según especificado	Según especificado

La efectividad de las fragancias fue probada mediante el siguiente procedimiento:

30 La efectividad fue determinada en la siguiente prueba en la que 24 – 26 panelistas auto-aplicaron aproximadamente 0,3 g de producto de barra de ejemplo a ya sea la axila izquierda o derecha y producto de comparación a la otra, con un balance aleatorizado izquierda-derecha global o una atomización de aproximadamente 2 segundos.

Después de la aplicación de las formulaciones antitranspirantes, los usuarios se pusieron su ropa normal y la

intensidad del olor fue valorada a intervalos de 2 horas en una escala de percepción aumentando de 0 a 10. Las calificaciones fueron promediadas y aquéllas para la muestra no encapsulada se dedujeron de aquélla de la muestra encapsulada. Se midieron tres calificaciones, a saber intensidad de la fragancia por sí misma, la intensidad detectada a través de la ropa y finalmente la intensidad de cualquier mal olor y se tabularon.

5 **Ejemplos 1 y 2 y comparaciones C1 y C2**

Estos Ejemplos y comparaciones compararon el efecto de emplear fragancia encapsulada R2 con fragancia encapsulada R3 en composiciones que contenían fragancia no encapsulada M2 o M3. En el Ej1/Comp 1, las cuatro composiciones de barra contenían fragancia no encapsulada M2 en una cantidad de 1,2 % en peso. Dos composiciones contenían adicionalmente 0,7 % en peso de cápsulas E2 proporcionando 0,56 % en peso de fragancia, Ej1 proporcionando R2 y C1 proporcionando R3. En el Ej2/Comp 2, las cuatro composiciones de barra contenían fragancia no encapsulada M3 en una cantidad de 1,5 en peso. Dos composiciones contenían adicionalmente 0,7 % en peso de cápsulas E2 proporcionando 0,56 % en peso de fragancia, Ej1 proporcionando R2 y C1 proporcionando R3. Las calificaciones de valoración de intensidad son resumidas en las Tablas 4 y 5 a continuación.

15 **Tabla 4**

Tiempo de valoración (h)	Calificación de intensidad en valoración				Ganancia en intensidad en valoración		
	Ej. 1		Comp. 1		Ej. 1	Comp. 1	Ej. 1 menos C1
	M2	M2 + R2	M2	M2 + R3	M2 + R2 vs M2	M2 + R3 vs M2	
0	4,83	4,91	4,63	4,75	0,09	0,12	-0,03
2	2,75	4,79	3,50	3,33	2,04	-0,17	2,21
4	2,13	4,54	2,54	2,58	2,41	0,04	2,37
6	1,92	4,08	1,88	2,38	2,16	0,5	1,66
8	1,33	3,29	1,29	1,79	1,96	0,5	1,46
10	1,14	3,04	1,13	1,63	1,90	0,5	1,4
12	0,96	2,54	1,08	0,96	1,58	-0,12	1,7
14	0,42	1,79	0,58	0,58	1,37	0,0	1,37

**Tabla 5**

Tiempo de valoración (h)	Calificación de intensidad en valoración				Ganancia en intensidad en valoración		
	Ej. 2		Comp. 2		Ej. 2	Comp. 2	Ej. 2 menos C2
	M3	M3 + R2	M3	M3 + R3	M3 + R2 vs M3	M3 + R3 vs M3	
0	3,94	4,85	4,15	4,73	1,31	0,59	0,62
2	2,96	4,58	2,69	2,69	1,62	0	1,62
4	2,54	4,23	2,35	2,07	1,69	-0,28	1,97
6	2,15	3,69	1,92	1,69	1,54	-0,23	1,77
8	1,77	3,31	1,73	1,77	1,54	-0,04	1,58
10	1,35	2,92	1,42	1,42	1,57	0,0	1,57
12	1,04	2,57	1,15	1,23	1,54	0,12	1,66
14	0,92	1,85	0,73	0,77	0,93	0,04	0,97

20 La Tabla 4 demuestra que existe una ganancia significativa en la intensidad de fragancia desde 2 horas hasta 14 horas para la composición conteniendo la fragancia encapsulada comparado con una que no, cuando la fragancia encapsulada estuvo de acuerdo con la presente invención, pero el efecto fue ya sea ausente o mucho más pequeño cuando la fragancia encapsulada no estuvo de acuerdo con la presente invención. En consecuencia, la presente invención proporciona una intensidad de fragancia significativa sobre la aplicación y una intensidad que es mantenida a un alto nivel durante un periodo prolongado. La Tabla 5 demuestra el mismo resultado benéfico.

25 Los Ejemplos 1 y 2 demuestran que la combinación de fragancias de acuerdo con la presente invención proporciona al usuario una intensidad de fragancia significativamente incrementada sobre un periodo prolongado, siendo conducidas las mediciones sobre un periodo de 14 horas después de la aplicación de las composiciones antitranspirantes. De acuerdo con esto, la combinación seleccionada de fragancias encapsuladas y no encapsuladas es particularmente adecuada para un producto que se deja puesto, el cual se pretende comúnmente que permanezca en su lugar sobre la piel durante un periodo largo después de la aplicación que normalmente es ya sea en la mañana o en la tarde después de lavado, hasta que se deslava, frecuentemente en la tarde después de una aplicación matutina, o en la mañana después de una aplicación vespertina.

En las comparaciones C1 y C2, la fragancia encapsulada no estuvo de acuerdo con la selección de invención de fragancias y falló en proporcionar una intensidad de fragancia duradera a cualquier grado similar como en los Ejemplos 1 y 2 que emplean exactamente de otra manera la misma composición.

**Ejemplo 3 y comparaciones C3 y C4**

- 5 Estos ejemplos y comparaciones compararon el efecto de emplear fragancia encapsulada R1 con fragancia encapsulada R3 en composiciones que contenían fragancia no encapsulada M1 o M4. En Ej3/Comp 3, las cuatro composiciones contenían fragancia no encapsulada M1 en una cantidad de 0,6 % en peso en la composición de aerosol. Dos de esas composiciones contenían adicionalmente 0,3 % en peso de cápsulas E2 proporcionando 0,24 % en peso de fragancia, Ej 3 proporcionando R1 y C3 proporcionando R3. En la Comp 4, ambas composiciones contenían fragancia no encapsulada M4 en una cantidad de 1,0 % en peso y una contenía adicionalmente 0,3 % en peso de cápsulas E2 proporcionando 0,24 % en peso de fragancia R1. Las calificaciones de valoración de intensidad son resumidas en las Tablas 6 y 7 a continuación.

Tabla 6

Tiempo de valoración (h)	Calificación de intensidad en valoración				Ganancia en intensidad en valoración		
	E.j 3		Comp. 3		Ej. 3	Comp. 3	Ej. 3 sobre C3
	M1	M1 + R2	M1	M1 + R3	M1 + R2 vs M1	M1 + R3 vs M1	
0	4,75	5,00	4,69	4,84	0,25	0,15	0,1
2	2,94	4,00	3,50	3,61	1,06	0,11	0,95
4	2,25	3,19	2,50	2,63	0,94	0,13	0,81
6	1,75	2,75	1,88	1,94	1,00	0,06	0,94
8	1,31	2,44	1,43	1,63	1,13	0,20	0,93
10	1,13	1,88	1,06	1,02	0,75	-0,04	0,79
12	0,88	1,50	0,81	0,84	0,62	0,03	0,59

15

Tabla 7

Tiempo de valoración (h)	Calificación de intensidad en valoración		
	Comp. 4		
	Ej. 3	Comp. 3	M4 + R1 vs M4
0	5,38	5,31	-0,07
2	4,25	4,38	0,13
4	3,88	3,81	-0,07
6	3,44	3,07	-0,37
8	2,75	2,94	0,19
10	2,50	2,75	0,25
12	1,94	1,81	-0,13

20

En el ejemplo 3, la combinación de fragancias no encapsuladas y encapsuladas cumple los criterios de punto de ebullición de fragancia de invención, mientras en la comparación C3, la fragancia encapsulada no, de manera que la combinación no. La Tabla 6 demuestra que la combinación de fragancias de la invención en el Ejemplo 3 proporciona una intensidad de fragancia significativamente mayor sobre un periodo prolongado comparado con la combinación como se muestra en la comparación C3 que no.

25

La tabla 7 demuestra el efecto de emplear una combinación diferente de fragancias no encapsuladas y encapsuladas no de acuerdo con la invención. En esta combinación, ambas fragancias M4 y R1 son comparativamente ricas en componentes de fragancia teniendo un punto de ebullición de hasta 250 °C. Los datos en la Tabla 7 muestran que sobre un periodo prolongado existe poca diferencia en efecto que surge de la presencia de la fragancia encapsulada.

**Ejemplos 5 a 8 y comparaciones 5 a 8**

Datos de mal olor

30

En estos ejemplos y comparaciones, las composiciones de invención y comparación fueron comparadas en suprimir mal olor mediante el siguiente procedimiento clínico:

Se aplicó producto de prueba y control diariamente a la axila de panelistas (0,3 g +/- 0,03 g) y el panelista realizó sus actividades diarias normales hasta después de 5 o 24 horas, la efectividad de la fragancia fue valorada por el asesor

entrenado oliendo la axila expuesta. El mal olor fue valorado en una escala de 0 a 5.

Las valoraciones se hicieron usando una formulación de roll-on descrita a continuación en la Tabla 8 y formulaciones de barra de acuerdo con la Tabla 2. La formulación de roll-on se hicieron en una manera convencional, conteniendo 1 % de fragancia no encapsulada M2 y 0,7 % fragancia encapsulada E2 (proporcionando 0,56 % de fragancia), estando R2 en el Ejemplo 5 y R3 en Comparación C5.

Tabla 8: Formulación de roll-on

Ingrediente	% en peso
Agua	Resto
ACH (50 % p/p solución)	30,0
Aceite de triglicéridos	2,0
Estearat-2	2,3
Estearat-20	0,9
Sílice hidrofóbico	0,7
Fragancia/cantidad	Según especificado

Tabla 9

	Ej. 5	C5
Fragancia no encapsulada	M2	M2
Fragancia encapsulada	R2	R3
Encapsulado	E2	E2
*Delta de calificación de mal olor (5 h)	0,11	0,06
*Delta de calificación de mal olor (24 h)	0,14	-0,02

10 En los ejemplos y comparaciones en el presente documento, \*Delta de calificación de mal olor es la diferencia entre la calificación para formulación con fragancia no encapsulada pero sin fragancia encapsulada y la calificación para formulación idéntica de otra manera conteniendo tanto fragancias no encapsuladas como encapsuladas.

15 La Tabla 9 demuestra la composición antitranspirante conteniendo la combinación de fragancias de acuerdo con la presente invención resultó en una supresión positiva, mejorada, de mal olor en un ensayo clínico tanto de 5 como 24 horas. En realidad, la mejora aumentó según pasó el tiempo. Por otra parte cuando una combinación no de acuerdo con la invención fue empleada, la mejora detectada después de 5 horas fue solamente la mitad de aquella de la combinación de invención y después de 24 horas ninguna mejora fue detectable.

#### Formulaciones de barra

20 En el ejemplo 6 y la comparación C6, las composiciones contenían 1,2 % de fragancia encapsulada M2 más 0,7 % encapsulados E2, proporcionando 0,56 % de fragancia, respectivamente R2 y R3.

En el ejemplo 7 y la comparación 7, las composiciones contenían 1,5 % de fragancia no encapsulada M3 más 0,7 % encapsulados E2 proporcionando 0,56 % de fragancia, respectivamente R2 y R3.

En el ejemplo 8 y la comparación 8, las composiciones contenían 1,5 % de fragancia no encapsulada respectivamente M3 o M4 más 1,5 % encapsulados E1 proporcionando 0,56 % de fragancia.

Tabla 10

	Ej. 6	C 6	Ej. 7	C 7	Ej. 8	C 8
Fragancias	M2/R2	M2/R3	M3/R2	M3/R3	M3/R2	M4/R2
Proceso de encapsulación	E2	E2	E2	E2	E1	E1
*delta de calificación de mal olor (5 h)	0,12	-0,03	0,36	0,01	0,26	0,07
* delta de calificación de mal olor (24 h)	0,10	0,00	0,14	-0,14	0,10	-0,06

30 La tabla 10 demuestra que las composiciones conteniendo la combinación de fragancia no encapsulada y fragancia encapsulada de acuerdo con la presente invención proporcionan una supresión de mal olor positiva ambas después de 5 horas, mientras que los dos tipos diferentes de composición no de acuerdo con la presente invención (como se muestra en C6/C7 y C8 respectivamente) no mostraron tal mejora de supresión de olor positiva, normalmente mostrando cero o supresión de olor deteriorada o cero después de 24 horas.

#### Ejemplos 9 y 10 y comparaciones C9 a C12

Datos *in vitro* - Nivel de componentes de fragancia

Estos ejemplos y comparaciones demuestran cómo las composiciones de fragancia y su cambio de carácter sobre el tiempo usando datos de velocidad de evaporación de fragancia *in vitro*.

5 La velocidad de evaporación de los componentes de fragancia tanto en las fragancias no encapsuladas como encapsuladas (como un aceite libre) y resumidas en la Tabla 11 más adelante como “PE bajo” (puntos de ebullición  $\leq 250$  °C) y “PE alto” (puntos de ebullición  $> 250$  °C) fueron medidas como se describe más adelante en los intervalos de tiempo especificados para mostrar cómo son cambiados, y así cómo el balance de las fragancias cambiarían.

La medición de velocidades de evaporación (composición de fragancia residual) fue medida como sigue:

10 0,375 ml del aceite de fragancia se pesaron sobre un papel filtro de grado 541, el cual se colocó en el fondo de un tarro de vidrio de 60 ml (el diámetro de la abertura del tarro fue 3,3 cm). El papel filtro había sido cortado previamente para dimensionarse para cubrir la base completa del tarro. La botella fue colocada entonces en un horno asistido por ventilador con termostato a 37 °C durante el periodo requerido. La botella fue removida, tapada y se permitió que se enfriara. 10 ml de etanol fueron pipeteados en el tarro para disolver la fragancia restante y entonces la solución se analizó mediante CG/EM. La cantidad total de componentes de fragancia en cada una de las  
15 dos regiones de punto de ebullición fue totalizada entonces. Las muestras por duplicado fueron preparadas y se analizaron para cada punto en el tiempo.

El % en peso de cada fracción de componente como una función de tiempo para fragancias no encapsuladas M4 y M3 solas son mostradas por separado para comparación.

20 En uso normal, la fragancia encapsulada se libera sobre muchas horas y los componentes de fragancia comienzan a evaporarse conforme se liberan. Para representar este fenómeno, la fragancia encapsulada fue asumida para liberarse a una velocidad constante sobre un periodo de 14 horas, y evaporarse a la velocidad medida mediante el procedimiento anterior desde el punto de liberación. El perfil de composiciones de fragancia liberada resultante generado por este procedimiento fue entonces superimpuesto en la parte superior de aquél para la fragancia madre. La proporción en peso de fragancia madre:fragancia encapsulada fue 1:0,3 en todos los casos.

25 Los perfiles de composición para la fragancia no encapsulada + encapsulada liberada se resumen en las Tablas 11 y 12 más adelante.

En la combinación M4/R3, ninguna fragancia satisface los criterios de selección de composición de invención.

En las combinaciones M4/R2 y M4/R3, la fragancia encapsulada cumple la segunda parte de los criterios de selección de combinación de invención pero la fragancia no encapsulada no satisface la primera parte.

30 En la combinación M3/R3, la fragancia no encapsulada cumple la primera parte de los criterios de selección de combinación de invención pero la fragancia encapsulada no cumple la segunda parte.

35 En la combinación M3/R2 y M3/R4, ambas fragancias cumplen sus partes respectivas de los criterios de selección de combinación de invención. Como puede verse con la combinación de invención, la cantidad de componentes no evaporados permanecen más constantes con el tiempo. Esto es particularmente cierto para las notas superiores, las cuales tienen mayor intensidad.

Tabla 11

Tiempo h	M4 solo		Comp. 9 M4 / R3		Comp. 10 M4 / R2		Comp. 11 M4 / R4	
	PE bajo	PE alto	PE bajo	PE alto	PE bajo	PE alto	PE bajo	PE alto
0	100	100	100	100	100	100	100	100
1	89	99	90	103	93	101	92	101
2	79	99	81	107	85	103	86	103
4	63	98	66	114	72	107	75	105
6	57	97	54	120	62	111	66	108
8	40	96	44	127	53	114	60	111
10	32	95	37	134	46	118	54	113
12	26	94	30	140	40	122	51	115

ES 2 580 763 T3

Tabla 12

			Comp 12		Comp 9		Comp 10	
	M3 solo		M4 / R3		M4 / R2		M4 / R4	
Tiempo h	PE bajo	PE alto						
0	100	100	100	100	100	100	100	100
1	88	100	91	102	97	101	98	101
2	77	100	82	104	94	103	98	102
4	59	99	68	109	89	105	98	104
6	52	99	57	113	85	108	99	106
8	35	99	49	118	82	110	102	107
10	27	98	42	122	79	112	105	109
12	21	98	37	126	77	115	108	111

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición antitranspirante o desodorante que comprende
  - i) una sustancia activa desodorante o antitranspirante,
  - ii) un vehículo líquido para la sustancia activa desodorante o antitranspirante, y
  - iii) fragancia

5 en la que la fragancia comprende una mezcla de primera y segunda fragancias, respectivamente (iiia) y (iiib), estando la primera fragancia (iiia) libre de encapsulación y comprendiendo componentes de fragancia que tienen un punto de ebullición mayor que 250 °C a presión de 1 bar en una proporción en peso mayor de 65 % y

10 estando la segunda fragancia (iiib) encapsulada en un material encapsulante sensible a cizallamiento, insoluble en agua, y comprendiendo componentes de fragancia que tienen un punto de ebullición mayor que 250 °C a presión de 1 bar en una proporción en peso menor de 65 %.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la primera fragancia contiene desde 70 hasta 90 % en peso de componentes de fragancia teniendo un punto de ebullición de >250 °C.
3. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la segunda fragancia encapsulada contiene desde 35 hasta <65 % de componentes de fragancia que tienen un punto de ebullición de >250 °C.
4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el material encapsulante sensible a cizallamiento comprende un coacervado de gelatina insoluble en agua o un aminoplasto.
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el material encapsulante sensible a cizallamiento comprende un coacervado de gelatina insoluble en agua.
6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la cápsula tiene un diámetro de partícula promedio en volumen en el intervalo 25 a 70 µm, una cubierta que tiene un espesor medido en el intervalo de 0,25 a 9 µm, una proporción de espesor de la cubierta a diámetro de partícula promedio en el intervalo de 1:5 a 1 y una dureza de Hysitron en el intervalo de 1,5 MPa a 50 MPa.
7. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el peso combinado de fragancia no encapsulada y fragancia encapsulada es desde 1 hasta 6 % del peso de la composición, excluyendo el propulsor.
8. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la composición contiene la fragancia no encapsulada y la fragancia encapsulada en la proporción en peso de 1:5 a 10:1.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la fragancia no encapsulada y la fragancia incorporada dentro de las cápsulas están presentes en una proporción en peso de 1:1 a 3:1.
10. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que comprende cápsulas sensibles a la humedad.
11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10, en la que las cápsulas sensibles a humedad y las cápsulas sensibles a cizallamiento están presentes en una proporción en peso de 3:1 a 1:20.
12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11, en la que las cápsulas sensibles a humedad y las cápsulas sensibles a cizallamiento están presentes en una proporción en peso de 3:2 a 1:5.
13. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el vehículo líquido comprende una silicona volátil y opcionalmente un aceite no volátil seleccionado de ésteres entre compuestos alquilo y aromáticos y éteres entre óxido de polialquileno y un alcohol alifático.
14. Una composición de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el aceite no volátil comprende un alquil benzoato y/o un óxido de polipropileno de un alcanol de C2-6.
15. Una composición de acuerdo con cualquier composición precedente, que es anhidra.
16. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que la composición contiene una fase acuosa y la fragancia encapsulada está o bien libre de la cápsula sensible a humedad o bien si la cápsula sensible a humedad está presente, la cápsula sensible a cizallamiento está presente en una proporción en peso a la cápsula sensible a humedad de al menos 10:1.
17. Un producto desodorante o antitranspirante que comprende una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente contenida dentro de un recipiente dispensador.
18. Un procedimiento para enmascarar mal olor corporal durante un periodo prolongado, en el que una composición

antitranspirante o desodorante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 se aplica tópicamente a la piel axilar y se deja en su lugar durante un periodo de al menos 4 horas.