

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 055**

51 Int. Cl.:

A61K 8/19 (2006.01)

A61Q 15/00 (2006.01)

A61K 8/58 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2010 PCT/US2010/055648**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2011 WO11057090**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2010 E 10779382 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2496210**

54 Título: **Composición y método de suministro**

30 Prioridad:

06.11.2009 US 258650 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2017

73 Titular/es:

**COLGATE-PALMOLIVE COMPANY (100.0%)
300 Park Avenue
New York, NY 10022, US**

72 Inventor/es:

**PAN, LONG;
ORTIZ, CLAUDIO y
PUCHALSKI, ALLEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 603 055 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

Composición y método de suministro

Antecedentes

5 Hay muchas maneras de suministrar un material a una persona. Para algunos materiales, el suministro puede ser más difícil porque el material puede volatilizarse una vez que ha sido suministrado a una persona o el material puede interactuar adversamente con otros ingredientes en una composición para reducir el nivel del material. También sería deseable suministrar un material a una persona y tener el material disponible cuando se necesite.

10 Para los productos de cuidado personal se usan fragancias para proporcionar un aroma placentero al producto y la persona. Se desea duración de la fragancia para continuar suministrando la fragancia después de haber aplicado el producto. Mientras que las fragancias pueden estar encapsuladas en diversos materiales, habitualmente se necesita alguna acción mecánica que descomponga el encapsulado para liberar el material. Cuando el producto de cuidado personal es un antitranspirante/desodorante, sería deseable liberar fragancia cuando se necesite mientras la persona suda.

15 El documento WO-A-2007/035596 divulga secuestro de olor de marco orgánico-metálico y suministro de fragancia. El documento WO-A-2009/133278 divulga un sólido híbrido cristalino poroso para adsorber y liberar gas de interés biológico. El documento WO-A-2004/045759 divulga compuestos de coordinación poliméricos porosos.

Resumen

La presente invención proporciona un método, de acuerdo con la reivindicación 1, de suministrar un material a una persona. Las características preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

20 La presente invención también proporciona una composición anhidra de acuerdo con la reivindicación 9. Las características preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

Descripción detallada

25 Tal como se usa en todo el texto, se usan intervalos como una abreviatura para describir todos y cada uno de los valores que se encuentran dentro del intervalo. Cualquier valor dentro del intervalo puede seleccionarse como el extremo del intervalo. En el evento de un conflicto en una definición en la presente divulgación y en la de una referencia citada, prevalece la presente divulgación.

A menos que algo diferente se especifique, debe entenderse que todos los porcentajes y cantidades expresados en la presente y en cualquier otra parte en la especificación se refieren a porcentajes en peso. Las cantidades dadas se basan en el peso activo del material.

30 Un marco orgánico-metálico (MOM) puede usarse para adsorber material en los poros en su estructura. Tal como se usa en la presente, el MOM no incluye todas las estructuras de MOM. El MOM es un material poroso reciclable (MPR) que es capaz de descomponerse al contacto con agua. Seleccionando un MPR, el material puede liberarse al contacto con el agua. Se conocen MPRs. Al descomponerse, se quiebran los enlaces en el MPR que forman el marco, lo cual hace colapsar la estructura del marco. Cuando la estructura se quiebra, se libera el material.

35 En MOMs que han sido utilizados previamente para guardar fragancias, los MOMs han tenido como base estructuras similares a la zeolita. En estas estructuras, las estructuras son más estables en agua y mantienen su estructura. Éstas liberan fragancias u otros materiales por desplazamiento de algo del material al contacto con agua. Los materiales de MOM se mantienen en una condición anhidra hasta su uso. Al contacto con agua, el agua fluye dentro de la estructura de MOM para desplazar el material. Se alcanza un equilibrio entre el material y el agua en la composición total y el material y el agua en la estructura de MOM. El equilibrio puede continuar cambiando si el material, tal como una fragancia, es volátil y abandona la composición total. En este momento se moverá más material desde el MOM hacia la composición total. Con estos tipos de estructuras de MOM toma tiempo liberar el material y, dependiendo de las condiciones, no todo el material se liberará de la estructura de MOM. Sería deseable liberar todo el material a la composición total para impedir desperdicio de material.

40 Los MPRs descritos en la presente son capaces de hacer que se descomponga su estructura para que pueda liberarse hasta el 100% del material.

50 En determinadas formas de realización, el MPR contiene un nodo de metal que se conecta con ligandos. Para usar con composiciones que van a entrar en contacto con personas, el metal puede seleccionarse de Mg, Ca, Al, Zn, Fe, y Co. En determinadas formas de realización, los ligandos pueden seleccionarse de aminoácidos o aditivos alimenticios, tal como ácido cítrico.

Un MPR que puede usarse es $[\text{Co}_3(\text{bifenildicarboxilato})_3 4,4'\text{-bipiridina}]\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$. Puede encontrarse información en RPM-1: A Recyclable Nanoporous Material Suitable for Ship-In-Bottle Synthesis and Large Hydrocarbon Sorption, Long Pan et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, No. 5, pp. 542-546. En esta publicación, $[\text{Co}_3(\text{bifenildicarboxilato})_3 4,4'\text{-bipiridina}]\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ ha sido referido como $[\text{Co}_3(\text{bpdc})_3 \text{bpi}]\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$, donde bpdc es bifenildicarboxilato y bpi es 4,4'-bipiridina, y DMF se refiere a N,N-dimetilformamida.

Otro MPR que puede usarse es $[\text{Co}(\text{bifenildicarboxilato})(4,4'\text{-bipiridina})]\cdot 0.5\text{DMF}$. Puede encontrarse información en RPM-2: A recyclable porous material with unusual adsorption capability: self assembly via structural transformations, Long Pan et al., Chem. Commun., 2003, pp. 854-855. En esta publicación, $[\text{Co}(\text{bifenildicarboxilato})(4,4'\text{-bipiridina})]\cdot 0.5\text{DMF}$ es referido como $[\text{Co}(\text{bpdc})(\text{bpi})]\cdot 0.5\text{DMF}$.

Otro MPR que puede usarse es $[\text{Zn}_2(\text{bifenildicarboxilato})_2(1,2\text{-bipiridileno})]\cdot 2\text{DMF}$. Puede encontrarse información en RPM3: A Multifunctional Microporous MOF with Recyclable Framework and High Binding Energy, Anjian Lan et al., Inorg. Chem. 2009, 48, pp. 7165-7173, y en A Luminescent Microporous Metal organic Framework for the Fast and Reversible Detection of High Explosives, Anjian Lan, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, pp. 2334-2338. En esta referencia, $[\text{Zn}_2(\text{bifenildicarboxilato})_2(1,2\text{-bipiridileno})]\cdot 2\text{DMF}$ es referido como $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{bpee})]\cdot 2\text{DMF}$, donde bpee es 1,2-bipiridileno.

Otro MPR que puede usarse es $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{-H}_6\text{-CO}_2)_3$. Puede encontrarse información sobre este MOM en Strong H₂ Binding and Selective Gas Adsorption within the Microporous Coordination Solid $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{-H}_6\text{-CO}_2)_3$, Mircea Dinca et al., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pp. 9376-9377.

Los MPRs listados antes son sólidos que están presentes en un solvente (tal como DMF y agua). Después que se ha formado la red, el solvente puede retirarse mediante calentamiento.

El MPR que contiene material puede incorporarse en una composición anhidra. Anhidra significa que la composición contiene menos de 5% de agua libre. En ciertas formas de realización no hay agua libre. Al calcular el agua, no se cuentan las moléculas de agua que son parte de un hidrato de un material.

La composición anhidra comprende una base. La base puede ser cualquier combinación convencional. En algunas formas de realización, la composición es una composición antitranspirante y/o desodorante. Ejemplos de estos tipos de composiciones son barras, sólidos blandos, geles y aerosoles. La composición también puede ser una composición de perfume. Los antitranspirantes/desodorantes se aplican a las áreas axilares de una persona.

En la presente invención, el material es al menos un material elegido de fragancia, agentes saborizantes, antioxidantes, vitaminas y la coenzima Q10. El material puede ser cualquier material cuyas moléculas pueden adsorberse dentro de los poros de MPR.

En una forma de realización, el material es una fragancia. Suministrando la fragancia que se adsorbe en los poros del MPR, la fragancia puede suministrarse a una persona y almacenarse hasta que se necesite. Para antitranspirantes/desodorantes, la fragancia será liberada a medida que una persona transpira y suda (agua) y se pone en contacto con el MPR. La fragancia será suministrada cuando se necesite para enmascarar los colores asociados con el sudor. En ciertas formas de realización, los MPRs pueden guardar una cantidad de fragancia que es de hasta 80% en peso del MPR.

La cantidad de MPR usado depende de la capacidad de contención del MPR. De manera típica, la cantidad de fragancia en una composición es de 0,1 a 5% en peso de la composición. Usando un MPR puede reducirse la cantidad de fragancia necesitada para una composición porque la fragancia puede liberarse cuando se necesita. De manera típica, se necesita un exceso de fragancia en una composición para mantener la fragancia en la composición durante el uso previsto del producto. Para antitranspirantes/desodorantes, éste es típicamente de 24 horas.

Las moléculas de fragancia que pueden usarse son moléculas cualesquiera que tienen un tamaño que cabe dentro de los poros del MPR. Las moléculas de fragancia adicionales que no caben dentro del MPR pueden incluirse en la porción base de la composición. En general, la composición puede contener moléculas de fragancia que caben todas dentro del MPR o una porción que cabe dentro del MPR y una porción que está en la base. Las fragancias pueden optimizarse para cada MPR específico con base en propiedades físicas y químicas que incluyen solubilidad, volatilidad, estabilidad, tamaño molecular, funcionalidad química (alcoholes, ésteres, aldehídos, cetonas, etc.), coste, impacto de olor (umbral e intensidad) capacidad para reducir la percepción del mal olor por diversos medios y carácter del olor (para proporcionar el intervalo de carácter para la perfumería creativa). Estas fragancias pueden ser materiales de fragancia sintéticos o pueden ser extractos de productos naturales, tales como aceites esenciales.

En otra forma de realización, el material puede ser un agente saborizante. Puede incorporarse un MPR que contiene un agente saborizante a cualquier composición anhidra que contiene un agente saborizante. En algunas formas de realización, la composición puede ser una composición para el cuidado oral.

Formas específicas de realización

Se examinó la liberación de fragancia sistema cerrado utilizando RMN (Varian VNMRS 300 MHz durante un período de diez horas) a 25 °C. Usando la fragancia libre en óxido de deuterio como fondo, se midió cada hora la fragancia en MPR3-Zn para ver la intensidad creciente de la fragancia. La fragancia utilizada fue butirato de etilo, una fragancia hidrófuga.

Cada muestra preparada tenía 3.5 mg (3.98 µl) de butirato de etilo. Para esto se utilizó la fragancia MPR3-Zn que contenía 14% de butirato de etilo. La primera era la fragancia libre y fue preparada tal como sigue: 3.98 µl en 500 µl de D₂O. La segunda muestra fue de 25mg de MPR3-Zn (14% de fragancia = 3.5mg) en 500 µl de D₂O.

En el estudio de RMN se observó un incremento constante y luego la intensidad permaneció constante una vez alcanzó la abundancia máxima de fragancia. La fragancia libre tiene una conducta lineal durante ese tiempo, su intensidad es constante. Por otra parte, el MPR3-Zn mostró una tendencia incremental, una vez alcanzada la abundancia máxima, ocurre una conducta lineal constante. La tabla más adelante muestra los datos en forma de lista.

Tiempo	24.998mg RPM3-Zn + 500 µl de D ₂ O Intensidad de fragancia	Intensidad de fragancia libre 4 µl de butirato de etilo + 500 µl D ₂ O
Instantáneo	117641	4422402
Una hora	1250242	
Dos horas	2750685	
Tres horas	2934370	4676620
Cuatro horas	2859726	
Cinco Horas	3029066	
Seis Horas	3199534	4650881
Siete Horas	3393394	
Ocho Horas	3494312	
Nueve horas	3149451	4640791
Diez Horas	3639734	

El ensayo anterior fue repetido excepto que se utilizó la fragancia D-limoneno, la cual es una fragancia hidrofílica, y el sistema estaba abierto. Se utilizó el mismo peso de carga de la fragancia.

Time	24.998mg RPM3-Zn + 500 µl de D ₂ O Intensidad de fragancia	Intensidad de fragancia libre 4 µl de D-limoneno + 500 µl de D ₂ O
Instantáneo	0	936335
Una hora	0	900514
Dos horas	160474	835111
Tres horas	287598	692984
Cuatro horas	491047	400856
Cinco Horas	236325	145169
Seis Horas	222454	96834
Siete Horas	233437	0
Ocho Horas	238739	0
Nueve horas	236447	0
Diez Horas	234271	0

La fragancia libre tuvo un decrecimiento lineal en intensidad y abandonó completamente el solvente después de siete horas. El MPR3-Zn tuvo un aumento en la intensidad durante el primer par de horas y luego tuvo una liberación constante de fragancia.

REIVINDICACIONES

1. Un método de suministro de un material a una persona, el cual comprende aplicar una composición anhidra a una persona, y
- 5 a) la composición anhidra comprende una base y un marco orgánico-metálico formado a partir de un material poroso reciclable (MPR) con el material adsorbido en el marco orgánico-metálico, y el marco orgánico-metálico se forma a partir de un MPR seleccionado del grupo que consiste en $[\text{Co}_3(\text{bifenildicarboxilato})_3 4,4'\text{-bipiridina}]$, $[\text{Co}(\text{bifenildicarboxilato})(4,4'\text{-bipiridina})]$, $[\text{Zn}_2(\text{bifenildicarboxilato})_2(1,2\text{-bipiridileteno})]$, $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{-H}_6\text{-CO}_2)_3$, y combinaciones de los mismos, y
- 10 b) el material poroso reciclable tiene una estructura que se descompone al contacto con agua para liberar el material,
en donde el material es al menos un material seleccionado de fragancia, agente saborizante, antioxidante, vitamina y coenzima Q10.
2. El método de cualquier reivindicación precedente, en el cual la composición anhidra se aplica a un área axilar.
- 15 3. El método de cualquier reivindicación precedente, en el cual la composición anhidra es un antitranspirante y/o desodorante, y opcionalmente la composición anhidra es una barra, un aerosol, un sólido blando o un gel.
4. El método de cualquier reivindicación precedente, en el cual el MPR es $[\text{Co}_3(\text{bifenildicarboxilato})_3 4,4'\text{-bipiridina}]$.
5. El método de cualquier reivindicación precedente, en el cual el MPR es $[\text{Co}(\text{bifenildicarboxilato})(4,4'\text{-bipiridina})]$.
6. El método de cualquier reivindicación precedente, en el cual el MOM es $[\text{Zn}_2(\text{bifenildicarboxilato})_2(1,2\text{-bipiridileteno})]$.
- 20 7. El método de cualquier reivindicación precedente, en el cual el MPR es $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{-H}_6\text{-CO}_2)_3$.
8. El método de cualquier reivindicación precedente, en el cual el material comprende una fragancia.
9. Una composición anhidra que comprende una base y un marco orgánico-metálico formado a partir de un material poroso reciclable (MPR) con un material adsorbido en el marco orgánico-metálico, y el material es al menos un material seleccionado de fragancia, agente saborizante, antioxidante, vitamina y coenzima Q10; el material poroso reciclable en una estructura que se descompone al contacto con agua para liberar el material y el marco orgánico-metálico se forma a partir de un MPR seleccionado del grupo que consiste en $[\text{Co}_3(\text{bifenildicarboxilato})_3 4,4'\text{-bipiridina}]$, $[\text{Co}(\text{bifenildicarboxilato})(4,4'\text{-bipiridina})]$, $[\text{Zn}_2(\text{bifenildicarboxilato})_2(1,2\text{-bipiridileteno})]$, $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{-H}_6\text{-CO}_2)_3$, y combinaciones de los mismos.
- 25 10. La composición de la reivindicación 9, en la cual la composición anhidra es una antitranspirante y/o un desodorante y opcionalmente la composición anhidra es una barra, un aerosol, un sólido blando o un gel.
11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en la cual el MPR es $[\text{Co}_3(\text{bifenildicarboxilato})_3 4,4'\text{-bipiridina}]$.
12. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en la cual el MPR es $[\text{Co}(\text{bifenildicarboxilato})(4,4'\text{-bipiridina})]$.
- 35 13. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en la cual el MPR es $[\text{Zn}_2(\text{bifenildicarboxilato})_2(1,2\text{-bipiridileteno})]$.
14. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en la cual el MPR es $\text{Mg}_3(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{-H}_6\text{-CO}_2)_3$.
15. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en la cual el material comprende una fragancia.