(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 609 092**

(51) Int. Cl.:

| | |
|---|---|
| ***A61K 8/33*** | (2006.01) |
| ***A61K 8/58*** | (2006.01) |
| ***A61K 8/65*** | (2006.01) |
| ***A61K 8/73*** | (2006.01) |
| ***A61K 8/92*** | (2006.01) |
| ***A61K 8/02*** | (2006.01) |
| ***A61K 8/37*** | (2006.01) |
| ***A61K 8/11*** | (2006.01) |

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2008** **E 08167668 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016** **EP 2181692**

(54) Título: **Composiciones antitranspirantes**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**18.04.2017**

(73) Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)**
**Weena 455**
**3013 AL Rotterdam , NL**

(72) Inventor/es:

**CROPPER, MARTIN PETER;**
**FRANKLIN, KEVIN RONALD y**
**ROBERTS, LOUISE JANNETTE**

(74) Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 609 092 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones antitranspirantes

La presente invención se refiere a composiciones antitranspirantes y más particularmente a composiciones anhidras.

Durante el transcurso de las actividades normales del día a día, tales como la actividad física o estar sometido a estrés, el ser humano transpira, dando como resultado, la ausencia de tratamientos para remediarlo, manchas húmedas en la piel o en las prendas de vestir que están en contacto con la piel y la generación de mal olor que proviene de la microflora de la piel que actúa sobre las secreciones, entre otros, de las glándulas ecrinas. La distribución de las glándulas ecrinas es desigual en la piel, concentrándose particularmente en las axilas. En consecuencia, la axila es donde tienden a producirse las manchas húmedas y/o la generación del mal olor.

En muchas sociedades, el mal olor del cuerpo se considerada indeseable o incluso antisocial, y las personas que exhiben manchas húmedas pueden sentir vergüenza o incluso ser objeto de críticas. Como consecuencia, ha crecido una industria para prevenir o al menos evitar la transpiración y para reducir la generación de mal olor del cuerpo mediante la creación de composiciones antitranspirantes cosméticas que se aplican tópicamente a la piel, particularmente en aquellas partes localizadas del cuerpo donde la densidad de glándulas ecrinas es mayor, tal como en la axila. Si bien el bañarse puede retirar el sudor, no es preventivo y en cualquier caso, hay una presión creciente con respecto al suministro de agua en el mundo y la reducción de los baños ayudaría a conservar la provisión de agua. Además, el coste de calentar el agua mediante calderas de gas o por electricidad generada a partir de gas ha aumentado sustancialmente desde el año 2000, de modo que el baño o la ducha regulares es una actividad cada vez más costosa. Comúnmente, el olor desagradable del cuerpo se contrarresta tanto mediante el lavado como con la aplicación regular de una composición antitranspirante. Es conveniente que los usuarios apliquen una composición antitranspirante después del lavado, comúnmente en el cuarto de baño o de ducha tal como una o dos veces al día, por ejemplo, por la mañana o la tarde, o durante la preparación para un evento social. Es menos conveniente aplicar antitranspirante en el trabajo o durante un evento social, ya que sería deseable que la eficacia de una composición antitranspirante dure algunas horas, tal como hasta 24 horas después de la aplicación.

Sería tranquilizador para el usuario recordar periódicamente la eficacia continua de la composición antitranspirante, retirando la ansiedad que induciría por sí mismo el sudor. Uno de los medios adoptados por la industria para reducir el impacto de la generación del mal olor es la incorporación de una fragancia o una pluralidad de fragancias en la composición antitranspirante. La fragancia puede enmascarar el olor corporal y algunas fragancias, las denominadas fragancias deo, también pueden actuar como un bactericida o un bacteriostático evitando o retardando la formación de los compuestos de mal olor en la piel.

Sería deseable prolongar la eficacia de una fragancia después de la aplicación, y una forma de lograrlo es encapsularla. Desde hace tiempo se ha comprendido que una fragancia funciona evaporándose de la piel sobre la cual se ha aplicado tópicamente, de modo que después de un tiempo, su concentración cae por debajo de aquella a la cual se detecta olfativamente. La velocidad a que ocurrirá depende de la volatilidad del componente de perfume y su volatilidad inherente, frecuentemente aproximada por su punto de ebullición. La técnica del perfumista es seleccionar una mezcla de componentes de perfume que satisfaga los criterios estéticos para ese perfume. Sin embargo, también se ha reconocido que el perfumista puede ralentizar la velocidad de evaporación de un perfume encapsulándolo, prolongando de este modo la vida eficaz del perfume después que se haya aplicado tópicamente. Igualmente, se ha reconocido que era necesario que el perfume fuera liberado de las cápsulas que lo contenían. En otras palabras, la encapsulación tiene que ser reversible. Al hacer esto, la fragancia se mantiene dentro de sus cápsulas a menos que se libere por algún disparador adecuado, realizándose la selección del disparador en base a, o haciéndose en conjunto con, la selección del material encapsulante.

Una categoría de composiciones antitranspirantes que gusta a los consumidores comprende un agente antitranspirante suspendido como una forma sólida particulada en un fluido vehículo inmiscible en agua (opcionalmente espesado o solidificado) que comprende comúnmente un líquido hidrófobo, algunas veces denominado alternativamente aceite. Tales composiciones se caracterizan por la ausencia de una fase líquida acuosa. Aunque muchas sales activas antitranspirante, tales como las sales de halohidrato de aluminio y/o zirconio comprenden una pequeña fracción de agua ligada, posiblemente en el intervalo del 1 al 3 % en peso de la sal antitranspirante, tal agua unida está presente dentro de las partículas de sal sólidas y no como agua "libre". En consecuencia, las composiciones que las contienen se consideran aún anhidras.

Una clase de materiales que se ha propuesto para encapsular fragancias es insoluble en agua y es sensible a cizalla, que también puede describirse como sensible a la fricción o sensible a la presión. La fragancia se libera por el substrato cuando se fricciona o se raspa, posiblemente de forma bastante enérgica. Esta clase de materiales encapsulantes se ha contemplado previamente para su uso principalmente en composiciones para el cuidado doméstico y especialmente composiciones suavizantes de tejidos que son acuosas y se diluyen por introducción en el agua del enjuague, aprovechando de este modo la resistencia de envuelta del encapsulado hecha de tales materiales en condiciones acuosas.

El documento US-A-5.176.903 (Goldberg y col.) desvela composiciones antitranspirantes que incluyen una composición sólida que comprende tetraclorohidrex glicina de aluminio y circonio, microcápsulas Optimax, diestearato de PEG-8 y ciclometicona.

Se ha descubierto durante el transcurso de la investigación que dio lugar a la presente invención que los encapsulados de una fragancia sensibles a cizalla en polvo, pueden incorporarse en composiciones antitranspirantes anhidras en las que un líquido vehículo hidrófobo, que puede describirse en el presente documento alternativamente como inmiscible en agua, y se llama comúnmente un aceite, suspende el material activo antitranspirante particulado, opcionalmente gelificándose o espesándose mediante un gelificante o espesante. Sin embargo, también se ha descubierto que como el material encapsulante orgánico de tales encapsulados es por sí mismo insoluble en agua y el líquido vehículo en el que se suspenden las cápsulas de fragancia es inmiscible en agua, los dos materiales son tan compatibles que hay un riesgo significativo de difusión de la fragancia al exterior de las cápsulas durante el almacenamiento de la composición antes de su uso por el consumidor.

La difusión prematura es potencialmente seria por varias razones. Primero, la pérdida de fragancia de las cápsulas durante el almacenamiento significa que hay inherentemente menos fragancia retenida para su liberación en el momento deseado por contacto por fricción. De esta manera, durante el tiempo, el beneficio de liberación retardada de incorporar una fragancia encapsulada disminuye. Un producto antitranspirante se usa típicamente durante un período de tiempo prolongado, medido en semanas o meses en lugar de días, y es deseable que el producto presente una intensidad de fragancia similar durante su período de uso. Además, un producto antitranspirante puede tener varias semanas o incluso meses antes de adquirirse por el consumidor, y también puede comprarse por el consumidor un período de tiempo significativo antes de comenzar el uso. En segundo lugar, los componentes de perfume individuales pueden difundirse del encapsulado a diferentes velocidades durante el almacenamiento, cambiando de este modo el olor detectable con el tiempo. Por supuesto, es deseable que una fragancia huela igual para el usuario durante un período de uso normal. En tercer lugar, una fragancia encapsulada puede usarse ventajosamente junto con una fragancia no encapsulada, de tal manera que se combine una explosión instantánea de fragancia cuando se aplica primero el antitranspirante con liberación de fragancia disparada retardada. Cuando la fragancia se ha liberado prematuramente del encapsulado durante el almacenamiento, no sólo altera el equilibrio entre los dos medios para dispersar la fragancia, sino que también es probable que altere las características reales de la fragancia no encapsulada.

Es un objeto de la presente invención disminuir la pérdida de fragancia de fragancias encapsuladas sensibles a la fricción, durante el almacenamiento, cuando las fragancias encapsuladas se incorporan dentro de composiciones antitranspirantes anhidras y particularmente una composición en la cual un material activo en partículas se suspende en un aceite o mezcla de aceites.

**Breve sumario de la presente invención**

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición antitranspirante anhidra que comprende:
un principio activo antitranspirante particulado,
unas cápsulas de perfume sensibles a la fricción particuladas que comprenden una envuelta de gelatina reticulada,
un vehículo líquido para el principio activo antitranspirante en partículas y las cápsulas de perfume que comprenden al menos un aceite inmiscible en agua y
opcionalmente un espesante o gelificante para el aceite o un propulsor
en la que el aceite inmiscible en agua comprende un aceite de éter inmiscible en agua y/o un aceite de éster inmiscible en agua y opcionalmente comprende además un aceite de silicona volátil inmiscible en agua, comprendiendo el aceite inmiscible en agua al menos un 20 % en peso de un éster aromático.

Mediante la selección de tales aceites inmiscibles en agua como los aceites vehículo para las cápsulas sensibles a la fricción de fragancia de perfume alternativamente denominada en el presente documento perfume, es posible reducir significativamente la velocidad y la medida de la difusión de los componentes de fragancia en el aceite.

Mediante el empleo de tales cápsulas particuladas de perfume secas, que cumplen características seleccionadas, es posible depositar sobre la piel una fracción residual de cápsulas sensibles a cizalla de partículas de perfume que pueden romperse mediante movimientos normales del brazo en la vida diaria dando por resultado el roce de una prenda sobre la superficie de la piel o por el movimiento de la piel sobre una parte del cuerpo con respecto a otra, tal como en la axila, en un momento en el cual se produce la sudoración o no, o independientemente de que haya ocurrido transpiración. Se toma ventaja en consecuencia de la sensibilidad de una partícula seca tal para que se rompa sobre la superficie de la piel mediante los movimientos relativos de la prenda o por la piel contra la piel. Al mismo tiempo, la presencia del vehículo líquido gelificado o espesado permite que la fracción significativa de las cápsulas se deposite desde aplicadores por contacto convencionales. Esto permite un enmascaramiento mejorado del mal olor y una percepción aumentada de la fragancia durante un período de tiempo prolongado.

Aunque es posible que algunas cápsulas tengan características fuera de los intervalos preferidos identificados en el presente documento ofrezcan alguna actividad de liberación de fragancia residual como se contempla en el presente documento, la selección de cápsulas que satisfacen estos intervalos combina la capacidad de fabricación bajo las

condiciones de realización de composiciones antitranspirantes anhidras con mayor disponibilidad de la fragancia que puede liberarse en la axila.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición de acuerdo con el primer aspecto simultáneamente para prevenir o reducir la sudoración localizada mediante la aplicación tópica de una composición de acuerdo con el primer aspecto y para prolongar la percepción de un perfume, posiblemente, incluso cuando no ocurre la sudoración o independientemente de que haya ocurrido la sudoración.

Mediante el empleo de una composición de acuerdo con la presente invención, puede liberarse perfume durante un período de tiempo prolongado incluso en ausencia de sudoración que pueda actuar como un disparador para liberar perfume de algunos materiales que contienen perfume divulgados anteriormente.

Descripción detallada de la invención, incluyendo realizaciones preferidas.

La presente invención se refiere a la selección de aceites inmiscibles en agua junto con cápsulas de fragancia sensibles a cizalla en composiciones anhidras. Tales composiciones pueden aplicarse desde aplicadores, algunas veces denominados alternativamente dispensadores que son o bien aplicadores por contacto o aplicadores que no actúan por contacto. Alternativamente, la composición, si está en forma de una barra puede aplicarse como una barra de jabón, o, si está en forma de una crema o un líquido almacenado en un frasco, se aplica usando los dedos o un aplicador dedicado tal como un cepillo, o se absorbe en o se adsorbe sobre una lámina aplicadora tejida o no tejida.

Una película de la composición se dispensa desde los aplicadores por contacto transfiriéndose directamente sobre la piel desde el aplicador próximo, mientras que los aplicadores que no actúan por contacto se posicionan a una distancia significativa lejos de la piel, tal como de 10 a 20 cm, y un pulverizador de la composición dirigido hacia la piel.

La frase "sensible a cizalla" o "sensible a la fricción" o "sensible a la presión" en el presente documento en relación a las cápsulas de fragancia, que en el presente documento son sinónimo de microcápsulas, indica que la cápsula es capaz de liberar su contenido de perfume friccionando la parte superior de un brazo sobre la parte más cercana del tórax o por impacto de la parte superior del brazo sobre la parte más cercana del tórax, realizándose el contacto de la piel con la piel o de la piel con la prenda de vestir usada en el brazo y/o el tórax.

El material encapsulante para formar las envueltas de las cápsulas sensibles a cizalla en el presente documento es en particular adecuadamente una gelatina reticulada. Un procedimiento de encapsulación adecuado para formar cápsulas sensibles a cizalla se denomina frecuentemente coacervación compleja, que se ha descrito, por ejemplo, en el documento USP6045835 y cuya descripción del procedimiento se incorpora en el presente documento. En un procedimiento tal, una solución acuosa de un polímero catiónico, comúnmente gelatina o un polímero catiónico estrechamente relacionado, se forma 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 los 70 °C. Un intervalo de 40 a 60 ºC es muy conveniente. Ya sea antes o después de la disolución de la gelatina, se forma una emulsión de aceite en agua por la introducción de un aceite de perfume. Se introduce un polianión o un polímero similar cargado negativamente, incluyendo en particular goma arábiga o una carboximetilcelulosa y la composición se diluye hasta que se alcanza un pH por debajo de pH 5 y en particular de pH 4 a pH 4,5, después de lo cual se forma un coacervado complejo alrededor de las gotitas de aceite de perfume dispersadas. La envuelta resultante se reticula posteriormente, con un di-aldehído alifático de cadena corta, por ejemplo, $C_4$ a $C_6$, incluyendo en particular glutaraldehído. La etapa de reticulación se lleva a cabo comúnmente a una temperatura por debajo de temperatura ambiente, tal como de 5 a 15 °C, y particularmente en la región de 10 °C.

Un segundo procedimiento de encapsulación que es adecuado para formar perfumes encapsulados comprende variaciones del procedimiento mencionado anteriormente contemplado en el documento WO2006/056096. En tales variaciones, las microcápsulas que comprenden una envuelta de blanco de hidrogel se forman primero en un estado seco y se ponen en contacto con una mezcla acuosa o acuosa/alcohólica de un compuesto de fragancia, diluido comúnmente con un aceite diluyente. El compuesto de fragancia se transporta a través de la envuelta de hidrogel por difusión acuosa y se retiene dentro. Las microcápsulas que contienen fragancia resultantes se secan después a un polvo, el cual por razones prácticas es anhidro. Aunque la selección de la relación entre aceite de fragancia y aceite diluyente es a discreción del fabricante, y puede variarse en un amplio intervalo, la relación se selecciona frecuentemente en el intervalo de 1:2 a 1:1, y particularmente 3:4 a 1:1, fragancia : aceites diluyentes.

Los procedimientos indicados en el presente documento son adecuados para producir cápsulas que tienen un tamaño de partículas promedio en volumen en el intervalo de 30 a 100 µm, particularmente hasta 75 µm y especialmente 40 a 60 µm.

La proporción entre el material de la envuelta y el aceite de perfume del núcleo es a discreción del fabricante, y puede alcanzarse variando apropiadamente las proporciones de los ingredientes en la emulsión. Es deseable que el material de la envuelta constituya del 10 al 80 % de las cápsulas, particularmente del 10 al 40 % y especialmente del 12 al 25 % en peso de las cápsulas. Variando las proporciones de la envuelta y del núcleo, puede variarse la

resistencia física de la envuelta (para cápsulas del mismo tamaño de partículas promedio en volumen). En consecuencia, pueden seleccionarse cápsulas que tienen la combinación de características deseada.

En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, el aceite de fragancia constituye del 70 al 85 % en peso de los encapsulados y en tales realizaciones, el equilibrio se proporciona por la envuelta.

En otras realizaciones preferidas, el aceite de fragancia está presente junto con un diluyente de aceite, por ejemplo que proporciona del 25 al 75 % en peso de la mezcla de aceite retenida en el interior de la envuelta y especialmente del 40 al 60 % en peso. Deseablemente en tales realizaciones, la envuelta constituye del 12 al 25 % en peso de los encapsulados. En algunas de tales realizaciones preferidas, la fragancia constituye del 35 al 50 % en peso de los encapsulados, y se complementa por un 35 a un 50 % en peso de aceite diluyente. Si se desea, en otras formas de realización, la composición contiene algunos de los encapsulados que contienen aceite diluyente y otros que no, seleccionándose la relación en peso de los dos conjuntos de encapsulados en el intervalo de 25:1 a 1:25 a discreción del fabricante.

Se prefiere que el tamaño de partículas promedio en volumen de las cápsulas de la presente invención sea al menos de 40 µm y en muchas realizaciones deseables es de hasta 60 µm de diámetro. En el presente documento, salvo que se indique de otra manera, el diámetro de partículas de las cápsulas (D [4,3]) es aquel que se mide usando un Halvern Mastersizer, dispersándose las cápsulas en ciclopentasiloxano (DC245) usando una velocidad del mezclador de módulo de dispersión de 2100 rpm. Los cálculos se realizaron usando el modelo de Propósito General, suponiendo una forma de partícula esférica y a una sensibilidad de cálculo Normal.

Las cápsulas en la presente invención tienen deseablemente un espesor de envuelta medio en el intervalo de 0,25 a 10 µm y una relación con respecto al diámetro de partículas medio en el intervalo de 1:7 a 1:100. En algunas realizaciones preferidas, al menos el 95 % en volumen de las cápsulas tienen un espesor de envuelta de hasta 2,5 µm, y comúnmente en la misma o en otras realizaciones, al menos el 95 % en volumen de las cápsulas tienen un espesor de envuelta de al menos 0,25 µm, midiéndose tales espesores deseablemente en el presente documento como se describe en el presente documento. En algunas cápsulas particularmente preferidas, su espesor de envuelta medio se encuentra en el intervalo de 0,4 a 1,5 µm, y/o la relación entre el diámetro de cápsula promedio y el espesor promedio es al menos 10:1 y frecuentemente al menos 30:1 o 40:1, a 80:1.

Los cálculos se realizan adecuadamente usando el modelo de Propósito General, asumiendo una forma de partícula esférica y con una sensibilidad de cálculo Normal. El espesor de la envuelta puede medirse solidificando una dispersión de las cápsulas en un aceite translúcido, cortando una lámina delgada de la masa sólida y usando un microscopio electrónico de barrido para obtener una imagen de cápsulas individuales cortadas a través, revelando de este modo el contorno interior y exterior de su envuelta anular y por lo tanto su espesor.

Es deseable que las cápsulas presenten una dureza Hysitron en el intervalo de 0,5 MPa a 50 MPa y las cápsulas preferidas presentan una dureza tal en el intervalo de 5 a 25 MPa. También es deseable que las cápsulas tengan un "Módulo de Elasticidad Reducido Aparente" en el deseable de 20 a 30 MPa. La medición de tales parámetros se describe a continuación en el presente documento para encapsulados ejemplificados.

El encapsulado o la mezcla de encapsulados sensibles a cizalla pueden emplearse en las composiciones antitranspirantes en una cantidad a discreción del fabricante. Comúnmente, la cantidad es de al menos un 0,05 %, en muchos casos al menos un 0,1 % y frecuentemente al menos un 0,3 % en peso de la composición. Usualmente, la cantidad es de hasta un 5 %, deseablemente hasta un 4 % y en muchos casos es hasta un 3 % en peso de la composición. Un intervalo conveniente es de un 0,5 a un 2,5 % en peso de la composición. En consecuencia, las composiciones de base antes de la introducción del propulsor contienen una proporción proporcionalmente más alta del encapsulado.

El aceite de perfume que puede emplearse en el presente documento puede seleccionarse como es convencional para alcanzar el resultado estético deseado, y comprende usualmente una mezcla de al menos 5 componentes, y frecuentemente al menos 20 componentes. Los componentes pueden ser de extracciones sintéticas o naturales, y en el caso de aceites naturales o aceites producidos para asemejarse a los aceites naturales, son frecuentemente mezclas de compuestos de perfumes individuales. El aceite de perfume puede comprender, entre otros, cualquier compuesto o mezcla de cualesquiera dos o más compuestos tales codificados como un olor (2) en la Compilation of Odor and Taste Threshold Values Data editado por F A Fazzalari y publicado por la American Society for Testing and Materials en 1978.

Frecuentemente, aunque no exclusivamente, los compuestos de perfume que actúan como componentes o ingredientes de perfume en mezclas tienen un ClogP (coeficiente de partición octanol/agua) de al menos 0,5 y muchos un ClogP de al menos 1. Muchos de los componentes de perfume que pueden emplearse en el presente documento pueden comprender compuestos orgánicos que tienen un olor que es discernible por los seres humanos que se seleccionan dentro de las clases químicas de aldehídos, cetonas, alcoholes, ésteres, terpenos, nitrilos y pirazinas. Las mezclas de compuestos dentro de las clases o de más de una clase pueden mezclarse entre sí para lograr el efecto de fragancia deseado, empleando la habilidad y la experiencia del perfumista. Como es bien sabido, dentro de la misma clase, aquellos compuestos que tienen un peso molecular menor, frecuentemente de hasta

aproximadamente 200, tienden a tener un punto de ebullición más bajo y a clasificarse como "notas altas", mientras que aquellos que tiene un peso molecular mayor tienden a tener un punto de ebullición mayor y clasificarse como notas medias o bajas. La distinción, sin embargo, es en alguna medida una simplificación arbitraria, debido a que los aceites de fragancia forman un continuo y sus características no son significativamente diferentes cerca de cada lado de un límite arbitrario tal como un punto de ebullición de 250 °C o 275 °C. En el presente documento, el perfume puede comprender cualquier mezcla de aceites que tienen un punto de ebullición por debajo de 250 °C (tal como en el intervalo del 1 al 99 % o 4 al 96 %, 10 al 90 % o 25 al 60 %) estando el equilibrio proporcionado por compuestos que tienen un punto de ebullición por encima de 250 °C. El perfumista reconoce que los compuestos de menor punto de ebullición tienden a evaporarse más rápidamente después de la exposición, mientras que los compuestos con punto de ebullición más alto tienden a evaporarse más lentamente, de modo que el efecto estético deseado puede lograrse seleccionando las proporciones de los compuestos más rápidos y más lentos - los más rápidos proporcionando un "impacto" instantáneo mientras que los más lentos proporcionan un impacto que dura más tiempo. También se reconocerá que un término tal como alto impacto también se ha usado para describir compuestos de perfume de bajo punto de ebullición. Las propiedades del compuesto quedan iguales independientemente de si se denominan ingredientes de nota alta o de alto impacto.

Una característica adicional de un compuesto de perfume es su umbral de detección del olor (ODT, por sus siglas en inglés). Algunos aceites de perfume se detectan mucho más fácilmente por la nariz humana que otros, pero es una medición muy subjetiva y varía considerablemente dependiendo del modo en que se realice la prueba, las condiciones que prevalecen y la conformación del panel, por ejemplo, edad, género y etnicidad. Como un medio cualitativo para diferenciar entre los atributos estéticos de los compuestos, y permitir al perfumista elegir ingredientes que son detectados en forma relativamente fácil, el ODT representa una guía útil, pero cuantitativamente es más dudoso.

Los ejemplos de compuestos de perfumes o aceites que pueden emplearse dentro de las cápsulas descritas en el presente documento, bien solos, o bien usualmente como una mezcla de al menos 5 o al menos 10 o al menos 20 o al menos 50 compuestos listados a continuación en el presente documento incluyen: 1,1,6,7-tetrametil naftaleno, 1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexanodienil)-2-buten-1-ona, 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-1h-inden-a-propanal, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,1,6,7-tetrametil naftaleno, 1,3-oxatiano, 11-dodecatetraenal, 1-metil-4-isopropenil-1-ciclohexeno, 2,3-dihidro-1,1-dimetil-(9ci), 2,4-dimetil 2,6-nonenol, 2,4-dimetilciclohexeno-3-carbaldehído, 2-n-heptil ciclopentanona, 2,6-nonadienal, 2,6-dimetil-2,6-octadien-8-ol, 2,6-dimetil-5-heptenal, 2,6-nonadien-1-ol, 2-isobutiltiazol, 2-metoxi-3-(2-metilpropil)-pirazina, 2-metoxi-4-(2-propenil)fenol, 2-metoxi-4-vinilfenol, 2-metil-4-propil-cis-paradiff, 2-propenil éster, 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il) ciclogalbanato, 3-(3-isopropilfenil)butanal, 3,3-dimetil-5-{2,2,3-trimetil-3-cicloenten-1-il)-4-penten-2-ol, 3,6-nonadienol, 3,7- dimetil-2,6-octadienonitrilo, 3,7-dimetil-6-octen-1-ol, 3-buten-2-ona, 3-ciclohexadienil-3-buten-4-ona, 3-ciclohexeno-1-carboxaldehído, acetato de 3-metil-2-buten-1-ilo, 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-ilo), 3-p-cumenil-propionaldehído, 4-(1-metiletil)bencenopropanal, 4-dodecenal, 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il) (e), 4-metoxibenzaldehído, 4-metil-3-decen-5-ol, 4-metil-4-mercaptopentan-2-ona, 4-penten-1-ona, 6-(z,3-pentenil)-tetrahidro-(2h)-piranona-2 y 3-metil-(cis-2-penten-1-il)-2-ciclopenten-1-ona, 6-octadienal, 6-trimetil-1, 7-acetil 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1, 8-ciclohexadecen-1-ona, ácido acético (ciclohexiloxi, 2-propenil éster, acetil cedreno, acetil tributil citratoadoxal, aldehido supra, alil arail glicolato, alil caproato, alil ciclohexano propionato, alil heptanoato, alil heptoato, alfa damascona, alfa metil ionona iso, alfa pineno, alfa terpineol, alfa tujona, ambrox, ambroxan, amil acetato, aldehido amil cinámico, slicilato de amilo e isopropil quinolina, anetol, aldehido anísico, aplinato, aurantiol, bacdanol, benzaldehido citral polisantol, acetato de bencilo, alcohol bencílico, salicilato de bencilo, beta gamma hexenol, beta naftol metil éter, beta pineno, borenol, acetato de bornilo, bucoxima, butil antranilato, caloñe, caloñe 1951, alcanfor, carvacrol, carvona, cashmeran, cedramber, cetalox, alcohol cinámico, aldehído cinámico, cis 1,3-oxatiano-2-metil~4- propilo, cis-3-hexenil acetato, cis-3-hexenil acetato, cis- 3-hexen.il salicílato, cis-6-nonenol, citral, citronelal nitrilo, citronelol, citronelil acetato, citronelil oxiacetaldehído, clonal, corpa cassia 0,1% tec, cumarina, ciclal *c,* ciclemaz, ciclo galbanato, cimal, damasceno, damaacenona, damaacona alfa, damaacona beta, alcohol decílico, aldehido decílico, delfona, delta damaacona, diacetilo, dihidro iao jaamonato, dihidro mircenol, dimetil bencil carbinol, dimetil bencil carbinil butirato, dimetil bencil carbinil isobutirato, d-limoneno, ebanol, etil 2,4- decadienoato, etil 2-metil butirato, etil aceto acetato, etil antranilato, etil butirato, etil caproato, etil maltol, etil metil dioxolano acetato, etil metil fenil glicidato, etil vainillina, etil-2-4-decadienoato, etil-2- metil-butirato, eucaliptol, eugenol, exaltólido/ ciclopentadecanólido, excital, flor acetato, floralozona, florhidral, fructona, fruteno, furaneol, galaxólido, galbex, gamma decalactona, gamma dodecalactona, gamma nonalactona, gamma undecalactona, geraniol, geranil acetato, geranil nitrilo, geranil fenilacetato, pomelo zest (ca) , habanólido, helional, heliotropina, heptilciclopentanona, herbavert, hexahidro-4,7-metano-Ih- inden-5{o 6)-il propionato, ácido hexanoico, acetato de hexilo, aldehido hexil cinámico, salicilato de hexilo, hivemal, hidroquinona dimetil éter, hidroxicitronelal, indol, intreleven aldehido, ionona alfa, ionona beta, ionona gamma, irisantemo, iso 2-metoxi-4-(2-propenil)fenol, isobutil benzoato, isobutil cinamato, iso-ciclo citral, iso e super, iso-eugenol, iso-eugenol acetato, isolongifolanona, iso-propil quinolina, iso-amil acetato, iso-amil alcohol, iso-meti1ionona, isononil acetato, isononil formato, aldehido isovalérico 0,1% dpg, javanol, keona, karismal, labienoxima, aldehido laurico, carbonilos de jugo de limón, lilial, liminal, limoneno, linalol, acetato de linalilo, benzoato de linalilo, cinamato de linalilo, liral, maltol, aldehido de mandarina, manzanato, maple lactona, melonal, mentol, metil antranilato, metil beta naftil cetona, metil cedrilona, metil cedrilona 0.1041 84,44.811, metil dihidro jasmonato, metil dihidrojasmonato, metil heptino carbonato, metil isobutenil tetrahidro pirano, metil nonil acetaldehído, metil nonil cetona, metil octino carbonato, metil fenil carbinil acetato, metil fenil carbonil acetato, metil 3,4-dioxi (cicloacetonil) benceno, nectaril, neobutanona, nerol,

nirvanol, nonalactona, nonanodiol-1,3-diacetato, nonanolido-1,4, nonil aldehido nonil formato, norlimbanol, octil aldehido, carbonilos de jugo de naranja, sinensal de naranja, orto terciario butil ciclohexanil acetato, oxano, oxociclohexadecen-2-ona, ozonil, p.t. bucinal, p-l-menten-8-tiol, paracresol, paracresil metil éter, para-cimeno, para-hidroxi fenil butanona, para-hidroxil fenil butanona, paradiff, paramenteno, pachuli, pentalido, fenoxi etil isobutirato, fenoxi etil propionato, fenil acetaldehido, isobutirato, fenoxi etil propionato, fenil acetaldehido, fenil acetaldehido dimetil acetal, fenil etil alcohol, fenil etil dimetil carbinol, fenil propil alcohol, pinoacetaldehído, polisantol, prenil acetato, pirazinas, pirazobutilo, piridina acetil 10%, rubofix, sandalore, sandalore, sandela, espirogalbona, sulfurol, tangerinal, tetra-hidro 3,7-dimetil-l,6-octadien-3-ol, tetrahidrolinalol, tetrahhidro muguol, timol, trans-4-decenal, trans-2- hexenal, triciclo decenil acetato, trideceno-2-nitrilo, trietil citrato, trifemal, triplal, undecalactona, undecavertol, undecil aldehido, aldehido undecilénico, vainillina, veloutona, veloutona, verdox, violiff, yara yara, zingeroña.

Algunas de estas materias primas de perfumes tienen un punto de ebullición menor que, o igual a, 250 °C, incluyendo algunas de las que se conoce generalmente que tienen un umbral de detección de olor bajo. Otras dentro de dicha lista de materias primas de perfume tienen un punto de ebullición de más de 250 °C, de las cuales algunas se sabe generalmente que tienen un bajo umbral de detección del olor.

Alternativa o adicionalmente, la fragancia incorporada en las cápsulas puede comprender uno o una mezcla de aceites esenciales de perfume, ya sea mezclados entre sí y/o con análogos sintéticos y/o uno o más compuestos de perfume individuales, extraídos posiblemente de brotes, hojas, semillas, frutos u otro material vegetal. Los aceites que se contemplan en el presente documento incluyen aceites de: -
Bergamota, cedro Atlas, madera de cedro, clavo, geranio, madera guaica, jazmín, lavanda, hierba de limón, lirio del valle, lima, neroli, almizcle, azahar, pachuli, flor de melocotón, hoja de naranjo amargo, pimiento, rosa, romero y tomillo.

Si se desea, la composición puede incluir uno o más ingredientes de perfume que proporcionen una función adicional aparte de oler en forma atractiva. Esta función adicional puede comprender desodorancia. Diversos aceites esenciales e ingredientes de perfumes, por ejemplo, aquellos que pasan un ensayo de valor desodorante como se describe en el documento US 4278658 proporcionan desodorancia así como también enmascaramiento del mal olor.

Durante muchos años, desde la década de 1970, muchas composiciones antitranspirantes o desodorantes han suspendido los materiales activos en un aceite de silicona volátil, posiblemente debido a que los aceites se evaporan en forma relativamente rápida, pero no son apreciablemente endotérmicos, de tal manera que no enfrían la piel. Sin embargo, se ha descubierto que tales aceites favorecen la difusión de aceites de perfume a partir de las cápsulas sensibles a cizalla identificadas en el presente documento. En consecuencia, en la presente invención descrita en el presente documento, el aceite vehículo en el cual se suspenden las cápsulas (y el principio activo antitranspirante) comprende un aceite de éster inmiscible en agua o un aceite de éter que tiene un punto de fusión de 20 °C o menor y un punto de ebullición mayor de 100 °C.

En el presente documento, se considera que el aceite o la mezcla de aceites vehículo excluye cualquier aceite de fragancia.

Los aceites de éster pueden ser alifáticos o aromáticos. Los aceites de éster alifáticos adecuados comprenden al menos un residuo que contiene de 10 a 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 di-esteres, y en los últimos derivar de un diol C3 a C8 o ácido dicarboxílico. Ejemplos de tales aceites incluyen miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo y miristato de miristilo.

Es esencial emplear un éster aromático, incluyendo especialmente ésteres de benzoato. Los ésteres de benzoato preferidos satisfacen la fórmula Ph-CO-O-R en la que R es:- un grupo alifático que contiene al menos 8 carbonos, y particularmente de 10 a 20 carbonos tal como de 12 a 15, incluyendo una mezcla de los mismos, o un grupo aromático de fórmula -A-Y-Ph en la que A representa un grupo alquileno lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 carbonos e Y representa un átomo de oxígeno opcional o un grupo carboxilo. En particular preferentemente, el éster aromático comprende benzoato de alquilo $C_{12-15}$.

El aceite de éter comprende preferentemente un éter de alquilo de cadena corta de un polipropilenglicol (PPG), comprendiendo el grupo alquilo de C2 a C6 y especialmente C4 y el resto PPG comprende de 10 a 20 y particularmente 14 a 18 unidades de propilenglicol. Un aceite de éter especialmente preferido lleva el nombre INCI éter de PPG14-butilo.

Los aceites de éster y éter en el presente documento se seleccionan teniendo un punto de ebullición mayor de 100 °C. Esto les permite emplearse con todos los sistemas de cera para solidificar el aceite vehículo que se funde típicamente a no más de 95 ºC, y comúnmente entre 65 y 85 °C. Para barras preparadas usando agentes gelificantes de moléculas pequeñas, es preferible seleccionar aceites que tienen un punto de ebullición mayor de 150 °C, y también, naturalmente, son adecuados junto con los sistemas de cera.

El aceite vehículo no necesita consistir completamente en aceite de éster o bien de éter o una mezcla del aceite de éster y el aceite de éter. Los aceites de éster y de éter pueden estar presentes en la composición en una relación en peso entre sí de 1:0 a 0:1, y en algunas realizaciones de 10:1 a 1:10. Realmente, aunque tales aceites tienen una

cantidad de otras propiedades beneficiosas, tales como, por ejemplo, reducir la medida en la cual la formulación antitranspirante es visible después de la aplicación sobre la piel, las composiciones en las cuales la mezcla de aceites contiene sólo una cantidad menor en comparación con una proporción mayor de tales aceites de éter y de éster tienden a exhibir atributos sensoriales preferidos por muchos consumidores. En la práctica, es conveniente que más del 5 % en peso de la mezcla de aceite, especialmente más del 10 % y especialmente más del 15 % en peso de la mezcla de aceites sea suministrado por los aceites de éster y de éter. El peso combinado de los dos aceites es preferentemente menor del 60 %, particularmente menor del 50 % y especialmente menor del 40 % del peso de la mezcla de aceites.

Aunque se ha descubierto que los aceites de fragancia se difunden comparativamente rápido y en una medida comparativamente grande en aceites de silicona volátiles solos, se ha descubierto que cuando un aceite de éster y/o un aceite de éter está presente en la mezcla de aceite, la reducción en la velocidad y la medida de liberación se acerca o aún excede a la que se obtiene por el aceite de éter/éster solo. En consecuencia, es altamente deseable que las mezclas de aceite empleadas en composiciones AT anhidras de acuerdo con la presente invención incluyan una fracción de aceite de silicona volátil, por ejemplo, en una relación en peso con respecto al peso combinado de aceite de éster y de éter de 6,5:1 a 1:6,5, y en muchas realizaciones de 6:1 a 1:1, teniendo en cuenta no sólo la reducción de la liberación de fragancia beneficiosa causada por la inclusión de los aceites de éster y éter, sino también los efectos sensoriales beneficiosos logrados incorporando una fracción significativa de aceites de silicona volátiles. En muchas realizaciones deseables, la proporción en peso del aceite de silicona volátil en la mezcla de aceites es mayor del 5 %, especialmente mayor del 10 % y particularmente mayor del 20 %. Comúnmente, la proporción en peso es menor del 87,5 %, en muchos casos menor del 80 % en p/p y en algunos casos menor del 65 % en p/p.

En el presente documento, el aceite de silicona volátil es un poliorganosiloxano líquido que tiene una presión de vapor medible a 25 °C de al menos 1 Pa, y típicamente en un intervalo de 1 o 10 Pa a 2 kPa. Los poliorganosiloxanos volátiles pueden ser lineales o cíclicos o mezclas de los mismos. Los siloxanos cíclicos preferidos, de otro modo denominados frecuentemente ciclometiconas, incluyen polidimetilsiloxanos y particularmente aquellos que contienen de 3 a 9 átomos de silicio, preferentemente al menos 4 y especialmente al menos 5 átomos de silicio. Las ciclometiconas preferidas contienen no más de 7 átomos de silicio y muy preferentemente hasta 6 átomos de silicio. Los aceites de silicona volátiles en el presente documento contienen deseablemente en promedio en peso de 4,5 a 5,9 átomos de silicona, y especialmente al menos 4,9.

Los poliorganosiloxanos lineales preferidos incluyen polidimetilsiloxanos que contienen de 3 a 9 átomos de silicio. Los siloxanos volátiles normalmente presentan por sí mismos viscosidades de menos de $10^{-5}$ $m^2/s$ (10 centistokes) y particularmente más de $10^{-7}$ $m^2/s$ (0,1 centistokes), presentando los siloxanos lineales normalmente una viscosidad de menos de 5 x $10^{-6}$ $m^2/s$ (5 centistokes). Las siliconas volátiles también pueden comprender siloxanos lineales o cíclicos tales como los siloxanos cíclicos o lineales mencionados anteriormente sustituidos por uno o más grupos -O-$Si(CH_3)_3$ colgantes, conteniendo los compuestos resultantes deseablemente no más de 7 átomos de silicio. Los ejemplos de aceites de silicona disponibles en el mercado incluyen aceites que tienen las denominaciones de grado 344, 345, 244, 245 y 246 de Dow Corning Corporation; Silicone 2707 y Silicone 7158 de Union Carbide Corporation; y SF1202 de General Electric.

La mezcla de aceite vehículo puede comprender además uno o más aceites inmiscibles en agua que tienen un punto de fusión de menos de 20 °C y un punto de ebullición de más de 100 ºC y preferentemente de más de 150 °C, incluyendo aceites de hidrocarburos, incluyendo preferentemente aceites de hidrocarburos no volátiles y alcoholes monohídricos alifáticos. Tales aceites inmiscibles en agua no volátiles, denominados algunas veces aceites emolientes, pueden incluirse deseablemente para alterar los atributos sensoriales de las composiciones que contienen, tal como para suavizar la piel o para ayudar a enmascarar la visibilidad de los materiales particulados depositados sobre la piel. Sin embargo, es deseable restringir la proporción de tales aceites no volátiles a menos del 30 % en peso de la mezcla de aceite, y en muchas composiciones de acuerdo con la presente solicitud, la proporción total de tales aceites es del 5 al 20 % en peso.

Los ejemplos de aceites de hidrocarburos no volátiles adecuados incluyen poliisobuteno y polideceno hidrogenado. Los ejemplos de aceites no volátiles adecuados incluyen dimeticonas y alquilarilsiloxanos lineales. Las dimeticonas tienen típicamente una longitud de cadena intermedia, tal como de 20 a 100 átomos de silicio. Los alquilarilsiloxanos son particularmente aquellos que contienen de 2 a 4 átomos de silicio y al menos un sustituyente fenilo por átomo de silicio, o al menos un grupo difenileno. El alcohol alifático es deseablemente un alcohol monohídrico ramificado que contiene de 12 a 40 átomos de carbono, y frecuentemente de 14 a 30 átomos de carbono tal como alcohol isoestearílico.

Una clase adicional de aceites de éster que puede constituir una fracción de los aceites de éster contemplados en las composiciones de la presente invención comprende aceites vegetales naturales, que contienen comúnmente ésteres de glicéridos y en particular los triésteres de glicéridos de ácidos carboxílicos alifáticos C18 insaturados, tales como ácido linoleico, ácido linolénico o ácido ricinoleico, incluyendo isómeros tales como ácido linolenolaídico, ácido trans 7-octadecenoico, ácido parinárico, ácido pinolenico, ácido punícico, ácido petroselénico, ácido columbínico y ácido estearidónico. Los ejemplos de tales aceites naturales beneficiosos incluyen aceite de ricino, aceite de semilla de coriandro, aceite de semilla de *Impatiens balsimina,* grasa de pepita de *Parinarium laurinarium*,

aceite de semilla de *Sebastiana brassiliensis,* aceite de semilla de borraja, aceite de prímula, aceite de *Aquilegia vulgaris*, aceite de girasol y aceite de cártamo. Tales aceites pueden comprender deseablemente del 1 al 10 % en peso de la mezcla de aceite.

Principios activos antitranspirantes

La composición contiene preferentemente un principio activo antitranspirante. Los principios activos antitranspirantes se incorporan preferentemente en una cantidad del 0,5-50 %, particularmente del 5 al 30 % y especialmente del 10 % al 26 % del peso de la composición. Frecuentemente se considera que el principal beneficio de incorporar hasta un 5 % de un principio activo antitranspirante en una composición en barra se manifiesta en reducir el olor corporal, y que a medida que aumenta la proporción del agente activo antitranspirante, aumenta la eficacia de esa composición en el control de la transpiración.

Los principios activos antitranspirantes para usar en el presente documento se seleccionan frecuentemente de sales activas astringentes, incluyendo en particular sales de aluminio, zirconio y mixtas de aluminio/zirconio, incluyendo tanto sales inorgánicas, sales con aniones orgánicos como complejos. Las sales astringentes preferidas incluyen haluros de aluminio, zirconio y de aluminio/zirconio y sales de halohidrato, tales como clorhidratos.

Los halohidratos de aluminio se definen usualmente por la fórmula general $Al_2(OH)_xQ_ywH_2O$ 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. Las sales halohidrato de aluminio especialmente eficaces, conocidas como clorhidratos de aluminio activados, se describen en el documento EP-A-0006739 (Unilever NV y col.). Tales clorhidratos de aluminio activados se preparan por un procedimiento en el cual la concentración en peso de los compuestos de aluminio en la solución se controla dentro de límites especificados y simultáneamente la temperatura de esa solución está controlada dentro de un intervalo de temperatura elevado especificado mientras se forman las especies de aluminio poliméricas y las condiciones de secado se controlan estrictamente como se describe en dicho documento EP-A-6739. Algunas sales activadas no retienen su actividad potenciada en presencia de agua, pero son útiles en formulaciones sustancialmente anhidras, es decir, formulaciones que no contienen una fase acuosa distinta.

Los principios activos de zirconio pueden representarse 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 de 0,9 a 2,0 de modo que el valor 2n-nz es cero o positivo, n es la valencia de B y B se selecciona del grupo que consiste en cloruro, otro haluro, sulfamato, sulfato y mezclas de los mismos. La posible hidratación en una medida variable está representada por $wH_2O$. Es preferible que B represente cloruro y la variable Z se encuentre en el intervalo de 1,5 a 1,87. En la práctica, tales sales de zirconio no se emplean usualmente por sí mismas, sino como un componente de un antitranspirante basado en aluminio y zirconio combinados.

Las sales de aluminio y zirconio anteriores pueden tener agua coordinada y/o unida en diversas cantidades y/o pueden estar presentes como especies poliméricas, mezclas o complejos. En particular, las sales hidroxi de zirconio representan frecuentemente un intervalo de sales que tienen diversas cantidades del grupo hidroxi. Puede preferirse particularmente el clorhidrato de zirconio y aluminio.

Pueden emplearse los complejos antitranspirantes basados en las sales de aluminio y/o zirconio astringentes anteriormente mencionadas. El complejo emplea frecuentemente un compuesto con un grupo carboxilato, y ventajosamente este es un aminoácido. Los ejemplos de aminoácidos adecuados incluyen dl-triptófano, dl-S-fenilalanina, dl-valina, dl-metionina y β-alanina, y preferentemente glicina que tiene la fórmula $CH_2(NH_2)COOH$.

Es altamente deseable emplear complejos de una combinación de halohidratos de aluminio y clorhidratos de zirconio junto con aminoácidos tales como glicina, que se divulgan en el documento US-A-3792068 (Luedders y col.). Ciertos de estos complejos de Al/Zr se denominan comúnmente ZAG en la bibliografía. Los principios activos ZAG contienen generalmente aluminio, zirconio y cloruro con una relación Al/Zr en un intervalo de 2 a 10, especialmente 2 a 6, una relación Al/Cl de 2,1 a 0,9 y una cantidad variable de glicina. Los principios activos de este tipo preferido se encuentran disponibles de B. K. Giulini, de Summit y de Reheis, aunque con diferentes distribuciones de tamaño de partículas.

Muchas sales antitranspirantes astringentes que contienen aluminio y/o zirconio empleadas en el presente documento tienen una relación molar metal: cloruro en el intervalo de 1,3:1 a 1,5:1. Otras tienen una relación molar metal:cloruro más baja, tal como de 1:1 a 1,25:1 tienden a generar pH menores cuando se aplican a la piel y así tienden a ser más irritantes.

La proporción de sal antitranspirante sólida en una composición en suspensión incluye normalmente el peso de cualquier agua de hidratación y cualquier agente complejante que también puede estar presente en el agente activo sólido.

Muchos antitranspirantes particulados empleados en la presente invención tienen un índice de refracción (IR) de al menos 1,49 y no mayor que 1,57. Los agentes activos que están libres de zirconio tienden a tener un IR de 1,4 9 a 1,54, dependiendo de su fórmula y al menos parcialmente de su contenido de agua residual. Igualmente, los principios activos que contienen zirconio tienden a tener un IR de 1,52 a 1,57.

La selección del material activo antitranspirante tiene en cuenta deseablemente el tipo de aplicador desde el cual se dispensa. Así, en muchas realizaciones particularmente preferidas en las que la composición se dispensa desde un aplicador por contacto, por ejemplo, usando un dispensador en barra, crema (sólida blanda) o de bola, el agente antitranspirante activo comprende un agente activo de aluminio-zirconio, tal como AZAG. Sin embargo, en otras realizaciones muy preferidas, en las que la composición se dispensa como un pulverizado, tal como usando un dispensador en aerosol, el principio activo antitranspirante es altamente deseable un clorhidrato de aluminio (ACH) o un clorhidrato de aluminio activado (AACH).

El principio activo antitranspirante empleado en el presente documento comprende partículas pequeñas, seleccionándose comúnmente su distribución y tamaño de partícula promedio de acuerdo con la naturaleza del aplicador desde el cual se dispensa la composición.

Para la incorporación de composiciones de acuerdo con la presente invención, deseablemente al menos un 90 %, preferentemente al menos un 95 % y especialmente al menos un 99 % en peso de las partículas tienen un diámetro en el intervalo de 0,1 µm a 100 µm. Para la incorporación en aplicadores por contacto, tales como dispensadores en barra, sólido blando o de bola, las partículas antitranspirantes usualmente tienen un diámetro de partícula promedio de al menos 1 µm y especialmente menor de 20 µm. En algunas composiciones de contacto altamente convenientes, las partículas en peso tienen un tamaño de partícula promedio de al menos 2 µm y particularmente menor de 10 µm, tal como en el intervalo de desde 3 a 8 µm.

Para la incorporación en aplicadores que no actúan por contacto y especialmente en aerosoles en los que la composición se expulsa del dispensador por un gas propulsor, posiblemente aumentado por un medio propulsor mecánico o electromecánico, es especialmente deseable que menos del 5 % en peso, particularmente menos del 1 % en peso y ventajosamente ninguna de las partículas tengan un diámetro menor de 10 µm. Preferentemente, para la inclusión en composiciones de aerosol, las partículas tienen un diámetro de menos de 75 µm. En muchas composiciones en aerosol preferidas, el antitranspirante tiene un diámetro de partícula promedio ($D_{50}$) en el intervalo de 15 a 25 µm. El tamaño de partícula del principio activo o la mezcla de principios activos antitranspirantes puede medirse usando un Malvern Mastersizer, similarmente a la medición del tamaño de las microcápsulas de perfume, como se menciona anteriormente en el presente documento.

Un procedimiento para tratar de minimizar la blancura visible emplea material activo antitranspirante que está libre o sustancialmente libre de partículas huecas. En este contexto, sustancialmente libre indica un contenido de menos del 10 % en peso de esferas huecas, y preferentemente menos del 5 % en peso. Algunas técnicas de secado, por ejemplo, secado por pulverizado, pueden producir materiales que contienen más de una proporción como ésta de esferas huecas, la proporción puede reducirse moliendo el material particulado, tal como por molino de bolas u oscilante.

Las composiciones de la presente invención pueden incluir, si se desea, uno o más espesantes o gelificantes {denominados a veces agentes estructurantes o solidificantes) para aumentar la viscosidad de o solidificar la mezcla de aceite en la cual se suspenden los materiales en partículas como sea apropiado para la aplicación desde dispensadores en bola, dispensadores de sólido blando (crema anhidra) o dispensadores en barra, respectivamente. Tales espesantes o gelificantes se seleccionan por el experto en la materia y se incorpora suficiente cantidad de los mismos para lograr la viscosidad o dureza deseadas de la composición de bola, loción o sólida blanda resultante, la cantidad real empleada teniendo en cuenta la capacidad inherente de espesante o gelificante del material o combinación de materiales elegido y su capacidad para formar una forma física como ésta.

En realizaciones alternativas, para la aplicación de un dispensador en aerosol presurizado, la composición anhidra, que se cree que es una composición base y que comprende deseablemente un auxiliar de suspensión, se mezcla con un propulsor.

Para la aplicación desde un aplicador de bola, se introduce suficiente espesante para aumentar la viscosidad de la composición resultante dentro del intervalo, típicamente de 1000 a 7000 mPa.s y particularmente dentro de 2500 a 5500 mPa.s. Las viscosidades en el presente documento se miden en un viscosímetro Brookfield RVT equipado con un agitador TA y Hellipath, que gira a 20 rpm a 25 °C.

En el presente documento, el espesante para una formulación de bola puede seleccionarse entre agentes de suspensión que pueden emplearse para suspender partículas en una composición base que comprende la mezcla de aceite inmiscible en agua, tal como sílice en partículas, especialmente sílice de humo y arcilla montmorillonita o bentonita particuladas, opcionalmente tratada en superficie con un compuesto orgánico hidrófobo. Los ejemplos adecuados se encuentran disponibles bajo los nombres comerciales de Cab-O-sil y Bentone respectivamente. Otros espesantes pueden comprender vaselina o ceras solubles en aceite, tales como las ceras descritas a continuación en el presente documento con respecto a los sólidos blandos y/o las barras. Se considera típicamente que las ceras se funden a más de 40 °C y particularmente entre 55 y 95 °C. Tales ceras pueden incluir ceras de ésteres, incluyendo alcoholes grasos lineales de C12 a C24, ceras obtenidas de animales o plantas, frecuentemente después de hidrogenación, elastómeros de silicona y ceras de silicona. El sistema espesante puede comprender una mezcla de espesantes particulados, una mezcla de ceras o una mezcla de materiales de ambos. La proporción de espesante o mezcla de espesantes se selecciona frecuentemente en el Intervalo de 1:30 a 1:12,5 partes por parte

en peso de mezcla de aceites. La viscosidad también puede aumentarse seleccionando como parte de la mezcla de aceite vehículo, por ejemplo, del 10 al 20 % en p/p, aceites de dimeticona no volátiles relativamente viscosos y/o polideceno hidrogenado.

Para usar como un sólido blando, se introduce suficiente espesante para aumentar la viscosidad de la composición resultante a una dureza de 0,003 a 0,5 Newton/mm$^2$, y comúnmente de 0,003 o 0,01 a 0,1 Newton/mm$^2$. La dureza puede medirse usando un analizador de textura Stable Micro Systems TA.XT2i. Una esfera metálica, de 9,5 mm de diámetro, se une a la parte inferior de su celda de carga de 5 kg y se posiciona justo por encima de la superficie de la muestra. Bajo control del software *Expert Exceed™,* la esfera se indenta en la muestra a una velocidad de indentación de 0,05 mm/s para una distancia de 7 mm y se invierte para retirar la esfera de la muestra a la misma velocidad. Los datos que comprenden tiempo (s), distancia (mm) y fuerza (N) se adquieren a una tasa de 25 Hz. La dureza H a una penetración de 4,76 mm se calcula usando la fórmula:

$$H = F/A$$

en la que H se expresa en N.mm$^{-2}$, F es la carga a la misma distancia recorrida en N y A es el área proyectada de la indentación en mm$^{-2}$.

Las composiciones en barras del presente documento tienen deseablemente una dureza medida en un ensayo de penetración convencional de menos de 30 mm, preferentemente menos de 20 mm y en particular deseablemente menos de 15 mm. Muchas tienen una penetración de 7,5 a 12,5 mm. El ensayo de penetración convencional empleado en el presente documento, utiliza un penetrómetro PNT de planta de laboratorio equipado con una aguja para cera Seta (peso 2,5 gramos) que tiene un ángulo de cono en la punta de la aguja especificada como 9°10' +/- 15'. Se usa una muestra de la composición con una superficie superior plana. La aguja se baja sobre la superficie de la composición y después se realiza una medición de la dureza de penetración permitiendo que la aguja con su soporte caiga bajo el peso combinado de la aguja y el soporte de 50 gramos durante un período de cinco segundos después del cual se anota la profundidad de penetración. Deseablemente el ensayo se realiza en seis puntos en cada muestra y los resultados se promedian.

Los gelificantes para formar composiciones en barra en el presente documento se seleccionan usualmente de una o más de dos clases, agentes de moléculas pequeñas no poliméricos formadores de fibras viz (viz SMGA, por sus siglas en inglés), y ceras, opcionalmente suplementados si se desea mediante la incorporación de una sílice particulada y/o un espesante polimérico soluble en aceite. Las ceras descriptas más arriba no sólo son espesantes para las composiciones líquidas o de crema sino que también son adecuadas para actuar como gelificantes para sólidos y sólidos blandos.

El término "cera" se aplica convencionalmente a una diversidad de materiales y mezclas que tienen propiedades físicas similares, a saber que:-

son sólidos a 30 °C y preferentemente también a 40 °C; se funden a un líquido móvil a una temperatura mayor de 40 °C y en general por debajo de 95 °C y preferentemente en un intervalo de temperatura de 55 °C a 90 ºC;
son insolubles en agua y permanecen inmiscibles en agua cuando se calientan por encima de su punto de fusión.

Las ceras empleadas en el presente documento como gelificantes, o en otras realizaciones como espesantes, se seleccionan frecuentemente de hidrocarburos, alcoholes grasos lineales, polímeros de silicona, ésteres de ácidos grasos o mezclas que contienen tales compuestos junto con una minoría (menos del 50 % p/p y frecuentemente menos del 20 % p/p) de otros compuestos. Las ceras de origen natural son frecuentemente mezclas de compuestos que incluyen una proporción sustancial de ésteres grasos.

Las ceras forman usualmente cristales en el líquido inmiscible en agua cuando se enfría desde el estado calentado durante el procesamiento, frecuentemente adoptando la forma de agujas o plaquetas dependiendo de la cera específica.

Los ejemplos de ceras de hidrocarburos incluyen cera de parafina, ozakerita, cera microcristalina y cera de polietileno, teniendo la última mencionada deseablemente un peso molecular promedio de 300 a 600 y ventajosamente de 350 a 525.

Los alcoholes grasos lineales contienen comúnmente de 14 a 40 átomos de carbono y frecuentemente de 16 a 24. En la práctica, la mayoría contiene un número par de átomos de carbono y muchos comprenden una mezcla de compuestos, incluso aquellos que son nominalmente únicos tal como el alcohol estearílico. Otros alcoholes incluyen alcohol behenílico.

Los ejemplos de ceras de ésteres incluyen ésteres de ácidos grasos $C_{16}$-$C_{22}$ con glicerol o etilenglicol, que pueden aislarse de productos naturales o más convenientemente sintetizadas del alcohol alifático y del ácido carboxílico respectivos.

Los ejemplos de ceras naturales incluyen cera de abejas, cera de lana y cera de espermaceti de origen animal, y cera de ricino, cera de jojoba, cera carnauba y cera candelilla que son de origen vegetal. Las ceras vegetales se obtienen comúnmente por hidrogenación del aceite vegetal correspondiente, conteniendo ésteres de triglicéridos de ácidos grasos insaturados. Las ceras minerales pueden extraerse de restos fósiles distintos del petróleo. La cera montana, que es un ejemplo de cera mineral, incluye ésteres no glicéridos de ácidos carboxílicos, hidrocarburos y otros componentes.

Otras ceras que pueden emplearse en el presente documento comprenden ceras de polímero de silicona, incluyendo ceras que tienen la fórmula empírica:

$$R\text{-}(SiMe_2\text{-}O\text{-})_x\text{-}SiMe_2R$$

en la que x es al menos 10, preferentemente 10 a 50 y R representa un grupo alquilo que contiene al menos 20 carbonos, preferentemente 25 a 40 carbonos y que tienen particularmente una longitud de cadena lineal promedio de al menos 30 carbonos.

Otras ceras de silicona comprenden copolímeros de dimeticona y alquiloximeticona, que satisfacen la fórmula general:

$$Y\text{-}(SiMe_2\text{-}O\text{-})_y(Si[OR']Me\text{-}O\text{-})_z\text{-}Y'$$

en la que Y representa $SiMe_2$-O, Y' $SiMe_2$, R' un alquilo de al menos 15 carbonos preferentemente 18 a 22 tales como estearilo, z e y son ambos números enteros, totalizando preferentemente de 10 a 50.

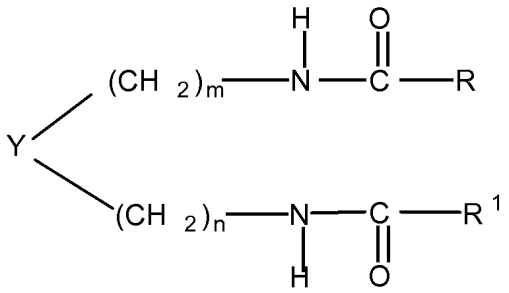
Algunas combinaciones preferidas de ceras incluyen alcohol estearílico con una cera de éster tal como cera de ricino, frecuentemente en una relación en peso de 10:1 a 3:1.

Las ceras útiles en la invención serán generalmente aquellas en las que se descubrió que espesan los aceites inmiscibles en agua tales como las ciclometiconas cuando se disuelven en los mismos (por calentamiento y enfriamiento), a una concentración del 5 al 15 % en peso.

La segunda clase de espesantes o gelificantes para barras para sólidos blandos comprende SMGA que forman fibras. Tales gelificantes se disuelven en una mezcla de aceites inmiscibles en agua a temperatura elevada y al enfriar precipitan para formar una red de hebras muy delgadas que típicamente no tienen más de unas pocas moléculas de ancho. Una categoría particularmente eficaz de tales espesantes comprende las amidas de N-acil aminoácidos y en particular, dialquilamidas del ácido N-acil glutámico lineales y ramificadas, tales como en particular, la di-n-butilamida del ácido N-lauroilglutámico y la di-n-butilamida del ácido N-etilhexanoil glutámico y especialmente mezclas de las mismas. Tales gelificantes amido pueden emplearse en composiciones anhidras de acuerdo con la presente invención, si se desea, con ácido 12-hidroxiesteárico.

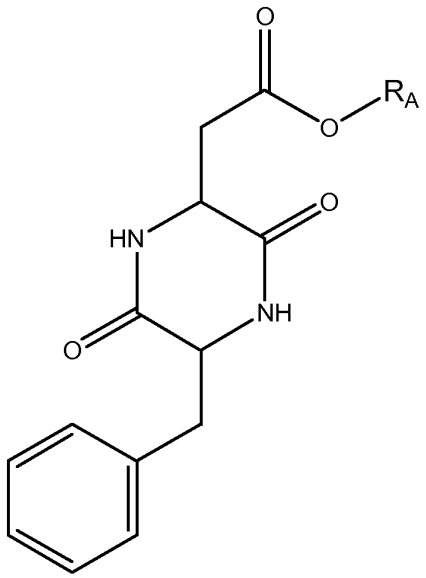
Otros SMGA amido incluyen amidas del ácido 12-hidroxiesteárico y derivados amida de ácidos di- y tribásicos carboxílicos como se indica en el documento WO 98/27954, incluyendo notablemente las N,N'-dialquil succinamidas.

Los SMGA adicionales que contienen amido adecuados se describen en el documento US6410003 y satisfacen la fórmula general:



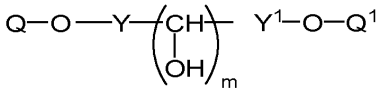

en la que m y n son cada uno independientemente 1 o 0, e Y representa un grupo ciclohexano sustituido en las posiciones orto o para por los sustituyentes amido respectivamente en los que R y R' representan cada uno un grupo alifático que contiene de 5 a 25 carbonos.

Una clase de SMGA que contienen amido incluyendo algunos gelificantes especialmente eficaces comprenden derivados de ciclodipéptidos divulgados en el documento US7332153 que tienen la fórmula general:



en la que $R_A$ representa un grupo carbocíclico o heterocíclico que contiene no más de 2 anillos, distintos de ciclohexilo no sustituido. Los compuestos preferidos incluyen tales derivados de ciclopéptidos en los que el resto $R_A$ es derivable de timol, isopinocanfenol, un 3,5-dialquil ciclohexanol, carveol o carvacrol.

Una clase adicional de SMGA adecuada se describe en el documento US6410001 y satisface la fórmula general:



en la que Y e $Y^1$ son cada uno independientemente $-CH_2-$ o >CO, Q y $Q^1$ son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo de al menos 6 átomos de carbono y m es de 2 a 24, y particularmente gelificantes en los que los sustituyentes terminan en un anillo ciclohexilo, opcionalmente sustituido por Cl, Br, F, OH, $NO_2$, $O-CH_3$ o $CH_3$.

Una combinación de SMGA que también es adecuada que se describe en el documento US6321841 es una combinación de un esterol y un éster de esterol y en particular β-sitosterol junto con γ-orizanol preferentemente en el intervalo de 3:1 a 1:2.

Una clase adicional de SMGA como se describe en el documento US6248312 comprende ésteres de celobiosa y un ácido graso, preferentemente de 6 a 13 átomos de carbono, especialmente 8 a 10 átomos de carbono y particularmente ácido nonanoico. En especial deseablemente, la celobiosa se esterifica, en promedio, entre 7 y 8 grupos, y más deseablemente adopta la forma α-anomérica.

Naturalmente, puede emplearse una combinación de dos o más gelificantes, tales como una cera o mezcla de ceras sola, o una mezcla de SMGA sola o una mezcla de una cera o ceras más un SMGA o más SMGA, tal como se describen anteriormente en el presente documento.

El gelificante se emplea frecuentemente en la composición en barra o sólido blando a una concentración del 1,5 al 30 %, dependiendo de la naturaleza del gelificante o gelificantes, de la constitución de la mezcla de aceites y de la medida de dureza deseada. Cuando se emplea un SMGA como el gelificante principal, su concentración está típicamente en el intervalo del 1,5 al 7,5 % p/p para gelificantes amido o mezclas de los mismos y para el 5 al 15 % para gelificantes de éster o esterol. Cuando se emplea una cera como el gelificante principal, su concentración se selecciona usualmente en el intervalo del 10 al 30 % p/p, y particularmente del 12 al 24 % p/p. En muchas composiciones, esto corresponde a una relación en peso entre el aceite y los aceites vehículo seleccionada en el intervalo de 1:30 a 1:2.

Si se usa una cera que forma una red de fibras, la cantidad de la misma puede ser del 0,5 al 7 % en peso de la composición. Si se usa una cera que no forma una red tal, por ejemplo, una cera que cristaliza como agujas esferulíticas o como plaquetas pequeñas, la cantidad puede ser del 2 % o el 3 % al 10 %, 12 % o 15 % de la composición. Las ceras de silicona son un ejemplo de ceras que cristalizan como pequeñas plaquetas.

Algunas composiciones altamente deseables comprenden en combinación un primer gelificante con un segundo gelificante. La cantidad total del segundo gelificante puede variar del 0,5 % o el 1 % de la composición hasta el 9 %, el 10 % o el 15 %.

En general, las composiciones de sólidos blandos en el presente documento pueden incluir uno o más de los gelificantes empleados para formar una barra firme como se describe anteriormente, pero empleando una concentración más baja del gelificante respectivo. Así, la concentración de tales gelificantes se selecciona frecuentemente en el intervalo del 0,5 al 15 % p/p de la composición y en muchos casos del 1 al 10 % p/p.

Sin embargo, puede ser especialmente deseable emplear un polímero soluble en aceite como agente espesante para formar un sólido blando, por ejemplo, seleccionado en el intervalo del 2 al 20 % p/p de la composición. Igualmente tales polímeros pueden incluirse en composiciones de barras.

Una categoría de polímero soluble en aceite que se ha descubierto adecuada es un polisacárido esterificado con ácido monocarboxílico que contiene al menos 12 átomos de carbono y preferentemente un éster de ácido graso de dextrina tal como palmitato de dextrina o estearato de dextrina. Los productos comerciales están disponibles bajo la marca comercial Rheopearl.

Una segunda categoría de espesante de polímeros comprende poliamidas, por ejemplo, aquellas analizadas en el documento US 5500209. Tales poliamidas pueden derivar de diaminas orgánicas que contienen 2 a 12, preferentemente 2 a 8 átomos de carbono, condensados con ácidos di- o poli- carboxílicos que contienen 4 a 20 átomos de carbono por grupo de ácido carboxílico, por ejemplo, VERSAMID 950 derivado de hexametilendiamina y ácido adípico. Las poliamidas adicionales que son copolímeros con polisiloxanos se describen en el documento US 6353076 y particularmente sus copolímeros de Fórmulas I, II, III o IV, o como se preparó en cualquiera de los Ejemplos 1 a 5 en ese documento.

Una tercera categoría de espesante comprende copolímeros en bloque de estireno con etileno, propileno y/o butileno disponibles bajo el nombre comercial KRATON, y particularmente copolímeros en bloque lineales de estireno etileno/butileno estireno. Una categoría relacionada de polímero espesante comprende polímeros de alfa metilestireno y estireno, tales como aquellos bajo el nombre comercial KRISTALEX, por ejemplo, KRISTALEX F85 que tienen un peso molecular promedio de aproximadamente 1200. Otro polímero espesante comprende galactomanano sustituido con alquilo disponible bajo el nombre comercial N-HANCE AG.

Una clase adicional de polímeros y copolímeros espesantes de vinilpirrolidona con polietileno que contienen al menos 25 unidades de metileno, tal como tricontanil polivinilpirrolidona, bajo el nombre comercial Antaron WP- 660.

Tal polímero espesante se emplea frecuentemente en una relación en peso con la mezcla de aceites que se selecciona en el intervalo de 1:30 a 1:5, teniendo en cuenta la dureza del sólido blando que se desea, la capacidad inherente del polímero elegido para aumentar la viscosidad y la presencia o no de un espesante adicional.

Una clase adicional de material que es adecuada para formar o contribuir a la formación de las composiciones de sólido blando comprende elastómeros de silicona. Tales materiales se forman convencionalmente por la hidrosilación de fluidos de vinil silicona por hidrosiloxano o fluidos hidruro MQ. Comúnmente, para las composiciones anhidras, el elastómero es no emulsionante y especialmente es un polímero cruzado de dimeticona/vinildimeticona. Tales materiales son capaces de absorber una proporción sustancial de aceites hidrófobos, incluyendo ciclometiconas, y se suministran comúnmente como una dispersión del material activo en fluido de ciclometicona o un aceite no volátil, típicamente a una concentración en el intervalo del 10 al 20 % en peso. Tales elastómeros están presentes deseablemente a una concentración del 1 al 10 % en peso de la composición.

Un espesante especialmente adecuado para formar o contribuir a la formación de una composición de sólido blando comprende una sílice particulada y especialmente una sílice de humo. Es deseable incluir al menos un 2 % y especialmente al menos un 2,5 % en peso de la sílice en la composición, tal como en el intervalo de hasta el 10 % en peso.

Las composiciones anhidras pueden contener uno o más ingredientes opcionales, tales como uno o más de aquellos seleccionados de aquellos identificados a continuación.

Los ingredientes opcionales incluyen agentes de retirada por lavado, presentes frecuentemente en una cantidad de hasta el 10 % p/p para ayudar a la retirada de la formulación de la piel o de la prenda de vestir. Tales agentes de retirada por lavado son típicamente tensioactivos no iónicos tales como ésteres o éteres que contienen un resto alquilo $C_8$ a $C_{22}$ y un resto hidrófilo que puede comprender un grupo de polioxialquileno (POE o POP) y/o un poliol.

Las composiciones en el presente documento pueden incorporar uno o más adjuntos cosméticos que pueden considerarse convencionalmente para sólidos cosméticos o sólidos blandos. Tales adjuntos cosméticos pueden incluir mejoradores de la sensación de la piel, tales como talco o polietileno de alto peso molecular finamente dividido (es decir, no una cera), por ejemplo, Accumist, en una cantidad del 1 hasta aproximadamente el 10 %; un humectante, tal como glicerol o polietilenglicol (peso molecular 200 a 600), por ejemplo, en una cantidad de hasta aproximadamente el 5 %; agentes de beneficio para la piel tales como alantoína o lípidos, por ejemplo, en una cantidad de hasta aproximadamente el 5 %; colorantes; agentes que refrescan la piel distintos de los alcoholes ya mencionados, tales como mentol y derivados de mentol, frecuentemente en una cantidad de hasta el 2 %, siendo todos estos porcentajes en peso de la composición. Un ingrediente opcional adicional comprende un conservante, tal como etil o metil parabeno o BHT (butil hidroxi tolueno) tal como en una cantidad del 0,01 al 0,1 % p/p.

Las composiciones de base de aerosol comprenden adicionalmente de forma deseable un auxiliar de suspensión, algunas veces denominado agente de formación de volumen, que es típicamente una sílice en polvo o una arcilla en capas, tal como una hectorita, bentonita o montmorillonita. La arcilla en capas opcionalmente está tratada hidrófobamente en superficie. Las arcillas tratadas en superficie particularmente adecuadas están disponibles bajo la marca comercial Bentone, tal como Bentone 38. El auxiliar de suspensión constituye frecuentemente del 0,5 al 6 % en peso, particularmente del 1,5 al 5,5 % en peso, de la composición de base de aerosol. Las composiciones de base de aerosol convenientemente también contienen un auxiliar de expansión para ayudar a la expansión de la arcilla en capas, seleccionado frecuentemente en una proporción del 0,005 al 0,5 % en peso de la composición de base de aerosol y particularmente en una relación en peso a la arcilla de 1:10 a 1:75. Los auxiliares de expansión adecuados incluyen especialmente carbonato de propileno y citrato de trietilo.

Las composiciones de la presente invención en el presente documento pueden contener adicionalmente un polímero soluble en agua que comprende un grupo de ácido de Bronsted que coopera sinérgicamente con el principio activo antitranspirante de aluminio o aluminio/zirconio para aumentar la eficiencia antitranspirante. Un material como éste se menciona en el documento US6616921 como co-gelificante (porque ayuda al agente antitranspirante a gelificar en los poros ecrinos) y se describe en ese documento. Los ejemplos preferidos de un co-gelificante como éste son polímeros que tienen un peso molecular de al menos 50.000 derivado al menos en parte de ácido maleico o anhídrido maleico, tal como Gantraz™ AN119, AN139 o AN169. El co-gelificante se selecciona frecuentemente en una relación en peso a la sal de aluminio o aluminio/zirconio de 1:15 a 1:2.

Las composiciones del presente documento pueden comprender opcionalmente una o más fragancias no encapsuladas, por ejemplo, en un % en peso del 0,01 al 4 % de la composición, y particularmente del 0,1 al 1,5 %. La fragancia no encapsulada se incorpora deseablmente en la composición en una relación en peso con el encapsulado sensible a cizalla en el intervalo de 5:1 a 1:5. La fragancia no encapsulada puede crearse de la misma gama de materiales de perfume descripta más arriba. La fragancia no encapsulada puede, si se desea, ser la misma que, o similar a, la fragancia encapsulada, pero frecuentemente es más atractivo si las dos fragancias son diferentes, porque esto minimiza la medida en la que la nariz se ha vuelto desensibilizada al perfume. La elección de las diversas fragancias y las diferencias entre las mismas, tales como la proporción de notas altas, es principalmente un tema de evaluación estética.

Adicional o alternativamente a la fragancia no encapsulada, si se desea las composiciones en el presente documento pueden comprender fragancia encapsulada en una envuelta sensible al agua, de tal modo que cuando una persona suda, la excreción acuosa rompe la envuelta liberando la fragancia. Tales encapsulados sensibles al agua se describen, por ejemplo, en el documento EP0303461. Adicional o alternativamente, las composiciones en el presente documento pueden comprender un oligosacárido cíclico tales como ciclodextrinas, incluyendo α- o β-ciclodextrina, cada una sustituida opcionalmente por un grupo metilo o hidroxi-propilo que se asocia reversiblemente a la fragancia libre. Tales materiales se describen en el documento EP1289484. La composición puede contener el encapsulado de fragancia sensible al agua y/u oligosacárido cíclico en una cantidad del 0,1 % al 4 % en peso de la composición.

La relación en peso entre el encapsulado sensible a cizalla y el encapsulado sensible al agua y/o el oligosacárido cíclico se selecciona frecuentemente en el intervalo de 5:1 a 1:5.

Las composiciones de la presente invención, ya sea la composición total para usar en aplicadores por contacto o la composición de base para mezclar con un propulsor para composiciones de aerosol convenientemente están sustancialmente o totalmente libres de alcoholes monohídricos de cadena corta solubles en agua (reconocidos comúnmente como hasta $C_6$) y especialmente etanol. Sustancialmente en este contexto indica una proporción de menos del 5 % y preferentemente menos del 1 % en peso de la composición total o base respectiva.

En el presente documento, a menos que el contexto lo indique de otra manera, todos los pesos, % y otros números pueden calificarse con el término "aproximadamente".

Preparación de las composiciones

Las composiciones de la presente invención pueden realizarse mediante los métodos descritos en el presente documento para fabricar respectivamente composiciones anhidras de bola, en pulverizador, en barra o sólidas blandas que contienen un principio activo antitranspirante o desodorante. Sin embargo, es especialmente deseable que las cápsulas de fragancia se incorporen a la composición con un suave mezclado, a una velocidad y potencia que no dañe las cápsulas, y, por la misma razón, la composición no se somete posteriormente a cizalla o mezclado intensivo.

Preparación de composiciones en barra y sólidas blandas

Una secuencia de procedimiento conveniente para preparar una composición de barra o blanda de acuerdo con la presente invención comprende formar primero una solución de la combinación estructurante en el líquido inmiscible en agua o uno de los líquidos inmiscibles en agua. Esto se lleva a cabo normalmente agitando la mezcla a una temperatura suficientemente alta que disuelve todos los estructurantes (temperatura de disolución) tal como una temperatura en un intervalo de 70 a 140 ºC. Puede introducirse cualquier adjunto cosmético soluble en aceite en la

fase oleaginosa, ya sea antes o después de la introducción de los gelificantes. Sin embargo, el aceite de fragancia, ya sea encapsulado o libre es comúnmente el último ingrediente a incorporarse en la composición, después del agente activo antitranspirante debido a su sensibilidad, frecuentemente a temperatura elevada. Comúnmente, la solución estructurante resultante se deja enfriar a una temperatura que es intermedia entre aquella a la cual se disuelven gelificantes y la temperatura a la cual se solidificaría, frecuentemente alcanzando una temperatura en la región de 60 a 90 °C.

En algunas rutas, los aceites vehículo pueden mezclarse juntos antes de la introducción de los gelificantes y el agente activo antitranspirante o desodorante. En otras rutas preparativas, es deseable disolver toda o una fracción de los gelificantes y especialmente para los gelificantes 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 una miscibilidad en agua y punto de ebullición por encima de la temperatura de disolución del gelificante amido en el fluido alcohólico. Esto permite evitar que el resto de los fluidos vehículo sean calentados a la temperatura a la cual los estructurantes se disuelven o funden. Un procedimiento de este tipo comprende el mezclado de las fracciones intensivamente, por ejemplo, en un "Sonolator™". En las composiciones de la presente invención, las cápsulas de fragancia se introducen convenientemente después de cualquier paso de mezclado intensivo. La proporción de los fluidos vehículo para disolver los estructurantes es frecuentemente del 25 al 50 % en peso de los fluidos vehículo.

En dichas otras formas 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 hidrocarburos, y luego la primera fracción que contiene material en partículas suspendido se mezclan a una temperatura por encima de aquella a la cual la composición gelifica, y frecuentemente de 5 °C a 30 °C por encima de la temperatura de solidificación regular de la composición, se llenan los recipientes dispensadores y se enfrían o se dejan enfriar a temperatura ambiente. El enfriamiento puede ser realizado dejando solamente que el recipiente y el contenido se enfríen. El enfriamiento puede ayudarse soplando aire ambiente o incluso refrigerado sobre los recipientes y sus contenidos.

Las composiciones de bola en suspensión en el presente documento pueden realizarse cargando primero un recipiente de mezcla equipado con medios de agitación, tales como un agitador o un bucle de reciclado con los aceites simultánea o secuencialmente, y en lo sucesivo cargando el recipiente con el ingrediente activo antitranspirante/ desodorante, el espesante y cualquier ingrediente opcional, y calentando la composición en la medida necesaria para disolver cualquier espesante orgánico en la mezcla de aceite. En lo sucesivo, la composición de fluido resultante se descarga en dispensadores de bola a través de la parte superior abierta y se inserta la bola (o más inusualmente una bola cilíndrica) y se coloca la tapa.

Los productos en aerosol en el presente documento comprenden una composición de base que comprende un agente activo antitranspirante y/o desodorante suspendido en una mezcla de aceites junto con las cápsulas de fragancia, el agente de suspensión y los ingredientes opcionales que se mezclan con un propulsor, comúnmente en una relación en peso entre la mezcla y el propulsor de 1:1 a 1:15, y en muchas formulaciones de 1:3 a 1:9. El propulsor comúnmente es o bien un gas comprimido o un material que tiene un punto de ebullición a una temperatura menor que la temperatura ambiente, preferentemente menor que 0 °C y especialmente menor que -10 °C. Los ejemplos de gases comprimidos incluyen nitrógeno y dióxido de carbono. Los ejemplos de materiales de bajo punto de ebullición incluyen dimetiléter, alcanos $C_3$ a $C_6$, incluyendo en particular, propano, butano e isobutano, conteniendo además opcionalmente una fracción de pentano o isopentano, o especialmente para el uso en los EE.UU., el propulsor se selecciona entre hidrofluorocarburos que contienen de 2 a 4 carbonos, al menos un hidrógeno y 3 a 7 átomos de flúor.

Los productos en aerosol pueden fabricarse de una manera convencional, preparando primero una composición de base, cargando la composición en el recipiente del aerosol, introduciendo opcionalmente la fragancia en el recipiente después de la composición de base (última adición de llenado), colocando un conjunto de válvula en la boca del recipiente, sellando de esta manera a este último, y luego cargando el propulsor en el recipiente a una presión deseada, y finalmente colocando un actuador en, o sobre, el conjunto de válvula junto con una sobretapa, si el recipiente no utiliza el pulverizado a través de la tapa.

Dispensador del producto

Aunque la composición de barra podría conformarse como una barra extruida y envuelta y vendida en esa forma, generalmente es deseable alojar la composición en un dispensador de barra que comprende convencionalmente un recipiente en un extremo, y una plataforma ubicada debajo del extremo abierto, adaptada para propulsar la composición de barra fuera del recipiente a través del extremo abierto. El medio para la propulsión puede comprender una abertura en un segundo extremo del recipiente alejado del primer extremo a través del cual se podría insertar un dedo para entrar en contacto con la parte inferior de la plataforma, o más comúnmente hay una rueda de rotor en la base de un recipiente sobre la cual está montado un husillo roscado que se extiende a través de la abertura correspondientemente roscada en la plataforma. El recipiente engancha la plataforma para evitar la rotación de esta última, de modo que cuando se giran la rueda del rotor y el husillo, la plataforma avanza o se retrae a, o del, extremo abierto. Los ejemplos de dispensadores adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US 4232977, US4605330, WO09818695, WO09603899, WO09405180, WO09325113, WO09305678, EP1040445,

US5997202, US5897263, US5496122, US5275496, US 6598767, US 6299369, o WO2002/03830.

Los dispensadores para sólidos blandos son generalmente similares a aquellos para barras firmes, excepto que en su mayor parte, el extremo abierto del recipiente está equipado con una pared superior, frecuentemente con una tapa, en donde se define al menos una y típicamente una serie de aberturas estrechas a través de las cuales se puede extruir el sólido blando por presión suave. Se puede emplear el mismo tipo de mecanismo de avance que para las barras firmes. Los dispensadores adecuados para sólidos blandos o semisólidos se ejemplifican en los documentos US4865231, US5000356, US6116803, US5961007, WO9851185, EP0312165, WO0019860, EP0709041, EP858271, US5573341, US5725133, US5248213, US6398439 o US6450716. Comúnmente el dispensador para barras o sólidos blandos está moldeado a partir de un termoplástico tal como polipropileno o polietileno.

Un aplicador adecuado para dispensar una composición de bola comprende un frasco que tiene una boca en un extremo que define un alojamiento de retención para un elemento giratorio, comúnmente una bola esférica o menos comúnmente un cilindro que sobresale de la pared superior del frasco. Los aplicadores adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP1175165 o en el documento WO2006/007987. La boca del frasco está cubierta típicamente por una tapa, que tiene típicamente una rosca de tornillo que coopera con una rosca en el alojamiento o en un diseño innovador por una pluralidad de combinaciones de bayoneta/orejeta escalonadas. Aunque anteriormente el frasco se fabricaba de vidrio, con una carcasa termoplástica montada en la boca del frasco, la mayoría de los dispensadores a bolilla fabricados actualmente están hechos totalmente de polímeros termoplasticos.

Un dispensador adecuado para una composición de aerosol comprende un recipiente hecho comúnmente de acero o aluminio, que tiene frecuentemente un interior revestido para evitar el contacto entre el contenido del recipiente y la pared del recipiente, cuyo contenido puede ventearse al exterior a través de un tubo de inmersión que conduce, a través de una válvula que se puede abrir y cerrar por un actuador, a un canal de rociado que termina en una tobera de rociado. Los dispensadores adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EP1219547, EP1255682 o EP1749759.

Habiendo resumido las composiciones de acuerdo con la presente invención y descrito las formas de realización preferidas, se describirán ahora con mayor detalle las realizaciones específicas a modo de ejemplo solamente.

Comparación A y Ejemplos 1 a 3.

En esta comparación y estos Ejemplos se ilustra la difusión en diferentes aceites.

Las cápsulas E1 y E2 empleadas en el presente documento comprenden una envuelta hecha de un coacervado complejo de gelatina respectivamente con goma arábiga o carboximetilcelulosa reticulada con glutaraldehído que rodea a un núcleo líquido que comprende una mezcla compleja de componentes de perfume, de los cuales se realizaron análisis para los 6 siguientes materiales de perfume representativos: limoneno, linalol, α-metil ionona, lilial, salicilato de hexilo y brasilato de etileno. Pueden realizarse encapsulados similares a E1 de acuerdo con el procedimiento del documento WO 2006056096 y E2 en el documento US 6106875, respectivamente. Las características de las cápsulas E1 y E2 se resumen a continuación.

Tabla de información detallada del encapsulado.

| **Encapsulado** | **E1** | **E1** |
|---|---|---|
| % en peso del aceite del núcleo / fragancia | 85/40 | 80/80 |
| Tamaño de partícula D[4,3] | 48,4 µm | 50,7 µm |
| Espesor de envuelta medido | 48,4 µm | 48,4 µm |
| DR | 58:1 - 40:1 | 100:1 - 60:1 |
| Dureza Hysitron | 4,05 MPa | 4,88 MPa |
| Módulo de elasticidad reducido aparente | 24,1 MPa | 27,5 MPa |

El tamaño de partícula medio: D [4,3] de las cápsulas después de la dispersión en silicona volátil (ciclopentadimeticona) se obtuvo usando un Malvern Mastersizer 2000, con los siguientes parámetros.

- IR del dispersante = 1,397
- IR de la cápsula E1 = 1,430
- IR de la cápsula E2 = 1,530
- Velocidad del mezclador del módulo de dispersión = 2100 rpm.
- Modelo de cálculo de resultados - Propósito general
- Sensibilidad de cálculo = Normal
- Forma de las partículas = Esférica.

El espesor de la envuelta para E1 se midió para partículas de 19-38 µm de diámetro y para E2 de 25-35 µm de diámetro. DR es la relación entre el diámetro de partícula promedio: espesor de cápsula medido.

La dureza (dureza Hysitron) y el módulo de elasticidad reducido aparente son los medidos por el siguiente procedimiento:-

Una gota de una dispersión de las cápsulas en agua desmineralizada se coloca sobre un trozo de oblea de silicio y se dejó secar dejando microencapsulados discretos para el análisis mecánico.

La oblea seca se colocó en el Tribo-indenter Hysitron y se mapeó espacialmente usando el sistema óptico del instrumento para identificar un perímetro alrededor de la muestra.

El cabezal del Tribo-indenter se ajusta con una punta Berkovich, una pirámide de tres lados, que comprime las cápsulas individuales. Una sola cápsula se posiciona directamente bajo la punta del indentador. El instrumento está programado para realizar una indentación comprimiendo la muestra con una fuerza de contacto inicial de 75 µN, durante 10 segundos, seguido de una etapa de mantenimiento de la posición durante 1 segundo y una etapa de descompresión durante 10 segundos. El instrumento logra una carga muy pequeña (típicamente alrededor de 15-30 µN). La dureza Hysitron (H en MPa) y el Módulo de elasticidad (Er en MPa) se calculan a partir de la fase de relajación de los datos de deflexión de la fuerza usando las siguientes ecuaciones:

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

W = Fuerza de compresión
A = Área de contacto ($A \approx 24{,}56h_c^2$)

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

S = Rigidez de contacto ($dW/dh_t$)
$h_t$ = Profundidad de penetración total
γ = 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 %.

Las cápsulas (2,5 g para E1 y 1,25 g para E2) se suspendieron en el aceite o la mezcla de aceites respectivos (peso de suspensión total de 100 g) en un conjunto de frascos de vidrio sellados agitando suavemente hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Cada frasco sellado se almacenó en una cámara de temperatura controlada a 45 °C hasta que se midió la concentración de los materiales de fragancia representativos en los aceites en ese frasco. Se midió un frasco al comienzo del ensayo y un nuevo frasco del conjunto se abrió justo después del intervalo del período de almacenamiento indicado en las Tablas a continuación. Los encapsulados se separaron del aceite vehículo usando un filtro de jeringa equipado con una membrana de nylon de 2 µm. El aceite o los aceites libres de encapsulados, separados, se analizaron por espectrografía de masas de cromatografía gaseosa (EMCG) empleando una solución al 5% p/p de la muestra y estándares en etanol, usando el modo de exploración completa de EMCG. El gas vehículo era helio. La identificación de los componentes de fragancia representativos empleó 6 picos a través del espectro que identificó a aquellos componentes y que eran discernibles independientemente del aceite o aceites vehículo. La medida de la liberación se calculó por comparación de un modo convencional de los picos medidos y los patrones. Los resultados se presentan en tablas a continuación.

La Comparación A y los Ejemplos 1 a 3 emplearon el encapsulado E1. El aceite en la Comparación A era un aceite de silicona volátil, DC245™ que puede obtenerse de Dow Corning Inc.

| | Comp. A | Ej. 1 | Ej. 2* | Ej. 3 |
|---|---|---|---|---|
| Composición del aceite | Vol. sil. | éster | éter | mezcla |
| Material de fragancia | % de medida de difusión después de 12 semanas | | | |
| Limoneno | 19 | 1 | 1 | 3 |

(continuación)

| | Comp. A | Ej. 1 | Ej. 2* | Ej. 3 |
|---|---|---|---|---|
| Linalol | 71 | 0 | 3 | 2 |
| a-metil ionona | 8 | 2 | 1 | 5 |
| Lilial | 14 | 1 | 0 | 3 |
| Salicilato de hexilo | 15 | 3 | 1 | 4 |
| Brasilato de etileno | 9 | 2 | 3 | 3 |
| * No bajo el ámbito de las reivindicaciones. | | | | |

El aceite en la Comparación A era un aceite de silicona volátil, DC245™ que puede obtenerse de Dow Corning Inc.

El aceite en el Ejemplo 1 era benzoato de alquilo $C_{12-15}$, obtenible bajo el nombre comercial Finsolv TN de Finetex.

El aceite en el Ejemplo 2 era el material denominado por el INCI éter de PPG-14-butilo, que puede obtenerse de Amerchol bajo el nombre comercial Fluid AP.

En el Ejemplo 3, el aceite era una mezcla de aceites empleada que consistía en el aceite de silicona volátil, DC245, el benzoato de alquilo $C_{12-15}$, Finsolv TN y el material denominado por el INCI éter de PPG-14-butilo, Fluid AP en una relación en peso de 54,2 : 28,1 : 17,8.

De la Comparación A, resulta evidente que los materiales de fragancia padecieron difusión en el aceite vehículo, especialmente linalol y en una medida significativa, limoneno y lilial. Además la diferencia en la medida y la velocidad de difusión entre los componentes de la fragancia es tan grande como para alterar el equilibrio de la fragancia residual dentro de las 12 semanas. De cada uno de los Ejemplos 1 a 3, puede observarse que la medida promedio de la difusión de los materiales de fragancia era mucho menor que en la Comparación 1 y la amplia disparidad marcada entre linalol y las fragancias representativas restantes no existió en una medida sustancial.

Comparación B y Ejemplo 4

La Comparación B y el Ejemplo 4 repitieron la Comparación A y el Ejemplo 3, respectivamente, pero empleando el encapsulado E2.

| | Comp. B | Ej. 4 |
|---|---|---|
| Composición del aceite | Vol. sil. | mezcla |
| Material de fragancia | % de medida de difusión después de 12 semanas | |
| Limoneno | 14 | 11 |
| Linalol | 19 | 12 |
| α-metil ionona | 21 | 14 |
| Lilial | 26 | 10 |
| Salicilato de hexilo | 35 | 15 |
| Brasilato de etileno | 29 | 13 |

El Ejemplo 4 demuestra una reducción en la velocidad y la medida de la difusión de los componentes de perfume del encapsulado E2 comparado con la Comparación B.

En los siguientes Ejemplos los ingredientes empleados son como sigue:-

| Ingrediente[1] | Nombre o nombre comercial | Proveedor |
|---|---|---|
| Ciclometicona[1] | DC 245 | Dow Corning Inc. |
| Aceite de éster 1[2] | Benzoato de alquilo C12-15/ Finsolv TN | Finetex |
| Aceite de éster 2[3] | Miristato de isopropilo Estol 1512 | Uniqema |
| Aceite de éster 3 | Benzoato de 2-fenil etilo Finsoiv SUN | Finetex |
| Aceite de éter | INCI PPG-14-butil éter Fluid AP | Ucon Inc. |
| Dimeticona | Dow Corning Fluid 200 (350 cSt) | Dow Corning Inc. |
| Alcohol ramificado[4] | Alcohol isoestearílico Prisorlne 3515 | Unlqema |

(continuación)

| Ingrediente1 | Nombre o nombre comercial | Proveedor |
|---|---|---|
| Alcohol estearílico[5] | Lorol 18 | Cognis |
| Cera de éster 1[6] | Cera de ricino Castorwax MP80 | CasChem Inc. |
| Cera de éster 2[7] | Estearato behenato de alquilo Kester Wax 82N | Koster Keunen |
| Cera de éster 3 | Cera de triglicéridos Synchrowax HGL-C | Croda Ltd. |
| Cera de hidrocarburos 1 | Polletileno Performalene 400 | New Phase Technologies (Baker Petrolite) |
| Cera de hidrocarburos 2 | Cera de parafina SP173P | Strahl & Pitsch |
| Polímero de hidrocarburos | Copolímero en bloque estireno-etlleno/ butileno-estlreno Kraton G1650E | Kraton Polymers |
| SMGA 1 | Di-n-butilamida de ácido N-(2-etll hexanoil)-L-glutámico GA-01 | Ajinomoto |
| SMGA 2 | Di-n-butilamida de ácido N-lauroil-L-glutámico GP1 | Ajinomoto |
| SMGA 3 | Ácido 12-hidroxiesteárico | CasChem |
| Elastómero de silicona | 10 % p/p en ciclometicona DC9040 | Dow Corning Inc. |
| Sílice de humo | Sílice de humo Cab-o-sil | Cabot |
| Arcilla en capas | Hectorita tratada Bentone 38 | Rheox inc. |
| Auxiliar de expansión | Carbonato de propileno | |
| ACH | Clorhidrato de aluminio Micro Dry | Reheis Inc. |
| AACH | Clorhidrato de aluminio activado A296 | B K Giulint GmbH |
| AZAG | Tetraclorohidróxido-Gly de aluminio y zirconio Reach 908 | Reheis Inc |
| E1 | Como se describe anteriormente | |
| E2 | Como se describe anteriormente | |
| ES3 | Encapsulado de almidón | Givaudan |
| Fragancia libre | Ex Fragance House | |
| Propulsor | Propano, butano e isobutano CAP40 | Calor Gas Ltd. |

Notas de pie:
[1] DC245 puede reemplazarse total o parcialmente por DC246 O DC345™
[2] Finsolv TN puede reemplazarse total o parcialmente por Finsolv TPP™
[3] Estol 1512 puede reemplazarse total o parcialmente por Estol 1517™
[4] Prisorine 3515 puede reemplazarse total o parcialmente por Eutanol Gl6™ (Cognis)
[5] Lorol 18 puede reemplazarse parcialmente (hasta el 50 %) por Lanette 16™ y/o Lanette 22™
[6] Castorwax MP80 puede reemplazarse total o parcialmente por Castorwax MP90™
[7] Kester Wax 62 puede reemplazarse total o parcialmente por Kester Wax 69H.

**Ejemplos 5 a 10**

En estos Ejemplos, los productos en barra se preparan llenando un dispensador que comprende un recipiente de sección transversal ovalada que tiene una base y una parte superior abierta cubierta por una tapa, una plataforma que se adapta perfectamente dentro del recipiente en una posición intermedia entre la base y la parte superior y un medio de avance para la plataforma montada bajo la base, comprendiendo dicho medio una rueda de rotor y un husillo roscado unido que engancha una rosca que coopera en la plataforma con una composición resumida en la Tabla más abajo. Las composiciones de barras resumidas se prepararon por el siguiente método general.

El aceite o los aceites seleccionados se cargan en la proporción de pesos deseada en un recipiente, se introducen el gelificante o la mezcla de gelificantes deseados en la proporción de pesos deseada y la mezcla resultante se agita con un agitador de potencia adecuada o para circulación a través de un circuito de recirculación y se calienta hasta que se alcanza una temperatura a la cual el gelificante o todos los gelificantes se han disuelto en los aceites. Para las ceras esa temperatura se encuentra comúnmente en el intervalo de 75 a 90 °C. Para los SMGA, dependiendo del SMGA particular, esa temperatura es frecuentemente de 90 a 120 °C. Luego se deja enfriar la mezcla de 5 a 15 °C y se introduce la proporción de pesos de partículas deseada distinta de la fragancia encapsulada (incluyendo particularmente el agente activo antitranspirante) con agitación continuada. La mezcla se enfría o se deja enfriar a una temperatura de aproximadamente 5 a 10 °C por encima de la temperatura de solidificación normal de la composición (que se ha determinado en una prueba previa). Finalmente, se introduce, con suave agitación, la

fragancia encapsulada y cualquier fragancia no encapsulada (libre) y la composición todavía móvil se carga en el dispensador.

Formulaciones de barras

| n.º de Ejemplo | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ingrediente | Partes en peso | | | | | |
| Ciclometicona | 34,0 | 26,0 | 47,5 | 25,0 | | 37,5 |
| Aceite de éster 1 | 6,0 | 15,0 | | 17,5 | | 10,0 |
| Aceite de éster 2 | 6,0 | | | | | |
| Aceite de éster 3 | | | | | 53,15 | |
| Aceite de éter | 10,0 | 9,5 | 15,0 | 15,5 | | 5,0 |
| Dimeticona | | | 5,0 | 1,0 | | |
| Alcohol ramificado | | | | | 11,45 | 14,0 |
| Alcohol estearílico | 15,5 | 18,0 | | | | |
| Cera de éster 1 | 4,0 | 3,5 | | | | |
| Cera de éster 2 | | | 10,0 | | | |
| Cera de hidrocarburos 1 | | 1,0 | | 8,0 | | |
| Cera de hidrocarburos 2 | | | | 6,0 | | |
| Polímero de hidrocarburos | | | | | 5,9 | |
| SMGA 1 | | | | | 2,5 | |
| SMGA 2 | | | | | 2,5 | 2,5 |
| SMGA 3 | | | | | | 7,0 |
| SMGA 4 | | | | | | |
| ACH | 24,0 | | | | | |
| AACH | | | 20,0 | | | 22,0 |
| AZAG | | 24,0 | | 24,5 | 22,5 | |
| E1 | | 1,5 | 1,5 | | | 2,0 |
| E2 | 0,5 | | | 2,0 | 1,0 | |
| ES3 | | | | 0,5 | | |
| Fragancia libre | | 1,5 | 1,0 | | 1,5 | |

**Ejemplos 11 a 13 y 15 a 17**

En los Ejemplos 11 y 12, se preparan formulaciones sólidas blandas o de bola. Las formulaciones de sólidos blandos se cargan en un dispensador que tenía su parte superior cubierta por una tapa con aberturas estrechas. La preparada con un gelificante de cera fue preparada por un procedimiento similar al de las formulaciones de barras, siendo la cantidad insuficiente para producir una barra dura. La preparada usando un agente espesante de sílice comprende agitar una suspensión de todos los ingredientes en un recipiente a una temperatura en el intervalo de 25 a 50 °C hasta que se obtiene una suspensión homogénea, y después se llena por la parte superior en un dispensador y se coloca la tapa sobre la boca.

En el Ejemplo 13, se prepara una formulación de bola por un procedimiento similar al Ejemplo 12, empleando menos espesante. En el Ejemplo 14, la formulación de bola se absorbe en un paño aplicador no tejido.

En los Ejemplos 15 a 17, se preparó un producto en aerosol por el siguiente procedimiento general. Todos los ingredientes de la composición de base (es decir, todos excepto el propulsor) se mezclan en un recipiente a temperatura ambiente hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Después se carga la composición de base en un recipiente de aluminio preformado, se dobla en el sitio una copa de válvula que soporta una válvula de la que depende un tubo de inmersión, y se carga el propulsor en el recipiente a través de la válvula. Después se coloca un actuador encima del vástago de la válvula que se extiende hacia arriba de la válvula.

| Ejemplo No. | 11 | 12 | 13 | 15 | 16 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ingrediente | Partes en peso | | | | | |
| Ciclometicona | 32,5 | 32,0 | 54,5 | 7,0 | 2,79 | 5,6 |
| Aceite de éster 1 | 14,0 | 10,0 | 15,0 | 5,0 | | 1.0 |
| Aceite de éster 2 | 7,5 | | | 2,3 | | |
| Aceite de éter | | 5,0 | 10,0 | | 3,0 | |
| Dimeticona | 8,0 | 7,0 | 2,0 | 3,0 | | |
| Cera de éster 3 | 3,25 | | | | | |
| Cera de hidrocarburos 2 | 3,25 | | | | | |
| Elastómero de silicona | 4,0 | | | | | |
| Sílice de humo | | 5,0 | 1,5 | 0,4 | | |
| Arcilla en capas | | | | 1,25 | 0,5 | 0,5 |
| Auxiliar de expansión | | | | 0,05 | 0,01 | |
| ACH | | | 15,0 | 10,0 | | |
| AACH | | 12,0 | | | 5,0 | 5,0 |
| AZAG | 25,0 | 12,0 | | | | |
| Propulsor | | | | 70,0 | 87,0 | 87,0 |
| E1 | 1,5 | | 1,0 | 0,5 | 0,6 | |
| E2 | | 1,5 | | | | 0,3 |
| ES3 | 0,5 | 0,5 | | | 0,1 | |
| Fragancia libre | 0,5 | | 1,0 | 0,5 | 1,0 | 0,6 |

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición antitranspirante anhidra que comprende un principio activo antitranspirante particulado, cápsulas de perfume sensibles a la fricción particuladas secas que comprenden una envuelta de gelatina reticulada, un vehículo líquido para el principio activo antitranspirante particulado y cápsulas de perfume que comprenden al menos un aceite inmiscible en agua, y
opcionalmente un espesante o gelificante para el aceite o un propulsor
en el que el aceite inmiscible en agua comprende un aceite de éter inmiscible en agua y/o un aceite de éster inmiscible en agua o una mezcla que comprende además opcionalmente un aceite de silicona volátil inmiscible en agua que comprende al menos un 20 % en peso de un éster aromático.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el éster aromático comprende un benzoato de alquilo.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el aceite inmiscible en agua comprende al menos un 20 % en peso de un derivado de éter de alquilo C3 a C6 de óxido de polipropileno.

4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que los aceites inmiscibles en agua comprenden del 1 al 80 % en peso de aceite de silicona volátil.

5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4 en la que la proporción del aceite de silicona volátil es del 30 al 70 % en peso de la mezcla.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4 o 4 en la que la mezcla de aceites comprende hasta un 5 % en peso de un aceite de triglicéridos.

7. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que la mezcla de aceites comprende hasta un 5 % en peso de un aceite de fragancia no encapsulado o una mezcla de aceites de fragancia.

8. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que el aceite inmiscible en agua o la mezcla de aceites está solidificada.

9. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende del 10 al 26 % en peso del antitranspirante, del 0,1 al 5 % en peso de la fragancia encapsulada sensible a la fricción, del 30 al 60% en peso de los aceites inmiscibles en agua y del 4 al 25 % en peso de un agente solidificante.

10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende además un propulsor.

11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10 que comprende una composición de base que contiene el antitranspirante, la fragancia encapsulada y el aceite inmiscible en agua o la mezcla de aceites y el propulsor en una relación en peso de 1:1 a 1:15.

12. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que el material de fragancia dentro de las cápsulas de fragancia comprende linalol y/o limoneno.

13. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que está libre de etanol.