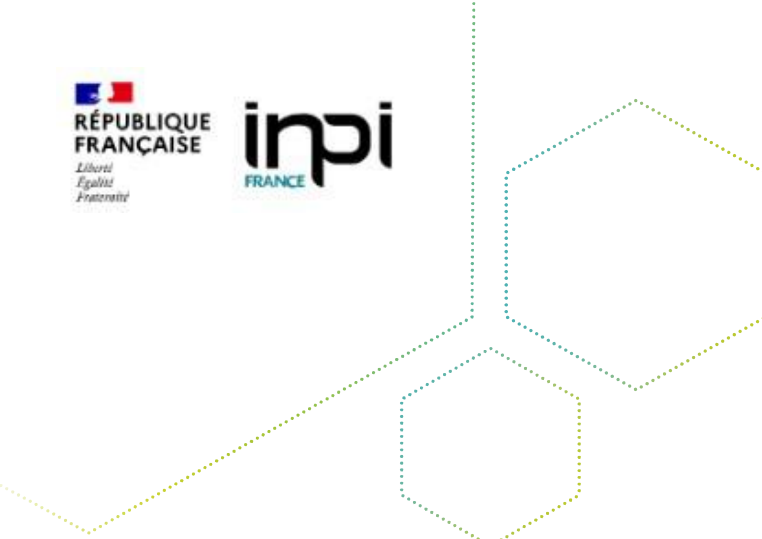




SOMMAIRE

EXAMEN DE QUALIFICATION EN VUE DE L'INSCRIPTION SUR LA LISTE DES PERSONNES QUALIFIÉES EN PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

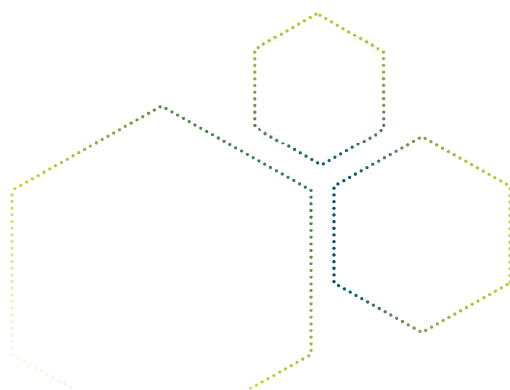
MENTION BREVETS D'INVENTION

SESSION 2025

14.01.2026

Secteur chimie/pharmacie

- ▶ **AVERTISSEMENT**
- ▶ **INSTRUCTIONS EPREUVE 1**



- ▶ **SUJET ÉPREUVE 1**
- ▶ **INSTRUCTIONS EPREUVE 2**
- ▶ **SUJET ÉPREUVE 2**

AVERTISSEMENT

L'Institut national de la propriété industrielle publie pour chaque session d'examen des annales destinées à donner aux candidats une base pour leur préparation à cet examen.

Ces annales regroupent les textes des épreuves écrites de l'examen.

Ces annales sont publiées par secteur technique.

Cet examen est mis en place conformément à l'arrêté du 23 septembre 2004 modifié portant application des dispositions des articles R. 421-1, R. 421-2 et R. 421-5 à R. 421-8 du code de la propriété intellectuelle.

Instructions aux candidats

PREMIÈRE ÉPREUVE ÉCRITE

Dans cette épreuve, le candidat doit supposer qu'il a reçu de son client le courrier annexé au sujet, qui comporte la description d'une invention pour laquelle son client souhaite obtenir un brevet français, ainsi que des renseignements et/ou documents relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont son client a connaissance.

Le candidat doit accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder ses réponses sur ces faits. Il décide sous sa propre responsabilité s'il fait usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Le candidat doit admettre que l'état de la technique, dans le domaine spécifique de l'invention que lui soumet son client, est effectivement celui qui est indiqué dans l'épreuve et/ou ses documents annexes, et que cet état de la technique, le cas échéant complété des connaissances générales nécessaires sur lesquelles il pourrait s'appuyer de façon implicite, est exhaustif.

Il est demandé au candidat de rédiger sauf instruction contraire, en les présentant dans cet ordre : (1) la partie introductive de la description de la demande de brevet souhaitée par le client, et (2) un jeu de revendications comprenant au moins une revendication indépendante et quelques revendications dépendantes.

Il est entendu par partie introductive :

- l'indication du domaine technique auquel se rapporte l'invention ;
- l'indication de l'état de la technique antérieure, connu du demandeur, pouvant être considérée comme utile pour l'intelligence de l'invention et pour l'établissement du rapport de recherche ; les documents servant à refléter l'état de la technique antérieure sont, autant que possible, cités ;
- un exposé de l'invention, telle que caractérisée dans les revendications, permettant la compréhension du problème technique ainsi que la solution qui lui est apportée ; sont indiqués, le cas échéant, les avantages de l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure.

La ou les revendication(s) indépendante(s) sera(ont) rédigée(s) de façon à donner au client la protection la plus étendue possible, tout en respectant les critères de brevetabilité et les exigences formelles applicables.

Les revendications dépendantes, seront rédigées de façon à définir une position de repli utile pour le cas où un art antérieur affectant la généralité de chaque revendication indépendante serait découvert après le dépôt de la demande brevet.

L'exercice de rédaction demandé se limite à une seule demande de brevet français, qui devra satisfaire aux exigences d'unité d'invention. Au cas où, dans la pratique, il demanderait la protection d'autres inventions en déposant une ou plusieurs autres demandes distinctes, le candidat devra indiquer succinctement, dans une troisième partie, l'objet de la principale revendication indépendante de chaque autre demande distincte, la rédaction détaillée de telles revendications indépendantes n'étant cependant pas requise.

Enfin le candidat peut, sauf instruction contraire du sujet, indiquer dans une note séparée les raisons du choix de sa solution, et par exemple expliquer pourquoi il a choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément particulier de l'état de la technique comme point de départ, toute note de ce genre devant cependant rester brève.

SUJET DE LA PREMIERE EPREUVE ECRITE
Chimie/Pharmacie

SUJET DE LA PREMIERE EPREUVE ECRITE

Chimie/Pharmacie

Vous trouverez, ci-joint, une note technique transmise par votre client, la société Cétoucline.

2 documents de l'art antérieur que votre client a préalablement identifiés sont également joints.

Après avoir pris connaissance de l'ensemble des documents, vous rédigez le jeu de revendications d'une demande de brevet français ainsi que la partie introductive de sa description, en veillant à protéger au mieux les intérêts de votre client tout en respectant les critères de brevetabilité, de clarté et d'unité d'invention.

Dans la lettre à votre client, accompagnant votre projet, vous lui indiquerez les raisons du choix de la solution retenue, lui ferez part de toutes vos suggestions et répondrez succinctement aux questions posées par la note technique.

Si vous estimez que plus d'une demande de brevet est nécessaire pour protéger au mieux les intérêts de votre client, vous indiquerez brièvement, dans la lettre au client, l'objet de la principale revendication indépendante de chaque autre demande distincte, une rédaction détaillée de telles revendications indépendantes n'étant cependant pas requise.

La rédaction des revendications représente environ deux tiers de la note finale, tandis que la lettre au client et la partie introductive de la description représentent environ un tiers de la note. Ce barème est donné à titre indicatif.

Annexes:

Lettre du client - 6 pages

Document HERA - 5 pages

Brevet 560000 - 8 pages

Le 23 juin 2025 – 8h55

DE : housekeep@cetouline.co.uk

CC : Genétoitout@cetouline.co.uk

5 A : candidat@eqf2025.fr

Objet : CONFIDENTIEL – nouveau projet

Bonjour,

10 Nous avons obtenu vos coordonnées sur le site de la Compagnie Nationale des Conseils en Propriété Industrielle, et nous vous contactons par courriel ce jour dans le cadre d'un projet qui nous tient à cœur.

Notre société, **Cétouline**, est spécialisée dans le développement de solutions détergentes pour diverses applications, notamment dans le domaine de l'agriculture. Depuis quelques temps, nos travaux se sont particulièrement tournés vers la production
15 de compositions désinfectantes pour la désinfection des bâtiments d'élevage.

Pour information, **Cétouline** est une société de droit britannique dont le siège social est situé à Londres. Tous les inventeurs qui ont mis au point l'invention décrite ci-après sont cependant français, sous contrat de travail français et ont conçu l'invention dans notre laboratoire localisé à Béthune.

20 Nous nous tournons vers vous aujourd'hui car ces travaux nous ont permis de développer une nouvelle composition désinfectante que nous souhaiterions protéger.

Le nettoyage et la désinfection des surfaces qui ont été en contact avec des animaux ou des matières organiques constituent un volet essentiel de la lutte contre les maladies microbiennes permettant d'assurer la salubrité des bâtiments et l'innocuité des
25 aliments.

En santé animale, les désinfectants comprennent généralement des substances actives biocides, des tensioactifs, des solvants et autres adjuvants destinés à favoriser l'action des ingrédients actifs.

Ces désinfectants sont des produits chimiques biocides, assez puissants, que l'on applique dilués sur les surfaces contaminées ou purs dans le cas des traitements par
30 voie aérienne.

Différents critères doivent être considérés dans le développement de désinfectants : leur spectre d'activité (notamment les microorganismes ciblés), leur efficacité, et la sécurité d'utilisation pour le personnel, les animaux et l'environnement.

Pour assurer une efficacité microbiologique optimale, le désinfectant doit rester suffisamment longtemps en contact de la surface à traiter pour pénétrer en concentrations suffisantes les salissures et les microorganismes présents.

5 Malheureusement, la grande majorité des produits actuellement disponibles n'ont pas des capacités d'adhésion suffisantes pour permettre l'élimination complète des microorganismes pathogènes présents sur les surfaces verticales. Leur application dans des environnements en 3 dimensions, comme des bâtiments d'élevage, fournit donc une efficacité limitée.

10 C'est notamment le cas du produit commercialisé sous la référence « **Zeromicrobio®** » qui est pourtant considéré comme une référence dans le domaine.

Le Zeromicrobio® est constitué d'un mélange d'acide formique et d'un agent moussant (ou tensioactif ou agent de surface) qui est un mélange d'alcane sulfonates en C14-C17 (c'est-à-dire d'alcane sulfonates ayant de 14 et 17 atomes de carbone).

15 Ce produit étant largement accepté par les agriculteurs, et étant considéré comme l'un des plus sûrs du marché pour la santé humaine et animale, il nous a semblé qu'il représentait un bon point de départ pour développer une formule « améliorée », présentant de meilleures capacités d'adhésion aux surfaces.

20 Dans le cadre de nos recherches, et afin d'éviter d'avoir à nous procurer de grandes quantités de Zeromicrobio® dont le prix est déraisonnable pour notre activité, nous avons reproduit sa composition commerciale en interne en nous appuyant sur la fiche de sécurité disponible. Zeromicrobio® comprend un mélange de 70% en masse par rapport à la masse totale de la composition d'acide formique et 20% en masse par rapport à la masse totale de la composition d'alcane sulfonates en C14-C17. Les alcane sulfonates utilisés ont une formule $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, dans lequel $m+n$ varie entre 25 11 et 14 (ayant donc bien un nombre total d'atomes de carbone entre 14 et 17).

Nous avons donc acheté les différents composés et reproduit la formulation.

30 Lors des tests préliminaires d'adhérence que nous avons réalisés avec cette composition, nous avons été très surpris de constater que notre formule présente en fait une bonne tenue (adhérence) qui ne correspondait pas du tout aux capacités que nous avions notées pour la formulation du Zeromicrobio® tel que commercialisé qui présente une tenue 3 à 4 fois plus faible que celle de notre formule « maison ».

Pour mesurer la tenue de la mousse, le protocole utilisé est le suivant :

35 1 - On applique par pulvérisation, autant que possible de manière comparable, les produits dilués sur des surfaces similaires (briques ou béton). Un simple pulvérisateur, disponible dans le commerce, notamment en jardinerie, peut être utilisé.

2 - On compare visuellement l'aspect de la mousse pendant l'application : certains produits ont une mousse très dense, qui adhère bien et qui couvre bien la surface, d'autres ont plutôt une mousse liquide qui coule rapidement.

5 3 - On compare ensuite, toujours visuellement, la tenue dans le temps en prenant des photos à intervalles réguliers. Il est très facile de distinguer les mousses qui adhèrent bien de celles qui ne tiennent pas longtemps sur les surfaces.

10 C'était à n'y rien comprendre : bien que notre formule soit censée correspondre à celle du Zeromicrobio®, elle présente des capacités d'adhésion bien plus élevées que ce dernier. En effet, les tests sur briques montrent que notre formule tient entre 18 et 24 minutes en moyenne, là où le Zeromicrobio® ne tient qu'entre 6 à 8 minutes. Les tests sur béton montrent, eux, que notre formule tient entre 15 et 20 minutes en moyenne, là où le Zeromicrobio® ne tient qu'entre 4 à 7 minutes.

15 Après investigation, la seule différence entre la formule du Zeromicrobio® et la nôtre est l'origine de l'agent moussant : la société qui produit le Zeromicrobio® achète les alcanes sulfonates en C14-C17 présents dans ses produits sous la référence « **Moussetout®** » tandis que ceux que nous avons utilisés dans notre formule sont commercialisés sous la référence « **Magicmousse®** ».

Ce qui est surprenant c'est que ces deux produits présentent le même numéro CAS (CAS 97489-15-1).

20 Nous avons testé plusieurs formulations de notre composition comprenant le produit de chez **Magicmousse®** en faisant varier les proportions des différents ingrédients. Nos données montrent que pour garder une bonne tenue, la composition doit comprendre 30 à 85% en masse par rapport à la masse totale de la composition d'acide formique, et 9 à 25% en masse par rapport à la masse totale de la composition d'alcane sulfonates en C14-C17, ces alcane sulfonates présentant un nombre total d'atomes de carbone moyen (à plus ou moins 0,5) similaire à celui retrouvé dans le Magicmousse®.

Le reste de la composition est constitué d'eau et/ou de solvant, mais peut contenir d'autres agents.

30 La composition peut en outre comprendre de 5 à 30 % en masse, par rapport à la masse totale de la composition, d'un second acide, notamment de l'acide glyoxylique, de l'acide acétique, de l'acide propionique, de l'acide citrique, de l'acide lactique, de l'acide chloroéthanique, de l'acide malonique, et de l'acide malique. Ce second acide sert d'agent acidificateur. Cela a pour avantage de permettre de maintenir l'acide formique dans un milieu acide où il aura son efficacité optimale.

35 La composition peut également comprendre, outre les alcane sulfonates susdécrits, un ou plusieurs tensioactifs couramment utilisé(s) dans les compositions désinfectantes comme, par exemple, des acides en C10-C14 alkylbenzène sulfoniques ou leurs sels,

tels que l'acide dodécylbenzène sulfonique, ou ses sels de sodium. Des tensioactifs anioniques pouvant être utilisés sont par exemple les sulfates, sulfonates, phosphates ou phosphonates d'alcool, sulfates ou sulfonates d'alkyles, les sulfates ou sulfonates d'akylaryles, les sels métalliques alcalins d'acides gras, les sels d'ammonium d'acides gras, les amines sulfonatéés, les sarcosinates gras, les sulfinates d'alkyles linéaires, les éthers sulfates d'alcool, les sulfonates d'alcanes secondaires ou l'un quelconque des mélanges de ceux-ci.

Notre composition présentant les effets d'adhésion et de désinfection les plus avantageux comprend :

- 10 a. plus de 48 % en masse d'acide formique,
b. de 9 à 12 % d'alcane sulfonates tels que décrits ci-dessus,
c. de 10 à 15 % en masse d'acide dodécylbenzènesulfonique, et
d. de 5 à 15% en masse d'acide glyoxylique,
les pourcentages étant exprimés par rapport à la masse totale de la composition.
- 15 Les pourcentages sont ramenés à 100% à l'aide d'un liquide aqueux.
Cette composition est obtenue au moyen du procédé de préparation suivant ;
- 1 - On introduit le liquide aqueux, notamment de l'eau dans un réacteur
- 2 - Ensuite, on ajoute l'acide formique. Pour le manipulateur, il est important de prendre des précautions particulières à cause des vapeurs d'acide formique.
- 20 3 - Puis on ajoute au mélange précédent de l'acide glyoxylique. Le mélange de l'acide formique et de l'acide glyoxylique se réalise très bien. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer une forte agitation.
- 4 - On ajoute de l'acide dodécylbenzènesulfonique. Ce tensioactif est visqueux. Grâce à la forte acidité du mélange, il se solubilise correctement. En laboratoire, sur une fabrication de 100mL (agitation 400 rpm), il faut 5 à 10 minutes pour solubiliser ce
- 25 tensioactif dans le mélange acide formique, acide glyoxylique.
- 5 - On ajoute le mélange d'alcane sulfonates tels que décrits ci-dessus sous forme poudre (donc il faut prévoir un temps d'agitation suffisant pour le solubiliser).
- La composition est alors prête.
- 30 Il peut être préférable d'utiliser la composition diluée jusqu'à 10 fois afin qu'elle soit moins nocive pour l'utilisateur, lors d'une pulvérisation sur des murs. Les effets sont très bons avec une telle dilution.

Notre marché actuel est la France, nous souhaiterions donc déposer une demande de brevet français. Néanmoins, au vu du marché potentiel que représente les Etats-Unis et les immenses élevages bovins qui y sont présents, nous souhaiterions également prendre date dans ce pays en déposant, parallèlement à la demande de brevet français, une demande US provisoire. Ceci vous semble-t-il possible au vu des dispositions du droit français ?

Après avoir jeté un rapide coup d'œil aux demandes de brevet US, nous avons noté qu'elles étaient souvent déposées aux noms des inventeurs. Dans le cas présent, étant donné que ce sont les inventeurs qui sont français, nous nous sommes demandé s'il pouvait être pertinent de déposer la demande de brevet français aux noms des inventeurs. Qu'en pensez-vous ?

Par ailleurs, un de nos clients historiques possède un élevage à Papeete. Nous avons mené notre petite enquête, et avons noté qu'il y avait plusieurs élevages indépendants qui pourraient être intéressés par nos produits là-bas, principalement sur l'île de Tahiti mais aussi à Moorea. Pouvons-nous essayer de protéger nos produits dans ce territoire, et par quel moyen ?

Enfin, je ne sais pas s'il peut être fait quelque chose de cette information, mais notre technicienne de laboratoire, qui a des cheveux très longs, a fait tomber le bout de sa queue de cheval (le port d'une charlotte est pourtant obligatoire dans notre laboratoire !), dans la composition qui venait d'être préparée. Chose tout à fait surprenante : ses cheveux sont ressortis immédiatement décolorés. Les compositions décolorantes pour les cheveux et plus largement les phanères, ont un gros intérêt dans l'industrie cosmétique, par exemple pour préparer les cheveux avant leur coloration. Pensez-vous qu'il y a quelque chose à faire de ce côté ?

Je vous remercie par avance pour les conseils que vous voudrez bien m'apporter et reste à votre disposition si besoin.

J'oubliais, la norme NO0007-1 précise que pour avoir la certification « nettoyant à plus de 99% des bactéries », il faut que le produit reste appliqué sur la surface au moins 7 min. il est essentiel que nous obtenions une telle certification, pour que notre entreprise soit labélisée et obtienne un financement complémentaire.

Notez que nous sommes au stand B12 du pavillon anglais de l'exposition Universelle qui se tient actuellement à Osaka « Designing Future Society for Our Lives », exposition universelle reconnue au sens de la convention révisée concernant les expositions internationales signée à Paris le 22 novembre 1928.

Nous avons eu de très nombreux échanges avec des potentiels clients la semaine dernière sur le stand, et ils sont tous intéressés par la composition suivante :

- a. 67 % en masse d'acide formique,
 - b. 10% en masse d'alcanes sulfonate de type « Magicmousse® »,
 - c. 12% en masse d'acide dodecylbenzenesulfonique,
 - d. 7% en masse of d'acide glyoxylique, et
- 5 e. 4% en masse d'eau.

Notre carnet de commande est déjà plein, c'est un énorme succès commercial pour nous.

J'attends votre projet de demande de brevet, pour demain, car je serai en congés de maternité pour six mois à compter de mercredi 24 juin (j'attends des jumelles). Dites-

10 nous quand il faut déposer.

Notre documentaliste a identifié deux documents qui pourraient vous être utiles :

- Un document de l'HERA
- Le brevet US 5600000, qu'elle a traduit en français.

Bien cordialement,

15 Madame Genétoitout,

CEO de Cétoucline

20 *Ce message est confidentiel et couvert par le secret professionnel. Il ne doit être ni lu, ni copié, ni communiqué, ni utilisé par une personne autre que le destinataire désigné ci-dessus. Tout usage, communication ou reproduction non autorisé est strictement interdit et pourrait être illégal. Si vous avez reçu ce message électronique par erreur, nous vous remercions par avance de nous en avertir et de le détruire.*



Évaluation des risques pour l'homme et l'environnement aux ingrédients des produits d'entretien ménager

- Version 1 –

Avril 2005

Sulfonate d'alcane secondaire (SAS)

(CAS 68037-49-0)

Tous droits réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être utilisée, reproduite, copiée, stockée ou transmise sous quelque forme ou par quelque moyen que ce soit, électronique, mécanique, photocopie, enregistrement ou autre, sans l'autorisation écrite préalable de l'équipe HERA Substance ou de l'entreprise concernée.

Le contenu de ce document a été préparé et revu par des experts au nom de HERA avec tout le soin possible et sur la base des informations scientifiques disponibles. Il est fourni à titre d'information uniquement. La plupart des données originales qui ont permis de développer l'évaluation des risques sont la propriété d'entreprises individuelles.

HERA n'assume aucune responsabilité et ne donne aucune garantie quant à l'utilisation ou à l'interprétation du matériel contenu dans cette publication.

1. Cadre Résumé

Général

Le Secondary Alkane Sulfonate (Sulfonate d'Alcane Secondaire [SAS], appartenant aux Sulfonates d'Alkyle) est un agent de surface anionique, également appelé sulfonate de paraffine. Il a été synthétisé pour la première fois en 1940 et est utilisé comme surfactant depuis les années 1960. Le SAS est l'un des principaux agents tensioactifs anioniques utilisés sur le marché des produits de lavage de la vaisselle, de la lessive et du nettoyage.

La consommation européenne de SAS dans les applications de détergents couvertes par HERA était d'environ 66 000 tonnes/an en 2001.

Environnement

Cette évaluation des risques environnementaux du SAS est basée sur la méthodologie du document d'orientation technique de l'UE pour l'évaluation des risques des produits chimiques (scénario d'exposition TGD) et sur le scénario d'exposition HERA.

Le SAS est facilement éliminé dans les stations d'épuration (STEP), principalement par biodégradation (environ 83 %) et par sorption sur les boues d'épuration (environ 16 %). Seul environ 1 % de la charge de masse des eaux usées est déversé dans les eaux de surface et est facilement biodégradé dans les rivières.

Les concentrations environnementales prévues (PEC) pour les STEP, l'eau, les sédiments et le sol ont été estimées pour les deux scénarios (HERA et TGD). En raison de la faible volatilité du SAS, les concentrations dans l'air sont très faibles et ne sont donc pas prises en compte dans cette évaluation.

Pour le compartiment aquatique, des données aiguës et chroniques sont disponibles pour les trois niveaux trophiques et la PNEC_{aquatique} (PNEC pour « Predicted No Effect Concentration », c'est-à-dire la plus forte concentration sans risque dans l'environnement étudié) a été calculée à partir de la NOEC_{reproduction} (NOEC pour « NO Effect Concentration ») basée sur une étude de 21 jours sur la daphnie. En l'absence de données sur l'écotoxicité des sédiments et du milieu terrestre, la méthode du partage à l'équilibre a été utilisée pour calculer la PNEC_{sédiment} et la PNEC_{sol}. La PNEC_{STEP} a été calculée à partir d'une étude chronique sur la croissance des cellules bactériennes.

La caractérisation du risque environnemental pour tous les compartiments (STEP, eau, sédiments et sol) et les deux scénarios (HERA et TGD) a donné des quotients PEC/PNEC inférieurs à 1. La comparaison des concentrations environnementales prévues avec les données mesurées montre clairement que le scénario HERA est plus réaliste que le scénario TGD.

L'exposition indirecte de l'homme via l'environnement a également été prise en compte. Sur la base des doses locales et régionales calculées dans l'eau potable et les aliments, l'exposition indirecte de l'homme peut être négligée.

Santé humaine

La présence de SAS dans de nombreux détergents ménagers d'usage courant donne lieu à toute une série de scénarios de contact possibles avec le consommateur, y compris le contact direct et indirect avec la peau, l'inhalation et l'ingestion orale provenant soit de résidus déposés sur la vaisselle, soit de l'ingestion accidentelle de produits, soit indirectement de l'eau de boisson.

L'exposition globale du consommateur par contact direct et indirect avec la peau ainsi que par inhalation et par voie orale dans l'eau de boisson et la vaisselle se traduit par charge corporelle totale estimée à 3,87 pg/kg pc/jour.

Les données toxicologiques montrent que le SAS n'est pas génotoxique *in vitro* ou *in vivo*, qu'il n'induit pas de tumeurs chez les rongeurs après deux ans d'exposition quotidienne par voie orale et cutanée, et qu'il n'induit pas de toxicité pour la reproduction ni d'effets sur le développement ou de tératogénicité. Les effets indésirables critiques identifiés sont

de nature locale et sont principalement dus aux propriétés irritantes des SAS fortement concentrés.

La comparaison de l'exposition globale des consommateurs au SAS avec une DSENO (Dose Sans Effet Nocif Observable) systémique de 180 mg/kg de poids corporel par jour (en supposant une absorption de 90 % ; adapté de Michael, 1968), qui est basée sur une étude d'alimentation chronique, aboutit à une marge d'exposition (ME) estimée à 46 500. Il s'agit d'une marge d'exposition très importante, suffisamment grande pour tenir compte de l'incertitude et de la variabilité inhérentes à la base de données sur les dangers et aux extrapolations inter-espèces et intra-espèces (qui sont généralement estimées de manière conventionnelle à un facteur de 100).

Le SAS est un irritant pour la peau et les yeux chez le lapin. Le potentiel d'irritation des solutions aqueuses de SAS dépend de la concentration. Toutefois, des études bien documentées menées sur des volontaires humains indiquent que le SAS, jusqu'à des concentrations de 60 % de matière active, n'est pas un irritant cutané significatif pour l'homme. Les effets locaux des solutions de lavage des mains contenant du SAS ne sont pas préoccupants, étant donné que le SAS n'est pas un sensibilisant de contact et que les concentrations de SAS dans ces solutions sont bien inférieures à 1 % et ne devraient donc pas être irritantes pour les yeux ou la peau. Les tâches de prétraitement du linge, qui peuvent se traduire par un bref contact des mains avec des concentrations plus élevées de SAS, peuvent occasionnellement entraîner une légère irritation facilement neutralisée par un rinçage rapide des mains à l'eau. L'irritation potentielle des voies respiratoires n'est pas préoccupante étant donné les très faibles niveaux de SAS en suspension dans l'air générés par les aérosols de nettoyage ou les poussières de détergents en poudre.

Compte tenu de la vaste base de données sur les effets toxiques, des faibles valeurs d'exposition calculées et de l'importante marge d'exposition décrite ci-dessus qui en résulte, on peut conclure que l'utilisation de la SAS dans les produits de lavage et de nettoyage ménagers ne pose aucun problème de sécurité pour les consommateurs.

Le sulfonate d'alcane secondaire (SAS) est un agent tensioactif anionique fabriqué par sulfoxydation de n-paraffines dès 1940 (Platz et Schimmelschmidt, 1940). Il a été introduit comme agent tensioactif dans les années 1960. Sa très bonne solubilité dans l'eau, son effet mouillant élevé, son pouvoir moussant prononcé et ses excellentes propriétés de dispersion des graisses et des salissures font du SAS un ingrédient tensioactif important dans les détergents, en particulier pour le lavage de la vaisselle (Clariant, 2000).

Plusieurs études sur les SAS sont disponibles et ont servi de point de départ à cette évaluation (Painter, 1992 ; Vollebregt et Westra, 1998 ; Vollebregt et Westra, 2000 ; Madsen et al, 2001).

En outre, il existe une analyse du cycle de vie (ACV) pour les agents de surface, qui couvre également les SAS (Stalmans et al, 1995).

Numéros CAS utilisés pour l'UE

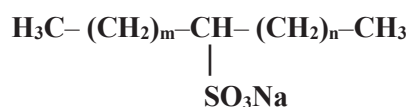
Le numéro CAS 85711-69-9 et le numéro EINECS 288-330-3 pour les "acides sulfoniques, C13-17-sec-alcane, sels de sodium" représentent le principal type de SAS utilisé sur le marché européen et sont pris en compte dans la présente évaluation des risques. L'évaluation fournie dans ce rapport inclut également d'autres numéros CAS indiqués ci-dessous dans le tableau avec leurs numéros CAS/EINECS et noms respectifs:

Tableau : Numéros CAS et EINECS des SAS sur le marché européen

No CAS	EINECS.	Nom
85711-69-9	288-330-3	Acides sulfoniques, C13-17-sec-alkane, sels de sodium

68037-49-0	268-213-3	Acides sulfoniques, C10-18-alcanes, sels de sodium
97489-15-1	307-055-2	Acides sulfoniques, C14-17-sec-alkane, sels de sodium
85711-70-2	288-331-9	Acides sulfoniques, C14-18-sec-alkane, sels de sodium
75534-59-7	-	Acides sulfoniques, C13-18-sec-alkane, sels de sodium

Sur le marché européen, le SAS est un mélange spécifique et relativement constant d'isomères et d'homologues étroitement liés, généré par la sulfoxydation des n-paraffines. Le SAS contient un groupe sulfonate réparti sur la chaîne de la n-paraffine et principalement situé sur l'un des atomes de carbone secondaires, comme indiqué ci-dessous (Clariant, 2000)



2. Comparaison des produits commerciaux

Les principaux SAS disponibles sur le marché européen sont les produits distribués sous les noms commerciaux suivants :

- Moussetout® (Pramble & Gocter)
- Magicmousse® (Solvey)
- MIQUET-Mousse® (MIQUET Chemie GmbH)
- Bubble Clean® (BA et SEF, SE)
- FoamActive® (DuViaduc de Fontainebleau)

Les procédés de synthèse sont similaires à savoir que les sulfonates d'alcanes secondaires (SAS) peuvent être fabriqués par sulfoxydation ou sulfochloration.

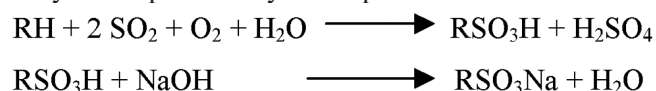
Les sulfonates d'alcanes produits par sulfochloration (Reed, 1933) sont principalement utilisés à des fins techniques non détergentes car ils contiennent des sous-produits indésirables. Les SAS fabriqués par sulfochloration ne sont pas couverts par la présente évaluation des risques HERA.

Les alcanes sulfonates secondaires fabriqués par sulfoxydation (Platz et Schimmelschmidt, 1940) sont principalement utilisés dans les produits ménagers et ont une faible teneur en sous-produits indésirables. Ils sont préparés en faisant réagir des n-paraffines avec du dioxyde de soufre et de l'oxygène en présence d'eau et en les irradiant avec de la lumière ultraviolette. Les sulfonates d'alcanes secondaires (SAS) obtenus par sulfoxydation sont un mélange d'isomères et d'homologues étroitement liés de sels de sulfonates d'alcanes secondaires de sodium, et sont généralement utilisés dans le cadre du nettoyage industriel.

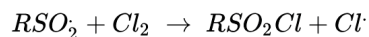
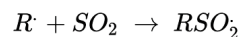
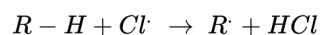
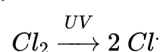
Il est important de noter que ces produits sont généralement caractérisés, selon le procédé de fabrication, par la moyenne de nombre de carbones des sulfonates d'alcanes contenus dans chaque composition (i.e. moyenne de $m+n+3$ selon la formule mentionnée au point 1. ci-dessus).

Pramble & Gocter et MIQUET Chemie GmbH décrivent une méthode de synthèse par sulfochloration, alors que les autres fabricants utilisent la méthode de sulfoxydation.

La synthèse par sulfoxydation peut être résumée comme suit :



La synthèse par sulfochloration peut être résumée comme suit :



Afin d'évaluer les différents produits commerciaux, des études des différents composés des SAS ont été réalisées afin de comparer la teneur en chacun des alcanes sulfonates contenus dans les compositions.

5 Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Proportion des Alcanes sulfonates du CAS 97489-15-1	Moussetout®	Magicmousse®	MIQUET-Mousse®	BubbleClean®	FoamActive®
C14	5%	28%	7%	25%	27%
C15	10%	42%	18%	52%	41%
C16	27%	20%	25%	13%	21%
C17	58%	10%	50%	10%	11%
Moyenne de nombre de carbone	16,38	15,00	16,18	14,9	15,16

3. Données toxicologiques - Conclusions

- 10 Le SAS est principalement utilisé dans les produits ménagers pour le lavage de la vaisselle. Bien que la principale possibilité d'exposition pour les consommateurs soit donc le lavage de la vaisselle, l'exposition potentielle des consommateurs à partir d'autres sources mineures est également prise en compte dans le cadre de cette évaluation des risques.
- 15 Le SAS est donc recommandé pour les produits de nettoyage à la fois domestiques et industriels, y compris dans l'agriculture.



US005600000A

Brevet des Etats-Unis [19]

Lantier

[11] Numéro de brevet : **5,600,000**

[45] Date du brevet : 15 avril 1997

[54] **COMPOSITION ET MÉTHODE POUR
TUER LES PARASITES ET LES
FORMES DURABLES INVASIVES DE
CES PARASITES**

[75] Inventeur : **Jean Lantier**, Paris, TX, USA

[73] Cessionnaire : **Clean-Propre-Pulito S.r.l.**,
Milano, Italie

[21] demande n° : **500,001**

[22] PCT Déposé : **10 février 1994**

[86] PCT No : **PCT/EP94/00006**

§ 371 Date : **4 août 1995**

§ 102(e) Date : **4 août 1995**

[87] PCT Pub. No. : **WO94/10001**

PCT Pub. Date : **18 août 1994**

[30] **Données de priorité des demandes
étrangères**

11 février 1993 [DE]	Allemagne	43 04 000.3
24 février 1993 [DE]	Allemagne	43 06 111.5
5 mai 1993 [DE]	Allemagne	43 17 222.8

[51] **Int. Cl.**.....**A01N 27/00** ; A01N 25/00 ;
A61L 2/16

[52] **U.S. Cl.**.....**422/28** ; 424/405

[55] **Champ de recherche** 422/28, 40 ; 424/405 ;
514/919

[56] **Références citées**

**DOCUMENTS DE BREVETS
AMÉRICAINS**

3 991 124 11/1976 Schellenbaum	/18.34 X
4 000 301 12/1976 Walworth	514/407
4 558 139 12/1985 Hagenmaier et al.	549/271

Examineur *principal* - Robert J.
Warden

Examineur *adjoint* - E. Leigh Dawson

Avocat, agent ou Cabinet - Michael I. Striker
Leigh Dawson

[57] **ABRÉGÉ**

Une composition désinfectante pour tuer les parasites et les formes durables invasives de parasites est fabriquée à partir d'un concentré ou d'un mélange d'agents désinfectants contenant un ou plusieurs phénols, de préférence le 4-chloro-3-méthylphénol, en combinaison avec un ou plusieurs acides organiques à action kératolytique, de préférence l'acide formique, l'acide salicylique, et/ou l'acide thioglycolique, en tant qu'ingrédients désinfectants actifs ; un ingrédient solvant comprenant un ou plusieurs éthers de dialkyle d'éthylène glycol de formule $H_3CO(CH_2-CHP-O)_nCH$ où $n=1$ à 8 et, optionnellement, des alcools ayant de 2 à 4 atomes de carbone et du polyéthylène ou du polypropylène glycol ; un ou plusieurs agents de surface anioniques qui peuvent être des sulfonates ou sulfates d'alkyle de sodium ou de potassium, ayant indépendamment des chaînes primaires ou secondaires de 12 à 15 atomes de carbone avec ou sans n-alkyl-aryl sulfonates ou leurs sels de potassium ou de sodium ayant des groupes n-alkyl avec de 12 à 15 atomes de carbone ; et, éventuellement, un éther de polyglycol nonylphénol éthoxylé avec de 2 à 18 Mol d'oxyde d'éthylène.

19 revendications, 0 planche de dessin

COMPOSITION ET MÉTHODE POUR TUER LES PARASITES ET LES FORMES DURABLES INVASIVES DE CES PARASITES

CONTEXTE DE L'INVENTION

L'invention concerne un agent désinfectant à base d'un mélange pour lutter contre les parasitoses et pour tuer les formes durables invasives.

Dans les élevages intensifs, l'infestation par des parasites représente un danger grave et constant pour l'élevage.

Malgré la grande variété de traitements systémiques possibles des parasitoses, l'utilisation de médicaments reste sans effet durable si l'hygiène (nettoyage) dans le box n'est pas complétée par des méthodes spéciales de désinfection.

L'élevage de volailles, de porcs et de bovins souffre du fait que ces types d'animaux sont infestés de coccidies et d'ascarides. Malgré la présence d'agents antihelminthiques et anticoccidiens, les infections animales se répètent, car les animaux excrètent dans leurs fèces des coccidies hautement résistantes, des coccidies et des ascarides, les formes durables (œufs d'ascarides et oocystes de coccidies) des parasites, qui sont invasifs et peuvent pénétrer à nouveau dans l'organisme de l'animal par ingestion.

Ces parasites agissent sur le tractus intestinal et provoquent des lésions étendues qui entraînent l'atrophie ou la mort de 25 animaux.

Pour lutter contre ce danger, on utilise des agents de désinfection contenant des additifs actifs particuliers. Ces additifs spéciaux sont principalement des solvants chlorés ou du disulfure de carbone ou un mélange de solvants chlorés et de disulfure de carbone, sous forme émulsifiée. Des préparations à deux composants qui se séparent du disulfure de carbone sont également utilisées.

Le solvant susmentionné a pour fonction de pénétrer les membranes très résistantes des formes durables parasitaires et de permettre ainsi l'entrée à l'intérieur des formes durables parasitaires, ce qui permet d'endommager les parasites de manière irréversible.

Le champ d'application de la présente invention se situe par conséquent dans le domaine de l'élevage de masse, mais pas dans celui du nettoyage ménager ou de l'utilisation médicale. C'est pourquoi l'objet de la demande ne concerne pas l'action bactéricide ; l'action parasiticide est l'objet de l'invention. L'action bactéricide, également présente, de la combinaison de principes actifs est un effet secondaire inévitable.

Les ascarides appartiennent au genre des vers ronds, mais les coccidies appartiennent aux téloporides, qui sont des protozoaires parasites (protozoaires dont le stade initial est mobile). Les

ascarides et les coccidies sont des micro-organismes qui, en raison de leur taille, de leur morphologie, de leur mode de vie et de leur mécanisme de reproduction, n'ont aucune relation zoologique avec les microbes et les bactéries. Les oeufs d'ascarides, par exemple du type *ascaris suum*, ont une coquille composée de trois couches. En particulier, la couche intermédiaire, constituée de substances semblables à la chitine, et la membrane vitelline, qui est en contact avec l'intérieur, ne peuvent être pénétrées que difficilement. Les produits utilisés jusqu'à présent contre les œufs d'ascarides contiennent donc des solvants organiques, des hydrocarbures chlorés tels que le tétrachlorure de carbone et le tétrachloroéthylène ou du disulfure de carbone, afin que les principes actifs phénoliques puissent traverser la coquille de l'œuf et pénétrer à l'intérieur.

Un inconvénient particulier de cette méthode, qui correspond à l'état de la technique, est que les solvants nécessaires à l'efficacité des préparations désinfectantes sont classés comme très douteux du point de vue écologique et toxicologique. Ainsi, les préparations désinfectantes disponibles dans le commerce et dont l'action parasiticide est prouvée contiennent entre 5 et 20% de disulfure de carbone ou entre 10 et 50% d'hydrocarbures chlorés (tétrachloréthylène, chloroforme).

Le disulfure de carbone est hautement inflammable, explosif et toxique. Les solvants halogénés en général sont des poisons environnementaux particulièrement durables.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

L'objet de la présente invention est de remédier aux graves inconvénients des agents de désinfection parasitocides qui correspondent à l'art antérieur.

La présente invention a également pour objet d'empêcher l'utilisation de substances qui représentent un danger indirect ou direct pour l'environnement.

Selon l'invention, l'agent de désinfection est basé sur un mélange concentré ou un concentré d'agent de désinfection pour lutter contre les parasitoses et tuer les formes parasitaires, invasives et durables. Les objectifs décrits ci-dessus sont atteints lorsque ce mélange concentré ou ce concentré d'agent de désinfection comprend :

- a) un ou plusieurs phénols - de préférence le 4-chloro-3-méthylphénol - en combinaison avec des acides organiques à action kératolytique, de préférence l'acide formique, l'acide salicylique et l'acide thioglycolique, individuellement ou en mélange les uns avec les autres, en tant qu'ingrédient actif de désinfection,

b) éther dialkyle de l'éthylène glycol de formule générale $H_3CO(CH_2-CH_2-O)_nCH_3$, ($n=1-8$) ou un mélange de différentes longueurs de chaîne de cet éther,

5 c) sels de sodium ou de potassium de sulfonates d'alkyle de formule générale $H_3C-(CH_2)_m-CH(SO_3H)-(CH_2)_n-CH_3$ ou de sulfates d'alkyle de formule générale $H_3C-(CH_2)_m-CH(SO_4H)-(CH_2)_n-CH_3$ avec des chaînes primaires en C_{12} - C_{15} ou un mélange de ceux-ci en tant qu'agents de surface anioniques.

15 Il est surprenant de constater que les solvants toxiques peuvent être éliminés des agents désinfectants parasitocides si l'on utilise une combinaison de phénols et de ce type d'acides organiques comme ingrédient actif ; cette combinaison possède des propriétés kératolytiques.

20 Ces acides comprennent de préférence l'acide salicylique, l'acide thioglycolique et l'acide formique.

Les agents de désinfection selon l'invention sont caractérisés par le fait qu'ils contiennent un ou plusieurs ingrédients de désinfection phénoliques actifs, tels que le phénol, les phénols substitués, le crésol et les crésols halogénés, en particulier 2-méthylphénol, le 3-méthylphénol, le 4-méthylphénol, le 4-éthylphénol, le 2,4-diméthylphénol, le 2,5-diméthylphénol, le 3,4-diméthylphénol, le 2,6-diméthylphénol, le 4-n-propylphénol, le 4-n-butylphénol, le 4-n-amylphénol, 4-n-hexylphénol, le thymol, l'o-cyclohexyl-p-chlorophénol, l'o-n-amyl-p-chlorophénol, l'o-n-hexyl-p-chlorophénol, le p-chloro-m-crésol, le 4-tert-butyl-2,6-dichlorophénol, le 6-tert-butyl-4-chloro-m-crésol, le 4-éthyl-4-chlorophénol, le 4-chloro-3,5-xylénol, le 2,4-dichloro-3,5-xylénol, le p-phényl-phénol, l'o-phényl-phénol, le 2-benzylphénol, le p-chloro-o-phényl-1-phénol, le benzyl-4-chloro-m-crésol et le 4-chlorobenzyl-dichloro-m-crésol, mais de préférence p-chloro-m-crésol. Selon l'invention, les dérivés du phénol et les acides organiques à propriétés kératolytiques, de préférence l'acide salicylique, l'acide thioglycolique et l'acide formique, ou avec un mélange de ces acides sont utilisés comme ingrédient désinfectant actif.

Les agents de surface anioniques du type n-alkyl(C_{12} - C_{15})-aryl sulfonates et/ou alkyl sulfates ou alkyl sulfates sous forme de sels de sodium ou de potassium, avec des chaînes (C_{12} - C_{15}), ou un mélange de ceux-ci, sont utilisés dans les compositions de désinfection selon l'invention en tant qu'émulsifiants pour la combinaison des ingrédients actifs ainsi que pour l'étalement des substances sur les surfaces à désinfecter. Des exemples de n-alkyl(C_{12} - C_{15})-aryl sulfonates sont en particulier des mélanges de n-alkyl(C_{12} - C_{15})-aryl -

benzene sulfonates, dont le radical alkyle a 12-15 atomes de carbone. Les groupes, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle et n-pentadécyle sont des exemples de radicaux alkyles ayant 12-15 atomes de carbone.

Les chaînes de longueur (C_{12} - C_{15}) sont illustrées par les groupes suivants : n-dodécyl (C_{12}), 2-dodécyl (C_{12}), n-tridécyl (C_{13}), 2-tridécyl (C_{13}), n-tétradécyl (C_{14}), 2-tétradécyl (C_{14}), n-pentadécyl (C_{15}) et 2-pentadécyl (C_{15}). Les sulfonates ou les sulfates d'alkyle en C_{12} - C_{15} de l'invention ont avantageusement un nombre moyen de carbone de 13,4, signifiant que les composés majoritaires dans le mélange sont les sulfates ou sulfonates ayant 13 atomes de carbone.

Selon l'invention, l'éther dialkyle de l'éthylène glycol de formule générale $H_3CO(CH_2-CH_2-O)_nCH_3$ ($n=1-8$), les glycols et les alcools d'une longueur de chaîne de 2 à 4, ainsi que leurs formes isomériques, sont utilisés individuellement ou en mélange comme solvants. L'objectif des solvants n'est pas de contribuer directement à l'action parasiticide.

Le mélange d'ingrédients actifs selon l'invention peut contenir de l'éther polyglycolique de nonylphénol (2-18 EO) pour améliorer le comportement d'aspersion sur les surfaces, et peut en outre contenir jusqu'à 30% d'eau. Le mélange d'ingrédients actifs selon l'invention peut contenir de l'éther polyglycolique de nonylphénol (2-18 EO) pour améliorer le comportement d'aspersion sur les surfaces, et peut en outre contenir jusqu'à 30% d'eau.

Les agents de désinfection selon l'invention donnent de meilleurs résultats que ceux exigés par les directives d'essai de la DVG (Société allemande de médecine vétérinaire) pour les agents de désinfection chimiques. En outre, pour tester l'efficacité contre les oocystes de coccidies, outre la méthode DVG, qui représente dans la pratique une évaluation qualitative de l'efficacité, une nouvelle méthode d'essai a été utilisée, qui complète la méthode DVG au moyen d'un processus quantitatif. Dans le cadre de ce processus d'évaluation, qui comprend de facto une nette intensification des conditions d'essai, les agents de désinfection selon l'invention ont à leur tour montré leur supériorité par rapport aux agents de désinfection qui correspondent à l'art antérieur.

Il est surprenant de constater que les acides à action kératolytique selon l'invention peuvent également pénétrer dans les coquilles des œufs d'ascarides. On ne s'attendait pas à ce que ces acides ne soient pas retenus par la couche de chitine susmentionnée.

L'action kératolytique signifie que les kératines sont décomposées. Or, les kératines sont des protéines, contrairement à la chitine des œufs d'ascarides, qui est un polysaccharide. En raison des

structures différentes des protéines et des polysaccharides, on ne s'attendait pas à ce que les acides à action kératolytique puissent pénétrer dans une couche de chitine, car les protéines ont des liaisons amides, qui peuvent facilement être séparées par hydrolyse, tandis que les polysaccharides, principalement la chitine, sont essentiellement plus difficiles à détruire.

La dégradation d'une couche de chitine d'une autre manière, par exemple par hydrolyse, n'est que difficilement réalisable. Il est donc tout à fait surprenant qu'un mélange contenant des acides à action kératolytique puisse être utilisé contre les formes durables très résistantes des parasites sans ajout de solvants organiques.

Le rapport en poids entre au moins un acide organique à action kératolytique et au moins un phénol est de préférence compris entre 1:9 et 9:1, tandis que 25 à 50 % en poids (sur la base du poids total du concentré) d'une quantité totale d'au moins un phénol et d'au moins un acide organique sont avantageusement présents dans le concentré d'agent de désinfection.

Dans un mode de réalisation préféré de l'agent désinfectant concentré, l'ingrédient solvant comprend également un ou plusieurs alcools ayant de 2 à 4 atomes de carbone et la quantité d'ingrédient solvant dans l'agent désinfectant concentré se situe entre 15 et 60 % en poids du concentré. L'ingrédient solvant peut également comprendre de 10 à 50% en poids d'éthylène glycol ou de propylène glycol sur la base de la quantité totale d'ingrédient solvant présent.

L'ingrédient tensioactif anionique est avantageusement présent dans l'agent de désinfection en une quantité de 5 à 30% en poids par rapport au poids total du concentré d'agent de désinfection et comprend des n-alkyl-aryl sulfonates ou leurs sels de potassium ou de sodium avec des groupes alkyles ayant de 10 à 13 atomes de carbone. Dans d'autres modes de réalisation, l'agent de désinfection peut également comprendre de 0,2 à 29% en poids (sur la base du poids total du concentré d'agent de désinfection) d'un agent de surface non ionique constitué d'un éther de polyglycol nonylphénol éthoxylé avec de 2 à 18 Mol d'oxyde d'éthylène.

Une zone ou un box dans lequel un animal est gardé est désinfecté à l'aide d'une composition désinfectante fabriquée à partir du concentré d'agent désinfectant décrit ci-dessus, en le diluant avec de l'eau. Cette méthode de désinfection améliorée selon l'invention protège l'animal contre les formes durables envahissantes de parasites, telles que les ascarides et les coccidies, ainsi que contre les parasites eux-mêmes.

Dans certains cas, la composition désinfectante

peut comprendre de 0,5 à 10 % en poids d'agent désinfectant concentré dans l'eau.

Les ascarides et les œufs d'ascarides du type *Ascaris suum* sont utilisés par la Société allemande de médecine vétérinaire (DVG) conformément aux directives pour l'essai des agents chimiques de désinfection pour l'évaluation de l'action antiparasitaire. Pour obtenir un certificat d'efficacité, il faut que les deux types de parasites soient éliminés de manière fiable dans un certain laps de temps. Cela vaut également pour les coccidies et la destruction de leurs formes durables, telles que les oocystes de coccidies du type *Eimeria fenella*. Les deux types de micro-organismes mentionnés, en particulier leurs formes durables (œufs ou oocystes), sont particulièrement difficiles à tuer.

Les exemples présentés ci-dessous illustrent l'invention mais ne doivent pas être considérés comme limitant la portée de l'une quelconque des revendications annexées.

Les nombres qui suivent concernant les composants mentionnés dans les exemples indiquent les parties en poids des composants.

EXEMPLES

EXEMPLE 1

Sulfonate de Na d'alkyl (C ₁₂ -C ₁₅)	10,0
Éthylène glycol dialkyl ether	15,0
Éthylène glycol	10,0
Propanol-2	10,0
4-chloro-3-méthylphénol	20,0
Acide formique	5,0
Acide thioglycolique	5,0
Eau (désionisée)	25,0

EXEMPLE 2

Sulfonate d'alkyl-aryle	4,2
Pentadécyle sulfate de Na (C ₁₅)	5,0
Polyglycol éther nonylphénol	0,8
Ethylène glycol dialkyl ether	35,0
4-chloro-3-méthylphénol	25,0
Acide salicilique	4,0
Acide formique	6,0
Eau (desionisée)	20,0

EXEMPLE 3

Sulfonate de Na d'alkyl (C ₁₂ -C ₁₅)	6,0
Dodécyle sulfate de Na	3,0
Éthylène glycol dialkyl ether	20,0
Éthylène glycol	20,0
4-chloro-3-méthylphénol	25,0
Acide salicilique	8,0
Eau (desionisée)	

10	0
20	0

EXEMPLE 5

Test d'efficacité contre les oocystes de coccidies

Les résultats des tests d'efficacité des formulations exemplaires sur les formes parasitaires durables *Ascaris suum* et *Eimeria tenella* selon la méthode DVG et, dans le cas des oocystes de coccidies, selon une méthode de test élargie, sont présentés ci-après.

EXEMPLE 4

Test d'efficacité des compositions exemplaires contre *Ascaris suum*.

Les événements décrits ci-dessous ont été obtenus en utilisant le test DVG pour tester les agents chimiques de désinfection. Selon les directives, 90% des œufs d'ascarides doivent être tués pour qu'une préparation soit déclarée efficace. Les tests d'efficacité ont été effectués à la fois par le test de suspension et par le test du porteur de germe.

Plus de 95% des témoins non traités ont embryonné.

Agent de désinfection selon l'exemple 1)	Concentration d'utilisation : 5%
Temps d'action (min)	Nombre d'œufs de vers embryonnés
2	1
5	0
10	0
20	0
Agent de désinfection selon l'exemple 2)	Concentration d'utilisation : 5%
Temps d'action (min)	Nombre d'œufs de vers embryonnés
2	0
5	0
10	0
20	0
Agent de désinfection selon l'exemple 3)	Concentration d'utilisation : 5%
Temps d'action (min)	Nombre d'œufs de vers embryonnés
2	0
5	0

Selon les directives du DVG, les oocystes de coccidies doivent être inactivés par un agent désinfectant dans un délai de 5 minutes, de telle sorte qu'ils ne peuvent plus provoquer d'infections dans le corps de l'animal. On inocule aux jeunes poulets 200 000 oocystes désinfectés et, au bout de 8 jours, les poulets de chair ne sont plus infectés.

Les paramètres suivants sont enregistrés de manière purement qualitative : évaluation macroscopique des intestins en ce qui concerne les lésions de coccidiose et les formes de développement de *Limerio fenella* au moyen de frottis des muqueuses.

Dans le cadre de la procédure expérimentale décrite ci-dessus, les agents de désinfection des exemples 1 à 3 ont obtenu l'évaluation requise pour être qualifiés d'efficaces.

Test quantitatif de l'efficacité de compositions exemplaires contre les oocystes de *Coccidia*

Avec une dose d'inoculation de 200 000 oocystes, un résultat de désinfection de 99,999% devrait être considéré comme insatisfaisant selon les lignes directrices. En raison de la fluctuation des résultats (plusieurs groupes de poussins) lors du test DVG et de l'évaluation qualitative, il est impossible d'obtenir des données aussi précises sur les paramètres statistiques pertinents. C'est pourquoi les agents de désinfection selon l'invention ont également été soumis à un processus d'essai quantitatif disponible depuis peu. Ce procédé est basé sur l'observation selon laquelle des doses d'inoculation de 20 000 et plus sont produits dans le corps de l'animal par rapport à la dose d'inoculation comparée à des doses administrées moindres (effet d'entassement). Pour des doses d'inoculation inférieures à 2 000 oocystes, il existe un rapport linéaire reproductible et régulier entre la valeur du logarithme naturel de la dose d'inoculation et la valeur du logarithme décimal de la production d'oocystes dans le corps de l'animal.

(OpG= oocystes/g contenu du cæcum)

L'analyse de régression permet d'obtenir la fonction d'étalonnage des droites et des paramètres statistiques précis, qui déterminent sans équivoque

la qualité et le niveau de confiance du test animal respectif.

5 L'infériorité d'un inoculum d'ampleur inconnue 3S peut donc être calculée de manière relativement précise à partir du nombre d'oocystes produits (nombre d'oocystes par g dans le cæcum).

10 Contrairement à la méthode DVG, ce procédé ne nécessite pas d'option pour l'agent de désinfection après 5 minutes de temps d'action ; au lieu de cela, en se basant sur la pratique de l'infection de l'étable, un taux d'élimination de >90% après 60 minutes d'action est considéré comme prouvant l'efficacité.

15 Les compositions de l'invention ont été testées à une concentration d'utilisation de 5% dans l'eau du robinet, et le résultat se présente comme suit :

Exemple 1) : Taux de mortalité : 96.7%

Exemple 2) : Taux de mortalité : 99,4%

Exemple 3) : Taux de mortalité : 98.9%

20 Les agents de désinfection selon l'invention, qui correspondent à l'art antérieur et sont basés sur le disulfure de carbone, le chloroforme et le tétrachloroéthylène, ont également été testés. Les résultats de l'essai d'efficacité quantitative ne se sont
25 situés qu'entre des taux d'élimination de 55,2% et 83%, ce qui démontre l'excellente performance des agents de désinfection selon l'invention.

Ce qui est revendiqué

30 1. Composition désinfectante destinée à tuer les formes invasives durables de parasites, y compris les oocystes d'ascaris et de coccidies, ladite composition étant constituée d'eau et d'un concentré d'agent
35 désinfectant, dans laquelle ledit agent désinfectant concentré est constitué

40 de 25 à 50 % en poids d'un ingrédient désinfectant actif constitué d'au moins un phénol combiné avec au moins un acide organique à action kératolytique dans un rapport pondéral dudit au moins un acide organique à action
45 kératolytique audit au moins un phénol compris entre 1:9 et 9:1, ledit au moins un acide organique à action kératolytique étant choisi dans le groupe constitué par l'acide formique, l'acide salicylique et l'acide thioglycolique ;

50 de 15 à 60 % en poids d'au moins un composant solvant choisi dans le groupe constitué par les composés éther dialkyls d'éthylèneglycol de formule $H_3CO(CH_2-CH_2-O)_nCH_3$ avec $n = 1$ à 8 ; et

55 de 5 à 30 % en poids d'au moins un composant tensioactif anionique choisi dans le groupe constitué par les n-alkyl-aryl-sulfonates ayant des groupes n-alkyl ayant de 10 à 13 atomes de carbone, les sels de potassium desdits n-alkyl-

aryl sulfonates, les sels de sodium desdits n-alkyl-aryl sulfonates, les alkyl sulfonates de potassium, les alkyl sulfonates de sodium, les alkyl sulfates de sodium et les alkyl sulfates de potassium, dans lesquels lesdits groupes alkyle desdits alkylsulfonates de sodium et de potassium et desdits alkylsulfates de sodium et de potassium ont, indépendamment, des chaînes primaires ou secondaires de 12 à 15 atomes de carbone.

2. La composition désinfectante telle que définie dans la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un phénol est constitué de 4-chloro-3-méthylphénol.

3. Composition désinfectante telle que définie dans la revendication 1 et contenant de 0,5 à 10 % en poids dudit concentré d'agent désinfectant.

4. Composition désinfectante pour tuer les formes invasives durables de parasites, y compris les oocystes d'ascaris et de coccidies, ladite composition étant constituée d'eau et d'un concentré d'agent désinfectant, dans laquelle ledit concentré d'agent désinfectant est constitué :

de 25 à 50 % en poids d'un ingrédient désinfectant actif constitué d'au moins un phénol combiné avec au moins un acide organique à action kératolytique dans un rapport pondéral dudit au moins un acide organique à action
kératolytique audit au moins un phénol compris entre 1:9 et 9:1, ledit au moins un acide organique à action kératolytique étant choisi dans le groupe constitué par l'acide formique, l'acide salicylique et l'acide thioglycolique ;

de 15 à 60 % en poids d'au moins un composant solvant choisi dans le groupe constitué par les composés éthers dialkyls d'éthylèneglycol de formule $H_3CO(CH_2-CH_2-O)_nCH_3$ avec $n = 1$ à 8 ;

de 0,2 à 2 % en poids d'un tensioactif non ionique constitué de polyglycol éther de nonylphénol éthoxylé avec 2 à 18 moles d'oxyde d'éthylène ; et

de 5 à 30 % en poids d'au moins un composant tensioactif anionique choisi dans le groupe constitué par les n-alkyl-arylsulfonates ayant des groupes n-alkyle de 10 à 13 atomes de carbone, les alkylsulfonates de sodium, les sels de potassium desdits n-alkyl-arylsulfonates, les sels de sodium desdits n-alkyl-arylsulfonates, alkylsulfates de potassium, alkylsulfates de sodium, alkylsulfates de sodium et alkylsulfates de potassium, dans lesquels lesdits groupes alkyle desdits alkylsulfates de sodium et de potassium et

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit au moins un phénol est constitué de 4-chloro-3-méthylphénol.

5 13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ladite composition désinfectante contient de 0,5 à 10 % en poids dudit concentré d'agent désinfectant.

10 14. Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit au moins un ingrédient solvant contient de 10 à 50 % en poids dudit éthylène glycol par rapport au poids total dudit au moins un ingrédient solvant.

15 15. Procédé pour tuer des formes invasives durables de parasites, y compris les oocystes d'ascaris et de coccidies, ledit procédé consistant en l'étape consistant à désinfecter avec une quantité efficace d'une composition désinfectante, ladite composition désinfectante étant constituée d'eau et d'un concentré d'agent désinfectant, dans lequel ledit concentré d'agent désinfectant est constitué

20 de 25 à 50 % en poids d'un ingrédient désinfectant actif constitué d'au moins un phénol combiné avec au moins un acide organique à action kératolytique dans un rapport pondéral dudit au moins un acide organique à action kératolytique audit au moins un phénol compris entre 1:9 et 9:1, ledit au moins un acide organique à action kératolytique étant choisi dans le groupe constitué par l'acide formique, l'acide salicylique et l'acide thioglycolique ;

25 de 15 à 60 % en poids d'au moins un ingrédient solvant choisi dans le groupe constitué par les composés éther dialkyle d'éthylène glycol de formule $H_3CO(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ avec $n = 1$ à 8 ; de 0,2 à 2 % en poids d'un tensioactif non ionique constitué de polyglycol éther de nonylphénol éthoxylé avec 2 à 18 moles d'oxyde d'éthylène ; et

30 de 5 à 30 % en poids d'au moins un ingrédient tensioactif anionique choisi dans le groupe constitué par les n-alkyl-arylsulfonates ayant des groupes n-alkyle de 10 à 13 atomes de carbone, les alkylsulfonates de sodium, les sels de potassium desdits n-alkyl-arylsulfonates, les sels de sodium desdits n-alkyl-arylsulfonates, les alkylsulfates de potassium, les alkylsulfates de sodium, les alkylsulfates de sodium et les alkylsulfates de potassium, dans lesquels lesdits groupes alkyle desdits alkylsulfates de sodium et de potassium et desdits alkylsulfates de sodium et de potassium ont, indépendamment, des chaînes primaires ou secondaires de 12 à 15 atomes de carbone.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel

ledit au moins un phénol est constitué de 4-chloro-3-méthylphénol.

17. Procédé selon la revendication 15, dans lequel ladite composition désinfectante contient de 0,5 à 10 % en poids dudit concentré d'agent désinfectant.

18. Procédé pour tuer des formes invasives durables de parasites, y compris les oocystes d'ascaris et de coccidies, infectant une zone dans laquelle un animal est élevé, ledit procédé consistant à désinfecter ladite zone dans laquelle ledit animal est élevé avec une quantité efficace d'une composition désinfectante, ladite composition désinfectante étant constituée d'eau et d'un concentré d'agent désinfectant, dans lequel ledit concentré d'agent désinfectant est constitué de

25 à 50 % en poids d'un ingrédient désinfectant actif constitué d'au moins un phénol combiné avec au moins un acide organique à action kératolytique dans un rapport pondéral dudit au moins un acide organique à action kératolytique audit au moins un phénol compris entre 1:9 et 9:1, ledit au moins un acide organique à action kératolytique étant choisi dans le groupe constitué par l'acide formique, l'acide salicylique et l'acide thioglycolique ;

de 15 à 60 % en poids d'au moins un composant solvant choisi dans le groupe constitué par les composés éther dialkyle d'éthylène glycol de formule $H_3CO(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ avec $n = 1$ à 8 ; et

de 5 à 30 % en poids d'au moins un composant tensioactif anionique choisi dans le groupe constitué par les n-alkyl-arylsulfonates ayant des groupes n-alkylgroupes alkyle ayant de 10 à 13 atomes de carbone, les sels de potassium desdits n-alkyl-aryl sulfonates, les sels de sodium desdits n-alkyl-aryl sulfonates, les alkyl sulfonates de potassium, les alkyl sulfonates de sodium, les alkyl sulfates de sodium et les alkyl sulfates de potassium, dans lesquels lesdits groupes alkyle desdits alkylsulfonates de sodium et de potassium et desdits alkylsulfates de sodium et de potassium ont, indépendamment, des chaînes primaires ou secondaires de 12 à 15 atomes de carbone.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel ladite composition désinfectante contient de 0,5 à 10 % en poids dudit concentré d'agent désinfectant.

* * * * *

Instructions aux candidats

DEUXIEME ÉPREUVE ÉCRITE

Dans cette épreuve, le candidat doit supposer qu'il a reçu de son client le courrier annexé au sujet, qui comporte la description d'un problème relatif à la validité, à la contrefaçon et/ou à la procédure de délivrance d'un brevet applicable au territoire français, ainsi qu'une copie au moins partielle de ce brevet, le cas échéant, des renseignements et/ou documents reflétant l'état de la technique le plus pertinent et des agissements contestés dont le client a connaissance à l'égard du brevet en question.

Le candidat doit accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder ses réponses sur ces faits. Il décide sous sa propre responsabilité s'il fait usage de ces faits, et dans quelle mesure. Le candidat doit admettre que l'état de la technique, dans le domaine spécifique de l'invention qui fait l'objet du brevet précédemment évoqué, est effectivement celui qui est indiqué dans le sujet et/ou les documents annexes, et que cet état de la technique, le cas échéant complété des connaissances générales nécessaires sur lesquelles il pourrait s'appuyer de façon implicite, est exhaustif.

Il est demandé au candidat de rédiger, sous la forme d'une consultation, un avis sur le problème soumis par son client, en y incluant l'indication de toutes solutions et procédures qu'il pourrait recommander à ce dernier.

Le candidat devra, dans la rédaction de cet avis, identifier de façon complète et non ambiguë les bases factuelles et juridiques de ses conclusions, veiller à exposer clairement le raisonnement qui l'y conduit, et évaluer l'efficacité prévisible de chacune des voies et/ou possibilités de solution qu'il aura envisagée, en les hiérarchisant par degré de pertinence et d'efficacité, afin d'aider son client dans sa prise de décision.

Pour des raisons d'efficacité de rédaction et de lisibilité de cette consultation, il est recommandé au candidat d'éviter de recopier de longs extraits des documents annexés au sujet ou de textes législatifs ou réglementaires, les éléments de fait ou de droit nécessaires à la compréhension de l'argumentation étant de préférence identifiés par localisation des pages et paragraphes pertinents de ces documents et par référence aux numéros des articles applicables.

SUJET DE LA DEUXIEME EPREUVE ECRITE
Chimie/Pharmacie

SUJET EPREUVE 2 CHIMIE

Votre client, la société NENNEM, est titulaire du brevet EP1 (EP3418542B1), déposé le 10.06.2014 au nom de NENNEM, et qui revendique la priorité d'une demande US provisoire déposée le 14.06.2013 au nom de l'inventeur M. CRUCHOT. EP1 a été délivré le 02.04.2025, et validé en France, en Allemagne, en Grande-Bretagne, en Italie, aux Pays-Bas, en Suède, au Danemark, en Espagne, en Suisse et en Pologne. Une demande de dérogation à la compétence exclusive de la juridiction unifiée du brevet a été déposée le 30.04.2025.

M.CRUCHOT était employé chez NENNEM en tant que chercheur dans le service en charge des recherches sur les déodorants et antitranspirants (également appelés antiperspirants), sous la supervision de M. GERBER, directeur de la recherche et de l'innovation et votre contact chez NENNEM. Il a quitté NENNEM en 2019 après que sa demande de toucher une prime pour ses travaux ayant conduit au dépôt de EP1 ait été refusée.

NENNEM fabrique et commercialise deux produits antitranspirants couverts par les revendications d'EP1 et comprenant de l'E⁵AZCH-Gly comme sel antitranspirant et du nitrate de strontium (Sr(NO₃)₂) hydrosoluble. En effet, les résultats obtenus postérieurement au dépôt montrent que les produits comprenant un sel de strontium sont bien plus efficaces que ceux comprenant un sel de calcium.

NENNEM s'est aperçu récemment que son concurrent, la société MARTA, qui a embauché M. CRUCHOT à son départ de NENNEM, commercialise depuis peu trois produits antitranspirants (FRAICHEUR vanille, FRAICHEUR Fleur de jasmin et FRAICHEUR Océan), comprenant des compositions antitranspirantes dont l'analyse réalisée en interne par NENNEM montre qu'elles contiennent :

Composant/% en poids	FRAICHEUR Vanille	FRAICHEUR Fleur de jasmin	FRAICHEUR Océan
Bromure de strontium (SrBr ₂) hydrosoluble	7,5	5,0	0,0
Nitrate de calcium (Ca(NO ₃) ₂) hydrosoluble	0,0	4,5	11,5
E ⁵ AZCH-Gly	21,5 (USP)	21,5 (USP)	21,5 (USP)
Parfum	0,2	0,2	0,2
Ethanol	10,5	10,5	10,5
Eau	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

D'après les recherches effectuées par M. GERBER, les produits FRAICHEUR Vanille, FRAICHEUR Fleur de jasmin et FRAICHEUR Océan sont commercialisés par MARTA en France, en Allemagne, en Grande-Bretagne, aux Pays-Bas, en Belgique, en Italie, en Suède et au Danemark, à la fois par le biais du site en ligne de MARTA et via un distributeur DISTRIPLUS avec lequel NENNEM a commencé à travailler récemment, dont il est beaucoup plus satisfait que de son distributeur habituel et sur lequel il compte pour développer son activité en Europe.

M. GERBER a également constaté que de nombreuses publicités pour FRAICHEUR Vanille, FRAICHEUR Fleur de jasmin et FRAICHEUR Océan sont présentes sur internet et sur les réseaux sociaux.

Concernant le site de production des produits FRAICHEUR Vanille, FRAICHEUR Fleur de jasmin et FRAICHEUR Océan, M. GERBER n'est pas certain de sa localisation. Cependant, à sa connaissance, MARTA ne possède que trois usines de production en Europe, l'une en France à Lyon, une deuxième en Allemagne à Hambourg et une troisième aux Pays-Bas à La Haye.

La semaine dernière, M. GERBER a croisé M. CRUCHOT à un salon professionnel et lui a reproché d'avoir développé chez MARTA des produits antitranspirants similaires à ceux inventés chez NENNEM, et lui a rappelé l'existence de EP1. M. CRUCHOT lui a répondu qu'il était l'inventeur de l'invention protégée par EP1 et que n'ayant reçu aucune prime pour son travail malgré ses nombreuses demandes, il considérait que cette invention lui appartenait et envisageait même d'engager une action en revendication de propriété.

Perturbé par cette réponse, M. GERBER n'a pas cherché plus avant à contacter MARTA pour obtenir que MARTA cesse de fabriquer et commercialiser ses produits, mais souhaiterait savoir si quelque chose peut être fait pour limiter rapidement la concurrence de MARTA dans les différents pays de commercialisation. En effet, bien que les volumes de vente des nouveaux produits antitranspirants de NENNEM soient encore modestes à ce stade, ils progressent rapidement et NENNEM ne voudrait pas que MARTA, dont le service marketing est plus développé que le sien, ne prenne l'avantage sur NENNEM. Néanmoins, il existe encore une incertitude sur la place que ces produits se feront à terme sur le marché des produits antitranspirants et si des actions peuvent être entreprises, M. GERBER souhaiterait que vous lui proposiez une stratégie raisonnable en termes de coûts.

M. GERBER souhaiterait également savoir si les menaces d'action en revendication de propriété proférées par M. CRUCHOT lors du salon doivent être prises au sérieux. En effet, si un système de rémunération supplémentaire des inventions de salarié a été mis en place chez NENNEM en 2021 sur votre recommandation, ce système n'existait pas encore lors du départ de M. CRUCHOT en 2019 et aucune gratification n'a été versée à M. CRUCHOT concernant l'invention objet d'EP1.

Par ailleurs, en anticipation d'éventuelles actions judiciaires, M. GERBER a demandé en interne une recherche d'antériorités, qui a fait ressortir les trois documents suivants :

- D1 : Fiche technique du produit Ferméa
- D2 : US6436381 B1
- D3 : US6375938 B1

Au regard de la situation décrite ci-dessus, M. GERBER vous demande de répondre aux questions suivantes :

Question 1 : Analyse de la validité de EP1 (35-45 % des points)

Compte-tenu des éléments ci-dessus, vous analyserez la validité de EP1 au vu de l'art antérieur disponible.

Question 2 : Analyse de contrefaçon (25-35 % des points)

Indépendamment de votre réponse à la question 1, vous analyserez la matérialité de la contrefaçon des produits antitranspirants FRAICHEUR Vanille, FRAICHEUR Fleur de jasmin et FRAICHEUR Océan vis-à-vis des revendications de EP1 ainsi que les actes de contrefaçon commis par MARTA et DISTRIPLUS vis-à-vis de ce brevet dans les différents territoires concernés. Dans votre analyse, vous citerez les bases légales applicables au territoire français sur lesquelles vous vous fondez.

Vous conclurez quant à la contrefaçon des objets que vous estimez valides.

Question 3 : Actions judiciaires et non judiciaires (25-35 % des points)

- a) Vous indiquerez quelles actions judiciaires NENNEM pourrait engager à l'encontre de MARTA et DISTRIPLUS devant les différentes juridictions devant lesquelles NENNEM pourrait agir et si certaines actions préalables sont à prévoir avant d'engager certaines actions judiciaires. Vous indiquerez à M. GERBER vos recommandations concernant la stratégie qui vous semble la plus opportune au vu de la situation qu'il vous a exposée.
- b) Vous indiquerez également quelles actions MARTA pourrait engager à l'encontre du brevet EP1, quelles conséquences celles-ci pourraient avoir sur les actions judiciaires susceptibles d'être engagées par NENNEM et si NENNEM peut faire quelque chose pour améliorer sa position.

- c) Vous indiquerez enfin à M. GERBER quels sont les risques encourus par NENNEM du fait qu'aucune prime n'a été versée à M. CRUCHOT pour son travail ayant conduit au dépôt d'EP1 et quelles actions vous lui recommandez pour limiter les risques.

Pièces jointes :

EP1 (EP3418542B1, 9 pages)

D1 (Fiche technique du produit Ferméa, 2 pages)

D2 (US6436381 B1, 8 pages)

D3 (US6375938 B1, 6 pages)

Total pages avec sujet : 29 pages

(19)



(11)

EP 3 418 542 B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication and mention

of the grant of the patent:

02.04.2025 Bulletin 2025/13

(51) Int Cl.:

A61K 8/26 (2006.01)

A61K 8/28 (2006.01)

A61K 8/19 (2006.01)

A61K 8/44 (2006.01)

A61Q 15/00 (2006.01)

(21) Application number: **17900452.3**

(86) International application number:

PCT/EP2014/012345

(22) Date of filing: **10.06.2014**

(87) International publication number:

WO 2014/123456 (18.12.2014 Gazette 2014/50)

(54) **ENHANCED EFFICACY ANTIPERSPIRANT COMPOSITIONS CONTAINING STRONTIUM OR CALCIUM**

STRONTIUM ODER CALCIUM ENTHALTENDE ANTIPERSPIRANZUSAMMENSETZUNGEN MIT VERBESSERTER WIRKSAMKEIT

COMPOSITIONS ANTITRANSPIRANTES A EFFICACITE ACCRUE CONTENANT DU STRONTIUM OU DU CALCIUM

(84) Designated Contracting States:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priority: **14.06.2013 US 6312345**

(43) Date of publication of application:

12.02.2015 Bulletin 2015/06

(73) Proprietor: **NENNEM**

Montpellier, 34000 (FR)

(72) Inventors:

• **CRUCHOT, Ludovic, SAINT-TROPEZ 83990 (FR)**

(74) Representative: **NENNEM**

Montpellier, 34000 (FR)

(56) References cited:

US-B1- 6 342 210

US-B1- 6 403 069

US-B1- 6 436 381

Note: Within nine months of the publication of the mention of the grant of the European patent in the European Patent Bulletin, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to that patent, in accordance with the Implementing Regulations. Notice of opposition shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

Description

[0001] The present invention relates to enhanced efficacy antiperspirant compositions containing a strontium salt and/or a calcium salt.

5 [0002] Enhanced efficacy aluminum and aluminum-zirconium antiperspirant salts are well known and are described, for example, in GB 2,048,229 and U.S. 4,775,528. These salts are generally made by heat treating a relatively dilute solution of the salt (e.g., about 10% by weight) to increase its HPLC peak 4 to peak 3 ratio, then spray drying to a powder. These salts typically have an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of 0.7 or higher, with at least 70% of the aluminum contained in said peaks. However, these enhanced salts 10 are also known to rapidly revert back to their non-enhanced state (for example, as evidenced by an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of 0.3 or less) in aqueous solution, particularly at concentrations greater than 20%. Consequently, the enhanced antiperspirant salts are generally only available in powder form. Moreover, the enhanced salts are generally only formulated into finished formulations as suspended powders in order to retain their enhanced efficacy.

15 [0003] In U.S. 6,042,816, there are described enhanced efficacy antiperspirant salts (with peak 4:3 > 0.5) that are stable in aqueous solution. These salts include a soluble calcium salt such as calcium chloride and a soluble amino acid such as glycine. Typically, these salts have a Ca:Al+Zr weight ratio of about 1:1 to about 1:28 and an amino acid:Al+Zr weight ratio of about 2:1 to about 1:20. Because these salts retain their enhanced efficacy in aqueous solution (as evidenced by retention of their high peak 4:3 ratio), they 20 have an advantage over conventional enhanced efficacy salts that revert to the non-enhanced form in aqueous solution.

[0004] In U.S. 5,955,065, there are described anhydrous antiperspirant compositions that include a suspended antiperspirant salt, such as an enhanced efficacy aluminum-zirconium tetrachlorohydrate-gly (with peak 4:3 > 0.5), and a water soluble calcium salt, typically in an amount of about 0.5% to 15%.

25 [0005] In U.S. 5,804,203, there are described topical compositions that contain an irritant ingredient (e.g., organic alcohol, carboxylic acid, keto acid, peroxide, etc.), an anti-irritant divalent strontium cation, and a cosmetic or therapeutic active ingredient. The strontium cation is said to reduce skin irritation that would otherwise result from the irritant ingredient. Example 11 illustrates an antiperspirant composition that includes aluminum chlorohydrate, ethanol and strontium nitrate. This composition does not include an amino acid or a zirconium salt. In U.S. 5,958,436, there are described topical compositions that contain an irritant ingredient (e.g., organic alcohol, carboxylic acid, keto acid, peroxide, etc.), and an anti-irritant divalent calcium cation. The calcium cation is said to reduce skin irritation that would otherwise result from the irritant ingredient.

35 [0006] Recently, a new type of enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt is described in U.S. 6,436,381. These salts, when analyzed by HPLC as a 10% aqueous solution using conditions capable of resolving the aluminum into at least four successive peaks (conveniently labeled peaks 2 to 5), exhibit an HPLC peak 5 area of at least 33% or more, preferably at least 45%, based on the total area of HPLC peaks 2 to 5. That is, the salts have a high peak 5 Al content. These salts also typically have a low metal (Al+Zr) to chloride (or anion) ratio, for example, between 0.90 and 1.00. These high peak 5 enhanced 40 efficacy salts, hereinafter referred to as "E⁵AZCH", may have greater efficacy, in some applications, than the previously known enhanced efficacy aluminum-zirconium salts with high peak 4 content (i.e., peak 4 > 30% or peak 4:3 > 0.7 and peak 5 < 25%).

[0007] It would be highly desirable to provide enhanced efficacy antiperspirant compositions with superior efficacy, in particular, with higher efficacy than is currently obtained with the aforementioned E⁵AZCH salts.

45 [0008] The present invention embraces enhanced efficacy antiperspirant compositions containing a strontium salt and/or a calcium salt. It has been found that the inclusion of a strontium salt and/or a calcium salt boosts the efficacy of a high peak 5 antiperspirant salt. As a preferred feature, the antiperspirant salt and the water soluble salt are dissolved in at least a portion of the carrier vehicle. In a more preferred embodiment, the carrier vehicle will comprise water. In another embodiment, the carrier vehicle may 50 comprise a polyhydric alcohol.

[0009] In a further embodiment, the invention embraces an antiperspirant composition comprising, by weight, 8% to 42% (USP) of an aluminum-zirconium chlorohydrate-gly antiperspirant salt, wherein the antiperspirant salt has an HPLC peak 5 area of at least 33%, 0.5% to 15% of a water soluble salt selected from the group consisting of a water soluble strontium salt, a water soluble calcium salt and a mixture thereof, and 10% to 90% water, wherein the antiperspirant salt and the water soluble salt are dissolved in 55 the water. As a preferred feature, this composition may additionally comprise an oil, such as a volatile silicone, and may be in the form of a water-in-oil emulsion.

[0010] The compositions of the present invention include an enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt with a high peak 5 aluminum content. These salts are more fully described in U.S. 6,436,381. These salts, when analyzed by HPLC as a 10% aqueous solution using conditions capable of resolving the aluminum into at least four successive peaks (conveniently labeled peaks 2 to 5), exhibit an HPLC peak 5 area of at least 33% or more, preferably at least 45%, based on the total area of HPLC peaks 2 to 5. The preferred salts include the aluminum-zirconium chlorohydrates, which have an Al:Zr ratio of about 2 to about 10 and a metal (Al+Zr) to chloride ratio (M:Cl) of about 0.9 to about 2.1. The high peak 5 aluminum-zirconium chlorohydrates (hereinafter referred to as "E⁵AZCH") typically have a low metal to chloride ratio, for example, between about 0.90 and about 1.10, preferably between about 0.90 and about 1.00. In addition, the aluminum-zirconium chlorohydrates also include an amino acid, such as glycine, associated with them to prevent polymerization of the zirconium species and reduce skin irritation by raising the pH. Thus, the preferred antiperspirant salts are referred to as aluminum-zirconium chlorohydrate-gly or, alternatively, aluminum-zirconium chlorohydrate-gly (hereinafter abbreviated as "E⁵AZCH-Gly").

[0011] The preferred aluminum-zirconium chlorohydrate-gly antiperspirant salts generally have the empirical formula $\text{Al}_n\text{Zr}(\text{OH})_{[3n+4-m(n+1)]}(\text{Cl})_{[m(n+1)]}(\text{Gly})_q$ where n is 2.0 to 10.0, preferably 3.0 to 8.0, and m is about 0.91 to about 1.11 (which corresponds to M:Cl=1.1-0.9), preferably about 1.00 to about 1.11 (which corresponds to M:Cl=1.0-0.9), and q is about 0.8 to about 4.0, preferably about 1.0 to 2.0. Optionally, glycine ("Gly") may be replaced by another amino acid such as alanine, valine, serine, leucine, or aminobutyric acid, although glycine is preferred. In addition to having a high peak 5 content, the most preferred salts will also have an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.5.

[0012] The compositions of the present invention include a water soluble salt comprising a water soluble strontium salt and/or a water soluble calcium salt. By soluble is meant those salts which are soluble in water or which dissolve in an aqueous solution of antiperspirant salt. Preferred equivalent strontium salts include strontium chloride, strontium bromide, strontium nitrate, strontium citrate, strontium formate, strontium acetate, strontium gluconate, strontium ascorbate, strontium lactate, strontium glycinate and mixtures thereof. Although not preferred, strontium carbonate, strontium sulfate and strontium hydroxide may also be used because they will dissolve in an aqueous solution of the antiperspirant salt. Preferred equivalent calcium salts include calcium chloride, calcium bromide, calcium formate, calcium nitrate, calcium citrate, calcium acetate, calcium gluconate, calcium ascorbate, calcium lactate, calcium glycinate and mixtures thereof. Although not preferred, calcium carbonate, calcium sulfate and calcium hydroxide may also be used because they will dissolve in an aqueous solution of the antiperspirant salt.

[0013] The amount of water soluble salt utilized may vary within a wide range and will comprise 0.5% to 15%, preferably 1% to 10%, more preferably 2% to 6%, by weight, of the composition. When the composition includes a higher level of antiperspirant salt, for example 20% to 42% (USP), then it should also include a higher level of water soluble salt, typically 3% to 15%, more typically 5% to 10%. When the composition includes a lower level of antiperspirant salt, for example 8% to 22% (USP), then it should also include a lower level of water soluble salt, typically 0.5% to 10%, more typically about 1% to about 6%.

[0014] In addition to the antiperspirant salt and the water soluble salt, the composition of the present invention also includes a dermatologically acceptable carrier vehicle. The carrier vehicle may be any of those vehicle components typically used in topical antiperspirant compositions such as, for example, water, alcohol, polyhydric alcohol, organic oil, silicone oil, etc., as well as various other optional cosmetic ingredients typically used to improve the aesthetic properties of the topical composition, such as, for example, fragrances, emollients, wash-off agents, gelling agents, etc. Although the antiperspirant salt and the water soluble salt may be suspended (e.g., in powder form) in an anhydrous carrier vehicle, preferred compositions of the present invention will have both the antiperspirant salt and the water soluble salt dissolved in at least one portion of the carrier vehicle. Preferably the carrier vehicle will comprise water, alcohol or polyhydric alcohol, or a mixture of at least two of these, and the antiperspirant salt and the water soluble salt will be dissolved therein. The carrier vehicle will comprise water (either as the sole vehicle or in addition to other vehicle components) and the antiperspirant salt and the water soluble salt will be dissolved therein.

[0015] Thus, a suitable antiperspirant composition comprises, by weight, 8% to 42% (USP) of the high peak 5 anti-perspirant salt, 0.5% to 15% of the water soluble strontium and/or calcium salt and 10% to 90%, preferably about 15% to about 80%, water. When such a composition is formulated in concentrated form, such as for bulk shipment to finished goods manufacturers who will add the concentrated form as a component to a finished formulation, it will typically comprise 20% to 42% (USP) of the antiperspirant salt, 3% to 15%, preferably 5% to 10%, of the water soluble salt, and 25% to 75% water. Finished topical formulations will generally comprise 8% to 22% (USP) of the antiperspirant salt, 0.5% to 10%, preferably 1% to 6%, of the water soluble salt, and 10% to 50% water.

[0016] The antiperspirant compositions of the present invention may be formulated into finished topical compositions such as liquids (e.g., for roll-on or porous applicators), lotions, creams, gels, soft-solids, solid sticks, etc. the compositions are aqueous solutions, they may be utilized in oil-in-water and water-in-oil emulsions, such as the currently popular clear gel formulations (as described, for example, in U.S. 5,587,153). When formulated as an emulsion (e.g., a water-in-oil emulsion), the composition will comprise, in addition to the water, antiperspirant salt and water soluble salt, an oil such as an organic oil and/or a silicone oil, particularly a volatile silicone. Of course, the aforementioned aqueous solutions also may be used in other aqueous based compositions such as aqueous or aqueous-alcoholic based roll-ons.

[0017] In addition to the above-described aqueous solutions, the present invention also includes compositions comprising the antiperspirant salt, the water soluble strontium and/or calcium salt, and a liquid polyhydric alcohol, wherein the antiperspirant salt and the water soluble salt are dissolved in the polyhydric alcohol. The liquid polyhydric alcohol will typically have from three to six carbon atoms and from two to six hydroxyl groups, such as, for example, propylene glycol and dipropylene glycol. Compositions of this type can be readily formulated into topical antiperspirant compositions which use a polyhydric alcohol vehicle, such as clear sticks gelled with dibenzylidene sorbitol or other gellants (see, for example, 5,705,171).

[0018] The present invention may be further illustrated by the following examples in which the parts and percentages are by weight. The abbreviation E⁵ AZCH-Gly, when used in the examples, means an enhanced efficacy aluminum-zirconium chlorohydrate-gly having an HPLC peak 5 area greater than 40% and a metal (Al+Zr) to chloride ratio between 0.9 and 1.0. This salt was made in accordance with the procedure set out in U.S. 6,436,381.

EXAMPLE 1

[0019] Antiperspirant gel compositions comprising the following ingredients, in which all parts and percentages are by weight, were prepared in the following manner. The water phase components (E⁵AZCH-Gly, Sr(NO₃)₂ (when present) propylene glycol, ethanol, water, alcloxa (when present) and glycine (when present)) and the oil phase components (dimethicone and dimethicone copolyol) are each mixed in separate containers and filtered. The water phase is then slowly added to the oil phase with sufficient mixing to form an emulsion with minimum aeration. This emulsion is then sheared in a homogenizer to form a gel with a viscosity of about 120,000 to 160,000 cP (120-160 Pas).

Ingredient	Weight Percent		
	Ex. 1	Comp. 1	Comp. 2
Water	42.3	45.1	47.0
E ⁵ AZCH-Gly	18.4 ¹	18.4 ¹	
Sr(NO ₃) ₂	5.0		5.0
Ethanol	9.4	10.0	10.4
Propylene Glycol	7.6	8.1	10.6
Dimethicone (DC 225)	9.1	9.7	10.1
Dimethicone Copolyol (DC-3225C)	8.2	8.7	8.4
Glycine			8.0
Alcloxa			0.5
¹ Corresponds to approximately 14 % USP			

[0020] The test product of Ex. 1 (with strontium salt) was tested for thermal efficacy (i.e., hot room sweat reduction) versus the control product of Comp. 1 (without strontium salt) on female panelists in a standard hot room panel study (AvB; test product applied to one axilla and control product applied to other axilla). The test product provided a 12% improvement in thermal efficacy versus the control and this result was highly significant on a statistical basis. In a similar, but separate test, the product of Comp. 2 (with strontium salt, but no antiperspirant salt) was found to provide no sweat reduction. Thus, it was concluded that the strontium salt, alone, does not have antiperspirant efficacy.

EXAMPLES 2 - 6

[0021] Antiperspirant compositions are made with the ingredients and amounts listed in the following table.

Ingredient	Weight Percent				
	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
Water	65.0	60.0	65.0	60.0	64.0
E ⁵ ACZH-Gly	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Sr(NO ₃) ₂	5.0	10.0			3.0
CaCl ₂			5.0	10.0	3.0

5

[0022] These compositions may be used to formulate topical antiperspirant compositions such as aqueous solutions, aqueous-alcoholic solutions and water-in-oil emulsions and will provide extremely high antiperspirant efficacy.

[0023] Throughout the specification reference to HPLC analysis means that chromatograms were obtained as follows: Salt solutions are evaluated for aluminum polymer distribution by HPLC at a concentration of about 10% Al or Al-Zr salt. If the solution to be analyzed is at a higher salt concentration, it is diluted with sufficient water to bring the salt concentration to about 10%. A 1.0μL sample is pumped through a 4.6mm X 50cm column packed with Nucleosil 100-5 (Keystone Scientific Inc.) using a 0.01M aqueous nitric acid solution as the eluent. The flow rate of the mobile phase was controlled at 0.5 mL/min with a Waters 100 unit. HPLC profiles were recorded and processed with a computerized system that included the Millennium 2010 Chromatography Manager software from the Millipore/Waters Corp. A Waters 410 differential refractometer was used as the refractive index detector. The HPLC profiles are read from left to right (higher to lower molecular weight). Following this technique, peaks 3, 4 and 5 generally appear at retention times of about 9.2 to about 10.0 minutes, about 10.5 to about 11.2 minutes, and about 11.8 to about 12.5 minutes respectively. Naturally, of course, other HPLC techniques which use different column materials, eluents and flow rates can be used provided that they sufficiently resolve peaks 2, 3, 4 and 5 with an acceptable degree of precision (i.e., the technique must be capable of resolving the Al into at least four distinct peaks). Obviously, other techniques may place peaks 3, 4 and 5 at different retention times from those given above.

[0024] It should be noted that reference throughout this application to weight percent of antiperspirant salt is intended to be calculated as anhydrous weight percent in accordance with the U.S.P. method. This calculation excludes any bound water and glycine. For aluminum-zirconium chlorohydrate, the calculation is as follows:

$$\%AZCH = \%Al \{ 26.98y + 92.97 + 17.01[3y+4-(y+1)/z] + 35.45(y+1)/z \} / 26.98y$$

where y=Al/Zr ratio and z=metal/Cl ratio.

[0025] For reference purposes, calculation of antiperspirant salt weight percent in accordance with the U.S.P. method compares to the previously used standard industry method as follows: 50% AZCH (std) - 38.5% USP.

Claims

1. An antiperspirant composition comprising a dermatologically acceptable carrier vehicle, 0.5% to 15%, by weight, of a water soluble salt selected from the group consisting of a water soluble strontium salt, a water soluble calcium salt and a mixture thereof and from 8% to 42% (USP) of an aluminum-zirconium chlorohydrate-gly antiperspirant salt having a HPLC peak 5 area of at least 33%, and 10% - 90% water wherein the antiperspirant salt and the water soluble salt are dissolved in the water.
2. The antiperspirant composition of claim 1, comprising 20% to 42% (USP) of said antiperspirant salt, 3% to 15% of said water soluble salt, and 25% to 75% water.
3. The antiperspirant composition of claim 1, comprising 8% to 22% (USP) of said antiperspirant salt, 0.5% to 10% of said water soluble salt, and 10% to 50% water.
4. The antiperspirant composition of claim 1, wherein said antiperspirant salt has an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.5.
5. The antiperspirant composition of claim 1, wherein said antiperspirant salt has an HPLC peak 5 area of at least 45%.
6. The antiperspirant composition of claim 1, 2, 3, 4, 5, wherein said water soluble salt comprises a strontium salt.
7. The antiperspirant composition of claim 6 wherein said strontium salt is selected from the group consisting of strontium chloride, strontium bromide, strontium nitrate, strontium citrate, strontium formate, strontium acetate, strontium gluconate, strontium ascorbate, strontium lactate, strontium glycinate, and mixtures thereof.
8. The antiperspirant composition of claim 1, 2, 3, 4, or 5 wherein said water soluble salt comprises a calcium salt.
9. The antiperspirant composition of claim 8, wherein said calcium salt is selected from the group consisting of calcium chloride, calcium bromide, calcium nitrate, calcium citrate, calcium acetate, calcium gluconate, calcium ascorbate, calcium lactate, calcium glycinate, and mixtures thereof.

Patentansprüche

1. Antitranspirant-Zusammensetzung, umfassend eine dermatologisch akzeptable Tragersubstanz, 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem wasserlöslichen Strontiumsalz, einem wasserlöslichen Calciumsalz und einer Mischung davon sowie 8 % bis 42 % eines Aluminium- Zirkonium-Chlorhydratglycin-Antitranspirant-Salzes mit einer Fläche des HPLC-Peaks 5 von mindestens 33 %, und 10 % bis 90 % Wasser, wobei das Antitranspirant-Salz und das wasserlösliche Salz in dem Wasser gelöst sind.
2. Antitranspirant-Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend 20 % bis 42 % (USP) des Antitranspirant-Salzes, 3 % bis 15 % des wasserlöslichen Salzes und 25 % bis 75 % Wasser.
3. Antitranspirant-Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend 8 % bis 22 % (USP) des Antitranspirant-Salzes, 0,5 % bis 10 % des wasserlöslichen Salzes und 10 % bis 50 % Wasser.
4. Antitranspirant-Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Antitranspirant-Salz ein Verhältnis zwischen den Flächen des HPLC-Peaks 4 und des HPCL-Peaks 3 von mindestens 0,5 aufweist.

5. Antitranspirant-Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Antitranspirant-Salz eine Fläche des HPLC-Peaks 5 von mindestens 45 % aufweist.
- 5 6. Antitranspirant-Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, wobei das wasserlösliche Salz ein Strontiumsalz umfasst.
7. Antitranspirant-Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Strontiumsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Strontiumchlorid, Strontiumbromid, Strontiumnitrat, Strontiumcitrat, Strontiumformiat, Strontiumacetat, Strontiumgluconat, Strontiumascorbat, Strontiumlactat, Strontiumglycinat und Mischungen davon.
- 10 8. Antitranspirant-Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei das wasserlösliche Salz ein Calciumsalz umfasst.
- 15 9. Antitranspirant-Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das Calciumsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Calciumchlorid, Calciumbromid, Calciumnitrat, Calciumcitrat, Calciumacetat, Calciumgluconat, Calciumascorbat, Calciumlactat, Calciumglycinat und Mischungen davon.
- 20

Revendications

- 25 1. Composition antiperspirante comprenant un véhicule acceptable du point de vue dermatologique, 0,5 % à 15 % en poids, d'un sel hydrosoluble choisi dans le groupe constitué d'un sel de strontium hydrosoluble, un sel de calcium hydrosoluble et un mélange de ceux-ci et de 8 % à 42 % d'un sel antiperspirant chlorhydrate-gly d'aluminium- zirconium ayant une aire de pic 5 HPLC d'au moins 33 %, et 10 % à 90 % d'eau dans laquelle le sel antiperspirant et le sel hydrosoluble sont dissous dans l'eau.
- 30 2. Composition antiperspirante selon la revendication 1, comprenant 20 % à 42 % (USP) dudit sel antiperspirant, 3 % à 15 % dudit sel hydrosoluble, et 25 % à 75 % d'eau.
- 35 3. Composition antiperspirante selon la revendication 1, comprenant 8 % à 22 % (USP) dudit sel antiperspirant, 0,5 % à 10 % dudit sel hydrosoluble, et 10 % à 50 % d'eau.
- 40 4. Composition antiperspirante selon la revendication 1, dans laquelle ledit sel antiperspirant a un rapport d'aire de pic 4 sur pic 3 HPLC d'au moins 0,5.
- 45 5. Composition antiperspirante selon la revendication 1, dans laquelle ledit sel antiperspirant a une aire de pic 5 HPLC d'au moins 45 %.
6. Composition antiperspirante selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, dans laquelle ledit sel hydrosoluble comprend un sel de strontium.
- 50 7. Composition antiperspirante selon la revendication 6, dans laquelle ledit sel de strontium est choisi dans le groupe constitué de chlorure de strontium, bromure de strontium, nitrate de strontium, citrate de strontium, formiate de strontium, acétate de strontium, gluconate de strontium, ascorbate de strontium, lactate de strontium, glycinate de strontium, et leurs mélanges.
- 55 8. Composition antiperspirante selon la revendication 1, 2, 3, 4, ou 5, dans laquelle ledit sel hydrosoluble comprend un sel de calcium.
9. Composition antiperspirante selon la revendication 8, dans laquelle ledit sel de calcium est choisi dans le groupe constitué de chlorure de calcium, bromure de calcium, nitrate de calcium, citrate de

calcium, acétate de calcium, gluconate de calcium, ascorbate de calcium, lactate de calcium, glycinate de calcium, et leurs mélanges.

REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION

This list of references cited by the applicant is for the reader's convenience only. It does not form part of the European patent document. Even though great care has been taken in compiling the references, errors or omissions cannot be excluded and the EPO disclaims all liability in this regard.

Patent documents cited in the description

- GB 2048229 A [0002]
- US 4775528 A [0002]
- US 6042816 A [0003]
- US 5955065 A [0004]
- US 5804203 A [0005]
- US 5958436 A [0005]
- US 6436381 B [0006] [0010] [0018]
- US 5587153 A [0016]

Ferméa – Crème pour raffermir la peau

1. Identification du Produit

- Nom commercial : Ferméa
- Code produit : 145821-154-47
- Catégorie : Composition cosmétique
- Forme galénique : crème
- Volume : 50 mL

2. Description et Objectif

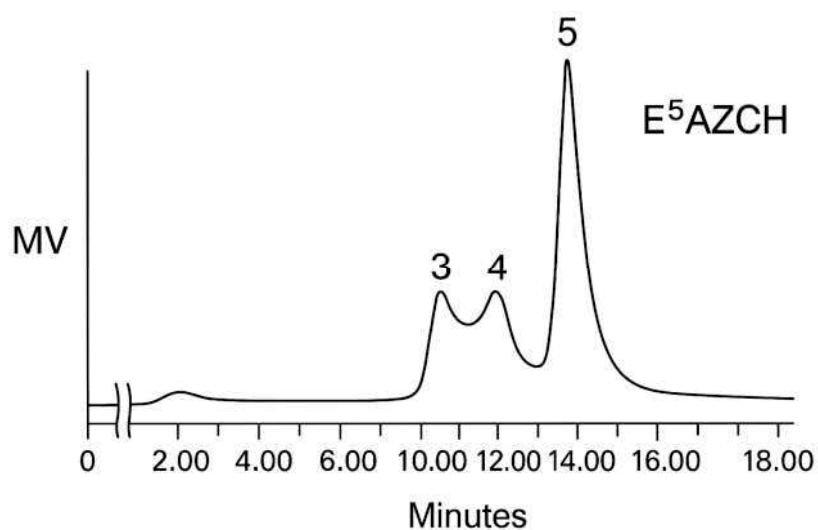
Ce produit est une crème pour raffermir la peau.

Formule spécifiquement développée pour minimiser l'irritation cutanée tout en maintenant une efficacité prolongée (jusqu'à 72h).

3. Composition (INCI)

- 8,5 % formiate de calcium
- 21,2 % E⁵ACZH-Gly (voir spectre d'analyse HPLC ci-dessous)
- 13 % Ethanol
- 8 % Propylène glycol
- Eau (qsp 100)

Les pourcentages indiqués sont en poids.



D1

Numéro du pic	Aire sous la courbe (en % sur le total des pics)
3	22 %
4	22 %
5	56 %

5. Protocole d'Application

- Appliquer une fine couche sur peau propre et sèche.
- Renouveler l'application selon la fréquence recommandée (quotidienne ou espacée selon tolérance).
- Ne pas appliquer sur une peau lésée ou irritée.

7. Conditionnement et Stockage

- Conditionnement primaire : Boîte en aluminium recyclé
- Conditionnement secondaire : Étui en carton recyclable
- Conditions de stockage : À conserver entre 15°C et 25°C, à l'abri de la lumière directe.

8. Informations Réglementaires

- Statut : Produit cosmétique selon règlement (CE) n°1223/2009
- Fabricant : Ferméal, Lyon
- Numéro de lot : 1533-2025
- DDM (Date de Durabilité Minimale) : 12 mois
- Date de dernière mise à jour de la fiche : Janvier 2010



(12) **United States Patent**
Carrillo et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,436,381 B1**
 (45) **Date of Patent:** **Aug. 20, 2002**

(54) **ALUMINUM-ZIRCONIUM
 ANTIPERSPIRANT SALTS WITH HIGH
 PEAK 5 AL CONTENT**

5,955,064 A 9/1999 Giovanniello 424/65
 6,126,928 A 10/2000 Swaile 424/65
 6,245,325 B1 * 6/2001 Shen 424/65

(75) Inventors: **Angel L. Carrillo**, Wellesley, MA (US);
Richard Oryszczak, Palatine, IL (US);
Yan-Fei Shen, Canton, MA (US)

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

EP 653203 5/1995
 GB 1353916 5/1974

(73) Assignee: **The Gillette Company**, Boston, MA
 (US)

OTHER PUBLICATIONS

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this
 patent is extended or adjusted under 35
 U.S.C. 154(b) by 0 days.

Bretschneider et al, "Antiperspirant Efficacy", Proceedings
 of the 9th IFSCC Congress, Boston, MA 1976, pp. 263-75.
 Bretschneider et al, "Physical Properties of Antiperspirant-
 sas Related to Their Efficacy", reprint of article from Cos-
 metics and Perfumery, Feb. 1975.

(21) Appl. No.: **09/696,271**

* cited by examiner

(22) Filed: **Oct. 25, 2000**

Primary Examiner—Barbara P. Badio

(51) **Int. Cl.**⁷ **A61K 7/32**; A61K 7/34;
 A61K 7/38; A61K 7/00

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Stephan P. Williams

(52) **U.S. Cl.** **424/65**; 424/66; 424/68;
 424/400; 424/401; 424/DIG. 5

(58) **Field of Search** 424/65, 66, 68,
 424/400, 401, DIG. 5

(57) ABSTRACT

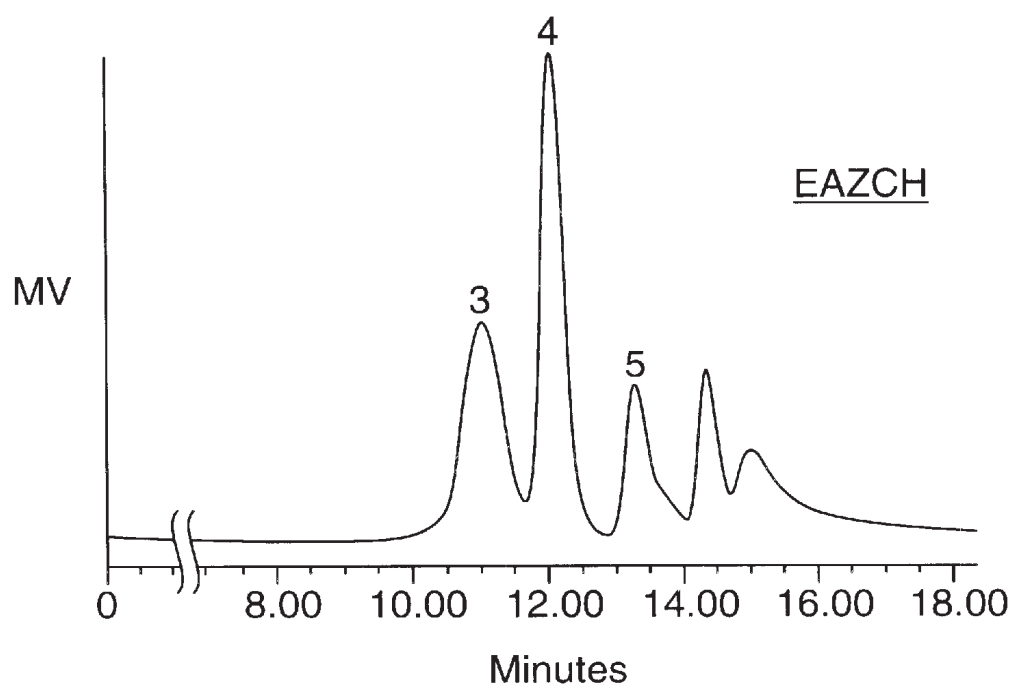
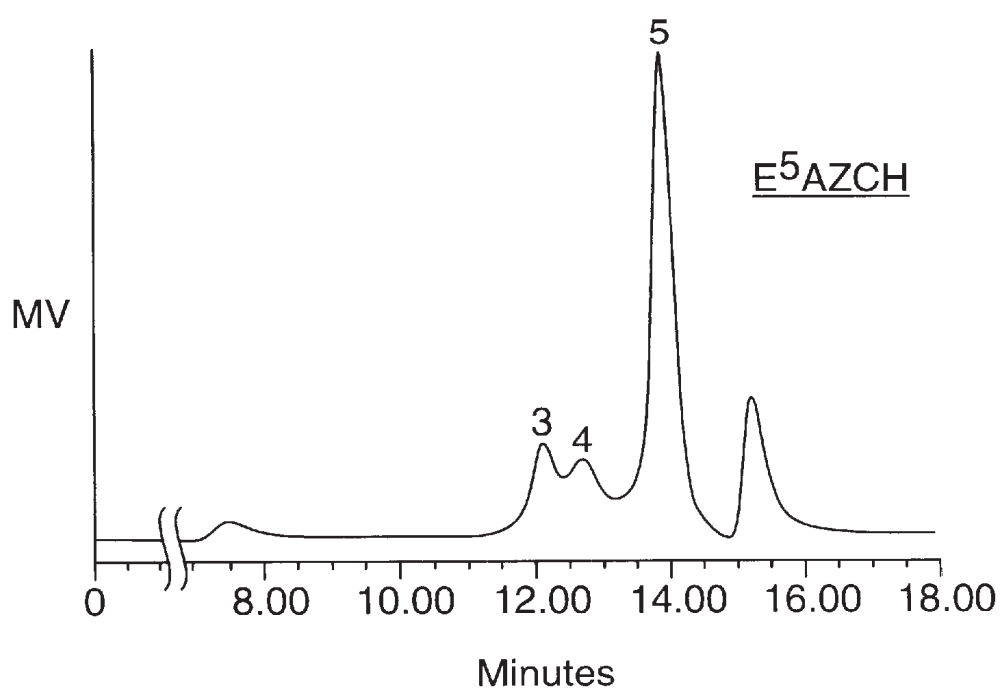
(56) References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,814,585 A 11/1957 Daley 167/90
 2,854,382 A 9/1958 Grad 167/90
 4,331,609 A 5/1982 Orr 424/66
 4,775,528 A 10/1988 Callaghan 424/66
 4,871,525 A 10/1989 Giovanniello et al. 424/66
 4,900,534 A 2/1990 Inward 424/66
 5,225,187 A 7/1993 Carmody 424/66
 5,296,623 A 3/1994 Katsoulis et al. 424/66
 5,320,770 A * 6/1994 Conway et al. 252/75
 5,330,751 A 7/1994 Curtin 424/66
 5,718,876 A 2/1998 Parekh 424/65

Disclosed are enhanced efficacy aluminum-zirconium anti-
 perspirant salt compositions which exhibit an HPLC peak 5
 area content of about 33% or more. Especially preferred are
 aluminum-zirconium antiperspirant salt compositions
 which, in addition to the aforementioned high peak 5
 content, also exhibit an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of
 at least 0.4. The aforementioned salt compositions will
 preferably have a metal (Al+Zr) to chloride (or anion) ratio
 of about 0.90 to about 1.00. Also disclosed are methods of
 making such antiperspirant salt compositions and aqueous
 solutions of such antiperspirant salt compositions. Further
 disclosed are topical compositions comprising a dermato-
 logically acceptable carrier vehicle and a perspiration reduc-
 ing effective amount of an aluminum-zirconium antiperspi-
 rant salt composition as described above.

40 Claims, 1 Drawing Sheet

FIG. 1**FIG. 2**

ALUMINUM-ZIRCONIUM ANTIPERSPIRANT SALTS WITH HIGH PEAK 5 AL CONTENT

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to aluminum-zirconium antiperspirant salts with high peak 5 aluminum content. The present invention also embraces methods of making these antiperspirant salts and compositions containing these antiperspirant salts.

Aluminum-zirconium antiperspirant salts have been known for several decades. See, for example, U.S. Pat. No. 2,814,585 (Daley), U.S. Pat. No. 2,854,382 (Grad), GB 1,353,916 (Bolich), U.S. Pat. No. 4,331,609 (Orr), U.S. Pat. No. 4,775,528 (Callaghan), U.S. Pat. No. 4,871,525 (Giovanniello), U.S. Pat. No. 4,900,534 (Inward), U.S. Pat. No. 5,225,187 (Carmody), U.S. Pat. No. 5,296,623 (Katsoulis), U.S. Pat. No. 5,330,751 (Curtin), EP 653,203 (Rosenberg), U.S. Pat. No. 5,718,876 (Parekh) and U.S. Pat. No. 5,955,064 (Giovanniello). Some of these aluminum-zirconium antiperspirant salts are described as having enhanced efficacy, which means that they provide greater sweat reduction than conventional antiperspirant salts.

The enhanced efficacy salts are typically differentiated from conventional antiperspirant salts by reference to the various aluminum peaks that can be identified when the salt is analyzed by size exclusion chromatography, typically HPLC (high pressure liquid chromatography). A suitable chromatographic technique must be capable of resolving the Al into at least four distinct peaks (labeled peaks 2 (or 1+2), 3, 4 and 5.), such as is shown in U.S. Pat. No. 5,330,751. Up to now, the enhanced efficacy salts have been described as having an increased peak 4 content or an increased peak 4 to peak 3 ratio compared to conventional salts. (In some cases, enhanced salts have been described as having increased "band III" content by some authors, depending on the chromatographic technique and nomenclature employed. Generally, bands I, II, III and IV of one system correspond to peaks 1+2 (band I), 3, 4 and 5 of the other system.) Typically, the known enhanced efficacy salts (measured as 10% solutions) have an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of 0.5 or higher, preferably at least 0.7, with at least 70%, preferably at least 80%, of the aluminum contained in peaks 3 and 4. Thus, the enhanced salts will typically have a peak 4 content of at least 30% of the total aluminum contained in all the peaks (measured by peak area). In contrast, conventional non-enhanced antiperspirant salts have a negligible peak 4 content or a peak 4 to 3 area ratio less than 0.2, typically about 0.1.

Up to now, no one has suggested that peak 5 content plays any role in promoting the efficacy of antiperspirant salts. Aluminum antiperspirant salts are available as 2/3, 3/4, and 5/6 aluminum chlorohydrate ("ACH") depending on the Al:Cl ratio (Al:Cl=1, 1.7 and 2, respectively). While 2/3 ACH has a higher peak 5 content (typically greater than 50%) than 5/6 ACH (typically under 10%), it is not known to have greater antiperspirant efficacy. (See, for example, Bretschneider et al, "Antiperspirant Efficacy", in Proceedings of the 9th IFSCC Congress, Boston, Mass. 1976, pp. 263-75.) In fact, 5/6 ACH is the form used virtually exclusively in commercial antiperspirant products which contain ACH.

Of course, the most widely used antiperspirant products contain aluminum-zirconium salts because they are more efficacious, especially the enhanced forms, as described above, with high peak 4 to peak 3 ratio. Prior to the

discovery of the enhanced Al—Zr salts, U.S. Pat. No. 4,331,609 suggested that Al—Zr salts with a metal to chloride ratio below about 1.3 (e.g., 1.25) may be more efficacious than salts with a higher metal to chloride ratio.

However, this efficacy claim does not appear to have gained acceptance in the industry because salts with low metal to chloride ratios are not believed to have been produced in commercial quantities, at least not to any significant extent. More recently, U.S. Pat. No. 6,126,928 described certain polyhydric alcohol solutions of the salts described in the aforementioned '609 patent.

Generally, all of the commercially used aluminum-zirconium antiperspirant salts have a peak 5 content of less than 25%, more typically less than 10%. Recently, Westwood Chemical has introduced an aqueous aluminum-zirconium chlorohydrate solution (sold under the tradename WZR 35BX3), which is said to have stable viscosity (i.e. viscosity does not increase significantly during normal storage) and appears to be made in accordance with U.S. Pat. No. 5,955,064. This salt has a somewhat elevated peak 5 content in the 20-25% range and a relatively low peak 4 content, typically less than 15%.

The enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salts which are currently available commercially have one significant drawback. They are unstable in aqueous solution, where they rapidly revert back to their non-enhanced state (for example, as evidenced by a significant drop in the HPLC peak 4 to peak 3 area ratio). Consequently, these enhanced antiperspirant salts are generally only available in powder form and must be formulated into finished formulations as suspended powders in order to retain their enhanced efficacy. One solution to this problem is disclosed in U.S. Pat. No. 6,042,816, where stable aqueous solutions are prepared containing a calcium salt in addition to the antiperspirant salt and an amino acid.

It would be highly desirable to provide enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salts which are stable in aqueous solution. This would make it possible to use the enhanced salts in finished formulations that require an aqueous salt form, such as the currently attractive clear gel compositions which have been successfully introduced in recent years. It would also be highly desirable to provide an aluminum-zirconium antiperspirant salt which has even greater antiperspirant efficacy than those currently available.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention embraces enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt compositions which exhibit an HPLC peak 5 area content of about 33% or more, preferably at least 45%, more preferably at least 50%, most preferably at least 55%. Especially preferred are aluminum-zirconium antiperspirant salt compositions which, in addition to the aforementioned high peak 5 content, also exhibit an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.4, preferably at least 0.7, most preferably at least 0.9. The aforementioned salt compositions will preferably have a metal (Al+Zr) to chloride (or anion) ratio of about 0.90 to about 1.00, more preferably about 0.90 to about 0.98, most preferably about 0.90 to about 0.96. The present invention also embraces methods of making such antiperspirant salt compositions and aqueous solutions of such antiperspirant salt compositions. The present invention further embraces topical compositions comprising a dermatologically acceptable carrier and a perspiration reducing effective amount of an aluminum-zirconium antiperspirant salt composition as described above.

It has been surprisingly found that aluminum-zirconium antiperspirant salts with high peak 5 content (i.e. greater than 33%, preferably greater than 45%) are at least equivalent in antiperspirant efficacy to currently available enhanced efficacy salts (with high peak 4 content) in powder form. However, unlike the currently available enhanced salts which lose efficacy in aqueous solution, the high peak 5 salts maintain their enhanced efficacy as aqueous solutions. Moreover, if the high peak 5 salts also have a peak 4 to 3 area ratio of at least 0.4, they have even greater antiperspirant efficacy than currently available enhanced salts. This is very surprising because, although such salts have a high peak 4 to 3 ratio, they have a much lower total peak 4 content than conventional enhanced salts because most of the aluminum is present in peak 5. Conventional enhanced Al—Zr salts typically have at least 70%, more typically about 80% to 90%, of the aluminum in peaks 3 and 4. The salts of the present invention, with high peak 5 content, have less than 67%, typically about 20% to about 50%, of the aluminum in peaks 3 and 4.

DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is an HPLC chromatogram of a conventional enhanced efficacy aluminum-zirconium tetrachlorohydrate-gly antiperspirant salt (Al:Zr=3.6; M:Cl=1.4; peak 4:3=1.3; peak 5=17%).

FIG. 2 is an HPLC chromatogram of a high peak 5 enhanced efficacy aluminum-zirconium octachlorohydrate-gly antiperspirant salt of the present invention (Al:Zr=6.2; M:Cl=0.95; peak 4:3=1.1; peak 5=71.7%).

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention embraces enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt compositions which, when analyzed by HPLC at about 10% (USP) concentration in water, exhibit an HPLC peak 5 area content of at least 33% or more, preferably at least 45% or more, more preferably at least 50% or more, most preferably at least 55% or more (up to about 80%, or even as high as 90%), based on the total aluminum in the salt (as shown in HPLC peaks 2 to 5). The Al—Zr salts will generally have the empirical formula $Al_nZr(OH)_{[3n+4-m(n+1)]}(X)_{[m(n+1)]}(AA)_q$ where X is Cl, Br, I or NO_3 , preferably Cl; n is 2.0 to 10.0, preferably 3.0 to 8.0; m is 0.48 to 1.11 (which corresponds to a metal (Al+Zr) to anion (X) ratio M:X=2.1–0.9), preferably about 1.00 to about 1.11 (which corresponds to M:X=1.00–0.90), more preferably about 1.02 to about 1.11 (which corresponds to M:X=0.98–0.90), and most preferably about 1.04 to about 1.11 (which corresponds to M:X=0.96–0.90); q is about 0.8 to about 4.0, preferably about 1.0 to 2.0; and AA is an amino acid such as glycine, alanine, valine, serine, leucine, or aminobutyric acid, preferably glycine. These salts also generally have some water of hydration associated with them, typically on the order of 1 to 5 moles per mole of salt (typically, about 1% to about 16%, more typically about 4% to about 13% by weight). A preferred antiperspirant salt is an aluminum-zirconium chlorohydrate (i.e. X is Cl), more preferably an aluminum-zirconium tetrachlorohydrate (Al:Zr=2–6; M:Cl=0.9–1.5) or aluminum-zirconium octachlorohydrate (Al:Zr=6–10; M:Cl=0.9–1.5), especially one with a metal to chloride ratio of about 0.90 to 1.00.

In addition to having a high peak 5 content, it is also preferred, for maximum efficacy, that the Al—Zr salt have an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.4,

preferably at least 0.7, and most preferably at least 0.9. Generally, a substantial portion of the balance of the aluminum not contained in peak 5 should be present in peaks 3 and 4 (that is, substantially all of the aluminum is found in peaks 3, 4 and 5). Thus, about 15% to about 67%, preferably about 20% to about 50%, of the aluminum will be present in peaks 3 and 4. In other words, the HPLC peak 3 plus peak 4 areas will comprise about 15% to about 67%, preferably about 20% to about 55%, more preferably about 20% to about 50%, of HPLC peaks 2 to 5.

The Al—Zr salt compositions of the present invention are manufactured by mixing an aqueous solution of an aluminum antiperspirant salt (preferably an enhanced aluminum antiperspirant salt as described below) with an aqueous solution of a zirconium antiperspirant salt, each salt being present in an amount to provide the desired Al:Zr molar ratio, then adjusting the metal:anion (M:X) ratio, if necessary, by addition of an appropriate amount of HX. In order to drive the conversion of the aluminum polymer species toward the lowest molecular weight species which is found in peak 5, it is preferred to maintain a low metal (Al+Zr) to anion (X) ratio, typically $M:X \leq 1$ (e.g. 0.90 to 1.00, preferably 0.90 to 0.98), during the mixing of the aluminum and zirconium salt solutions. Typically the conversion will take about 0.5 to 5 hours at room temperature (20–25° C.). The aqueous solution of Al—Zr salt with high peak 5 content may be used or stored as an aqueous solution, or it may be spray dried or vacuum dried to obtain the salt in solid powder form. Preferably, the salt will be dried to a solid while the peak 4:3 area ratio is above 0.4 to obtain a salt with maximum efficacy. Since the peak 4:3 ratio will decrease with time in solution, while the peak 5 content increases, it is a simple matter to monitor the Al peak content via HPLC over time and select a point to dry the salt where both the peak 5 content and the peak 4:3 ratio are at optimum high levels.

Preferred aluminum salts for use as starting materials are those having the general formula $Al_2(OH)_{6-a}X_a$ wherein X is Cl, Br, I or NO_3 , and a is about 0.3 to about 5, preferably about 0.8 to about 2.5, more preferably about 1 to about 2 (such that the Al to X mole ratio is about 0.9:1 to about 2.1:1). These salts generally have some water of hydration associated with them, typically on the order of 1 to 6 moles per mole of salt. Most preferably, the aluminum salt is aluminum chlorohydrate (i.e. X is Cl in the above formula), especially 5/6 basic aluminum chlorohydrate where a is about 1, such that the aluminum to chlorine mole ratio is about 1.9:1 to 2.1:1, typically about 1.95:1. Aluminum chlorohydrate is referred to as “ACH” herein.

Preferably, the ACH is an enhanced efficacy form, sometimes written as ACH', which has an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.5, preferably at least 0.7, with at least 70%, preferably at least 80%, of the aluminum contained in peaks 3 and 4. The enhanced efficacy aluminum chlorohydrates are readily made by heating a dilute ACH solution (e.g. about 10% salt concentration by weight) at about 80–100° C. for about 4 to 20 hours. It has been found that the greatest antiperspirant efficacy in the final Al—Zr antiperspirant salt with high peak 5 can be obtained when an enhanced efficacy aluminum antiperspirant salt is used as one of the starting materials.

Preferred zirconium salts for use as starting materials are those having the general formula $Zr(OH)_{4-b}X_b$ wherein X is Cl, Br, I, or NO_3 , preferably Cl; and b is about 0.7 to about 4.0, preferably about 2.2 to about 4.0 (i.e., $Zr:X \approx 0.45$ –0.25), more preferably about 3.4 to about 3.8 ($Zr:X \approx 0.29$ –0.26). Although written for convenience as $Zr(OH)_{4-b}X_b$, this salt

is intended to include the well-known zirconyl oxychloride and zirconyl hydroxychloride, which is also often written as $\text{ZrO}(\text{OH})_{2-b}\text{Cl}_b$ (where b , in this instance, is about 1 to 2). The zirconium salts also generally have some water of hydration associated with them, typically on the order of 1 to 7 moles per mole of salt. In addition, the zirconium salt will contain an amino acid, as described above, to prevent gellation. Preferably the zirconium salt is zirconyl hydroxychloride of the formula $\text{Zr}(\text{OH})_{4-b}\text{Cl}_b$ wherein b is about 0.7 to about 4.0, preferably about 2.2 to about 4.0 (i.e., $\text{Zr}:\text{Cl}\approx 0.45\text{--}0.25$), more preferably about 3.4 to about 4.0 ($\text{Zr}:\text{Cl}\approx 0.29\text{--}0.25$), most preferably about 3.4 to about 3.8 ($\text{Zr}:\text{Cl}\approx 0.29\text{--}0.26$). Zirconium salts with a low $\text{Zr}:\text{X}$ ratio are preferred because such salts tend to have a lower molecular weight than other zirconium salts. It is theorized that the use of low molecular weight zirconium salts results in higher antiperspirant efficacy in the final $\text{Al}\text{--}\text{Zr}$ salt. In addition, the use of zirconium salts with a low $\text{Zr}:\text{X}$ ratio also facilitates the manufacture of the preferred $\text{Al}\text{--}\text{Zr}$ salt with a low metal: X ratio.

As an alternative to or in conjunction with the above-described aluminum and zirconium salts, it is also possible to employ aluminum chloride (AlCl_3) and/or zirconium basic carbonate ($\text{Zr}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) as starting materials, provided that the molar ratio of the various reactants is adjusted to arrive at the desired molar ratio of the aluminum, zirconium, hydroxyl and chloride moieties in the final $\text{Al}\text{--}\text{Zr}$ salt prepared.

A preferred high peak 5 enhanced salt is aluminum-zirconium chlorohydrate (i.e. X is Cl), referred to herein as "E⁵AZCH", which has an $\text{Al}:\text{Zr}$ ratio of about 2 to about 10 and a metal: Cl ratio of 0.90 to 1.00, preferably 0.90 to 0.98. This salt will exhibit an HPLC peak 5 area content of about 45% or more, preferably at least 50% or more, more preferably at least 55% or more, up to about 90%, based on the total aluminum in the salt. To achieve maximum efficacy, this salt will also preferably have an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.4, more preferably at least 0.7, and most preferably at least 0.9. It has been surprisingly found that such a salt has superior antiperspirant efficacy, and more surprisingly will maintain its superior antiperspirant efficacy, even when stored as an aqueous solution. This is a distinct advantage over previously known enhanced antiperspirant salts, whose efficacy deteriorates in aqueous solution.

The antiperspirant salts of the present invention may be formulated into topical compositions such as liquids (e.g., for roll-on or porous applicators), lotions, creams, gels, soft-solids, solid sticks, etc. Such compositions will comprise the antiperspirant salt in a perspiration reducing effective amount and a dermatologically acceptable carrier.

In particular, aqueous solutions of these antiperspirant salts may be directly utilized in oil-in-water and water-in-oil emulsions, such as the currently popular clear gel formulations, or in other aqueous based compositions such as aqueous based roll-ons. Preferred aqueous liquid compositions will comprise about 8% to about 45% (USP) by weight, preferably about 18% to about 38% (USP) by weight, antiperspirant salt and about 20% to about 90%, preferably about 45% to about 80%, water, such aqueous compositions optionally including other water soluble cosmetic ingredients (e.g. ethanol or polyhydric alcohol). These aqueous solutions may be stored indefinitely without significant loss of efficacy, unlike solutions of conventional enhanced efficacy salts, and may be diluted to an appropriate concentration (e.g. 6%–22% USP) for topical application when formulated into a commercial product.

It is also possible to make a solution of E⁵AZCH in a liquid polyhydric alcohol such as propylene glycol. The

liquid polyhydric alcohol will typically have from three to six carbon atoms and from two to six hydroxyl groups. Such a solution may be readily obtained by adding the polyhydric alcohol to an aqueous solution of E⁵AZCH as described above, then evaporating off the water under vacuum (see, for example U.S. Pat. No. 5,643,558). Such a polyhydric alcohol composition may advantageously comprise about 8% to about 45% (USP) of said antiperspirant salt. This product can then be readily formulated into topical antiperspirant compositions which use a polyhydric alcohol vehicle, such as clear sticks gelled with dibenzylidene sorbitol or other gellants (see, for example U.S. Pat. No. 5,705,171).

It is especially preferred to produce the E⁵AZCH salts of the present invention in solid powder form, for example by spray drying or vacuum drying the aqueous solution in which these salts are produced. The powdered antiperspirant salts may then be formulated into any known type of topical composition which utilizes powdered salts, including, in particular, liquid roll-on, cream, soft solid and solid stick formulations in which the powdered salt is suspended in an anhydrous, dermatologically acceptable carrier, particularly a carrier comprising a silicone (e.g. cyclomethicone, dimethicone, etc.), typically at a concentration of about 6% to about 22% (USP) active by weight.

The present invention also embraces a method of inhibiting or reducing perspiration by topically applying an effective amount of an antiperspirant composition as described herein to the skin of a human, preferably to the axilla, where such reduction in perspiration is desired by the user. An effective amount is that amount which provides at least a 20% sweat reduction, preferably at least a 40% sweat reduction, when tested in accordance with a standard hot room thermal efficacy protocol, and most preferably that amount which reduces perspiration to a degree that is noticeable by the user. Typically, the amount of antiperspirant composition applied will range from about 0.1 gram to about 1.0 gram per axilla depending on the formulation or such amount as will deliver about 0.01 to about 0.25 gram of antiperspirant active per axilla.

The present invention may be further illustrated by the following examples in which the parts and percentages are by weight. In these examples, the abbreviation ACH means standard efficacy (i.e. non-enhanced) 5/6 basic aluminum chlorohydrate with an $\text{Al}:\text{Cl}$ ratio of about 1.95. Unless otherwise stated, the ACH used in the examples has a concentration of about 42% USP active (nominally 50% by weight). The abbreviation ACH' means an enhanced efficacy form of this salt, that is one having an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.7 with at least 80% of the aluminum contained in peaks 3 and 4. The ACH' is made by diluting ACH with water to form a solution of about 10% concentration, heating the dilute ACH solution at about 85° C. for about 16 hours, then rapidly concentrating the ACH' by vacuum evaporation (for example, using a falling film evaporator) to a concentration of about 42% USP active and cooling to room temperature. The ACH' must be used within several hours of preparation, preferably as soon as possible after preparation, in order to insure that it has the desired high peak 4 to peak 3 ratio.

The abbreviation ZHCG means zirconyl hydroxy chloride-glycine ($\text{Zr}:\text{Gly}\approx 1$). When referring to this material, the $\text{Zr}:\text{Cl}$ ratio (e.g. $\text{Zr}:\text{Cl}\approx 0.28$) will be indicated in parentheses following the abbreviation. The ZHCG may be prepared by reacting zirconium basic carbonate with an appropriate amount of HCl to achieve the desired $\text{Zr}:\text{Cl}$ ratio, then adding the appropriate amount of glycine. The aqueous ZHCG used in the examples has a Zr content of about 8% ($\text{Zr}:\text{Cl}\approx 0.26$) to about 19% ($\text{Zr}:\text{Cl}\approx 1.1$) by weight Zr .

The abbreviation AZCH means aluminum-zirconium chlorohydrate-gly (standard efficacy), EAZCH means a conventional enhanced efficacy AZCH with high peak 4:3 ratio, and E⁵AZCH means an enhanced efficacy AZCH of the present invention with high peak 5.

COMPARATIVE EXAMPLE

In accordance with the technique described in U.S. Pat. No. 4,775,528, freshly prepared aqueous AC' solution is mixed with aqueous ZHCG^a (Zr:Cl=0.67) in the appropriate molar ratio to provide an aqueous solution of enhanced efficacy aluminum-zirconium tetrachlorohydrate (~33%USP) with an Al:Zr mole ratio of about 3.6 and a M:Cl mole ratio of about 1.4. This solution is spray dried to obtain the EAZCH salt in solid powder form. A sample of this antiperspirant salt, when dissolved in water at about 10% concentration and analyzed by HPLC within a few minutes of preparation, produces a chromatogram as shown in FIG. 1. From this chromatogram, it can be seen that more than 80% of the aluminum is contained in peaks 3 and 4, with the peak 4:3 area ratio being about 1.3, while the amount of peak 5 aluminum is about 17% of the total aluminum. As is well-known, this salt cannot be usefully employed in aqueous form because the peak 4:3 ratio deteriorates very quickly, thus reverting to a standard efficacy salt.

The above-described enhanced efficacy salt may be tested for thermal efficacy (i.e. hot room sweat reduction) using volunteer panelists in a standard hot room protocol. The test product (vehicle plus enhanced efficacy salt) is applied to one axilla and control product (vehicle only or vehicle plus standard efficacy antiperspirant salt) is applied to the other axilla. The above-described enhanced efficacy salt typically provides a sweat reduction of about 57–62% versus about 47–52% obtained with standard efficacy salt, when suspended as an 18–19% USP active in a liquid volatile silicone carrier vehicle. Also, a freshly prepared aqueous solution of the above-described enhanced efficacy salt (20% USP active) typically provides a sweat reduction of about 63–69% versus about 48–54% obtained with standard efficacy salt in aqueous solution at the same concentration.

EXAMPLE 1

Freshly prepared aqueous ACH' solution (or in one case, sample H, standard ACH solution) is mixed with aqueous ZHCG solution (as defined below) in the appropriate molar ratio to provide the desired Al:Zr ratio along with sufficient HCl, as needed, to provide the desired M:Cl ratio, thus forming aqueous solutions of enhanced efficacy aluminum-zirconium chlorohydrates (about 30–35% USP active) with Al:Zr mole ratios, M:Cl mole ratios, and HPLC peaks as shown in Table 1 below. The various ZHCG solutions used are as follows: ZHCG^b (Zr:Cl=0.26–0.28), ZHCG^c (Zr:Cl=0.44–0.45), and ZHCG^d (Zr:Cl=0.44–0.45), the ZHCG^d being a blend of about 60 parts ZHCG^b and about 40 parts ZHCG^f (Zr:Cl=1.05–1.10). A portion of each antiperspirant salt solution is retained for further testing, and the remainder is spray dried to recover the antiperspirant salt as a powder. Antiperspirant salt B, when diluted to about 10% concentration, produces an HPLC chromatogram as shown in FIG. 2.

TABLE 1

Enhanced Al—Zr Salts With High Peak 5					
E ⁵ AZCH	ZHCG	Al:Zr	M:Cl	Peak 5	Peak 4:3
A	b	10	0.94	53.9	0.41
B ¹	b	6.2	0.95	71.7	1.1
C	b	10	0.94	53.7	0.46
D	d	2	0.92	51.8	1.9
E	c	2.1	0.95	48.5	2.4
F	d	2	0.92	57.7	1.72
G ²	d	2	0.9	74.7	0.17
H ³	d ⁴	2	0.94	57.2	0.2
J	b	4.6	0.96	50.0	1.7
K	b	7.8	1.15	33.7	2.0

¹Aged 1.5 years as aqueous solution (~33% USP)
²Heated at 70° C. for 24 hours after mixing components to reduce the peak 4:3 ratio
³Made with standard ACH (peak 4:3 ratio <0.2)
⁴Zr:Cl = 0.47 by blending ZHCG^b (Zr:Cl = 0.28) and ZHCG^a (Zr:Cl = 0.67)

EXAMPLE 2

The above-described high peak 5 enhanced efficacy salts of Example 1 are tested for thermal efficacy (i.e. hot room sweat reduction) using volunteer panelists in a standard hot room protocol. The test product is applied to one axilla and control product is applied to the other axilla in an AvB comparison. In all cases, the test product comprises vehicle (as described below) plus high peak 5 enhanced efficacy salt (E⁵AZCH). The control product comprises vehicle plus conventional enhanced efficacy (high peak 4:3) antiperspirant salt (EAZCH), except where the vehicle is a clear gel formulation, in which case a standard efficacy salt (AZCH) is used because of the instability of the conventional enhanced salt in aqueous formulations. To counteract this instability, the formulation identified as “Aqueous” below, is freshly prepared with powdered EAZCH just prior to being tested. The formulations tested are set out below and the results are shown in Table 2. The results are reported as the average sweat reduction (“S.R.”) gain over the control (i.e. the absolute percentage point increase in sweat reduction over the control).

Aqueous	Roll-On
20% USP AP active q.s. water Clear Gel	20.0% AP active 75.1% Cyclomethicone 3.5% Quaternium-18 hectorite
23.5% AP active 39.8% Water 8.7% Propylene Glycol	1.0% Propylene carbonate .4% Fragrance Solid
10.0% Ethanol 9.7% Dimethicone 8.1% Cyclomethicone (and) Dimethicone copolyol 0.2% Fragrance	23.5% AP active 51.9% Cyclomethicone 13.5% Stearyl alcohol 3.0% Hydrogenated castor oil 4.0% Myristyl myristate 1.8% Silica 2.3% Fragrance/Silk Powder

TABLE 2

Thermal Efficacy of Al—Zr Salts With High Peak 5			
E ⁵ AZCH	Vehicle	Control	Avg. S.R. Gain Over Control
A	Roll-On	EAZCH	5.8 (p = 0.0001)
B	Aqueous ¹	EAZCH	7.0 (p = 0.004)
C	Aqueous	EAZCH	4.2 (p = 0.025)
C	Clear Gel	AZCH	15.9 (p = 0.0001)
C	Clear Gel ²	AZCH	13.3 (p = 0.0001)
D	Aqueous	EAZCH	5.9 (p = 0.0001)
D	Aqueous	EAZCH	4.6 (p = 0.002)
D	Roll-On	EAZCH	8.7 (p = 0.0001)
E	Aqueous	EAZCH	1.3 (N.S.) ⁴
F	Aqueous	EAZCH	4.5 (p = 0.059)
F	Solid	EAZCH	4.0 (p = 0.012)
G ³	Solid	EAZCH	2.1 (N.S.)
H ³	Aqueous	EAZCH	0.3 (N.S.)
J	Aqueous	EAZCH	4.3 (p = 0.001)
K	Aqueous	EAZCH	1.7 (N.S.)

¹Aged 1.5 years

²Aged 3 months at 45° C. (HPLC of extracted salt: peak 4:3 = 0.47; peak 5 = 65.8)

³Low peak 4:3 ratio (0.2)

⁴N.S. = not significant

From the above data, it can be seen that the preferred enhanced antiperspirant salts of the present invention (high peak 5 and peak 4:3>0.4; e.g. salts A, B, C, D, F and J) are more efficacious than conventional enhanced antiperspirant salts (high peak 4:3 ratio, but low peak 5). This result is surprising because the amount of aluminum contained in peaks 3 and 4 of the E⁵AZCH salt is considerably reduced versus the EAZCH (<50% vs. >80%). Even more surprising is the fact that the E⁵AZCH salt (salt B) retains its superior efficacy when stored as a concentrated aqueous solution (in this case, for 1.5 years). Conventional enhanced salts lose their enhanced state in aqueous solution.

When formulated as a clear gel, the high peak 5 salt (salt C) is substantially more efficacious than the current commercial clear gel product, which must use a standard efficacy salt, and this high peak 5 salt maintains its high efficacy even after storage of the clear gel at high temperature. In addition, the high peak 5 salts with low peak 4:3 ratio (salts G and H) are surprisingly just as efficacious as the conventional enhanced salt with high peak 4:3 ratio. Such salts, while not quite as efficacious as the preferred salts, can provide a useful alternative to the currently available enhanced salts, particularly where improved efficacy is desired in aqueous based formulations where current enhanced salts cannot be used. Similarly, salt K, with only a modest peak 5 content (peak 5=33.7%) is just as efficacious as a conventional enhanced salt and could be an advantageous alternative, particularly in aqueous based formulations. Although salt E proved to be just as efficacious as the conventional enhanced salt and would thus offer the same advantage as salts G and H, it is believed that further testing would reveal that an E⁵AZCH with a peak 5 content of 48% would be somewhat more efficacious than a conventional enhanced salt.

Throughout the specification reference to HPLC analysis means that chromatograms are obtained as follows: Salt solutions are evaluated for aluminum polymer distribution by HPLC at a concentration of about 10% (USP) Al—Zr salt. If the solution to be analyzed is at a higher salt concentration, it is diluted with sufficient water to bring the salt concentration to about 10%. A 1.0 μ L sample is injected into a Waters U6K injector, then pumped through a 4.6 mm $\times$ 500 mm column packed with Nucleosil 100-5 silica with pore size of 100 angstroms and particle size of 5 μ m (Keystone Scientific Inc.) using a 0.01M aqueous nitric acid

solution as the eluant. The flow rate of the mobile phase is controlled at 0.5 mL/min with an LDC/Milton Roy Constametric-II metering pump (ThermoQuest Inc.). HPLC profiles are recorded and processed with a computerized system that includes the Millennium 32 Chromatography Manager software from Waters Corp. A Waters 2410 differential refractometer is used as the refractive index detector. The HPLC profiles are read from left to right (higher to lower molecular weight). Following this technique, peak 3 typically appears at a retention time of about 11.0–12.0 minutes (Kd=0.58–0.61), peak 4 typically appears at a retention time of about 11.9–12.9 minutes (Kd=0.62–0.72), and peak 5 typically appears at a retention time of about 13.3–14.0 minutes (Kd=0.83–0.91). Naturally, of course, other HPLC techniques which use different column materials, eluants and flow rates can be used provided that they sufficiently resolve peaks 3, 4 and 5 with an acceptable degree of precision (i.e. the technique must be capable of resolving the Al into at least four distinct peaks, with the first Al peak being labeled peak 2 or peak 1+2). Obviously, such other techniques may place peaks 3, 4 and 5 at different retention times from those given above.

It should be noted that reference throughout this application to weight percent of antiperspirant salt is intended to be calculated as anhydrous weight percent in accordance with the new U.S.P. method. This calculation excludes any bound water and glycine. For aluminum-zirconium chlorohydrate, the calculation is as follows:

$$\%AZCH = \%Al \{ 26.98y + 92.97 + 17.01[3y + 4 - (y+1)/z] + 35.45(y+1)/z \} / 26.98y$$

where y=Al/Zr ratio and z=metal/Cl ratio.
For reference purposes, calculation of antiperspirant salt weight percent in accordance with the U.S.P. method compares to the previously used standard industry method as follows: 50% AZCH (std)=38.5% USP.

- What is claimed is:
1. An enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt which, when analyzed by HPLC as a 10% aqueous solution using conditions capable of resolving the aluminum into at least four successive peaks (labeled peaks 2 to 5), exhibits an HPLC peak 5 area of at least 33% or more based on the total area of HPLC peaks 2 to 5.
 2. The antiperspirant salt of claim 1 wherein said HPLC peak 5 area is at least 45%.
 3. The antiperspirant salt of claim 1 wherein said HPLC peak 5 area is at least 50%.
 4. The antiperspirant salt of claim 1 wherein said HPLC peak 5 area is at least 55%.
 5. The antiperspirant salt of claim 1, 2, 3 or 4 having an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.4, and wherein substantially all of the aluminum is found in peaks 3, 4 and 5.
 6. The antiperspirant salt of claim 5 wherein said antiperspirant salt is an aluminum-zirconium chlorohydrate.
 7. The antiperspirant salt of claim 1 wherein the HPLC peak 5 area comprises about 45% to about 80% and the HPLC peak 3 plus peak 4 areas comprise about 20% to about 55% of HPLC peaks 2 to 5.
 8. The antiperspirant salt of claim 7 having an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.4.
 9. The antiperspirant salt of claim 8 wherein said antiperspirant salt is an aluminum-zirconium chlorohydrate.
 10. The antiperspirant salt of claim 1 wherein said antiperspirant salt is an aluminum-zirconium chlorohydrate.
 11. The antiperspirant salt of claim 10 having a metal (Al+Zr) to chloride ratio of 0.90 to 1.00.

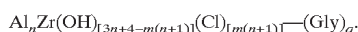
11

12. The antiperspirant salt of claim 11 having an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.4, and wherein substantially all of the aluminum is found in peaks 3, 4 and 5.

13. The antiperspirant salt of claim 12 wherein said HPLC peak 5 area is at least 45%.

14. The antiperspirant salt of claim 1 having the formula $\text{Al}_n\text{Zr}(\text{OH})_{[3n+4-m(n+1)]}(\text{X})_{[m(n+1)]}(\text{AA})_q$ wherein X is Cl, Br, I or NO_3 , n is 2.0 to 10.0, m is 0.48 to 1.11, q is about 0.8 to about 4.0, and AA is an amino acid.

15. The antiperspirant salt of claim 14 having the formula



16. The antiperspirant salt of claim 15 wherein m is about 1.00 to about 1.11.

17. The antiperspirant salt of claim 15 wherein m is about 1.02 to about 1.11.

18. The antiperspirant salt of claim 15 wherein m is about 1.04 to about 1.11.

19. The antiperspirant salt of claim 16 wherein q is about 1.0 to 2.0.

20. The antiperspirant salt of claim 16 having an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.4.

21. An aqueous composition comprising water and, dissolved therein, an enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt according to claims 1, 7, 8, 9, 16 or 20.

22. The aqueous composition of claim 21 comprising about 8% to about 45% (USP) by weight of said antiperspirant salt.

23. A composition comprising a liquid polyhydric alcohol and, dissolved therein, an enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt according to claims 1, 7, 8, 9, 16 or 20.

24. The composition of claim 23 comprising about 8% to about 45% (USP) by weight of said antiperspirant salt.

25. A clear antiperspirant gel composition comprising a water-in-oil emulsion having a water phase and an oil phase, wherein the water phase comprises an aqueous composition according to claim 21.

26. A topical antiperspirant composition comprising a dermatologically acceptable carrier and a perspiration reducing effective amount of an enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt according to claims 1, 7, 8, 9, 16 or 20.

27. The topical antiperspirant composition of claim 26 wherein said carrier is an anhydrous carrier and said antiperspirant salt is in solid powder form suspended in said anhydrous carrier.

28. The topical antiperspirant composition of claim 27 wherein said anhydrous carrier comprises a silicone.

29. The topical antiperspirant composition of claim 26 in the form of a liquid, lotion, cream, gel, soft-solid, or solid stick.

12

30. A method of reducing perspiration from human skin comprising applying to human skin a topical antiperspirant composition according to claim 26.

31. A method of reducing perspiration from human skin comprising applying to human skin an enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt according to claims 1, 7, 8, 9, 16 or 20.

32. A method of preparing an enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt of the formula $\text{Al}_n\text{Zr}(\text{OH})_{[3n+4-m(n+1)]}(\text{X})_{[m(n+1)]}(\text{AA})_q$ wherein X is Cl, Br, I or NO_3 , n is 2.0 to 10.0, m is 1.00 to 1.11, q is about 0.8 to about 4.0, and AA is an amino acid, said salt having an HPLC peak 5 area of at least about 33%, which method comprises mixing an aqueous solution of an aluminum antiperspirant salt of the formula $\text{Al}_2(\text{OH})_{6-a}\text{X}_a$ wherein X is Cl, Br, I or NO_3 and a is about 1 to about 2, with an aqueous solution comprising an amino acid and a zirconium antiperspirant salt of the formula $\text{Zr}(\text{OH})_{4-b}\text{X}_b$ wherein X is Cl, Br, I, or NO_3 and b is about 0.7 to about 4.0, each of said aluminum antiperspirant salt and said zirconium antiperspirant salt being present in an amount to provide an Al:Zr molar ratio of 2.0 to 10.0, adjusting the metal (Al+Zr) to anion (X) ratio (M:X) to 0.90 to 1.00, if necessary, by addition of an appropriate amount of aqueous HX, and maintaining the mixture until the aluminum-zirconium antiperspirant salt formed has an HPLC peak 5 area of at least about 33%.

33. The method of claim 32 comprising adjusting the metal (Al+Zr) to anion (X) ratio (M:X) to 0.90 to 0.98.

34. The method of claim 32 wherein X is Cl for both the aluminum and zirconium salts and b is about 2.2 to about 4.0.

35. The method of claim 34 wherein b is about 3.4 to about 4.0.

36. The method of claim 34 comprising adjusting the metal (Al+Zr) to anion (X) ratio (M:X) to 0.90 to 0.98.

37. The method of claim 35 comprising adjusting the metal (Al+Zr) to anion ratio (M:X) to 0.90 to 0.98.

38. The method of claim 32, 33, 34, 35, 36 or 37 wherein said aluminum antiperspirant salt has an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.5 with at least 70% of the aluminum contained in peaks 3 and 4.

39. The method of claim 32 or 36 which additionally comprises drying said solution to obtain said enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt in solid form.

40. The method of claim 39 wherein said aluminum antiperspirant salt has an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.5 with at least 70% of the aluminum contained in peaks 3 and 4, and said enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt in solid form has an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of at least 0.4 with at least 20% of the aluminum contained in peaks 3 and 4.

* * * * *



US006375938B1

(12) **United States Patent**
Clothier, Jr. et al.

(10) **Patent No.: US 6,375,938 B1**
 (45) **Date of Patent: Apr. 23, 2002**

(54) **ANTIPERSPIRANT AND DEODORANT
 COMPOSITIONS CONTAINING A LOW
 MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE
 GELLANT**

(75) Inventors: **James G. Clothier, Jr.**, Boston; **Jeffrey
 R. Carlson, Sr.**, Pembroke; **Dennis J.
 Colwell**, Mansfield, all of MA (US)

(73) Assignee: **The Gillette Company**, Boston, MA
 (US)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this
 patent is extended or adjusted under 35
 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **09/842,560**

(22) Filed: **Apr. 26, 2001**

(51) **Int. Cl.**⁷ **A61K 7/32**; A61K 7/34;
 A61K 7/38; A61K 7/00; A61K 31/74

(52) **U.S. Cl.** **424/65**; 424/66; 424/68;
 424/78.02; 424/78.08; 424/400; 424/401

(58) **Field of Search** 424/65, 66, 68,
 424/78.02, 78.08, 400, 401

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

5,102,656 A 4/1992 Kasat 424/66

5,122,519 A 6/1992 Ritter 514/152
 5,384,117 A 1/1995 Vu et al. 424/66
 5,648,066 A 7/1997 Stepniewski 424/64
 6,103,250 A 8/2000 Brieva et al. 424/401
 6,139,824 A 10/2000 Ribery et al. 424/65
 6,177,066 B1 1/2001 Pataut et al. 424/65

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

JP 61-69711 4/1986

Primary Examiner—Shelley A. Dodson

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Stephan P. Williams

(57) **ABSTRACT**

The present invention embraces an anhydrous topical antiperspirant or deodorant composition comprising an antiperspirant or deodorant active, a dermatologically acceptable volatile silicone liquid carrier vehicle and a polyethylene homopolymer dissolved in the vehicle to serve as a thickening or solidifying agent, wherein the polyethylene homopolymer has a molecular weight of about 200 to about 800 daltons, preferably about 300 to about 600 daltons, most preferably about 400 to about 500 daltons. The composition should be substantially free of any other organic or natural waxes. The present invention also embraces a method of inhibiting or reducing perspiration or a method of inhibiting or reducing malodor by topically applying an effective amount of such an antiperspirant composition or deodorant composition to the skin.

24 Claims, No Drawings

1

ANTIPERSPIRANT AND DEODORANT COMPOSITIONS CONTAINING A LOW MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE GELLANT

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to anhydrous antiperspirant compositions and deodorant compositions that contain a low molecular weight polyethylene gellant. It also relates to a method of reducing perspiration or to a method of reducing malodor by topically applying an effective amount of such an antiperspirant composition or deodorant composition to the skin.

Antiperspirant and deodorant compositions are generally available in the form of liquid (for roll-on, porous dome or aerosol application), solid stick and soft solid or cream or gel. One type of known composition comprises a liquid carrier vehicle, such as a silicone or a polyhydric alcohol, an antiperspirant or deodorant active such as an aluminum or aluminum-zirconium antiperspirant salt or triclosan, and one or more gelling agents. Typical gelling agents include waxes such as paraffin and hydrogenated triglycerides (e.g. castor wax), fatty alcohols such as stearyl alcohol, fatty amides such as stearamide MEA, 12-hydroxystearic acid (including esters and amides thereof), N-acyl amino acid amides, and dibenzylidene sorbitol. U.S. Pat. Nos. 5,102,656 and 5,384,117 mention polyethylene homopolymer as one of several possible types of gelling agents for certain antiperspirant compositions, but neither of these patents exemplifies any actual antiperspirant formulations containing polyethylene homopolymer. Moreover, the polyethylene homopolymers generally available at that time have molecular weights in excess of 1500 daltons, have poor solubility in volatile silicone and make poor gellants in the absence of co-solvents.

U.S. Pat. No. 6,139,824 discloses deodorant compositions which are water-in-oil emulsions. The description suggests that the fatty (or oil) phase can include one or more waxes and mentions polyethylene wax in a list of possible waxes. Example 1 provides a deodorant stick that includes water (44.95%), cyclomethicone (22.50%), and Polywax 500 polyethylene (12.5%). U.S. Pat. No. 6,177,066 discloses solid deodorant and antiperspirant compositions that are essentially anhydrous and that include, as a solidifying agent, a mixture of waxes containing at least one polyethylene wax and at least one natural wax, both of which have a melting point greater than 80° C.

There has been an ongoing effort to improve the application aesthetics of antiperspirant and deodorant compositions, as well as the efficacy of such compositions. Currently the most efficacious antiperspirant compositions contain the so-called "enhanced efficacy" aluminum or aluminum-zirconium antiperspirant salts suspended in an anhydrous carrier. The enhanced efficacy aluminum and aluminum-zirconium antiperspirant salts include those described, for example, in GB 2,048,229 and U.S. Pat. No. 4,775,528 (high peak 4:3 ratio) and in U.S. Ser. No. 09/696,271 (Al peak 5>33%).

It would be highly desirable to provide an antiperspirant or deodorant composition that has improved application aesthetics such as a smooth, tack-free application without feeling cold, wet or oily, without leaving a visible residue, and with improved glide as well as decreased drag and stickiness. It would also be highly desirable to provide an antiperspirant or deodorant composition that is more efficacious—that is, inhibits perspiration or inhibits malodor

2

to a greater degree—than those compositions which are currently available. It would be further desirable to provide an antiperspirant or deodorant composition that can be formulated with fewer ingredients than those compositions currently available because this would reduce costs, simplify manufacturing, and avoid ingredients that reduce efficacy.

It has now been discovered that superior antiperspirant and deodorant compositions can be made by including a low molecular weight polyethylene homopolymer as a thickening or solidifying agent.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention embraces an anhydrous topical antiperspirant or deodorant composition comprising an antiperspirant or deodorant active, a dermatologically acceptable volatile silicone liquid carrier vehicle and a polyethylene homopolymer dissolved in the vehicle to serve as a thickening or solidifying agent, wherein the polyethylene homopolymer has a molecular weight of about 200 to about 800 daltons, preferably about 300 to about 600 daltons, most preferably about 400 to about 500 daltons. The composition should be substantially free of any other organic or natural waxes. The present invention also embraces a method of inhibiting or reducing perspiration or a method of inhibiting or reducing malodor by topically applying an effective amount of such an antiperspirant composition or deodorant composition to the skin.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention embraces an anhydrous topical antiperspirant or deodorant composition preferably comprising, by weight, about 0.01% to about 25%, more preferably about 0.1% to about 23%, antiperspirant or deodorant active, about 25% to about 98%, more preferably about 35% to about 95%, volatile silicone and about 1% to about 25%, more preferably about 2% to about 17%, polyethylene homopolymer dissolved in the volatile silicone. The polyethylene homopolymer has a molecular weight of about 200 to about 800 daltons, preferably about 300 to about 600 daltons, more preferably about 400 to about 500 daltons. Suitable polyethylene homopolymers include Performalene 400 (MW=400) and Performalene PL (MW=500) available from New Phase Technologies, Piscataway, N.J. By "anhydrous" is meant that the composition is substantially free (that is, contains less than 5%, preferably less than 2%, more preferably less than 1%, and most preferably less than 0.1% by weight) of free water (that is, excluding any water of hydration associated with the antiperspirant salt).

When the composition of the present invention is intended to be used as a topical deodorant, it will generally comprise, by weight, about 0.01% to about 10%, preferably about 0.1% to about 6%, deodorant active. When the composition of the present invention is intended to be used as a topical antiperspirant, it will generally comprise, by weight, about 6% to about 25%, preferably about 10% to about 23%, antiperspirant active.

A suitable deodorant active may be any agent that inhibits, suppresses, masks or neutralizes malodor. These may include (1) antimicrobial or bactericidal agents which kill the bacteria responsible for malodor production, (2) agents which inhibit or suppress or interfere with the bacterial enzymatic pathway that produces malodor, (3) agents which mask or absorb or neutralize malodor or (4) fragrances, encapsulated fragrances, or fragrance precursors which produce fragrances in the underarm. Examples of such deodor-

ant actives include triclosan, triclocarban, usnic acid salts, zinc phenolsulfonate, β -chloro-D-alanine, D-cycloserine, aminooxyacetic acid, cyclodextrin, sodium bicarbonate, fragrances, etc. Aluminum and aluminum-zirconium antiperspirant salts also function as deodorant active agents, even when used as relatively low levels (e.g., 1–9% by weight).

A suitable antiperspirant active may be any agent that inhibits or reduces perspiration from the skin, particularly the axilla (underarm). Antiperspirant actives include the aluminum and aluminum-zirconium antiperspirant salts, particularly the enhanced efficacy antiperspirant salts. Preferred compositions of the present invention will comprise, by weight, about 3% to about 25%, more preferably about 10% to about 23%, of an aluminum or an aluminum-zirconium antiperspirant salt (except, when in aerosol form, it will comprise about 3% to about 15% aluminum antiperspirant salt).

Preferred aluminum salts are those having the general formula $Al_2(OH)_{6-a}X_a$ wherein X is Cl, Br, I or NO_3 , and a is about 0.3 to about 5, preferably about 0.8 to about 2.5, more preferably about 1 to about 2 (such that the Al to X mole ratio is about 0.9:1 to about 2.1:1). These salts generally have some water of hydration associated with them, typically on the order of 1 to 6 moles per mole of salt. Most preferably, the aluminum salt is aluminum chlorohydrate (i.e. X is Cl in the above formula), especially 5/6 basic aluminum chlorohydrate where a is about 1, such that the aluminum to chlorine mole ratio is about 1.9:1 to 2.1:1. Aluminum chlorohydrate is referred to as “ACH” herein.

Preferred aluminum-zirconium salts are mixtures or complexes of the above-described aluminum salts with zirconium salts of the formula $ZrO(OH)_{2-pb}Y_b$ wherein Y is Cl, Br, I, NO_3 , or SO_4 , b is about 0.8 to 2, and p is the valence of Y. The zirconium salts also generally have some water of hydration associated with them, typically on the order of 1 to 7 moles per mole of salt. Preferably the zirconium salt is zirconyl hydroxychloride of the formula $Zr(OH)_{4-b}Cl_b$ where b is about 0.7 to about 4.0 (which is intended to include the structure sometimes written as $ZrO(OH)_{2-d}Cl_d$ where d is about 1 to 2). The aluminum-zirconium salts encompassed by the present invention have an Al:Zr mole ratio of about 2 to about 10, and a metal:X+Y ratio of about 0.73 to about 2.1, preferably about 0.9 to 1.5. A preferred salt is aluminum-zirconium chlorohydrate (i.e. X and Y are Cl), which has an Al:Zr ratio of about 2 to about 10 and a metal:Cl ratio of about 0.9 to about 2.1. Thus, the term aluminum-zirconium chlorohydrate is intended to include the tri-, tetra-, penta- and octachlorohydrate forms, with aluminum-zirconium tetrachlorohydrate being most preferred. Aluminum-zirconium chlorohydrate is referred to as “AZCH” herein. Generally, the aluminum-zirconium antiperspirant salts also contain a neutral amino acid such as glycine, typically in an amount to provide a Zr:Gly ratio of about 1:1 to about 1:4.

The preferred aluminum and aluminum-zirconium salts for use in compositions of the present invention are of the enhanced efficacy type. The enhanced efficacy salts are typically differentiated from conventional antiperspirant salts by reference to the various aluminum peaks that can be identified when the salt is analyzed by size exclusion chromatography, typically HPLC (high pressure liquid chromatography), of 10% aqueous salt solutions. A suitable chromatographic technique must be capable of resolving the Al into at least four distinct peaks (labeled peaks 2 (or 1+2), 3, 4 and 5,), such as is shown in U.S. Pat. No. 5,330,751. One type of enhanced efficacy salt has been described as

having an increased peak 4 content or an increased peak 4 to peak 3 ratio compared to conventional salts. (In some cases, enhanced salts have been described as having increased “band III” content by some authors, depending on the chromatographic technique and nomenclature employed. Generally, bands I, II, III and IV of one system correspond to peaks 1+2 (band I), 3, 4 and 5 of the other system.) Typically, the known enhanced efficacy salts (measured as 10% solutions) have an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio of 0.5 or higher, preferably at least 0.7, with at least 70%, preferably at least 80%, of the aluminum contained in peaks 3 and 4. (The aluminum present in peaks 3 and 4 should be of the Al^c type, not Al^b , when analyzed by the ferron test.) Thus, the enhanced salts will typically have a peak 4 content of at least 30% of the total aluminum contained in all the peaks (measured by peak area). In contrast, conventional non-enhanced antiperspirant salts have a negligible peak 4 content or a peak 4 to 3 area ratio less than 0.2, typically about 0.1.

A new type of enhanced efficacy aluminum-zirconium antiperspirant salt has been recently described in U.S. Ser. No. 09/696,271 in which at least 33%, preferably at least 45%, of the aluminum is found in HPLC peak 5. This salt may have greater efficacy than the aforementioned high peak 4 salts. Enhanced efficacy aluminum chlorohydrate is referred to as “EACH” herein. Enhanced efficacy aluminum-zirconium chlorohydrate with high peak 4 content is referred to as “EAZCH” herein. Enhanced efficacy aluminum-zirconium chlorohydrate with high peak 5 content is referred to as “E⁵AZCH” herein.

Since the most effective antiperspirant salts currently in use are the enhanced efficacy aluminum-zirconium salts, the compositions of the present invention will preferably contain such salts, most preferably enhanced efficacy aluminum-zirconium chlorohydrate. Furthermore, such compositions should ideally contain the maximum amount of such salts that can be reasonably included within FDA guidelines without detracting from the application aesthetics of the final composition. Thus, the composition will ideally contain about 18% to about 25% by weight of the aluminum-zirconium salt (corresponds to about 15–20% active (USP)). However, since aerosol compositions are not currently permitted to contain zirconium, when the compositions of the present invention are formulated as an aerosol, they will preferably contain aluminum chlorohydrate, most preferably enhanced efficacy aluminum chlorohydrate. The amount of antiperspirant salt typically included in aerosol formulations is about 3% to about 15% by weight, preferably about 7% to about 12% by weight.

The compositions of the present invention may optionally include a water soluble calcium salt, such as calcium chloride. It has been recently suggested that the inclusion of a water soluble calcium salt may boost antiperspirant efficacy. The water soluble calcium salt may be included as part of the antiperspirant salt, as described in U.S. Pat. No. 6,042,816, or may be added separately to the formulation, as described in U.S. Pat. No. 5,955,065, where it will typically comprise about 1% to about 12% by weight.

The compositions of the present invention also include a dermatologically acceptable volatile silicone as the liquid carrier vehicle. Volatile silicones evaporate quickly and provide a dry feel. The volatile silicones include the cyclic polydimethylsiloxanes, also known as cyclomethicones, which have from about three to about seven, preferably about four to six, silicon atoms, and the linear polydimethylsiloxanes, also known as dimethicones, which have from about three to about eight, preferably about three

to five, silicon atoms. The linear volatile silicones generally have viscosities of less than 5 cst, while the cyclic volatile silicones have viscosities under 10 cst. The composition may include a single volatile silicone or a mixture of volatile silicones. The composition may include, for example, about 25% to about 98%, preferably about 35% to about 95%, and more preferably about 40% to about 90%, volatile silicone by weight.

The volatile silicones generally have a significant vapor pressure at 25° C. The preferred volatile silicones are volatile methyl siloxanes, which are low viscosity silicones corresponding to the average unit formula $(\text{CH}_3)_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$ in which a has an average value of two or three. The volatile methyl siloxanes may be linear or cyclic. Representative units are monofunctional "M" units $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ and difunctional "D" units $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$. The presence of trifunctional "T" units $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/3}$ results in the formation of branched cyclic volatile methyl siloxanes. The presence of tetrafunctional "Q" units $\text{SiO}_{2/4}$ results in the formation of branched linear volatile methyl siloxanes.

Volatile linear methyl siloxanes (volatile "dimethicones") have the formula $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, and volatile cyclic methyl siloxanes ("cyclomethicones") have the formula $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_y$. In the formulas x is 0–6, preferably 1–5, more preferably 1–3, and y is 3–10, preferably 4–6. Preferably the volatile methyl siloxane has a boiling point less than 250° C. and a viscosity of 0.65–10 centistokes (mm^2/s), preferably about 1–5 centistokes (mm^2/s). Branched methyl siloxanes include linear and cyclic methyl siloxanes in which one or more of the methyl groups have been replaced by $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$.

Examples of representative volatile linear methyl siloxanes include octamethyltrisiloxane (MDM) which has a boiling point of 152° C., a viscosity of 1.04 mm^2/s , and formula $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})\text{SiMe}_3$, decamethyltetrasiloxane (MD_2M), which has a boiling point of 194° C., a viscosity of 1.53 mm^2/s , and formula $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_3$; dodecamethylpentasiloxane (MD_3M), which has a boiling point of 229° C., a viscosity of 2.06 mm^2/s , and formula $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{SiMe}_3$; and tetradecamethylhexasiloxane (MD_4M), which has a boiling point of 245° C., a viscosity of 2.63 mm^2/s , and formula $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{SiMe}_3$.

Examples of volatile cyclic methyl siloxanes include octamethylcyclotetrasiloxane (D_4), which has a boiling point of 176° C., a viscosity of 2.3 mm^2/s , and formula $\{(\text{Me}_2\text{SiO})_4\}$; and decamethylcyclopentasiloxane (D_5), which has a boiling point of 210° C., a viscosity of 3.87 mm^2/s , and formula $\{(\text{Me}_2\text{SiO})_5\}$; dodecamethylcyclohexasiloxane (D_6), which has a boiling point of 245° C., a viscosity of 6.62 mm^2/s , and formula $\{(\text{Me}_2\text{SiO})_6\}$.

Examples of branched volatile methyl siloxanes include heptamethyl-3- $\{(\text{trimethylsilyl})\text{oxy}\}$ trisiloxane (M_3T), which has a boiling point of 192° C., a viscosity of 1.57 mm^2/s , and formula $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_4$; hexamethyl-3,3-bis- $\{(\text{trimethylsilyl})\text{oxy}\}$ trisiloxane (M_4Q), which has a boiling point of 222° C., a viscosity of 2.6 mm^2/s , and formula $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}_5$; and pentamethyl $\{(\text{trimethylsilyl})\text{oxy}\}$ cyclotrisiloxane (MD_3), which has a formula $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$.

One advantage of the composition of the present invention is that no other ingredients are necessary to achieve a highly desirable formulation beyond the three specified components, namely active, volatile silicone and polyethylene homopolymer gelling agent. This makes it possible to formulate simple, but effective compositions at reduced costs, with simplified manufacturing, and without ingredi-

ents that reduce efficacy. Thus, one embodiment of the present invention is a topical composition that consists essentially of an antiperspirant or deodorant active, a dermatologically acceptable volatile silicone, and a polyethylene homopolymer dissolved in the volatile silicone. Naturally, of course, one would normally include a fragrance in even a simple formula such as this, and possibly a colorant or preservative, but none of these are viewed as an ingredient that materially affects the basic and fundamental characteristics of the composition.

The composition of the present invention may also optionally include other ingredients typically found in cosmetic products. For example, it may optionally include a non-volatile emollient to improve emolliency and application aesthetics (e.g. reduced tackiness, slower dry-down, reduced drag and reduced whitening). The non-volatile emollient may be generally included in an amount of about 0% to about 25%, preferably about 2% to about 20%, more preferably about 5% to about 15%, by weight. Preferably the non-volatile emollient will be less than about one-half the amount of volatile silicone present in the composition, and more preferably will be less than about one-third the amount of volatile silicone. Generally, the amount of non-volatile emollient should be kept to a minimum so as not to adversely affect efficacy.

When present, the preferred non-volatile emollient is a non-volatile silicone. The non-volatile silicones typically have viscosities of about 5 to about 1000 cst, preferably about 10 to 500 cst, and include polyalkylsiloxanes such as dimethicone (e.g. DC 200) and polyalkylarylsiloxanes such as phenyltrimethicone (e.g. DC 556). Although less preferred, other types of liquid non-volatile emollients include paraffinic hydrocarbons such as mineral oil and hydrogenated polyisobutene, aliphatic alcohols such as octyldodecanol, fatty alcohol esters such as C_{12-15} alcohols benzoate and myristyl octanoate, fatty acid esters such as isopropyl palmitate, myristyl myristate and octyl isononanoate, dicarboxylic acid esters such as diisopropyl sebacate, polyethylene glycols and polypropylene glycols such as PEG-40 and PPG-20, polyethylene and/or polypropylene glycol ethers of C_{4-20} alcohols such as PPG-10 butanediol, PPG-14 butyl ether, PPG-5-Buteth-7, PPG-3-Myreth-3, and Steareth-20, and polyethylene and/or polypropylene glycol esters of C_{4-20} acids such as PEG-8 Distearate and PEG-10 Dioleate.

The composition of the present invention may also optionally include a lower alkanol such as ethanol, a polyhydric alcohol such as propylene glycol or dipropylene glycol, suspending agents such as clays (e.g. quaternium-18 hectorite) and silicas, and fillers such as talc, polyolefins and modified corn starch. Although the composition may optionally include an additional non-wax thickening agent (e.g., hydroxypropyl cellulose), it should be substantially free (that is, contains less than 1%, preferably less than 0.1%), more preferably completely free, of any organic or natural waxes such as hydrogenated castor oil, ozokerite, stearyl alcohol, etc. However, it may optionally include a silicone wax. It is most preferred that the composition utilize polyethylene homopolymer as the sole gelling or thickening agent.

The foregoing list of materials is by way of example only and is not intended to be a comprehensive list of all potential materials that may be useful in an antiperspirant or deodorant composition. Obviously, the skilled worker may select those materials that provide the desired application and aesthetic characteristics of the particular form of composition to be produced.

The compositions of the present invention may be readily formulated as an aerosol, pump spray, liquid, roll-on, lotion, cream, gel, solid (both hard and soft), etc. When formulated as a liquid or lotion, the composition will typically include about 1% to about 3% polyethylene homopolymer. Liquid formulations may be used, for example, in roll-on and porous dome dispensers, as well as in pump spray dispensers and disposable wipes. When formulated as a cream, soft gel or soft solid, the composition will typically include about 4% to about 7% polyethylene homopolymer. When formulated as a solid, the composition will typically include about 8% to about 20% polyethylene homopolymer. Obviously, these amounts will vary somewhat depending upon the nature and amount of other ingredients in the formulation.

An aerosol may be easily produced by first making a liquid concentrate comprising the active, volatile silicone and polyethylene homopolymer, then adding propellant in an amount such that the final product comprises about 55% to about 85%, preferably about 60% to about 80% propellant. A preferred aerosol composition will comprise, in addition to the aforementioned propellant, about 3% to about 15% of an aluminum antiperspirant salt, about 0.2% to about 2% polyethylene homopolymer, and about 5% to about 35% volatile silicone. The propellant may include any of those currently available such as the volatile hydrocarbons (typically with 3 to 6 carbon atoms) and halohydrocarbons having a vapor pressure of 15 to 80 psig, preferably 30 to 70 psig, at about 20° C. These include propellant A-46, propellant A-31, propellant A-70, and propellant 152A.

The present invention also embraces a method of inhibiting or reducing perspiration by topically applying an effective amount of an antiperspirant composition as described herein to the skin of a human, preferably to the axilla, where such reduction in perspiration is desired by the user. An effective amount is that amount which provides at least a 20% sweat reduction, preferably at least a 40% sweat reduction, when tested in accordance with a standard hot room thermal efficacy protocol, and most preferably that amount which reduces perspiration to a degree that is noticeable by the user. Typically, the amount of antiperspirant composition applied will range from about 0.1 gram to about 1.0 gram per axilla depending on the formulation or such amount as will deliver about 0.01 to about 0.25 gram of antiperspirant active per axilla.

The present invention additionally embraces a method of inhibiting or reducing malodor by topically applying an effective amount of a deodorant composition as described herein to the skin of a human, preferably to the axilla, where such reduction in malodor is desired by the user. An effective amount is that amount which reduces malodor to a degree that is noticeable by the user. Typically, the amount of deodorant composition applied will range from about 0.1 gram to about 1.0 gram per axilla depending on the formulation or such amount as will deliver about 0.0001 to about 0.1 gram of deodorant active per axilla.

The present invention may be further illustrated by the following examples in which the parts and percentages are by weight. In each of these examples, the antiperspirant salts are of the enhanced efficacy type (EACH or EAZCH) and have an HPLC peak 4 to peak 3 area ratio greater than 0.7 with at least 80% of the aluminum contained in said peaks 3 and 4.

EXAMPLES 1 TO 4—LIQUID ANTIPERSPIRANT OR DEODORANT

Liquid antiperspirant or deodorant compositions are prepared having the ingredients and the amounts set out below.

Each of these compositions is prepared by mixing all of the ingredients (except fragrance) to form a homogeneous suspension, heating to about 75°–90° C. to melt and dissolve the polyethylene homopolymer, and cooling the mixture with stirring, the fragrance being added while cooling.

Ingredient	Weight Percent			
	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4
Cyclomethicone (DC 245)	78.8	77.8	78.3	97.2
Al-Zr tetrachlorohydrate-gly	20.0	20.0	20.0	
Triclosan				0.3
Polyethylene (MW $\approx$ 400)	1.0	2.0		2.0
Polyethylene (MW $\approx$ 500)			1.5	
Fragrance	0.2	0.2	0.2	0.5

EXAMPLES 5 TO 7—AEROSOL ANTIPERSPIRANT OR DEODORANT

Aerosol antiperspirant or deodorant compositions are prepared having the ingredients and the amounts set out below. Each of these compositions is prepared by mixing all of the ingredients, except the propellant and fragrance, to form a homogeneous suspension, heating to about 75°–90° C. to melt and dissolve the polyethylene homopolymer, and cooling the mixture with stirring, the fragrance being added while cooling, to form a liquid concentrate. The concentrate is then placed in an aerosol can and the propellant is added. The propellant is A-31, which is a mixture of isobutane, butane and propane having a vapor pressure of 31 psig.

Ingredient	Weight Percent		
	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
Cyclomethicone (DC 344)	14.0	14.0	20.0
Aluminum chlorohydrate	9.0	7.0	
Polyethylene (MW $\approx$ 400)	0.5	0.7	0.5
Triclosan			0.3
Fragrance		0.2	0.8
Propellant	76.5	78.1	78.4

EXAMPLES 8 TO 12—SOLID STICK ANTIPERSPIRANT OR DEODORANT

Solid stick antiperspirant or deodorant compositions are prepared having the ingredients and the amounts set out below. Each of these compositions is prepared by mixing all of the ingredients (except the fragrance) to form a homogeneous suspension, heating to about 75°–90° C. to melt and dissolve the polyethylene homopolymer, and cooling the mixture to form a solid stick, with the fragrance being added during the cooling step and prior to solidification.

Ingredient	Weight Percent				
	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12
Cyclomethicone (DC 245)	61.8	46.3	50.0	44.3	89.2
Al-Zr tetrachlorohydrate-gly	25.0	23.0	25.0	25.0	
Triclosan					0.3
Dimethicone (50 cst.)		15.0			
Dimethicone (350 cst.)			15.0		

-continued

Ingredient	Weight Percent				
	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12
Octyldodecanol				15.0	
Polyethylene (MW $\approx$ 400)	12.5	15.0		15.0	10.0
Polyethylene (MW $\approx$ 500)			10.0		
Fragrance	0.7	0.7		0.7	0.5

EXAMPLES 13 TO 17—CREAM ANTIPERSPIRANT OR DEODORANT

Cream or soft solid antiperspirant or deodorant compositions are prepared having the ingredients and the amounts set out below. Each of these compositions is prepared by mixing all of the ingredients (except the fragrance) to form a homogeneous suspension, heating to about 75°–90° C. to melt and dissolve the polyethylene homopolymer, and cooling the mixture to form a stiff cream or soft solid, with the fragrance being added during the cooling step.

Ingredient	Weight Percent				
	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17
Cyclomethicone (DC 245)	55.3	53.3	57.3	71.0	80.0
Al-Zr tetrachlorohydrate-gly	25.0	25.0	23.0	25.0	
Triclosan					0.3
Dimethicone (50 cst.)			15.0		15.0
Dimethicone (350 cst.)	15.0				
Dimethicone (1000 cst.)		15.0			
Polyethylene (MW $\approx$ 400)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Talc		2.0			
Fragrance	0.7	0.7	0.7		0.7

What is claimed is:

1. An anhydrous topical antiperspirant or deodorant composition comprising an antiperspirant or deodorant active, a dermatologically acceptable volatile silicone, and a polyethylene homopolymer dissolved in the volatile silicone, wherein the polyethylene homopolymer has a molecular weight of about 200 to about 800 daltons, and wherein the composition is substantially free of organic or natural wax.

2. The composition of claim 1 comprising, by weight, about 0.01% to about 25% antiperspirant or deodorant active, about 25% to about 98% volatile silicone and about 1% to about 25% polyethylene homopolymer.

3. The composition of claim 1 wherein the polyethylene homopolymer has a molecular weight of about 300 to about 600 daltons.

4. The composition of claim 1 wherein the polyethylene homopolymer has a molecular weight of about 400 to about 500 daltons.

5. The composition of claim 2 comprising, by weight, about 3% to about 25% of an aluminum or an aluminum-zirconium antiperspirant salt.

6. The composition of claim 5 comprising about 35% to about 95% volatile silicone.

7. The composition of claim 5 comprising about 40% to about 90% volatile silicone.

8. The composition of claim 6 wherein the polyethylene homopolymer has a molecular weight of about 300 to about 600 daltons.

9. The composition of claim 2 comprising, by weight, about 0.01% to about 10% of a deodorant active.

10. The composition of claim 2 additionally comprising, by weight, about 0% to about 25% of a non-volatile emollient.

11. The composition of claim 10 wherein the non-volatile emollient is a non-volatile silicone.

12. The composition of claim 6 additionally comprising, by weight, about 5% to about 15% of a non-volatile emollient.

13. The composition of claim 12 wherein the non-volatile emollient is a non-volatile silicone.

14. The composition of claim 1 in the form of an aerosol composition comprising, by weight, about 55% to about 85% of a propellant and about 20% to about 40% of a liquid concentrate comprising an antiperspirant or deodorant active, a dermatologically acceptable volatile silicone, and a polyethylene homopolymer dissolved in the volatile silicone, wherein the polyethylene homopolymer has a molecular weight of about 200 to about 800 daltons.

15. The composition of claim 14 comprising, by weight, about 55% to about 85% of a propellant, about 3% to about 15% of an aluminum antiperspirant salt, about 5% to about 35% volatile silicone, and about 0.2% to about 2% polyethylene homopolymer dissolved in the volatile silicone.

16. The composition of claim 2 in the form of a liquid composition comprising about 1% to about 3% polyethylene homopolymer.

17. The composition of claim 2 in the form of a cream, gel or soft solid composition comprising about 4% to about 7% polyethylene homopolymer.

18. The composition of claim 2 in the form solid composition comprising about 8% to about 20% polyethylene homopolymer.

19. The composition of claim 1 additionally comprising a non-wax thickening agent.

20. The composition of claims 1, 5, 10 or 12 wherein the polyethylene homopolymer is the sole gelling agent.

21. The composition of claim 1 consisting essentially of the antiperspirant or deodorant active, the volatile silicone, and the polyethylene homopolymer.

22. The composition of claim 21 additionally comprising a non-volatile emollient.

23. A method of reducing malodor from human skin comprising topically applying to human skin a malodor reducing effective amount of an anhydrous deodorant composition comprising a deodorant active, a dermatologically acceptable volatile silicone, and a polyethylene homopolymer dissolved in the volatile silicone, wherein the polyethylene homopolymer has a molecular weight of about 200 to about 800 daltons, and wherein the composition is substantially free of organic or natural wax.

24. A method of reducing perspiration from human skin comprising topically applying to human skin a perspiration reducing effective amount of an anhydrous antiperspirant composition comprising an antiperspirant active, a dermatologically acceptable volatile silicone, and a polyethylene homopolymer dissolved in the volatile silicone, wherein the polyethylene homopolymer has a molecular weight of about 200 to about 800 daltons, and wherein the composition is substantially free of organic or natural wax.

* * * * *