



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 080**

51 Int. Cl.:
A61L 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00401711 .7**

86 Fecha de presentación : **16.06.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1060751**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2000**

54 Título: **Artículo para la liberación controlada de una sustancia orgánica volátil.**

30 Prioridad: **18.06.1999 FR 99 07761**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **Etablissements V. Mane Fils
Quartier Notre-Dame
06620 Le-Bar-sur-Loup, FR
Dow Corning France**

72 Inventor/es: **Aguadisch, Louis Michel Jacques;
Bigot, Edouard, André Henri;
Colas, André Rudolf Louis;
Delpech, Guy Jean-Pierre;
Fonta, Frédéric y
Mane, Jean Maurice Eugène**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 269 080 T3

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

ES 2 269 080 T3

DESCRIPCIÓN

Artículo para la liberación controlada de una sustancia orgánica volátil.

5 La invención se relaciona con un artículo para la liberación controlada y sensiblemente regular de una sustancia orgánica volátil a la atmósfera circundante. La sustancia volátil puede ser especialmente un perfume o un insecticida o un agente repelente de insectos.

10 Los elastómeros de siliconas son permeables a los gases y a los líquidos. Los estudios de difusión de perfume a través de una pared de silicona son numerosos; los de a través de una matriz de silicona son menos numerosos. Una patente japonesa N° 82-40.558 describe el modo de fabricación de una matriz de elastómero de silicona destinado a difundir perfume a la atmósfera. La composición de elastómero de silicona es mezclada con el perfume y luego, por adición de una sal organometálica, se pone en marcha el entrecruzamiento de la composición en un molde. La matriz obtenida presenta una difusión no lineal del perfume debida a una incompatibilidad del polímero y de la composición perfumante.

15 La patente americana N° 4.703.070 muestra la importancia de incorporar un agente compatibilizante para evitar la exudación del perfume en el curso del tiempo. La invención describe el modo de fabricación de una matriz constituida por un elastómero de silicona, por un agente de compatibilización y por un perfume. Esta matriz no permite, sin embargo, obtener una difusión lineal de una composición constante en el curso del tiempo y para temperaturas que van de 15 a 60°C.

20 Existe, pues, necesidad de un artículo que permita la liberación controlada y sensiblemente regular de una sustancia orgánica volátil, tal como una composición perfumante, una composición insecticida o una composición repelente de insectos en un margen amplio de temperaturas de utilización.

La invención contempla satisfacer esta necesidad.

25 Más en particular, la invención se relaciona con un artículo para la liberación controlada y sensiblemente regular de una sustancia orgánica activa volátil a la atmósfera circundante, que incluye una matriz de elastómero de silicona (a) de la forma deseada en la que está dispersa dicha sustancia volátil (b) y una cantidad eficaz de un agente (c) que asegura la compatibilidad de la sustancia volátil y del elastómero de silicona de la matriz, siendo el agente compatibilizante (c) un solvente orgánico que tiene un parámetro de solubilidad Hildebrandt comprendido entre 8 y 14 (cal/cm³)^{1/2} y una tensión de vapor comprendida entre 0,0005 y 0,8 mm de mercurio (0,06 a 105 Pa) a 20°, caracterizado por llevar aún, disperso en la matriz, un agente emulsor (d) en una proporción eficaz para evitar un rezumado o exudación de la sustancia volátil (b) a partir de la matriz (a) en el curso del almacenamiento.

Según un modo de realización particular, la sustancia orgánica volátil es un perfume o composición perfumante.

30 Según otro modo de realización preferido, el constituyente suplementario eventual siguiente está dispersado en la matriz:

35 - un fluido de silicona (e) en una proporción eficaz para facilitar la liberación de la sustancia volátil (b) a temperaturas que van de 35 a 60°C.

A título indicativo, los diversos constituyentes (a) a (e) pueden ser utilizados en las proporciones siguientes, en % en peso con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (e):

	<u>gama amplia</u>	<u>gama preferida</u>
50 - elastómero de silicona (a):	60-99	75-85
55 - sustancia activa volátil (b) + solvente (c): con la condición de que la razón en peso de solvente (c)/sustancia (b) esté comprendi- da entre 1/99 y 99/1	1-40	15-25
60 - agente emulsor (d):	0-3	0,5-2
- fluido de silicona (e):	0-15	0-10

65 El elastómero de silicona (a) puede ser seleccionado entre los diversos tipos de elastómero de silicona conocidos en la técnica. Un tipo preferido es el de los elastómeros de silicona obtenidos a partir de composiciones de elastómero de silicona que se entrecruzan a temperatura ambiente (composiciones llamadas "RTV"), por ejemplo bajo el efecto de la humedad ambiental. Estas composiciones de elastómeros de silicona RTV son bien conocidas y están disponibles

ES 2 269 080 T3

comercialmente gracias a numerosos proveedores. Están típicamente comercializadas en dos partes, a saber, una base de elastómero de silicona y un agente de entrecruzamiento que se mezcla en el momento de su empleo, por ejemplo en un molde. También convendrían composiciones de elastómeros que se entrecruzan bajo el efecto de un calentamiento o de una radiación, igual que composiciones entrecruzantes de dos, incluso tres, partes reactivas.

5

Una composición de elastómero de silicona comercial que ha mostrado ser apropiada está constituida por la base 3481 y el agente entrecruzante DC Silastic 81, vendidos por la sociedad DOW CORNING CORPORATION.

10 La sustancia activa volátil (b) puede ser una sustancia perfumante, un insecticida o un producto repelente de insectos, entre otros. Preferiblemente, la sustancia activa volátil es una sustancia perfumante.

La sustancia perfumante puede ser seleccionada entre un gran número de compuestos odorizantes. Citemos, a modo de ejemplos no limitativos, las sustancias pertenecientes a las familias siguientes:

15 - los hidrocarburos aromáticos, terpénicos y/o sesquiterpénicos, especialmente los aceites esenciales que contienen estas moléculas y más particularmente los aceites esenciales de agrios (limón, naranja, pamplemusa, bergamota), nuez moscada, etc...;

20 - los alcoholes aromáticos y más particularmente el alcohol bencílico, el alcohol feniletílico y el alcohol fenilpropílico;

- los alcoholes no aromáticos primarios, secundarios o terciarios, saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos y más particularmente el linalol, el citronelol, el geraniol, el nerol, el dihidromircenol, el terpineol, y los alcoholes alicíclicos grasos cuya cadena lleva de 4 a 10 átomos de carbono;

25

- los aldehídos y más particularmente los aldehídos grasos saturados e insaturados alicíclicos cuya cadena carbonada lleva de 4 a 12 átomos de carbono, los aldehídos aromáticos tales como los aldehídos cinámico, alfa-amilcinámico y alfa-hexilcinámico, el lilial y los aldehídos aromáticos fenólicos tales como la vainillina y la etilvainillina;

30 - los fenoles y más particularmente los fenoles aromáticos, tales como el eugenol y el isoeugenol, así como sus éteres metílicos;

- los ésteres de ácidos carboxílicos, especialmente los ésteres acéticos de alcohol bencílico, de geraniol, de citronelol, de nerol, de terpineol, de borneol y de linalol;

35

- los ésteres de ácidos aromáticos tales como los benzoatos y los salicilatos, así como los cinamatos esterificados con alcoholes de la serie alifática que poseen una cadena de 1 a 6 átomos de carbono;

40 - los ácidos fenolaromáticos principalmente en su forma lactónica/aromática, tales como la cumarina y la dihidrocumarina;

- los ácidos alcohólicos carboxílicos en su forma lactónica y más particularmente las gamma-octa-, gamma-undeca- y gamma-dodeca-lactonas y las delta-deca-, delta-undeca- y delta-dodeca-lactonas en su forma saturada o insaturada;

45

- los compuestos macrocíclicos cuya cadena carbonada contiene de 12 a 16 átomos de carbono;

- los éteres y acetales aromáticos y/o no aromáticos en su forma acíclica o cíclica y más particularmente los acetales de aldehídos de cadena carbonada de 4 a 10 átomos de carbono, así como éteres cíclicos furánicos sustituidos y piránicos sustituidos o no sustituidos;

50

- los compuestos heterocíclicos que contienen un átomo de nitrógeno y más particularmente los derivados indolados, así como los compuestos heterocíclicos que contienen 2 átomos de nitrógeno y más particularmente los de la serie de las pirazinas;

55 - las cetonas, en particular las cetonas aromáticas, tales como la 4-(p-hidroxifenil)-2-butanona, y las cetonas no aromáticas saturadas o insaturadas, cíclicas o no cíclicas y más particularmente las de la serie de las pirazinas;

- los sulfuros, disulfuros y mercaptanos aromáticos o no aromáticos.

60 La sustancia perfumante puede estar constituida por un solo compuesto odorizante o por una mezcla de tales compuestos.

Los perfumes hesperidados, florados y afrutados han mostrado ser particularmente apropiados.

65 El solvente (c) es el constituyente esencial del artículo de la invención.

El solvente que se ha de utilizar debe tener una tensión de vapor comprendida entre 0,0005 y 0,8 mm de Hg (0,06 y 105 Pa) a 20°C, preferiblemente entre 0,001 y 0,6 mm de Hg (0,13 y 79 Pa) a 20°C.

ES 2 269 080 T3

Por debajo de 0,0005 mm de Hg, el solvente es insuficientemente volátil y tiende a acumularse sobre la superficie exterior de la matriz, formando una película grasa y desagradable. Por encima de 0,8 mm de Hg, el solvente es demasiado volátil y el artículo resultante libera demasiado rápidamente la sustancia activa (b).

5 El solvente (c) debe también tener un parámetro de solubilidad Hildebrandt δ comprendido entre 8 y 14 (cal/cm³)^{1/2}, preferiblemente entre 10 y 12 (cal/cm³)^{1/2}, con el fin de asegurar una compatibilidad satisfactoria entre el elastómero de silicona de la matriz y la sustancia activa (b). Por debajo de un valor de 8 (cal/cm³)^{1/2} y por encima de un valor de 14 (cal/cm³)^{1/2}, no se obtiene una compatibilidad conveniente.

10 Se dan a continuación, a título ilustrativo y no limitativo, varios ejemplos de solventes que satisfacen los criterios anteriores:

	<u>δ, (cal/cm³)^{1/2}</u>	<u>Tensión de vapor,</u> <u>mm de Hg</u>
15 - éter monometílico del dipropilenglicol (1)	10,35	0,0451
20 - éter etílico del dietilenglicol (2)	10,95	0,0693
- 3-metil-3-metoxibutanol (3)	9,33	0,5
25 - éter metílico del dietilenglicol	11,40	0,1086
- éter metílico del trietilenglicol	10,96	0,0037
30 - éter n-butílico del dietilenglicol	10,30	0,0120
- éter hexílico del dietilenglicol	9,91	0,0018

(1) Disponible bajo la denominación Dowanol DPM de la sociedad DOW CHEMICAL CORPORATION.

35 (2) Disponible bajo la denominación Emkanol EMK de la sociedad ICI.

(3) A continuación, en abreviatura, MMB.

40 La suma del solvente (c) y de la sustancia activa (b) debe representar de un 1 a un 40% de la suma de los ingredientes (a) a (e), preferiblemente de un 15 a un 25%. La razón de peso solvente/sustancia activa volátil no es muy crítica y puede variar de 1/99 a 99/1. Preferiblemente, esta razón vale de 3/7 a 2/8, en particular aproximadamente 1/3.

45 El empleo de un fluido de silicona (e) está recomendado para los artículos de los que se desea que puedan servir a temperaturas relativamente elevadas, a saber, de 35 a 60°C, puesto que este constituyente presenta habitualmente una volatilidad moderada a las temperaturas ambiente normales (20°C). La adición de este constituyente eventual permite obtener una liberación sensiblemente lineal, incluso cuando la temperatura ambiente es elevada (35-60°C).

50 Como fluido de silicona (e), se pueden utilizar especialmente las dimeticonas, las ciclometiconas o el dimeticonol. La elección de un fluido de silicona particular debe hacerse en función de la aplicación y de la temperatura de utilización del artículo. La proporción del fluido (d) puede variar del 0 al 15% en peso. Los fluidos vendidos por la sociedad Dow Corning Corporation bajo las denominaciones DC 345 (ciclometicona), DC 1401 o DC 200 han mostrado ser apropiados.

55 El agente emulsor (d) es útil para evitar los problemas de rezumado o de exudación de la sustancia activa (b) en el almacenamiento del artículo. Como agente emulsor (d), se pueden utilizar agentes tensoactivos de todo tipo, tales como el Tween® 20 (polisorbato 20), el aceite de ricino hidrogenado polietoxilado (PEG-40), el polisorbato 40, el polisorbato 80, etc... Basta con que el agente (d) sea capaz de mantener en estado de emulsión las diversas materias primas que sirven para la preparación del artículo de la invención hasta el entrecruzamiento del elastómero de silicona.

60 El artículo de la invención puede ser fabricado, de forma simple, mezclando una base de elastómero de silicona, la sustancia activa volátil, el solvente, el agente emulsor y, facultativamente, el fluido de silicona con ayuda de un dispositivo de agitación energética.

65 Se añade entonces el agente entrecruzante con agitación y se pone la emulsión obtenida bajo un vacío parcial que asegure la ebullición. Se inyecta entonces la emulsión desgasificada bajo presión en un molde en el cual se va a entrecruzar la base de elastómero de silicona en frío bajo la acción del agente entrecruzante. No queda entonces más que desmoldar el artículo y acondicionarlo en un embalaje estanco. El artículo de la invención puede ser moldeado en todas las formas deseadas, por ejemplo en forma de una bola, de un cubo, de un cilindro, de una estructura poligonal, etc...

ES 2 269 080 T3

El artículo de la invención, en el modo de realización preferido, en el cual la substancia volátil activa es una substancia perfumante, puede servir para el perfumado de un lugar, como desodorante, por ejemplo para W-C o coches, como medio para perfumar la ropa en un secador de ropa, etc...

5 Se dan los ejemplos no limitativos siguientes con el fin de ilustrar la invención. Se utilizó el modo de preparación general antes descrito en cada uno de los ejemplos.

Ejemplo 1

10 Se preparó un artículo según la invención para una utilización en secador de ropa a partir de la formulación siguiente:

	<u>Constituyentes</u>	<u>% en peso</u>
15	Base de elastómero de silicona DC 3481	72,5
	Agente entrecruzante DC Silastic 81	7,5
20	Perfume*	11,0
	Dowanol DPM	4,0
25	Fluido de silicona DC 345	4,0
	TWEEN 20 (emulsor)	1,0

30 * En este ejemplo y en los siguientes, se utilizó como perfume Alex comercializado por los Establecimientos V. MANE Fils bajo el N° de catálogo M. 52548.

35 El artículo obtenido, en forma de bola de un diámetro de 35 mm, fue estudiado en secador de ropa con 4 kg de ropa húmeda a 55°C y durante 70 min. La pérdida de compuestos volátiles (perfume + solvente) en cada secado viene dada por la diferencia de masa del artículo entre dos secados.

40 La figura 1 da el % de compuestos volátiles que quedan en el artículo en función del número de secados. Se ve claramente que la difusión es lineal.

Ejemplo 2

Protocolo de ensayo

45 Se lavó una carga de ropa de 4 kg en una lavadora, procediendo a un ciclo de escurrimiento y utilizando una lejía no perfumada.

Se puso entonces la ropa en un secador de ropa con una bola de silicona de un diámetro de 35 mm y un peso de aproximadamente 30 g, que tenía la formulación siguiente:

	<u>Constituyentes</u>	<u>% en peso</u>
50	Base de elastómero de silicona DC 3481	72,50
55	Agente entrecruzante DC Silastic 81	7,50
	Perfume	11,25
60	Dowanol DOM	3,75
	Fluido de silicona DC 345	4,00
65	Tween 20 (emulsor)	1,00

ES 2 269 080 T3

Se realiza paralelamente un ensayo similar con un producto comercial constituido por un trozo de tejido impregnado del mismo perfume, que es un producto (“dryer-sheet”) habitualmente utilizado en el mercado americano.

Ciclo de secado: 50°C durante 70 minutos.

Se evalúa entonces la ropa por un jurado de 15 personas comparando la diferencia de potencia y el carácter agradable del perfumado, después del secado (To) y luego 24 horas más tarde (T₂₄).

Se hace esta prueba con bolas que han sufrido 2, 10 y 18 ciclos de secado en comparación, cada vez, con un “dryer-sheet” nuevo.

Resultados

Cuestión: ¿Cuál es la ropa que tiene el perfume más potente?

	Bola 2º ciclo	“Dryer-sheet”	Bola 10º ciclo	“Dryer-sheet”	Bola 18º ciclo	“Dryer-sheet”
Potencia To	86,6%	13,4%	80,0%	20,0%	60%	40,0%
Potencia T ₂₄	93,3%	6,7%	80,0%	20,0%	80%	20,0%

Cuestión: ¿Cuál es la ropa que tiene el perfume más agradable?

	Bola 2º ciclo	“Dryer-sheet”	Bola 10º ciclo	“Dryer-sheet”	Bola 18º ciclo	“Dryer-sheet”
Potencia To	100,0%	0,0%	93,3%	6,7%	66,6%	33,4%
Potencia T ₂₄	93,3%	6,7%	80,0%	20,0%	66,6%	33,4%

Se puede constatar que el jurado, tanto para la potencia como para el carácter agradable del perfume, selecciona en su mayoría la ropa secada con 1 bola de silicona incluso después de 24 horas.

Ejemplo 3

Este ejemplo pone en evidencia la importancia del solvente (c). Los artículos fueron preparados a partir de formulaciones 2 y 6 parecidas a la formulación 1 del ejemplo 1, salvo por haber hecho variar las proporciones relativas de solvente y de perfume manteniendo la suma solvente + perfume igual al 15% en peso.

La siguiente tabla resume las composiciones de las formulaciones 2 a 6.

Formulación	DC 3481	Silastic 81	Perfume	Dowanol DPM	DC 345	Tween 20
2	72,5	7,5	15	0	4	1
3	72,5	7,5	11,25	3,75	4	1
4	72,5	7,5	9	6	4	1
5	72,5	7,5	6	9	4	1
6	72,5	7,5	0	15	4	1

Los artículos en forma de bola de un diámetro de 35 mm fueron estudiados en secador de ropa con 4 kg de ropa húmeda a 60°C y durante 70 min.

La figura 2 muestra el % de compuestos volátiles (perfume + solvente) que quedan en los artículos en función del número de secados. Se ve que la liberación de los compuestos volátiles es tanto más rápida e impulsada cuanto que haya solvente por más tiempo.

ES 2 269 080 T3

Ejemplo 4

En este ejemplo, se estudiaron cinco solventes diferentes, tres conforme a la invención y dos fuera del marco de la invención, para preparar cinco formulaciones 7 a 11 que tenían la composición, en % en peso, indicada en la tabla siguiente.

Los dos solventes que no responden a los criterios de la presente invención eran:

- el éter metílico del propilenglicol (comercializado bajo la denominación DOWANOL PM por la sociedad DOW CHEMICAL CORPORATION), que tiene un parámetro de solubilidad Hildebrandt de $11,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ y una tensión de vapor de 8,74 mm de Hg a 20°C;

- una ciclometicona (comercializada bajo la denominación DC 344 por la sociedad DOW CORNING) que tiene un parámetro de solubilidad Hildebrandt de $5,98 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ y una tensión de vapor de 1,1649 mm de Hg a 20°C.

Formulación	DC 3481	Silastic 81	Perfume	Solvente				
				MMB	Emkanol EMK	Dowanol DPM	Dowanol PM**	DC344**
7	72,5	7,5	15	5	-	-	-	-
8	72,5	7,5	15	-	5	-	-	-
9	72,5	7,5	15	-	-	5	-	-
10	72,5	7,5	15	-	-	-	5	-
11	72,5	7,5	15	-	-	-	-	5

** fuera de la invención; dado a título comparativo.

A partir de estas formulaciones, se prepararon artículos en forma de bola de un diámetro de 35 mm y se les estudió en secador de ropa como en los ejemplos precedentes.

La figura 3 muestra el % de compuestos volátiles (perfume + solvente) que quedan en los artículos en función del número de secados. Se ve que los tres solventes según la invención tienen comportamientos comparables, muy superiores a los dos solventes de comparación, que no guardan conformidad con la invención.

Ni que decir tiene que los modos de realización descritos no son más que ejemplos y que se les podría modificar, especialmente por sustitución de equivalentes técnicos, sin salirse por ello del marco de la invención.

REIVINDICACIONES

5 1. Artículo para la liberación controlada y sensiblemente regular de una sustancia orgánica activa volátil a la atmósfera circundante, que incluye una matriz de elastómero de silicona (a) de la forma deseada en la cual está dispersa dicha sustancia volátil (b) y una cantidad eficaz de un agente (c) que asegura la compatibilidad de la sustancia volátil y del elastómero de silicona de la matriz, siendo el agente compatibilizante (c) un solvente orgánico que tiene un parámetro de solubilidad Hindebrandt comprendido entre 8 y 14 (cal/cm³)^{1/2} y una tensión de vapor comprendida entre 0,0005 y 0,8 mm de mercurio (0,06 a 105 Pa) a 20°C, **caracterizado** por incluir aún, disperso en la matriz, un agente emulsor (d) en una proporción eficaz para evitar un rezumado o exudación de la sustancia volátil (b) a partir de la matriz (a) en el curso del almacenamiento.

15 2. Artículo según la reivindicación 1, **caracterizado** por tener el solvente orgánico una tensión de vapor comprendida entre 0,001 y 0,6 mm de Hg (0,13 y 79 Pa) a 20°C.

3. Artículo según la reivindicación 1, **caracterizado** por ser la sustancia activa volátil un perfume, una composición perfumante, un insecticida o un agente repelente de insectos.

20 4. Artículo según la reivindicación 1, **caracterizado** por ser la sustancia activa volátil un perfume o composición perfumante.

25 5. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por llevar también un fluido de silicona (e) en una proporción eficaz para facilitar la liberación de la sustancia volátil (b) a temperaturas que van de 35 a 60°C.

30 6. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** por utilizar los constituyentes (a) a (e) en las proporciones siguientes, en % en peso con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (e):

de un 60 a un 99% de elastómero de silicona (a),

de un 1 a un 40% en total de sustancia activa volátil (b) y de solvente (c),

de un 0,5 a un 2% de agente emulsor (d) y

35 de un 0 a un 15% de fluido de silicona (e), con la condición de que la razón en peso de solvente (c)/sustancia (b) esté comprendida entre 1/99 y 99/1.

40 7. Artículo según la reivindicación 6, **caracterizado** por estar comprendida la razón en peso de solvente (c)/sustancia (b) entre 3/7 y 2/8.

8. Artículo según la reivindicación 7, **caracterizado** por valer la razón en peso de solvente (c)/sustancia (b) aproximadamente 1/3.

45 9. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** por presentar el solvente (c) un parámetro de solubilidad Hildebrandt comprendido entre 10 y 12 (cal/cm³)^{1/2}.

10. Artículo según la reivindicación 6, **caracterizado** por representar el elastómero de silicona (a) de un 75 a un 85% y representar el total de la sustancia activa volátil (b) y del solvente (c) de un 15 a un 25%.

50 11. Artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** por ser el solvente éter monomérico de dipropilenglicol.

55

60

65

