RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 528 700**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 83 10341**

(54) **Compositions de parfum à libération lente et procédé pour leur préparation.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **A 61 K 7/46; C 08 L 23/08.**

(22) Date de dépôt..... 22 juin 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *JP, 22 juin 1982, n° 106111/82.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 23-12-1983.

(71) Déposant : Société dite : SODA AROMATIC COMPANY, LIMITED. — JP.

(72) Invention de : Yuuichi Matsumoto.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à des compositions de parfum à libération lente et à un procédé pour leur préparation. Parmi les compositions contenant un parfum dans des supports solides, on connaît les gels aromatiques constitués de gels hydrosolubles tels que des gels d'agar-agar et de carragheenane et des parfums dispersés dans ces gels, ainsi que des résines parfumées constituées de résines thermoplastiques dans lesquelles on a incorporé des parfums.

Le premier type présente des inconvénients en ce que la volatilité efficace est faible ou en ce que la solubilité des gels dans l'eau limite leur utilisation. Le second type présente également des inconvénients en ce que les parfums sont facilement dégradés lors de la préparation ou bien en ce que le procédé de préparation ne permet d'utiliser que des types limités de parfums parce que la résine thermoplastique est mélangée avec le parfum à sa température de fusion. Tenu compte de ces inconvénients, on est arrivé récemment à adopter des procédés dans lesquels on imprègne une résine thermoplastique par un parfum au voisinage de la température ambiante. Toutefois, un grand nombre de ces procédés ont certains défauts; ainsi, par exemple, l'opération d'imprégnation est longue et on obtient des granulés de résine qui collent les uns sur les autres, formant des grappes au stockage; ou bien la vitesse de libération du parfum n'est pas suffisante pour pouvoir justifier l'utilisation dans des buts de parfumage. Ainsi donc, il serait souhaitable de disposer de compositions perfectionnées et d'un procédé de préparation amélioré.

La présente invention concerne précisément de nouvelles compositions de parfum à libération lente à effet supérieur de libération progressive du parfum du support solide. L'invention comprend également un procédé de préparation de ces compositions de parfum, procédé qui présente l'avantage d'être court, d'exiger des températures peu élevées et d'éviter une adhérence mutuelle des granulés de résine à la conservation.

Les compositions de parfum à libération lente selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles sont obtenues en imprégnant la surface d'un granulé d'un copolymère éthylène-

acétate de vinyle par la quantité souhaitable de parfum, puis en revêtant le granulé d'une poudre fine insoluble dans le granulé et dans le parfum par utilisation d'un mélangeur; ces compositions se caractérisent en ce que le parfum est libéré à une vitesse suffisante et progressivement, dans les conditions voulues pour des produits de parfumage.

Le copolymère éthylène-acétate de vinyle (en abrégé ci-après "EVA") utilisé comme résine de support dans la présente invention est à une teneur en acétate de vinyle allant de 19 à 40%, de préférence de 25 à 33% en poids. L'EVA est utilisé à l'état de granulé, de préférence de forme sphérique ou cylindrique, à une dimension de particules dans l'intervalle d'environ 1 à 10 mm, de préférence d'environ 2 à 6 mm. Toutefois, le granulé peut prendre d'autres formes.

De préférence, le parfum utilisé dans la présente invention contient des hydrocarbures et/ou des esters en tant que composants essentiels. Comme exemples d'hydrocarbures, on citera des hydrocarbures monoterpéniques comme le limonène, l'α-pinène et le β-pinène; des hydrocarbures sesquiterpéniques comme le caryophyllène, le santalène, le thuyopsène et le cédrène; des hydrocarbures diterpéniques comme l'abiétine et le camphorène; des hydrocarbures aromatiques comme le p-cymène et le styrène. Comme exemples d'esters, on citera des esters aliphatiques et aromatiques ne contenant habituellement pas plus de 20 et de préférence pas plus de 15 atomes de carbone, par exemple l'acétate d'isoamyle, l'acétate de géranyle, l'acétate de citronellyle, l'acétate de linalyle, l'acétate de benzyle, le benzoate de benzyle, le salicylate de benzyle, le cinnamate de cinnamyle et l'undécylénate d'isoamyle. Le parfum utilisé dans l'invention est habituellement une composition de parfum et il est souhaitable que pas moins de 30% et de préférence pas moins de 50% du poids de tous les composants du parfum consistent en les hydrocarbures et/ou esters dont on a donné des exemples ci-dessus.

Le granulé d'EVA est imprégné par le parfum en rotation dans un mélangeur tel qu'un mélangeur à tambour, un mélangeur du type en V ou un mélangeur conique du type utilisé en général pour

les poudres. Le parfum est utilisé en quantité allant habituellement de 10 à 40%, de préférence de 25 à 35%,du poids de la composition totale. Tout le parfum peut être ajouté au début mais on peut également ajouter le parfum peu à peu en continu. L'opération d'imprégnation est réalisée de préférence à une température dans l'intervalle de 10 à 50°C environ.

Dans les conditions décrites ci-dessus, la poudre fine doit être ajoutée dans le mélangeur au moment où le parfum a imprégné presque complètement la surface des granulés mais n'a pas pénétré à l'intérieur des granulés.

Le degré d'imprégnation du parfum à la surface des granulés peut être observé facilement en mesurant l'épaisseur colorée existant à la surface d'un morceau de granulé découpé transversalement par utilisation d'un parfum spécialement coloré à un stade quelconque de l'opération. De préférence, l'épaisseur de la surface imprégnée de parfum du granulé au moment de l'addition de la poudre fine ne dépassera pas 30% et de préférence 15% du diamètre d'une section transversale dans la direction de l'axe longitudinal (dans une direction axiale quelconque dans le cas d'une sphère) du granulé, mesuré à partir du bord extérieur du granulé découpé.

A cette épaisseur, la surface du granulé n'a plus l'aspect humide. Conformément à l'invention, l'addition ou le mélange d'une poudre fine avec le granulé imprégné de parfum doit être fait au moment indiqué ci-dessus, et le granulé est alors finement revêtu d'une poudre fine. Finalement, on peut obtenir rapidement des produits de haute qualité.

On peut utiliser de nombreux types de poudres fines en tant que matières de revêtement si ces poudres possèdent des propriétés telles que des propriétés lubrifiantes supérieures, l'insolubilité dans le granulé et dans le parfum et l'absence d'hygroscopicité. Du fait que le granulé d'EVA imprégné de parfum selon l'invention possède des excellentes applications au foyer, il est souhaitable d'utiliser une poudre fine conforme à la norme japonaise sur les matières cosmétiques ou à une norme comparable.

L'opération de revêtement par la poudre fine est aisée, mais répond à des objets extrêmement importants dans l'invention. On décrira maintenant en détail l'opération de revêtement : on ajoute la quantité voulue de poudre fine aux granulés d'EVA imprégnés de parfum dans un mélangeur; à ce moment, la surface des granulés est encore molle, gonflée, humide et visqueuse; on poursuit le mélange pendant 15 à 30 min environ; finalement, on obtient le produit recherché revêtu parfaitement et uniformément. Ce mode opératoire de revêtement, s'opposant au mode opératoire dit "par projection d'une poudre", fait que la poudre de revêtement ne tombe jamais des granulés non seulement au début du mélange, mais également lorsque la surface des granulés est devenue sèche, et que le parfum imprégné en surface pénètre peu à peu et diffuse dans les granulés, atteignant le coeur de ceux-ci. Ainsi, après l'opération de revêtement, il n'y a aucun risque que la chute de la poudre de revêtement laisse exposer la surface visqueuse des granulés et, pour le consommateur qui utilise le produit final, il n'y a aucun risque que la poudre s'échappe du récipient contenant les granulés.

Parmi les poudres fines utilisées pour cette opération de revêtement, on peut utiliser des poudres fines organiques et minérales, et on préfère en général ces dernières. On peut utiliser des poudres convenant à l'utilisation en tant que supports de parfums ou lubrifiants comme la silice, le silicate de magnésium, le silicate d'aluminium, le silicate de calcium, l'acide stéarique, le stéarate de zinc, le stéarate d'aluminium, le stéarate de magnésium, le produit du commerce "Carbowax 6000" et le talc, ou encore des poudres utilisées habituellement comme pigments, comme l'oxyde de titane, le kaolin, l'oxyde de zinc, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium et le mica. La dimension de particules de ces poudres fines n'est pas spécialement limitée; elle peut aller par exemple de 50 à 75 µm. La quantité de poudre fine à ajouter peut aller de la quantité juste suffisante pour revêtir la surface des granulés jusqu'à un fort excès, mais habituellement une quantité d'environ 0,3 à 1% en poids est suffisante. Les granulés ainsi revêtus de la poudre fine peuvent

immédiatement être emballés dans les récipients du produit final ou chargés dans un conteneur à large orifice ou un récipient analogue pour le transport en vrac. Au cours du stockage des granulés dans un récipient fermé après ces opérations, le parfum qui a été imprégné dans la couche de surface pénètre et diffuse uniformément atteignant le noyau des granulés et donnant la composition de parfum finale.

Lorsqu'on n'applique pas sur les granulés imprégnés de parfum le revêtement de poudre fine, l'opération de mélange par rotation demande beaucoup de temps si l'on veut que le parfum s'imprègne et si l'on veut obtenir des granulés capables de résister aux opérations subséquentes de répartition et de chargement dans les récipients de produit final ou à l'opération de chargement dans un conteneur à large orifice ou un récipient analogue pour le transport en vrac. Lorsqu'on adopte le procédé selon l'invention, l'opération de mélange par rotation peut être réalisée dans une durée beaucoup plus courte; en outre, l'effet de libération lente du produit final est amélioré.

La composition de parfum à libération lente selon l'invention ainsi obtenue présente une vitesse de libération modérée dans des applications multiples, par exemple à l'insertion dans un noyau de support de papier toilette communiquant avec l'extérieur par sa partie creuse.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentage s'entendent en poids, sauf mention contraire.

Exemple 1

On charge dans un mélangeur rotatif du type à tambour d'une capacité de 500 litres 125 kg (65 parties) de granulés de résine EVA du commerce de marque "ULTRATHENE UE-750" de la firme Toyo Soda Manufacturing Co., teneur en acétate de vinyle 32%, et 67 kg (35 parties) d'un parfum type citron contenant 35% d'hydrocarbures et on fait tourner le mélangeur pendant 7 h à la tempé-

rature ambiante de 15°C et à une vitesse linéaire de 34 cm/s. A la fin de l'opération, les surfaces des granulés ne sont plus humides, et, à la rotation, les granulés se comportent comme des granulés d'EVA ne portant pas de parfum. A ce moment, on prélève dans un mélangeur rotatif à tambour pour essai qui a fonctionné pendant la même durée et dans les mêmes conditions mais à l'échelle 1/20 (capacité du tambour : 25 litres, quantité de granulés : 6,25 kg, quantité de parfum : 3,35 kg) avec le même parfum que ci-dessus, mais coloré en bleu sombre, un granulé échantillon qu'on découpe transversalement au travers de sa partie centrale. On observe le morceau découpé et on procède à des mesures; le diamètre est de 5 mm et le granulé est coloré par pénétration du parfum à une épaisseur de 0,8 mm à partir du bord extérieur, ce qui confirme qu'il y a eu pénétration sélective du parfum dans la couche de surface.

On ajoute alors 1,92 kg (1% du poids du mélange) de talc en poudre fine (conforme à la norme sur les matières cosmétiques) tamisé au travers du tamis à ouverture de mailles de 47 µm, et on poursuit le mélange par rotation pendant 30 min à la même vitesse linéaire. On constate alors que les surfaces imprégnées des granulés qui, à l'origine, laissaient bien apparaître la poudre appliquée ont repris leur brillance d'origine et que, à la rotation, les granulés tournent extrêmement régulièrement comme des granulés identiques ne contenant pas de parfum. On juge alors que le revêtement par le talc est satisfaisant et on arrête le mélange; on obtient ainsi des granulés imprégnés de parfum citron et revêtus de talc qu'on envoie dans un appareil d'emballage automatique dans des récipients pour le produit final; l'appareil d'emballage fonctionne extrêmement régulièrement sans aucun colmatage à la trémie ni dans les buses. On charge séparément des granulés dans un fût à large ouverture d'une capacité de 200 litres qu'on conserve pendant un mois; à ce moment, on ouvre le fût; on constate qu'il ne s'est formé qu'un bloc très fragile qui peut être facilement désintégré par une légère secousse sur le fond du fût.

On a préparé simultanément, au même moment et dans les mêmes conditions, des granulés imprégnés de parfum mais non

revêtus du talc en poudre fine et on a poursuivi le mélange par rotation pendant encore 7 h après la fin de l'imprégnation des surfaces, de sorte qu'on a mélangé pendant 14 h au total. Lorsqu'on envoie les granulés non revêtus dans un appareil d'emballage automatique pour les récipients de produit final, il se produit des bouchages fréquents provoquant des arrêts d'opération; les mêmes granulés introduits dans un fût à large ouverture et conservés pendant 10 jours subissent un mottage et, en particulier, au voisinage du fond où l'on trouve un bloc dur qui doit être frappé avec force pour pouvoir être désagrégé. D'autre part, on a procédé à un essai de volatilisation du parfum pendant 30 jours, avec comparaison entre les granulés imprégnés de parfum citron et revêtus de talc et les granulés non revêtus du talc en poudre fine (en abrégé ci-après granulés non revêtus). Le revêtement de poudre fine n'empêche nullement la volatilisation du parfum et ne diminue pas la volatilité; pour les granulés non revêtus, on constate qu'une grande quantité de parfum se volatilise au cours des quatre ou cinq premiers jours et que la quantité de parfum volatilisée diminue peu à peu, ce qui est une propriété commune à des compositions de parfum mélangées contenant de nombreux composants dont les points d'ébullition sont différents, appliqués par imprégnation sur des supports variés, y compris la résine d'EVA; sur les granulés revêtus de poudre fine de talc, ce comportement est légèrement modifié et on constate un meilleur effet de libération lente. Les détails figurent dans le tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU 1

	granulés revêtus	granulés non revêtus
quantité volatilisée		
du 1er au 3e jour	1,000 g	1,127 g
4e au 6e jour	0,452 g	0,445 g
7e au 9e jour	0,272 g	0,281 g
10e au 12e jour	0,242 g	0,211 g
13e au 15e jour	0,166 g	0,149 g
16e au 18e jour	0,147 g	0,140 g
19e au 21e jour	0,164 g	0,156 g
22e au 24e jour	0,099 g	0,094 g
25e au 27e jour	0,085 g	0,076 g
28e au 30e jour	0,062 g	0,048 g
Total :	2,689 g	2,727 g
Volatilité $\left(\frac{\text{quantité totale volatilisée}}{\text{teneur en parfum}}\right)$	76,82%	77,91%

Nota : L'essai a été effectué avec les deux types de granulés placés en quantité exacte de 10 g (teneur en parfum : 3,5 g) dans une coupelle ouverte maintenue à température ambiante à 15°C; on a pesé tous les trois jours afin de calculer la quantité volatilisée au cours de la même période.

Exemple 2

On introduit dans un mélangeur rotatif à tambour d'une capacité de 500 litres 125 kg (70 parties) de granulés de résine d'EVA du commerce "ULTRATHENE UE-750", à 32% d'acétate de vinyle, de la firme Toyo Soda Manufacturing Co., et 54 kg (30 parties) d'un parfum du type olive contenant 30% d'esters et on fait tourner pendant 7 h à la température ambiante de 15°C et à une vitesse linéaire de 34 cm/s. On constate alors les signes de fin d'imprégnation sélective en couche de surface comme décrit dans l'exemple 1. A ce moment, on prélève un granulé échantillon bleu sombre dans un

mélangeur rotatif pour essai à l'échelle 1/20 qui a tourné pour mélange simultanément pendant la même durée et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, et on le coupe transversalement par son centre. L'observation du morceau découpé et les mesures indiquent un diamètre de 5,5 mm et une épaisseur de la partie colorée par pénétration du parfum de 0,6 mm à partir du bord extérieur. On ajoute alors 1,79 kg (1% du poids total) d'une poudre fine de Carbowax 6000 (conforme à la norme sur les produits cosmétiques) qu'on a tamisée au travers d'un tamis à ouverture de mailles de 47 µm après nouvelle pulvérisation de la poudre grossière et on poursuit le mélange par rotation pendant 30 min à la même vitesse linéaire; on obtient le produit revêtu de la poudre fine. Toujours en opérant comme décrit dans l'exemple 1, on envoie ce produit dans un appareil d'emballage automatique pour les récipients de produit final et on charge également un fût à large ouverture pour l'essai de stockage pendant 30 jours; l'effet obtenu par le revêtement est aussi bon que dans l'exemple 1.

A titre de comparaison, on a préparé simultanément des granulés non revêtus dans la même durée et dans les mêmes conditions, mais en poursuivant le mélange par rotation pendant encore 8 h après la fin de l'imprégnation sélective de la couche de surface; au total, la durée de mélange était donc de 15 h. Malgré cela, il est impossible d'obtenir un fonctionnement régulier de l'appareil d'emballage automatique, et, dans le fût à large ouverture, il se forme au stockage un bloc dur.

On procède encore à un essai de volatilisation du parfum sur 30 jours avec les granulés revêtus et les granulés non revêtus; on constate que les granulés revêtus ont un meilleur effet de libération lente, exactement comme dans l'exemple 1. Les détails sont rapportés dans le tableau 2 suivant.

TABLEAU 2

	granulés revêtus	granulés non revêtus
quantité volatilisée		
du 1er au 3e jour	0,738 g	0,797 g
4e au 6e jour	0,374 g	0,364 g
7e au 9e jour	0,231 g	0,232 g
10e au 12e jour	0,213 g	0,196 g
13e au 15e jour	0,150 g	0,136 g
16e au 18e jour	0,137 g	0,129 g
19e au 21e jour	0,145 g	0,140 g
22e au 24e jour	0,102 g	0,104 g
25e au 27e jour	0,081 g	0,070 g
28e au 30e jour	0,062 g	0,062 g
Total :	2,233 g	2,230 g
Volatilité $\left(\frac{\text{quantité totale volatilisée}}{\text{teneur en parfum}}\right)$	74,43%	74,33%

Nota : L'essai a été réalisé en plaçant exactement 10 g de chacun des deux types de granulés (teneur en parfum : 3 g) dans une coupelle ouverte maintenue à température ambiante à 15°C avec pesée tous les trois jours permettant de calculer la quantité volatilisée au cours de la période correspondante.

Exemple 3

On mélange par rotation, dans le même appareil et dans les mêmes conditions que dans les exemples 1 et 2, 125 kg (70 parties) de granulés de résine EVA du commerce "ULTRATHENE UE-750" de la firme Toyo Soda Manufacturing Co. à 32% d'acétate de vinyle et 54 kg (30 parties) d'un parfum mélangé type citron contenant 35% d'hydrocarbures. L'imprégnation sélective de la couche de surface est terminée en 5 h. L'épaisseur de pénétration du parfum est de 0,5 mm pour un diamètre de 5 mm à l'observation et à la mesure

sur un morceau découpé transversalement dans un échantillon coloré préparé à l'échelle 1/20 comme dans les exemples 1 et 2. A ce moment, on ajoute 1,79 kg (1% du poids total) d'un oxyde de titane en poudre fine ayant passé au travers d'un tamis à ouverture de mailles de 47 µm et on poursuit le mélange par rotation pendant 30 min; on obtient ainsi le produit revêtu d'oxyde de titane. Du fait que l'oxyde de titane utilisé est un pigment blanc, les granulés revêtus sont un peu plus blanchâtres, opaques à l'aspect extérieur que les granulés des exemples 1 et 2. Mais les résultats des essais à l'appareil d'emballage automatique ou à l'emballage et au stockage dans un fût à large ouverture, ainsi que de l'essai de volatilisation avec les granulés non revêtus à titre de comparaison, sont tous excellents, comme dans les exemples 1 et 2.

Exemple 4

On mélange par rotation, dans le même appareil et dans les mêmes conditions que dans les exemples 1 à 3, 125 kg (70 parties) de la résine du commerce "ULTRATHENE UE-750" de la firme Toyo Soda Manufacturing Co. et 54 kg (30 parties) d'un parfum olive. L'imprégnation sélective de la couche de surface est complète en 7 h. On divise les granulés imprégnés de parfum en quantités égales de 89 kg qu'on introduit dans deux appareils identiques; dans l'un des appareils, on ajoute 0,267 kg (0,3%) de silicate de calcium en poudre fine; dans l'autre, on ajoute 0,89 kg (1%) de stéarate de magnésium en poudre fine, et on poursuit le mélange par rotation pendant 30 min dans les deux appareils; on obtient des granulés revêtus dans un cas de silicate de calcium en poudre fine et dans l'autre cas de stéarate de magnésium en poudre fine.

On a soumis ces deux types de granulés à l'essai à l'appareil d'emballage automatique, à l'essai de remplissage et de stockage d'un fût à large ouverture et à l'essai de volatilisation avec comparaison avec les granulés non revêtus; dans tous ces essais, on a obtenu des résultats satisfaisants comme dans les exemples 1 à 3.

REVENDICATIONS

1. Composition de parfum à libération lente, caractérisée en ce qu'elle comprend des granulés d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle imprégnés par un parfum et portant, en surface, un revêtement d'une poudre fine insoluble dans les granulés et dans le parfum.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le parfum contient en tant que composants essentiels des hydrocarbures, ou des esters ou leurs mélanges.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la poudre fine est une poudre fine minérale.

4. Procédé de préparation de la composition de parfum à libération lente selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on mélange des granulés d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle avec un parfum dans un mélangeur de manière à imprégner les granulés par ledit parfum et, lorsque le parfum a imprégné uniquement une couche de surface des granulés, on ajoute une poudre fine insoluble dans les granulés et dans le parfum et on mélange la poudre fine avec les granulés imprégnés de parfum de manière à revêtir ces derniers en surface de la poudre fine.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur en acétate de vinyle du copolymère éthylène-acétate de vinyle se situe dans l'intervalle de 19 à 40% en poids.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le parfum contient des hydrocarbures, des esters ou leurs mélanges en tant que composants essentiels.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le parfum représente de 10 à 40% du poids total de la composition.

8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le mélange des granulés avec le parfum est effectué à une température dans l'intervalle de 10 à 50%.

9. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la poudre fine est une poudre fine minérale.