(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 579 983**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **86 04793**

(51) Int Cl⁴ : C 08 L 77/12, 71/02; A 01 N 25/10; A 61 K 7/46; C 08 G 81/00, 69/48 A 47 L 15/00.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 3 avril 1986.

(30) Priorité : CH, 4 avril 1985, n° 1483/85-3.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 10 octobre 1986.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *FIRMENICH SA.* — CH.

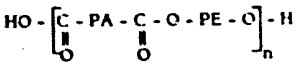
(72) Inventeur(s) : Marc Francis Pougalan et Günter Holzner.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Harlé et Phélip.

(54) Résine polymérique parfumée à base de polyamide et polyéther.

(57) La résine de formule générale :



dans laquelle PA représente le segment polyamide et PE représente le segment polyéther, *n* étant un nombre entier représentant la répétition des unités récurrentes, est utilisée comme base pour la préparation d'articles destinés à la diffusion de vapeurs assainissantes. A cet effet, elle est mélangée avec des substances volatiles parfumantes, odorantes, insecticides, insectifuges, répulsives ou attirant les animaux.

L'article résultant est caractérisé par un pouvoir de diffusion des vapeurs assainissantes uniforme et prolongé et peut être utilisé dans des dispositifs pour le parfumage d'air ambiant ou d'enceintes fermées ainsi que dans des dispositifs à action insecticide ou insectifuge. Il convient tout particulièrement en tant qu'élément de diffusion pour agents désodorisants de machine à laver la vaisselle.

FR 2 579 983 - A1

Résine polymérique parfumée à base de polyamide et polyéther

La présente invention a trait à l'utilisation d'une résine polymérique thermoplastique en tant que matériau destiné à la manufacture d'objets solides parfumés ou de support de substances volatiles actives tels les désodorisants, les insecticides, les bactéricides ou les substances répulsives ou attirant les animaux.

Le brevet FR n° 1'176'992, publié le 17 avril 1959, décrit un procédé pour la fabrication de "parfums solides", procédé qui consiste en l'incorporation massive d'un parfum dans une résine synthétique. Aucune résine spécifique n'a cependant été mentionnée dans le brevet français cité.

Le brevet US n° 3'303'046, délivré le 7 février 1967, décrit un procédé pour la fabrication de matériaux plastiques poreux compressibles et suggère l'adjonction aux produits résultants d'ingrédients actifs divers tels des médicaments, des déodorants, des parfums ou des cires.

Des résines polyamidiques ont été proposées par le passé en tant qu'agents gélifiants par un emploi à petite concentration dans un grand volume de solvant. De telles dispersions ont été utilisées comme base pour la préparation de bâtons transparents pour les lèvres ou pour la manufacture de bougies parfumées.

Le brevet US n° 3'926'655, délivré à la société Hercules Inc. le 16 décembre 1975, décrit un matériau essentiellement dépourvu de solvant constitué par une résine polyamidique contenant une essence parfumante. A l'aide du matériau mentionné, il était possible de façonner des objets parfumés de forme variée et de bonne clarté. En général, les résines polyamidiques qui présentent les caractéristiques les plus appropriées pour un tel façonnage sont celles qui dérivent de la condensation des polyamines, tout particulièrement les diamines et les triamines, avec des acides dibasiques à poids moléculaires relativement élevés, par exemple les acides dérivés de la dimérisation d'acides carboxyliques diinsaturés. A titre d'exemple, le brevet US précité mentionne le produit de condensation entre l'acide linoléique dimère et l'éthylène diamine, produit présentant un poids moléculaire compris entre environ 6'000 et 9'000. De tels produits polymériques sont disponibles sur le marché sous la dénomination de Versamid®, nom commercial de General Mills, Inc.

Le brevet US n° 4'184'099, délivré à la société International Flavors & Fragrances, Inc. le 15 janvier 1980, décrit des dispositifs destinés à contenir des substances volatiles, parfumantes, insecticides ou bactéricides. Dans leur essence, de tels dispositifs sont constitués par des résines polyamidiques tout à fait analogues à celles décrites dans le brevet US n° 3'926'655. Toutefois, leur poids moléculaire est plus élevé, se situant entre 9'000 et 12'000, ce qui permettrait

selon les inventeurs une incorporation plus élevée de substance volatile active, celle-ci pouvant aller jusqu'à 70% du poids du substrat polymérique parfumé résultant.

L'art antérieur fait également état de procédés aptes à incorporer des additifs divers, tels des colorants ou des stabilisants, dans des matériaux polymériques granulés. Il s'agit de la technique dite du "master-batch" qui consiste en la préparation de concentrés d'agent colorant ou stabilisant dans des matrices constituées par le même matériau polymérique, généralement polyoléfinique, que celui qui est utilisé pour la préparation du produit final. Un tel procédé s'est rapidement affirmé dans l'industrie pour sa simplicité et son efficacité [voir à ce sujet : Rubber & Plastics, 42,3283 (1961)].

Plus récemment, sont apparus sur le marché des produits à matrice polyoléfinique pour procédé "master-batch" caractérisés par un contenu élevé en substances volatiles parfumantes. Il s'agit de résines à base de polyéthylène à basse densité (LDPE), de polypropylène et d'éthylène vinyl acétate [voir par exemple : Polyiff ®; origine : Int. Flavors & Fragrances, Inc.].

Ces concentrés polyoléfiniques sont préparés généralement par incorporation du parfum dans des mélangeurs appropriés à des températures variables en fonction de la base polymérique. Le polyéthylène, par exemple, est traité à une température comprise entre environ 80 et 180°C, ce qui permet d'obtenir une masse visqueuse à laquelle on additionne le parfum désiré avant le refroidissement et la granulation. Un tel procédé se heurte à une difficulté pratique majeure, l'incorporation du parfum à une température élevée entraîne en effet des pertes et des modifications olfactives de certains de ses composants, ce qui limite le choix des bases parfumantes appropriées.

La présente invention apporte une solution nouvelle au problème posé par la diffusion de substances volatiles actives. Elle a pour objet un article consistant en une résine polyamidique thermoplastique de type polyéther-ester-amide de formule

$$HO - \left[\underset{\underset{O}{\|}}{C} - PA - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - PE - O \right]_n - H$$

dans laquelle PA représente le segment polyamide et PE représente le segment polyéther, n étant un nombre entier représentant la répétition des unités récurrentes, lequel article contient de 1 à 60% environ en poids, par rapport au poids de la résine polyamidique, d'une substance volatile parfumante, odorante, insecticide, insectifuge ou bactéricide.

Dans la formule de la résine polyéther-ester-amide, PE représente une séquence polyoxy-alkylène glycol aliphatique linéaire ou ramifiée dont le radical alkylène comporte au moins deux atomes de carbone.

La résine polyéther-ester-amide est obtenue par réaction à l'état fondu entre un polyamide dicarboxylique à fonctions carboxyliques terminales d'un poids moléculaire moyen compris entre 300 et 15000 et un polyoxyalkylène glycol aliphatique linéaire ou ramifié à fonctions hydroxyles terminales et d'un poids moléculaire moyen compris entre 200 et 6000 sous vide poussé à des températures comprises entre 100 et 400°C en présence d'un catalyseur qui est un tétraalkyl-orthotitanate de formule générale $Ti(OR)_4$; R étant un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 1 et 24 et dont la teneur en poids par rapport au mélange réactionnel est comprise entre 0,01 et 5%.

La présente invention est basée sur le phénomène inattendu, et non évident montré par une résine de type polyéther-ester-amide, connue sous le nom commercial de PEBAX® (origine : ATO CHIMIE, Paris, France),phénomène qui se traduit par un effet avantageux d'absorption vis-à-vis des compositions performantes, ou autres, et de diffusion des principes actifs sous forme de vapeurs.

Il s'est avéré que l'article de l'invention possède l'avantage de permettre une diffusion prolongée et uniforme des vapeurs assainissantes et, par conséquent, il peut trouver une utilisation variée dans des domaines tels que celui du parfumage d'air ambiant ou de locaux et enceintes fermées, ou celui du contrôle d'insectes.

Exécuté sous des formes variées à souhait,l'article de l'invention peut avoir un aspect éminemment fonctionnel ou décoratif. C'est ainsi qu'on peut réaliser des objets de bijouterie par exemple, ou des objets d'ornement pour la décoration d'intérieur. Il peut être façonné aisément par extrusion ou par moulage selon les techniques usuelles

pour la transformation des matériaux polymériques thermoplastiques. Les caractéristiques typiques de la résine polyéther-ester-amide utilisée conformément à l'invention sont les suivantes:

-gamme de souplesse très étendue
-absence de plastifiants
-excellente résistance au choc
-faible variation de la souplesse entre -40° et + 80°C
-excellentes propriétés mécaniques et
-bonne résistance chimique.

Ses caractères chimico-physiques sont les suivants:

densité	1,01
point de fusion	148°C
seuil de rupture à la traction:	
a.contrainte	29 MPa
b.allongement	680%
dureté Shore	75A

Vu ses caractéristiques, l'article de l'invention peut être employé soit directement en tant que matériau pour le façonnage d'objets parfumés, soit il peut servir à la préparation de concentrés plastiques parfumés qui, sous forme de granulés, seront incorporés dans d'autres résines thermoplastiques lors des processus dits du "master-batch".Dans ce cas, l'on peut incorporer aisément une composition assainissante sous forme concentrée et solide à la masse du matériau plastique pendant le processus ordinaire de façonnage, aucun équipement spécifique n'étant requis en la circonstance. La résine polyéther-ester-amide utilisée dans l'article de l'invention est compatible tout particulièrement avec d'autres résines polyoléfiniques, l'EVA et le PVC.

L'article de l'invention peut être employé en tant que support de nombreuses substances volatiles actives. Lorsqu'il est utilisé en tant que désodorisant d'air ambiant ou d'enceintes fermées par émission de substances volatiles parfumantes, par exemple par émission d'une

composition parfumante, les produits actifs peuvent être sélectionnés parmi les ingrédients parfumants ou les compositions généralement utilisées dans l'art pour améliorer, augmenter ou modifier les caractères odorants de produits de consommation.

Le parfumeur sait par expérience que la nature de tels ingrédients ou compositions varie en fonction de l'effet recherché et que, par conséquent, il sera impossible d'en définir la structure spécifique. Des exemples particuliers ont été par ailleurs donnés dans la littérature spécialisée et, à cet effet, l'on peut citer S. Arctander, "Perfume and Flavor Chemicals"; Montclair, N.J. (1969).

L'invention est illustrée de manière plus détaillée dans les exemples qui suivent, où les températures sont indiquées en degrés centigrades .

EXEMPLE 1

Parfumage de polymère

150 kg de résine polyéther-ester-amide (PEBAX®, 2533 SA 00; origine: ATO CHIMIE,Paris)sous forme de granulés, sont introduits dans un mélangeur en forme de V et soumis à lente agitation.

A l'aide d'une buse localisée dans le mélangeur, 90 kg d'une composition de parfum de type floral (origine: FIRMENICH SA, Genève,Suisse)ont été ensuite giclés sur les granulés en mouvement à température ambiante. Le parfum est ainsi absorbé par les granulés plastiques qui,sous cet effet, gonflent et deviennent légèrement translucides. L'opération de mélange a été maintenue pendant 0,5 h;de cette manière,le parfum est absorbé complètement dans la masse des granulés et il en résulte que leur surface devient sèche.

L'adjonction complémentaire d'AEROSIL 200 (SiO_2 colloïdal ;origine: Degussa)à raison de 0,05% en poids peut servir, le cas échéant, à éviter que la surface ne devienne collante. Les granulés parfumés résultants ont servi au parfumage d'une base polymérique thermoplastique

par la technique du "master-batch".

Le produit résultant peut servir au façonnage d'objets parfumés de forme variée par la technique du moulage .

Il peut également servir à la fabrication de feuilles, qui peuvent être employées à la manufacture de membranes de diffusion de vapeurs assainissantes dans des dispositifs désodorisants plastiques (voir par exemple brevet FR N° 8201286).

EXEMPLE 2

Dispositif à action désodorisante pour machines à laver la vaisselle

Un dispositif destiné à l'emploi en tant que désodorisant pour machines à laver la vaisselle a été préparé comme suit .

Dans un mélangeur en forme de V,on a brassé intimement 25 kg de PEBAX® granulé (type 2533 SA 00 préparé conformément à la demande de brevet FR n°2273021), 10kg de résine polyéthylénique (type HOSTALEN SV 1055,contenant 35% de polyvinylacétate)et 15 kg d'une base de parfum de type citronné. Le tout a été maintenu sous agitation pendant 1 h, temps suffisant pour une adsorption complète du parfum dans la masse polymérique. La base parfumée obtenue peut servir en tant qu'adjuvant actif pour le parfumage de résine polyoléfinique,par exemple de polyéthylène à basse densité (LD)par le procédé dit du "master-batch". A cet effet, on mélange la base polymérique parfumée,obtenue sous forme de granulés, avec des granulés de polyéthylène LD à raison de 50 parties de base parfumée pour 50 parties de polyéthylène. Le nouveau mélange est extrudé à une température d'environ 180-220°.

Le produit obtenu a servi au façonnage d'objets désodorisants par moulage à injection à environ 200°.Des objets façonnés sous forme d'un disque d'un diamètre d'environ 10-12cm et d'une épaisseur d'environ 1 cm ont servi en tant que dispositifs pour le parfumage du compartiment de lavage d'une machine à laver la vaisselle. Un

tel dispositif permet la diffusion de façon uniforme et contrôlée de vapeurs assainissantes pendant environ 6 semaines .

EXEMPLE 3

Dispositif à action insecticide

On a procédé à l'incorporation d'un agent insecticide (DDVP ,diméthyldichlorovinylphosphate)conformément à la méthode décrite à l'exemple 1 pour l'incorporation de parfum, 30kg de DDVP, 25kg de phénéthylol et 25 kg de terpènes Portugal ont été ainsi mélangés avec 200kg de PEBAX® (type 2533 SN 00;origine:ATO CHIMIE).Le produit résultant a été ensuite porté à environ 180-200° et après homogénéisation, il a été versé dans des moules appropriés et refroidi à température ambiante. Les articles ainsi façonnés dégagent dans l'atmosphère environnante des vapeurs insecticides actives pendant plusieurs semaines sans rétention majeure de la substance active dans la masse polymérique.

REVENDICATIONS

1. Article pour la diffusion de vapeurs assainissantes consistant en une résine polyamidique thermoplastique de type polyéther-ester-amide de formule

$$HO - \left[\underset{\underset{O}{\|}}{C} - PA - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - PE - O \right]_n - H$$

dans laquelle PA représente le segment polyamide et PE représente le segment polyéther, n étant un nombre entier représentant la répétition des unités récurrentes, lequel article contient de 1 à 60% en poids, par rapport au poids de la résine polyamidique, d'une substance volatile parfumante, odorante, insecticide, insectifuge, répulsive ou attirant les animaux.

2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la formule de la résine polyéther-ester-amide, PE représente une séquence polyoxy-alkylène glycol aliphatique linéaire ou ramifiée dont le radical alkylène comporte au moins deux atomes de carbone.

3. Article selon la revendication 2, caractérisé en ce que la résine polyéther-ester-amide est obtenue par réaction à l'état fondu entre un polyamide dicarboxylique à fonctions carboxyliques terminales d'un poids moléculaire moyen compris entre 300 et 15000 et un polyoxyalkylène glycol aliphatique linéaire ou ramifié à fonctions hydroxyles terminales et d'un poids moléculaire moyen compris entre 200 et 6000 sous vide poussé à des températures comprises entre 100 et 400°C en présence d'un catalyseur qui est un tétraalkyl-orthotitanate de formule générale $Ti(OR)_4$, R étant un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 1 et 24 et dont la teneur en poids par rapport au mélange réactionnel est comprise entre 0,01 et 5%.

4. Dispositif pour le parfumage d'air ambiant ou d'enceintes fermées, caractérisé en ce qu'il comprend, en tant qu'élément de diffusion des vapeurs parfumantes actives, un article selon l'une des revendications 1 à 3.

5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'enceinte fermée est constituée par le compartiment de lavage d'une machine à laver la vaisselle.

6. Dispositif à action insecticide ou insectifuge, caractérisé en ce qu'il comprend, en tant qu'élément de diffusion des vapeurs actives, un article selon l'une des revendications 1 à 3.