

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 731**

51 Int. Cl.:

A01K 1/015 (2006.01)

A61L 9/01 (2006.01)

A61L 9/014 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06721894 .1**

96 Fecha de presentación: **03.04.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1865763**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54

Título: **Composición de fragancia**

30

Prioridad:

04.04.2005 US 668176 P

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

13.12.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

13.12.2012

73

Titular/es:

**GIVAUDAN SA (100.0%)
CHEMIN DE LA PARFUMERIE 5
1214 VERNIER-GENÈVE, CH**

72

Inventor/es:

**QUELLET, CHRISTIAN;
BOUWMEESTERS, JOHNNY;
DELORENZI, SIBILLA y
MCGEE, THOMAS**

74

Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 392 731 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de fragancia

5 La presente invención se refiere a una composición de control de olores que es capaz de absorber los malos olores y la humedad y liberar simultáneamente una fragancia de una forma controlada, más particularmente a aquellas composiciones para su utilización en productos de consumo, especialmente productos de consumo sólidos para el control de olores, tales como productos sanitarios, pañales, arenas higiénicas ("litters") de mascotas, ambientadores, sistemas centrales de aire acondicionado, absorbentes de humedad y similares.

10 Se han utilizado tradicionalmente materiales absorbentes para absorber los malos olores y la humedad. En algunos casos se añaden directamente al absorbente compuestos que contrarrestan el olor, tales como una sustancia químicamente reactiva, un perfume enmascarante o una fragancia agradable. Sin embargo, la adición directa de compuestos que contrarrestan los malos olores a los absorbentes tiene serios inconvenientes. En primer lugar, la adsorción irreversible de parte del compuesto que contrarresta los malos olores a menudo altera la eficacia del compuesto. En segundo lugar, debido a determinadas interacciones entre el absorbente y el odorante, algunos componentes de la fragancia añadida pueden absorberse o retenerse más que otros dentro de los poros del absorbente, lo que conduce a la distorsión de las características olfativas de la fragancia. En tercer lugar, la adición de sustancias odorantes directamente a los absorbentes conduce por lo general a un impacto olfativo sobredimensionado de la composición recién preparada y un impacto olfativo infradimensionado de la composición envejecida. En el caso en el que se ha añadido directamente la fragancia al absorbente, la liberación de olores es esencialmente incontrolada.

25 Además, las fragancias se han añadido tradicionalmente a los productos de consumo mediante la mezcla de un perfume líquido dentro del producto. Existen múltiples problemas con este enfoque, tales como la posibilidad de una pérdida de fragancia inaceptablemente elevada durante la fabricación, la distribución desigual de la fragancia en el producto, la obstrucción de la maquinaria de fabricación y peores propiedades mecánicas del producto final.

30 La patente de EE.UU. No. 6.803.833 describe un procedimiento para la liberación de la fragancia en presencia de materiales absorbentes, proporcionando un vehículo de liberación que contiene un material de recubrimiento, una fragancia y un fijador, en el que el material de recubrimiento es un material en polvo que es capaz de absorber sustancias oleófilas, y el fijador es una cera de bajo punto de fusión o un sólido de alto peso molecular, tal como polietilenglicol.

35 Aunque el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. No. 6.803.833 da a conocer ciertamente un control de olores mejorado en comparación con la técnica anterior, tiene la desventaja de depender de una variedad de fijadores y materiales de recubrimiento que no son conocidos por ser altamente eficientes en la retención de los ingredientes de fragancia volátiles durante un período de tiempo prolongado, especialmente a temperatura ambiente y por encima de la misma. De este modo, se espera que dichos vehículos de liberación de fragancia pierdan su eficacia en el control de los olores con el tiempo.

40 La publicación de patente japonesa 2004-33047 da a conocer gránulos impregnados con perfume producidos mediante la pulverización de un perfume líquido y un inhibidor de evaporación del perfume líquido sobre la superficie de los gránulos de polvo vegetal.

45 Se ha utilizado para tratar de proteger la fragancia, el secado por pulverización de la fragancia en una matriz soluble, tal como dextrina, maltodextrina y azúcar. Sin embargo, aunque este procedimiento ha producido el encapsulado, la forma de encapsulado resultante es invariablemente un polvo fino, que es difícil de manejar y de incorporar de forma homogénea en el producto, y que es propenso a la trituration durante el procesamiento del producto.

50 Además, las partículas secadas por pulverización con fragancia son generalmente muy sensibles a la humedad, y la exposición a la humedad durante un período de tiempo largo da como resultado a menudo pérdidas de fragancia y disminución del rendimiento olfativo.

55 Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad de dar a conocer una composición de control de olor que sea capaz de absorber los malos olores y la humedad y liberar simultáneamente una fragancia volátil o sustancias que contrarresten los malos olores de una forma controlada y que no presente los inconvenientes citados anteriormente. En particular, sigue existiendo la necesidad de dar a conocer una composición de control de olores que tenga la capacidad de retener la fragancia volátil o la sustancia que contrarresta los malos olores durante un período de tiempo prolongado, incluso en condiciones de almacenamiento drásticas, tales como temperaturas superiores a 35°C y una humedad relativa superior al 65%, a la vez que aún libera esta fragancia en contacto con líquidos acuosos tales como orina, agua de refrigeración, y similares.

65 Se ha descubierto ahora que las desventajas de la técnica conocida pueden superarse sustancialmente e incluso completamente mediante la utilización de una determinada composición de control de olor multifuncional. Por lo tanto, la presente invención da a conocer una composición sólida de flujo libre adaptada para suministrar fragancia a

un producto de consumo que está sometido a influencias malolientes reales o potenciales, o neutralizar los malos olores del mismo, que comprende:

5 - un sistema de liberación que comprende un material de núcleo rodeado por un material de fragancia que comprende microgotitas de una fragancia dispersa en un material de encapsulado de fragancia

y,

10 - un material absorbente externo en el que se dispersa el vehículo de liberación de fragancia.

caracterizado porque el material de encapsulado de fragancia se selecciona de polisacáridos, polisacáridos modificados y manitol, y porque el material de encapsulado de fragancia está rodeado por un recubrimiento protector seleccionado de celulosa microcristalina e hidroxietilcelulosa, y una mezcla de las mismas con carragenano, maltodextrina y polietilenglicol.

15 En una realización particular de la presente invención, la composición comprende esencialmente un sistema de liberación y un material absorbente externo, tal como se ha definido anteriormente.

20 En una realización particular de la presente invención, tanto el sistema de liberación como los materiales absorbentes externos están en forma granulada de flujo libre. El absorbente externo tiene un tamaño de partículas comprendido entre 0,2 y 10 milímetros, y en particular entre 0,5 y 5 milímetros, mientras que el sistema de liberación tiene tamaños de partículas que varían preferentemente entre 0,5 y 4 milímetros, en particular de 1,5 a 3 milímetros y de 0,8 a 3 milímetros. Estos tipos de intervalos de tamaño son particularmente deseables y una de las ventajas de la presente invención es que las partículas del sistema de liberación pueden prepararse fácilmente con estos

25 tamaños. La forma de las partículas no es crítica. Aunque preferentemente tanto las partículas del sistema de liberación como del absorbente externo son esencialmente esféricas, dado que dicha forma es más atractiva en apariencia y las partículas de esta forma son menos propensas al desgaste durante el transporte, es posible que las partículas del sistema de liberación o el absorbente externo o ambas puedan tener otras formas. Entre los ejemplos de otras formas se incluyen plaquetas (preferentes especialmente para arenas higiénicas para animales), cristales, cilindros, elipsoides y fibras. En los casos no esféricos, las dimensiones indicadas anteriormente se refieren a la dimensión mayor de la partícula.

30 En una realización más preferente de la presente invención, el sistema de liberación y la fase absorbente externa son de colores diferentes.

35 La presente invención comprende además un método de reducir o eliminar los malos olores, que comprende poner en contacto una fuente real o potencial de malos olores con una composición neutralizante de malos olores sólida de flujo libre tal como se ha definido.

40 Por "material de núcleo" se entiende un material en partículas que se dispersa en un material de fragancia o se recubre con el mismo, o se recubre con un material de encapsulado de fragancia. El material de núcleo puede absorber parte de la fragancia incluida en el sistema de liberación y facilitar su liberación retardada. El número y tamaño de las partículas del material de núcleo presentes no son estrechamente críticos, siempre que se cumplan los requisitos de tamaño de partícula del producto final. El material del núcleo puede ser cualquier material conocido en la técnica que pueda producirse con tamaño deseado para su utilización en el interior de las partículas o reducirse al mismo. Puede ser orgánico o inorgánico. Es admisible utilizar una mezcla de dos o más materiales absorbentes de este tipo.

45 El material de núcleo tiene, en una realización, una densidad aparente de 0,2 a 2,0 g/cm³, más particularmente de 0,2-1,5 g/cm³, 0,5-1,2 g/cm³ y 0,8-1,2 g/cm³.

50 Además, el material del núcleo puede ser un material soluble en agua o un material absorbente insoluble en agua, o una mezcla de los mismos. Resultará obvio para una persona experta en la técnica que, mediante la variación de la composición del material del núcleo, es posible obtener materiales de núcleo que son completamente solubles en agua, parcialmente solubles o dispersables en agua o completamente insolubles en agua, dependiendo del tipo de aplicación prevista y del efecto visual deseado.

55 Entre los ejemplos de materiales de núcleo solubles en agua, útiles como material de núcleo en la presente invención se incluyen (sin que constituyan limitación) materiales inorgánicos tales como sales de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, y materiales orgánicos tales como carbohidratos de bajo peso molecular, no celulósicos, tales como sacarosa, fructosa, sacarosa, y otros azúcares, maltodextrinas, y polvos de polímeros solubles en agua tales como alcohol polivinílico, sulfonato de poliestireno, poliácridatos y similares.

En una realización particular de la presente invención, el material del núcleo soluble en agua es esencialmente, como mínimo, un azúcar soluble en agua.

5 En una realización adicional, el material del núcleo se compone esencialmente de un material orgánico insoluble en agua. En una realización particular, el material del núcleo es de origen vegetal. En una realización particular adicional, el material del núcleo se compone de mazorca de maíz molida. Esta realización se discute adicionalmente a continuación.

10 Entre los ejemplos típicos de materiales absorbentes insolubles en agua, apropiados, que no constituyen limitación, se incluyen arcillas tales como tierra de diatomeas, bentonitas, sepiolitas, illita y caolinita sódicas y cálcicas; zeolitas, aluminosilicatos y silicatos porosos o mesoporosos, gel de sílice, dióxido de silicio hidratado, que pueden ser modificados por tratamiento químico, materiales orgánicos tales como mazorca de maíz, hojas, fibras de trigo y fibras de celulosa molidas.

15 En una realización adicional, el material del núcleo se compone esencialmente de un material absorbente insoluble en agua. En una realización más preferente, el material del núcleo es un material inorgánico. En una realización aún más preferente, el material del núcleo es idéntico al material absorbente externo. Esta realización se explica adicionalmente a continuación.

20 Los materiales de fragancia para su utilización en composiciones de la presente invención pueden seleccionarse a partir de productos naturales tales como aceites esenciales, absolutos, resinoides, resinas, concretos, y componentes de perfume sintéticos tales como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, acetales, cetales y nitrilos, incluyendo compuestos saturados e insaturados, compuestos alifáticos, carbocíclicos y heterocíclicos, o precursores de cualquiera de los anteriores. Otros ejemplos de composiciones odorantes que se pueden utilizar se describen en H 1468 (Registro Estatutario de Invenciones de Estados Unidos). La fragancia puede tener opcionalmente productos químicos de aroma que son conocidos por reducir la percepción de los malos olores y/o impedir su formación mediante una acción antimicrobiana.

30 Entre los ejemplos, que no constituyen limitación, de neutralizantes de malos olores se incluyen aldehídos, tales como trimetilhexanal, benzaldehído, vainillina, liral, dihidrojasmonato de metilo, ligustral, melonal, octilaldehído, citral, cimol, nonilaldehído, bourgeonal, laurilaldehído; enonas tales como alfa ionona, beta ionona, gamma metil ionona, alcoholes tales como cicloalquilalcohol terciario, ciclohexil-2-metil-2-butanol, ciclohexil-1-etanol, cetonas tales como 4-etilciclohexilmetil cetona, 3- y 4-isopropilciclohexilmetil cetona y 4-ciclohexil-4-metil-2-pentanona; ésteres tales como crotonato de geranilo, n-butilato de ciclohexil-1-etilo, acetato de ciclohexil-1-etilo, p-terbutilfenoxiacetato de 2-hidroxi-etilo, fenoxiacetato de 6-hidroxihexilo, fenoxiacetato de 4-hidroxi-butilo, cinamato de bencilo, cinamato de metoxi-etilo, cinamato de fenilo, ésteres de ácido fumárico, fenoxiacetato de 2-hidroxi-etilo, fenoxiacetato de 2-hidroxi-etil-p-terbutilo, fenoxiacetato de 6-hidroxihexilo, fenoxiacetato de 4-hidroxi-butilo, ésteres de metilo y de etilo del ácido 3-metil-2-hexenoico, ciclohexilmetilo y ciclohexenilmetilo; carbonatos, tales como carbonatos de isociclogeraniol, carbonatos de ciclohexeno, carbonatos de ciclohexano, carbonatos de norborneno, y carbonatos dihidroisociclogeraniol; nitrilos, tales como 3-metil-5-fenil-pentanonitrilo y 3-metil-3-ciclohexil-pentanonitrilo y mezclas de los mismos.

45 Entre los ejemplos, que no constituyen limitación, de materiales antimicrobianos se incluyen alcoholes cíclicos, por ejemplo, 3-fenil-2-propen-1-ol, 4-(1-metiletil)-benceno metanol, 2-fenil-etanol, 3-fenil-propanol alcohol bencílico, alcohol feniletilico; alcoholes ramificados o no ramificados, lineales, por ejemplo, a partir de 10-undecenol, 1-nonanol, lactonas, por ejemplo, 5-hexil-furano-2(3H)-ona, dihidro-5-pentil-2(3H)-furanona, éteres cíclicos tales como 2,4,4'-tricloro-2-hidroxi-difenil éter; compuestos fenólicos, tales como fenol, 2-metilfenol, 4-etilfenol aceites esenciales tales como romero, tomillo, lavanda, eugenol, geranio, árbol de té, clavo, citronella, menta, anís, limón, naranja, sándalo, cedro, vervaína, o sus componentes activos, tales como anetol, timol, eucaliptol, eugenol, farnesol, mentol, limoneno, salicilato de metilo, ácido salicílico, terpineol, nerolidol, geraniol, cedrol, cavacrol, verbenona, eucaliptol y pinocarvona, hinoquitol, berberina, aldehído cinámico, alcohol de cinamilo y mezclas de los mismos; aldehídos cíclicos, por ejemplo, 2-metil-3-fenil-2-propenal, 2-fenil-propanal, aldehídos lineales ramificados o no ramificados, por ejemplo, 3,7-dimetil-octa-2,6-dien-1-al, 2,4-nonadienal, y mezclas de los mismos.

55 Los materiales de fragancia particularmente adecuados para su utilización en la presente invención son aquellos que tienen un factor de pérdida inferior a 10^4 Pa ppm, en los que el término "Factor de Pérdida" se refiere a un parámetro que está relacionado con las pérdidas de material de fragancia durante la aglomeración en un lecho fluidizado y se define como el producto de la presión de saturación de vapor del componente puro (Pa) en el estado estándar (278,15 K, 1 atm) y la solubilidad en agua (ppm) a temperatura ambiente. Las presiones de vapor y los datos de solubilidad en agua para los componentes de fragancia disponibles comercialmente son bien conocidos, por lo que el Factor de Pérdida para un componente de fragancia dado puede calcularse fácilmente. Alternativamente, se pueden tomar fácilmente mediciones de presión de vapor y de solubilidad en agua utilizando procedimientos bien conocidos en la técnica. La presión de vapor de los componentes de fragancia puede medirse utilizando cualquiera de las técnicas cuantitativas de análisis de espacio de cabeza conocidas, véase por ejemplo Mueller y Lamparsky en "Perfumes: Arte, Ciencia y Tecnología", capítulo 6 "Medición de Olores", en las páginas 176 a 179 (Elsevier, 1991). La solubilidad en agua de las fragancias puede medirse según procedimientos conocidos en la técnica para la

medición de materiales poco solubles en agua. Una técnica preferente implica la formación de una solución saturada de un componente de fragancia en agua. Un tubo con una membrana dializada se coloca en la solución de tal manera que después del equilibrio se forma una solución idealizada dentro del tubo. El tubo puede ser retirado y la solución de agua en el mismo se extrae con un disolvente orgánico adecuado para eliminar el componente de fragancia. Finalmente, el componente de fragancia extraído puede concentrarse y medirse, por ejemplo utilizando cromatografía de gases. Otros métodos de medición de fragancias se describen en Gyax y otros, *Chimia* 55 (2001) 401-405.

Por "material de encapsulado de fragancia" se entiende un material barrera que previene efectivamente que la fragancia se difunda fuera del sistema de liberación. Materiales de encapsulado de fragancias son materiales hidrófilos que se pueden seleccionar entre:

(1) polisacáridos y polisacáridos modificados, tales como almidón y almidón modificado o dextrina que contienen fragmentos de succinato de octenilo;

(2) manitol;

El material de encapsulado de fragancia preferente es una mezcla de almidón modificado que contiene fragmentos de succinato de octenilo y manitol, mezclados en una relación de % en peso de 90:10 a 10:90, especialmente de 80:20 a 50:50.

Por "recubrimiento protector" se entiende una capa delgada de un material que tiene la función de impedir que niveles bajos de humedad presentes en el producto provoquen el colapso o la aglutinación de las partículas y, sin embargo, que en presencia de cantidades más grandes de agua en la utilización, se descomponga y permita la liberación de la fragancia. Los materiales de recubrimiento de protección adecuados se seleccionan de celulosa microcristalina e hidroxietilcelulosa. El recubrimiento de protección preferente es celulosa microcristalina e hidroxietilcelulosa, o una mezcla de los mismos con carragenano, maltodextrina y polietilenglicol.

Si se desea color en las composiciones, puede ser proporcionado por la utilización de cualquier materia colorante adecuada. Entre los colorantes especialmente adecuados para su utilización en la presente invención se incluyen colorantes solubles en agua y pigmentos dispersables en agua, que tengan una alta afinidad con el material de encapsulado y, por consiguiente, una limitada capacidad de migrar al entorno. Es preferente no utilizar colorantes que migren fácilmente con la acción del agua, ya que pueden conducir a la decoloración y la tinción de la composición, lo que da como resultado una apariencia no deseable, la tinción del recipiente o de los dispositivos que contienen la composición, y la tinción del entorno circundante a los contenedores o dispositivos en el caso de que la composición se derrame fuera de éstos. Resultará obvio para todos los técnicos en la materia que la selección de un material colorante adecuado dependerá de la naturaleza del material de encapsulado y que esta selección se basa en el trabajo de exploración en el laboratorio. Un método conveniente de exploración y selección de materiales colorantes adecuados implica, por ejemplo, poner una partícula coloreada del sistema de liberación en un lecho de material absorbente, añadir una cierta cantidad de agua (por ejemplo, 1 ml) a esta partícula y medir el diámetro del punto de color que puede resultar de la migración del material colorante después de un cierto tiempo (por ejemplo, 24 horas). Materiales colorantes que generan puntos de color con un radio menor que el diámetro medio de la partícula coloreada se consideran adecuados para el alcance de la presente invención. Materiales colorantes preferentes son los pigmentos dispersables en agua, tales como pigmentos de ftalocianina. Los materiales colorantes más preferentes son dispersiones acuosas de pigmentos dispersables en agua formulados con resinas de estireno-acrílico.

El sistema de liberación según la presente invención puede contener aditivos de formulación, tales como emulsionantes, aglutinantes y agentes desaglutinantes, aditivos funcionales tales como modificadores de pH, y agentes bioactivos, tales como agentes antimicrobianos, repelente y atrayentes de insectos.

El sistema de liberación tiene una densidad aparente de 0,2-2,0, en particular, 0,4-2,0, 0,4-1,3, 0,5-1,5 y 0,7-1,1 g/cm³, mientras que la relación de la densidad aparente del sistema de liberación a la densidad aparente del absorbente externo está entre 0,5 y 1,5, especialmente entre 0,7 y 1,3 y más particularmente entre 0,8 y 1,2.

El sistema de liberación se mezcla con un material absorbente externo. Por "material absorbente externo" se entiende cualquier material de flujo libre que puede absorber un líquido acuoso o malos olores en cantidad suficiente para proporcionar control de la humedad y/o los malos olores. Materiales capaces de absorber más del 50% en peso de agua o de disminuir sustancialmente la concentración de espacio de cabeza y la percepción de los malos olores pertenecen a la categoría de materiales absorbentes particularmente útiles en la presente invención. No se considera relevante en el contexto de la presente invención hacer diferencia entre absorción y adsorción y, por lo tanto, los materiales que se consideran habitualmente como materiales adsorbentes están incluidos en la categoría de materiales absorbentes.

El absorbente externo de flujo libre puede adoptar forma de partículas, por ejemplo, en forma de partículas esféricas o alargadas, o fibrillas. Los materiales absorbentes externos típicos se seleccionan, por ejemplo, de arcillas tales

como tierra de diatomeas, bentonitas, sepiolitas, illita y caolinita sódicas y cálcicas; zeolitas, aluminosilicatos y silicatos porosos o mesoporosos; ciclodextrinas; carbones activados; polímeros superabsorbentes, tales como poliacrilatos, poliacrilamidas o poliestireno sulfonado; absorbentes orgánicos como mazorca de maíz molida, ceniza de cáscara de arroz, alfalfa molida, trigo molido, sémola, virutas de madera, picado de tallo de soja, cáscara de cacahuete, virutas de madera, y mezclas de los mismos. Las mezclas de estos materiales absorbentes con materiales de relleno tales como celulosa, arena, tierra, roca molida, cenizas volantes, o mezclas de los mismos, pueden considerarse como materiales absorbentes, siempre que estas mezclas presenten propiedades apreciables de absorción de agua y de absorción de malos olores, tal como se ha citado anteriormente. Típicamente, el material absorbente se acondiciona con el fin de mejorar su capacidad de vertido, fluidez y aspecto, para eliminar las partículas de polvo finas y evitar la aglutinación excesiva en presencia de agua. Entre los tratamientos típicos de acondicionamiento se incluyen, sin que constituyan limitación, granulación o aglomeración, compactación, extrusión y extrusión de junta, para producir formas granuladas, perlas, varillas y copos que, opcionalmente, se pueden mezclar con agentes antiaglutinantes. Los métodos para preparar estas formas son bien conocidos en la técnica.

En una realización específica de la presente invención, especialmente útil para los absorbentes de humedad y unidades centrales de aire acondicionado, el material absorbente puede ser un material de secado conocido, tal como cloruro cálcico, cloruro magnésico, sulfato magnésico, gel de sílice, silicatos, celite, alúmina activada, zeolitas, carbones activados y tamices moleculares. Opcionalmente, estos pueden mezclarse con los materiales absorbentes de malos olores, tales como sales metálicas, por ejemplo, sulfato de aluminio o ricinoleato de zinc, ciclodextrinas y carbón activado.

En otra realización específica de la presente invención, especialmente útil para los absorbentes de humedad y unidades centrales de aire acondicionado, la composición se comprime para formar un comprimido o cualquier forma compacta que pueda ser deseable

Un ingrediente posible adicional del absorbente externo es una fragancia. Aunque en muchos casos, es deseable disponer de toda la fragancia en el sistema de liberación, en algunos casos, es deseable tener algo de fragancia, típicamente hasta el 1,0% en peso en el absorbente externo, preferentemente hasta el 0,5% en peso en el absorbente externo. La fragancia añadida al absorbente externo no tiene que ser necesariamente la misma fragancia que se utiliza en el sistema de liberación.

Una realización preferente para arenas higiénicas de animales es cuando el material del núcleo es un absorbente inorgánico, especialmente cuando es el mismo material que el absorbente externo, ya que esto se ha encontrado que sorprendentemente, reduce la aglutinación del producto. Entre los ejemplos preferentes de materiales de núcleo y absorbentes externos se incluyen tierra de diatomeas, bentonitas, sepiolitas y caolinita sódicas y cálcicas, todos tratados químicamente de forma opcional.

La presente invención se refiere además a un método para formar un sistema de liberación tal como el que se ha descrito anteriormente, que comprende las etapas de pulverizar un material de fragancia sobre un material absorbente, que se convierte de este modo en el material absorbente interno tal como se ha descrito anteriormente. Opcionalmente, el material de encapsulado resultante puede recubrirse con un material de recubrimiento tal como se ha definido anteriormente.

El material de fragancia puede ser pulverizado sobre las partículas, en la forma de una emulsión, con el fin de crear composiciones según la presente invención. El material de fragancia puede aplicarse a las partículas del núcleo en un proceso de aglomeración, por ejemplo en un lecho fluidizado. Preferentemente, la aglomeración se lleva a cabo en cualquiera de los secadores de lecho fluidizado conocidos equipados con un recipiente de producto. El proceso se inicia con la fluidización del material de núcleo.

La emulsión de material de fragancia puede formarse por la mezcla a elevado esfuerzo cortante, de la fragancia con una fase acuosa que comprende agua y los materiales de encapsulado, y opcionalmente un colorante, para formar una emulsión. La emulsión puede posteriormente rociarse sobre las partículas de núcleo fluidizadas utilizando una tobera de presión, sónica o neumática, preferentemente, una tobera de dos fluidos, o una tobera de tres fluidos que se introduce bien en la parte superior (pulverización superior), bien en el lateral (pulverización lateral), bien tangencialmente (pulverización tangencial), o bien en la parte inferior (pulverización inferior) del lecho fluidizado.

Alternativamente, la emulsión del material de fragancia puede aplicarse a las partículas del núcleo en un proceso de recubrimiento por pulverización, en el que el material de fragancia es aplicado como recubrimiento sobre un material de núcleo que tiene un tamaño de partícula y distribución de tamaños de partículas acorde con el tamaño final de partícula y distribución de tamaños de partículas deseados del sistema de liberación. El proceso de recubrimiento por pulverización puede llevarse a cabo en un secador de lecho fluidizado, un dispositivo de recubrimiento de tambor, un dispositivo de recubrimiento en plancha caliente ("pan coater") o un mezclador Loedige, o cualquier dispositivo mecánico en el que se ponga el material de núcleo en partículas en movimiento de tal manera que la superficie de las partículas se exponga homogéneamente a la pulverización que proporciona la emulsión de material de fragancia.

Después de que se ha completado la aglomeración o el proceso de recubrimiento por pulverización o después de que la emulsión se ha pulverizado completamente sobre las partículas del núcleo fluidizadas, se puede aplicar opcionalmente el material de recubrimiento en el sistema de liberación. Típicamente, el material de recubrimiento puede proporcionarse en forma de masa fundida, solución, emulsión o dispersión acuosa, y se pulveriza sobre el sistema de liberación utilizando la misma configuración de tobera tal como se ha descrito anteriormente.

La presente invención da a conocer además una composición de control de olores que comprende típicamente:

- Del 0,1 al 10%, preferentemente 0,25-10%, más preferentemente del 0,5 al 5% del sistema de liberación de fragancia, que comprende

- del 50 al 90%, preferentemente del 60 al 75%, de un material de núcleo y

- del 10 al 50%, preferentemente del 25 al 40% de un material de fragancia que contiene

- del 1 al 30%, preferentemente del 10 al 20% de una fragancia o sustancia que contrarresta los malos olores y

- del 70 al 99%, preferentemente del 80 al 90% de material de encapsulado de fragancia,

- del 0,5 al 10%, preferentemente del 1 al 5% de material de recubrimiento protector, que contiene opcionalmente del 0,01 al 5%, preferentemente del 0,2 al 2,5% de un colorante;

y, opcionalmente,

- del 0,01 al 5%, preferentemente del 0,2 al 2%, más preferentemente del 0,2 al 2,5% de un colorante

y,

- del 90 al 99,9%, preferentemente 90-99,75%, más preferentemente del 95 al 99,5% de un material absorbente externo, siendo todos los porcentajes en peso.

La composición y el método de la presente invención son útiles en muchas aplicaciones diferentes, en las que los malos olores o su potencial generación deben prevenirse o, como mínimo, reducirse. Por lo tanto, la presente invención da a conocer además un producto que está adaptado para exponerse a una fuente real o potencial de malos olores y para, como mínimo, reducir los malos olores o el potencial de los mismos, comprendiendo el producto una composición sólida de flujo libre tal como se ha definido anteriormente.

Entre los tipos de productos en los que puede utilizarse la presente invención se incluyen, sin que constituyan limitación, arenas higiénicas para animales, toallitas sanitarias y pañales de incontinencia, filtros para unidades centrales de aire acondicionado, y absorbentes de humedad. La presente invención es particularmente eficaz en relación a las arenas higiénicas para animales, especialmente para gatos. Por lo tanto, la presente invención da a conocer además una arena higiénica para animales, especialmente una arena para gatos, que comprende una composición sólida de flujo libre tal como la que se ha definido anteriormente.

A continuación, la presente invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos que no constituyen limitación, que describen realizaciones preferentes, siendo todos los porcentajes de los materiales en peso.

Ejemplo 1: Preparación de material absorbente

Se vertieron 800 g de arcilla ilita en un granulador húmedo de laboratorio Loedige M 5 equipado con tres palas de reja de arado unidas a un eje de rotación horizontal, y una picadora giratoria montado lateralmente.

La cámara se calentó por baño de aceite externo a 70°C (temperatura del producto fue 55°C).

Se añadieron 100 ml de agua directamente a la arcilla en la cámara de mezcla. Se pusieron en marcha la reja de arado y la picadora y el proceso de mezcla se realizó durante 10 minutos. Se añadieron 50 ml más de agua y se mezcló durante 2 minutos. Finalmente, se bombearon en la cámara 280 g de hidroxipropilmetil celulosa 10% p/p en agua.

El material granulado se secó en una estufa a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 20 minutos para obtener un material granulado absorbente de color gris marronáceo de $1,03\text{g/cm}^3$ de densidad aparente.

Ejemplo 2: Preparación de un sistema de liberación con absorbente como material de núcleo

Se preparó una emulsión de material de fragancia mediante la emulsión de 2 Kg de aceite de fragancia en una fase acuosa que contiene 10 Kg de agua, 2 Kg de manitol 60 (de Roquette Frères), 6 Kg de almidón modificado HiCap 100 (de National Starch) y 0,07 Kg de dispersión de pigmento GS Heucosperse® (de Heubach International). La emulsión se preparó según un procedimiento en el que los materiales de encapsulado mencionados se añadieron lentamente con agitación vigorosa (15500 rpm) con una turbina Polytron (Ystral GmbH X 50710, Alemania) hasta que se alcanzó la disolución completa. La fragancia se añadió a continuación con agitación continua. La mezcla se

homogeneizó durante otros 10 minutos hasta que se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de partículas promedio inferior a 1 micra.

5 Se colocaron 20 Kg del material absorbente preparado según el Ejemplo 1 en un granulador de lecho fluidizado cónico WS-GT-0.40 (Allgaier Werke GmbH, Alemania) y se fluidizaron mediante la aplicación de un flujo de aire de 300 m³/h (a medida que el proceso continuó, se encontró necesario aumentar progresivamente la presión a 600 m³/h). A continuación, se pulverizaron 20 Kg de dicha emulsión de material de fragancia sobre el material absorbente fluidizado mediante la aplicación de una presión de aire de atomización de 2,5 bar con una velocidad de pulverización de hasta 10 Kg por hora, utilizando una tobera de dos fluidos insertada lateralmente (Schlick Modell 10 0/2, Duesen-Schlick GmbH, Alemania). La temperatura de entrada fue de 100°C, la temperatura de salida fue de 45°C. Posteriormente, se pulverizó sobre la composición resultante una suspensión acuosa de material de recubrimiento (LustreClear[®] LC 101, de FMC BioPolymer Pharmaceutical) para formar un material de recubrimiento granulado que contiene el 2% de material de recubrimiento. Esto produjo 25 Kg de sistema de liberación en forma granulada. Después del tamizado (tamiz de 2,0 mm), se encontró que la densidad aparente fue de 0,90 g/cm³, y el material en partículas era de flujo libre y estaba libre de polvo.

Ejemplo 3: Preparación del sistema de liberación con azúcar como material de núcleo

20 Se aplicó el mismo procedimiento que anteriormente pero el material de núcleo absorbente se reemplazó por sacarosa Middling Fine (de Südzucker, Alemania) que tiene una distribución de tamaño de partícula entre 0,7 y 1,3 milímetros y una densidad aparente de 0,79 g/cm³.

Ejemplo 4 (comparativo): Preparación del sistema de liberación con azúcar como material de núcleo, mediante recubrimiento por pulverización

25 Se preparó tal como se describe en el ejemplo 1 una emulsión de material de fragancia que contiene el 18,7% de perfume, el 8,4% de manitol 60 (de Roquette Freres), el 33,6% Hi-Cap[®] 100 (de National Starch), el 0,1% de la dispersión de pigmento Heucospense[®] (de Heubach Internacional) y el 39,3% de agua.

30 Se colocaron 12 Kg de azúcar grueso (Carrare[®] C10, de Sucrierie Couplet, Bélgica) como material de núcleo en un granulador de lecho fluidizado cónico WS-GT-0.40 (Allgaier Werke GmbH, Alemania) y se fluidizaron mediante la aplicación de un flujo de aire de 350 m³/h (a medida que el proceso continuó, se encontró necesario aumentar progresivamente la presión a 600 m³/h). A continuación, se pulverizaron 4,9 Kg de dicha emulsión de material de fragancia sobre el azúcar grueso mediante la aplicación de una presión de aire de atomización de 4 bar con una velocidad de pulverización de hasta 4 Kg por hora, utilizando una tobera de dos fluidos insertada lateralmente (Schlick Modell 0/2, Duesen-Schlick GmbH, Alemania). La temperatura de entrada fue de 100°C, la temperatura de salida fue de 45°C. Esto produjo un sistema de liberación que tiene un tamaño de partícula comprendido entre 2 mm y 3 mm y una densidad aparente de 0,74 g/cm³, que era de flujo libre y estaba libre de polvo.

Ejemplo 5: Preparación del sistema de liberación con mazorca de maíz como material de núcleo, utilizando un dispositivo de recubrimiento de tambor

45 Se introdujeron 1,25 Kg de fracción A1 de mazorca de maíz (de Independence Corn By-Products, Iowa, EE.UU.) en un Vario DRC 500/600 (de Driam, Alemania) con un tambor de 2,5 l. Ajustes: Distancia lecho - Tobera 8-10 cm; tobera: 1,2 mm, presión de pulverización: 1,0 bar; velocidad de pulverización: 5 - 12 g/min.

50 Se pulverizaron 0,83 Kg de emulsión de material de fragancia que comprende el 39,5% de agua, el 8,3% de manitol, el 33,0% de Hi-Cap[®] 100, el 18,6% de perfume y el 0,7% de colorante utilizando una tobera de tres fluidos Schlick alimentada a 0,55 Kg/h con una bomba peristáltica. La temperatura de entrada se fijó a 80°C, la temperatura de salida a 50°C durante la pulverización.

55 Finalmente, se pulverizaron 0,313 Kg de una dispersión conteniendo el 8,0% de LustreClear[®] LC 101 (de FMC BioPolymer Pharmaceutical) y el 92% de agua sobre el producto coloreado. La temperatura de entrada se mantuvo a 80°C y la temperatura de salida a 45°C durante la pulverización.

Esto produjo 2,2 Kg del sistema de liberación que tenía una densidad aparente de 0,56 g/cm³, y el material en partículas era de flujo libre y estaba libre de polvo.

Ejemplo 6: Efecto del recubrimiento en la estabilidad de almacenamiento:

60 Se pulverizaron varias cantidades de una suspensión acuosa de material de recubrimiento (LustreClear[®] LC101, de FMC BioPolymer Pharmaceutical) sobre el sistema de liberación preparado según el ejemplo 3. Se mezcló 1 g de sistema de liberación, preparado según el ejemplo 3, con 49 g de material absorbente en una placa Petri abierta y se colocaron en condiciones climáticas controladas (37°C y humedad relativa del 70% durante un máximo de 5 65 semanas y 75°C y 80% de humedad relativa durante 1 día). Después de un cierto periodo de tiempo, tal como los que se indican en la Tabla 1, se evaluó la pegajosidad de las muestras, es decir, el grado de aglutinación con las

partículas absorbentes circundantes. Las muestras se clasificaron como sigue: ++: no pegajosa, +: poco pegajosa, el polvo se pega, 0: ligeramente pegajosa, sólo se pegan las partículas pequeñas, -: pegajosa.

Tabla 1.

Muestra	37°C y 70 % H.R.				75°C y 80 % H.R.
	1 día	1 semana	3 semanas	5 semanas	1 día
0,00	0	-	-	-	-
0,30	+	+	0	-	-
0,74	++	+	-	-	0
0,97	++	+	-	-	0
1,19	++	++	-	-	0
1,40	++	++	+	-	0
1,62	++	++	+	-	0
1,84	++	++	+/0	-	+
2,06	++	++	+/0	-	+
2,34	++	++	+/0	0	+

5

Ejemplo 7: Evaluaciones olfativas en arena higiénica:

El sistema de liberación de fragancia tal como se preparó en el ejemplo 2 contenía el 7% de fragancia. Este se dosificó al 1% en el material absorbente preparado en el ejemplo 1. Se dosificó una cantidad equivalente de aceite de fragancia libre (0,07%) en el material absorbente preparado en el ejemplo 1. Se colocaron 100 g de las mezclas respectivas en frascos de 250 ml. Se comparó inicialmente la intensidad olfativa de un conjunto mediante la adición de 10 g de agua. Un jurado de 5 personas clasificó la intensidad de olores en una escala de 5 puntos (1 = muy baja intensidad de olor y 5 = alta intensidad de olor). Un segundo conjunto se colocó en una estufa de almacenamiento a 37 ° C durante siete días.

10

15

Las muestras se sacaron de la estufa y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Se vertieron 10 g de agua en los productos respectivos y el jurado evaluó la intensidad de los olores. Los resultados fueron:

Muestra	Puntuación de intensidad inicial	Puntuación de Intensidad tras 7 días a 37 °C
Fragancia libre	2,2	1,4
Sistema de liberación	3,8	4,5

20

El sistema de liberación es claramente muy eficaz en la retención de los ingredientes de fragancia volátiles durante un período de tiempo prolongado en comparación con la adición del aceite de fragancia libre.

Ejemplo 8. Evaluación olfativa de diferentes partículas.

25

Utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 3, se prepararon dos sistemas de liberación. Uno tenía azúcar como material de núcleo interno y un recubrimiento (2%) aplicado tal como se describe en el ejemplo 2. El segundo sistema tenía azúcar como material de núcleo interno, pero no se aplicó el recubrimiento. Los sistemas de liberación se añadieron al 1% en el material absorbente preparado en el ejemplo 1 y las muestras se prepararon tal como en el ejemplo 5. Se preparó un control de fragancia libre tal como en el ejemplo 5. Las muestras se evaluaron utilizando la metodología indicada en el ejemplo 5. Los resultados del jurado fueron:

30

Muestra	Puntuación de intensidad inicial	Puntuación de Intensidad tras 7 días a 37 °C
Sistema de liberación basado en azúcar con un 2% de recubrimiento	3,8	4,0
Sistema de liberación basado en azúcar	4,0	4,6
Control de fragancia libre	2,2	1,4

Ejemplo 9. Evaluación olfativa de diferentes partículas en arcilla de bentonita

Se preparó el sistema de liberación de fragancia según el ejemplo 2. Se preparó un sistema de recubrimiento según la patente de EE.UU. No. 6.803.833 con la siguiente formulación: 69 partes de zeolita, 10 partes de arcilla de bentonita, 1 parte de propilenglicol, 20 partes de fragancia.

Las muestras del sistema de liberación y de fragancia libre se prepararon tal como en el ejemplo 5. Las muestras que contienen la fragancia con recubrimiento se prepararon mediante la adición de 0,35% (p/p) a la arcilla para tener la misma fragancia. Las muestras se evaluaron como en el Ejemplo 5. Los resultados se muestran a continuación:

Muestra	Puntuación de intensidad inicial	Puntuación de Intensidad tras 7 días a 37 °C
Sistema de liberación del ej. 3	2,6	4,5
Fragancia libre	1,8	1,0
Fragancia con recubrimiento	2,8	3,4

El sistema de administración ofrece una mejora de rendimiento sobre la fragancia con recubrimiento y una mejora mucho mayor sobre la fragancia libre después del almacenamiento.

Ejemplo 10. Efecto del núcleo absorbente interno en la formación de grumos

Utilizando el procedimiento descrito en los ejemplos 2, 3 y 5, se prepararon tres sistemas de liberación. Uno tenía el absorbente de arcilla interno sin recubrimiento externo. El segundo sistema tenía azúcar como material de núcleo interno y no se aplicó recubrimiento. El tercer sistema tenía mazorca de maíz como material de núcleo interno y no se aplicó recubrimiento. Los sistemas de liberación se añadieron al 1% al material absorbente externo preparado en el Ejemplo 1 y las muestras se almacenaron a 30°C y 80% de humedad relativa. Se evaluó la aglutinación de las arenas higiénicas:

+ + = no pegajoso + = un poco pegajoso, el polvo se pega 0 = algo pegajoso, se pegan las partículas pequeñas – = pegajoso.

Los resultados se muestran a continuación:

Muestra	Grado de aglutinación
Núcleo interno de arcilla – sin recubrimiento	+
Núcleo interno de azúcar – sin recubrimiento	–
Núcleo interno de mazorca de maíz – sin recubrimiento	+

Las partículas con núcleo interno de arcilla se aglutinan menos de las que tienen un núcleo interno de azúcar.

Ejemplo 11. Evaluación olfativa del sistema de liberación en compresas para incontinencia

Se añadió el sistema de liberación tal como el que se ha preparado en el ejemplo 3 a compresas para incontinencia *Serenity*[®] Extra absorbency fabricadas por Tena. Estas compresas se obtuvieron como muestras de mercado. Las compresas de incontinencia se abrieron por un lado y se separó la capa absorbente interior para formar un espacio para depositar dentro las muestras individuales. Se prepararon dos conjuntos de muestras mediante la adición de 0,3 g del sistema de liberación preparado según el ejemplo 3 al centro de la compresa para la muestra 1 y 0,0021 g de fragancia al centro de una compresa. Se añadieron 10 g de agua al conjunto 1 y la intensidad se calificó tal como en el ejemplo 5. El conjunto 2 se colocó en una estufa a 37° C durante 7 días y las compresas se equilibraron a temperatura ambiente y se añadieron 10 g de agua a las respectivas compresas. Los resultados del jurado fueron:

Muestra	Puntuación de intensidad inicial	Puntuación de Intensidad tras 7 días a 37 °C
Sistema de liberación del ej. 2	2,9	4,2
Fragancia libre	4,0	1,0

Resulta evidente que el sistema está liberando más fragancia desde el sistema de liberación tras el almacenamiento.

REIVINDICACIONES

1. Composición sólida, de flujo libre, adaptada para suministrar fragancia o neutralizante de malos olores en un producto de consumo que está sometido a influencias malolientes reales o potenciales, que comprende:
- 5 - Un sistema de liberación que comprende un material de núcleo rodeado por un material de fragancia que comprende microgotitas de una fragancia dispersa en un material de encapsulado de fragancia y,
 -un material absorbente externo en el que se dispersa el vehículo de liberación de fragancia,
- 10 **caracterizado porque** el material de encapsulado de fragancia se selecciona entre polisacáridos, polisacáridos modificados y manitol, y **porque** el material de encapsulado de fragancia está rodeado por un recubrimiento protector seleccionado entre celulosa microcristalina e hidroxietilcelulosa, y una mezcla de los mismos con carragenano, maltodextrina y polietilenglicol.
- 15 2. Composición, según la reivindicación 1, que comprende
- un sistema de liberación que comprende un material de núcleo rodeado por un material de fragancia que comprende microgotitas de una fragancia dispersa en un material de encapsulado de fragancia, rodeado por un recubrimiento protector,
- 20 y,
 - un material absorbente externo en el que se dispersa el vehículo de liberación de fragancia.
3. Composición, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el material de encapsulado de fragancia se selecciona entre almidón y dextrina que contienen fracciones de succinato de octilo.
- 25 4. Composición, según la reivindicación 1, en la que tanto el sistema de liberación como el material absorbente adoptan forma de flujo libre y granulada, variando el tamaño de partículas de 0,2 a 10 milímetros, preferentemente de 0,5 a 5 milímetros, mientras que el sistema de liberación tiene tamaños de partícula que van preferentemente de 0,5 a 4 mm, más preferentemente de 1,5 a 3 milímetros y más preferentemente de 0,8 a 3 milímetros.
- 30 5. Composición, según la reivindicación 4, en la que el sistema de liberación y el material absorbente externo son esencialmente esféricos.
- 35 6. Composición, según la reivindicación 1, en la que el sistema de liberación tiene una densidad aparente de 0,4-2,0, preferentemente de 0,5-1,5 g/cm³, mientras que la relación de la densidad aparente del sistema de liberación a la densidad aparente del absorbente externo está comprendida entre 0,5 y 1,5, preferentemente entre 0,7 y 1,3 y más preferentemente entre 0,8 y 1,2.
- 40 7. Composición, según la reivindicación 1, en la que el sistema de liberación y el material absorbente externo son de colores diferentes.
8. Composición, según la reivindicación 1, en la que el material absorbente externo comprende fragancia.
- 45 9. Composición, según la reivindicación 1, en el que el material absorbente es un material secante, seleccionado preferentemente entre el grupo que comprende cloruro cálcico, cloruro magnésico, sulfato magnésico, gel de sílice, silicatos, celite, alúmina activada, zeolitas, carbones activados y tamices moleculares, siendo estos mezclados opcionalmente con materiales absorbentes de malos olores, preferentemente materiales absorbentes de malos olores seleccionados entre sales metálicas, ciclodextrinas y carbón activado.
- 50 10. Composición de control de olores, según la reivindicación 2, que comprende:
- de 0,1 a 10%, preferentemente 0,25-10%, más preferentemente del 0,5 al 5% del sistema de liberación de fragancia, que comprende
- 55 - del 50 al 90%, preferentemente del 60 al 75%, de un material de núcleo y
 - del 10 al 50%, preferentemente del 25 al 40% de un material de fragancia que contiene
 - del 1 al 30%, preferentemente del 10 al 20% de una fragancia o sustancia que contrarresta los malos olores y
 - del 70 al 99%, preferentemente del 80 al 90% de material de encapsulado de fragancia,
 - del 0,5 al 10%, preferentemente del 1 al 5% de un material de recubrimiento protector, que contiene opcionalmente del 0,01 al 5%, preferentemente del 0,2 al 2,5% de un colorante;
- 60 y, opcionalmente,
 - del 0,01 al 5%, preferentemente del 0,2 al 2%, más preferentemente del 0,2 al 2,5% de un colorante
- 65 y,

- del 90 al 99,9%, preferentemente 90-99,75%, más preferentemente del 95 al 99,5% de un material absorbente externo, siendo todos los porcentajes en peso.

5 11. Método de reducir o eliminar los malos olores, que comprende poner en contacto una fuente real o potencial de malos olores con una composición neutralizante de malos olores sólida de flujo libre, según la reivindicación 1.

10 12. Producto que está adaptado para ser expuesto a una fuente real o potencial de malos olores y para, como mínimo, reducir los malos olores o potencial de los mismos, producto que comprende una composición sólida de flujo libre, según la reivindicación 1.

13. Producto según la reivindicación 12, en el que el producto es una arena higiénica para animales.