

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 879 112

②① N° d'enregistrement national : **04 13289**

⑤① Int Cl⁸ : B 01 J 13/14 (2006.01), D 06 M 23/12

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 14.12.04.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.06.06 Bulletin 06/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS TEXTILE
HABILLEMENT — FR et ENSAIT — FR.

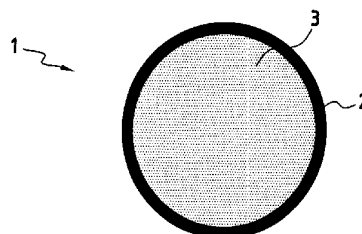
⑦② Inventeur(s) : SALAUN FABIEN, DEVAUX ERIC,
BOURBIGOT SERGE et RUMEAU PASCAL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BEAU DE LOMENIE.

⑤④ MICROCAPSULES COMPRENANT DES MATERIAUX NOTAMMENT A CHANGEMENT DE PHASE.

⑤⑦ La présente invention se rapporte à des microcapsu-
les mono ou multinucléiques (1) à membrane aminoplaste
(2) dont le coeur (3) comporte au moins deux composés or-
ganiques et/ou inorganiques. L'invention concerne égale-
ment les procédés de préparation desdites microcapsules.



FR 2 879 112 - A1



MICROCAPSULES COMPRENANT DES MATERIAUX NOTAMMENT A CHANGEMENT DE PHASE

La présente invention se rapporte au domaine de l'isolation thermique et
5 concerne plus particulièrement des microcapsules comprenant aux moins deux
composés organiques et/ou inorganiques.

Traditionnellement, les matériaux textiles thermorégulants sont
constitués de matériaux composites dans lesquels l'air emprisonné est le
principal élément isolant. Développés initialement pour la mise en œuvre de
10 fluides réfrigérants, de systèmes de stockage d'énergie solaire et de sources
d'échange de chaleur, pour le chauffage ou l'air conditionné, les matériaux à
changement de phase sont à présent utilisés également dans l'élaboration de
fibres, d'étoffes ou encore de mousses thermorégulantes pour l'habillement. En
effet, les matériaux à changement de phase, étant des liquides qui solidifient
15 aux températures raisonnablement basses, ou des solides qui liquéfient à
températures plus élevées, conviennent comme matériaux thermorégulants
pour la plupart des températures auxquelles le corps humain est exposé.

Puisque ces matériaux sont de temps en temps à l'état liquide, ils ne
peuvent être facilement applicables sur support textile sans être contenus dans
20 une capsule. Pour faciliter leur imprégnation ou leur incorporation dans ou sur
les différents supports, elles devront être les plus petites possibles pour faciliter
leur adhésion avec le textile et également, augmenter la surface spécifique de
contact, améliorant par la même occasion la thermorégulation. Pour ces
différentes raisons, les matériaux à changement de phase appliqués sur ou
25 intégrés dans des supports textiles sont généralement microencapsulés par des
polymères.

La microencapsulation permet en outre d'améliorer le transfert thermique
en augmentant leur surface spécifique de contact, contribuant ainsi à
compenser la faible conductivité thermique, mais aussi à éviter la diffusion du
30 principe actif, tout en contrôlant ses variations de volume, lors des différentes
solicitations thermiques subies. Pour le cas d'un matériau à changement de

phase organique, la microencapsulation permet de réduire, voire d'annihiler, sa réactivité avec le milieu extérieur.

Les techniques de microencapsulation varient selon le type de produits utilisés et l'application finale recherchée, néanmoins, elles débutent toutes par
5 une émulsion huile dans eau ou eau dans huile selon la solubilité du principe actif dans l'une ou l'autre des phases. Dans la plupart des cas, le polymère encapsulant les gouttelettes est introduit sous forme de monomères simultanément avec le principe actif.

De nombreux procédés de microencapsulation font état de la formation
10 d'une membrane aminoplaste encapsulant le principe actif, et ceci pour les divers avantages que procure l'utilisation de résines aminoplastes. L'application des résines aminoplastes comme polymère constituant les membranes des microcapsules représentent une alternative économique intéressante par rapport aux processus déjà pratiqués à grande échelle comme la séparation de
15 phase et la polymérisation interfaciale, ceci étant essentiellement dû à la disponibilité et le faible coût des produits de départ comme l'urée, la mélamine, le dicyandiamide, le formaldéhyde, et une technique simple d'encapsulation.

La présente invention a pour but de proposer des microcapsules à membrane aminoplaste, comprenant des matériaux notamment à changement
20 de phase, présentant des structures nouvelles et des propriétés thermiques améliorées, ainsi que les procédés de préparation de telles microcapsules.

Selon un premier aspect, l'invention concerne des microcapsules mono ou multinucléiques à membrane aminoplaste comprenant aux moins deux composés organiques et/ou inorganiques.

25 Dans une variante de réalisation, les microcapsules de l'invention sont mononucléiques, présentant une structure classique de type core/shell (cœur/couronne) dont la membrane ou paroi externe aminoplaste représente la couronne, celle-ci enveloppant le cœur qui de manière caractéristique comporte au moins deux composés organiques et/ou inorganiques.

De manière préférée, les microcapsules mononucléiques comprennent le mélange d'au moins deux paraffines. Selon un mode de réalisation, lesdites paraffines sont des alcanes pairs, par exemple des alcanes sélectionnés dans le groupe : hexadécane, octadécane et eicosane.

- 5 Dans une autre variante de réalisation, les microcapsules de l'invention sont multinucléiques et comprennent au moins un composé organique entouré par des microsphères comprenant au moins un composé inorganique, lesdites microsphères étant enrobées par la résine aminoplaste. Selon un mode de réalisation, ledit composé organique est une paraffine, par exemple le
- 10 hexadécane ou l'eicosane. Ledit composé inorganique peut être un composé à changement de phase, par exemple un hydrate salin, ou un composé sans changement de phase, par exemple un sel de phosphate.

Avantageusement, les microcapsules de l'invention, comprenant aux moins deux composés organiques et/ou inorganiques dont au moins un à

15 changement de phase, présentent des fenêtres thermiques permettant de couvrir des plages de températures plus larges que celles correspondant aux microcapsules enfermant un seul matériau à changement de phase.

Selon un deuxième aspect, l'invention a trait à un procédé de synthèse des microcapsules mononucléiques précitées, caractérisé en ce qu'il comprend

20 les étapes suivantes :

- a) introduire dans un mélangeur une composition de base A comprenant :
- un mélange d'au moins deux paraffines,
 - un prépolymère aminoplaste,
 - 25 - un agent tensioactif,
- dans une solution aqueuse ;
- b) faire fonctionner le mélangeur avec une vitesse d'agitation comprise entre 9.000 et 14.000 tours/minute, à une température d'environ 40°C et un pH d'environ 4 pendant 10 à 20 minutes, en sorte d'émulsionner et
- 30 homogénéiser ladite composition, jusqu'à l'obtention d'une émulsion stable ;

c) augmenter la température de l'émulsion à environ 55°C et ajuster la vitesse du mélangeur à environ 600 tours/minute pendant environ 4 heures de sorte à obtenir des microcapsules.

Selon un troisième aspect, l'invention concerne un procédé de synthèse de
5 microcapsules multinucléiques précitées, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape de micro-encapsulation du composé inorganique dans un milieu paraffinique ; et
- une étape de formation de microcapsules et de synthèse de la membrane aminoplaste.

10 Selon d'autres aspects, l'invention se rapporte aux différentes compositions mises en œuvre dans les procédés de microencapsulation mentionnés.

L'invention va maintenant être décrite en détail.

Selon le premier aspect, l'invention concerne des microcapsules mono ou
15 multinucléiques à membrane aminoplaste comprenant aux moins deux composés organiques et/ou inorganiques.

Dans une variante de réalisation, les microcapsules 1 de l'invention, représentées de manière schématique dans la figure 1 annexée, sont mononucléiques et présentent une structure classique de type core/shell
20 (cœur/couronne) dont la membrane ou paroi externe aminoplaste 2 représente la couronne, celle-ci enveloppant le cœur 3 qui de manière caractéristique comporte au moins deux composés organiques et/ou inorganiques.

Dans un premier temps, les demandeurs ont développé un mélange original d'au moins deux matériaux à changement de phase organiques, ledit
25 mélange étant également formulé avec une charge minérale, permettant de d'obtenir un système thermorégulant avec une fenêtre thermique et un bilan énergétique améliorés.

De manière préférée, les matériaux à changement de phase organique utilisés sont des paraffines ou n-alcanes, en raison de leurs caractéristiques

thermiques avec des enthalpies de changement de phase de l'ordre de 200 J/g environ.

Parmi les n-alcanes existants, susceptibles de convenir à la thermorégulation textile, aucun ne présente une fenêtre thermique suffisamment large dans la plage de températures 19 à 30°C. Les n-alcanes impairs apparaissent comme peu intéressants compte tenu de l'existence d'une transition solide/solide peu énergétique et d'une enthalpie de changement de phase solide/liquide plus faible que pour les n-alcanes pairs, ainsi que de leur coût environ quatre fois plus élevé que celui des n-alcanes pairs. Le choix s'est porté sur des mélanges binaires des trois alcanes restants : le hexadécane (C16), l'octadécane (C18) et l'eicosane (C20), et plus particulièrement, sur le mélange hexadécane/eicosane en raison de leurs températures respectives de fusion se situant de part et d'autre de celles requises pour une application notamment textile.

La caractérisation enthalpique du mélange hexadécane/eicosane en différentes proportions s'est déroulée avec des échantillons de 3 mg et une rampe de température de 0,5°C/min, permettant de dissocier les pics relatifs aux différentes transitions. La superposition des endothermes, représentée dans la figure 2 annexée, montre que lorsqu'un des composés est largement majoritaire dans le mélange, les fenêtres thermiques de transition de phase sont étroites et tendent vers celles de la fusion de l'alcane en plus forte proportion. Par contre, pour des fractions massiques comprises entre 0,3 et 0,7, on observe un élargissement des endothermes entre 0 et 35°C, impliquant l'apparition de nouvelles transitions solide/solide au sein du matériau lors de la montée en température. La fraction massique de paraffine introduite dans les microcapsules mononucléiques est comprise de préférence entre 25 et 75 %.

La mesure des enthalpies, représentée dans la figure 3 annexée montre que ces dernières varient entre celles des corps purs et 190 J/g, sauf cas particulier du mélange hexadécane/eicosane en proportion 30/70. Ainsi, l'élargissement de la fenêtre thermique s'accompagne d'une diminution d'environ 20 % de l'enthalpie totale des changements de phase.

Cette perte est liée à l'augmentation du nombre de transitions

solide/solide moins énergétiques que les transitions solide/liquide. Le mélange 50/50 permet de solliciter le matériau sur une plus vaste fenêtre thermique observée de 3 à 32°C pour une enthalpie de 190 J/g.

Les demandeurs ont mis en évidence que l'introduction dans le
5 mélange binaire C16/C20 d'une charge soluble dans l'un ou l'autre de ses composants permet d'accroître le bilan énergétique jusqu'à des valeurs comparables à celles des corps purs, sans pour autant modifier la fenêtre thermique.

Dans un mode de réalisation, le mélange binaire C16/C20 est
10 additionné de tétraéthyle-ortho-silicate. Les résultats obtenus, représentés dans la figure 4 annexée, montrent que l'enthalpie augmente jusqu'à environ 4 % (en masse) de tétraéthyle-ortho-silicate, puis elle diminue jusqu'à atteindre son niveau de base à 20 % de charge.

Dans un deuxième temps, les demandeurs ont mis au point un procédé
15 de microencapsulation des mélanges d'au moins deux composants à changement de phase organiques décrits précédemment.

A cet effet et selon le deuxième aspect, l'invention a trait à un procédé de synthèse des microcapsules mononucléiques, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 20 a) introduire dans un mélangeur une composition de base A comprenant :
- un mélange d'au moins deux paraffines,
 - un prépolymère aminoplaste,
 - un agent tensioactif,
- 25 dans une solution aqueuse ;
- b) faire fonctionner le mélangeur avec une vitesse d'agitation comprise entre 9.000 et 14.000 tours/minute, à une température d'environ 40°C et un pH d'environ 4 pendant 10 à 20 minutes, en sorte d'émulsionner et homogénéiser ladite composition, jusqu'à l'obtention d'une émulsion
- 30 stable ;

c) augmenter la température de l'émulsion à environ 55°C et ajuster la vitesse du mélangeur à environ 600 tours/minute pendant environ 4 heures de sorte à obtenir des microcapsules.

Dans un mode de réalisation préféré, le protocole d'encapsulation est
 5 basé sur l'émulsion directe du mélange de paraffines dans une solution aqueuse contenant un prépolymère aminoplaste (méthoxyméthylmélamines). L'émulsion se fait à l'aide d'un rotor/stator pendant 15 minutes environ. La synthèse est poursuivie en augmentant la température de la solution à 55°C, pendant 4 heures à 700 tours/min permettant la suspension des particules. Les
 10 microcapsules obtenues sont filtrées, lavées au méthanol puis à l'eau déminéralisée, et séchées à l'étuve à 35°C pendant une nuit. Dans cette partie, le tensioactif utilisé pour stabiliser l'émulsion est le Tween® 80.

Le procédé de synthèse de microcapsules mononucléiques sera mieux compris à la lecture de la description qui va être faite en référence aux
 15 exemples de réalisations suivants non limitatifs.

Exemple 1. Influence des conditions d'émulsion: pH, température et cisaillement.

Le tableau 1 ci-dessous illustre les résultats de neuf essais dans lesquels la granulométrie, la morphologie et le rendement de synthèse de microcapsules
 20 mononucléiques sont étudiés en fonction des variations du pH, de la température et du choix du prépolymère.

Référence essai	Prépolymère* Référence (g)		Paraffine (g)	Eau (g)	pH 4 émulsion encapsulation		Cisaillement (tours/min)
1	1	25	10	50	-	+	13.500
2	2	25	10	50	+	+	13.500
3	3	25	10	50	+	+	9.500
4	4	12,5	10	58,65	+	+	9.500
5	5	36	10	42,3	+	+	9.500
6	6	72	10	0	+	+	9.500
7	7	72	10	0	+	+	9.500
8	8	72	10	0	+	+	9.500

Tableau 1

(* : 70% en masse en solution aqueuse)

L'ajustement du pH de la solution lors de l'émulsion permet de mieux stabiliser l'émulsion par le biais d'interactions intramoléculaires. Lors de ces synthèses, l'émulsion s'est déroulée à 40°C. L'abaissement du pH à cette température conditionne la formation de la membrane primaire des microcapsules en même temps que se déroulent les mécanismes de déformation et de rupture des gouttelettes sous fort cisaillement. Ainsi, on observe dans les figures 5 et 6 annexées que la granulométrie sur les clichés MEB et optiques de l'essai 2 est plus fine que celle de l'essai 1 (figure 5 : clichés optique (X 64) et MEB (X 3500) des microcapsules de la synthèse essai 1 et figure 6 : clichés optique (X 64) et MEB (X 3500) des microcapsules de la synthèse essai 2).

Les tensioactifs non ioniques, et en particulier le Tween® 80, sont sensibles à l'élévation de la température. La formation d'une émulsion qui peut-être stable à 40°C ne l'est pas forcément ou du moins ne conserve pas sa granulométrie lors de la montée en température. Dans le cas présent, cette montée est accompagnée d'une agitation mécanique du système à l'aide d'une ancre. Les gouttelettes formées sont alors sujettes à la coalescence le temps que le système se fige par la formation de la membrane primaire.

L'autre facteur susceptible d'influencer la granulométrie est la contrainte de cisaillement appliquée sur les phases. Le fait de passer d'une vitesse de 9.500 tours/min à 13.500 tours/min lors de l'émulsion modifie fortement non seulement le diamètre moyen mais également la distribution de tailles de l'émulsion, par conséquent celles des microcapsules. La figure 7 annexée illustre l'essai 3. La distribution de taille visualisée sur le cliché MEB montre une grande dispersion des tailles puisque le diamètre évolue sensiblement entre 1 et 5 µm.

Exemple 2. Choix du prépolymère

Différents types de résines aminoplastes ont été formulés en modifiant les ratios molaires formaldéhyde/mélatamine (F/M).

Le fait que le ratio F/M influence la cinétique de réaction a comme
5 conséquence la modification de la granulométrie de la synthèse et la morphologie des particules. En effet, plus le ratio est grand, plus la formation des ponts éther est privilégiée, et plus le temps de séparation de phase est court. L'analyse granulométrique des synthèses montre que plus le ratio est grand (essais 6 et 8) plus la distribution de diamètre moyen est large, comme
10 illustré dans la figure 8 annexée. Alors que pour un faible ratio (essai 7) la distribution est centrée autour d'une valeur moyenne à 1,8 μm . On remarque également, l'évolution de la distribution bimodale entre l'essai 6 et l'essai 8 avec la diminution en nombre des particules de plus petit diamètre moyen au profit des distributions de tailles à 8 μm lors de l'augmentation du ratio. La différence
15 de granulométrie n'est pas directement liée au ratio, mais un faible ratio entraîne une activité de surface plus importante de la part de la résine, sa solubilité dans le milieu aqueux est plus faible, ce qui facilite d'autant la mise en émulsion du système.

La morphologie des microcapsules est également modifiée par le ratio
20 F/M. Plus il est faible, plus les parois des capsules semblent lisses, alors qu'un fort ratio entraîne la formation d'une surface plus rugueuse, comme illustré dans les figures 9 (Cliché MEB (X 3500) des microcapsules de la synthèse essai 3) et 10 (Cliché MEB (X 10000) des microcapsules de la synthèse essai 7) annexées.

25 L'existence des paraffines au cœur des microcapsules est facilement détectable par DSC. On observe que l'efficacité du procédé est également liée au ratio F/M. Plus ce dernier est important, meilleure est l'encapsulation, et plus le taux de résine formant la membrane est important, ce qui se traduit par une augmentation de l'enthalpie de transition de phase des microcapsules. Plus le
30 ratio est faible et plus celles-ci deviennent fragiles et cassantes. Ainsi, le choix d'un taux important de résine permet d'assurer la récupération de l'ensemble

des particules synthétisées. Les thermogrammes des essais 1, 6 et 8 à 2°C/min sont illustrées dans la figure 11 annexée.

Exemple 3. Influence de la quantité de prépolymère

5 La quantité de prépolymère introduit modifie de façon plus ou moins prononcée la viscosité de la phase aqueuse. Ce changement de viscosité est susceptible de diminuer la distribution de taille de l'émulsion et par conséquent celle des microcapsules, mais cet effet est limité par l'augmentation de l'épaisseur de la membrane. On est alors en présence de deux phénomènes

10 compétitifs. La mesure de la viscosité des phases aqueuses lors des essais 3, 4, 5, 6 montre que celle-ci s'accroît avec l'augmentation de la quantité du prépolymère introduit, comme montré dans le tableau 2. Les mesures sont réalisées à 20°C, à 20 tours/min, avec le mobile d'agitation n°1 à l'aide du viscosimètre Brookfield. Ces différences sont suffisamment conséquentes pour

15 modifier le fractionnement de gouttelettes de paraffine et modifier la granulométrie finale des microcapsules. Les résultats du calcul du rapport des viscosités conformément à la littérature, suggèrent l'établissement d'une distribution de tailles monomodale lors de l'étape d'émulsification de la paraffine pour les deux premiers essais, et une tendance bimodale pour les

20 deux autres.

référence essai	viscosité de la phase aqueuse (mPa.s)	rapport des viscosités avec l'hexadécane
3	8	0,41
4	1,5-1,8	1,83
5	14	0,24
6	50	0,07

Tableau 2

25 La morphologie des microcapsules est également affectée par le taux de prépolymère introduit. Ainsi, une augmentation conduit à l'obtention d'une

surface granuleuse et au développement de particules similaires à des baies. Les observations au microscope électronique de balayage (MEB) (figure 12 annexée : Clichés MEB (X 3500, X 7500) et figure 13 annexée : Cliché MEB (X 15000), des microcapsules de la synthèse essai 5) suggèrent un mécanisme de formation plus
5 proche de la coacervation de phase que celle de la polymérisation in situ, liée à une diminution de la solubilité du prépolymère dans la phase aqueuse par la présence d'un pH acide et à l'augmentation de la température, induisant la formation de pontage entre les groupements triaziniques.

Ainsi, le mécanisme de formation de la membrane se déroule en trois étapes
10 distinctes :

- formation de fins agrégats ou de coacervats (particules prématurées) par condensation des oligomères en milieu aqueux;
- diffusion des coacervats vers les gouttelettes de paraffine et coalescence de ces particules;
- 15 - consolidation de la membrane par pontage de ces particules.

Par conséquent, une microcapsule semble être composée de précurseurs aminoplastes qui peuvent être formés immédiatement sans séparation liquide-liquide de la phase aqueuse à l'interface des gouttelettes de la phase organique. La membrane des capsules mononucléiques présente une épaisseur comprise
20 entre 120 et 700 nanomètres.

L'invention a également pour objet une composition de base A, mise en œuvre dans le procédé de synthèse de microcapsules mononucléiques décrit ci-dessus, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- un mélange intime d'au moins deux paraffines,
- 25 - un prépolymère aminoplaste,
- un agent tensioactif,
- éventuellement une charge soluble dans ledit mélange,
- dans une solution aqueuse,
- et en ce que le ratio mélange des paraffines/prépolymère aminoplaste est
- 30 compris entre 20 et 80% en poids.

Selon une variante de réalisation, l'agent tensioactif est un mélange (50/50 en volume) de Tween[®] 20 et de Brij[®]35, à 4% en masse par rapport à la phase aqueuse.

De préférence, le prépolymère aminoplaste comprend un ratio molaire
5 formaldéhyde /mélatrine supérieur à 4.

Toujours selon le premier aspect, l'invention concerne des microcapsules présentant une structure multinucléique originale (représentée de manière schématique dans la figure 14 annexée). Une microcapsule 10 comprend au moins un composé organique 20 entouré par des microsphères 30 comprenant
10 au moins un composé inorganique 40 et une membrane 50. Lesdites microsphères 30 sont enrobées par la membrane externe aminoplaste 60. La paroi multinucléique 70 encapsulant au moins un composé organique 20 est formée de la membrane aminoplaste 60 et de la couronne de microsphères 30.

Dans une variante de réalisation, ledit composé organique est une paraffine,
15 par exemple le hexadécane ou l'eicosane, et ledit composé inorganique est un matériau à changement de phase, par exemple un hydrate salin.

Dans une autre variante de réalisation, ledit composé organique est une paraffine et ledit composé inorganique est un matériau sans changement de phase, par exemple un sel de phosphate.

20 Selon le troisième aspect, l'invention concerne un procédé de synthèse de microcapsules multinucléiques précitées, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape de micro-encapsulation du composé inorganique dans un milieu paraffinique ; et
- une étape de formation de microcapsules et de synthèse de la
25 membrane aminoplaste.

L'étape de micro-encapsulation du composé inorganique dans un milieu paraffinique comprend les opérations suivantes :

- i) introduire dans un premier mélangeur une composition B comprenant deux phases, une phase aqueuse contenant un
30 composé inorganique et de l'eau et une phase continue contenant de la paraffine et un mélange d'agents tensioactifs,

- le mélange d'agents tensioactifs ayant un HLB (hydrophilic-lipophilic balance) compris entre 5 et 7,
- 5 ii) faire fonctionner le premier mélangeur à une vitesse de 8.500 tours/min environ pendant 15 min environ à la température ambiante, en sorte d'émulsionner la composition B jusqu'à l'obtention d'une émulsion stable E1,
- 10 iii) introduire dans un deuxième mélangeur une composition C comprenant deux phases : une phase aqueuse contenant une solution aqueuse de PVA et une phase continue contenant une paraffine ;
- iv) faire fonctionner le deuxième mélangeur à température ambiante à une vitesse d'environ 13.500 tours/min en sorte d'émulsionner la composition C jusqu'à l'obtention d'une émulsion stable E2,
- 15 v) mélanger les émulsions E1 et E2 pour obtenir un microgel,
- vi) ajouter au microgel un agent réticulant tel que le MDI dispersé au préalable dans de la paraffine, sous vive agitation, à 50° C, jusqu'à microencapsulation du composé inorganique.

Le procédé selon l'invention comprend une opération supplémentaire

20 après l'opération vi) consistant à maintenir en dispersion les microsphères contenant du sel par agitation mécanique.

L'étape de microencapsulation du sel dans un milieu paraffinique du procédé de synthèse de microcapsules multinucléiques sera mieux comprise à la lecture de la description qui va être faite en référence aux exemples de

25 réalisations suivants non limitatifs.

Exemple 4. Emulsion sel dans paraffine : émulsion E1

Dans un mode de réalisation, lors de l'émulsion E1, la phase aqueuse est composée de l'hydrate salin et d'eau dans les proportions 5:1, et la phase

30 continue de paraffine, soit hexadécane soit eicosane avec le mélange de tensioactifs (5 % en volume) sélectionné de telle sorte que le ratio volumique

des phases soit de 1 pour 4. La phase aqueuse est dispersée dans la phase organique à l'aide d'un homogénéiseur sous fort cisaillement.

Le protocole de formation de l'émulsion E1 consiste à disperser 30 ml d'une solution de sel dans 70 ml d'hexadécane à 8500 tours/min pendant 15 minutes. Le type d'émulsion et sa granulométrie sont observés au microscope optique sur une goutte prélevée. La stabilité est observée sur un laps de temps de 24 heures à température ambiante. Les résultats des observations sont présentés dans le tableau 3 (classification: +++, excellent; ++, bon; +, satisfaisant; -, insuffisant ; E : eau ; H : huile).

10

HLB	type d'émulsion	stabilité	distribution
2	indéfinie	-	très large
3	E/H	+	large
4	E/H	+	étroite
5	E/H	++	très étroite
6	E/H	+++	très étroite
7	E/H	++	très étroite
8	H/E/H	-	très large

Tableau 3

La réalisation de l'émulsion se fait à température ambiante, l'ajout d'un peu d'eau à la solution de sel permet de faire baisser sa température de fusion, permettant la bonne dispersion des particules, à une vitesse de cisaillement de 8500 tours/min pendant 15 minutes, de telle sorte à obtenir des particules sub-microniques.

20 Exemple 5. Emulsion PVA dans hexadécane : émulsion E2

Les différentes études réalisées sur la microencapsulation avec une membrane PVA (alcool polyvinylique) ont montré que la taille des particules était principalement influencée par l'émulsifiant, la concentration en PVA dans la solution, mais surtout par le cisaillement lors de l'émulsion. En fait, la

granulométrie des gouttelettes est reliée aux paramètres physiques de la solution par l'équation de Weber.

Selon la concentration en émulsifiant dans la solution, l'énergie interfaciale est susceptible de varier dans de larges mesures. A faible concentration, elle est stable, mais lorsque la concentration augmente, elle décroît de façon logarithmique pour atteindre une valeur limite aux fortes concentrations. Dans le système PVA/Hexadécane, les concentrations comprises entre 1 et 10 % sont suffisamment importantes pour atteindre une valeur d'énergie interfaciale de l'ordre de 0,6 mN/m. Ces mesures obtenues par la méthode de l'anneau de Du Nouy montrent que, quelle que soit la concentration en PVA dans la solution, l'énergie interfaciale reste constante, impliquant de ce fait que la variation de taille des gouttelettes de l'émulsion est liée aux forces de cisaillement et à la viscosité des phases continue et dispersée.

En fait, la force viscoélastique de la phase dispersée fait partie des forces qui empêchent la fragmentation des gouttelettes. La viscosité de la solution est une mesure directe de la force viscoélastique du fluide. L'augmentation de la viscosité de la phase dispersée nécessite de plus grandes forces de cisaillement pour empêcher la coalescence des particules. Ainsi, l'obtention d'une émulsion fine et stable est obtenue lorsque le ratio des viscosités est proche de 1, soit pour une concentration en PVA inférieure à 10 %. Le tableau 4 illustre le ratio des viscosités phase dispersée/phase continue. Les viscosités des différentes solutions ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un viscosimètre Brookfield à 20 tours/min à 20°C.

PVA (% en masse)	ratio de viscosité avec l'hexadécane
20	30,3
15	13,9
10	3,2
5	0,9
2	0,5
1	0,3

Tableau 4

Cette étape d'émulsion se fait à température ambiante et à 13.500 tours/min, en s'assurant d'obtenir des particules d'une granulométrie moyenne comparable à la première solution.

5 Exemple 6. Création du microgel

L'obtention d'un microgel lors du mélange des émulsions E1 et E2 est liée à la modification du réseau PVA dans l'eau. La stabilité du polymère est assurée par l'existence de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. La présence de sel en forte concentration va modifier l'hydratation des chaînes de PVA, jusqu'à précipitation de celles-ci. Ainsi, l'introduction en grande quantité d'ions dans le milieu et l'existence de fortes liaisons intermoléculaires sont responsables de la destruction du réseau PVA/eau par la rupture des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles des chaînes de polymères. En outre, pour les microsphères comprenant des composés inorganiques sans changement de phase, par exemple des sels de phosphate, l'introduction du sel est susceptible également d'entraîner la formation de liaisons hydrogène, en faible quantité, entre le phosphate et les groupements hydroxyles du PVA, permettant dans un premier temps de stabiliser le réseau sous forme de gel. La coacervation du polymère dans la solution résulte alors directement de la modification des interactions polymère-polymère, polymère-solvant, polymère-ions.

Exemple 7. Réticulation du microgel par le MDI.

L'utilisation de ces microparticules sous forme de gel tend à déstabiliser la solution lors de l'encapsulation finale par la membrane aminoplaste. Alors, pour éviter tout phénomène de coalescence et d'agréation on a choisi la réticulation chimique du gel pour l'obtention de particules solides. Généralement le PVA est facilement réticulable en milieu aqueux par l'introduction d'un aldéhyde; étant en milieu organique, on a étudié la possibilité d'établir des liaisons polyuréthane par l'action du MDI (4,4'-diisocyanate-o-diphénylméthane) sur le PVA.

L'addition du MDI, préalablement dispersé dans un peu de paraffine, se fait au goutte à goutte à l'aide d'une burette, sous vive agitation à 50°C.

A la fin de cette étape, les microsphères de sel sont maintenues en dispersion dans la paraffine par agitation mécanique.

5

L'étape de formation de microcapsules et d'une membrane aminoplaste du procédé de synthèse de microcapsules multinucléiques comprend les opérations suivantes :

10 vii) introduire dans un mélangeur une composition D comprenant une phase aqueuse contenant une solution aqueuse de prépolymère aminoplaste et un agent tensioactif, par exemple Tween[®] 20, et une phase continue comprenant les microsphères de composé inorganique en dispersion ;

15 viii) faire fonctionner le mélangeur à température ambiante à une vitesse d'environ 10.500 tours/min pendant environ 15 min jusqu'à l'obtention d'une émulsion stable E3,

ix) augmenter la température de l'émulsion E3 à environ 55° C et ajuster la vitesse du mélangeur à environ 400 tours/min pendant environ 4 h de sorte à obtenir des microcapsules.

20 Le procédé comprend également des étapes de filtrage, lavage et séchage des microcapsules obtenues à l'étape ix.

Caractérisation des microcapsules multinucléiques

Morphologie et taille

25 Les observations au MEB (figure 15 annexée représentant un cliché MEB (X 5000) des microcapsules montrent la présence d'une distribution de taille bimodale, la première d'un diamètre moyen de l'ordre du micromètre et la seconde de 5 µm. La différence de granulométrie est probablement liée à la présence ou non des microsphères de sel dans les microcapsules. En effet, lors de l'émulsion inverse, on a observé la formation de gouttelettes de paraffines

30 de fines tailles, très stables thermodynamiquement, et l'obtention de

gouttelettes plus grosses. Les microcapsules présentent un diamètre compris entre 1 et 10 μm . Les particules obtenues ne semblent pas parfaitement sphériques et leurs parois sont granuleuses. En outre, le cliché obtenu par microscopie optique (figure 16 annexée représentant un cliché optique (X 64) des microcapsules) laisse
5 suggérer la présence de petites particules à l'intérieur des microcapsules.

Structure des microcapsules multinucléiques

Les microcapsules multinucléiques comprennent au moins un composé organique entouré par des microsphères comprenant au moins un composé inorganique, lesdites microsphères étant liées entre elles par la résine
10 aminoplaste. La mise en dispersion des microcapsules dans une solution de cyclohexane a permis la sélection des grosses particules, qui sous l'effet d'une pression mécanique, se sont ouvertes. Les observations MEB de ces particules (figure 17 annexée illustrant deux clichés MEB (X 5000 et X 6000) des microcapsules après rupture de la membrane) montrent effectivement l'obtention
15 de microcapsules enrobées par une couronne de microsphères. Néanmoins, il apparaît que les microsphères 30 sont liées entre elles par la résine aminoplaste 60 formant ainsi une couronne (paroi) 70 encapsulant la paraffine (les références sont données par rapporte à la figure 14). On retrouve cet aspect granuleux, mais également la présence de petites sphères à l'intérieur des particules. Ces
20 microcapsules d'un diamètre moyen de 5 μm renferment les microsphères d'un diamètre moyen de 1 μm .

Dans un autre mode de réalisation, le composé inorganique 40 contenu à l'intérieur des microsphères 30 à membrane PVA/MDI 50 qui entourent le composé organique 20 est constitué de sels de phosphate (figure 14). Les
25 observations MEB de ces particules (figure 23 annexée illustrant un cliché MEB (X 4000)) et l'analyse élémentaire EDX figurant dans le tableau 5 ci-dessous montre que les microsphères ainsi obtenues ont une granulométrie et une distribution des diamètres moyens comparables à celles correspondant aux microsphères contenant un hydrate salin (illustrées dans la figure 15).

Élément	Wt %	At %	K-ratio	Z	A	F
C K	60,25	70,33	0,2059	1,0168	0,336	1,0002
O K	24,19	21,2	0,0457	0,9999	0,189	1,0002
Na K	9,07	5,53	0,0407	0,9361	0,479	1,0006
P K	6,49	2,94	0,0536	0,9203	0,8987	1
Total	100	100				

5

Tableau 5

Comportement thermique

Le comportement thermique des microcapsules a été évalué par analyse DSC à différentes rampes de température (0,5 - 2 - 5 - 10 et 20 °C/min) sous flux d'azote. Les thermogrammes présentés sur les figures 18 et 19 annexées permettent de mettre en évidence deux phénomènes distincts, l'un lié au changement de phase des paraffines microencapsulées et l'autre plus particulier attribué à la structure de la membrane des particules.

Premièrement, les analyses DSC de ces microcapsules laissent apparaître une enthalpie de changement de phase comprise entre 170 et 180 J/g, les températures de fusion et de cristallisation de 16°C et 15°C correspondantes sont relatives à la présence d'hexadécane (figure 18). En effet, en tenant compte uniquement des mesures effectuées à partir des températures caractéristiques de la paraffine, les enthalpies sont de l'ordre de 150 à 160 J/g. En comparant ce bilan énergétique à celui de la paraffine seule, on obtient un rendement d'encapsulation de 67,5 % en poids, ainsi toute la paraffine introduite se retrouve microencapsulée.

Le passage des échantillons à différentes rampes de températures (figure 19 annexée) permet de mettre en évidence le deuxième phénomène thermique dû à l'incorporation dans la structure finale des microsphères sel/PVA pontées avec du MDI. On observe un endotherme de fusion entre -10 et 10°C, d'une enthalpie moyenne de 20 J/g. La comparaison des thermogrammes des microcapsules avec ceux de l'hexadécane (figure 20 annexée) permet de mettre également en évidence l'augmentation de la fenêtre thermique de la fusion de la paraffine microencapsulée d'un facteur de 1,5. Compte tenu de l'absence de pic de fusion relatif à l'hydrate salin, on peut penser que la présence de ces

microsphères dans la membrane modifie de façon conséquente la distribution des échanges de chaleur au sein des particules. Le remplacement de l'hexadécane par l'eicosane ne modifie pas l'apparition du phénomène, seuls les phénomènes liés au changement de phase des paraffines sont modifiés sur le

5 thermogramme (figure 21 annexée).

L'analyse thermogravimétrique des microcapsules, à 10 °C/min et sous azote (figure 22 annexée) montre une perte de masse de 73,5 % attribuable à la présence de paraffine et mais également à l'eau contenu dans les particules, puisque sa dégradation commence avant celle de la paraffine. Ainsi, on peut

10 estimer à environ 6 % en poids l'eau résiduelle présente dans le réseau sel/PVA/MDI. Le complexe sel/PVA/MDI forme une structure capable de stocker de l'énergie par chaleur latente.

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte aux compositions B et C

15 mises en oeuvre dans le procédé de synthèse de microcapsules multinucléiques.

La composition B comprend deux phases : une phase liquide contenant un composé inorganique, par exemple un hydrate salin ou des sels de phosphate et de l'eau, dans une proportion de 5 :1 et une phase continue contenant de la paraffine, et un mélange d'agents tensio-actifs à 5 % en volume ; elle est

20 caractérisée en ce que le ratio volumique phase aqueuse - phase continue est de 1 à 4.

La composition C comprenant deux phases : une phase aqueuse contenant une solution aqueuse de PVA et une phase continue contenant une paraffine, se caractérise par une concentration massique de PVA inférieure à 10 %.

25 La composition D comprenant : une dispersion de microcapsules contenant du sel dans la paraffine, une solution aqueuse contenant un prépolymère aminoplaste et un agent tensioactif tel que le Tween® 20, est caractérisée en ce que le prépolymère aminoplaste est à environ 30 % en masse, l'agent tensioactif est à environ 5 % en masse et le pH est d'environ 3.

REVENDICATIONS

1. Microcapsules mono ou multinucléiques à membrane aminoplaste comprenant aux moins deux composés organiques et/ou inorganiques.
- 5 2. Microcapsules selon la revendication 1 caractérisées en ce qu'au moins un des composés organiques et/ou inorganiques est à changement de phase.
3. Microcapsules mononucléiques selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisées en ce qu'elles comprennent un mélange d'au moins
10 deux paraffines.
4. Microcapsules selon la revendication 3, caractérisées en ce que les paraffines sont des alcanes pairs.
5. Microcapsules selon la revendication 4, caractérisées en ce que les alcanes sont sélectionnées dans le groupe : C16, C18, C20.
- 15 6. Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 3 à 5 caractérisées en ce que ledit mélange est apte à changer de phase dans un domaine de température allant de 19 à 30°C.
7. Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisées en ce qu'elles comprennent également une charge soluble
20 en toute proportion dans ledit mélange.
8. Microcapsules selon la revendication 7, caractérisées en ce que la charge est le tétraéthyle-ortho-silicate.
9. Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 3 à 8 caractérisées en ce que la fraction massique de paraffines introduite est
25 comprise entre 25 et 75 %.
10. Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 3 à 9 caractérisées en ce que l'épaisseur de la membrane est comprise entre 120 et 700 nanomètres.
- 30 11. Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 3 à 10 caractérisées par un diamètre moyen de l'ordre de 5 μm .

12. Procédé de synthèse de microcapsules selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 5 a) introduire dans un mélangeur une composition de base A comprenant :
- un mélange d'au moins deux paraffines,
 - un prépolymère aminoplaste,
 - un agent tensioactif,
- dans une solution aqueuse ;
- 10 b) faire fonctionner le mélangeur avec une vitesse d'agitation comprise entre 9000 et 14000 tours/minute, à une température d'environ 40°C et un pH d'environ 4 pendant 10 à 20 minutes, en sorte d'émulsionner et homogénéiser ladite composition, jusqu'à l'obtention d'une émulsion stable ;
- 15 c) augmenter la température de l'émulsion à environ 55°C et ajuster la vitesse du mélangeur à environ 600 tours/minute pendant environ 4 heures de sorte à obtenir des microcapsules.
13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend des étapes de filtrage, lavage et séchage des microcapsules obtenues à
- 20 l'étape c.
14. Composition de base A, mise en œuvre dans le procédé de synthèse de microcapsules selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- un mélange intime d'au moins deux paraffines,
 - 25 - un prépolymère aminoplaste,
 - un agent tensioactif,
 - éventuellement une charge soluble dans ledit mélange,
- dans une solution aqueuse,
- et en ce que le ratio mélange des paraffines/prépolymère aminoplaste est
- 30 compris entre 20 et 80% en poids.

- 15.Composition selon la revendication 14 caractérisée en ce que l'agent tensioactif est un mélange (50/50 en volume) de Tween[®] 20 et de Brij[®]35, à 4% en masse par rapport à la phase aqueuse.
- 5 16.Composition selon l'une quelconque des revendications 14 et 15 caractérisée en ce que le prépolymère aminoplaste comprend un ratio molaire formaldéhyde /mélamine supérieur à 4.
- 10 17.Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisées en ce qu'elles comprennent au moins un composé organique entouré par des microsphères comprenant au moins un composé inorganique, lesdites microsphères étant liées entre elles par la résine aminoplaste.
- 18.Microcapsules selon la revendication 17, caractérisées en ce que ledit composé organique est une paraffine.
- 15 19.Microcapsules selon la revendication 18, caractérisées en ce que ladite paraffine est le hexadécane.
- 20.Microcapsules selon la revendication 19, caractérisées en ce que ladite paraffine est l'eicosane.
- 21.Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisées en ce que ledit composé inorganique est un hydrate salin.
- 20 22.Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisées en ce que ledit composé inorganique est un sel de phosphate.
- 23.Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 17 à 22, caractérisées en ce que lesdites microsphères ont une membrane PVA/MDI.
- 25 24.Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 17 à 23, caractérisées en ce que leur diamètre est compris entre 1 et 10 μm .
- 25.Procédé de synthèse de microcapsules selon l'une quelconque des revendications 17 à 23 caractérisé en ce qu'il comprend :
- 30 - une étape de micro-encapsulation du composé inorganique dans un milieu paraffinique ; et

- une étape de formation de microcapsules et de synthèse de la membrane aminoplaste.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'étape de micro-encapsulation du composé inorganique dans un milieu paraffinique comprend les opérations suivantes :

- i) introduire dans un premier mélangeur une composition B comprenant deux phases, une phase aqueuse contenant un composé inorganique et de l'eau et une phase continue contenant de la paraffine et un mélange d'agents tensioactifs, le mélange d'agents tensioactifs ayant un HLB compris entre 5 et 7,
- ii) faire fonctionner le premier mélangeur à une vitesse de 8 500 tours/min environ pendant 15 min environ à la température ambiante, en sorte d'émulsionner la composition B jusqu'à l'obtention d'une émulsion stable E1,
- iii) introduire dans un deuxième mélangeur une composition C comprenant deux phases : une phase aqueuse contenant une solution aqueuse de PVA et une phase continue contenant une paraffine ;
- iv) faire fonctionner le deuxième mélangeur à température ambiante à une vitesse d'environ 13 500 tours/min en sorte d'émulsionner la composition C jusqu'à l'obtention d'une émulsion stable E2,
- v) mélanger les émulsions E1 et E2 pour obtenir un microgel,
- vi) ajouter au microgel un agent réticulant (MDI) dispersé au préalable dans de la paraffine, sous vive agitation, à 50° C, jusqu'à microencapsulation du composé inorganique.

27. Procédé selon la revendication 26 caractérisé en ce qu'il comprend une opération supplémentaire après l'opération vi) consistant à maintenir en dispersion les microsphères contenant du sel par agitation mécanique.

28. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'étape de

formation de microcapsules et de la membrane aminoplaste comprend les opérations suivantes :

- 5 vii) introduire dans un mélangeur une composition D comprenant une phase aqueuse contenant une solution aqueuse de prépolymère aminoplaste et un agent tensioactif et une phase continue comprenant les microsphères de composé inorganique en dispersion ;
- viii) faire fonctionner le mélangeur à température ambiante à une vitesse d'environ 10.500 tours/min pendant environ 15 min jusqu'à l'obtention d'une émulsion stable E3,
- 10 ix) augmenter la température de l'émulsion E3 à environ 55° C et ajuster la vitesse du mélangeur à environ 400 tours/min pendant environ 4 h de sorte à obtenir des microcapsules.
- 29.Procédé selon la revendication 28 caractérisé en ce qu'il comprend des étapes de filtrage, lavage et séchage des microcapsules obtenues à
- 15 l'étape ix.
- 30.Composition B mise en œuvre dans le procédé de synthèse de microcapsules selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, caractérisée en ce qu'elle comprend deux phases : une phase liquide contenant un composé inorganique et de l'eau, dans une proportion de
- 20 5 :1 et une phase continue contenant de la paraffine, et un mélange d'agents tensio-actifs à 5 % en volume et en ce que le ratio volumique phase aqueuse - phase continue est de 1 à 4.
- 31.Composition C mise en œuvre dans le procédé de synthèse de microcapsules selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, caractérisée en ce qu'elle comprend deux phases : une phase aqueuse
- 25 contenant une solution aqueuse de PVA et une phase continue contenant une paraffine et en ce que sa concentration massique de PVA est inférieure à 10 %.
- 32.Composition D mise en œuvre dans le procédé de synthèse de
- 30 microcapsules selon l'une quelconque des revendications 26 à 29,

caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion de microcapsules contenant du sel dans la paraffine, une solution aqueuse contenant un prépolymère aminoplaste et un agent tensioactif, en ce que le prépolymère aminoplaste est à environ 30 % en masse, en ce que l'agent tensioactif est à environ 5 % en masse et en ce que le pH est d'environ 3.

5

1/12

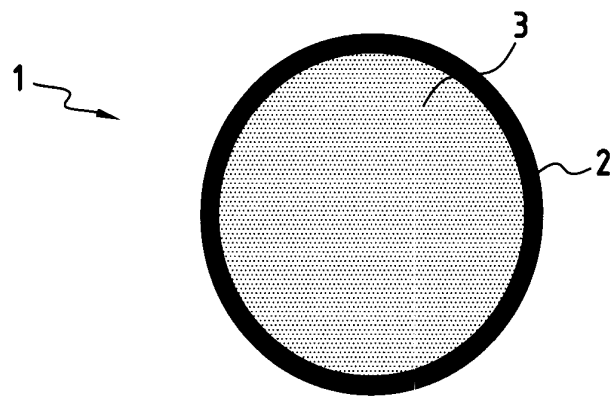


FIG. 1

2/12

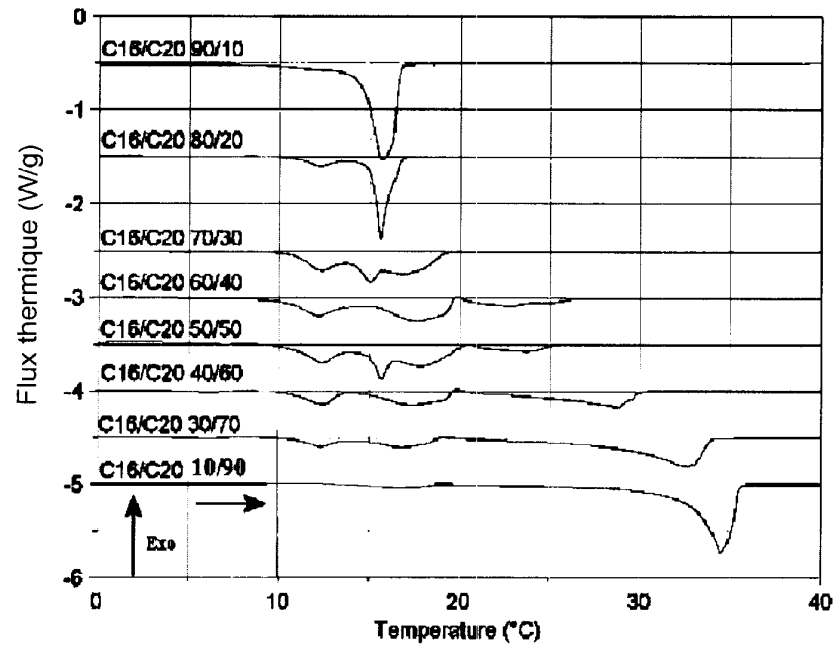


FIG.2

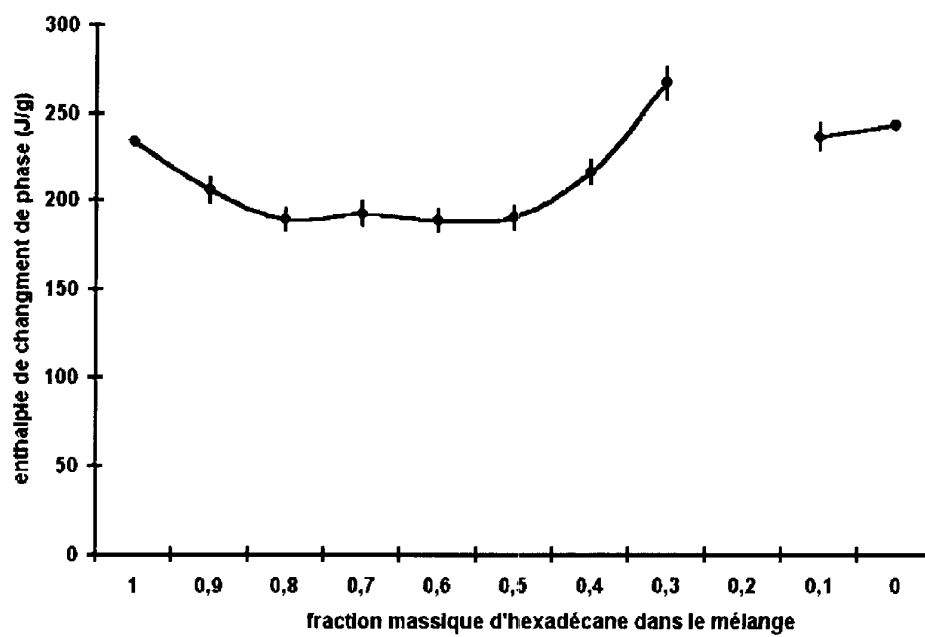


FIG.3

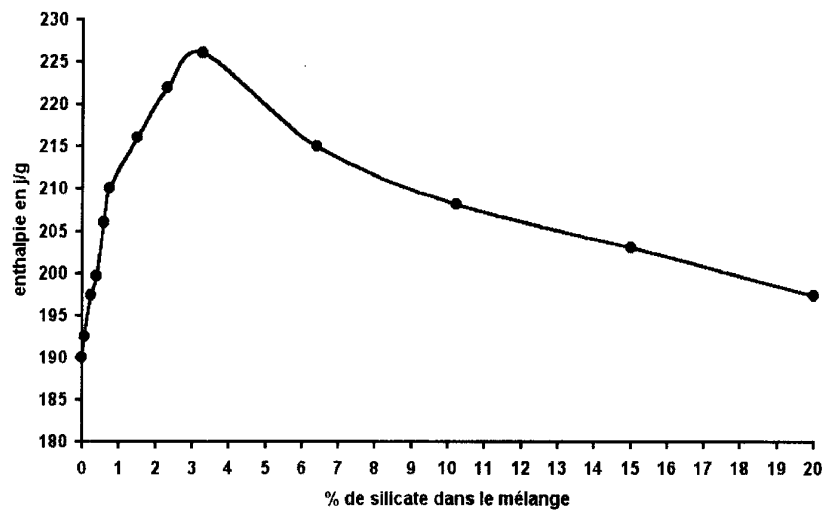


Figure 4

5

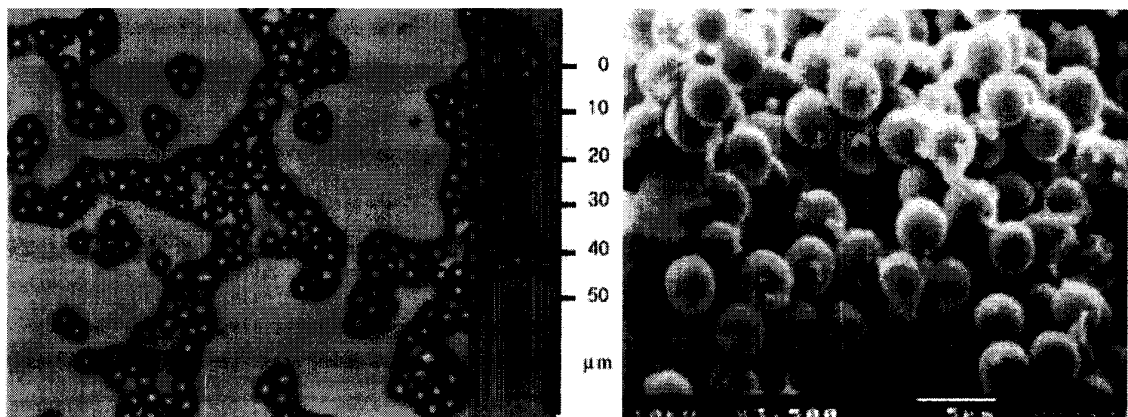


Figure 5

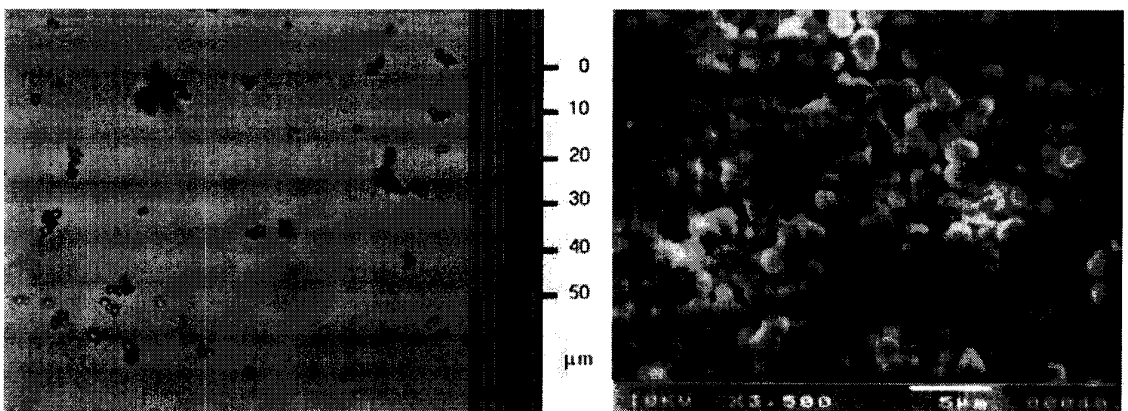


Figure 6

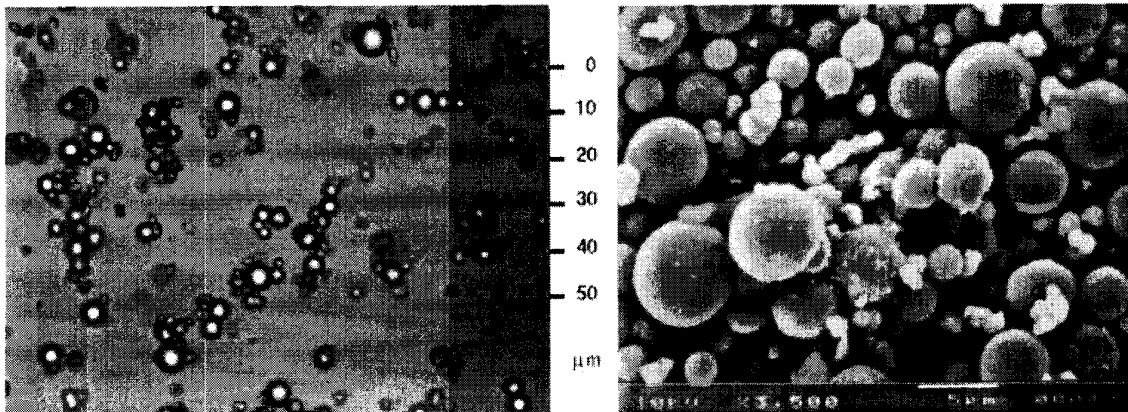


Figure 7

5

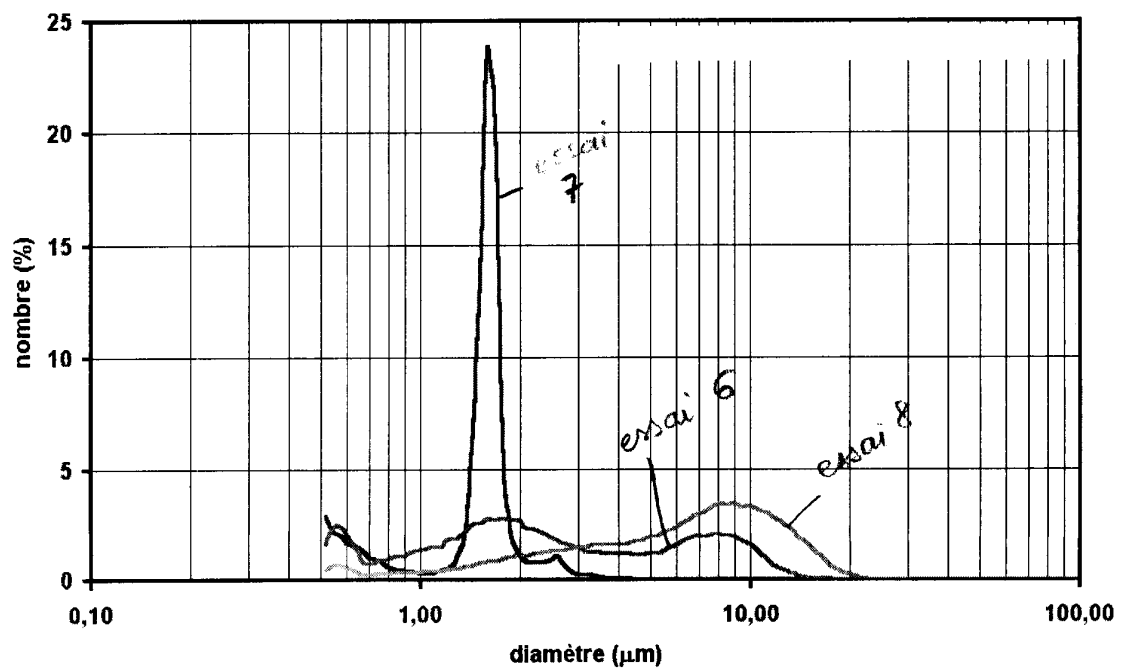


Figure 8

10

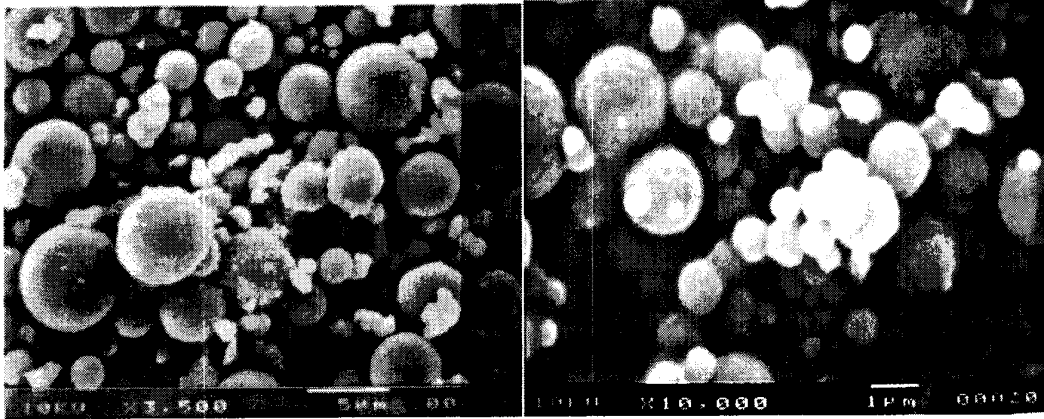


Figure 9

Figure 10

5

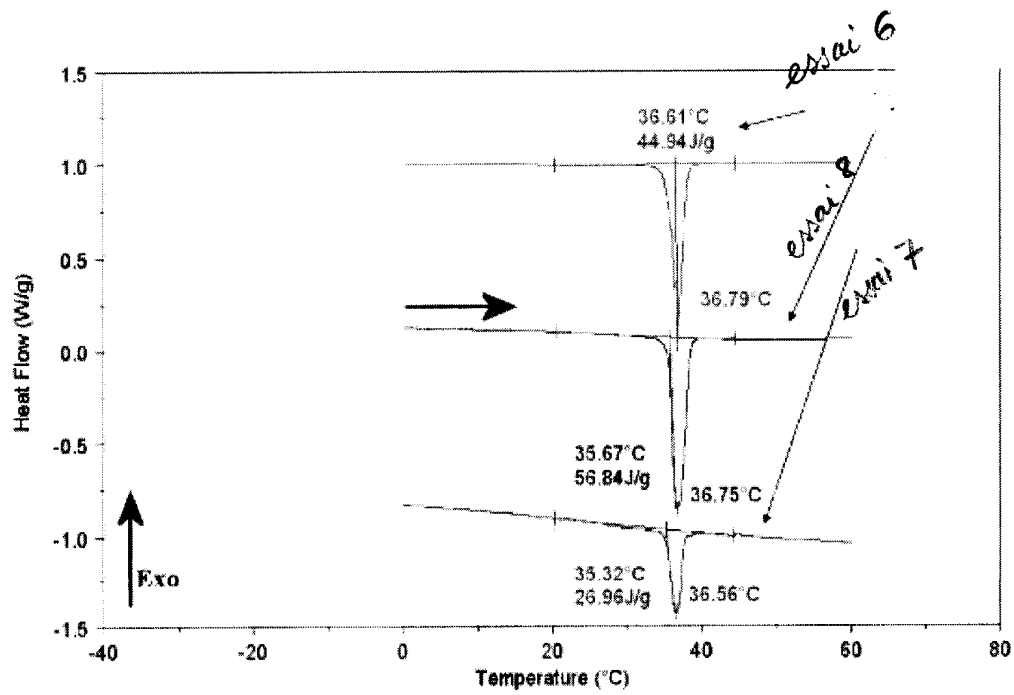


Figure 11

10

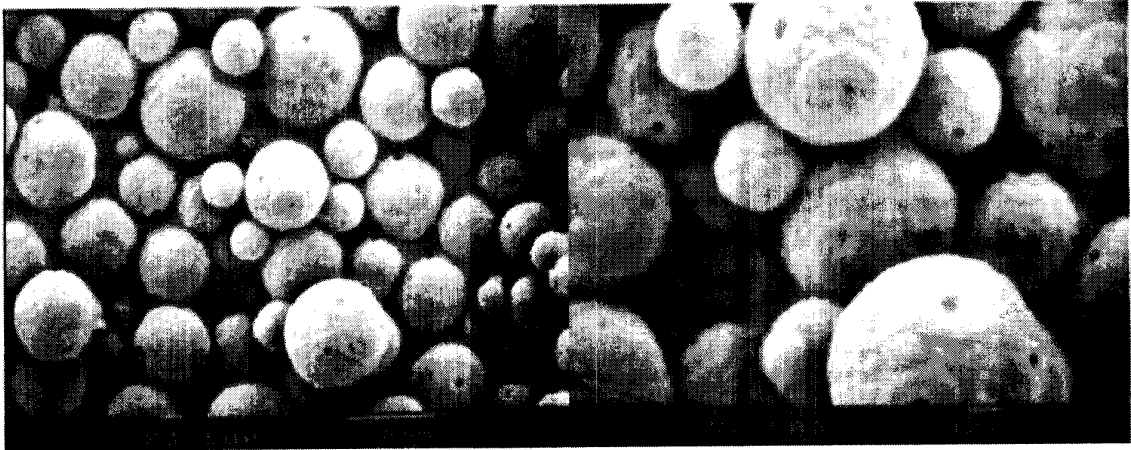
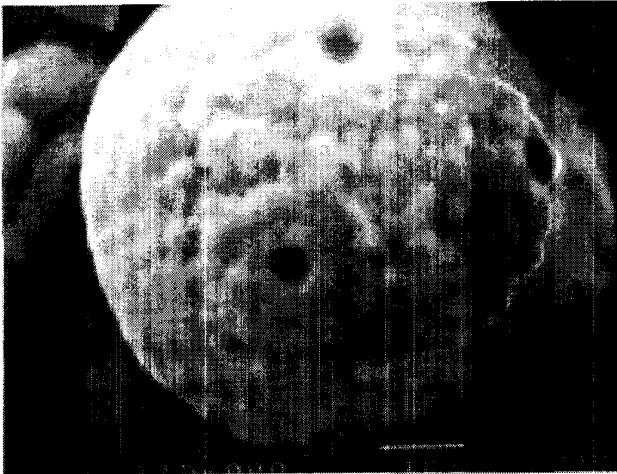


Figure 12



5

Figure 13

10

15

7/12

2879112

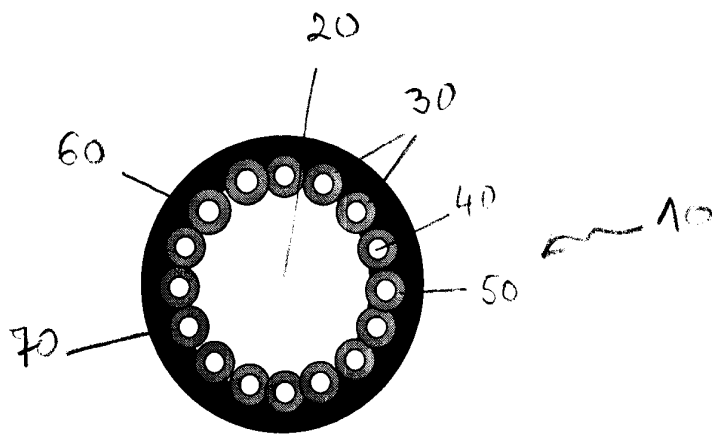


Figure 14

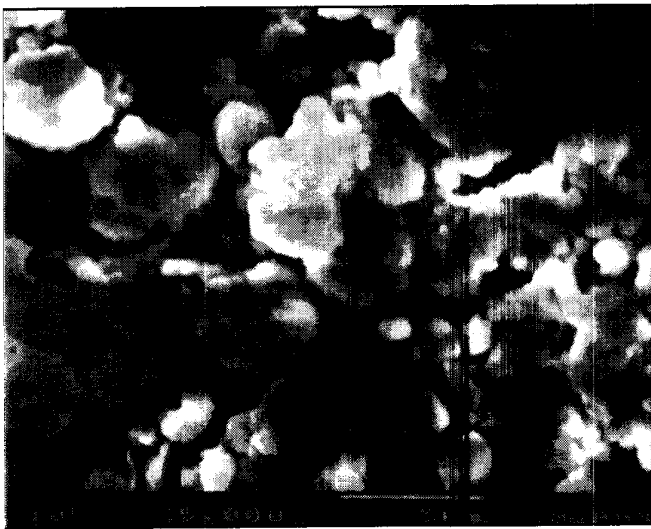


Figure 15

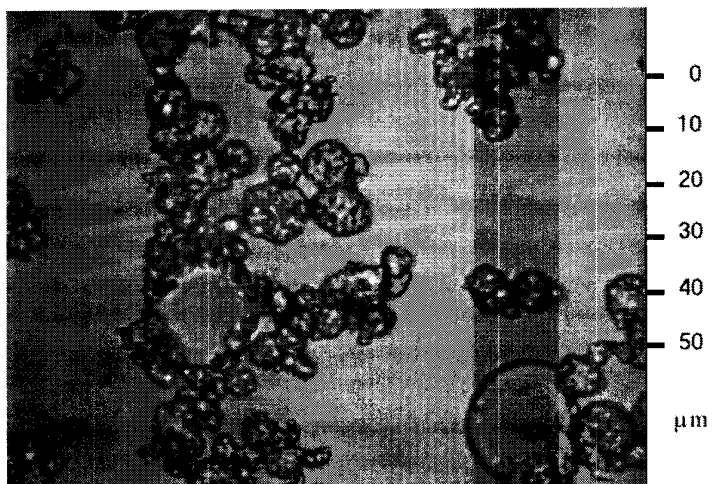


Figure 16

5

10

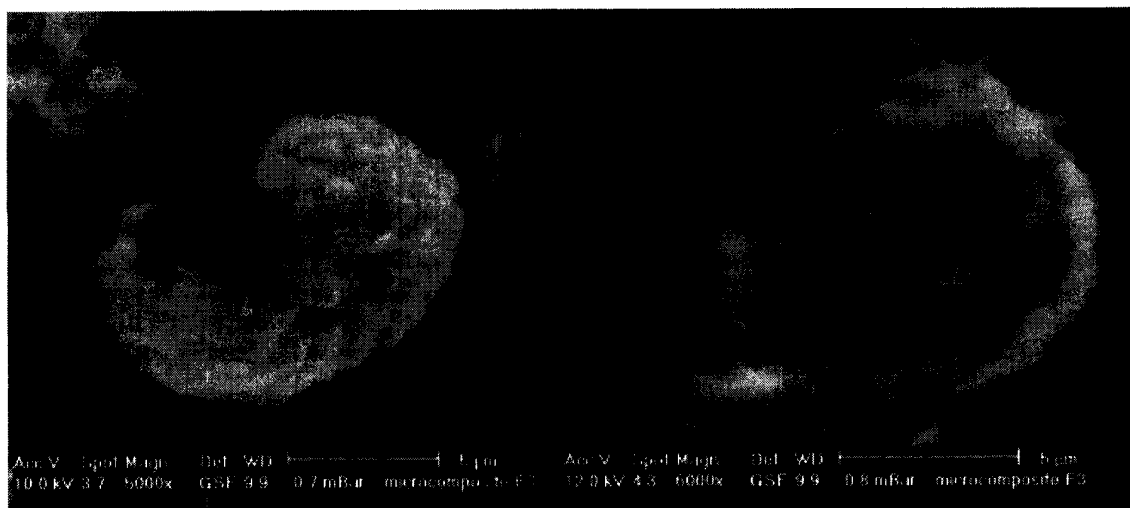


Figure 17

9/12

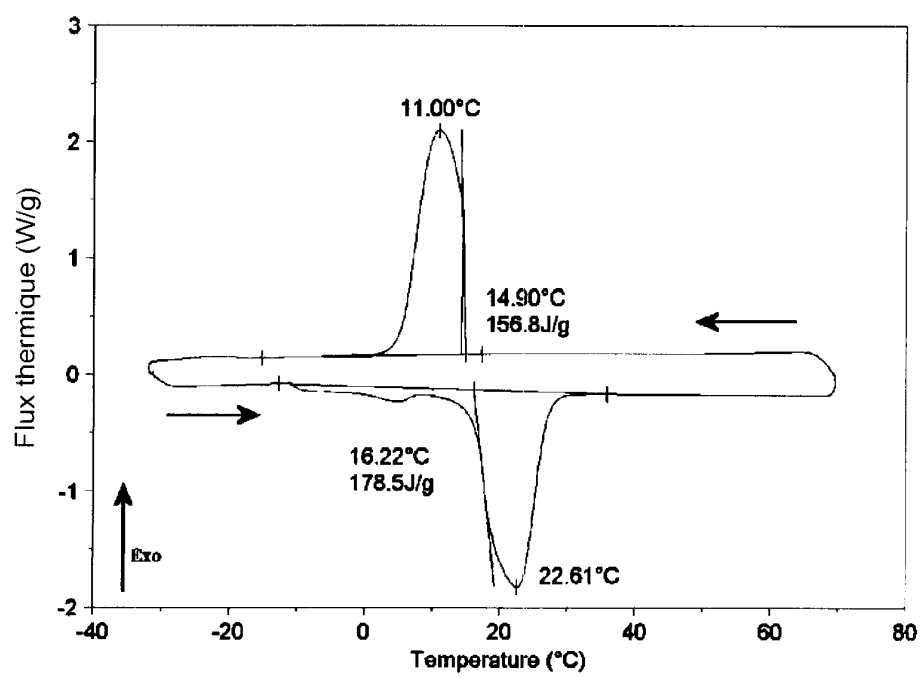


FIG.18

10/12

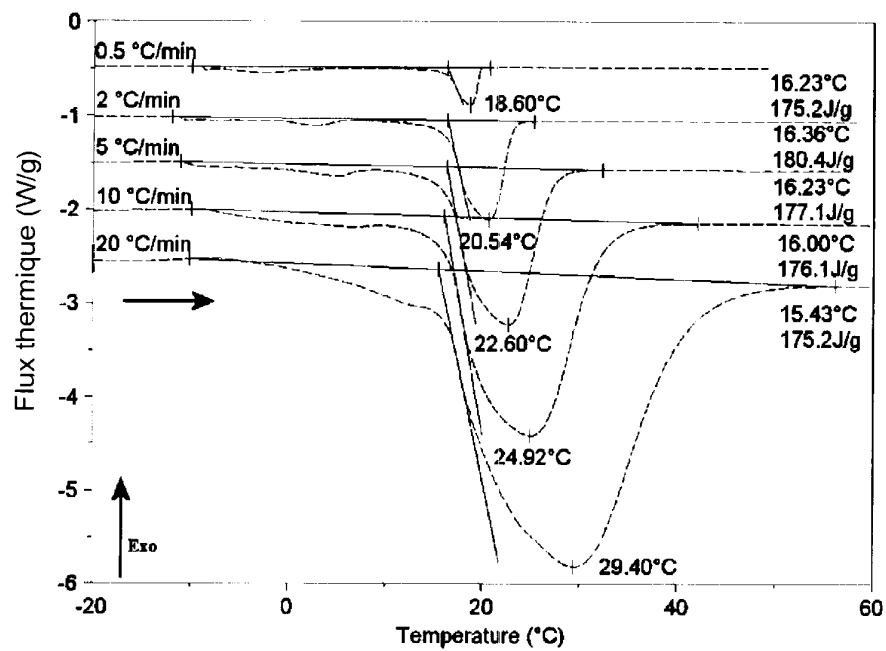


FIG.19

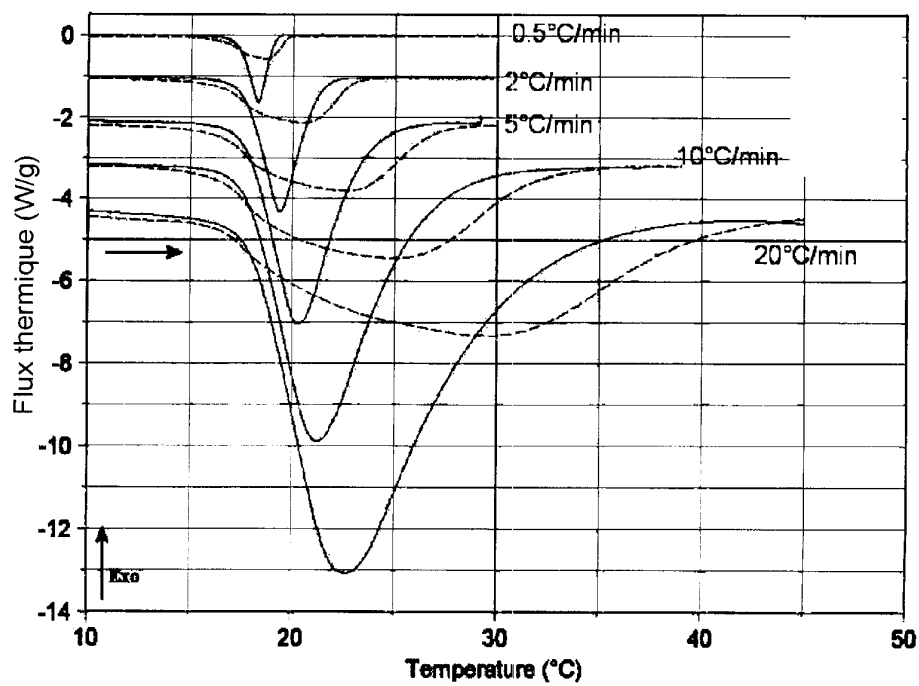


FIG.20

11/12

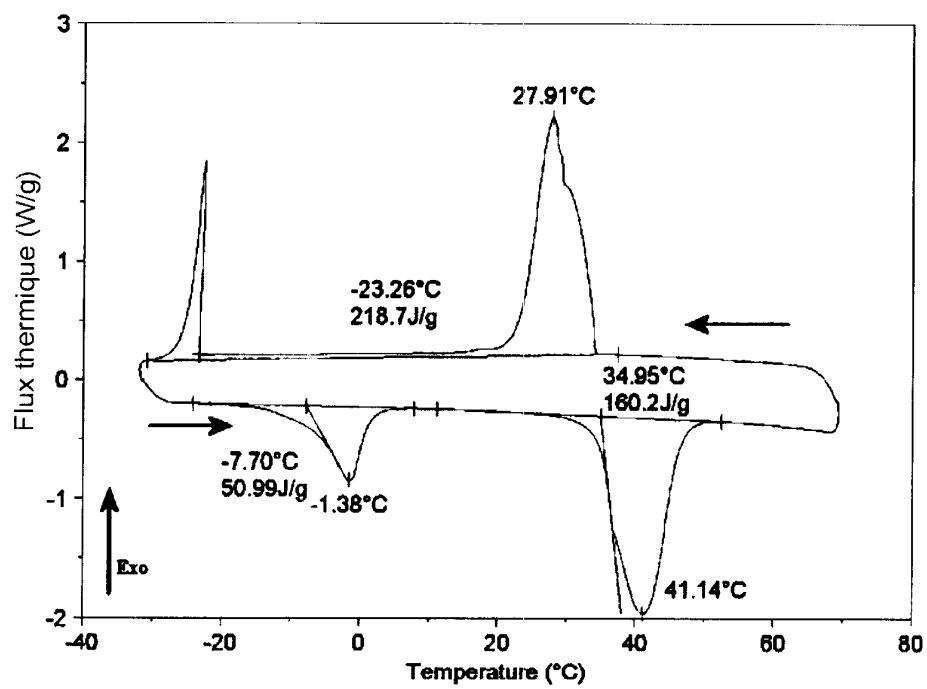


FIG.21



AVE 9.000kV 10.0um X10.0k
 10.0um X10.0k 10.0um X10.0k

Figure 23



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 661213
FR 0413289

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 916 478 A (NAKAHIRA ET AL) 29 juin 1999 (1999-06-29) * colonne 4, ligne 31 - ligne 65 * * colonne 5, ligne 55 - ligne 65 * * colonne 6, ligne 60 - ligne 67 * * colonne 8, ligne 59 - colonne 9, ligne 15 * * colonne 10; exemple 2 * -----	1-4,7,9, 11,14	B01J13/14 D06M23/12
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B01J D06M
Date d'achèvement de la recherche 8 août 2005		Examineur Van Belleghem, W	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0413289 FA 661213

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-08-2005**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5916478 A	29-06-1999	JP 9176623 A	08-07-1997
		JP 9221665 A	26-08-1997
		DE 19654035 A1	26-06-1997
