

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 965 190

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

10 57708

⑤1 Int Cl⁸ : B 01 J 13/16 (2006.01)

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.09.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.03.12 Bulletin 12/13.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE TOURS FRAN-
COIS RABELAIS Etablissement public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : VIAUD-MASSUARD MARIE-CLAUDE,
MONFRAY JEREMY, ROBERT PEGGY, RAYNAUD
ELODIE et BOUAZZA VINCENT.

⑦3 Titulaire(s) : UNIVERSITE DE TOURS FRANCOIS
RABELAIS Etablissement public.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET PONTET ALLANO &
ASSOCIES.

⑤4 PROCÉDE DE FABRICATION DE MICROCAPSULES POLYSILOXANE FONCTIONNALISEES ET PEU
POREUSES.

⑤7 La présente invention concerne un procédé d'encapsu-
lation de produits pouvant présenter des propriétés lipo-
philes ou hydrophiles, y compris volatils, dans une
membrane polysiloxane particulièrement étanche. Elle pro-
pose aussi une méthode d'évaluation de l'étanchéité de tel-
les capsules. Ce procédé comprend les étapes suivantes :

a)- formation de gouttelettes par une émulsion entre une
phase huileuse contenant le produit à encapsuler et une
phase aqueuse acide chauffée aux environs de 50°C et en
présence d'agents tensio-actifs ;

b)- ajout et hydrolyse d'au moins un silane pour obtenir
un silanol ;

c)- augmentation du pH pour obtenir un début de con-
densation du silanol pour former une première membrane
autour des gouttelettes du produit à encapsuler ;

d)- baisse du pH ;

e)- augmentation du pH, optionnellement précédé par
l'ajout d'un silane, pour obtenir une nouvelle condensation
de silanol autour des gouttelettes du produit à encapsuler.

FR 2 965 190 - A1



- 1 -

« Procédé de fabrication de microcapsules polysiloxane fonctionnalisées et peu poreuses »

La présente invention concerne un procédé d'encapsulation de produits pouvant présenter des propriétés lipophiles ou hydrophiles dans une membrane polysiloxane particulièrement étanche, ainsi qu'une méthode d'évaluation de l'étanchéité de telles capsules.

Des microcapsules sont utilisées dans beaucoup de domaines pour contenir et délivrer de façon dosée voire programmée des produits, par exemple des produits actifs voire des médicaments, dans de nombreux cas. De façon courante, il s'agit par exemple d'inclure un produit actif au sein d'un cosmétique. De plus en plus, des applications sont proposées pour inclure des microcapsules de produits actifs dans tout type d'objet, par exemple dans des objets textiles parfois appelés alors « texticaments », pour délivrer ces produits actifs au cours de la vie et de l'utilisation de tels objets.

La plupart du temps, la membrane des microcapsules est constituée de matériaux organiques comme des polymères ou des huiles. Cependant, la plupart des membranes polymères ont de mauvaises propriétés chimiques, une faible résistance mécanique et à la température. Il existe cependant quelques alternatives intéressantes telles que les résines mélamine formol mais la législation, de plus en plus drastique les concernant, empêchera à terme leur utilisation.

L'utilisation d'une membrane à base de polysiloxane permet de résoudre un certain nombre de ces inconvénients, comme proposé par exemple par le brevet US 6 855 335 qui décrit la fabrication de microcapsules par hydrolyse basique de TEOS en présence d'APS. Ces techniques présentent cependant des temps de process relativement long, par exemple de l'ordre de 15 à 24 heures, et des problèmes de fiabilité au niveau des structures obtenues.

Le brevet EP 2 080 552 propose une méthode d'encapsulation de produit lipophile dans une membrane polysiloxane à base de tetraethoxysilane (TEOS) et de methyltriethoxysilane (MTES). Cette méthode présente de grands avantages en matière d'innocuité des

- 2 -

composants, ainsi qu'une bonne régularité des microcapsules et des temps de process améliorés, de l'ordre de 4 à 5 heures.

Toutefois, les microcapsules obtenues sont assez poreuses, ce qui rend délicate et peu fiable l'encapsulation de produits volatils, souvent des produits lipophiles, par exemple des parfums.

Un but de l'invention est de pallier les inconvénients de l'art antérieur.

Plus particulièrement, un but de l'invention est d'améliorer l'étanchéité des capsules tout en conservant de bonnes performances et les bonnes qualités de régularité des structures obtenues et d'innocuité telles qu'obtenues par le procédé décrit dans le brevet EP 2 080 552.

Par ailleurs, il peut être utile d'associer les microcapsules obtenues avec d'autres composés auxquels elles sont mélangées ou combinées.

Un autre but de l'invention est aussi de fournir des capsules comprenant en surface des groupements permettant une fonctionnalisation de ces capsules.

Exposé de l'invention

L'invention propose pour cela un procédé d'encapsulation d'un produit lipophile dans une membrane polysiloxane, par exemple des huiles, des beurres, des parfums. Selon l'invention, le procédé d'encapsulation comprend les étapes suivantes :

- a)- formation de gouttelettes par une émulsion entre une phase huileuse contenant le produit à encapsuler et une phase aqueuse acide chauffée aux environs de 50°C et en présence d'agents tensio-actifs ;
- b)- ajout et hydrolyse d'au moins un silane pour obtenir un silanol ;
- c)- augmentation du pH pour obtenir un début de condensation du silanol pour former une première membrane autour des gouttelettes du produit à encapsuler ;
- d)- baisse du pH ;
- e)- augmentation du pH pour obtenir une nouvelle ou meilleure condensation du ou des silanol(s) autour des gouttelettes du produit à encapsuler.

Des capsules contenant des produits présentant des propriétés hydrophiles peuvent aussi être obtenues selon l'invention.

- 3 -

Selon une particularité de l'invention, l'étape e) comprend en outre un ajout d'au moins un silane, par exemple avant l'augmentation du pH, possiblement un silane préhydrolysé.

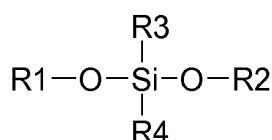
De façon optionnelle, le silane ajouté lors de l'étape e) peut en outre être, ou comprendre, un silane différent du ou des silanes ajoutés lors de l'étape b), voire un silane qui ne se liera pas avec lui ou avec eux. Il se forme ainsi autour des gouttelettes du produit à encapsuler une deuxième membrane lors de la nouvelle condensation de silanol au cours de l'étape e).

L'invention permet ainsi d'obtenir une membrane à double couche, ou double membrane, améliorant encore l'étanchéité, en particulier pour contenir des substances volatiles.

Le procédé selon l'invention représente une durée du même ordre de grandeur que l'antérieur décrit par le document EP 2 080 552, voire un peu plus longue d'environ une heure, soit de l'ordre de 5 à 6 heures. La durée d'obtention reste ainsi bien inférieure que celles permises par d'autres techniques de l'art antérieur, tout en conservant de bonnes qualités d'innocuité et de biocompatibilité.

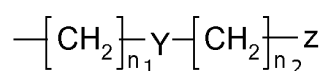
Nature du/des silanes

De préférence, au moins un silane ajouté dans l'étape b), ou l'étape e), ou les deux, est un silane du type :



dans lequel les quatre groupements R1, R2, R3 et R4 peuvent être différents les uns des autres ou identiques entre eux, en tout ou partie.

Dans ce silane, ces quatre groupements R1, R2, R3 et R4 sont choisis parmi : alkyl, aryl, alkylaryl, alkylamine, hydroxyl, éther, ester, acide, Cl, Br, I, F, ou un groupement ethoxy possiblement hydrolysé (pour R4), ou un groupement du type :



avec :

- $n_1 = 0 \text{ à } 8$ et $n_2 = 0 \text{ à } 10$; et

- 4 -

- Y est choisi parmi : O, NH, S, Si, NR' ; et
- Z est choisi parmi : CH₃, NH₂, SH, Cl, Br, I, Cl, groupement glycosidique, hydroxyl, acide, ether, ester, amide, NH-R', NR'-R''

et dans lesquels (pour Y et Z) :

- 5
- R' est choisi parmi alkyl, aryl, alkylaryl, alkylamine, éther, ester, cétone, cycle ramifié, et
 - R'' est choisi parmi : alkyl, aryl, alkylaryl, alkylamine

Exemples de silanes

A titre d'exemple, un ou plusieurs des silanes utilisés dans l'étape b),
10 ou l'étape e), ou les deux, peut être choisi parmi les corps suivants :

(3-(Triméthoxysilyl)propyl)diéthylentriamine,
(3-chloropropyl)triéthoxysilane, 1-[3-(triméthoxysilyl)]-propylurea,
3-[2-(2-Aminoéthylamino)éthylamino]propyl-triméthoxysilane,
3-aminopropyl-diéthoxy-méthylsilane, 3-Aminopropylméthyl-diéthoxysilane,
15 3-aminopropyltriéthoxysilane, 3-Aminopropyltriméthoxysilane,
3-Glycidyloxypropyltriéthoxysilane, 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane,
3-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane, Aminopropylméthyl-diéthoxysilane,
Bis(3-triéthoxysilylpropyl)amine, diéthoxydiméthylsilane,
méthyltriéthoxysilane (MTES), Méthyltriméthoxysilane,
20 N-(2-Aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane, Phényltriéthoxysilane,
Propyltriméthoxysilane, Tétraiéthoxysilane, tetraéthylorthosilicate (TEOS),
Tétraméthylorthosilicate, triéthoxy(octyl)silane,
Tris[3-(triméthoxysilyl)-propyl]isocyanurate, Vinyltriéthoxysilane,
Vinyltriméthoxysilane.

25 Le tableau suivant présente plusieurs combinaisons de choix de silanes qui ont été expérimentées par les inventeurs :

| étape b) | | étape e) | |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| TEOS | tétraiéthoxy(octyl)silane | | |
| TEOS | MTES | | |
| TEOS | 3-aminopropyl diéthoxyméthylsilane | | |
| TEOS | MTES | 3-aminopropyl diéthoxyméthylsilane | |
| TEOS | phényltriéthoxysilane | | |
| TEOS | 1-[3-(triméthoxysilyl)-propyl]urée | | |
| TEOS | triéthoxyoctylsilane | | |

- 5 -

| | | | |
|------|--|-----------------------------------|---|
| TEOS | diethoxydimethylsilane | | |
| TEOS | 3-aminopropyltriethoxysilane | | |
| TEOS | tris(3-trimethoxysilyl-propyl)isocyanate | | |
| TEOS | phenyltriethoxysilane | diethoxydimethylsilane | |
| TEOS | phenyltriethoxysilane | diethoxydimethylsilane | 3-aminopropyl triethoxysilane |
| TEOS | diethoxydimethylsilane | | 3-aminopropyl diethoxymethylsilane |
| TEOS | diethoxydimethylsilane | | |
| TEOS | 3-aminopropyl diethoxymethylsilane | | |
| TEOS | diethoxydimethylsilane | | tris(3-trimethoxysilyl-propyl)isocyanate |
| TEOS | diethoxydimethylsilane | | triethoxyoctylsilane |
| TEOS | diethoxydimethylsilane | | phenyltriethoxy silane |
| TEOS | diethoxydimethylsilane | | 1-[3-(trimethoxysilyl)-propyl]urée |
| TEOS | MTES | | 3-aminopropyl diethoxymethylsilane |
| TEOS | diethoxydimethylsilane | | 3-[2-(2-aminoethyl amino)ethylamino]propyl-trimethoxysilane |
| TEOS | diethoxydimethylsilane | (3-chloropropyl) triethoxysilane) | |
| TEOS | diethoxydimethylsilane | triethoxy(octyl)silane | |

De préférence, mais non obligatoirement, l'étape b) comprend l'ajout d'au moins deux silanes, par exemple d'une part de TEOS et d'autre part d'au moins un deuxième autre silane.

5 De préférence, l'étape c) est interrompue alors qu'il subsiste encore des groupes silanol.

En outre, selon une particularité optionnelle de l'invention, au moins un silane ajouté dans l'étape e) est un silane fonctionnalisé comprenant par exemple une fonction amine ou chlorée. La présence de groupements fonctionnalisants, par exemple NH₂, fournit des précurseurs à la formation de liaisons covalentes pouvant se fixer à d'autres composés, choisis en fonction de caractéristiques supplémentaires d'association ou de fixation qui sont recherchées pour les microcapsules produites, par exemple pour

10

- 6 -

obtenir une liaison avec les fonctions hydroxyl présentes dans la cellulose du coton et ainsi obtenir une fixation des capsules au tissu.

Préparation des microcapsules

L'invention propose la préparation de microcapsules contenant des
5 composés pouvant présenter des propriétés lipophiles ou hydrophiles dont la double membrane en polysiloxane leur permet d'être plus étanches que dans l'état de la technique. Cette membrane est assez étanche pour être utilisée pour encapsuler des composés volatils. Les développements de l'invention comprennent aussi la mise au point d'une méthode pour pouvoir
10 comparer l'étanchéité des microcapsules entre différents procédés de préparation.

Des microcapsules ont été fabriquées selon l'invention, contenant une préparation à base d'une phase huileuse, une huile de tournesol, contenant un composé volatil, le limonène, et un composé non volatil, le salicylate de
15 benzyle. Le procédé selon l'invention a été développé à partir du procédé d'encapsulation décrit dans le brevet EP 2 080 552, et le protocole de fabrication n'est décrit ici que dans ses différences.

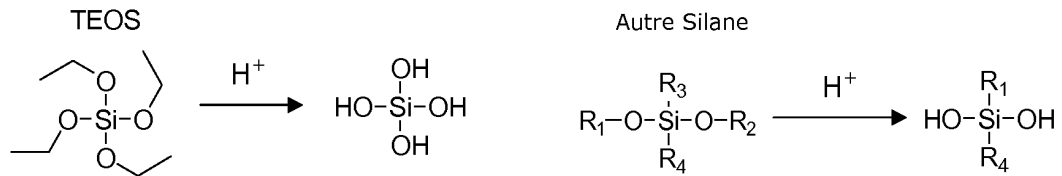
Cette encapsulation selon l'invention utilise une phase aqueuse acide, avec un pH entre 2,5 et 4,5, et par exemple de 3, obtenu par un mélange
20 d'acide acétique et d'acide formique, et qui est chauffée entre 40°C et 70°C, et de préférence à 50°C.

A cette phase aqueuse on ajoute des tensio-actifs, dont au moins un cationique, par exemple des dérivés de cellulose. On ajoute ensuite une phase huileuse, composée d'huile de tournesol, de salicylate de benzyle et
25 de limonène.

Sous forte agitation, une émulsion huile dans eau est formée comprenant des gouttelettes huileuses renfermant les produits à encapsuler.

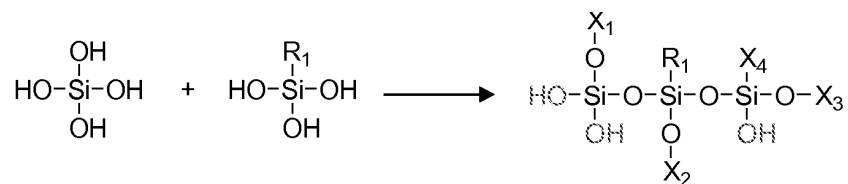
On ajoute alors du tetraethoxysilane (TEOS) et un autre silane, par
30 exemple du dimethyldiethoxysilane, du phenyltriethoxysilane, ou du methyltriethoxysilane (MTES). La présence d'acide va hydrolyser les silanes qui vont former des silanols et migrer à l'interface eau/huile autour des gouttelettes, avec par exemple les réactions :

- 7 -



On effectue alors une remontée du pH à l'aide d'une base jusqu'à une valeur située entre 4,5 et 6 et de préférence 5,5, par exemple de l'ammoniaque ou de la soude, ou du di-éthanol-amine, ou de l'éthanolamine. Cette remontée du pH va permettre le début de la condensation et former ainsi une première membrane autour des gouttelettes renfermant le produit (ou les produits) à encapsuler. On ajuste la durée de cette condensation pour que des groupes silanol (Si-OH) restent présents à la surface de la membrane formée, à une valeur située entre 20 et 40 minutes, et de préférence environ 30 minutes.

On obtient ainsi une condensation partielle et une formation d'une membrane, avec par exemple la réaction suivante avec un silane trihydroxylé :



avec :

- X_1, X_2, X_3 = chaînes polymériques silylées ou H ; et
- X_4 = chaînes polymériques silylées, H ou R_1 .

Le pH est alors ensuite redescendu entre 2,5 et 4,5, et de préférence aux alentours de 3,80, pendant une durée d'au moins 5 minutes, et de préférence environ 10 minutes, par exemple à l'aide d'un mélange d'acide formique et d'acide acétique. Cette acidification stoppe la condensation et crée les conditions pour une nouvelle hydrolyse.

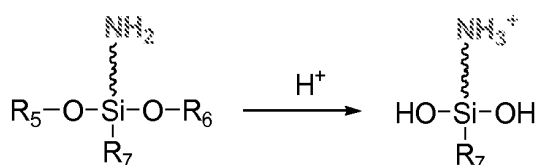
Dans un premier mode de réalisation, on ajoute alors un silane. Optionnellement, il peut s'agir d'un silane préhydrolysé, ce qui permet de compléter l'action d'hydrolyse du milieu acide. Cela permet aussi d'obtenir des groupements NH_3^+ en plus des groupements hydroxyl dans le cas d'une fonctionnalisation par groupements amine. Dans le cas où l'on recherche une membrane fonctionnalisée, on choisit un silane fonctionnalisé parmi

- 8 -

ceux-ci indiqués précédemment, par exemple un aminosilane ou un silane chloré, dont les groupements fonctionnalisant (par exemple NH_2) vont favoriser la formation ultérieure de liaisons covalentes.

Par exemple, des expérimentations ont donné de bons résultats réalisées avec un silane non fonctionnalisé pour l'étape b) (pour la première membrane) et un silane fonctionnalisé pour l'étape e) (pour la deuxième membrane).

A titre d'exemple, la préhydrolyse de l'aminosilane comprend la réaction :



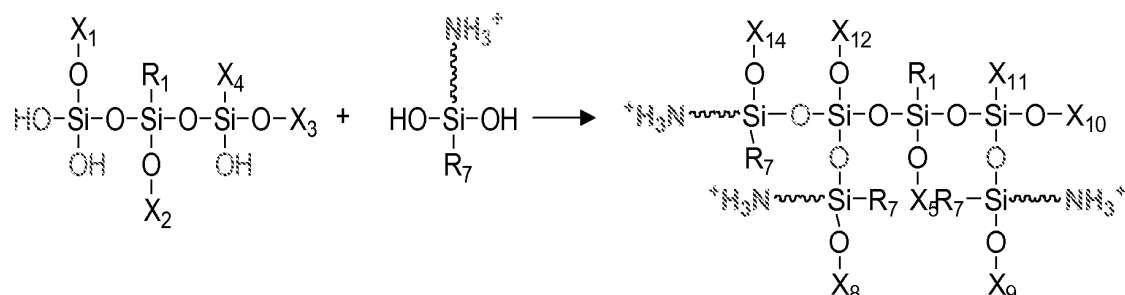
10

Avec R5, R6 et R7 décrits comme précédemment pour R1, R2 et R3.

Remarque : R7, qui peut être un groupement éther, peut également être hydrolysé.

15 Dans un deuxième mode de réalisation donnant lui aussi de bons résultats d'étanchéité, on effectue l'étape e) de remontée du pH sans ajouter de silane ou en ajoutant le même silane que dans l'étape b)

20 Dans les deux modes de réalisation, le pH est ensuite remonté à une valeur comprise entre 4,5 et 7, et de préférence environ 5,5, à l'aide d'une base, par exemple de l'ammoniaque ou de la soude, ou du di-éthanolamine, ou de l'éthanolamine. La condensation se réalise entre les groupements silanol encore présents de la première membrane et ceux du silane (ou aminosilane) possiblement rajouté, avec par exemple la réaction suivante :



25

- 9 -

Avec :

- X_5 à X_{14} = chaîne polymérique silylée ou H ;
- Ou X_{11} = chaîne polymérique silylée, H ou R_1 .

Si R_7 est hydrolysé, le groupement hydroxyl obtenu peut alors également donner lieu à une chaîne polymérique lors de la condensation, ce qui donne des possibilités supplémentaires de choix de structure.

Une membrane étanche est ainsi formée autour des gouttelettes contenant le ou les produit(s) à encapsuler, qui est aussi fonctionnalisée dans le cas d'un aminosilane.

Au final, on obtient un « slurry », c'est-à-dire une suspension de microcapsules dans une phase aqueuse. Cette suspension peut par exemple être transformée selon des procédés connus pour fournir une poudre de microcapsules, forme pour laquelle le procédé selon l'invention est particulièrement performant.

15 **Essais d'étanchéité**

Les microcapsules préparées comme décrits ci-dessus ont alors été testées pour vérifier leur étanchéité, selon la méthode suivante.

Ces microcapsules préparées contiennent, au sein de leur phase d'huile de tournesol :

- 20 – un composé chimique pur lipophile et volatil : du (R)-limonène, et
- un composé chimique pur lipophile et non volatil : du salicylate de benzyle.

Pour évaluer la porosité des microcapsules, des échantillons de slurries sont mis à chauffer à différentes températures et pendant différentes durées, et un dosage par GCMS basé sur les aires des pics du limonène et du salicylate de benzyle est fait pour connaître les quantités de ces deux corps présentes dans les capsules.

A un instant T_0 , pour un lot déterminé de microcapsules, on mesure le ratio des quantités de composés volatil et non volatil pour obtenir le

30 ratio :
$$X = \frac{\text{Quantité de volatil}}{\text{Quantité de non volatil}}$$

Ce lot de microcapsules est passé au four, à une température par exemple de 80°C et/ou 120°C ou entre les deux, voire jusqu'à 160°C.

- 10 -

Après passage au four, on mesure à nouveau le ratio des quantités de composés volatil et non volatil, pour obtenir le ratio :

$$Y = \frac{\text{Quantité de volatil}}{\text{Quantité de non volatil}}$$

Le rapport entre les ratios X et Y, c'est à dire avant et après passage au four, donne une valeur indiquant la porosité des capsules.

Un rapport Y/X=100% indique que les capsules sont bien étanches. Une valeur plus petite que 100% indique qu'une partie des composés volatils s'est échappée, et donc que les capsules sont poreuses. Plus les capsules sont poreuses, plus le rapport Y/X sera petit.

Les rapports Y/X sont déterminés pour différents temps T de chauffage pour différentes microcapsules.

En reportant Y/X = f(T) pour chaque slurry, on obtient des courbes comparatives de la porosité.

Il est ainsi possible d'évaluer l'étanchéité des capsules obtenues par différents protocoles.

La FIGURE 1 illustre ainsi des résultats d'essais de porosité comparée, selon la durée de chauffage, entre :

- d'une part des capsules à membrane simple obtenues selon l'art antérieur tel que décrit dans le document EP 2 080 552, représentées par la courbe descendante avec losanges, et
- d'autre part des capsules à membrane double réalisées selon l'invention avec un aminosilane, représentées par la courbe stable avec carrés.

Cette courbe est tracée à partir des résultats suivants :

| durée | membrane simple selon l'art antérieur | membrane double selon l'invention |
|--------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 0 min | 100% | 100% |
| 30 min | 90% | 97% |
| 60 min | 51% | 95% |
| 90 min | 45% | 96% |

On voit que la membrane double selon l'invention permet d'obtenir une bien meilleure étanchéité, en particulier à 60 min et 90 min.

De la même façon, le tableau suivant présente les résultats des mêmes essais de porosité comparée réalisés pour des microcapsules à

- 11 -

membrane simple selon l'invention, tel que décrit ci-dessus pour le deuxième mode de réalisation :

| durée | membrane simple selon l'invention - essai 1 | membrane simple selon l'invention - essai 2 |
|--------|---|---|
| 0 min | 100% | 100% |
| 30 min | 88% | 92% |
| 60 min | 79% | 99% |
| 90 min | 84% | 96% |

Par rapport aux microcapsules à membrane simple selon l'art antérieur (résultats dans le tableau précédent), on voit que le procédé selon l'invention permet une amélioration non négligeable même dans le mode de réalisation à membrane simple.

On voit ainsi que le procédé selon l'invention permet d'obtenir une réelle étanchéité, même à des durées où les capsules selon l'art antérieur perdent 55% des composés volatils qu'elles contiennent. Cela représente un avantage très important, par exemple pour améliorer la durée de vie ou de péremption de nombreux produits tels que par exemple des « texticaments » ou des textiles à composante cosmétique, et ce dans des situations environnementales variées.

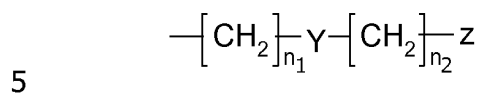
Cette technique a ainsi permis de valider les améliorations d'étanchéité apportées par le procédé d'encapsulation selon l'invention.

Bien sûr, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits et de nombreux aménagements peuvent être apportés à ces exemples sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'encapsulation d'un ou plusieurs produits pouvant présenter des propriétés lipophiles ou hydrophiles dans une membrane polysiloxane, comprenant les étapes suivantes :
- 5 a)- formation de gouttelettes par une émulsion entre une phase huileuse contenant le produit à encapsuler et une phase aqueuse acide chauffée entre 40°C et 70°C, et en présence d'agents tensio-actifs ;
- b)- ajout et hydrolyse d'au moins un silane pour obtenir un silanol ;
- 10 c)- augmentation du pH pour obtenir un début de condensation du silanol pour former une première membrane autour des gouttelettes du produit à encapsuler ;
- d)- baisse du pH ;
- e)- augmentation du pH pour obtenir une nouvelle ou meilleure condensation de silanol autour des gouttelettes du produit à encapsuler.
- 15
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'étape e) comprend en outre un ajout d'au moins un silane.
- 20
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un silane ajouté lors de l'étape e) est un silane différent du ou des silanes ajoutés lors de l'étape b), formant ainsi autour des gouttelettes du produit à encapsuler une deuxième membrane lors de la nouvelle condensation de silanol au cours de l'étape e).
- 25
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un silane ajouté dans l'étape b), ou l'étape e), ou les deux, est un silane du type :
- $$\begin{array}{c} \text{R3} \\ | \\ \text{R1-O-Si-O-R2} \\ | \\ \text{R4} \end{array}$$
- 30 dans lequel les quatre groupements R1, R2, R3 et R4 peuvent être différents les uns des autres ou identiques entre eux, en tout ou partie ;

et dans lequel, lesdits groupements R1, R2, R3 et R4 sont choisis parmi : alkyl, aryl, alkylaryl, alkylamine, hydroxyl, éther, ester, acide, Cl, Br, I, F, ou un groupement ethoxy possiblement hydrolysé pour R4, ou un groupement du type :



avec :

- $n_1 = 0$ à 8 et $n_2 = 0$ à 10 ; et
- Y est choisi parmi : O, NH, S, Si, NR' ; et
- Z est choisi parmi : CH₃, NH₂, SH, Cl, Br, I, Cl, groupement glycosidique, hydroxyl, acide, ether, ester, amide, NH-R', NR'-R''

et dans lesquels :

- R' est choisi parmi alkyl, aryl, alkylaryl, alkylamine, ether, ester, cétone, cycle ramifié, et
- R'' est choisi parmi : alkyl, aryl, alkylaryl, alkylamine).

15

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un ou plusieurs des silanes utilisés dans l'étape b), ou l'étape e), ou les deux, est choisi parmi les corps suivants :

- (3-(Triméthoxysilyl)propyl)diéthylentriamine,
- 20 (3-chloropropyl)triéthoxysilane, 1-[3-(triméthoxysilyl)]-propylurea, 3-[2-(2-Aminoéthylamino)éthylamino]propyl-triméthoxysilane, 3-aminopropyl-diéthoxy-méthylsilane, 3-Aminopropylméthyl-diéthoxysilane, 3-aminopropyltriéthoxysilane, 3-Aminopropyltriméthoxysilane, 3-Glycidyloxypropyltriéthoxysilane, 3-Mercaptopropyltriméthoxysilane,
- 25 3-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane, Aminopropylméthyl-diéthoxysilane, Bis(3-triéthoxysilylpropyl)amine, diéthoxydiméthylsilane, méthyltriéthoxysilane (MTES), Méthyltriméthoxysilane, N-(2-Aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane, Phényltriéthoxysilane, Propyltriméthoxysilane, Tétraiéthoxysilane, tetraéthylorthosilicate (TEOS),
- 30 Tétraméthylorthosilicate, triéthoxy(octyl)silane, Tris[3-(triméthoxysilyl)-propyl]isocyanurate, Vinyltriéthoxysilane, Vinyltriméthoxysilane.

- 14 -

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape b) comprend l'ajout de TEOS et d'au moins un deuxième silane.
- 5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape e) au moins un silane ajouté est un silane fonctionnalisé comprenant une fonction amine ou chlorée.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
10 caractérisé en ce que le silane ajouté à l'étape e) est préhydrolysé.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape a) comprend les sous étapes suivantes :
- 15 a1)- chauffage entre 40°C et 70°C et de préférence à 50°C d'une phase aqueuse acide ;
- a2)- ajout d'agent tensio-actif ;
- a3)- ajout d'une phase huileuse comprenant le produit à encapsuler ;
- a4)- agitation pour former une émulsion huile dans eau.
- 20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape a) la phase aqueuse présente un pH entre 2,5 et 4,5, et notamment de 3 environ.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 caractérisé en ce que dans l'étape c), le pH est augmenté de 2 à 3 jusqu'à une valeur allant de 4,5 à 6 et notamment de 5,5 environ.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape c) est interrompue alors qu'il subsiste encore
30 des groupes silanol.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape d), le pH est descendu jusqu'à une valeur allant de 2,5 à 4,5, et notamment aux alentours de 3,8.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape e), le pH est augmenté jusqu'à une valeur allant de 4,5 à 7, et notamment de 5,5 environ.

5

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape a) ou dans l'étape d) ou les deux l'acidification est obtenue à l'aide d'acide acétique ou d'acide formique ou des deux.

10

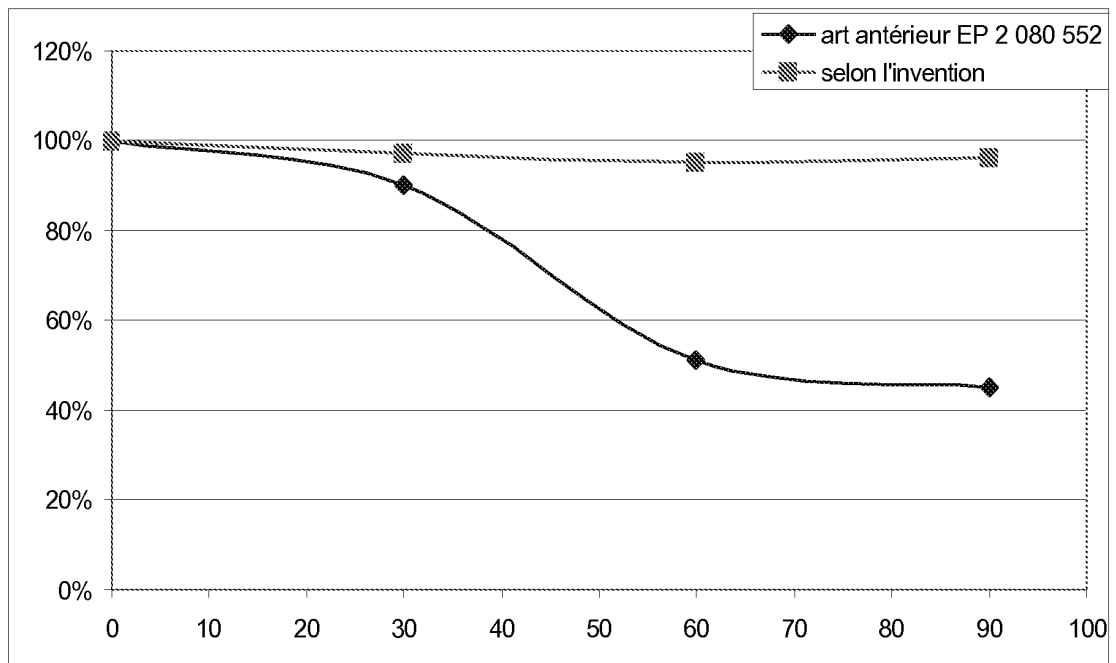
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape c) ou l'étape e) le pH est augmenté par ajout d'au moins une base, par exemple de l'ammoniaque, ou de la soude, ou du di-éthanol-amine, ou de l'éthanolamine.

15

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les tensio-actifs comprennent un dérivé de cellulose.

1 / 1

Fig.1





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 746172
FR 1057708

| 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 | FR 2 937 248 A1 (MICROCAPSULES TECHNOLOGIES [FR]) 23 avril 2010 (2010-04-23) * revendications 1,5,8,12,16 * * page 5, ligne 8 - ligne 14 * * page 7, ligne 8 - ligne 18 * * page 9, ligne 9 - ligne 12 * * page 10, ligne 13 - ligne 15 * * page 11, ligne 4 - ligne 10 * * page 11, ligne 11 - ligne 22 * * page 11, ligne 34 - ligne 35 * * page 12, ligne 25 - ligne 30 * * page 13, ligne 35 - page 14, ligne 3 * ----- | 1-17 | B01J13/16 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C11D |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 19 mai 2011 | | Tarallo, Anthony | |
| 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 1057708 FA 746172**

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 **19-05-2011**

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 |
|---|----|------------------------|----|---|--|------------------------|
| FR 2937248 | A1 | 23-04-2010 | W0 | 2010046583 A1 | | 29-04-2010 |
| ----- | | | | | | |