

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

|  |   |
|--|---|
| (22) Data de pedido: <b>2009.01.16</b>                             | (73) Titular(es):<br><b>ETABLISSEMENTS ROBERT BLONDEL</b><br><b>15 &amp; 42 GRANDE RUE 76160 SAINT LEGER DU</b><br><b>BOURG DENIS</b> <b>FR</b> |
| (30) Prioridade(s): <b>2008.01.21 FR 0850364</b>                   |   |
| (43) Data de publicação do pedido: <b>2009.07.22</b>               | (72) Inventor(es):  |
| (45) Data e BPI da concessão: <b>2010.07.14</b><br><b>204/2010</b> | <b>YANN BALGUERIE</b> <b>FR</b><br><b>STÉPHANE BONE</b> <b>FR</b>   |
|  | (74) Mandatário:<br><b>ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA</b><br><b>RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA</b> <b>PT</b>             |

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE ENCAPSULAÇÃO DE PRODUTO LIPOFÍLICO OU HIDROFÍLICO  
NUMA MEMBRANA DE POLISSILOXANO**

(57) Resumo:

RESUMO

**"Processo de encapsulação de produto lipofílico ou hidrofílico numa membrana de polissiloxano"**

Processo de encapsulação de produto lipofílico ou hidrofílico numa membrana de polissiloxano, que compreende as seguintes etapas:

- a) emulsiona-se o dito produto em presença de um agente tensioactivo catiónico para formar gotículas,
- b) adiciona-se à emulsão uma mistura de ácido acético e de ácido fórmico,
- c) adiciona-se em seguida pelo menos um silano,
- d) hidrolisa-se o silano para obter um silanol,
- e) aumenta-se o pH do meio para permitir a condensação do silanol e a formação da membrana à volta das gotículas que contêm o dito produto.

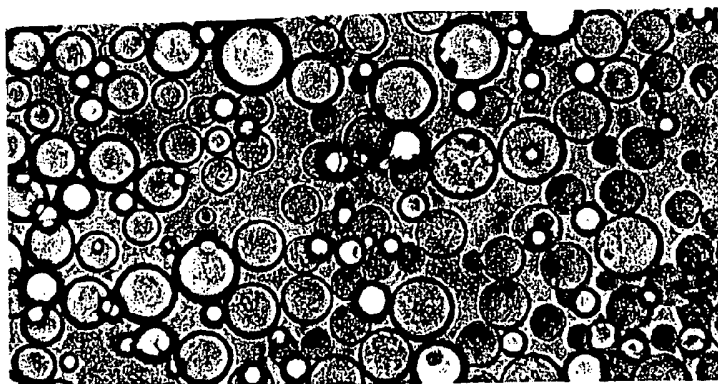


FIG. 3

DESCRIÇÃO

**"Processo de encapsulação de produto lipofílico ou hidrofílico numa membrana de polissiloxano"**

A presente invenção refere um processo de encapsulação de produto lipofílico, tal como um óleo, ou hidrofílico numa membrana de polissiloxano.

Frequentemente, a membrana das microcápsulas é constituída por materiais orgânicos como polímeros ou óleos. Estas microcápsulas são fabricadas graças a técnicas tais como a polimerização interfacial, a coacervação complexa, a separação de fase, ... . No entanto, a maior parte das membranas de polímeros tem más propriedades químicas, uma fraca resistência mecânica e à temperatura. Existem no entanto algumas alternativas interessantes tais como as resinas de melamina formol mas a legislação, cada vez mais drástica no que lhes diz respeito, impedirá a prazo a sua utilização. A utilização de uma membrana à base de polissiloxano permite resolver um determinado número destes inconvenientes.

A encapsulação de uma substância activa lipofílica no interior de uma membrana de silicone é recente.

A primeira abordagem consiste em condensar os silanos na interface óleo/água. É o caso do processo descrito nas patentes JP 4106398 e JP 32293398.

Diversas técnicas consistem em emulsionar substâncias activas lipófilas com TEOS (tetraetoxisilano) em água, como descrito na patente US 6238650. A patente US 6855335 descreve o fabrico de microcápsulas por hidrólise básica de TEOS em presença de APS. Os tempos de processo são da ordem de 15 a 24 horas. Quando este tipo de formulação é utilizado, é preferível verificar que as estruturas obtidas são realmente microcápsulas e não micro-esferas. Uma microcápsula é caracterizada pela presença de um núcleo líquido envolto por uma membrana sólida, enquanto que uma micro-esfera é constituída por uma substância líquida disseminada no interior de uma matriz sólida.

Outras patentes descrevem processos para fabricar microcápsulas. Na patente GB 2416524, as microcápsulas são obtidas por intermédio de um tensioactivo catiónico e a utilização de tetra-alcoxi- e tri-alcoxi-silanos. Neste caso, a presença de tensioactivo catiónico permite localizar os silanos na interface óleo/água. No entanto, o tempo do processo referido é de pelo menos 12 horas.

O objectivo da presente invenção é o de proporcionar um processo que permita obter microcápsulas de polímero de silicone cuja execução é mais rápida que os processos conhecidos sem utilizar produtos tóxicos tais como o formol ou o ácido fluorídrico.

Este objectivo é atingido de acordo com a invenção graças a um processo de encapsulação de produto lipofílico ou hidrofílico numa membrana de polissiloxano, que compreende as etapas seguintes:

- a) emulsiona-se o dito produto em presença de um agente tensioactivo catiónico para formar gotículas,
- b) adiciona-se à emulsão uma mistura de ácido acético e de ácido fórmico,
- c) adiciona-se em seguida pelo menos um silano,
- d) hidrolisa-se o silano para obter um silanol,
- e) aumenta-se o pH do meio para permitir a condensação do silanol e a formação da membrana à volta das gotículas que contêm o dito produto.

No caso de um produto lipofílico a emulsão é efectuada na etapa a) em água. No caso de um produto hidrofílico a emulsão é efectuada em óleo.

Os ensaios mostraram que a execução do processo de acordo com a invenção era muito mais rápida que o descrito por exemplo na patente GB 2416524.

Este resultado deve-se principalmente à utilização do par ácido acético/fórmico que permite uma hidrólise rápida dos silanos na etapa d), mas também à utilização do tensioactivo catiónico que permite uma migração rápida dos

silanóis na interface óleo/água na etapa e). Este agente tensioactivo catiónico pode ser um derivado de celulose.

O silano adicionado à emulsão na etapa c) pode ser uma mistura de organossilanos  $X_nSi(OR)_{4-n}$ , onde OR pode ser um grupo metoxi, etoxi ou acetoxi, e onde X pode ser um grupo alquilo, arilo ou um grupo funcional aminado, sulfurado, vinílico, acrílico, halogenado, etc.. Os organossilanos podem ser:

Bis(3-trietoxisililpropil)amina,  
3-Aminopropilmetildietoxi-silano,  
Tetraetil-ortossilicato,  
Feniltrietoxi-silano,  
3-Aminopropiltrietoxi-silano,  
3-Aminopropiltrimetoxi-silano,  
Tetrametilortossilicato,  
3-Metacriloxipropiltrimetoxi-silano,  
Tetraetoxi-silano,  
Metiltrimetoxi-silano,  
Viniltrietoxi-silano,  
Viniltrimetoxi-silano,  
Metiltrietoxi-silano,  
Propiltrimetoxi-silano,  
Aminopropilmetildietoxi-silano,  
3-Metacriloxipropiltrimetoxi-silano,  
3-Mercaptopropiltrimetoxi-silano,  
N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxi-silano,  
3-Glicidiloxipropiltrietoxisilano.

A mistura acima é constituída por pelo menos dois organossilanos.

Na etapa e), o pH do meio é aumentado de preferência de 2 a 3 até cerca de 5,5, de preferência por adição de amoníaco, soda ou dietanolamina.

Outras particularidades e vantagens da invenção aparecerão ainda na descrição adiante.

Nos desenhos anexos, fornecidos a título de exemplos não limitativos:

- a figura 1 é um esquema que ilustra as gotículas de substância activa lipofílica em suspensão na água,
- a figura 2 é um esquema que ilustra a atracção dos silanóis pelas cargas positivas envolvendo as gotículas de substância activa lipofílica,
- a figura 3 é uma microfotografia mostrando as microcápsulas obtidas de acordo com o processo da invenção.

A invenção baseia-se primeiramente na substituição do ácido fluorídrico, (produto muito tóxico utilizado nos processos de encapsulação por silicone), pelo par ácido fórmico/ácido acético para a fase de hidrólise dos silanos.

Para além do factor segurança evidente na invenção, tal permite reduzir os tempos de hidrólise por 3, induzindo reduções de custo de fabrico.

A invenção baseia-se igualmente sobre a escolha do tensioactivo catiónico que limita a agregação das partículas no estado seco, e permitindo assim a transformação final do produto num pó fluido. Com efeito os processos conhecidos apenas permitem obter um produto sob forma líquida e isso limita a ulterior utilização do produto.

A invenção abre assim novas perspectivas de utilização das microcápsulas de silicões que não eram permitidas até então. As microcápsulas podem, por exemplo, ser incorporadas numa fórmula cosmética em pó, depositadas num suporte flexível (têxtil tecido ou não-tecido), misturadas com produtos gordos que não aceitem água, etc.

O processo de acordo com a invenção permite igualmente encapsular produtos hidrofílicos. Um tal resultado é atingido realizando uma emulsão inversa água em óleo na etapa a) com o auxílio de um tensioactivo sempre catiónico mas com um HLB baixo.

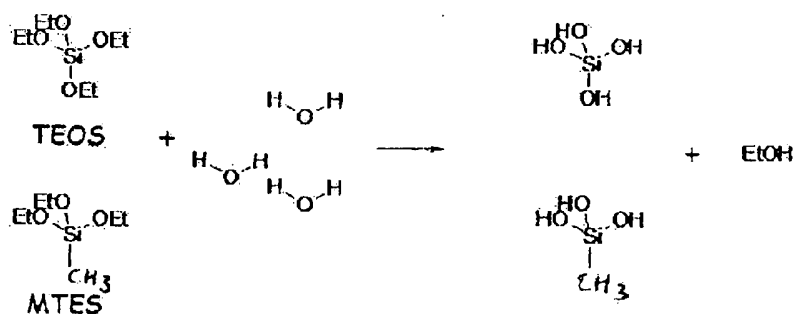
Descrever-se-á agora em detalhe o processo da invenção.

Numa primeira etapa, a substância activa lipofílica é emulsionada em água com o auxílio de tensioactivos dos quais

um pelo menos é catiónico durante 0 a 30 minutos a fim de obter uma emulsão cuja superfície se carrega positivamente, como representado esquematicamente na figura 1. Nesta figura, a referência 1 designa uma gotícula de substância activa lipofílica e a referência 2, a água.

Uma vez a emulsão realizada, o meio é acidificado com o auxílio de ácido e de ácido fórmico a fim de permitir em seguida uma hidrólise rápida dos silanos. O par ácido acético/ácido fórmico cria uma sinergia e permite realizar o fabrico de microcápsulas em 4/5 horas.

Em seguida, são adicionados os silanos. É preferível realizar uma mistura de silanos a partir de TEOS que proporciona rigidez à membrana final das microcápsulas, com pelo menos um outro organossilano  $X_nSi(OR)_{4-n}$  aminado ou, enxofrado, vinílico, acrílico ou ainda halogéneo que proporciona propriedades de superfície específicas às microcápsulas (molhabilidade, reactividade, elasticidade, etc.). Uma quantidade de 50% em peso de TEOS é preferível na mistura. A primeira etapa consiste em hidrolisar os silanos da seguinte forma (exemplo de uma mistura 50/50 TEOS e MTES):



O silício é muito electronegativo. Assim, os silanóis têm tendência a migrar para a superfície das gotículas de activos carregados positivamente, como mostrado na figura 2.

A hidrólise é mantida durante 2 horas. Durante este tempo, os silanóis migram para a superfície das gotículas 1. Convém notar que a hidrólise dos silanos pode fazer-se de forma separada a fim de ganhar tempo, sendo os silanos em seguida introduzidos logo após a emulsificação e mesmo antes da condensação.

Uma vez terminada a hidrólise e os silicatos na superfície das gotículas, o pH da solução é aumentado a fim de permitir a condensação (figura 4) e a formação da membrana das microcápsulas. A subida do pH de 2-3 para 5,5 deve ser feita progressivamente em pelo menos 15 minutos e em média 30 minutos.

É necessário seleccionar correctamente a base a fim de evitar a gelificação do conjunto da solução. O amoníaco, a soda e a dietanolamina (DEA) podem ser utilizados para esta etapa.

É preferível parar a subida de pH a 5,5 para que a hidrólise dos silanos e a condensação dos silanóis seja lenta e tal a fim de evitar a formação de um gel irreversível e de evitar igualmente uma condensação e assim uma aglomeração das partículas entre elas. A reacção de condensação é a seguinte:



Damos em seguida um exemplo de modo operatório do processo de acordo com a invenção:

São introduzidas 0,33 g de tensioactivo não iónico (éter polioxietileno-estearílico), 1 g de tensioactivo cationico (hidroxietilcelulose), 0,5 g de co-tensioactivo (metilcelulose), 3,3 g de ácido acético 80% e 1 g de ácido fórmico 30% em 50 g de água. Esta solução é misturada a 500 rpm durante 30 minutos a fim de dissolver os tensioactivos. São introduzidas 33,3 g de activo e depois emulsionadas a 3000 rpm durante 30 minutos, são adicionadas 8 g de TEOS e 8 g de MTES. A misturada é continuada durante 2 horas. O pH da solução é aumentado com o auxílio de 4 g de amoníaco a 25%, em 30 minutos a 5,5. A condensação é prosseguida durante 2 horas a fim de obter uma solução de microcápsulas.

A figura 3 é uma vista microfotográfica mostrando as microcápsulas obtidas de acordo com o processo da invenção.

As microcápsulas apresentam um diâmetro compreendido entre 1 e algumas dezenas de microns.

Graças a este processo é possível obter extractos secos que vão de 0 a 50%. Por pulverização ou secagem as microcápsulas podem ser individualizadas e transformadas em pó.

Damos a seguir alguns exemplos de utilização das microcápsulas de acordo com a invenção.

Microcápsulas fixas sobre adesivos em poliamida para obter adesivos hidratantes.

Microcápsulas incorporadas em pastas de revestimento para obter papéis perfumados, tintas com efeitos.

Microcápsulas incorporadas numa formulação cosmética para obter uma libertação controlada de substância activa.

Bem entendido, a invenção não está limitada aos exemplos descritos acima e poder-se-ão acrescentar-lhes numerosas modificações sem sair do âmbito da invenção.

Com efeito, os pontos chave da invenção são a utilização do par ácido fórmico/acético que permitem por um lado a redução do tempo de processo e por outro lado evitar a utilização de ácido fluorídrico tóxico. A escolha do par tensioactivo catiónico e co-tensioactivo catiónico permite obter uma apresentação final em pó, o que os processos conhecidos não permitem obter, o que abre assim a novas utilizações do produto cuja execução ulterior é mais fácil.

Além disso, o processo de acordo com a invenção pode igualmente aplicar-se à encapsulação de matérias hidrofílicas.

Lisboa, 2010-10-13

## REIVINDICAÇÕES

**1.** Processo de encapsulação de produto lipofílico ou hidrofílico numa membrana de polissiloxano, que compreende as seguintes etapas:

- a) emulsiona-se o dito produto em presença de um agente tensioactivo catiónico para formar gotículas,
- b) adiciona-se à emulsão uma mistura de ácido acético e de ácido fórmico,
- c) adiciona-se em seguida pelo menos um silano,
- d) hidrolisa-se o silano para obter um silanol,
- e) aumenta-se o pH do meio para permitir a condensação do silanol e a formação da membrana à volta das gotículas que contêm o dito produto.

**2.** Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o silano adicionado na etapa c) ser uma mistura de organossilanos  $X_nSi(OR)_{4-n}$ , onde OR pode ser um grupo metoxi, etoxi ou acetoxi, e onde X pode ser um grupo alquilo, arilo ou um grupo funcional aminado, sulfurado, vinílico, acrílico ou halogenado.

**3.** Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por os organossilanos serem seleccionados de entre os seguintes:

Bis(3-trietoxisililpropil)amina,  
3-Aminopropilmetildietoxi-silano,  
Tetraetil-ortossilicato,  
Feniltrietoxi-silano,  
3-Aminopropiltrietoxi-silano,  
3-Aminopropiltrimetoxi-silano,  
Tetrametilortossilicato,  
3-Metacriloxipropiltrimetoxi-silano,  
Tetraetoxi-silano,  
Metiltrimetoxi-silano,  
Viniltrietoxi-silano,  
Viniltrimetoxi-silano,  
Metiltrietoxi-silano,  
Propiltrimetoxi-silano,  
Aminopropilmetildietoxi-silano,

3-Metacriloxipropiltrimetoxi-silano,  
3-Mercaptopropiltrimetoxi-silano,  
N-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxi-silano,  
3-Glicidiloxipropiltriétoxi-silano.

**4.** Processo de acordo com a reivindicação 1 a 3, caracterizado por na etapa e), o pH do meio ser aumentado de 2 a 3 até cerca de 5,5.

**5.** Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o pH ser aumentado por adição de amoníaco, soda ou dietanolamina.

**6.** Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por as microcápsulas obtidas na etapa e) serem individualizadas por secagem ou pulverização para ser obtido um pó.

**7.** Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por o agente tensioactivo catiónico ser um derivado de celulose.

Lisboa, 2010-10-13

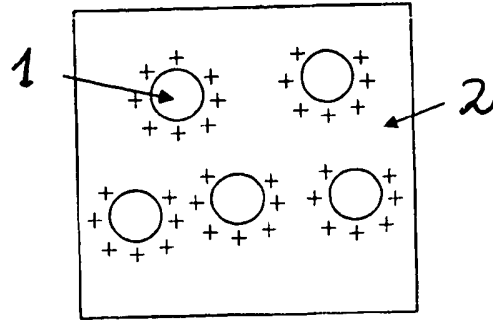


FIG-1

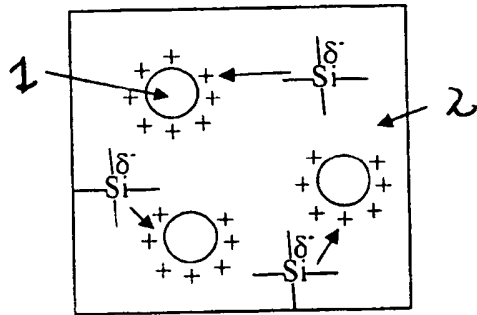


FIG.2

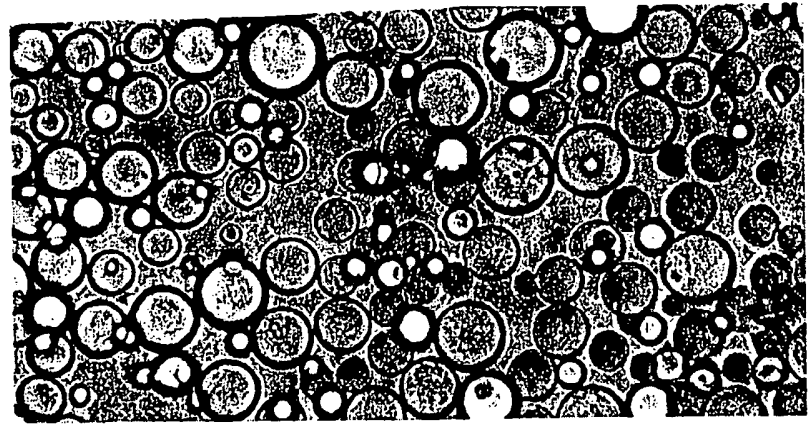


FIG.3