



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09C 3/10, 1/00, C09D 11/00, 7/12, A01C 1/06, A61K 9/48, 35/74, A01N 25/26, A61K 7/50, B01J 2/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/22540 (43) Date de publication internationale: 28 mai 1998 (28.05.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02096 (22) Date de dépôt international: 20 novembre 1997 (20.11.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/14216 21 novembre 1996 (21.11.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): MERCK S.A. [FR/FR]; 5 à 9, rue Anquetil, F-94000 Nogent-sur-Marne (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GRANDMON-TAGNE, Bernard [FR/FR]; Kerazan Vian, Lilia, F-29880 Plouguerneau (FR). BROUSSE, Bernard [FR/FR]; 12, allée Mendixka, Bassussarry, F-64200 Biarritz (FR). (74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, IL, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: MINERAL PIGMENT MICROPARTICLES COVERED WITH A CHITIN LAYER (54) Titre: MICROPARTICULES DE PIGMENTS MINÉRAUX ENROBÉES D'UNE COUCHE DE CHITINE (57) Abstract The invention concerns mineral pigment microparticles, characterised in that they are covered with a chitin or chitin derivative layer optionally containing one or several organic substances. The invention also concerns the compacted forms of these microparticles, with fast splitting, optionally filled with an active, in particular phytosanitary, substance. The invention finally concerns a method for preparing mineral pigment microparticles covered with a chitin or chitin derivative layer characterised in that a) mineral pigment microparticles in suspension are contacted with a solution of salified chitosan or chitosan derivatives so as to cause the coacervation of the chitosan or the chitosan derivatives around the pigment microparticles, b) the covered microparticles are then subjected to an acetylation reaction. (57) Abrégé L'invention concerne des microparticules de pigments minéraux, caractérisées en ce qu'elles sont enrobées d'une couche de chitine ou dérivés de chitine comprenant éventuellement une ou plusieurs substances organiques. L'invention concerne également les formes compactées de ces microparticules, à délitement rapide, éventuellement chargées en substance active, notamment phytosanitaire. L'invention concerne enfin un procédé de préparation de microparticules de pigments minéraux enrobées d'une couche de chitine ou de dérivés de chitine caractérisé en ce que: a) des microparticules de pigments minéraux en suspension sont mises en contact avec une solution de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés de façon à provoquer la coacervation du chitosane ou dérivés de chitosane autour des microparticules de pigments, b) les microparticules enrobées sont ensuite soumises à une réaction d'acétylation.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

MICROPARTICULES DE PIGMENTS MINÉRAUX ENROBÉES D'UNE COUCHE DE CHITINE

La présente invention concerne de nouvelles microparticules de pigments minéraux enrobées d'une couche de chitine ou de dérivés de chitine et un procédé de préparation de microparticules de pigments minéraux enrobées d'une couche de chitine ou de dérivés de chitine.

Elle concerne également les microparticules de pigments minéraux enrobées obtenues notamment par ledit procédé et l'utilisation de ces microparticules de pigments minéraux enrobées comme substance filmogène ou pour la granulation de produits variés.

Elle concerne en particulier de nouvelles formes agrégées ou compactées obtenues à partir de ces microparticules, à délitement rapide et à capacité de charge élevée, notamment utiles pour véhiculer des substances actives, par exemple phytosanitaires.

Les pigments minéraux sont une part importante de l'industrie des colorants. Directement issus de la chimie des oxydes, ils apportent la couleur et sont d'un accès économique aisé. Néanmoins, ils souffrent parfois de difficultés de formulation et sont alors supplantés par des pigments organiques présentant d'autres qualités de mise en oeuvre. Le dépôt d'une pellicule organique de surface pourrait dans certains cas, pallier la difficulté et être économiquement ou techniquement, une solution plus attractive.

L'enrobage des pigments peut être réalisé par diverses techniques. Pour la grande majorité d'entre-elles, il s'agit de déposer à la surface d'une particule pigmentaire, un polymère en cours de séchage, de condensation ou de polycondensation. Ce mode d'action est utilisé en particulier pour enrober les pigments par des polysaccharides.

De nombreux travaux ont d'ores et déjà été réalisés sur l'enrobage par les polysaccharides. Des techniques de condensations ioniques ou de réticulation de chaînes permettent en particulier un dépôt de polymère organique sur une surface minérale.

Néanmoins, si une vision macroscopique permet de parler d'enrobage lorsqu'une condensation se fait en présence de pigments, une étude microscopique laisse souvent entrevoir un amas de particules agrégées par le polymère loin d'être un véritable film recouvrant la surface
5 de particules individualisées.

On a notamment observé que, lorsque de tels procédés sont appliqués à l'enrobage de particules pigmentaires par de la chitine, la réacétylation conduisait à la formation d'un gel dans lequel des particules pigmentaires étaient noyées et non à des particules individualisées
10 enrobées de chitine.

Le document japonais JP-A-63027501 décrit des nanoparticules de poudre superfine d'oxyde de titane noyées dans un gel de chitine ou de chitosane. Il s'agit d'une structure de type gel qui ne conduit pas à la formation de nanoparticules enrobées et individualisées.

15 Le document japonais JP-A-62223108 décrit des pigments cosmétiques enrobés d'une couche de chitosane. Un tel document ne décrit pas un procédé de préparation de pigments enrobés d'une couche de chitine.

La chitine est le polymère de structure des arthropodes, crustacés et
20 insectes et fait partie de la membrane de certains champignons. Elle assure la tenue de l'endosquelette des céphalopodes. Elle est au monde animal le pendant de ce qu'est la cellulose au règne végétal.

Sa particularité réside dans son inertie chimique. Peu réactive, insoluble dans la plupart des solvants organiques connus, elle ne peut, non
25 plus, être thermoformée. Ce n'est qu'en la transformant en chitosane qu'il devient possible de la mettre en oeuvre.

Pour moduler la chitine, il est nécessaire de procéder en deux étapes. La première consiste à transformer la chitine en chitosane puis la seconde à retransformer le chitosane en chitine. Il est ainsi décrit dans la
30 demande de brevet EP-A-0 013 181, page 2, une préparation de chitine par N-acétylation de chitosane avec de l'anhydride acétique dans une solution de pyridine ou une solution d'acide perchlorique.

Des dérivés de chitine ont également été préparés. La demande de brevet EP-A-0 013 181 décrit la préparation de N-acétyl carboxyalkylchitine par acétylation de carboxyalkylchitine déacétylée avec un anhydride d'un acide organique. D'autres dérivés de chitine sont également mentionnés tels que les hydroxyalkylchitines. Le matériau obtenu peut être mis sous la forme de particules sphériques utilisables comme résines échangeuses d'ions.

La demande de brevet EP-A-0 021 750 décrit un procédé de préparation de chitine par acétylation de chitine déacétylée en présence d'un anhydride d'acide organique et d'un agent de suspension tel qu'un monoester de sorbitan.

La demande de brevet EP-A-0 026 618 décrit un matériau comprenant un mélange de deux ou plus dérivés de chitine éthérifiés obtenus par le même procédé d'acétylation indiqué pour les deux documents précités. Les matériaux sphériques obtenus peuvent être notamment utilisés comme résines échangeuses d'ions.

De manière générale, la transformation de chitosane en chitine est une réaction qui nécessite la présence simultanée de deux solvants. L'eau assure la solvatation des sels de chitosane à pH inférieur à 6,5. Les sels de chitosane sont notamment les sels d'acide organique tels que l'acide acétique ou l'acide oxalique, des sels d'acide minéraux tels que l'acide chlorhydrique, en concentration suffisante pour obtenir le chitosane sous forme salifiée. Le second solvant est un dérivé organique hydrosoluble tel que l'alcool, le tétrahydrofurane, le dioxane en quantité suffisante pour permettre la mise en solution d'un anhydride organique de type acétylé et dont le rôle est l'acétylation des groupements amines du chitosane. Utilisée en présence de chitosane, cette réaction aboutit, si l'anhydride est acétique, à la chitine.

Toutes ces techniques sont en général fort connues. On en trouvera notamment des exemples dans les documents mentionnés ci-dessus.

De manière surprenante, les inventeurs ont observé que dans des conditions particulières, il était possible d'obtenir l'enrobage de particules pigmentaires par du chitosane, tout en laissant ces particules sous forme

individualisée puis par réacétylation, d'obtenir des microparticules pigmentaires enrobées de chitine.

Le procédé selon l'invention permet donc l'enrobage de particules et non pas la prise en masse due à la formation de gel.

5 De manière surprenante encore, les inventeurs ont observé que les nouvelles microparticules, qui sont nouvelles en soi, conduisaient à des formes agrégées ou compactées présentant des propriétés remarquables en ce qui concerne leur capacité de délitement en solution, leur capacité de charge élevée et donc leur aptitude à véhiculer des substances notamment
10 toxiques comme les produits phytosanitaires.

D'autres objets et avantages de la présente invention seront décrits au cours de l'exposé qui suit :

En premier lieu, l'invention concerne un procédé de préparation de microparticules de pigments minéraux enrobées d'une couche de chitine ou
15 dérivés de chitine, caractérisé en ce que :

- a) des microparticules de pigments minéraux en suspension sont mises en contact avec une solution de chitosane salifié ou de dérivés de chitosane salifiés de façon à provoquer le dépôt du chitosane salifié ou des dérivés de chitosane salifiés autour des microparticules de pigments,
20 b) les microparticules de pigments enrobées de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés sont ensuite soumises à une réaction d'acétylation au moyen d'anhydride d'acide organique.

Le chitosane est un polymère de D-glucosamine à enchaînement β ,1-4 tel qu'il est représenté à la figure unique annexée à la présente
25 description.

Parmi les dérivés de chitosane convenant, on cite notamment les dérivés O-éthérifié ou O-estérifié du type correspondant à la formule I ci-dessous :



30 dans laquelle :

R représente au moins un groupe choisi parmi le groupe carboxyalkyle de 2 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxyéthyle, un groupe hydroxypropyle,

un groupe dihydroxypropyle ou un groupe alkyle de 1 à 3 atomes de carbone,

$\underline{x}$ étant un nombre compris entre 0,1 et 1,

$\underline{y}$ étant égal à $1,0 - \underline{x}$,

5 $\underline{a}$ est un nombre compris entre 0,1 et 1 et

$\underline{b}$ étant égal à $1,0 - \underline{a}$

où une forme salifiée de ces composés.

La chitine ou poly N-acétyl-D-glucosamine est un polysaccharide dont les unités sont liées entre elles par des ponts β -1,4 glycosidiques.

10 Elle se distingue donc du chitosane qui est une chitine N-désacétylée. Lorsque la désacétylation est totale, on obtient un chitosane singulier, le polyglucosamine.

La chitine est naturellement désacétylée au-dessus de 5% et plus. Le terme de chitosane est réservé aux dérivés qui, ayant subi une désacétylation, deviennent solubles en milieu aqueux acide. Il faut pour ce
15 faire un degré de désacétylation au moins supérieur à 65%. Ce taux influera sur les propriétés physiques du chitosane, solubilité et viscosité, mais également sur son comportement biochimique.

La concentration de chitosane salifié ou de dérivés de chitosane salifiés dans la solution est telle qu'elle est inférieure à la concentration
20 miscellaire critique.

La valeur de cette concentration, nécessairement faible, dépend de l'agitation appliquée des particules utilisées, de leur interaction avec le chitosane ou dérivés de chitosane, et de la concentration des particules
25 elles-mêmes.

En tout état de cause, la concentration de particules dans la suspension ainsi que la concentration de chitosane salifié ou dérivés de chitosane salifiés dans la solution doit être telle qu'il se produit un dépôt de chitosane ou dérivés de chitosane par adsorption à la surface des particules
30 à la différence de la formation d'un gel qui conduit à des particules non individualisées.

La granulométrie des particules de pigments minéraux est micrométrique généralement comprise entre 1 et 200 μm , généralement 1 à

100 μm , de préférence supérieure à 5 μm , avantageusement 5 à 60 μm bien que ces bornes ne limitent pas la portée de la présente invention. La concentration des pigments en suspension est généralement comprise entre 0,4 et 40 g/l.

5 Ces microparticules se distinguent donc fondamentalement des nanoparticules décrites dans le brevet japonais JP-A-63027501.

Parmi les pigments minéraux on citera de préférence, le mica titane ou les oxydes métalliques notamment les pigments nacrés du type Iriodine®, Florapearl® 10 et 12 et les pigments de la gamme Iriodione®.

10 Parmi les formes salifiées de chitosane ou dérivés de chitosane, on cite notamment les sels d'acide organique tels que l'acide acétique ou l'acide oxalique et les sels d'acide minéraux tels que l'acide chlorhydrique. De préférence, on cite l'acétate de chitosane ou les acétates de dérivés de chitosane.

15 L'invention est maintenant décrite selon des variantes préférées qui sont soit prises en combinaison partiellement ou totalement entre elles, soit prises individuellement en liaison avec la définition générale de l'invention indiquée ci-dessus.

- Les microparticules de pigments minéraux sont mises en
20 suspension dans une solution hydroalcoolique. La suspension est maintenue par agitation. Le mélange eau:alcool peut varier dans de larges proportions telles que le rapport eau:alcool soit compris entre 0,25 et 4 ou encore 20/80 et 80/20.

L'alcool peut être un mono ou polyalcool saturé ou insaturé bien qu'il
25 soit souhaitable que l'alcool choisi soit parmi les moins réactifs vis-à-vis de l'anhydride organique afin d'éviter toute réaction parasite.

Il devra également de préférence être volatil pour faciliter son élimination subséquente.

De préférence, on choisit les alcools secondaires du type isopropanol
30 ou isobutanol.

De préférence, on réalise en premier lieu la suspension sous agitation de particules pigmentaires dans la phase hydroalcoolique en laissant la suspension en l'état un temps suffisant pour permettre le

débullage puis on y rajoute la solution de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés.

Le pH de la solution de chitosane salifié ou dérivés de chitosane salifiés est généralement compris entre 2 et 6 selon la forme salifiée choisie. Dans le cas de l'acétate de chitosane ou acétate de dérivés de chitosane, le pH est généralement entre 4 et 4,5.

De préférence, la concentration de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés est comprise entre 0,005 et 0,5 g/l, avantageusement entre 0,01 et 0,1 g/l.

La solution est laissée sous agitation un temps suffisant à l'adsorption ou à l'encrage initial des chaînes de chitosane ou dérivés de chitosane à la surface des pigments et dans le cas de pigments enrobés de mica titane à la fixation de chitosane au titane soit par chélation, soit par complexation.

La réaction d'acétylation est effectuée par ajout d'une solution d'un anhydride d'acide organique dans un alcool.

Comme précédemment, l'alcool sera de préférence un alcool secondaire tel que l'isopropanol ou l'isobutanol.

Parmi les anhydrides d'acide organique on choisit de préférence l'anhydride acétique.

La concentration d'anhydride d'acide organique notamment d'anhydride acétique est comprise entre 0,1 et 10 g/l, de préférence entre 0,5 et 5 g/l.

Selon une variante préférée, on donne ci-après la quantité des différents réactifs mis en jeu, étant entendu que cette variante n'est donnée qu'à titre indicatif et ne saurait en aucune manière limiter le procédé selon l'invention.

	de	à	de préférence
Eau	20	80	50 g
Alcool (isopropanol)	80	20	50 g
Acétate de chitosane	0,005	0,5	0,04 g
Pigments	0,4	40	4 g
Anhydride acétique	0,1	10	1 g

L'invention concerne également un procédé de préparation tel que décrit ci-dessus, caractérisé en ce que l'étape a) est effectuée en présence d'un ou plusieurs composés d'intérêt organiques tels qu'une molécule active, ce qui permettra une libération contrôlée de cette molécule (effet retard) lorsque les microcapsules de pigments minéraux obtenues auront été incluses dans un milieu approprié.

Parmi les molécules actives, on peut citer les molécules pharmaceutiques, les molécules phytosanitaires, divers acides gras saturés ou insaturés ramifiés ou non tels que l'acide octylcarboxylique. De préférence, ces molécules sont incluses dans la paroi de chitine en faible quantité afin de ne pas interférer avec la cohésion du film de chitine.

L'invention concerne également de nouvelles microparticules de pigments minéraux caractérisées en ce qu'elles sont enrobées d'une couche de chitine ou dérivés de chitine, ladite couche comprenant éventuellement une ou plusieurs substances organiques. Lesdites microparticules enrobées sont susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention.

Ces microparticules enrobées présentent une granulométrie qui dépend bien entendu de la granulométrie des microparticules des pigments minéraux mises en suspension.

Les microparticules enrobées selon l'invention présentent des propriétés filmogènes de surface. De ce fait, les particules peuvent former d'une part des films à sec sans apporter de caractère viscosant à la solution de mise en oeuvre. D'autre part, les pigments peuvent servir de squelette de maintien à toute formulation et permettre son moulage dans les formes les plus diverses (granulation).

Les microparticules selon l'invention présentent donc l'intérêt de pouvoir être utilisées d'une façon extrêmement large, notamment en tant que substance filmogène ou pour la granulation de produits tels que les produits toxiques ou les bactéries.

Elles peuvent également être utilisées à titre de vecteur pour effet retard lorsque la couche de chitine comprend des molécules organiques par exemple pharmaceutiques, phytosanitaires, cosmétiques, etc.

Parmi les applications filmogène, on cite :

l'enrobage de semences, l'enrobage de galets ou de comprimés, par exemple des comprimés rendus effervescents, l'utilisation des microparticules dans diverses formulations d'encre d'imprimerie, notamment en procédé OFFSET, en héliographie ou en flexographie.

Comme autre application filmogène, on cite l'utilisation de ces microparticules dans les formulations de peintures, notamment vinyliques, acryliques, mais également glycérophthaliques. L'ajout de telles microparticules conduit à des dépôts de film à effet couvrant accru.

L'une des caractéristiques particulièrement remarquables et inattendues de la présente invention réside donc dans le fait que ces microparticules enrobées permettent l'obtention de nouvelles formes compactées ou agrégées à délitement rapide. Ces formes compactées présentent une densité très inférieure à 1, notamment de l'ordre de 0,2 environ et peuvent se présenter sous forme de galets. Elles peuvent contenir une charge importante en substance active notamment des substances phytosanitaires, comme l'imidachlopride.

Le matériau décrit sous le terme de « compact » est issu de la conpression de pigments enrobés de chitine, uniquement liées entre eux par liaisons hydrogénées. Ces liaisons ou pontages se font entre les films de chitine recouvrant et enrobant les surfaces des pigments lamellaires mica titane.

Cette structure lamellaire confère au matériau un comportement spongieux non élastique, à maille aérées dont les interstices forment des cavités d'un volume total voisin de 90 % du matériau et qui sont aptes à être comblées par toutes autres molécules ou formulation de molécules inclusent lors du processus de formation. Les compacts peuvent être obtenus à partir de pigments enrobés de chitine ou de ces dérivés tels que déjà décrits.

L'enrobage peut être de 0,1 à 10 % de chitine mais préférentiellement de 0,3 à 3 %. Les caractéristiques des compacts obtenus pour ces concentrations sont voisines et décrites dans le tableau suivant.

	pigments mica titane	pigments enrobés	compacts à 100 % pigments enrobés	Compact + Autre molécule (densité 1.0)		
				50 %	70 %	90 %
Densité	2-3	2-3	0,2	0,6	0,8	1,0
volume des cavités			90 %	50 %	10 %	<1 %

Ces microparticules peuvent donc être utilisées dans le compactage. Une technique de compactage consiste à hydrater les microparticules de pigments enrobées par une quantité d'eau inférieure à la quantité
 5 nécessaire à leur remise en suspension liquide. Cette quantité est de l'ordre de deux fois le poids des microparticules de pigments enrobés secs. Ce système lors du séchage s'agrége sans variations importantes de volume. Si l'on apporte d'autres composés dans la phase aqueuse, ceux-ci sont emprisonnés au séchage dans la structure du réseau tridimensionnel des
 10 pigments nacrés.

Les microparticules de pigments minéraux selon l'invention peuvent également être utilisées dans la granulation de différents produits sous forme agrégée ou compactée :

les produits toxiques mélangés avec les microparticules selon
 15 l'invention, après séchage, forment un galet qui limite l'effet toxique du produit de traitement pulvérulent. Ce galet est ensuite utilisable par simple mélange à l'eau ou il se délite sans viscoser le milieu.

La granulation de bactéries dans des microparticules selon l'invention est également une solution aisée aux difficultés qui sont
 20 généralement rencontrées dans l'utilisation de systèmes bactériens dans les applications biotechnologiques. On connaît en effet les difficultés de conservation des souches dans leur transport et dans leur mise en oeuvre.

Les microparticules selon l'invention dont la couche de chitine comprend une ou plusieurs substances actives peuvent être libérées de
 25 façon contrôlée. Les facteurs de libération sont généralement l'humidité du milieu, le pH, la biodégradation du système.

D'autres utilisations peuvent également être envisagées telles que le compactage des colorants, des pigments ou encore des parfums. Notamment le toucher agréable des microparticules selon l'invention permet leur usage dans la formulation à sec des industries cosmétiques (fond de
5 teint).

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention à titre non limitatif.

Exemple 1

Enrobage de pigments nacrés Iriodine® 221

• Préparation initiale

- 10 Dans un réacteur de 30 litres, on verse successivement :
- 1 kg de pigments Iriodine® 221 de granulométrie comprise entre 5 et 25 μm
 - 8 litres d'isopropanol
 - 12 litres d'eau

- 15 Le mélange est agité durant deux heures afin de débuller les solutions.

• Phase de fixation du chitosane

- Sur la solution précédente en agitation, on verse :
- 20 une solution préalablement filtrée de 5 litres d'eau contenant 30 g de chitosane (0,6 %, 0,18 moles) et 15 g d'acide acétique.

Le mélange est agité durant deux heures pour une adsorption maximale du chitosane sur les pigments.

25 • Phase de réacétylation

Sur la solution précédente en agitation, on verse :

500 ml d'une solution fraîchement préparée mais homogène, de propylène glycol (monopropylène glycol) contenant 100 g (une mole) d'anhydride acétique.

- 30 Dans ces conditions, l'acétylation est effectuée pour des températures comprises entre 15 et 25°C, les pigments enrobés déphasent avec perte de flux dans les 5 à 45 min qui suivent le rajout de la solution de réacétylation. L'agitation est maintenue durant 2 heures, puis, après

décantation et égouttage par toute méthode appropriée, les pigments sont séchés et conditionnés.

Exemple 2

5 Enrobage de pigments nacrés Iriodine® 111 (granulométrie 1 à 15 µm)

Les conditions opératoires de l'exemple 1 sont reproduites et conduisent aux pigments correspondants.

Exemple d'application

A - Applications filmogènes

10 • Enrobage de semences

Une solution de pelliculage de maïs est réalisée par mélange de 30 parties en poids de pigments de l'exemple 1 préalablement enrobés par 1 % de chitine, 60 parties de produits phytosanitaires classiques et 90 parties d'eau afin d'assurer le mouillage. Cette solution communément appelée
15 bouillie est agitée en présence de maïs ou pulvérisée sur celui-ci à raison de 2 kg par 100 kg de maïs. L'absorption de l'eau par les graines de maïs provoque le dépôt de la bouillie qui se dépose à la surface de la graine. Le maintien filmogène de la formule est assurée par les pigments enrobés.

20 • Galets de bains

Une part de pigments enrobés, préalablement hydratés, à 20 % est saupoudrée sur 100 parties d'une composition ayant la forme de galets ou de comprimés rendus effervescents dans l'eau par leur émission de CO₂. Les pigments enrobés se déposent pour former à la surface des comprimés
25 un film protecteur.

• Encre d'imprimerie

Une composition de 10 à 60 parties pour 100 g de pigments enrobés, de préférence 30 parties, est ajoutée dans diverses formulations d'encre
30 d'imprimerie. Ces formules sont utilisables en procédés OFFSET, en héliographie et en flexographie.

- Peinture

Une préparation à 30 parties de pigments dans une formulation de peinture conduit en solvant vinylique, acrylique mais également en milieu glycérophaté à des dépôts de film à effet couvrant accru.

5

- Compactage

La technique de compactage consiste à hydrater les pigments enrobés par une quantité d'eau inférieure à la quantité nécessaire à leur remise en suspension liquide. Cette quantité est de l'ordre de deux fois le poids des microparticules de pigments enrobés secs. Ce système lors du séchage s'agrège sans variations importantes de volume. Si l'on apporte d'autres composés dans la phase aqueuse, ceux-ci sont emprisonnés au séchage dans la structure du réseau tridimensionnel des pigments nacrés.

15 B - GranulationProduits toxiques

50 g de florapearl 12® enrobés sont mélangés à 50 de produit phytosanitaire. Le tout séché forme un galet qui limite l'effet toxique pulvérulent du produit de traitement. Ce galet est ensuite utilisable par simple mélange à l'eau où il se délite sans viscoser le milieu.

20

Le Florapearl 12® est l'Iriodine®, micatitane référence Iriodine® 120, baptisé Florapearl® pour son application dans les semences.

Bactéries

25 Une culture de Rhizobium est préalablement réalisée. Elle est directement mélangée en égale proportion à des pigments enrobés préalablement stérilisés par irradiation. Après séchage par méthode appropriée, dans des moules, les galets obtenus sont conservés en environnement stérile puis testés pour leur aptitude à provoquer des nodulations au bout de 1, 2, 6, 9, 12 mois et comparés avec succès à des témoins fixés sur divers autres supports.

30

Une culture d'*Azospirillum* et une culture de *Speudomonas* ont pu être conservées par les mêmes méthodes pour favoriser la lutte biologique. Leur application est faite en granulés au pourtour direct des plants traités.

5 Vecteur pour effet retard et fixation

Les microparticules de pigments peuvent être enrobées par une teneur plus ou moins élevée en chitine. De cette quantité va dépendre un certain nombre de paramètres. En particulier, si lors de l'enrobage ou lors du compactage on emprisonne dans la chitine naissante ou dans les
10 granulés en formation, une molécule active comportant des sites de fixation sensibles aux liaisons hydrogène tels que la plupart des molécules organiques classiques, leur libération dans le temps peut être maîtrisée. Les facteurs de libération seront alors l'humidité du milieu, le pH, la biodégradation du système.

15 Cette technique a été utilisée sur divers acides gras saturés ou insaturés ramifiés ou non. Entre autres exemples, l'acide octylcarboxylique piégé à 1 % dans un galet de 5 cm de diamètre sur 1 cm d'épaisseur et maintenu sous eau courante, relargue totalement (perte de signal spectrographique) en trois semaines.

20 D'autres exemples peuvent être apportés. Le compactage peut servir à maintenir des colorants, des pigments ou encore des parfums. Son toucher agréable permet son usage dans la formulation à sec des industries cosmétiques (fond de teint, etc.).

25 La figure unique annexée est une photographie de microscopie optique d'un pigment mica oxyde de titane enrobé de chitine (longueur du pigment environ 50 μm).

REVENDECATIONS

1. Microparticules de pigments minéraux, caractérisées en ce qu'elles sont enrobées d'une couche de chitine ou dérivés de chitine comprenant éventuellement une ou plusieurs substances organiques.
- 5 2. Microparticules de pigments minéraux selon la revendication 1, caractérisées en ce que lesdites microparticules de pigments minéraux non enrobées présentent une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 200 μm , de préférence supérieure à 5 μm
- 10 3. Microparticules de pigments minéraux selon la revendication 1, caractérisées en ce que lesdites microparticules de pigments minéraux non enrobées sont choisies dans le groupe constitué par les oxydes métalliques et le mica-titane
- 15 4. Forme agrégée ou compactée de microparticules selon l'une des revendications 1 à 3, à délitement rapide, éventuellement chargée en substance active.
- 20 5. Forme agrégée ou compactée de microparticules selon la revendication 4, chargée en substance active phytosanitaire.
- 25 6. Procédé de préparation de microparticules de pigments minéraux enrobées d'une couche de chitine ou de dérivés de chitine selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que:
 - a) des microparticules de pigments minéraux en suspension sont mises en contact avec une solution de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés de façon à provoquer la coacervation du chitosane ou dérivés de chitosane autour des microparticules de pigments,
 - b) les microparticules enrobées sont ensuite soumises à une réaction d'acétylation au moyen d'anhydride d'acide organique.
- 30 7. Microparticules de pigments minéraux, caractérisées en ce qu'elles sont enrobées d'une couche de chitine ou dérivés de chitine comprenant éventuellement une ou plusieurs substances organiques et en ce qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par le procédé selon la revendication 6.
- 35 8. Utilisation des microparticules selon l'une des revendications 1 à 3 ou la revendication 7 comme substance filmogène.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que les microparticules sont utilisées pour l'enrobage des semences, des galets de bains, dans les encres d'imprimerie, les peintures, le compactage.

10. Utilisation des microparticules selon l'une des revendications 1
5 à 3 ou la revendication 7, pour la granulation de produits toxiques, des bactéries.

1/1

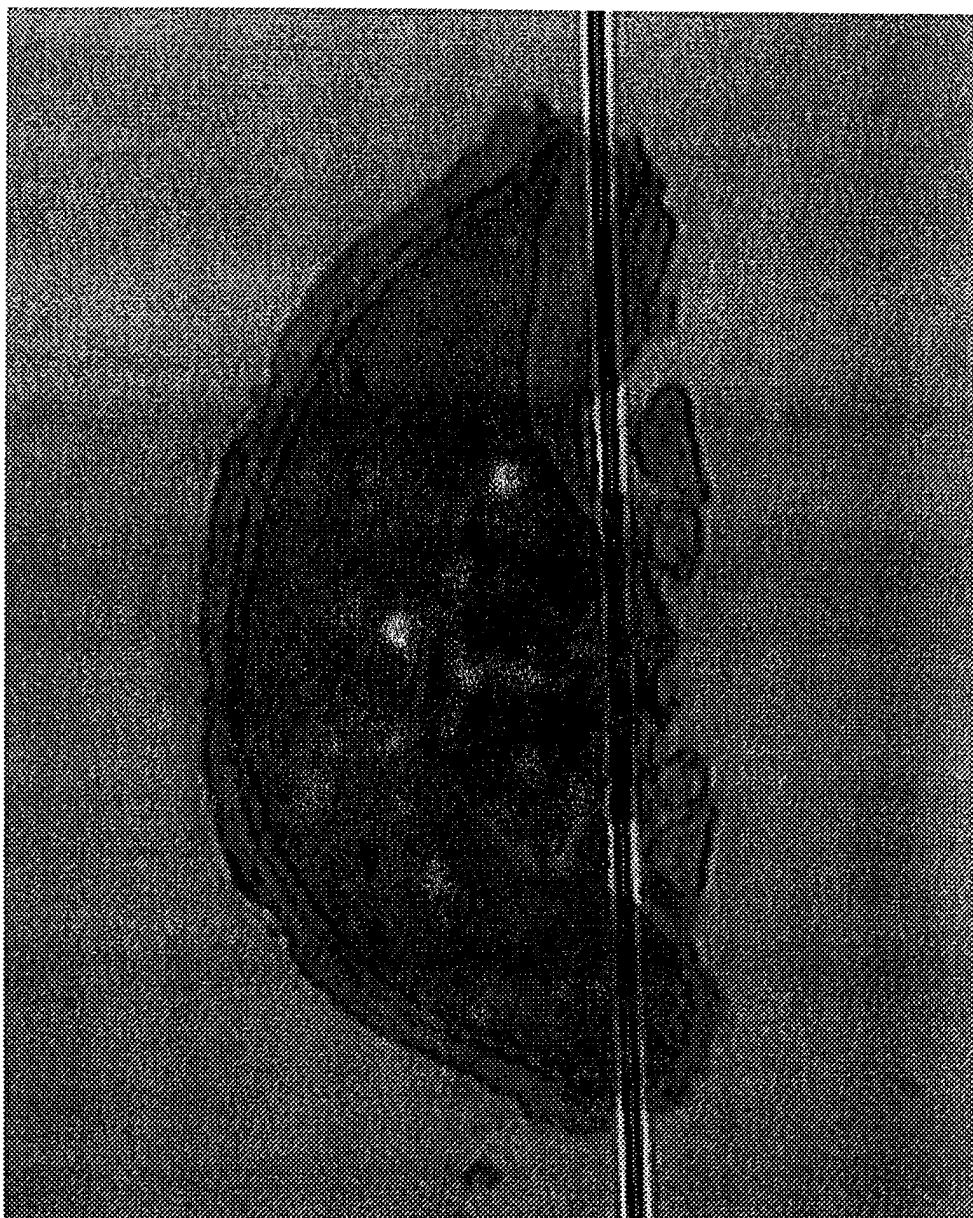


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/02096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09C3/10 C09C1/00 C09D11/00 C09D7/12 A01C1/06
A61K9/48 A61K35/74 A01N25/26 A61K7/50 B01J2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 8811 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-073898 XP002035586 & JP 63 027 501 A (FUJI SPINNING CO.) , 5 February 1988 see abstract	1, 3
A	& JP 63 027 501 A (...) cited in the application --- -/--	6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 1998

Date of mailing of the international search report

25/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/FR 97/02096

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 84 (C-482), 17 March 1988 & JP 62 223108 A (DAITO KASEI KOGYO K.K.), 1 October 1987, see abstract & JP 62 223 108 A (...) cited in the application ----	1
A	DATABASE WPI Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-094829 XP002035587 & JP 06 038 755 A (FUJI SPINNING CO.) , 15 February 1994 see abstract -----	6,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Le Internationale No

PCT/FR 97/02096

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6	C09C3/10	C09C1/00	C09D11/00	C09D7/12	A01C1/06
	A61K9/48	A61K35/74	A01N25/26	A61K7/50	B01J2/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C09C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 8811 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-073898 XP002035586 & JP 63 027 501 A (FUJI SPINNING CO.) , 5 février 1988 voir abrégé	1,3
A	& JP 63 027 501 A (...) cité dans la demande --- -/--	6

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/02/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bellingen, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Office International No

PCT/FR 97/02096

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 84 (C-482), 17 mars 1988 & JP 62 223108 A (DAITO KASEI KOGYO K.K.), 1 octobre 1987, voir abrégé & JP 62 223 108 A (...) cité dans la demande ---	1
A	DATABASE WPI Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-094829 XP002035587 & JP 06 038 755 A (FUJI SPINNING CO.) , 15 février 1994 voir abrégé -----	6,10