

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.05.02.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.12.03 Bulletin 03/49.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *PROTEX Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : DURAND FREDERIC PIERRE MARIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET JP COLAS.

⑤④ **NOUVEAU PROCÉDE D'APPLICATION DE MICROCAPSULES PAR ÉPUISEMENT SUR DES SUPPORTS
TEXTILES ET FIXATION DE CES MICROCAPSULES ET ARTICLES TEXTILES OBTENUS.**

⑤⑦ L'invention concerne l'application de microcapsules
par épuisement sur des supports textiles et fixation de ces
microcapsules sur lesdits supports.

Le procédé consiste à traiter le support textile par un ad-
ditif formé par un copolymère comprenant des motifs déri-
vant d'au moins un monomère cationique, d'au moins un
monomère acrylique ou (méth) acrylique et, éventuellement
au moins un monomère oléfiniquement monoinsaturé ou
polyinsaturé, puis à introduire le support ainsi traité dans un
bain contenant des microcapsules, puis à sécher.

On obtient des articles textiles sur lesquels sont fixées
des microcapsules d'une manière durable.

FR 2 840 329 - A1



L'utilisation de microcapsules est maintenant courante dans des domaines aussi variés que le textile, le papier, la cosmétique, la pharmacie et l'industrie alimentaire.

5 Dans le domaine textile en particulier, les applications les plus courantes sont l'encapsulation des parfums, mais on trouve également des matériaux à changements de phase et des agents ignifuges microencapsulés.

10 La fabrication de microcapsules incorporant des actifs hydrophobes consiste à disperser le principe actif sous forme de fines gouttelettes dans l'eau, puis à envelopper ces gouttelettes par une paroi de polymère. Cette dernière opération fait appel à des techniques diverses ayant donné lieu au dépôt de nombreux brevets.

La polymérisation interfaciale conduit à des microcapsules constituées de polyamide, décrites dans le brevet d'ARO Corp US 3 270 100 en 1966, de polyuréthane-polyurée décrites initialement dans le brevet NCR GB 1 142 556 en 1969 ou de polyester décrites initialement dans le brevet IBM GB 950 443 en 1964.

15 La polymérisation in situ, ou polycondensation, conduit à des microcapsules comportant des parois principalement constituées de résine aminée type urée ou mélamine issues de précondensats solubles dans l'eau, déjà décrites dans le brevet de 3M GB 989 264 en 1965.

20 La coacervation complexe, qui conduit à des parois constituées d'un complexe de gélatine, a été décrite pour la première fois dans le brevet NCR US 2 800 457 en 1957.

Depuis ces premiers brevets, les techniques ont évolué et ces différents procédés ont été au fil du temps améliorés, donnant lieu à des multiples brevets.

25 Dans toutes ces technologies classiques bien éprouvées, qui, avec un peu d'expérience, permettent l'obtention de microcapsules de qualité, les microcapsules possèdent des charges anioniques prépondérantes et peuvent être classifiées comme des microcapsules anioniques voire amphotères. Ces microcapsules n'ont ainsi aucune affinité pour des supports textiles qui sont anioniques.

30 Il existe de rares technologies permettant de préparer des microcapsules cationiques susceptibles d'avoir une affinité pour des fibres anioniques. Ces technologies sont souvent d'utilisation difficile ou peu efficace pour des applications sur des textiles.

Les méthodes décrites dans le brevet US 5 753 264 sont d'utilisation difficile et font appel à des technologies moins éprouvées.

La cationisation des microcapsules décrites dans le brevet FR 2 801 811 ne permet pas un épuisement complet sur des supports textiles et les solidités du traitement restent faibles. Le procédé décrit dans le brevet FR 2 801 811 permet d'envisager, par exemple, une fixation partielle dans la masse d'une pâte à papier.

5 Il existe donc un besoin pour appliquer des microcapsules (anioniques ou amphotères) par épuisement sur des supports textiles.

Le but de la présente invention est de satisfaire ce besoin, en fournissant un procédé d'application des microcapsules sur des supports textiles et en assurant un épuisement complet et un taux de fixation élevé sur les supports traités.

10 Ce procédé présente également d'autres avantages. En effet, la méthode de synthèse des microcapsules n'influe pas sur les conditions de traitement. D'autres part, ce procédé permet d'utiliser des microcapsules dont la taille peut varier de 0,5 à 200 microns. De plus, ce procédé est totalement exempt de formaldéhyde, ce qui est particulièrement intéressant compte tenu des normes et des réglementations textiles
15 sévères à ce sujet.

Le procédé selon l'invention consiste (1) à traiter avec un additif A le support textile sur lequel on veut appliquer les microcapsules, (2) à introduire le support traité dans un bain chauffé contenant les microcapsules et (3) à sécher le support textile sur lequel se sont fixées les microcapsules.

20 L'additif (A) utilisé dans l'invention, qui permet d'épuiser et de fixer correctement les microcapsules sur des supports textiles, est un copolymère comprenant des motifs dérivant d'au moins un monomère cationique, d'au moins un monomère acrylique ou méthacrylique et, éventuellement, d'au moins un monomère oléfiniquement monoinsaturé ou polyinsaturé copolymérisable avec les autres
25 monomères.

Plus particulièrement, il peut être constitué par le composé qui comprend, pour 100 grammes d'extrait secs :

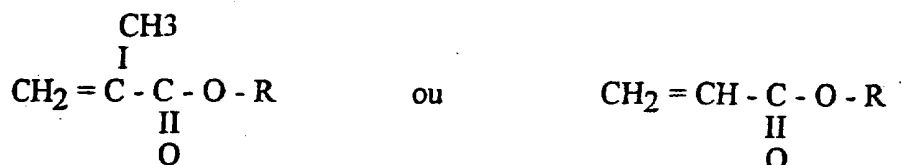
a) de 0,5 à 20 g d'au moins un monomère cationique choisi dans un groupe formé par :

- 30 - le méthacrylate de diméthyl-amino éthyle quaternisé au chlorure de méthyle ou à l'épichlorhydrine ou au sulfate de diméthyle,
- l'acrylate de diméthyl-amino-éthyle quaternisé au chlorure de méthyle ou à l'épichlorhydrine ou au sulfate de diméthyle,
- le méthacrylate de diéthyl-amino-éthyle quaternisé au chlorure de méthyle
35 ou à l'épichlorhydrine ou au sulfate de diméthyle,

- l'acrylate de diéthyl-amino-éthyle quaternisé au chlorure de méthyle ou à l'épichlorhydrine ou au sulfate de diméthyle,

- le chlorure de diallyl-diméthyl-ammonium,

b) de 80 à 99,5 g d'au moins un monomère acrylique ou méthacrylique
5 répondant aux formules :



10

dans lesquelles R est choisi parmi les radicaux alkyles en C1-C8, linéaires ou ramifiés, primaires, secondaires ou tertiaires,

c) de 0 à 10 g d'au moins un monomère oléfiniquement monoinsaturé ou polyinsaturé, copolymérisable avec les autres monomères, ledit monomère
15 cationique, ledit monomère acrylique ou méthacrylique et ledit monomère oléfiniquement monoinsaturé ou polyinsaturé étant, au moins en partie, polymérisés ou copolymérisés radicalairement.

De préférence, ledit monomère oléfiniquement monoinsaturé ou polyinsaturé est choisi dans le groupe formé par l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide
20 itaconique, l'acrylonitrile et le méthacrylate d'allyle.

De préférence, l'additif (A) comprend, pour 100 g d'extraits secs, de 0,5 à 10 g dudit monomère cationique, de 85 à 99,5 g dudit monomère acrylique ou méthacrylique et de 0 à 5 g dudit monomère oléfiniquement monoinsaturé ou polyinsaturé copolymérisable avec les autres monomères.

25 De préférence encore, ledit additif se présente sous forme d'une émulsion, comportant, en poids, entre 25 et 60%, avantageusement entre 35 et 50%, d'extraits secs, c'est-à-dire de matière sèche.

La fabrication de l'additif (A) est connue de l'homme de l'art. Par exemple, un additif en émulsion selon l'invention à base de méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle
30 et d'acrylate d'éthyle peut être obtenu par un procédé comportant les étapes suivantes :

a) un réacteur, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule d'addition et d'un système de mise sous vide, est chargé de 213 g d'eau désionisée et de 114 g d'acide chlorhydrique à 32%. On ajoute ensuite lentement 168,8 g de
35 méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle dans le réacteur en maintenant la

température à moins de 35°C. Puis 102 g d'épichlorhydrine sont additionnés en 2 à 3 heures tout en maintenant la température à moins de 35°C. Puis le pH est ajusté à 5+/-0,5 avec 10 g environ d'HCl 32%. On laisse ensuite le produit ainsi obtenu réagir pendant 1 heure encore à 35°C, puis on le met sous vide pour éliminer
5 l'épichlorhydrine n'ayant pas réagi. On obtient ainsi une solution à 50% d'un monomère cationique.

b) on charge ensuite un réacteur de 1042,4 g d'eau désionisée, 51,4 g d'une solution d'un tensio actif de t-octylphénoxy polyéthoxyéthanol à 70%, 72 g d'une solution de FeSO₄, 7 H₂O à 0,1%, 19,8 g d'un agent chélatant "Versène" de la
10 Société DOW CHEMICALS à 1%, 360 g d'acrylate d'éthyle et de 2,6 g d'une solution à 55% d'hydroperoxyde de benzène diisopropyl. Après arrosage à l'azote, 0,72 g de formaldéhyde sulfoxydate de sodium, et 5,4 g d'une solution à 70% du même tensio actif sont ajoutés.

Une émulsion de 1386 g d'acrylate d'éthyle, 181,2 g de la solution à 50% de
15 monomère cationique obtenue lors de l'étape a), 10,5 g d'une solution à 50% d'hydroperoxyde de benzène diisopropyl, 51,4 g d'une solution de 2,88 g de formaldéhyde sulfoxydate de sodium dans 219,4 g d'eau désionisée est ajoutée en maintenant la température à 60°C.

On obtient alors un additif en émulsion à base de méthacrylate de diméthyl-
20 amino-éthyle et d'acrylate d'éthyle selon l'invention.

Selon l'invention, le support textile à traiter est, dans un premier temps, introduit dans un bain contenant l'additif (A). La quantité de l'additif appliquée sur le support textile peut être comprise entre 0,2 et 20% en poids, de préférence entre 0,5 et 10% par rapport au poids de la fibre ou du tissu.

25 Le traitement se fait à un pH acide, de préférence à un pH ajusté entre 3,5 et 6,5 avec un acide (par exemple avec l'acide acétique).

Le traitement des supports textiles se fait dans des bains à une température comprise entre 20 et 90°, de préférence entre 35 et 55°C.

30 La durée du traitement est comprise entre 15 minutes et 1 heure, de préférence entre 20 et 30 minutes.

Les rapports de bain, c'est-à-dire les rapports en poids des textiles à traiter/bain sont compris entre 1/3 et 1/20, de préférence 1/4 à 1/12.

Par "bain contenant l'additif", on entend le bain contenant l'émulsion acrylique cationique décrite précédemment.

Le support ainsi obtenu qui est non séché est ensuite introduit dans un bain contenant les microcapsules que l'on souhaite fixer sur le support textile. Par "bain contenant des microcapsules", on entend le bain contenant les dispersions de microcapsules anioniques ou amphotères à appliquer sur le support textile.

5 La dose de microcapsules par rapport au support textile dépend de l'utilisateur en fonction des effets qu'il désire obtenir.

Le bain contenant les microcapsules est généralement chauffé à une température comprise entre 30 et 90°C, de préférence entre 50 et 75°C. La durée du traitement dans le bain contenant les microcapsules est comprise entre 10 minutes et 10 1 heure pour permettre un épuisement complet des microcapsules.

Les rapports de bain, c'est-à-dire les rapports en poids des textiles à traiter/bain sont compris entre 1/3 et 1/20, de préférence entre 1/4 et 1/12.

L'article textile ainsi traité est ensuite séché dans des conditions normales de séchage que l'on rencontre dans l'industrie textile, notamment entre 80 et 200°C et, 15 de préférence entre 120 et 160°C.

Par le procédé selon l'invention, on peut traiter des articles tels que du tissu, du tricot, du non tissé ou éventuellement des fils en coton, laine, polyester, polyamide, acrylique, viscosse ou un mélange de ces différentes matières fibreuses.

Les exemples suivants, non limitatifs, sont donnés afin d'illustrer la présente 20 invention et mettre en évidence son efficacité sur l'épuisement des microcapsules.

Les différents produits utilisés dans les exemples suivants sont :

A1 :

additif présenté sous forme d'émulsion avec un extrait sec de 45%

polymère dont la composition en poids en monomères est la suivante :

25 12% monomère cationique (méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle quaternisé)
88% acrylate d'éthyle

A2 :

additif présenté sous forme d'émulsion avec un extrait sec de 45%

polymère dont la composition en poids en monomères est la suivante :

30 10% monomère cationique (méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle quaternisé)
44% méthacrylate de méthyle
45,8% acrylate d'éthyle
0,2% méthacrylate d'allyle

Le contrôle de l'épuisement se fait par mesure de la turbidité des bains de 35 traitement contenant les microcapsules.

L'appareil utilisé est un turbidimètre HACH 2100 AN.

L'unité de mesure de la turbidité est le NTU. Une valeur de turbidité faible indique que les microcapsules ne sont plus dans le bain, mais fixées sur le support textile.

5 **EXEMPLES**

Exemples 1-4

On traite un article maille 100% coton.

Dans un premier temps, l'article de coton est introduit dans un bain de traitement contenant l'additif (A) dans les conditions suivantes :

- 10 pH : 5 ajusté avec acide acétique,
 température : 50°C,
 temps : 15 minutes,
 rapport de bain : 1/10,
 x% de A1 (pourcentage massique par rapport au support textile).

- 15 L'échantillon est ensuite traité avec des microcapsules.

Les microcapsules utilisées dans cette série d'essais sont des microcapsules obtenues par coacervation à base de gélatine. Le principe actif encapsulé est un parfum commercialisé par la Société SOZIO sous le nom de "Florial". Les microcapsules sont présentées à un extrait sec de 45% et un pH de 5.

- 20 L'article de coton issu du premier bain est introduit ensuite dans un bain contenant les microcapsules dans les conditions suivantes :

 température : 65°C,
 temps : 30 minutes,
 rapport de bain : 1/10,

- 25 4% de microcapsules décrites ci-dessus (pourcentage massique par rapport au support textile).

Les articles textiles ainsi traités sont séchés à 120°C pendant 2 minutes.

On évalue l'épuisement du bain contenant les microcapsules par la mesure de la turbidité des bains.

- 30 Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

EXEMPLES	1	2	3	4
X en %	0	1	2	4
turbidité initiale du bain contenant les microcapsules (turbidité en NTU)	200	200	200	200
turbidité finale (turbidité en NTU)	180	100	35	<20

A titre d'information, la mesure de la turbidité d'une eau limpide est inférieure ou égale à 20 NTU.

5 Une solution dont la turbidité est de 200 NTU est considérée comme fortement opalescente.

Les exemples 3 et 4 permettent de mettre en évidence l'épuisement complet des microcapsules sur le support textile, ayant subi le nouveau traitement selon l'invention.

Exemples 5 à 6 :

10 On traite un article maille 100% coton.

Dans un premier temps, l'article de coton est introduit dans un bain de traitement contenant l'additif (A) dans les conditions suivantes :

pH : 5 ajusté avec acide acétique

température : 50°C,

15 temps : 15 minutes,

rapport de bain : 1/10,

3% de A1 (pourcentage massique par rapport au support textile) pour l'exemple n° 5 et 3% de A2 (pourcentage massique par rapport au support textile) pour l'exemple n° 6.

20 L'échantillon est ensuite traité avec des microcapsules.

Les microcapsules utilisées dans cette série d'essais sont des microcapsules obtenues par coacervation à base de gélatine. Le principe actif encapsulé est un parfum commercialisé par la Société SOZIO sous le nom de "Florial". Les microcapsules sont présentée à un extrait sec de 35% et un pH de 5.

25 L'article de coton issu du premier bain est introduit ensuite dans un bain contenant les microcapsules dans les conditions suivantes :

température : 60°C,

temps : 30 minutes,
 rapport de bain : 1/10,
 5% de microcapsules décrites ci-dessus (pourcentage massique par rapport au support textile).

- 5 Les articles textiles ainsi traités sont séchés à 120°C pendant 2 minutes.
 On évalue l'épuisement des bains contenant les microcapsules par la mesure de la turbidité de ces bains.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

EXEMPLES	5	6
Dans 1er bain	3% de A1	3% de A2
Turbidité initiale du bain contenant les microcapsules (turbidité en NTU)	250	250
Turbidité finale (Turbidité en NTU)	<20	25-30

10

A titre d'information, la mesure de la turbidité d'une eau limpide est inférieure ou égale à 20 NTU.

Une solution dont la turbidité est de 200 NTU est considérée comme fortement opalescente.

- 15 Les exemples 5 et 6 permettent de mettre en évidence l'excellent épuisement des microcapsules sur le support textile.

Exemples 7 à 8

On traite un article maille 100% coton.

- 20 Dans un premier temps, l'article de coton est introduit dans un bain de traitement contenant l'additif (A) dans les conditions suivantes :

pH : 5 ajusté avec acide acétique,

température : 50°C,

temps : 15 minutes,

rapport de bain : 1/10,

- 25 4% de A1 (pourcentage massique par rapport au support textile).

L'échantillon est ensuite traité avec des microcapsules.

- 30 Les microcapsules utilisées pour l'exemple 7 sont des microcapsules obtenues par polymérisation in situ (microcapsules de type mélamine) fabriquées selon le procédé décrit dans le brevet FR 90 08092. Les microcapsules sont présentées à un extrait sec de 20%.

Les microcapsules utilisées pour l'exemple 8 sont des microcapsules obtenues par polymérisation interfaciale (microcapsules de type polyurée) fabriquées selon le procédé décrit dans le brevet US 5 635 211. Les microcapsules sont présentées à un extrait sec de 20%.

5 L'article de coton issu du premier bain est introduit ensuite dans un bain contenant les microcapsules dans les conditions suivantes :

température : 60°C,
 temps : 30 minutes,
 rapport de bain : 1/10,

10 4% de microcapsules décrites ci-dessus (pourcentage massique par rapport au support textile).

Les articles textiles ainsi traités sont séchés à 120°C pendant 2 minutes.

On évalue l'épuisement des bains contenant les microcapsules par la mesure de la turbidité de ces bains.

15 Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

EXEMPLES	7	8
Turbidité initiale du bain contenant les microcapsules (turbidité en NTU)	250	260
Turbidité finale (Turbidité en NTU)	20-25	<20

A titre d'information, la mesure de la turbidité d'une eau limpide est inférieure ou égale à 20 NTU.

20 Une solution dont la turbidité est de 200 NTU est considérée comme fortement opalescente.

Les exemples 7 et 8 permettent de mettre en évidence que le procédé permet de fixer différents types de microcapsules qui ne sont pas nécessairement réalisées par le procédé de coacervation à base de gélatine.

25 Exemples 9 à 10

L'échantillon issu de l'exemple 4 dégage une odeur parfumée lorsqu'il est manipulé (dégagement du parfum contenu dans les microcapsules par pression sur les microcapsules).

30 L'échantillon issu de l'exemple 4 est trempé dans un bain d'eau à 20°C pendant 2 minutes, puis séché. On obtient ainsi l'échantillon n° 9.

L'échantillon n° 9 dégage également une odeur parfumée lorsqu'il est manipulé.

L'échantillon issu de l'exemple 4 est lavé à 40°C pendant 20 minutes rincé, puis séché ; on obtient ainsi l'échantillon n° 10.

5 L'échantillon n° 10 dégage également une odeur parfumée lorsqu'il est manipulé.

Les exemples 9 et 10 mettent en évidence que le traitement permet de fixer de manière correcte les microcapsules sur les supports textiles.

10 En effet, lors d'un trempage ou d'un lavage, les microcapsules ne sont pas extraites du support traité. (Des microcapsules non fixées sur le support ne tiennent pas à un simple trempage et cela se traduit par une absence d'odeur lorsqu'on manipule et sent l'échantillon).

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, fournis à titre d'exemple illustratifs et non limitatifs.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'application de microcapsules par épuisement sur des supports textiles et fixation de ces microcapsules, caractérisé en ce que (1) on traite ledit support textile sur lequel on désire déposer des microcapsules par épuisement, dans un bain de traitement contenant un additif (A) formé par un copolymère comprenant des motifs dérivant d'au moins un monomère cationique, d'au moins un monomère acrylique ou méthacrylique et, éventuellement, d'au moins un monomère oléfiniquement monoinsaturé ou polyinsaturé copolymérisable avec les autres monomères, (2) on introduit le support traité à l'étape (1) dans un bain contenant des microcapsules et (3) on sèche le support final.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif (A) comprend pour 100 g d'extraits secs dudit agent :

a) de 0,5 à 20 g d'au moins un monomère cationique choisi dans un groupe formé par :

- le méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle quaternisé au chlorure de méthyle ou à l'épichlorhydrine ou au sulfate de diméthyle,

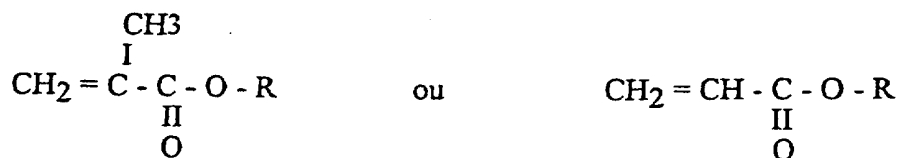
- l'acrylate de diméthyl-amino-éthyle quaternisé au chlorure de méthyle ou à l'épichlorhydrine ou au sulfate de diméthyle,

- le méthacrylate de diéthyl-amino-éthyle quaternisé au chlorure de méthyle ou à l'épichlorhydrine ou au sulfate de diméthyle,

- l'acrylate de diéthyl-amino-éthyle quaternisé au chlorure de méthyle ou à l'épichlorhydrine ou au sulfate de diméthyle,

- le chlorure de diallyl-diméthyl-ammonium,

b) de 80 à 99,5 g d'au moins un monomère acrylique ou méthacrylique répondant aux formules :



dans lesquelles R est choisi parmi les radicaux alkyles en C1-C8, linéaires ou ramifiés, primaires, secondaires ou tertiaires,

c) de 0 à 10 g d'au moins un monomère oléfiniquement monoinsaturé ou polyinsaturé, copolymérisable avec les autres monomères, ledit monomère cationique, ledit monomère acrylique ou méthacrylique et ledit monomère

oléfiniquement monoinsaturé ou polyinsaturé étant au moins en partie polymérisés ou copolymérisés radicalairement.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ledit monomère oléfiniquement monoinsaturé ou polyinsaturé est choisi dans le groupe
5 formé par l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide itaconique, l'acrylonitrile et le méthacrylate d'allyle.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'additif (A) comprend de préférence, pour 100 g d'extraits secs dudit additif, de 0,5 à 10 g
10 dudit monomère cationique, de 85 à 99,5 g dudit monomère acrylique ou méthacrylique, et de 0 à 5 g dudit monomère oléfiniquement monoinsaturé ou polyinsaturé copolymérisable avec les autres monomères.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'additif (A) se présente sous forme d'une émulsion, comportant, en poids, entre 25 et 60%,
avantageusement entre 35 et 50%, d'extraits secs, c'est-à-dire de matière sèche.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la
15 quantité d'additif appliquée sur le support textile est comprise entre 0,2 et 20% en poids, de préférence entre 0,5 et 10% par rapport au poids de la fibre ou du tissu.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le
20 traitement avec l'additif (A) se fait à un pH acide, de préférence à un pH ajusté entre 3,5 et 6,5 avec un acide.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le
traitement avec l'additif (A)) se fait dans les bains à une température comprise entre 20 et 90°C, de préférence entre 35 et 55°C.

9. Procédé selon l'un des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la durée
25 de traitement avec l'additif est comprise entre 15 minutes et 1 heure, de préférence entre 20 et 30 minutes.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les
rapports de bain, c'est-à-dire les rapports en poids des textiles à traiter/bain sont compris entre 1/3 et 1/20, de préférence 1/4 à 1/12.

30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le bain contenant les microcapsules est chauffé à une température comprise entre 30 et 90°C, de préférence entre 50 et 75°C.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les
35 microcapsules fixées sont obtenues par polymérisation interfaciale, polymérisation in situ ou par coacervation.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le support textile est, en fin de traitement, séché à une température comprise entre 80 et 200°C, de préférence entre 120 et 160°C.

5 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'on poursuit le traitement dans le bain contenant des microcapsules pour obtenir un épuisement complet de ces dernières.

10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que les articles traités sont du tissu, du tricot, du non tissé ou éventuellement des fils en coton, laine, polyester, polyamide, acrylique, viscose ou un mélange de ces différentes matières fibreuses.

16. Article textile traité par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, sur lequel sont fixées des microcapsules résistant au trempage et au lavage.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

FA 621472
FR 0206643

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	EP 0 581 274 A (MATSUI SHIKISO KAGAKU KOGYOSH0) 2 février 1994 (1994-02-02) * page 3, ligne 51 - page 4, ligne 42 * * page 5, ligne 43 - ligne 46 * * page 7, ligne 30 - page 8, ligne 12; revendications; exemples * ---	1,6-16	D06M23/12 D06M15/263 B01J13/02
X	EP 0 480 162 A (MATSUI SHIKISO KAGAKU KOGYOSH0) 15 avril 1992 (1992-04-15) * page 3, ligne 20 - page 4, ligne 29 * * page 7, ligne 50 - page 8, ligne 23; revendications; exemples * ---	1,6-11, 13-16	
A	US 5 298 035 A (OKAMOTO MASAO) 29 mars 1994 (1994-03-29) * le document en entier * ---	1-16	
A	WO 01 62376 A (HENKEL KGAA ;KRUPP UTE (DE); BRAUN VERENA (DE); EISFELD WOLF (DE);) 30 août 2001 (2001-08-30) * le document en entier * ---	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	WO 95 17091 A (TUCCI ASS INC ;DRY NATHAN M (US); TUCCI RAYMOND J (US)) 29 juin 1995 (1995-06-29) * page 8, ligne 21 - ligne 34; revendications * ---	1-16	D06M
A	DE 199 32 144 A (BASF AG) 11 janvier 2001 (2001-01-11) * le document en entier * -----	1-16	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 avril 2003		Blas, V	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>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</p>			
<p>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</p>			

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0206643 FA 621472**

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 25-04-2003
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
EP 0581274	A	02-02-1994	JP	6093570 A	05-04-1994
			AU	4428493 A	03-02-1994
			CA	2101601 A1	01-02-1994
			EP	0581274 A1	02-02-1994
			FI	933380 A	01-02-1994
			TR	26902 A	22-08-1994
			EP 0480162	A	15-04-1992
			AU	8450091 A	16-04-1992
			BR	9104373 A	09-06-1992
			CA	2051000 A1	10-04-1992
			CN	1061252 A	20-05-1992
			CS	9103074 A3	15-04-1992
			DE	480162 T1	24-09-1992
			EP	0480162 A1	15-04-1992
			ES	2044826 T1	16-01-1994
			FI	914630 A	10-04-1992
			GR	92300086 T1	30-12-1992
			IE	921113 A1	18-11-1992
			JP	5033276 A	09-02-1993
			JP	7049631 B	31-05-1995
			MX	9101406 A1	31-05-1994
			NO	913817 A	10-04-1992
			NZ	239231 A	26-07-1994
			PL	291958 A1	27-07-1992
			PT	99173 A	30-09-1992
			TR	26137 A	15-02-1995
			US	5221288 A	22-06-1993
US 5298035	A	29-03-1994	JP	2908654 B2	21-06-1999
			JP	6073667 A	15-03-1994
WO 0162376	A	30-08-2001	DE	10008306 A1	06-09-2001
			DE	10008307 A1	06-09-2001
			DE	10008305 A1	06-09-2001
			AU	4645901 A	03-09-2001
			WO	0162376 A1	30-08-2001
			EP	1257353 A1	20-11-2002
WO 9517091	A	29-06-1995	AU	703959 B2	01-04-1999
			AU	1516595 A	10-07-1995
			BR	9408411 A	05-08-1997
			EP	0735817 A1	09-10-1996
			JP	9510184 T	14-10-1997
			NO	962652 A	21-08-1996
			US	2002039593 A1	04-04-2002

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0206643 FA 621472**

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 **25-04-2003**
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
WO 9517091 A		WO 9517091 A1	29-06-1995
		US 6015570 A	18-01-2000
		US 6326015 B1	04-12-2001
		ZA 9410235 A	12-09-1995
DE 19932144 A	11-01-2001	DE 19932144 A1	11-01-2001
		WO 0104257 A1	18-01-2001
		EP 1194521 A1	10-04-2002
		JP 2003504490 T	04-02-2003

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82