



Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

<p>⑰ Numéro de la demande: 2177/82</p> <p>⑱ Date de dépôt: 07.04.1982</p> <p>⑳ Priorité(s): 10.04.1981 US 252919</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 31.07.1985</p> <p>④⑤ Fascicule du brevet publié le: 31.07.1985</p>	<p>⑦③ Titulaire(s): Eurand America, Incorporated, Dayton/OH (US)</p> <p>⑦② Inventeur(s): Scarpelli, Joseph Albert, Dayton/OH (US)</p> <p>⑦④ Mandataire: Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich</p>
---	---

⑤④ **Procédé pour l'incorporation d'additifs finement divisés sur la surface des parois de microcapsules.**

⑤⑦ On décrit un procédé pour préparer en masse, dans un véhicule aqueux de fabrication, des microcapsules ayant un noyau sensiblement insoluble dans l'eau et contenant un additif finement divisé insoluble dans l'eau incorporé à leur surface sous un film polymère mince.

Ce procédé comprend les étapes suivantes: (a) on produit une suspension aqueuse de microcapsules contenant une substance de noyau sensiblement insoluble dans l'eau contenant comme composant de substance de paroi au moins un colloïde polymère hydrophile anionique qui produit une paroi solide autour du noyau; (b) on ajoute ensuite en agitant un additif finement divisé sensiblement insoluble dans l'eau pour produire une fine dispersion; et (c) on ajoute une solution de colloïde polymère hydrophile cationique sans nouvelle agitation du colloïde hydrophile anionique pour provoquer l'enrobage de l'additif par le colloïde et son dépôt sur la paroi des capsules sous un film mince.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour préparer en masse, dans un véhicule aqueux de fabrication, des microcapsules ayant un noyau sensiblement insoluble dans l'eau et contenant un additif finement divisé insoluble dans l'eau incorporé à leur surface sous un film polymère mince, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

a) on produit une suspension aqueuse de microcapsules contenant une substance de noyau sensiblement insoluble dans l'eau contenant comme composant de substance de paroi au moins un colloïde polymère hydrophile anionique qui produit une paroi solide autour du noyau;

b) on ajoute ensuite en agitant un additif finement divisé sensiblement insoluble dans l'eau pour produire une fine dispersion; et

c) on ajoute une solution de colloïde polymère hydrophile cationique sans nouvelle agitation du colloïde hydrophile anionique pour provoquer l'enrobage de l'additif par le colloïde et son dépôt sur la paroi des capsules sous un film mince.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la substance de noyau est une huile.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'additif déposé sur la paroi des microcapsules est une poudre perléscente finement divisée.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la substance perléscente est le mica.

5. Procédé selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que le colloïde polymère hydrophile cationique est la gélatine.

6. Procédé selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que le colloïde polymère hydrophile anionique est la carboxyméthylcellulose.

7. Microcapsule contenant un noyau sensiblement insoluble dans l'eau et un additif finement divisé sensiblement insoluble dans l'eau incorporé à sa surface sous un film mince de colloïde hydrophile, caractérisée en ce qu'on l'obtient par le procédé selon la revendication 1.

8. Microcapsule selon la revendication 7, obtenue d'après le procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

La présente invention concerne un procédé pour produire des microcapsules en masse dans un véhicule aqueux de fabrication et les microcapsules ainsi obtenues. Plus particulièrement, l'invention concerne des microcapsules contenant un additif sensiblement insoluble dans l'eau sous la forme d'une matière solide ou liquide finement divisée incorporée à la surface des parois de microcapsules sous un film de polymère très mince. Les microcapsules sont des capsules d'un diamètre d'environ 5-5000 μm . Des exemples de ces additifs sensiblement insolubles dans l'eau comprennent les substances perléscentes, les paillettes métalliques, les azurants optiques et les absorbeurs d'ultraviolets solides ou dissous.

On connaît des microcapsules, dans lesquelles des additifs tels que des agents perléscents ou du noir de carbone sont distribués dans toute la paroi de la microcapsule. Ainsi, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4115315 et les brevets cités dans celui-ci décrivent des procédés dans lesquels une matière opaque est dispersée dans toute la matière de la paroi. Ce procédé est efficace pour obtenir un effet opacifiant. Cependant, si l'on désire une surface fortement réfléchissante ou absorbante, le dépôt de l'additif à la surface de la capsule est nettement plus efficace. Les procédés cités en référence, dans les conditions de fabrication, ont également présenté des inconvénients parce qu'un peu de l'additif tend à pénétrer dans la matière du noyau. Cela est évité par le procédé de l'invention dans lequel l'additif est appliqué seulement après que la paroi a été déposée dans un premier revêtement de la microcapsule.

L'invention a donc pour but de proposer des microcapsules ayant un additif disposé à la surface de la capsule, recouvert seulement par un film mince, au lieu d'être distribué dans toute la paroi de la capsule.

L'invention a encore pour but de proposer des microcapsules dans lesquelles le noyau n'est pas altéré par mélange avec l'additif.

L'invention a encore pour but de proposer un procédé nécessitant une plus courte durée de réaction que les procédés de la technique antérieure mentionnés ci-dessus.

L'invention a également pour but de proposer des microcapsules dans lesquelles de plus faibles quantités d'additif sont nécessaires à cause de la distribution optimale à la surface de la capsule.

Ces buts et avantages de l'invention et d'autres apparaîtront clairement à la lecture de la description qui va suivre.

On peut appliquer divers additifs en poudre ou liquides finement divisés à l'extérieur de microcapsules, par le procédé de l'invention, y compris les matières perléscentes, les paillettes métalliques, les azurants optiques et les absorbeurs d'ultraviolets. On peut effectivement utiliser des solutions insolubles dans l'eau de ces additifs.

Les particules perléscentes spécialement préférées sont, de manière caractéristique, les supports du type mica plat ou les silices analogues. Selon un mode de mise en œuvre préféré de l'invention, les supports de mica sont revêtus d'un pigment de bioxyde de titane. Les particules, sous forme de paillettes, ont généralement une longueur d'environ 5-35 μ dans leur plus grande dimension. La quantité de bioxyde de titane appliquée sur le mica est, par exemple, d'environ 15-50% du poids total des particules. Une matière du commerce appropriée est vendue sous le nom de Satina 100 par la Société Mearl Corporation. Les paillettes métalliques appropriées sont, par exemple, des particules plates de métaux finement broyées à des dimensions de l'ordre du micron, dont les surfaces sont fortement réfléchissantes. Des métaux comme l'aluminium et le nickel sont spécialement appropriés, mais on peut utiliser le fer, le cobalt et d'autres métaux, selon la demande de l'utilisateur, qui peut dépendre des propriétés électriques, magnétiques, pyrogènes, chromophores et d'autres propriétés du métal utilisé.

Les azurants optiques qui peuvent servir d'additifs pour les produits de lavage sont des substances qui, lorsqu'elles sont soumises à l'action des radiations ultraviolettes, augmentent la lumière émise dans le spectre visible. Des exemples appropriés caractéristiques comprennent le 4,4'-bis-(4,6-dianilino-s-triazine-2-ylamino)-2,2'-stilbènesulfonate disodique, connu sous le nom commercial d'«Arctic White», et la 2-hexylamino-1,9-méthylpyridinoanthrone (Fluorescent Yellow C-4) et ses homologues 2-alkylés.

Les absorbeurs d'ultraviolets appropriés pour les buts de l'invention sont des compositions qui protègent un substrat des radiations ultraviolettes potentiellement nuisibles, y compris le noir de carbone et les 5-chlorobenzotriazoles substitués en outre en position 2 par des groupes phénoliques, tels que le 2-(5-chloro-2H-benzotriazole-2-yl)-6-(1,1-diméthyléthyl)-4-méthylphénol connu sous le nom commercial de «Tinuvin 326». L'incorporation d'un absorbeur d'ultraviolets protège les agents agricoles qui sont susceptibles de dégradation par les radiations ultraviolettes, comme on l'a observé dans le cas du virus de la polyhydrose.

Des modes de mise en œuvre préférés de l'invention sont des microcapsules contenant comme substance de noyau des substances huileuses, telles que des huiles minérales, des huiles végétales, des huiles animales, des huiles préparées par modification d'huiles naturelles et des huiles d'origine purement synthétique, telles que des hydrocarbures halogénés. Des exemples spécifiques sont la vaseline de pétrole comme le produit connu dans le commerce sous le nom de «Blandol», l'huile de paraffine, l'huile de graines de coton, l'huile de soja, l'huile de maïs, l'huile d'olive, l'huile de ricin, l'huile de carthame et d'autres huiles d'écorces de fruits. Des huiles animales représentatives sont les huiles de poissons et l'huile de lard.

L'utilisation de noyaux en vaseline de pétrole de qualité cosmétique est spécialement préférée pour l'utilisation dans les microcapsules avec additifs perléscents, parce que ces produits peuvent être

ajoutés à des produits cosmétiques, tels qu'agents de conditionnement du cheveu dans les shampooings. Donc, l'addition de 0,1-0,4% en poids de la préparation capillaire donne une formulation intéressante pour disperser une huile minérale sur les cheveux à utilisation par écrasement des capsules. La perléscence dans les capsules est visible à travers la préparation capillaire liquide et produit un aspect esthétique souhaité.

La substance de noyau peut également être une substance insoluble dans l'eau, telle qu'un pesticide chimique ou biologique, un agent fluorescent ou un agent phosphorescent.

Bien que la suite globale d'étapes du procédé de l'invention soit nouvelle, certaines étapes individuelles décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4115315 et la bibliographie qui y est citée sont applicables aux étapes de formation de la capsule primaire avant le dépôt de l'additif et le durcissement de la capsule. Selon le mode de mise en œuvre préféré du procédé de l'invention, on prépare, par un procédé classique de séparation de phases, une capsule primaire ayant comme composant de matière de paroi au moins un colloïde polymère hydrophile anionique à la coacervation et/ou séparation de phases. On peut donc produire le dépôt de colloïde autour des germes de matière de noyau insoluble dans l'eau par coacervation et/ou séparation de phases, qui peut être provoquée par réglage de l'acidité d'un mélange d'au moins deux sols polymères colloïdaux différents dans lesquels les particules de noyau ou gouttelettes sont dispersées. Les deux types de colloïdes doivent avoir des charges électriques différentes dans le mélange avant la coacervation pour que la coacervation puisse avoir lieu. Comme il est connu dans la technique, on peut utiliser l'incompatibilité sel ou polymère-polymère pour cette étape préliminaire. Les matières colloïdales hydrophiles appropriées comprennent la gélatine, l'albumine, les alginates, tels que l'alginate de sodium, la caséine, la géllose, l'amidon, les pectines, la mousse d'Irlande et la gomme arabique.

La carboxyméthylcellulose est un polymère chargé négativement particulièrement intéressant qui forme, avec la gélatine chargée positivement, un excellent coacervat polymère liquide. On peut utiliser, au lieu de la carboxyméthylcellulose, d'autres polymères chargés négativement, tels que gomme arabique, carragheénine, hexamétophosphate de sodium, éther polyvinylméthyle, copolymères d'anhydride maléique, tels que copolymères éthylène-anhydride maléique et copolymères éther polyvinylméthyle-anhydride maléique. Cependant, la carboxyméthylcellulose est particulièrement souhaitable à utiliser dans le procédé décrit ci-après à l'exemple 1, parce qu'elle est compatible avec l'étape de post-traitement par l'urée et le formaldéhyde. Au contraire, le remplacement par une capsule gélatine-gomme arabique nécessite un lavage ou traitement chimique intermédiaire pour que les capsules soient aptes au dépôt efficace d'urée-formaldéhyde.

Dans un mode de mise en œuvre préféré de l'invention, la formation initiale d'une première capsule ou capsule primaire est effectuée par une technique classique de coacervation/séparation de phases. Comme dans la formation habituelle des capsules mentionnée ci-dessus, on dépose un colloïde autour des germes de matière de noyau par coacervation/séparation de phases en utilisant des polymères chargés positivement et négativement et en ajustant l'acidité. On notera que la microencapsulation est provoquée par refroidissement de la charge à 30° C et, par refroidissement ultérieur à environ 20° C, on obtient une solidification satisfaisante pour les étapes ultérieures du procédé de l'invention. Dans la fabrication normale de capsules, on refroidit les capsules, par exemple à environ 10° C, pour les durcir, à mesure que les capsules sont réticulées à l'état de gel. Cependant, il suffit pour les buts de l'invention de provoquer un dépôt physique de la matière de paroi pour permettre une séparation efficace, par exemple par décantation. On arrête l'agitation lorsque la paroi des microcapsules est solidifiée, on ajoute avantageusement de l'eau et on peut séparer les microcapsules par décantation. Par cette décantation, on sépare la matière de revêtement étrangère ou non déposée qui, sans cela, consommerait une partie de l'additif à

déposer dans l'étape ultérieure de dépôt, conduisant à des résultats non constants et non reproductibles.

Dans cette étape de dépôt, on agite d'abord les capsules dans l'eau, après quoi on ajoute l'additif désiré en agitant pour former une fine dispersion. On agite la charge, de préférence à une température d'environ 25-35° C, à laquelle on ajoute un colloïde hydrophile cationique, tel qu'une solution de gélatine, en quantité faible mais suffisante pour enrober l'additif et le déposer ensuite à la surface de la paroi des capsules, sous un mince revêtement polymère, par suite d'une seconde réaction de chimisorption entre le polymère de charge opposée du filmogène et le polymère de la paroi. Des températures supérieures à 35° C ne sont pas souhaitables, parce que les parois de capsules primaires entourant le noyau tendent à s'affaiblir. D'autre part, si la température de la charge est trop faible, il se produirait une précipitation locale du colloïde filmogène hydrophile (tel que la gélatine). Lorsque l'hydrocolloïde cationique utilisé est la gélatine, on préfère un pH de 3,7 à 4,2. On continue à agiter pendant quelques minutes pour assurer le dépôt de l'additif.

Il était inattendu d'obtenir le dépôt d'une grande quantité d'additif sur la surface de la capsule, en utilisant seulement une faible quantité de colloïde hydrophile filmogène tel que la gélatine. On pensait, d'après les enseignements de la technique antérieure, qu'un additif tel que le mica ne pourrait être déposé efficacement qu'après lavage vigoureux des capsules et microencapsulation par un second procédé classique d'encapsulation, en utilisant à la fois un polymère hydrocolloïdal anionique et un polymère cationique.

Dans le durcissement ultérieur de la capsule, on peut utiliser le refroidissement, mais il est plus souhaitable d'utiliser une réaction chimique classique ou un procédé de formation de complexe en utilisant des agents durcissants connus des polymères hydrophiles organiques. Des agents durcissants convenables comprennent le glutaraldéhyde, le formaldéhyde, le glyoxal, le cinnamaldéhyde, l'acide tannique et les composés produisant un effet semblable sur le polymère organique en milieu aqueux.

Après la réticulation par un agent tel que le glutaraldéhyde, on peut avantageusement soumettre les capsules à un traitement plastique par greffage de polymère urée-formaldéhyde, de polymère résorcinol-formaldéhyde ou d'autres polymères sur une paroi de capsule à base de gélatine ou équivalente. Les avantages qu'il y a à utiliser le système gélatine-carboxyméthylcellulose cité à titre d'illustration dans la mise en œuvre de cette étape de post-traitement de greffage sont mentionnés ci-dessus.

Le procédé de l'invention apparaîtra plus clairement à l'homme de l'art à la lecture de la description qui suit.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1

Dans un becher de 2 l muni d'un agitateur à pales à turbine efficace, on ajoute 100 g d'une solution aqueuse à 10% de gélatine, 300 g d'eau distillée, 60 g de carboxyméthylcellulose aqueuse et 10 g d'une solution aqueuse à 2% du sel de sodium de copolymère éthylène-anhydride maléique à pH 5,0, le tout à 40° C.

On ajuste le milieu aqueux à pH 4,7-4,8 et on agite à 37-40° C. On disperse ensuite dans le mélange 250 ml de vaseline de pétrole pour produire des gouttes d'huile d'une dimension moyenne de 1000 à 3000 µm, en veillant à ajuster (avec certaines densités de matière de noyau) la vitesse et la hauteur de l'agitateur pour éliminer la formation d'une couche de gouttes d'huile au-dessus de la charge. On refroidit ensuite la charge en agitant à 30° C pour enrober et encapsuler les gouttes d'huile avec le coacervat. On refroidit la charge à 20° C pour produire une gélification supplémentaire des microcapsules primaires. On ajoute ensuite à la charge 200 g d'eau distillée à une température de 20° C. On arrête l'agitation et, lorsque le liquide a atteint l'équilibre, on sépare par décantation le liquide aqueux de la couche de microcapsules.

Pour l'étape de dépôt de l'additif, on ajoute ensuite 100 g d'eau distillée et on arrête l'agitation. Après addition de 5 g de particules

de mica revêtues de dioxyde de titane, on continue à agiter pour produire une fine suspension. On élève la température à 27° C en agitant et on ajoute ensuite à la charge 10 g d'une solution aqueuse de gélatine à 10 % à pH 3,8. L'agitation pendant environ 5 min provoque le dépôt du mica sur les parois des microcapsules.

On refroidit la charge à 10° C en continuant à agiter. A cette température, on ajoute 5 ml d'une solution aqueuse à 25 % de glutaraldéhyde et les microcapsules sont réticulées pour durcir les parois des capsules par agitation pendant 3 h, la température s'élevant dans la première heure à 15° C et ensuite à 25° C dans la seconde heure, température à laquelle on maintient la charge jusqu'à la fin de la troisième heure.

Après avoir ainsi effectué la réticulation, on effectue un post-traitement en ajoutant à la charge une solution de 5 g d'urée dans 10 ml d'eau et 30 ml d'une solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde, en agitant pendant 30 min et en abaissant ensuite le pH de la charge à 2,0 par addition d'une solution d'acide sulfurique à 10 %. On continue l'agitation pendant une durée de 2-3 h pour terminer la réaction de condensation.

On lave les capsules résultantes deux fois par l'eau et ensuite on les fait passer à travers des tamis appropriés pour recueillir les capsules humides. L'examen des capsules montre que, lorsqu'on utilise 10 g de gélatine dans la première étape de coacervation utilisée pour former la capsule primaire et seulement 1 g de gélatine supplémentaire dans l'étape de dépôt, il se dépose 5 g du mica revêtu sans utiliser de polymère anionique supplémentaire. Le mica ne pénètre pas dans le noyau.

Exemple 2

En suivant le mode opératoire de l'exemple 1 mais en remplaçant le mica par un poids égal de paillettes de nickel, on obtient des microcapsules comportant du nickel incorporé sur leur surface.

Exemple 3

On remplace, dans le mode opératoire de l'exemple 1, le mica par un agent absorbant d'ultraviolets. On prépare une solution à 8 % en dissolvant le 2-(5-chloro-2H-benzotriazole-2-yl)-6-(1,1-diméthyléthyl)-4-méthylphénol (« Tinuvin 326 ») dans un mélange de styrène monomère et de xylène 1:1. Au lieu du mica, on émulsifie 20 g de la solution dans 100 g d'eau, utilisée dans l'étape de dépôt d'additif, avec un mélangeur Waring pour former des gouttelettes de 1 à 5 µm. Lorsque la température des capsules préformées et de l'absorbant d'UV dispersé atteint 27° C avec agitation, l'addition de 10 g d'une solution aqueuse à 10 % de gélatine, comme illustré à l'exemple 1, conduit au dépôt du mélange de Tinuvin sur les capsules préformées.

Exemple 4

Dans le mode opératoire de l'exemple 1, on remplace l'huile mi-

nérale par un poids égal de billes de polystyrène, illustrant l'adaptabilité du procédé pour l'utilisation avec des microcapsules à noyau solide.

Exemple 5

Dans un becher de 2 l muni d'un agitateur à pales à turbine efficace, on ajoute 90 g d'une solution aqueuse à 11 % de gélatine, 90 g d'une solution aqueuse à 11 % de gomme arabique et 280 g d'eau distillée, le tout à 40° C.

On agite la solution aqueuse sans réglage du pH, celui-ci étant naturellement entre 3,8 et 4,2, et on disperse dans le mélange 150 ml de vaseline de pétrole pour produire des gouttelettes d'huile d'une dimension moyenne de 1000 à 3000 µm. On veille à ajuster la vitesse et la hauteur de l'agitateur pour éliminer la formation d'une couche de gouttelettes d'huile au-dessus de la charge. On refroidit ensuite la charge en agitant à 28° C pour enrober et encapsuler les gouttelettes d'huile par le coacervat. On refroidit la charge à 20° C pour produire une gélification supplémentaire des capsules primaires. On ajoute ensuite à la charge 200 g d'eau distillée. On arrête l'agitation et, lorsque le liquide a atteint l'équilibre, on sépare la phase aqueuse de la couche de microcapsules par décantation.

Pour l'étape de dépôt de l'additif, on ajoute ensuite 200 g d'eau distillée et on arrête l'agitation. Après addition de 5 g de particules de mica revêtues de dioxyde de titane, on continue à agiter pour produire une fine suspension. On élève la température à 27° C en agitant, après quoi on ajoute à la charge 10 g d'une solution aqueuse à 10 % de gélatine. On continue à agiter tout en refroidissant la charge à 10° C. A cette température, on ajoute 5 ml d'une solution aqueuse à 25 % de glutaraldéhyde et on réticule les microcapsules pour durcir les parois de capsules en agitant pendant 8-12 h, la température s'élevant progressivement en 2 h à environ 25° C.

Après réticulation, on lave les capsules. On arrête l'agitateur et on laisse la couche liquide atteindre l'équilibre. Après séparation par décantation du liquide aqueux et de la couche de microcapsules, on agite cette dernière avec 300 g d'eau pendant 15 min. On effectue trois ou quatre lavages en répétant la décantation et l'agitation avec de l'eau distillée. Ces lavages servent à éliminer la gomme arabique étrangère de la paroi des capsules pour faciliter l'étape ultérieure de post-traitement.

Après le lavage final et la séparation du liquide aqueux des microcapsules par décantation, on ajoute 200 g d'eau distillée et on arrête l'agitation. Le post-traitement est effectué comme à l'exemple 1.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écarter du cadre et de l'esprit de l'invention.