

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 747 669**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **96 05136**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 01 B 33/18, C 09 C 3/06, C 08 K 7/26, A 61 K 7/00,  
9/48

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.04.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 24.10.97 Bulletin 97/43.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : AMICHE FREDERIC.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire :

⑤4 PROCÉDE DE PREPARATION DE PARTICULES CREUSES DE SILICE.

⑤7 Procédé de préparation de particules creuses comprenant une écorce de silice, par précipitation de silice active à partir d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin sur un coeur constitué en un matériau autre que de la silice et élimination dudit matériau sans destruction de l'écorce de silice.

Utilisation desdites particules comme charges creuses pour polymères, matériaux de construction, caoutchouc, papier, peinture, comme agents absorbants, comme abrasifs pour dentifrice ou pour la préparation de réservoirs de matière active, la libération de ladite matière active étant réalisée par rupture mécanique de l'écorce de silice.

FR 2 747 669 - A1



## PROCEDE DE PREPARATION DE PARTICULES CREUSES DE SILICE

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de particules creuses comprenant une écorce de silice, par précipitation de silice active à partir d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin sur un coeur constitué en un matériau autre que de la silice et élimination dudit matériau sans destruction de l'écorce de silice. Lesdites particules peuvent être utilisées comme charges creuses pour polymères, matériaux de construction, caoutchouc, papier, peinture, comme agents absorbants, comme abrasifs pour dentifrice ou pour la préparation de réservoirs de matière active, la libération de ladite matière active étant réalisée par rupture mécanique de l'écorce de silice.

Il est connu de préparer des particules hétérogènes constituées d'une écorce de silice déposée sur un coeur constitué d'une charge autre que de la silice, par précipitation lente de silice active sur ledit coeur, à partir d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin avec réglage du pH à l'aide d'un acide (US-A-2,885,366). Selon ce document, l'opération de précipitation doit être effectuée au sein d'un milieu de faible force ionique, avec une vitesse d'ajout de silicate inférieure à un certain paramètre S (exprimé en masse de silice à ajouter par heure, par rapport à la masse de coeur à enrober) défini par l'équation suivante

$$S = (A/200) 2^n$$

. n étant égal à  $(T-90) / 10$   
 . A représentant la surface spécifique, exprimée en  $m^2/g$ , du support à enrober  
 . et T la température en °C,

ce afin d'éviter la formation de nuclei de particules denses de silice.

De ce fait, l'opération de précipitation de la silice active est longue ; ainsi, le dépôt de l'ordre de 20 parties en masse de silice sur 100 parties en masse de carbonate de calcium à une température de l'ordre de 80 à 90°C, nécessite entre 3 et 5 heures de réaction de précipitation.

Lorsque que le coeur desdites particules de silice ainsi obtenues est constitué d'un composé sensible aux acides, des particules creuses de silice peuvent alors être obtenues par élimination du coeur par attaque acide (US-A-5,024,826).

La demanderesse a trouvé un nouveau procédé permettant de préparer des particules creuses de silice par précipitation rapide de la silice active sur un coeur constitué d'un matériau différent de la silice, sans risque de formation de nuclei de particules denses de silice, puis élimination dudit matériau sans destruction de l'écorce de silice active.

La présente invention consiste donc en un procédé de préparation de particules creuses comprenant une écorce de silice, par précipitation de silice active à partir d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin M, de rapport  $SiO_2/Na_2O$  de 2 au moins,

de préférence de l'ordre de 2,5 à 4, avec réglage du pH à l'aide d'un agent acidifiant, sur un support en un matériau autre que la silice, séparation de la bouillie de silice formée et séchage de la suspension de silice récupérée, avec élimination du support, ledit procédé étant caractérisé en ce que

- 5 - l'opération de formation de bouillie de silice par précipitation est réalisée selon les étapes suivantes :
- \* une première étape consistant à mettre en oeuvre un pied de cuve initial de pH de l'ordre de 8 à 10, comprenant
    - . de l'eau,
    - 10 . au moins un support organique ou inorganique différent de la silice, support insoluble dans l'eau dans les conditions de pH de l'opération de formation de bouillie, mais susceptible d'être au moins partiellement éliminable sans dissolution ou destruction de l'écorce de silice, lors de l'opération ultérieure d'élimination,
    - . un sel électrolyte du groupe des métaux alcalins, la quantité d'électrolyte présente
    - 15 étant d'au moins environ 0,4 mole, de préférence de l'ordre de 0,4 à 1,5 mole d'ion métal alcalin par litre de pied de cuve,
    - . éventuellement un agent basique ou tampon,
    - à une température de l'ordre de 80 à 98°C ;
    - \* une deuxième étape consistant à introduire dans ledit pied de cuve,
      - 20 . le silicate de métal alcalin sous forme d'une solution aqueuse contenant au moins environ 100 grammes de SiO<sub>2</sub> / litre , de préférence de l'ordre de 100 à 330 grammes de SiO<sub>2</sub> / litre,
      - . et l'agent acidifiant,
      - dans des conditions telles que la cinétique C de formation de silice active, exprimée en
      - 25 grammes de silice / heure / gramme de support, corresponde à une valeur
 
$$C \geq 3 (A/200) 2^n ,$$
 de préférence  $C \geq 4 (A/200) 2^n$ 
 et tout particulièrement  $C \geq 6 (A/200) 2^n$
      - . n étant égal à (T-90) / 10
      - 30 . A représentant la surface spécifique, exprimée en m<sup>2</sup>/g, du support à enrober
      - . et T la température en °C,
      - le milieu réactionnel présentant un pH sensiblement constant de l'ordre de 8 à 10 et étant maintenu à une température de l'ordre de 80 à 98°C,
      - et ce jusqu'à ce que la quantité désirée de silice soit formée,
      - 35 - et en ce que particules obtenues comprenant une écorce de silice active et un coeur constitué par ledit support, sont soumises à une opération d'élimination du matériau constituant le support, sans dissolution ni destruction de l'écorce de silice active.

Le choix du silicate et de l'agent acidifiant pour réaliser le procédé de l'invention, se fait d'une manière bien connue en soi.

Le silicate de métal alcalin est avantageusement un silicate de sodium ou de potassium. On peut citer tout particulièrement les silicates de sodium.

5 On utilise généralement comme agent acidifiant à la deuxième étape de formation de bouillie, un acide minéral tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou un acide organique comme l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique. D'une manière préférentielle, il s'agit de l'acide sulfurique. Ce dernier peut être mis en oeuvre sous forme dilué ou concentré, de préférence sous forme d'une  
10 solution aqueuse présentant une concentration de l'ordre de 60 à 400 g/l. L'acide carbonique est de préférence mis en oeuvre sous forme gazeuse.

Parmi les matériaux pouvant être mis en oeuvre comme support, pour la réalisation du procédé de l'invention, on peut mentionner tout composé inerte (c'est-à-dire non réactif) vis-à-vis de la silice active (silice hydroxylée), insoluble dans l'eau dans  
15 les conditions de pH de l'opération de formation de bouillie, de forme quelconque (sphérique, aciculaire, ...) solide ou liquide, minéral ou organique, susceptible d'être éliminé des particules le renfermant par un traitement fonction de sa nature chimique et physique.

Selon la nature du matériau, il peut s'agir d'un traitement par dissolution (à l'aide d'un  
20 acide ou d'un solvant apolaire) pour les solides, suivi d'une opération de séparation ; d'un traitement thermique quel que soit le matériau ; ou d'une simple opération de séparation lorsqu'il s'agit d'un liquide.

Quelle que soit la nature du matériau (solide, liquide, organique, minéral), celui-ci peut être éliminable par traitement thermique, à une température au moins égale à celle de  
25 vaporisation ou de décomposition dudit matériau, mais n'endommageant pas l'écorce de silice.

Parmi les matériaux solides, peuvent être mis en oeuvre ceux éliminables par dissolution à l'aide d'un acide minéral ou organique à un pH inférieur à 8, de préférence de l'ordre de 2 à 7 ou d'un solvant apolaire, cette opération de dissolution étant suivie  
30 d'une séparation par exemple par centrifugation, filtration, distillation, évaporation, dialyse, osmose ...

Parmi les matériaux solides susceptibles d'être éliminés par dissolution à l'aide d'un acide, de préférence en solution aqueuse, on peut citer les sels inorganiques comme le carbonate de calcium, le carbonate de baryum ..., les métaux comme le cuivre ..., les  
35 polymères organiques acidosolubles comme les polymères aminés (comme ceux dérivés de la vinylpyridine), les polysaccharides réticulés ... La nature de l'acide à mettre en oeuvre est bien entendu fonction de la nature chimique dudit matériau.

Parmi les matériaux solides susceptibles d'être dissous par des solvants apolaires, on peut citer les polymères organiques non alcalisolubles, tels que notamment les polystyrènes, les esters polyacryliques, polyméthacryliques, les polyéthylènes, les polyamides, les polyesters ... La nature du solvant apolaire à mettre en oeuvre est bien  
5 entendu fonction de la nature chimique dudit matériau. Les solvants chlorés (dichlorométhane ...), le tétrahydrofurane ... sont généralement bien adaptés.

En ce qui concerne les matériaux liquides, peuvent être mis en oeuvre ceux éliminables par une simple opération de séparation comme la centrifugation, filtration, distillation, évaporation, dialyse, osmose ...

10 Parmi les matériaux susceptibles d'être ainsi séparés, on peut mentionner, les huiles végétales, les huiles minérales, l'huile de vaseline, les huiles silicones ...

Le support mis en oeuvre peut être de taille quelconque selon le volume de vide recherché, par exemple de l'ordre de 50nm à 20 $\mu$ m.

Parmi les électrolytes pouvant être mis en oeuvre pour préparer le pied de cuve,  
15 on peut citer notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant ; de préférence il s'agit de sulfate de sodium ; toutefois du chlorure, nitrate ou hydrogénocarbonate de sodium peut être préféré si la présence d'ions sulfates résiduels n'est pas désirée.

La première étape de l'opération de formation de bouillie consiste à préparer le  
20 pied de cuve initial.

Si le support mis en oeuvre est un matériau solide, celui-ci peut être introduit tel quel ou de préférence sous forme d'une dispersion aqueuse. S'il s'agit d'un liquide, celui-ci est de préférence introduit sous forme d'une émulsion aqueuse.

La quantité de support pouvant être mise en oeuvre est telle que le pied de cuve  
25 formé renferme de l'ordre d'au moins 10% de son poids de support solide, ou de l'ordre d'au moins 10% de son volume de support liquide ; ledit pied de cuve peut généralement contenir jusqu'à 50% de son poids ou de son volume de support solide ou liquide.

Un agent basique ou tampon peut être mis en oeuvre dans le pied de cuve initial  
30 pour assurer un pH dudit pied de cuve de l'ordre de 8 à 10.

On peut citer comme agent basique ou tampon, les hydroxydes de métaux alcalins comme l'hydroxyde de sodium, les silicates de métaux alcalins en solution, les phosphates de métaux alcalins, les hydrogénocarbonates de métaux alcalins ...

Le pied de cuve obtenu est porté à une température de l'ordre 80 à 98°C.

35 La deuxième étape de l'opération de formation de bouillie par précipitation, consiste à ajouter au pied de cuve maintenu sous agitation, la solution de silicate et l'agent acidifiant simultanément.

Les quantités respectives de silicate de métal alcalin et d'agent acidifiant sont choisies de manière à obtenir la cinétique C de formation de silice active mentionnée ci-dessus et de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur sensiblement constante de l'ordre de 8 à 10 pendant toute l'introduction des deux réactifs.

- 5 Ces deux réactifs sont introduits en maintenant le milieu à une température de l'ordre de 80 à 98°C.

On arrête l'introduction de la solution de silicate lorsque la quantité désirée de silice est formée. La quantité minimum recherchée de silice est celle correspondant à un dépôt de l'ordre de 1 à 150 parties en poids de SiO<sub>2</sub> pour 100 parties en poids de support.

- 10 Cette deuxième étape dure généralement de l'ordre de 30 minutes à 2 heures.

Le milieu obtenu en fin de deuxième étape, après arrêt de l'introduction des réactifs, est éventuellement laissé mûrir pendant environ 10 à 30 minutes dans les mêmes conditions de température.

- 15 On obtient à l'issue des opérations ci-dessus décrites de formation de bouillie, une bouillie de silice, qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide) ; cette opération consiste généralement en une filtration (par exemple décantation, utilisation d'un filtre rotatif sous vide), suivie d'un lavage à l'eau.

La suspension de silice ainsi récupérée (gâteau de filtration) est ensuite séchée (étuve, four, atomisation).

- 20 Les particules ainsi obtenues peuvent présenter une épaisseur d'écorce de silice de l'ordre de 2 à 200 nm pour une taille de coeur de support de l'ordre de 50nm à 20µm.

- 25 Comme mentionné plus haut, l'opération d'élimination du matériau constituant le support peut être réalisée par différents types de traitement, thermique quelle que soit la nature du support, dissolution suivie d'une séparation s'il s'agit d'un solide ou simple séparation s'il s'agit d'un liquide.

Lorsqu'il s'agit d'un traitement thermique, celui-ci est réalisé à une température au moins égale à celle nécessaire pour vaporiser ou calciner le matériau constituant le support ; il peut être réalisé sur les particules obtenues après lavage du gâteau de filtration ou sur les particules séchées.

- 30 Lorsqu'il s'agit d'un traitement par dissolution acide, celui-ci est réalisé à un pH inférieur à 8, de préférence de l'ordre de 2 à 7, avant ou après séparation de la bouillie de particules comprenant une écorce de silice.

Ainsi ledit traitement peut être réalisé tout aussi bien :

- 35 . à la fin de la deuxième étape de l'opération de formation de bouillie, sur la bouillie obtenue après arrêt de l'introduction des réactifs et éventuel mûrissement du milieu réactionnel

. qu'à la fin de la deuxième étape de l'opération de formation de bouillie par précipitation, pendant le mûrissement du milieu réactionnel

- . qu'après séparation de la bouillie, sur le gâteau de filtration, avant ou après lavage
- . ou qu'après séchage des particules et redispersion desdites particules dans l'eau.

Les acides pouvant être mis en oeuvre pour réaliser le traitement chimique acide, sont choisis parmi ceux susceptibles de dissoudre le matériau constituant le coeur.

- 5 Ainsi lorsqu'il s'agit de carbonate de calcium, les acides préférentiellement mis en oeuvre sont les acides forts, notamment les acides chlorhydrique et nitrique, sous forme de solutions aqueuses.

L'ajout d'acide est de préférence réalisé progressivement, et ce jusqu'à ce que le pH se stabilise à une valeur inférieure à 8, de préférence de l'ordre de 2 à 4.

- 10 Les particules traitées sont ensuite récupérées par centrifugation, filtration, distillation, évaporation, dialyse, osmose ..., lavées à l'eau et séchées.

Lorsqu'il s'agit d'un traitement de dissolution par un solvant apolaire, celui-ci est réalisé après séchage des particules, redispersion desdites particules dans ledit solvant puis séparation par centrifugation, filtration, distillation, évaporation, dialyse, osmose ...,

- 15 lavage à l'eau et séchage.

Selon une variante de réalisation de l'invention, l'écorce de silice contient en outre des traces de cations polyvalents, tels que  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  introduits de préférence sous forme de solution aqueuse soit au cours de l'opération de formation de bouillie à la première étape dans le pied de cuve ou à la deuxième étape pendant l'ajout

- 20 simultané des réactifs, soit à l'étape de lavage.

Le procédé faisant l'objet de l'invention, est bien adapté à la préparation de silice creuse dont les particules individuelles présentent :

- une surface BET de l'ordre de 15 à 800  $m^2/g$
- une prise d'huile DOP supérieure à 500ml/100g de silice
- 25 - et une épaisseur d'écorce de l'ordre de 2 à 200 nm.

Lesdites particules présentent une granulométrie fonction de la taille du support de départ ; d'une manière préférentielle, celle-ci peut être de l'ordre de 50nm à 30  $\mu m$ .

- 30 La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NFT 45007 (novembre 1987).

La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme ISO 787/5 en mettant en oeuvre du dioctylphtalate.

L'épaisseur de l'écorce est déterminée par microscopie électronique.

- 35 Les particules creuses obtenues selon le procédé de l'invention, peuvent être utilisées

- comme charges creuses pour polymères, matériaux de construction, caoutchouc, papier (papier jet d'encre), peinture ...
- comme agent absorbant (traitement d'effluents, papier absorbant ...)

- comme abrasif pour dentifrice.

Elles peuvent en outre être utilisées pour l'encapsulation et/ou pour le relargage contrôlé de matières actives pouvant être introduites telles quelles à l'état liquide, ou sous forme liquide en solution ou à l'état fondu, dans lesdites particules. Le relargage de la matière active est alors réalisé par destruction de l'écorce de silice, par exemple

- 5
- Ainsi, elles peuvent ainsi être utilisées
- pour l'encapsulation d'agents accélérateurs de prise ou d'agents viscosants pour bétons et matériaux de construction, avec relargage contrôlé du principe actif
  - 10 - pour l'encapsulation d'agents oxydants utilisables dans les opérations de fracturation dans le domaine pétrolier
  - pour le relargage contrôlé de principes actifs pharmaceutiques, agrochimiques, alimentaires, cosmétiques, d'arômes, de parfums
  - pour l'encapsulation de bactéricides pour le nettoyage de surfaces dures en
  - 15 détergence ménagère ou industrielle
  - pour l'encapsulation d'agents émoullissants ou hydratants pour l'hygiène corporelle
  - pour l'encapsulation d'enzyme (application en détergence ménagère)
  - comme abrasif pour dentifrice avec relargage contrôlé d'arômes ou de principes actifs thérapeutiques (dérivés fluorés, bactéricides ...)
  - 20 - pour l'encapsulation d'agents de protection solaire
  - pour la formulation sous forme solide de produits classiquement utilisés dans les formulations liquides, produits tels que les matières liquides biologiquement actives pour application phytosanitaire ou thérapeutique et tels que les huiles ou dérivés d'huiles organiques, minérales, végétales, silicones, pour la formulation de solides tels que des
  - 25 savons.

Un deuxième objet de l'invention consiste en des particules de silice creuses présentant

- une surface BET de l'ordre de 15 à 800 m<sup>2</sup>/g
- une prise d'huile DOP supérieure à 500 ml/100g de silice
- 30 - et une épaisseur d'écorce de l'ordre de 2 à moins de 10 nm.

Leur granulométrie est de préférence de l'ordre de 50nm à 30 µm.

Celles-ci peuvent être préparées par mise en oeuvre du procédé décrit ci-dessus, en respectant l'inéquation suivante :

Masse en g de SiO<sub>2</sub> déposée par m<sup>2</sup> de support x BET du support en m<sup>2</sup>/g < 0,02

- 35 Ces particules présentant une épaisseur faible d'écorce, sont bien adaptées à la préparation de réservoirs de matières actives pour la protection et/ou la libération de matières actives telles que les arômes, dérivés d'arômes, parfums, émoullissants, agents humectants, hydratants, conditionants ..., la libération de la matière active étant réalisée



par rupture mécanique de l'écorce de silice par simple contrainte mécanique (écrasement par passage dans un atomiseur, écrasement par étalement manuel sur la peau ...)

5 La présente invention a également pour objet un réservoir de matière active pour la protection et/ou la libération de matière active, réservoir constitué de particules comprenant une écorce de silice encapsulant ladite matière active, ladite écorce de silice présentant

- une surface BET de l'ordre de 15 à 800 m<sup>2</sup>/g
- une prise d'huile DOP supérieure à 500 ml/100g de silice
- 10 - et une épaisseur de l'ordre de 2 à moins de 10 nm.

Ledit réservoir peut présenter une taille de préférence de l'ordre de 50nm à 30 µm.

Ledit réservoir peut être obtenu par une opération d'encapsulation de la matière active par mise en contact de la matière active présente sous forme d'un liquide, soit telle quelle ou fondue (quand il s'agit d'un solide, d'une cire ou d'un gel), soit en solution ou

15 dispersion dans un véhicule, avec des particules creuses de silice présentant

- une surface BET de l'ordre de 15 à 800 m<sup>2</sup>/g
- une prise d'huile DOP supérieure à 500 ml/100g de silice
- une épaisseur d'écorce de l'ordre de 2 à moins de 10 nm,

le véhicule permettant la mise en dispersion ou en solution pouvant être éventuellement retiré par toute méthode connue comme l'évaporation, la centrifugation, la filtration, la

20 dialyse ...

La granulométrie préférentielle desdites particules peut être de l'ordre de 50nm à 30 µm.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

25

#### **Exemple1**

#### Préparation de particules constituées d'un coeur de carbonate de calcium et d'une écorce de silice

On prépare un pied de cuve, par introduction dans un réacteur de 15 litres de 5 litres

30 d'eau, 0,68 M de sodium sous forme de chlorure de sodium, 1150 g de carbonate de calcium précipité présentant une granulométrie de 4µm, une surface spécifique BET de 16 m<sup>2</sup>/g et du silicate de sodium de rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 3,5 (solution aqueuse à 130g de SiO<sub>2</sub> par litre) en quantité correspondant à une concentration de 3 g de SiO<sub>2</sub> par litre de pied de cuve. Le pied de cuve de pH 9, est porté à 90°C et maintenu sous agitation.

35 On introduit ensuite simultanément

- une solution aqueuse de silicate de sodium de rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 3,5 dont la concentration est de 130g de SiO<sub>2</sub> par litre de solution,
- et une solution aqueuse d'acide sulfurique contenant 80g d'acide par litre,

de façon à former 230g de silice en 30minutes.

Après mûrissement pendant 30 minutes, la bouillie obtenue est filtrée ; le gâteau de filtration est lavé à l'eau puis séché en étuve à 80°C.

L'analyse du produit par microscopie électronique (MET) montre que l'épaisseur de la  
5 couche de silice déposée est de l'ordre de 5nm.

La surface BET des particules est de 21 m<sup>2</sup>/g.

La cinétique d'ajout du silicate de sodium a été de 0,4g(SiO<sub>2</sub>)/h/g(CaCO<sub>3</sub>), contre 0,08g(SiO<sub>2</sub>)/h/g(CaCO<sub>3</sub>) selon l'art antérieur (US-A-2,885,366).

#### 10 Elimination du coeur

300 g des particules sèches obtenues ci-dessus sont redispersées dans 2,7 litres d'eau.

De l'acide chlorhydrique concentré (8,5 M) est ajouté de façon à descendre le pH jusqu'à 2; l'addition d'acide se poursuit pendant 30 minutes jusqu'à stabilisation à ce pH.

Le produit obtenu est ensuite filtré, lavé abondamment et séché à l'étuve à 80°C.

15 Les particules creuses obtenues présentent les caractéristiques suivantes :

- une surface BET de 207 m<sup>2</sup>/g
- une prise d'huile DOP de 612 ml/100g de silice
- une épaisseur d'écorce de l'ordre de 5nm

#### 20 **Exemple 2**

On disperse sous faible cisaillement 50g de silice creuse préparée à l'exemple 1, dans 500ml de cyclométhicone (huile silicone volatile MIRASIL CM4 commercialisée par RHONE-POULENC).

Le mélange est laissé sous faible cisaillement, à température ambiante pendant 10  
25 minutes. La quantité de cyclométhicone encapsulée est mesurée par augmentation de la masse des particules sèches obtenues. On constate que la masse desdites particules a été multipliée par 6.

#### **Exemple 3**

30 On disperse sous faible cisaillement 50g de silice creuse préparée à l'exemple 1, dans 500ml d'arôme menthe HERBAL.

Le mélange est laissé sous faible cisaillement, à température ambiante pendant 10  
35 minutes. La quantité d'arôme encapsulée est mesurée par augmentation de la masse des particules sèches obtenues. On constate que la masse desdites particules a été multipliée par 6.

#### **Exemple 4**

On disperse sous faible cisaillement 50g de silice creuse préparée à l'exemple 1, dans 500ml d'une solution de concentré parfumant à 15% dans de la cyclométhicone. Le mélange est laissé sous faible cisaillement, à température ambiante pendant 10 minutes. La quantité de solution de concentré parfumant encapsulée est mesurée par 5 augmentation de la masse des particules sèches obtenues. On constate que la masse desdites particules a été multipliée par 6.

## REVENDEICATIONS

1) Procédé de préparation de particules creuses comprenant une écorce de silice, par précipitation de silice active à partir d'une solution aqueuse de silicate de métal alcalin M, de rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 2 au moins, de préférence de l'ordre de 2,5 à 4, avec réglage du pH à l'aide d'un agent acidifiant, sur un support en un matériau autre que la silice, séparation de la bouillie de silice formée et séchage de la suspension de silice récupérée, avec élimination du support, ledit procédé étant caractérisé en ce que - l'opération de formation de bouillie de silice par précipitation est réalisée selon les étapes suivantes :

\* une première étape consistant à mettre en oeuvre un pied de cuve initial de pH de l'ordre de 8 à 10, comprenant

- . de l'eau,
  - . au moins un support organique ou inorganique différent de la silice, support insoluble dans l'eau dans les conditions de pH de l'opération de formation de bouillie, mais susceptible d'être au moins partiellement éliminable sans dissolution ou destruction de l'écorce de silice, lors de l'opération ultérieure d'élimination,
  - . un sel électrolyte du groupe des métaux alcalins, la quantité d'électrolyte présente étant d'au moins environ 0,4 mole, de préférence de l'ordre de 0,4 à 1,5 mole d'ion métal alcalin par litre de pied de cuve,
  - . éventuellement un agent basique ou tampon,
- à une température de l'ordre de 80 à 98°C ;

\* une deuxième étape consistant à introduire dans ledit pied de cuve,

- . le silicate de métal alcalin sous forme d'une solution aqueuse contenant au moins environ 100 grammes de  $\text{SiO}_2$  / litre , de préférence de l'ordre de 100 à 330 grammes de  $\text{SiO}_2$  / litre,
- . et l'agent acidifiant,

dans des conditions telles que la cinétique C de formation de silice active, exprimée en grammes de silice / heure / gramme de support, corresponde à une valeur

$$C \geq 3 (A/200) 2^n ,$$

de préférence  $C \geq 4 (A/200) 2^n$   
et tout particulièrement  $C \geq 6 (A/200) 2^n$

- . n étant égal à  $(T-90) / 10$
- . A représentant la surface spécifique, exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ , du support à enrober
- . et T la température en °C,

le milieu réactionnel présentant un pH sensiblement constant de l'ordre de 8 à 10 et étant maintenu à une température de l'ordre de 80 à 98°C, et ce jusqu'à ce que la quantité désirée de silice soit formée,

- et en ce que particules obtenues comprenant une écorce de silice active et un coeur constitué par ledit support, sont soumises à une opération d'élimination du matériau constituant le support, sans dissolution ni destruction de l'écorce de silice active.

5           2) Procédé selon la revendication 1) caractérisé en ce que le silicate de métal alcalin est un silicate de sodium ou de potassium.

              3) Procédé selon la revendication 1) ou 2) caractérisé en ce que l'agent acidifiant est un acide minéral ou organique  
10

              4) Procédé selon la revendication 3) caractérisé en ce que l'agent acidifiant est de l'acide sulfurique, nitrique, chlorhydrique, acétique, formique ou carbonique.

              5) Procédé selon la revendication 4) caractérisé en ce que l'agent acidifiant est de  
15 l'acide sulfurique, sous forme d'une solution aqueuse présentant une concentration de l'ordre de 60 à 400 g/l.

              6) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau constituant le support, est choisi parmi les matériaux susceptibles  
20 d'être éliminés par l'une des opérations suivantes, traitement thermique pour les matériaux solides ou liquides, traitement par dissolution à l'aide d'un acide minéral ou organique à un pH inférieur à 8, de préférence de l'ordre de 2 à 7 ou à l'aide d'un solvant apolaire pour les matériaux solides ou séparation pour les matériaux liquides, et en ce que ledit matériau est éliminé par mise en oeuvre de l'opération correspondante.  
25

              7) Procédé selon la revendication 6) caractérisé en ce que les matériaux solides susceptibles d'être éliminés par dissolution à l'aide d'un acide, sont choisis parmi les sels inorganiques, les métaux, les polymères organiques, les polysaccharides réticulés solubles à un pH inférieur à 8, de préférence de l'ordre de 2 à 7.  
30

              8) Procédé selon la revendication 7) caractérisé en ce que ledit matériau est du carbonate de calcium.

              9) Procédé selon la revendication 6) caractérisé en ce que les matériaux solides  
35 susceptibles d'être éliminés par dissolution à l'aide d'un solvant apolaire sont choisis parmi les polymères organiques non alcalisolubles.

- 10) Procédé selon la revendication 6) caractérisé en ce que les matériaux liquides susceptibles d'être éliminés par séparation sont choisis parmi les huiles végétales, les huiles minérales, l'huile de vaseline, les huiles silicones.
- 5            11) Procédé selon la revendication 10) caractérisé en ce que l'opération de séparation est une opération de centrifugation, filtration, distillation, évaporation, dialyse ou osmose.
- 10           12) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau autre que la silice présente une taille de l'ordre de 50nm à 20µm.
- 15           13) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyte est du sulfate, chlorure, nitrate ou hydrogénocarbonate de sodium.
- 20           14) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support est mis en oeuvre sous forme d'une dispersion aqueuse lorsqu'il s'agit d'un matériau solide, ou sous forme d'une émulsion aqueuse s'il s'agit d'un liquide.
- 25           15) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de support pouvant être mise en oeuvre est telle que le pied de cuve formé contienne de l'ordre d'au moins 10% de son poids de support solide, ou de l'ordre d'au moins 10% de son volume de support sous forme liquide.
- 30           16) Procédé selon la revendication 15), caractérisé en ce que le pied de cuve contient jusqu'à 50% de son poids ou de son volume de support solide ou liquide.
- 35           17) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième étape de formation de bouillie est réalisée par introduction simultanée de silicate de métal alcalin et d'agent acidifiant, jusqu'à la formation d'au moins 1 à 150 parties en poids de SiO<sub>2</sub> pour 100 parties en poids de support.
- 18) Utilisation des particules creuses de silice obtenues selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes, comme charges creuses pour polymères, matériaux de construction, caoutchouc, papier, peinture, comme agents absorbants, comme abrasifs pour dentifrice ou pour la préparation de réservoirs de matière active, la libération de ladite matière active étant réalisée par rupture mécanique de l'écorce de silice ou par dissolution de l'écorce de silice en milieu basique.

19) Particules creuses de silice caractérisées en ce qu'elle présentent

- une surface BET de l'ordre de 15 à 800 m<sup>2</sup>/g
  - une prise d'huile DOP supérieure à 500 ml/100g de silice
- 5 - et une épaisseur d'écorce de l'ordre de 2 à moins de 10 nm.

20) Procédé de préparation des particules creuses de silice faisant l'objet de la revendication 19), par mise en oeuvre du procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 17), en respectant l'inéquation suivante :

10 
$$\text{Masse en g de SiO}_2 \text{ déposée par m}^2 \text{ de support} \times \text{BET du support en m}^2/\text{g} < 0,02$$

21) Utilisation des particules creuses de silice faisant l'objet de la revendication 19) ou obtenues selon le procédé faisant l'objet de la revendication 20), pour la préparation de réservoirs de matières actives choisies parmi les arômes, dérivés d'arômes, parfums, émoullients, agents humectants, hydratants, conditionants, la libération de la matière active étant réalisée par rupture de l'écorce de silice par contrainte mécanique.

15

22) Réservoir de matières actives choisies parmi les arômes, dérivés d'arômes, parfums, émoullients, agents humectants, hydratants, conditionants, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules comprenant une écorce de silice encapsulant ladite matière active, ladite écorce de silice présentant

- une surface BET de l'ordre de 15 à 800 m<sup>2</sup>/g
- une prise d'huile DOP supérieure à 500 ml/100g de silice
- et une épaisseur de l'ordre de 2 à moins de 10 nm.

20

25

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-H-1 447 (H. R. LINTON) * revendications 1,2; exemple 1 * ---	1-4,6-8
D,X	US-A-5 024 826 (H.R. LINTON) * colonne 1, alinéa 1; revendications 3,4; exemples 1-8 * * colonne 5, ligne 19-23 * * revendication 1 *	1-4,6-8, 12,14,18
A	---	19
D,A	US-A-2 885 366 (R.K. ILER) * revendications 1-13 * ---	1
A	WO-A-96 11054 (BAR-ILAN UNIVERSITY & LICHTENSTEIN, J.) ---	
A	EP-A-0 396 450 (RHONE POULENC CHIMIE) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C09C C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
22 Janvier 1997		Van Bellinghen, I
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  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  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EPO FORM 1503 (01.82 (P04C13))