



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication:

0 622 453 A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt: 93401078.6

⑮ Int. Cl.⁵: **C11D 17/00, C11D 3/395**

⑯ Date de dépôt: **26.04.93**

⑭ Date de publication de la demande:
02.11.94 Bulletin 94/44

⑯ Demandeur: **SETRIC INTERNATIONAL S.A.**
chemin des Monges,
B.P. 9
F-31450 Deyme (FR)

⑯ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT

⑯ Inventeur: **Chelle, René**
1 Route de Venerque
F-31190 Grepia (FR)

⑯ **Procédé de protection particulière d'un produit combustible contre l'action d'un produit chloré avec lequel il est mélangé.**

⑯ L'invention vise la mise en oeuvre du procédé de microencapsulation pour obtenir des mélanges stables de poudres chimiquement incompatibles entre elles grâce à l'utilisation d'un produit de microencapsulation inerte vis-à-vis des autres constituants.

Les mélanges sont réalisés avec des produits chlorés dérivés de l'acide isocyanurique et des huiles essentielles parfumées. Ces dernières sont enfermées dans les microcapsules réalisées au moyen de produits tels que l'amidon qui forment la carapace de la microcapsule et qui empêchent ou limitent le contact de ces huiles avec le produit chloré.

En présence d'eau, tous ces produits sont dissous et la réaction d'oxydation n'a plus lieu. La solution ainsi constituée contient des ions hypochlorites parfumés tout comme l'Eau de Javel prête à l'emploi dont l'odeur désagréable est masquée par le parfum.

EP 0 622 453 A1

Cette invention se situe dans le champ d'application domestique des produits chlorés : l'exemple qui nous servira de base explicative dans notre présentation est l'Eau de Javel ou plus précisément les poudres de dichloroisocyanurate et trichloroisocyanurate qui, dissoutes dans l'eau, conduisent à la formation d'acide hypochloreux et d'ions hypochlorites.

5 Les ions hypochlorites issus de la dissolution du chlore et de produits chlorés en poudres sont très largement utilisés comme produit d'entretien industriel ou domestique pour la désinfection et le blanchiment.

10 Dans les applications ménagères de nettoyage et de désinfection, l'opération s'effectue en général à l'aide d'un balai et d'une serpillière ou d'une éponge. Sur des principes analogues, on retrouve la même démarche en milieu industriel en faisant appel le plus souvent à des machines automatiques pour laver les sols par exemple. Une application complémentaire importante est la désinfection des outils et instruments par trempage dans une solution d'hypochlorite de Sodium. Il existe, enfin, un dernier type d'utilisation qui est la décoloration ou le blanchiment. Cette utilisation peut aussi être de nature industrielle, par exemple dans le traitement des laines ou domestique lors des opérations de lavage : dans ce dernier cas, 15 l'application s'opère par addition de poudre ou d'Eau de Javel dans les eaux de lavage ou de rinçage.

15 L'intérêt de notre procédé s'appuie tout d'abord sur une analyse comparée des produits en poudre et des produits proposés en solution aqueuse telle que la traditionnelle "Eau de Javel". Cette comparaison ne concerne pas l'efficacité fonctionnelle des produits qui est, dans tous les cas, excellente. Elle concerne essentiellement les caractéristiques de l'utilisation sur les quatre points suivants :

20 - l'Eau de Javel voit ses propriétés et son efficacité s'altérer dans le temps par inactivation des produits chlorés, ce qui interdit tout stockage prolongé.
 - l'Eau de Javel est un produit liquide, difficile et dangereux à manipuler : l'exemple le plus commun de ces difficultés est celui des risques d'éclaboussures et de taches sur les vêtements lors de la préparation de l'Eau de Javel par dilution des extraits présentés couramment dans des berlingots en PVC souple.
 25 - l'Eau de Javel est un produit volumineux à stocker lorsqu'il est dilué pour une utilisation normale.
 - l'Eau de Javel dégage, lors de l'utilisation, une odeur caractéristique piquante, chlorée qui pour certains est signe de désinfection et de propreté mais pour d'autres est considérée comme extrêmement désagréable.

30 Par comparaison, l'usage de produits solides ne présente que des avantages :

- volumes considérablement réduits à potentiel égal d'activité,
 - stabilité dans la matière de base à l'état solide,
 - simplicité d'une manipulation qui reste sans danger,
 - facilité de stockage de produits compacts et peu encombrants,

35 avec toutefois l'inconvénient, à l'usage, de dégager l'odeur caractéristique de l'Eau de Javel.

Cette analyse a conduit naturellement à la recherche de nouveaux produits et nous devons évoquer l'apparition voilà quelques années de "l'Eau de Javel" proposée en pastille à dissoudre lors de l'usage. Ces pastilles, outre le fait qu'elles nécessitent la mise en oeuvre d'un procédé industriel coûteux, ne résolvent pas le problème des odeurs toujours présentes à l'utilisation. Les contraintes techniques qu'imposent un 40 bon pastillage rendent difficiles l'addition d'adjutants. Elles jouent même à l'encontre d'une bonne dissolution lors de leur mise en oeuvre. Ces pastilles se dissolvent beaucoup trop lentement.

C'est ainsi que nous avons été conduits à préconiser l'usage de poudres et à développer une gamme originale de "Grain de Javel". Nous retrouvons les avantages de stabilité de la matière, de simplicité de manipulation, de facilité de stockage déjà évoqués auxquels nous pouvons ajouter la possibilité d'optimiser 45 les performances des produits par addition de produits complémentaires, comme par exemple :

- des produits tensio-actifs pour les nettoyages,
 - des produits déplaçants la valeur du pH vers des valeurs élevées pour le blanchiment.
 - des produits odorants pour combattre les odeurs désagréables du chlore.

La question incontournable est celle de la compatibilité de ces produits additifs avec les produits de 50 base chlorés qui sont très agressifs. Les choix sont donc extrêmement contraignants et quelquefois, l'incompatibilité ne peut être surmontée en mélange simple. Nous avons déjà breveté des méthodes basées sur la "compartimentation" qui permettent de séparer les produits pendant le stockage et de ne les laisser interagir que pendant l'utilisation (ref 90402110-2-2104 SETRIC). Ces concepts sont mis en pratique dans le traitement des piscines par les produits chlorés. Cette méthode reste lourde d'utilisation et ne peut 55 être appliquée aisément dans le domaine des produits d'entretien.

Notre propos ici est de décrire un procédé original permettant de réaliser des mélanges de poudres incompatibles qui ne seront mises automatiquement en contact qu'en solution lors de l'utilisation. Nous baserons notre description sur un mélange particulièrement difficile : produits chlorés - huiles parfumées.

5 Revenons tout d'abord à l'importance du procédé. En effet, dans l'utilisation courante, les produits chlorés ont une odeur caractéristique, piquante, qui pour certains est signe de propreté et de désinfection mais qui pour d'autres est considérée comme très désagréable. La réalisation de produits parfumés doit donc être considérée comme la base d'une argumentation commerciale mais aussi écologique de nature à préserver l'environnement des utilisateurs.

6 Ce procédé que nous nous proposons d'appliquer est la microencapsulation, déjà connu dans d'autres secteurs mais nouvellement appliqué à la réalisation de mélange des produits incompatibles.

7 Les parfums utilisés pour la réalisation de formules industrielles sont des cocktails chimiques regroupant des solvants inflammables, des molécules odorantes oxydables et des adjuvants de stabilisation 10 pouvant eux aussi subir des dégradations chimiques en présence d'agents oxydants forts. La mise en forme de poudre à forte teneur en parfum (supérieure ou égale à 5 %) avec des isocyanurates chlorés peut amener les risques suivants :

- 8 a) Dénaturation des parfums et dégradation chimique rapide, ce qui limite la durée de vie du produit.
- 9 b) Consommation du chlore contenu dans la poudre.
- 10 c) Les réactions chimiques observées sont exothermiques et la chaleur dégagée peut provoquer l'initiation de la décomposition thermique du Dichloroisocyanurate de Sodium, ce qui rend ce type de mélange dangereux.

11 Ces réactions résultent du fait que les molécules d'isocyanurates chlorés peuvent produire, sous diverses contraintes (humidité, température, pression), un dégagement de chlore gazeux ayant un fort 20 potentiel oxydant vis-à-vis des molécules de parfum.

12 Ces phénomènes chimiques ont pu être objectivés par l'évaluation de mélanges de parfum et d'isocyanurates chlorés sur lesquels ont été évalués la consommation de chlore lors des phases de mélange et l'échauffement de la poudre dû aux réactions chimiques. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

13 Le parfum liquide est rendu pulvérulent par adsorption sur silice atomisée de façon à obtenir une poudre chargée à 50 % pondéral en parfum.

14 La forme d'isocyanurate chloré testé est le Dichloroisocyanurate de Sodium contenant 60 % de chlore actif.

	Mélange parfum limette			Mélange de parfum Pin			Dichloroisocyanurate de Sodium
	5	10	30	5	10	30	
Pourcentage pondéral de l'additif parfumé	5	10	30	5	10	30	0
Elévation de la température observée pendant le brassage	13 °C	16 °C	Décomposition thermique	9 °C	14 °C	21 °C	2 °C
Disparition du "chlore actif disponible" dans la poudre	3,85%	10,6%	-	2,5%	4,8%	13,64%	0

15 L'élévation de température est le reflet de la réaction d'oxydation entre le chlore disponible et le parfum. La chaleur qui peut être ici dissipée dans l'environnement pour les 20 grammes de mélange réalisés ne pourrait pas l'être sur des mélanges de plus gros tonnage et l'autoinflammation observée pour 45 20 grammes de poudre contenant 30 % de parfums pourra apparaître pour des concentrations inférieures à 10% de poudre parfumée. En se référant au tableau ci-dessus, on réalise bien le risque chimique révélé par l'augmentation de température et la disparition du chlore actif de la préparation.

50 La réalisation d'un mélange d'oxydants fort comme les isocyanurates chlorés avec des parfums liquides ou solides ou des agents chimiques potentiellement incompatibles, oblige à isoler physiquement et chimiquement les espèces incompatibles. C'est l'application de cette idée au travers des procédés de microencapsulation qui est l'objet de l'innovation que nous souhaitons breveter.

55 Les procédés de microencapsulation des parfums consistent à inclure des gouttelettes de parfums dans une gangue de produits les isolant des attaques chimiques par le chlore. Les agents filmogènes d'encapsulation sélectionnés pour l'application du procédé avec les isocyanurates chlorés doivent présenter des qualités particulières de résistances chimiques aux oxydants chlorés et un pouvoir émulsifiant important pour les parfums sélectionnés afin d'obtenir une bonne hydrodispersibilité. La taille des gouttelettes de parfum obtenue sera fonction de la dispersion formée avant la phase d'atomisation-séchage pendant

laquelle, la coque externe de la capsule sèchera et durcira pour donner l'enveloppe protectrice. Le résultat de cette opération est une poudre sèche de granulométrie variable composée de grains fortement chargés en parfum mais ne présentant pas sur la face externe de grandes quantités de parfum.

Les produits sélectionnés et testés pour cette application appartiennent à la classe chimique des sucres 5 polymérisés tels que les dextrines, les cyclodextrines, les amidons (modifiés ou non) ou les complexes dextroprotéiques.

Les microcapsules réalisées avec les dextrines et l'amidon modifié se présentent sous forme de grains de forme variable, de taille inférieure à 100 microns donnant une poudre peu coulante. Les charges en parfum liquide sur ces produits atteignent 50 % en poids de la masse finale de la poudre.

10 Les tests de stabilités réalisés sur ces poudres de parfum microencapsulés montrent une meilleure protection du parfum vis-à-vis de l'évaporation, de l'oxydation par l'oxygène atmosphérique et donc une meilleure conservation du produit.

La réalisation de mélange de ces parfums microencapsulés avec les poudres d'isocyanurates chlorés vont nous donner les résultats suivants :

15

20

25

	Mélange parfum limette			Mélange de parfum Pin			Dichloroisocyanurate de Sodium
Pourcentage pondéral de l'additif parfumé	5	10	30	5	10	30	0
Elévation de la température observée pendant le brassage	2,5 °C	2 °C	1 °C	2,5 °C	2 °C	2 °C	2 °C
Disparition du "chlore actif disponible" dans la poudre	0,8%	0,11%	3%	1,3%	3,7%	3,7%	0

35

Les résultats exprimés dans le tableau ci-dessus montrent l'effet de protection de la coque de la capsule. En effet, l'absence d'échauffement de la poudre et la non consommation du chlore actif de la poudre d'isocyanurate montrent la protection apportée au parfum par l'agent encapsulant et cela s'explique 30 par l'effet barrière de l'amidon ou des dextrines sélectionnées vis-à-vis de l'agression chimique des agents chlorés. Cette application originale des procédés de microencapsulation par atomisation séchage permet l'adjonction dans des mélanges d'oxydants forts de parfums ou de tous autres produits oxydables pour 35 lesquels ces mélanges étaient théoriquement impossibles en raison des risques chimiques qu'ils représentaient.

Revendications

1. Procédé de protection d'un produit oxydable contre l'action d'un produit chloré solide avec lequel il est 40 mélangé, caractérisé par le fait que la protection est assurée par les techniques de microencapsulation qui permettent d'isoler la matière oxydable du produit chloré pendant le mélange et sa conservation.
2. Procédé selon la Revendication 1 suivant lequel le produit oxydable est un parfum liquide fixé sur une poudre support.
3. Procédé selon les Revendications 1 et 2 suivant lequel les micro capsules sont réalisées à l'aide d'un 45 produit qui empêche le parfum de s'évaporer et qui est lui-même résistant aux produits chlorés.
4. Procédé selon les Revendications 1, 2 et 3 suivant lequel le parfum micro encapsulé est une poudre dispersible dans l'eau au même titre que les dérivés chlorés.
5. Procédé selon les Revendications 1, 2, 3 et 4 suivant lequel la solution reconstituée à partir du 50 mélange de poudres décrit ci-dessus permet la reconstitution d'une Eau de Javel parfumée.
6. Procédé selon les Revendications 1, 2, 3, 4 et 5 suivant lequel ce principe de microencapsulation 55 permet de façon générale la réalisation de mélanges entre des produits chlorés sous forme solide tels que des dérivés chlorés de l'acide isocyanurique et des agents microencapsulés potentiellement incompatibles tels que des huiles essentielles parfumées.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 93 40 1078

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR-A-2 117 094 (UNILEVER N. V.) * page 2, ligne 30 - page 3, ligne 1; revendications 1,8 * ---	1,4-6	C11D17/00 C11D3/395
X	EP-A-0 414 282 (QUEST INTERNATIONAL) * page 2, ligne 1 - ligne 3; exemple 3 * * page 2, ligne 35 - ligne 39; revendications 1,7,8 * ---	1,4-6	
A	EP-A-0 376 385 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) ---		
A	EP-A-0 382 464 (UNILEVER PLC AND UNILEVER NV) ---		
A	EP-A-0 397 246 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) ---		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8531, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 85-185970 & JP-A-60 112 714 (NISSAN CHEM. IND.) 19 Juin 1985 * abrégé * ---		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 523 287 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) ---		C11D C01B
A	FR-A-2 333 041 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) ---		
A	US-A-3 091 567 (WURZBURG ET AL.) -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE		24 SEPTEMBRE 1993	VAN BELLINGEN I.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			