



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 37044 B1** (51) Cl. internationale : **D06M 23/12; B01J 13/02**
- (43) Date de publication : **29.07.2016**

-
- (21) N° Dépôt : **37044**
- (22) Date de Dépôt : **19.05.2014**
- (71) Demandeur(s) :
- **UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA, AVENUE HASSAN II BP 150 MOHAMMEDIA (MA)**
 - **ECOLE SUPERIEURE DES INDUSTRIES DE TEXTILE ET DE L'HABILLEMENT, KM 8, ROUTE D'EL JADIDA, BP 7731 OULFA CASABLANCA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **hannache hassan ; lahlou mohamed ; cherkaoui omar ; benmoussa dounia**
- (74) Mandataire : **ABDERRAHMANE FARHATE**

-
- (54) Titre : **CAPSULES À SURFACE MODIFIÉE OU NON MODIFIÉE POUR GREFFAGE OU ENDUCTION SUR TEXTILE**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne l'élaboration des capsules fonctionnalisées creuses ou pleines et le procédé de leur fixation, par greffage ou par enduction sur tout type de support textile naturel, artificiel et synthétique. Le procédé d'élaboration est basé sur le choix d'un monomère de dérivé vinylique à bout de chaîne activé. Par ailleurs, dans le procédé de fixation par greffage, les capsules sont modifiées chimiquement afin d'améliorer éventuellement leur affinité de greffage sur le support textile. L'invention concerne également la fixation des capsules par enduction sur tout type de support textile naturel, artificiel et synthétique, organique ou inorganique. Les textiles élaborés seront explorés dans le domaine des textiles à usage technique.

30 DEC 2015

Résumé

La présente invention concerne l'élaboration des capsules fonctionnalisées creuses ou pleines et le procédé de leur fixation, par greffage ou par enduction sur tout type de support textile naturel, artificiel et synthétique. Le procédé d'élaboration est basé sur le choix d'un monomère de dérivé vinylique à bout de chaîne activé. Par ailleurs, dans le procédé de fixation par greffage, les capsules sont modifiées chimiquement afin d'améliorer éventuellement leur affinité de greffage sur le support textile. L'invention concerne également la fixation des capsules par enduction sur tout type de support textile naturel, artificiel et synthétique, organique ou inorganique. Les textiles élaborés seront explorés dans le domaine des textiles à usage technique.

Description détaillée

La présente invention concerne l'élaboration des capsules fonctionnalisées creuses ou pleines et le procédé de leur fixation, par greffage ou par enduction sur tout type de support textile naturel, artificiel et synthétique.

Le procédé d'élaboration est basé sur le choix d'un monomère de dérivé vinylique à bout de chaîne activé. Par ailleurs, dans le procédé de fixation par greffage, les capsules sont modifiées chimiquement afin d'améliorer éventuellement leur affinité de greffage sur le support textile.

L'invention concerne également la fixation des capsules par enduction sur tout type de support textile naturel, artificiel et synthétique, organique ou inorganique. Les textiles élaborés seront explorés dans le domaine des textiles à usage technique.

Plusieurs travaux ont été menés pour élaborer un textile comportant des capsules, nous citons le brevet N° WO2007/096513 où un procédé de greffage par liaison de covalence des capsules en polyamide modifiées a été réalisé. Mais le procédé établi comporte plusieurs étapes en plus au cours du processus, la formation de chlorure d'acyle reste une étape complexe en réalisation. De plus des problèmes d'hydrolyse qui peut être réalisé et qui réduit les chances de fixer les capsules sur le support textile. Par contre, dans notre cas le précurseur d'encapsulation porte déjà un hydrogène labile capable de réagir directement avec le chlore de la triazine ce qui réduit les étapes du processus de greffage des capsules sur le support textile.

Plus particulièrement, la présente invention concerne, dans un premier temps, la synthèse d'un monomère par N-alkylation d'un halogénure d'allyle par une diamine; ce qui permet d'obtenir un dérivé vinylique à bout de chaîne activé notamment par une fonction amine.

Un procédé de synthèse des capsules en poly (N-allyléthylènediamine) par polymérisation radicalaire en système directe et en système inverse est mis en point.

De nos jours l'industrie textile connaît un essor particulier dans le domaine de textile fonctionnel. Ces textiles sont principalement constitués de fibres naturelles, artificielles ou synthétiques, comprenant divers principes actifs et permettant par exemple aux textiles d'emmagasiner et de restituer la chaleur, de libérer plus ou moins rapidement des parfums, des agents hydratants, des agents thérapeutiques, ou encore de piéger ou retenir divers principes actifs de type organiques ou inorganiques venant de la fibre.

Généralement, ces principes actifs sont encapsulés puis fixés ou associées par imprégnation aux fibres de diverses manières. Par exemple dans notre cas par enduction et par liaison covalente.

Dans le mode de fixation par enduction, les capsules sont enduites sur la surface du textile puis recouvert par un polymère notamment le polyuréthane. Dans ce cas, la fixation des capsules est permanente et le procédé est d'une mise en œuvre aisée.

Dans l'autre mode de fixation des capsules par liaison covalente sur tout support cellulosique ou protéinique consiste à modifier la surface des capsules en greffant un groupe de pontage notamment triazine, monotriazine, bis(monochlorotriazine) et autres systèmes chlorohétérocycles.

Puis, la technique de fixation de ces capsules modifiées est inspirée des techniques de teinture des fibres cellulosiques par les colorants réactifs. Les molécules de ces colorants comportent essentiellement un groupe chromophore (groupe responsable de la coloration) et un groupe de pontage (groupe responsable de la liaison de covalence).

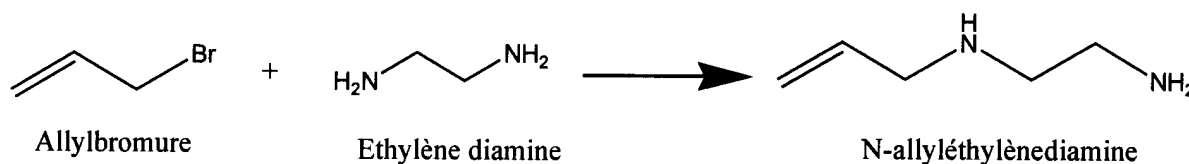
Dans notre cas, le précurseur d'encapsulation possède déjà une fonction capable de réagir directement avec un groupe de pontage, notamment la triazine. A savoir que les conditions réactionnelles de greffage dépendent du type de support ; à savoir que pour les supports cellulosiques un pH basique et un pH acide pour les autres.

La réaction peut être effectuée en milieu aqueux, hydro-organique ou organique, par exemple dans l'eau, dans le cyclohexane, dans les zones de pH adaptées. Il est également avantageux de conduire la réaction en présence d'un agent tensioactif, afin de faciliter l'affinité et le contact entre les capsules et le textile. En plus, des sels minéraux, notamment le carbonate de sodium (Na_2CO_3) sont utilisables en tant base. L'utilisation de tensioactifs tels que Span 80 ou encore Tween 20 s'est avérée également efficace pour le greffage de capsules creuses ou pleines en poly (N-allyléthylènediamine). Ce procédé doit permettre d'établir une liaison forte entre les capsules et le textile.

Exemples

Etape 1 : Synthèse du monomère : N-allyléthylènediamine

La synthèse de N-allyléthylènediamine est effectuée par alkylation d'allylbromure et d'éthylène diamine dans un mélange de solvant notamment Toluène/Ethanol. La réaction est maintenue à température ambiante.

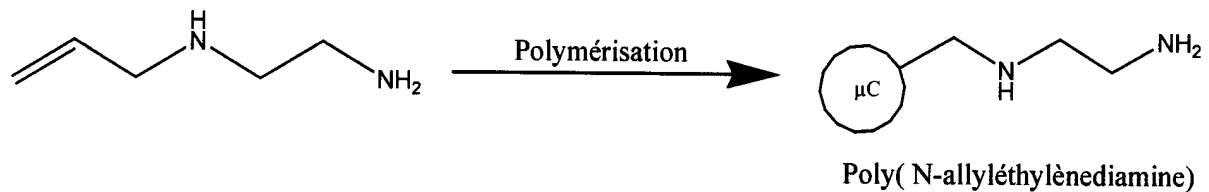


Le produit est recristallisé puis lavé avec de l'éther diéthylique plusieurs fois. Un solide blanc est obtenu avec un rendement de 78%.

Etape 2 : Synthèse des capsules de poly (N-allyléthylènediamine)

La synthèse des capsules de poly (N-allyléthylènediamine) est effectuée par polymérisation radicalaire en émulsion inverse.

Dans un homogénéiseur de type IKA UltraTurrax T25, on introduit 25 mL de cyclohexane, 0.001M de Span 80. Ensuite, 0.005M de N-allyléthylènediamine, 0.001M d'ammonium persulfate et 5 mL d'eau est ajouté à la première phase.



Le mélange réactionnel est maintenu à 70°C sous agitation mécanique à 4000 rpm de façon à assurer une bonne homogénéisation au cours de la synthèse. Cette opération dure trois heures.

En fin de réaction, les capsules sont centrifugées à 3000 rpm pendant 5 min afin de séparer les capsules du milieu réactionnel. Puis les capsules sont lavées plusieurs fois avec l'eau.

On obtient des capsules de diamètre de 1μm dont la membrane est un polymère de poly (N-allyléthylènediamine) dont le cœur exempt de principe actif, est rempli d'eau.

Etape 3 : Modification de la membrane

Les capsules élaborées précédemment sont reprises dans 50 mL de cyclohexane et mélangées avec une solution de 0.5M de 2,4,6-trichlorotriazine est ajoutée. La réaction est maintenue à température ambiante sous agitation magnétique pendant 45 min. Après arrêt de la réaction, le milieu réactionnel est centrifugé et les capsules sont lavées avec l'eau à pH=5.

Le pH=5 de la phase aqueuse conservant les capsules modifiées pour éviter l'hydrolyse de la 2,4,6-trichlorotriazine.

Le produit final est sous forme de capsules à membrane poly (N-allyléthylènediamine) obtenue par polymérisation interfaciale sur laquelle sont greffés des molécules de trichlorotriazine par liaison covalente.

Ces capsules présentent à leur surface des groupements réactifs chlorés susceptibles de former des liaisons covalentes avec les fonctions hydroxyle de la cellulose de la fibre de coton.

Etape 4 : Fixation des capsules sur textile

- ***Méthode de fixation par greffage***

Dans notre étude, le coton est déjà traité c'est-à-dire : désencollé, débouillissé et blanchit.

La technique de greffage des capsules est effectuée selon un procédé similaire à une teinture de fibres de coton, telle que décrite par exemple dans « Basic principles of textile coloration » de A.D. Broadbent, édité par « Society of dyers and colourists », 2001.

La fixation des capsules est effectuée dans une machine d'échantillonnage Ahiba Color de type Nuance TS programmable, équipée de 12 biberons, sont des autoclaves destinées à

contenir le bain de greffage, fixés sur un tambour. Cette machine est utilisée normalement pour réaliser des teintures par épuisement en plein bain.

Dans cette présente invention, le bain de greffage est varié de 1:10 à 1:20. Du Na_2CO_3 à 30g/L est ajouté, afin de favoriser l'adsorption des capsules sur le textile de coton. La montée en température sur la machine est programmée à raison de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. la température finale de greffage des microcapsules sur les fibres de coton est fixée à 50°C . Le bain est maintenue sous agitation pendant 15 min à la température fixée.

A la fin de cette étape, le biberon est sorti de la machine. Un ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) est effectué pour augmenter le pH et permettre la réaction chimique entre les groupements réactifs à la surface des capsules et les groupements hydroxyle des fibres du coton.

Le biberon est remis dans la machine, la température du bain est reportée à 50°C et le pH est d'environ 11. La réaction est conduite pendant 90 min.

En fin de réaction, le tissu est récupéré puis rincé à l'eau jusqu'à neutralisation afin d'éliminer les particules non fixées.

- ***Méthode de fixation par enduction***

Les capsules élaborées précédemment à l'étape 2 sont centrifugées, récupérés puis appliquées par enduction à l'aide d'une racle. Le tissu est séché à 60°C dans une rame pendant 5 min.

Après séchage, le tissu enduit par les microcapsules et recouvert à nouveau par 0.02 mm d'une couche fine de polyuréthane puis séchés dans la rame à 130°C pendant 5 min.

La méthode de fixation par enduction est appliquée sur tout type de textile, naturel, synthétique ou encore artificielle.

Dans ce procédé, la fixation des capsules est permanente et le procédé est d'une mise en œuvre aisée.

Revendications

1. Procédé de synthèse des capsules à partir du monomère d'un dérivé vinylique à bout de chaîne activé et leur fixation soit par greffage selon un procédé à étape réduite ou bien par enduction des microcapsules non modifiée, le dit procédé par greffage à étape réduite comprenant les étapes de :
 - a) Synthèse des capsules à partir du monomère d'un dérivé vinylique à bout de chaîne activé « allyléthylènediamine » ;
 - b) Activation des capsules élaborées par fonctionnalisation avec des groupes réactifs aptes à former des liaisons de covalence avec les groupements réactifs présents à la surface du support textile ;
 - c) Mise en contact des capsules activées avec le support textile et création de la liaison de covalence entre les capsules et le support textile.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape a) correspond à la synthèse des capsules à partir d'allyléthylènediamine.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape a) correspond à la synthèse des capsules par polymérisation radicalaire.
4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape a) correspond à la synthèse des capsules de poly (N-allyléthylènediamine).
5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape b) correspond à une fonctionnalisation des capsules
6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape b) correspond à une activation des capsules par une triazine ou monotriazine ou bis(monochlorotriazine) et autres systèmes chlorohétérocycles.
7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape b) correspond à une activation du support textile.
8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel dans l'étape c), le support utilisé est une fibre textile cellulosique, protéinique, synthétique type polyamide, acrylique et autres.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les capsules sont des capsules de poly (N-allyléthylènediamine) creuses ou pleines.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'utilisation du support est dédiée pour élaborer des textiles à usages techniques fonctionnalisés.

Résultats

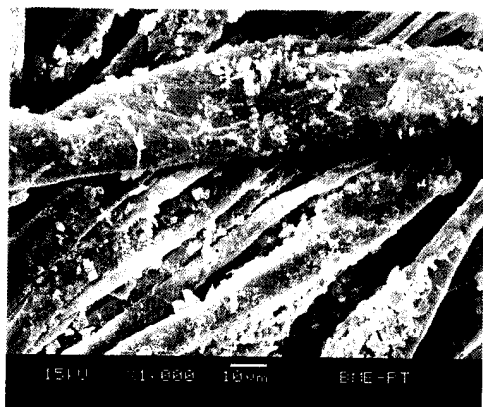


Figure 1. Image du microscope électronique à balayage des tissus élaborés par enduction

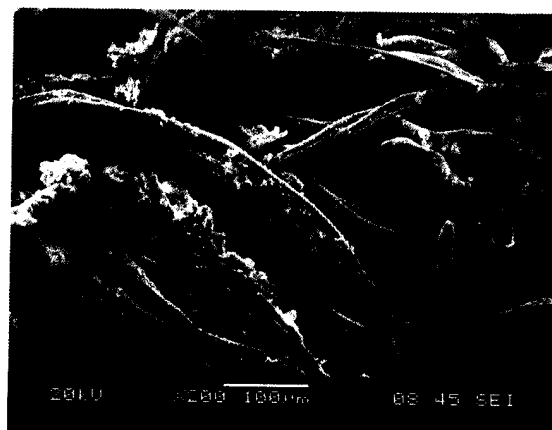
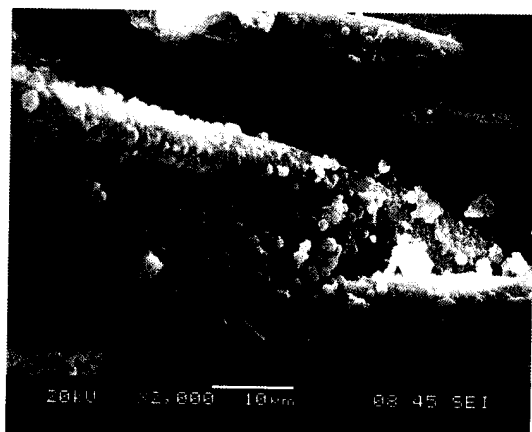


Figure 2. Image du microscope électronique à balayage des tissus élaborés par greffage

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 37044	Date de dépôt : 19/05/2014 ;
Déposant : UNIVERSITE HASSAN II- MOHAMMEDIA and ECOLE SUPERIEURE DES INDUSTRIES DE TEXTILE ET DE L'HABILLEMENT	
Intitulé de l'invention : CAPSULES À SURFACE MODIFIÉE OU NON MODIFIÉE POUR GREFFAGE OU ENDUCTION SUR TEXTILE	
Classement de l'objet de la demande : CIB : B 01J 13/02, D 06M 23/12	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 15/07/2016
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité
Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

D1 : FR2897617, CENTRE NAT RECH SCIENT, 24-08-2007
 D2 : US4711749, MITSUBISHI PAPER MILLS LTD, 08-12-1987
 D3 : JPS55165932, SUMITOMO RUBBER IND, 24-12-1980

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents de l'état de l'art ne divulgue les caractéristiques contenues dans les revendications 1-10, par conséquent, l'objet des revendications 1-10 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue (voir le document D1) un procédé de synthèse des microcapsules creuses ou pleines comprenant les étapes : Préparation des microcapsules par polymérisation, fonctionnalisation de la surface des capsules, Une activation des capsules fonctionnalisées et/ou du support par greffage de groupes réactifs aptes à former des liaisons de covalence avec les groupements réactifs présents à la surface du support et/ou des capsules fonctionnalisées respectivement, mise en contact des capsules fonctionnalisées et éventuellement activées avec le support éventuellement activé et création de liaisons de covalence entre lesdites capsules ledit support. L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce que le monomère utilisé lors de la polymérisation est un allyléthylènediamine (dérivé vinylique). Le problème à résoudre peut être considéré comme la mise à disposition d'un nouveau monomère pour l'élaboration des capsules fonctionnalisées creuses ou pleines.

La solution proposée par l'objet de la revendication 1 peut être considérée comme impliquant une activité inventive et ce pour les raisons suivantes : le monomère allyléthylènediamine n'est pas divulgué en aucun document de l'état de l'art cités D1-D3, et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art D1-D3 pour utiliser ce monomère pour la synthèse de ces microcapsules.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications 2-10 dépendantes de la revendication 1 implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.