

TITRE : COMPOSITIONS DE DETERGENCE AVEC DES PROPRIÉTÉS OLFACTIVES AMÉLIORÉES

5 La présente invention a pour objet des compositions, notamment destinées à la détergence, au lavage et/ou soin du linge, comprenant des microcapsules, et présentant des propriétés olfactives améliorées.

10 Le parfum est aujourd'hui un des premiers facteurs d'achat des produits de soin du linge tels que les lessives et les adoucissants. Les caractéristiques sensorielles appréciées du consommateur sont une odeur agréable et fraîche conférée au linge de façon persistante et prolongée.

15 Parvenir à ce niveau de performance olfactive est un réel défi technologique pour les acteurs du secteur. En effet, d'une part, les parfums sont des substances volatiles qui tendent à s'évaporer rapidement dans le flacon de lessive ou d'adoucissant avant d'avoir pu transmettre une odeur agréable au linge. D'autre part, on constate que les parfums, en tant que substances majoritairement hydrophobes, adhèrent très peu au linge en raison des tensioactifs également présents dans les produits de soin du linge. Une grande partie du parfum contenu dans une lessive ou
20 un adoucissant est donc perdue, soit par évaporation, soit par lavage, sans pouvoir se fixer au linge et le parfumer.

25 Pour surmonter ce problème, une innovation majeure est intervenue dans les années 2 000 avec les microcapsules de parfum. Le bénéfice apporté par l'enveloppe polymère enrobant le parfum dans une microcapsule est multiple. Tout d'abord, l'enveloppe polymère permet de limiter le taux d'évaporation du parfum. Ensuite, l'affinité de l'enveloppe polymère pour les matériaux composant les fibres de tissu permet aux microcapsules de se fixer à ces fibres, fixant ainsi le parfum sur le linge. Enfin, les microcapsules fournissent un effet parfumant prolongé au linge, en se rompant progressivement par effet mécanique lorsque le linge est porté pour libérer
30 petit à petit le parfum.

35 Les microcapsules ont donc permis d'améliorer les performances olfactives des lessives et adoucissants tout en diminuant la quantité de parfum contenue dans ces produits et donc leur coût. Cependant, les fabricants font maintenant face à des contraintes environnementales de plus en plus fortes et cherchent à rendre leurs produits biodégradables. Les microcapsules actuelles, source de microplastiques non biodégradables, sont un frein majeur à cette dynamique.

Les microcapsules principalement utilisées dans les lessives et les adoucissants sont fabriquées par polymérisation interfaciale en émulsion d'un composé de la famille des formaldéhydes avec un composé de la famille des mélamines. De telles compositions de produits de lavage et/ou de soin du linge sont
5 notamment détaillées dans les demandes US 2013/0203642, US 7 119 057, WO 2015/031418, US 2015/0252312 et US 2016/177241. Ces capsules présentent des performances correctes de protection du parfum contre l'évaporation et de parfumage prolongé du linge mais ne sont pas biodégradables.

Des alternatives biodégradables ont été développées, telles que des
10 microcapsules de type matriciel non polymérisées à base de cellulose, de polycaprolactone ou de polyvinylpyrrolidone, notamment décrites dans les demandes CN106614564 ou US 2015/265541. Ces microcapsules sont cependant très poreuses et les propriétés qu'elles pourraient apporter en termes de protection du parfum contre l'évaporation et de parfumage du linge sont insuffisantes.

15 Il existe donc un besoin technique pour des microcapsules qui soient biodégradables tout en améliorant encore les propriétés de parfumage prolongé du linge.

20 La présente invention a donc pour but de fournir une composition destinée notamment au lavage et/ou soin du linge, contenant des microcapsules biodégradables et permettant de conférer une odeur agréable et prolongée au linge.

La présente invention a également pour but de fournir un produit de détergence conférant une odeur agréable et prolongée au linge, et présentant une évaporation
25 moindre de parfum par rapport aux produits actuels contenant des microcapsules.

La présente invention a également pour but de fournir un produit de détergence biodégradable et conférant une odeur agréable et prolongée au linge.

Ainsi, la présente invention concerne une composition comprenant :

- 30 - au moins une composition pour le lavage et/ou le soin du linge, et
- au moins une microcapsule solide dont le diamètre moyen est compris entre 1 μm et 30 μm , comprenant :
- un cœur constitué d'une composition C1 comprenant au moins un agent parfumant, et
35 - une enveloppe solide de polymère réticulé encapsulant totalement à sa périphérie le cœur, ladite enveloppe solide comprenant un polymère réticulé

obtenu par polymérisation d'au moins un monomère ou polymère portant au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate, et carboxylate,

et dans laquelle l'épaisseur de l'enveloppe solide est comprise entre 0,1 μm et 20 μm , de préférence entre 0,2 μm et 8 μm , et préférentiellement entre 0,2 μm et 5 μm .

La présente invention concerne une composition comprenant :

- au moins une composition pour le lavage et/ou le soin du linge, et
- au moins une microcapsule solide dont le diamètre moyen est compris entre 1 μm et 30 μm , comprenant :

- un cœur constitué d'une composition C1 comprenant au moins un agent parfumant, ladite composition C1 étant sous forme d'une émulsion, et

- une enveloppe solide de polymère réticulé encapsulant totalement à sa périphérie le cœur, ladite enveloppe solide comprenant un polymère réticulé obtenu par polymérisation d'au moins un monomère ou polymère portant au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, vinyl ester, thiolène, maléate, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate, et carboxylate,

et dans laquelle l'épaisseur de l'enveloppe solide est comprise entre 0,1 μm et 20 μm , de préférence entre 0,2 μm et 8 μm , et préférentiellement entre 0,2 μm et 5 μm .

De façon surprenante, les inventeurs ont constaté qu'en associant une formule de produit de détergence tel qu'une lessive ou un adoucissant bien connue de l'état de la technique à des microcapsules de polymères réticulés tels que des polyesters réticulés, des polyépoxys réticulés ou des polyuréthanes réticulés, le produit de détergence résultant présente les propriétés suivantes :

- il confère une odeur agréable et prolongée au linge ;

- il présente une évaporation de parfum moindre par rapport aux produits contenant les microcapsules de l'état de la technique ; et

- il est biodégradable.

La composition selon l'invention consiste à combiner à la fois une composition destinée usuellement au lavage et/ou soin du linge, mais ne contenant pas de

microcapsules, comme détaillé plus loin, avec des microcapsules biodégradables dont le cœur contient un agent parfumant.

Selon l'invention, les microcapsules ne comprennent pas de composition de lavage et/ou de soin du linge. En particulier, le cœur des microcapsules utilisées selon l'invention ne comprend pas d'adoucissant, de lessive ou tout produit de détergence.

La présente invention consiste notamment à utiliser des microcapsules biodégradables dont le cœur contient un agent parfumant pour améliorer les propriétés olfactives des compositions de lavage et/ou de soin du linge comme les lessives et adoucissants.

Dans la présente demande, les termes « microcapsules » et « capsules » sont utilisés de façon indifférente.

Compositions pour le lavage et/ou le soin du linge

Comme indiqué ci-dessus, les compositions de l'invention comprennent une composition pour le lavage et/ou le soin du linge.

Ces compositions pour le lavage et/ou le soin du linge sont choisies parmi les compositions bien connues de l'état de la technique destinées à nettoyer et entretenir le linge, mais également à le blanchir, à réduire son aspect froissé, à le rendre plus doux, à faciliter son repassage, à prévenir l'abrasion ou les bouloches.

De préférence, ces compositions ne comprennent pas de (micro)capsules.

En particulier, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge sont des compositions de lessive, en particulier des compositions de lessive liquides, en poudre ou en tablettes. Les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge de la présente invention sont de préférence des compositions de lessive, en particulier des compositions de lavage principal (lavage de tissu) ou des compositions adoucissantes ajoutées au rinçage, notamment comme décrit dans les demandes EP 1 954 793, WO 2016/003699, US 9 284 261 ou WO 2015/150124.

Les compositions de lavage principales peuvent inclure un agent assouplissant pour tissus et les compositions assouplissantes pour tissus ajoutées au rinçage peuvent inclure des composés tensioactifs, en particulier des composés tensioactifs non ioniques.

Le choix du composé tensioactif (tensioactif) et de la quantité présente dépend de l'utilisation envisagée de la composition détergente. Dans les compositions de lavage des tissus, différents systèmes de tensioactifs peuvent être choisis, comme le

sait bien l'homme du métier, pour s'adapter par exemple à différents types de linges ou de machines à laver.

La quantité totale d'agent tensioactif présent dépend également de l'utilisation finale prévue et peut atteindre 60% en poids, par exemple dans une composition pour le lavage des tissus à la main. Dans les compositions pour le lavage en machine des tissus, une quantité de 5 à 40% en poids est généralement appropriée. Typiquement, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon la présente invention comprennent au moins 2% en poids de tensioactif, de préférence de 2% à 60%, notamment de 15% à 40%, et préférentiellement de 25% à 35% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions détergentes appropriées pour une utilisation dans la plupart des machines à laver le linge automatiques contiennent généralement un tensioactif anionique sans savon, ou un tensioactif non ionique, ou des combinaisons des deux dans un rapport approprié quelconque, éventuellement avec du savon.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un tensioactif, notamment choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères et zwitterioniques et leurs mélanges, et en particulier comme décrits en détail dans la littérature, par exemple, dans "Surfaces active Agents and Detergents", volumes I et II, de Schwartz, Perry et Berch.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un tensioactif anionique, notamment choisi parmi les alkylbenzènesulfonates linéaires, en particulier les alkylbenzènesulfonates linéaires ayant une longueur de chaîne alkyle de C8 à C16. De préférence, la teneur de ces tensioactifs est comprise entre 0% en poids et 40% en poids, notamment entre 1% en poids et 25% en poids, et préférentiellement entre 2% en poids et 15% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

A titre de tensioactifs anioniques, on peut également citer les sels alcalins d'acides gras saturés ou insaturés ayant de 12 à 18 atomes de carbone, les sels des semi-esters d'acide sulfurique d'alcools gras ayant de 12 à 18 atomes de carbone, et les produits de sulfatation des tensioactifs non ioniques susmentionnés ayant un faible degré d'éthoxylation ; les alkylsulfates primaires et secondaires, en particulier les alkylsulfates primaires à chaîne ramifiée et statistiques en C8 à C15 ; les (2,3)alkylsulfates secondaires en C10 à C18 ; les alkyl éther sulfates ; les éthoxylates d'alcool gras sulfaté (AES), de préférence d'alkylalcoxy sulfates d'alkyle ; les alkylalkoxycarboxylates d'alkyle en C10 à C18 ; les alkylsulfates ramifiés à mi-

chaîne ; les alkyl alcoxy sulfates ramifiés à mi-chaîne ; les alkylbenzènesulfonates modifiés ; les méthyl ester sulfonates ; les oléfines sulfonates ; les alkyl xylène sulfonates ; les dialkyl sulfosuccinates ; et les esters sulfonates d'acides gras. Les sels de sodium sont généralement préférés.

5

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un tensioactif non ionique.

A titre de tensioactifs non ioniques, on peut citer par exemple les éthoxylates ou propoxylates d'alkylglycosides et/ou d'alcools primaires et secondaires, en particulier les alcools aliphatiques éthoxylés en C8 à C20 avec une moyenne de 1 à 20 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool, et les alcools aliphatiques éthoxylés primaires et secondaires en C10 à C15 ; les alcoylates d'alkylphénol d'alkyle en C6 à C12 dans lesquels les motifs alcoylates sont un mélange d'unités d'éthylèneoxy et de propylèneoxy ; les condensats d'alcool en C12 à C18 et d'alkylphénol en C6 à C12 avec des éthoxylates d'alkyl polyamine séquencés oxyde d'éthylène / oxyde de propylène ; les alkylpolysaccharides ; les amides d'acides gras polyhydroxyliques ; et les tensioactifs ester alcoylés comme les éthoxylates d'ester méthylique gras (MEE).

15

20

A titre de tensioactifs non ioniques, on peut également citer par exemple les tensioactifs non ioniques non éthoxylés tels que les alkylpolyglycosides, les monoéthers de glycérol et les polyhydroxyamides (glucamide), les produits d'éthoxylation et/ou de propoxylation de N-alkylamines, de diols vicinaux, d'esters d'acides gras et d'amides d'acides gras.

25

De tels tensioactifs peuvent être présents dans ces compositions dans des teneurs comprises entre 0% et 40% en poids, de préférence entre 1% et 25% en poids, et préférentiellement entre 2% et 15% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

30

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un tensioactif amphotère.

35

A titre de tensioactifs amphotères, on peut citer par exemple les dérivés d'amines secondaires et tertiaires, les dérivés d'amines secondaires et tertiaires hétérocycliques, ou les dérivés de composés d'ammonium quaternaire, de phosphonium quaternaire ou de sulfonium tertiaire, comme la bétaine, y compris l'alkyl diméthylbétaine et la cocodiméthylamidopropylbétaine, les oxydes d'amines en C8 à C18 et les sulfo- et hydroxybétaines, telles que les N-alkyl-N, N-diméthylammino-1-propanesulfonate où un groupe alkyle peut être en C8 à C18 ou

en C10 à C14 ; les oxydes d'amine solubles dans l'eau comme un oxyde d'alkyl diméthyl amine en C10 à C18 ou un oxyde d'alkoxy éthyle dihydroxyéthyle en C8 à C12.

5 Selon un mode de réalisation, lorsque la composition pour le lavage et/ou le soin du linge est une composition adoucissante, ladite composition contient au moins un composé cationique adoucissant ayant pour but d'assouplir le linge.

 Parmi ces composés cationiques adoucissants, on peut citer les tensioactifs cationiques tels que des sels à base d'ammonium quaternaire dont la solubilité dans
10 l'eau est inférieure à $1 \times 10^{-3}\%$ en poids dans de l'eau déminéralisée à 20°C, comprenant une seule chaîne longue alkyle ou alcényle ayant une longueur moyenne supérieure ou égale à C20 ou plus ; de préférence, des composés comprenant un groupe de tête polaire et deux chaînes alkyles ou alcényles ayant une longueur moyenne de chaîne supérieure ou égale à C14. De préférence, ces composés ont
15 deux longues chaînes alkyles ou alcényles, chacune ayant une longueur moyenne supérieure ou égale à C16. De préférence, au moins 50% des groupes alkyles ou alcényles ont une longueur de chaîne de C18 ou supérieure. Il est préférable que les groupes alkyles ou alcényles à longue chaîne soient principalement linéaires. Par exemple le chlorure de distéaryldiméthyl ammonium et le chlorure de di (alkyl de suif
20 durci) diméthyl ammonium, le chlorure de di (suifoxyl oxyéthyl) diméthyl ammonium et/ou son analogue de suif, les dérivés de la triéthanolamine (TEA quats) tels que le N-méthyl-N,N-triéthanolamine diester de suif ou le chlorure d'ammonium quaternaire diester de suif ou le méthosulphate diester de suif. On peut également citer le diméthylhydroxyéthylammonium quaternaire, le chlorure de
25 diméthylhydroxyéthyl lauryl ammonium, le chlorure de benzalkonium (chlorure de N-alkyl-N,N-diméthylbenzylammonium), le benzalkon B (chlorure de m,p-dichlorobenzyl diméthyl-alkyle en C2-2), le chlorure de benzoxonium, le chlorure de (2-hydroxyéthyle)ammonium, le bromure de cétrimonium (bromure de N-hexadécyl-N,N-triméthylammonium), le chlorure de benzéthonium, les dialkyldiméthylammonium chlorures, tels que le chlorure de di-n-décyldiméthylammonium, le bromure de didécyldiméthylammonium, le chlorure de dioctyldiméthylammonium, le chlorure de 1-cétylpyridinium, les chlorures de benzalkonium ayant des résidus alkyles en C8 à C22, le méthosulfate de méthyl-N-(2-hydroxyéthyl)-N,N-di(acufoxyéthyl)ammonium, le méthosulfate de bis(palmitoyl)éthyle hydroxyéthyl méthylammonium ou le méthyl-
35 N,N-bis(acyloxyéthyl)-N-méthosulfate de (2-hydroxyéthyl) ammonium, ainsi que les polyamines cationiques.

De tels composés cationiques adoucissants peuvent être présents dans ces compositions dans des teneurs comprises de 0,5% à 35%, de préférence de 1% à 30%, notamment de 3% à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Selon un mode de réalisation, lorsque la composition pour le lavage et/ou le soin du linge est une composition adoucissante, ladite composition contient au moins un composé cationique biodégradable adoucissant des tissus tels que des matériaux à base d'ammonium quaternaire biodégradables, par exemple le chlorure de 1,2-bis (sulfonate)-3-triméthylammonium propane comme décrits dans le brevet US
10 4 137 180. De préférence, ces matériaux comprennent de petites quantités du monoester correspondant, par exemple du chlorure de sulfonate-2-hydroxy-3-triméthylammonium propane durci.

 Parmi les composés cationiques adoucissants des tissus, on peut également citer les sels d'alkylpyridinium, les espèces d'imidazoline substituées, les amines
15 primaires, secondaires et tertiaires et les produits de condensation d'acides gras avec des alkylpolyamines.

 De tels composés cationiques peuvent être présents dans ces compositions dans des teneurs comprises de 0,5% à 35%, de préférence de 1% à 30%, plus
20 préférablement de 3% à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

 Selon un mode de réalisation, lorsque la composition pour le lavage et/ou le soin du linge est une composition adoucissante, ladite composition contient au moins un composé cationique adoucissant des tissus hydrosoluble comme ceux décrits dans GB 2 039 556.

25 Selon un mode de réalisation, lorsque la composition pour le lavage et/ou le soin du linge est une composition adoucissante, ladite composition contient au moins un composé non-ionique adoucissant des tissus, comme la lanoline et ses dérivés, les lécithines et d'autres phospholipides.

30 Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un agent stabilisant, qui a notamment pour but de suspendre et stabiliser les microcapsules.

 A titre d'agent stabilisant, on peut citer tout ingrédient connu capable de suspendre des particules et/ou d'ajuster la rhéologie d'une composition liquide, notamment les matériaux cristallins contenant un groupe hydroxy, les polyacrylates,
35 les polycarboxylates, les sels de métal alcalin, les sels de métal alcalino-terreux, les

sels d'ammonium, les sels d'alcanolammonium, les alcool gras en C12 à C20, les dérivés d'acétate de di-benzylidène polyol (DBPA), les polymères cationiques comprenant un premier motif structural dérivé du méthacrylamide et un deuxième motif structural dérivé du chlorure de diallyldiméthylammonium, et une combinaison de ceux-ci. On peut encore utiliser des alcools linéaires en C8 à C22 alcoxylés avec 10 à 20 moles d'oxyde d'alkylène, des alcools en C10 à C20 ou leurs mélanges. D'autres agents stabilisants comprennent les polymères défloculants tels que décrits dans EP 0 415 698 et EP 0 458 599. Avantageusement, l'agent stabilisant non ionique est un alcool linéaire en C8 à C22, alcoxylé avec 10 à 20 moles d'oxyde d'alkylène. Les gommages et autres polysaccharides peuvent également avantageusement être utilisés, par exemple la gomme de gellane, la gomme de carraghénane, la gomme de xanthane, l'alcool polyvinylique et ses dérivés, la cellulose et ses dérivés, y compris les éthers de cellulose et les esters de cellulose et la gomme de tamarin (comprenant par exemple des polymères de xyloglucane), la gomme de guar, la gomme de caroube. On peut enfin citer les acides gras et cires grasses, par exemple des acides alkyl ou alcényl monocarboxyliques en C8 à C24 ou leurs polymères, et l'huile de ricin et ses dérivés. De préférence, on utilise des acides gras saturés, en particulier des acides gras de suif durci en C16 à C18. De préférence, l'acide gras est non saponifié, plus préférablement l'acide gras est libre, par exemple l'acide oléique, l'acide laurique ou l'acide gras de suif.

De tels agents stabilisants peuvent être présents dans ces compositions dans des teneurs comprises de 0,1% à 10% en poids, notamment de 0,5% à 5% en poids, et préférentiellement de 1% à 4% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un adjuvant inorganique améliorant les propriétés de détergence du produit, tels que le carbonate de sodium, éventuellement en combinaison avec un germe de cristallisation pour le carbonate de calcium, les aluminosilicates cristallins et amorphes comme les zéolithes, les phosphates et polyphosphates inorganiques, comme l'orthophosphate de sodium, le pyrophosphate et le tripolyphosphate.

De préférence, de tels adjuvants inorganiques sont présents dans des teneurs comprises entre 5% à 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un adjuvant organique de détergence tel que les acides polycarboxyliques, en particulier l'acide citrique, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide malarique, l'acide fumarique et les acides sacchariques, les acides aminopolycarboxyliques monomères et polymères, en particulier l'acide méthylglycinediacique, l'acide nitrilotriacétique et l'acide éthylènediamine-tétraacétique et l'acide polyaspartique, les acides polyphosphoniques, en particulier l'acide aminotris (acide méthylène phosphonique), les composés éthylènediaminetétrakis (acide méthylène phosphonique) et les acides polymériques tels que le dextrin (poly), acides acryliques polymères, acides méthacryliques, acides maléiques et leurs mélanges de polymères. Tous les acides indiqués sont généralement utilisés sous la forme de leurs sels solubles dans l'eau, en particulier de leurs sels alcalins.

De préférence, de tels adjuvants organiques de détergence sont présents dans des teneurs comprises de 0,5% à 25% en poids, de préférence de 1% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un adjuvant organique de détergence de type monomère de polycarboxylate tels que les citrates, les gluconates, les oxydisuccinates, les mono-, di- et trisuccinates de glycérol, les carboxyméthoxy succinates, les carboxyméthoxymalonates, les dipicolinates, les hydroxyéthyliminodiacétates, les alkyl- et alcénylmalonates et les succinates et les sels d'acide gras sulfonés.

De préférence, de tels adjuvants organiques de détergence sont présents dans des teneurs comprises de 5% à 30% en poids, de préférence de 10% à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un composé de blanchiment peroxy, par exemple des persels inorganiques ou des peroxyacides organiques, capables de produire du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse. Les composés de blanchiment peroxy appropriés comprennent les peroxydes organiques tels que le peroxyde d'urée et les persels inorganiques tels que les perborates, les percarbonates, les perphosphates, les persilicates et les persulfates de métaux

alcalins. On peut particulièrement citer le perborate de sodium monohydraté et tétrahydraté et le percarbonate de sodium, l'acide phtalimidoperoxyacproïque, l'acide peroxybenzoïque, l'hypohalite, l'acide peroxyacétique, l'acide diperoxoazélaïque, l'acide diperoxododécanedioïque et les systèmes d'enzymes oxydantes ou les sels d'acide diperoxydodécanedioïque.

De préférence, de tels composés de blanchiment peroxy sont présents dans des teneurs comprises de 0,1% à 35% en poids, de préférence de 0,5% à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un activateur ou précurseur de blanchiment qui peut être utilisé conjointement avec le composé de blanchiment pour améliorer l'action de blanchiment aux basses températures de lavage, tels que les complexes de métaux catalytiques, les précurseurs de l'acide peroxycarboxylique, plus particulièrement les précurseurs de l'acide peracétique et les précurseurs de l'acide pernoanoïque, par exemple le N,N,N',N'-tétracétyl éthylènediamine (TAED), le nonanoyloxybenzène sulfonate de sodium (SNOBS), l'octanoylcaprolactame, le benzoyloxybenzènesulfonate, le nonanoyloxybenzène-isulphonate, le benzoylvalérolactolactame, le dodécanobenzylacrylate de méthyle. Egalement, un peroxyacide peut être utilisé, tels que les peracides imido peroxycarboxyliques, l'acide phtalimido peroxyacproïque (PAP).

De préférence, de tels activateurs ou précurseurs de blanchiment sont présents dans des teneurs comprises de 0,1% à 8% en poids, de préférence de 0,5% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un stabilisant de blanchiment (séquestrant des métaux de transition) tel que l'éthylènediamine tétra-acétate (EDTA), les polyphosphonates tels que Dequest (marque déposée) et les stabilisants non phosphates tels que EDDS (acide éthylène diamine di-succinique).

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins une enzyme telle que celles de la classe des protéases (en particulier les subtilisines), des cutinases, des amylases, des pullulanases, des hémicellulases, des cellulases, des hémicellulase, des mannanases, des enzymes séparant la pectine, des tannases, des xylanases,

des xanthanases, des β -glucosidases, des carraghénases, des perhydrolases, des oxydases, des oxydoréductases, des lipases et des peroxydases, ainsi que leurs mélanges. Les substances actives enzymatiques obtenues à partir de champignons ou de bactéries, telles que *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* ou *Pseudomonas cepacia* conviennent particulièrement bien. Les enzymes éventuellement utilisés peuvent être adsorbées sur des substances de support et/ou incorporées dans des substances d'encapsulation afin de les protéger d'une inactivation prématurée.

De préférence, de telles enzymes sont présentes dans des teneurs comprises d'environ 0,1% à environ 3,0% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un structurant de poudre, tel qu'un acide gras (ou un savon d'acide gras), un sucre, un copolymère d'acrylate ou d'acrylate / maléate, ou du silicate de sodium.

De préférence, de tels structurants de poudre sont présents dans des teneurs comprises de 1% à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention peuvent comprendre en outre d'autres additifs tels que des polymères de libération des salissures ; des sels inorganiques tels que le sulfate de sodium ou l'hydroxyde de sodium ; des colorants ; et des polymères de découplage.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un agent parfumant libre, c'est-à-dire non-encapsulé. De tels agents parfumants sont bien connus de l'homme du métier et incluent notamment ceux mentionnés, par exemple, dans S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals* (Montclair, N.J., 1969), S. Arctander, *Perfume and Flavor Materials of Natural Origin* (Elizabeth, N.J., 1960), dans la liste de l'International Fragrance Association (IFRA <http://www.ifraorg.org/en/ingredients>) et dans "Flavor and Fragrance Materials", 1991 (Allured Publishing Co. Wheaton, Ill. USA).

De préférence, de tels agents parfumants libre sont présents dans des teneurs comprises de 0,1% à 5%, de préférence de 0,2% à 3%, préférentiellement de 0,3% à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un antimousse, tel qu'une huile de silicone ou de paraffine.

5 De préférence, de tels antimousses sont présents dans des teneurs comprises de 0,05% à 4% en poids, de préférence de 0,1% à 3% en poids, et en particulier de 0,2% à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un agent de dégraissage ou agent antiredéposition tel que les éthers de cellulose non ioniques comme la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, la méthylhydroxypropylcellulose, les polymères d'acide phtalique et/ou d'acide téréphtalique, en particulier des polymères d'éthylène téréphtalates et/ou téréphtalates de polyéthylèneglycol ou leurs dérivés
15 modifiés de manière anionique et / ou non ionique, et de préférence en une teneur comprise entre 0 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un inhibiteur de transfert de
20 couleur ou agent anti-décoloration, tel que les dérivés de la polyvinylpyrrolidone (PVP), du polyvinylimidazole (PVI), les copolymères de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole (PVP/PVI), le polyvinylpyridine-N-oxyde, le poly-N-carboxyméthyl-4-vinylpyridium chlorure, le polyéthylène-glycol-copolymère de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, et leurs mélanges, de préférence en une teneur comprise entre 0 et
25 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un azurant optique, qui peut inclure tout composé présentant une fluorescence, y compris des composés
30 absorbant la lumière UV et la réémettant sous forme de lumière visible "bleue". De tels azurants comprennent : les dérivés de stilbène, de 4,4'-diaminostilbène, de biphenyle, de distyrylbiphényles, les hétérocycles à cinq chaînons tels que les triazoles, les pyrazolines, les oxazoles, les imidazoles, ou les hétérocycles à six chaînons (comme les coumarines, les naphtalamides, les s-triazines).

De préférence, de tels azurants optiques sont présents dans des teneurs comprises de 0 à 0,4%, notamment de 0,1% à 0,3% en poids par rapport au poids total de la composition.

5 Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent au moins un solvant non aqueux, tel que les alcools monohydriques ou polyhydriques, les alcanolamines ou les éthers de glycol, à condition qu'ils soient miscibles à l'eau dans la plage de concentration spécifiée. De préférence, les solvants sont choisis parmi l'éthanol, le n-propanol, 10 l'isopropanol, les butanols, le glycol, le propanediol, le butanediol, le méthylpropanediol, le glycérol, le diglycol, le propyldiglycol, le butyl diglycol, l'hexylène glycol, l'éthylène glycol, l'éthylène glycol, l'éthylène glycol et l'éthylène glycol, le propylène éther d'éthylène glycol, mono-n-butyl éther d'éthylène glycol, éther méthylque de diéthylène glycol, éther éthylique de diéthylène glycol, éther 15 méthylque de propylène glycol, éther éthylique de propylène glycol, le propylène glycol propyl éther, éther monométhylque de dipropylène glycol, éther monoéthylique de dipropylène glycol, méthoxy triglycol, éthoxy triglycol, butoxy triglycol, 1-butoxyéthoxy-2-propanol, 3-méthyl-3-méthoxybutanol, éther de propylèneglycol, de t-butyléther, le di-n-octyl éther et les mélanges de ces solvants.

20 De préférence, de tels solvants non aqueux sont présents dans des teneurs comprises de 0 à 25% en poids, de préférence de 1% à 20% en poids, et en particulier de 2% à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, les compositions pour le lavage et/ou le soin du linge utilisées selon l'invention comprennent de l'eau.

25

Microcapsules solides

Comme indiqué ci-dessus, les compositions de l'invention comprennent au moins une microcapsule solide telle que définie ci-dessus.

30 De préférence, les compositions de l'invention comprennent plusieurs microcapsules solides, c'est-à-dire une série ou un ensemble de microcapsules solides, toutes identiques ou différentes.

Les microcapsules de l'invention sont nommées microcapsules solides en raison de la nature solide de l'enveloppe de polymère réticulé.

35 Selon un mode de réalisation, les microcapsules solides de l'invention comprennent un cœur liquide (non solide).

Les microcapsules utilisées selon l'invention, au vu du choix de monomères et polymères spécifiques, ont la faculté d'être biodégradables.

La biodégradabilité est définie ici comme la faculté d'être dégradé dans un milieu naturel, tel que défini dans les lignes directrices de l'OCDE : OCDE 301 (Biodégradabilité facile), à savoir OCDE 301 A (Essai de disparition du Carbone Organique Dissous (COD)), OCDE 301 B (Essai de dégagement du CO₂), OCDE 301 C (Essai MITI modifié (I)), OCDE 301 D (Essai en flacon fermé), OCDE 301 E (Essai de screening modifié de l'OCDE), OCDE 301 F (Essai de respirométrie manométrique), ou encore OCDE 304A (Biodégradabilité intrinsèque dans le sol), OCDE 306 (Biodégradabilité dans l'eau de mer) et OCDE 310 (Biodégradabilité immédiate - dégagement de CO₂ dans des flacons hermétiquement clos).

Les microcapsules selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent un cœur comprenant au moins un agent parfumant, ledit agent parfumant étant différent de la composition pour le lavage et/ou le soin du linge.

Selon l'invention, la composition pour le lavage et/ou le soin du linge susmentionnée et les microcapsules solides (séries ou ensembles de microcapsules solides) sont des entités différentes.

Selon un mode de réalisation, la composition de l'invention comprend un ensemble de microcapsules solides, chacune desdites microcapsules solides étant telle que définie ci-dessus, et dans laquelle l'écart type de la distribution du diamètre des microcapsules est inférieur à 50%, en particulier inférieur à 25%, ou inférieur à 1 µm.

La distribution de taille des microcapsules solides peut par exemple être mesurée par technique d'analyse d'image des microcapsules prises au microscope optique ou par technique de diffusion de la lumière à l'aide d'un Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) équipé d'une cellule de mesure Hydro SV.

Composition C1

Comme mentionné plus haut, de préférence, la composition C1 est sous forme d'une émulsion, elle comprend donc une phase continue et une phase dispersée.

Selon un mode de réalisation, la composition C1 telle que définie ci-dessus du cœur des microcapsules solides comprend au moins 20% en poids d'agent parfumant par rapport au poids total de ladite composition C1, et de préférence de 25% à 60%, et préférentiellement de 30% à 50% en poids par rapport au poids total de ladite composition C1.

Selon un mode de réalisation, la composition C1 comprend en outre au moins un gélifiant.

Ledit gélifiant peut être choisi dans le groupe des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comprenant notamment aqueux, de préférence choisi dans le groupe constitué de :

- les dérivés de cellulose, tels que les éthers de cellulose : le méthyl cellulose, l'éthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, le méthylhydroxyéthyl cellulose, l'éthylhydroxyéthyl cellulose, le carboxyméthyl cellulose, l'hydroxypropyl cellulose ou le méthylhydroxypropyl cellulose ;

- les polyacrylates (encore appelés carbomères), tels que l'acide polyacrylique (PAA), l'acide polyméthacrylique (PMAA), le poly(hydroxyéthyl méthacrylate) (pHEMA), le poly(N-2-hydroxypropyl méthacrylate) (pHPMA) ;

- les polyacrylamides tels que le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) ;

- le polyvinylpyrrolidone (PVP) et ses dérivés ;

- l'alcool polyvinylique (PVA) et ses dérivés ;
- le poly(éthylène glycol), le poly(propylène glycol) et leurs dérivés, tels que le poly(éthylène glycol) acrylate/méthacrylate, le poly(éthylène glycol) diacrylate/diméthacrylate, le polypropylène carbonate ;

- les polysaccharides tels que les carraghénanes, les gommes de caroube ou gommes tara, le dextran, les gommes xanthanes, le chitosane, l'agarose, les acides hyaluroniques, la gomme gellane, la gomme de guar, la gomme arabique, la gomme adragante, la gomme diutane, la gomme d'avoine, la gomme karaya, la gomme ghatti, la gomme curdlan, la pectine, la gomme konjac, l'amidon ;

- les dérivés protéinés tels que la gélatine, le collagène, la fibrine, la polylysine, l'albumine, la caséine ;

- les polyuréthanes et leurs dérivés.

Ledit gélifiant peut également être choisi dans le groupe des particules solides telles que des argiles, des silices et des silicates utilisables comme agent gélifiant lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau.

A titre de particules solides utilisables dans la composition C1 comme agent gélifiant, on peut citer les argiles et silicates appartenant notamment à la catégorie des phyllosilicates (encore appelées silices en feuillets). A titre d'exemple de silicate utilisable dans le cadre de l'invention, on peut citer la Bentonite, l'Hectorite, l'Attapulgite, la Sepiolite, la Montmorillonite, la Saponite, la Sauconite, la Nontronite, la Kaolinite, le Talc, la Sepiolite, la Craie. Les silices synthétiques pyrogénées peuvent également être utilisées. Les argiles, silicates et silices citées précédemment peuvent avantageusement être modifiées par des molécules organiques telles que des polyéthers, des amides éthoxylées, des sels d'ammonium quaternaires, des diamines à longue chaîne, des esters à longue chaîne, des polyéthylène glycols, des polypropylène glycols.

De préférence, ledit gélifiant est choisi dans le groupe constitué des dérivés de cellulose, des polyacrylates, des dérivés de poly(éthylène glycol) et des silices synthétiques.

Selon un mode de réalisation, la composition C1 comprend entre 0,1% et 30% en poids d'agent gélifiant, de préférence entre 0,5% et 20%, de manière plus préférentielle entre 0,5% et 10%.

Selon un mode de réalisation, la composition C1 comprend entre 30% et 70% en poids d'eau, de préférence entre 35% et 65%, et de manière plus préférentielle entre 35% et 60%.

Selon un mode de réalisation, la composition C1 comprend en outre au moins un tensioactif, notamment choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques. A titre de tensioactifs, on peut citer par exemple les polymères blocs oxyéthylénés / oxypropylénés tels que les Poloxamers ; les esters d'acide gras de sorbitan et leurs dérivés oxyéthylénés, comme le monostéarate de sorbitan, le monopalmitate de sorbitan, les stéarates, palmitates et oléates de sorbitan oxyéthylénés ; les dérivés de polyéthylène glycol et d'un mélange de glycérides (mono-, di- et tri-glycérides) d'acide caprylique et d'acide caprique ; les alkylpolyglycosides et notamment les alkylpolyglucosides comme le caprylyl/capryl glucoside ou le laurylglucoside.

Selon un mode de réalisation, la composition C1 comprend en outre au moins un agent correcteur d'hydrophobicité du parfum. Ces agents sont des matériaux hydrophobes dont le ClogP est supérieur à 4, de préférence supérieur à 6, et possédant une bonne miscibilité avec les parfums utilisés. Parmi ces agents, on peut citer par exemple les huiles de mono-, di et tri-glycéride comme les triglycérides capriques / capryliques ; les esters d'acides gras d'oligomères de polyglycérol, de polyéthylène glycol, de polypropylène glycol et de polybutylène glycol ; les alcoxyates d'alcool gras non ioniques comme le myristate d'isopropyle, le diéthyl phthalate, le dibutyl phthalate, le diisodécyl adipate ; les huiles minérales ; les huiles de silicone comme le polydiméthylsiloxane et le polydiméthylcyclsiloxane; le phtalate de diéthyle ; les polyalphaoléfinés ; l'huile de ricin.

De préférence, la composition C1 est sous forme d'une nanoémulsion dans laquelle la phase continue est un gel aqueux. De préférence, le diamètre moyen des gouttes de ladite nanoémulsion est compris entre 50 nm et 5 µm, de préférence entre 100 nm et 3 µm, et préférentiellement entre 100 nm et 1 µm.

De préférence, la composition C1 est sous forme d'une émulsion dans laquelle la phase continue est un gel aqueux.

De préférence, le diamètre moyen des gouttes de ladite émulsion est compris entre 50 nm et 5 µm, de préférence entre 100 nm et 3 µm, et préférentiellement entre 100 nm et 1 µm.

Les inventeurs ont constaté qu'un paramètre déterminant pour limiter l'évaporation de l'agent parfumant des microcapsules est la stabilité dans le temps de l'émulsion de la composition C1, c'est-à-dire que la distribution de taille évolue très peu dans le temps.

Pour obtenir cette stabilité, l'ajout d'un agent gélifiant est particulièrement avantageux puisqu'il permet de ralentir la coalescence des gouttes d'émulsion.

Agent parfumant

Comme mentionné ci-dessus, la composition C1 comprend au moins un agent parfumant.

Ainsi, la composition C1 selon l'invention peut comprendre un agent parfumant unique (ou parfum unique) ou un mélange de plusieurs agents parfumants (ou mélange de plusieurs parfums).

Parmi les agents parfumants, on peut notamment citer tout type de parfum ou de fragrance, ces termes étant utilisés ici de façon indifférente. Ces parfums ou

fragrances sont bien connus de l'homme du métier et incluent notamment ceux mentionnés, par exemple, dans S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals (Montclair, N.J., 1969), S. Arctander, Perfume and Flavor Materials of Natural Origin (Elizabeth, N.J., 1960), dans la liste de l'International Fragrance Association (IFRA <http://www.ifraorg.org/en/ingredients>) et dans "Flavor and Fragrance Materials", 1991 (Allured Publishing Co. Wheaton, Ill. USA).

Les parfums utilisés dans le cadre de la présente invention peuvent comprendre les produits naturels comme les extraits, les huiles essentielles, les absolus, les résinoïdes, les résines, les concrètes, etc... ainsi que les substances basiques de synthèse comme les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les éthers, les acides, les esters, les acétals, les cétals, les nitriles, etc..., y compris les composés, saturés et insaturés, les composés aliphatiques, alicycliques et hétérocycliques.

Selon un mode de réalisation, l'agent parfumant comprend moins de 10%, voire moins de 7,5%, en poids de composé(s) avec un ClogP inférieur à 2,1, par rapport au poids total dudit agent parfumant. Selon un mode de réalisation, l'agent parfumant ne comprend pas de composé avec un ClogP inférieur à 2,1.

Enveloppe solide

Selon un mode de réalisation, les microcapsules solides susmentionnées comprennent une enveloppe solide entièrement composée de polymère réticulé tel que défini ci-dessus.

L'enveloppe solide susmentionnée est formée d'un polymère réticulé obtenu par polymérisation d'au moins un monomère ou polymère portant au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, vinyl ester, thiolène, maléate, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate, et carboxylate.

Selon l'invention, le terme « monomère » ou « polymère » désigne toute unité de base adaptée pour la formation d'un matériau solide par polymérisation, soit seul soit en combinaison avec d'autres monomères ou polymères. Le terme « polymère » englobe également les oligomères.

Selon un mode de réalisation, le polymère réticulé est obtenu par polymérisation à partir d'un monomère ou polymère choisi parmi les esters ou polyesters aliphatiques ou aromatiques, les uréthanes ou polyuréthanes, les

anhydrides ou polyanhydrides, les saccharides ou polysaccharides, les éthers ou polyéthers, les amides ou polyamides, et les carbonates ou polycarbonates, lesdits monomères ou polymères portant en outre au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, vinyl ester, thiolène, maléate, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate, et carboxylate.

Parmi les exemples de tels monomères ou polymères, on peut citer, mais de façon non limitative, les composés suivants et leurs mélanges :

- la famille des esters et polyesters aliphatiques ou aromatiques comprenant notamment les polyglycolides (PGA), les polylactides (PLA), les poly(lactide-co-cycloalide) (PLGA), les poly(ortho esters) comme par exemple la polycaprolactone (PCL), la polydiacétone, le poly(éthylène succinate), le poly(butylène succinate) (PBS), le poly(éthylène adipate), le poly(butylène adipate), le poly(éthylène sébacate), le poly(butylène sébacate), la poly(valéro lactone) (PVL), la poly(décalactone), le polyhydroxyvalérate, le poly(acide beta-malique), le poly-3-hydroxybutyrate (PHB), le poly-3-hydroxy-butyrato-co-3-hydroxyvalérate (P-3HB-3HV), le poly-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate (P-3HB-4HB), le poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate-co-4-hydroxybutyrate (P-3HB-3HV-4HB), le poly (3-hydroxy valérate), le poly (3-hydroxypropionate), le poly (3-hydroxycaproate), le poly (3-hydroxyoctanoate), le poly (3-hydroxydécanoate), le poly (3-hydroxyundécanoate), le poly (3-hydroxydodécanoate), le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxy valérate), le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxydécanoate), le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxypropionate), le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyoctanoate), le poly(3-hydroxyheptanoate), le poly(3-hydroxyhexanoate), le poly(2-hydroxybutyrate), le poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), le poly(4-hydroxybutyrate), le poly(4-hydroxybutyrate-co-2-hydroxybutyrate), le poly(4-hydroxypropionate), le poly(4-hydroxyvalérate), le poly(5-hydroxybutyrate), le poly(5-hydroxyvalérate), le poly(6-hydroxyhexanoate), le poly(alkylène alkanoate), le poly(alkylène dicarboxylate), le poly(butylène adipate), le poly(butylène adipate-co-téréphthalate), le poly(butylène carbonate), le poly(butylène pimelate), le poly(butylène succinate), le poly(butylène succinate-co-adipate), le poly(butylène succinate-co- carbonate), le poly(butylène sébacate), le poly(butylène sébacate-co-téréphthalate), le poly(butylène succinate-co-téréphthalate), le poly(butylène succinate-co-lactate), le poly(cyclohexène carbonate), le

polydiaxanone, le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène carbonate), le poly(éthylène décaméthylate), le poly(éthylène furanoate), le poly(éthylène oxalate), le poly(éthylène succinate), le poly(éthylène succinate-co-adipate), le poly(éthylène sébacate), le poly(éthylène succinate-co-téréphthalate), le poly(éthylène subérate), le poly(hexaméthylène sébacate), le poly(glycolide-co-caprolactone), le poly(lactide-co-epsilon-caprolactone), le poly(mandélide), le poly (B-malic acid), le poly(b-propiolactone), le poly(propylène succinate), le poly(tétraméthylène adipate-co-téréphthalate), le poly(tétraméthylène carbonate), le poly(triméthylène carbonate), le poly(tétraméthylène succinate)-co-(tétraméthylène carbonate), le poly(triméthylène adipate), le poly(méthylène adipate-co-terephthalate), le poly(tétraméthylène adipate), le poly(tétraméthyl glycolide), le poly(butylène succinate), le poly(valéro lactone), portant en outre au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, vinyl ester, thiolène, maléate, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate et carboxylate ;

- la famille des anhydrides ou polyanhydrides comme ceux dérivés de l'acide polysébacique, de l'acide polyadipique, de l'acide polytéréphthalique, de l'acide poly(bis(*p*-carboxyphénoxy)alkane, ou plus largement des polyanhydrides décrits à titre d'exemple dans *Advanced Drug Delivery Reviews* 54 (2002) 889-910, portant en outre au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, vinyl ester, thiolène, maléate, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate et carboxylate ;

- la famille des saccharides et des polysaccharides, comprenant notamment les carraghénanes, les dextrans, les cyclodextrines, comme par exemple l'acide hyaluronique, l'agarose, le chitosan, la chitine, l'alginate, l'amidon, le cellulose and ses dérivés tels que le méthyl cellulose, l'éthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, le méthylhydroxyéthyl cellulose, l'éthylhydroxyéthyl cellulose, le carboxyméthyl cellulose, l'hydroxypropyl cellulose ou le méthylhydroxypropyl cellulose, portant en outre au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, vinyl ester, thiolène, maléate, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate et carboxylate ;

- la famille des éthers et polyéthers, comprenant notamment les polyéthylène glycols, portant en outre au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, vinyl ester, thiolène, maléate, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate et carboxylate ; et

- la famille des amides et polyamides, comprenant notamment les poly(ester amide) ou le polyphthalamide, portant en outre au moins une fonction réactive choisie

dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, vinyl ester, thiolène, maléate, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate et carboxylate ;

5 - la famille des polyuréthanes, comprenant notamment les produits de réaction de polyols avec des polyisocyanates, lesdits produits de réaction portant en outre au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, vinyl ester, thiolène, maléate, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate et carboxylate. Parmi les polyols susmentionnés, on peut citer le 1,4-butanediol, le 1,2-propanediol, l'hexanediol, le néopentyl glycol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, le méthylpropanediol, le bisphénol A, le polyoxypropylène diol, le polybutadiène diol, l'oxytétraméthylène glycol, l'éthylène glycol adipate diol, le polyéthylène adipate glycol propylène glycol diol, le polyadipate diéthylène glycol diol, le polyéthylène adipate-diéthylène glycol ester diol, le pentaérythritol, le glycérol, le triméthylolpropane, le trishydroxyéthylpropane, ou 10 l'oxypropylène triol. Parmi les polyisocyanates susmentionnés, on peut citer les dérivés d'hexaméthylène diisocyanate, les dérivés de méthylène dicyclohexyl diisocyanate, ou les dérivés d'isophorone diisocyanate.

20 Selon un mode de réalisation préféré, le polymère réticulé est choisi dans le groupe constitué des polyesters réticulés, des polyépoxy réticulés et des polyuréthanes réticulés.

De préférence, le polymère réticulé de l'enveloppe des microcapsules solides est obtenu par polymérisation d'une composition C2 comprenant au moins un monomère ou polymère portant au moins une fonction réactive tel que défini ci-dessus, au moins un agent réticulant et éventuellement au moins un photoinitiateur ou catalyseur de réticulation.

30 Par « agent réticulant », on entend un composé porteur d'au moins deux fonctions réactives susceptibles de réticuler un monomère ou un polymère, ou un mélange de monomères ou de polymères, lors de sa polymérisation.

L'agent réticulant peut être choisi parmi des molécules portant au moins deux fonctions identiques ou différentes choisies dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, vinyl ester, thiolène, maléate, époxy, siloxane, amine, lactone, phosphate et carboxylate.

A titre d'agent réticulant, on peut notamment citer :

- les diacrylates, comme le 1,6-hexanediol diacrylate, le 1,6-hexanediol diméthacrylate, le polyéthylène glycol diacrylate, le polyéthylène glycol diméthacrylate, le 1,9-nonanediol diméthacrylate, le 1,4-butanediol diméthacrylate, le 1,3-butanediol diméthacrylate, le 1,10-décanediol diméthacrylate, le bis(2-méthacryloxyéthyl) N,N'-1,9-nonylène biscarbamate, le 1,4-butanediol diacrylate, le 1,5-pentanediol diméthacrylate, l'allyl méthacrylate, le N,N'-méthylènebisacrylamide, le 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane, le tétraéthylène glycol diacrylate, le diéthylène glycol diacrylate, le triéthylène glycol diacrylate, le triéthylène glycol diméthacrylate, le polyéthylène glycol diglycidyl éther, le N,N-diallylacrylamide ou le glycidyl méthacrylate ;
- les acrylates multifonctionnels comme le dipentaérythritol pentaacrylate, le 1,1,1-triméthylolpropane triacrylate, le 1,1,1-triméthylolpropane triméthacrylate, l'éthylènediamine tétraméthacrylate, le pentaérythritol triacrylate ou le pentaérythritol tétraacrylate ; et
- les acrylates possédant également une autre fonction réactive, comme le propargyl méthacrylate, le N-acryloxysuccinimide, le N-(2-Hydroxypropyl)méthacrylamide, le N-(t-BOC-aminopropyl)méthacrylamide, le monoacryloxyéthyl phosphate, l'anhydride acrylique, le 2-(tert-butylamino)éthyl méthacrylate, le N,N-diallylacrylamide ou le glycidyl méthacrylate.

Par « photoinitiateur », on entend un composé capable de se fragmenter sous l'effet d'un rayonnement lumineux.

Les photoinitiateurs utilisables selon la présente invention sont connus dans la technique et sont décrits, par exemple dans "Les photoinitiateurs dans la réticulation des revêtements", G. Li Bassi, Double Liaison – Chimie des Peintures, n°361, novembre 1985, p.34-41 ; "Applications industrielles de la polymérisation photoinduite", Henri Strub, L'Actualité Chimique, février 2000, p.5-13 ; et "Photopolymères : considérations théoriques et réaction de prise", Marc, J.M. Abadie, Double Liaison – Chimie des Peintures, n°435–436, 1992, p.28-34.

Ces photoinitiateurs englobent :

- les α -hydroxycétones, comme la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-1-propanone, commercialisées par exemple sous les dénominations DAROCUR® 1173 et 4265, IRGACURE® 184, 2959, et 500 par la société BASF, et ADDITOL® CPK par la société CYTEC ;

- les α -aminocétones, notamment la 2-benzyl-2-diméthylamino-1-(4-morpholinophényl)-butanone-1, commercialisées par exemple sous les dénominations IRGACURE® 907 et 369 par la société BASF ;

- les cétones aromatiques commercialisées par exemple sous la dénomination ESACURE® TZT par LAMBERTI ; ou encore les thioxanthonnes commercialisées par exemple sous la dénomination ESACURE® ITX par LAMBERTI, et les quinones. Ces cétones aromatiques nécessitent le plus souvent la présence d'un composé donneur d'hydrogène tel que les amines tertiaires et notamment les alcanolamines. On peut notamment citer l'amine tertiaire ESACURE® EDB commercialisée par la société LAMBERTI.

- les dérivés α -dicarbonyles dont le représentant le plus courant est le benzyldiméthylcétal commercialisé sous la dénomination IRGACURE® 651 par BASF. D'autres produits commerciaux sont commercialisés par la société LAMBERTI sous la dénomination ESACURE® KB1, et

- les oxydes d'acylphosphine, tels que par exemple les oxydes de bis-acylphosphine (BAPO) commercialisés par exemple sous les dénominations IRGACURE® 819, 1700, et 1800, DAROCUR® 4265, LUCIRIN® TPO, et LUCIRIN® TPO-L par la société BASF.

Parmi les photoinitiateurs, on peut également mentionner les cétones aromatiques comme la benzophénone, les phénylglyoxylates, comme l'ester méthylique de l'acide phényl glyoxylique, les esters d'oxime, comme le [1-(4-phénylsulfanylbenzoyl)heptylidèneamino]benzoate, les sels de sulfonium, les sels d'iodonium et les oxime sulfonates.

Préparation des microcapsules

Selon un mode de réalisation, les microcapsules solides sont obtenues par un procédé comprenant les étapes suivantes :

a) l'addition sous agitation d'une composition C1 telle que définie ci-dessus, dans une composition polymérique C2, les compositions C1 et C2 n'étant pas miscibles l'une dans l'autre,

la viscosité de la composition C2 étant comprise entre 500 mPa.s et 100 000 mPa.s à 25°C, et étant de préférence supérieure à la viscosité de la composition C1,

la composition C2 comprenant :

- au moins un monomère ou polymère portant au moins une fonction réactive tel que défini ci-dessus,

25

- au moins un agent réticulant, et

- éventuellement au moins un photoinitiateur ou un catalyseur de réticulation, ce par quoi on obtient une émulsion (E1) comprenant des gouttes de composition C1 dispersées dans la composition C2 ;

5 b) l'addition sous agitation de l'émulsion (E1) dans une composition C3, les compositions C2 et C3 n'étant pas miscibles l'une dans l'autre,

la viscosité de la composition C3 étant comprise entre 500 mPa.s et 100 000 mPa.s à 25°C, et étant de préférence supérieure à la viscosité de l'émulsion (E1),

10 ce par quoi on obtient une émulsion double (E2) comprenant des gouttes dispersées dans la composition C3 ;

c) l'application d'un cisaillement à l'émulsion (E2),

ce par quoi on obtient une émulsion double (E3) comprenant des gouttes de taille contrôlée dispersées dans la composition C3 ; et

15 d) la polymérisation de la composition C2, ce par quoi on obtient des microcapsules solides dispersées dans la composition C3.

Le procédé susmentionné consiste à réaliser une double émulsion composée de gouttelettes contenant au moins un agent parfumant, enveloppées d'une phase
20 liquide réticulable. Ces doubles gouttes sont ensuite rendues monodisperses en taille avant d'être transformées par réticulation ou polymérisation en capsules rigides. La préparation implique 4 étapes décrites ci-après de façon détaillée.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend une étape
25 préliminaire, avant l'étape a) susmentionnée de préparation d'une composition C1 sous la forme d'une émulsion.

Pendant cette étape, une composition c1 comprenant un agent parfumant est ajoutée à une composition hydrophile c2, cette étape étant effectuée sous agitation, ce qui signifie que la composition C1 est agitée, typiquement de façon mécanique,
30 tandis que la composition c1 comprenant l'agent parfumant est ajoutée, et ce afin d'émulsifier le mélange de la composition C1.

Pendant cette étape, la composition c1 comprenant l'agent parfumant est à une température comprise entre 0°C et 100°C, de préférence entre 10°C et 80°C, et préférentiellement entre 15°C et 60°C. Pendant cette étape, la composition hydrophile
35 c2 est à une température comprise entre 0°C et 100°C, de préférence entre 10°C et 80°C, et préférentiellement entre 15°C et 60°C.

Pour mettre en œuvre cette étape, on peut utiliser tout type d'agitateur usuellement utilisé pour former des émulsions, comme par exemple un agitateur mécanique à pâles, un émulseur statique, un homogénéisateur à ultrasons, un homogénéisateur à membrane, un homogénéisateur à haute pression, un moulin colloïdal, un disperseur à haut pouvoir de cisaillement ou un homogénéisateur à haute vitesse.

Selon un mode de réalisation, la composition hydrophile c2 contient un agent gélifiant.

Selon un autre mode de réalisation, un agent gélifiant est ajouté à la composition C1 une fois que la composition c1 contenant l'agent parfumant a été émulsifiée dans la composition hydrophile c2. Selon ce mode de réalisation, pour ajouter l'agent gélifiant à la composition C1, on peut utiliser tout type d'agitateur utilisé pour homogénéiser une solution, comme par exemple un agitateur mécanique à pale avec une faible vitesse de rotation.

L'étape a) du procédé selon l'invention consiste à préparer une première émulsion (E1).

La première émulsion consiste en une dispersion de gouttelettes de la composition C1 (contenant au moins un agent parfumant) dans une composition polymérique C2 immiscible avec C1, créée par addition goutte à goutte de C1 dans C2 sous agitation.

Pendant l'étape a), une composition C1 est ajoutée à une composition polymérique réticulable C2, cette étape étant effectuée sous agitation, ce qui signifie que la composition C2 est agitée, typiquement de façon mécanique, tandis que la composition C1 est ajoutée, et ce afin d'émulsifier le mélange des compositions C1 et C2.

L'addition de la composition C1 dans la composition C2 est typiquement effectuée goutte à goutte.

Pendant l'étape a), la composition C1 est à une température comprise entre 0°C et 100°C, de préférence entre 10°C et 80°C, et préférentiellement entre 15°C et 60°C. Pendant l'étape a), la composition C2 est à une température comprise entre

0°C et 100°C, de préférence entre 10°C et 80°C, et préférentiellement entre 15°C et 60°C.

5 Dans les conditions d'addition de l'étape a), les compositions C1 et C2 ne sont pas miscibles l'une dans l'autre, ce qui signifie que la quantité (en poids) de la composition C1 capable d'être solubilisée dans la composition C2 est inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure à 1%, et préférentiellement inférieure à 0,5%, par rapport au poids total de composition C2, et que la quantité (en poids) de la composition C2 capable d'être solubilisée dans la composition C1 est inférieure ou
10 égale à 5%, de préférence inférieure à 1%, et préférentiellement inférieure à 0,5%, par rapport au poids total de composition C1.

Ainsi, lorsque la composition C1 entre en contact avec la composition C2 sous agitation, celle-ci est dispersée sous la forme de gouttes, dites gouttes simples.

15 L'immiscibilité entre les compositions C1 et C2 permet également d'éviter la migration de l'actif de la composition C1 vers la composition C2.

La composition C2 est agitée de manière à former une émulsion comprenant des gouttes de composition C1 dispersées dans la composition C2. Cette émulsion
20 est aussi appelée « émulsion simple » ou émulsion C1-dans-C2.

Pour mettre en œuvre l'étape a), on peut utiliser tout type d'agitateur usuellement utilisé pour former des émulsions, comme par exemple un agitateur mécanique à pâles, un émulseur statique, un homogénéisateur à ultrasons, un homogénéisateur à membrane, un homogénéisateur à haute pression, un moulin
25 colloïdal, un disperseur à haut pouvoir de cisaillement ou un homogénéisateur à haute vitesse.

La composition C2 est destinée à former la future enveloppe solide des microcapsules.

30 La fraction volumique de C1 dans C2 peut varier de 0,1 à 0,6 afin de contrôler l'épaisseur de l'enveloppe des capsules obtenues au terme du procédé.

Selon un mode de réalisation, le ratio entre le volume de composition C1 et le volume de composition C2 varie entre 1:10 et 10:1. De préférence, ce ratio est compris entre 1:3 et 5:1, préférentiellement entre 1:3 et 3:1.

De préférence, la viscosité de la composition C2 à 25°C est comprise entre 1 000 mPa.s et 50 000 mPa.s, préférentiellement entre 2 000 mPa.s et 25 000 mPa.s, et par exemple entre 3 000 mPa.s et 15 000 mPa.s.

De préférence, la viscosité de la composition C2 est supérieure à la viscosité de la composition C1.

La viscosité est mesurée au moyen d'un rhéomètre Haake Rheostress™ 600 équipé d'un cône de diamètre 60 mm et d'angle 2 degrés, et d'une cellule de régulation en température réglée à 25°C. La valeur de la viscosité est lue pour une vitesse de cisaillement égale à 10 s⁻¹.

Selon ce mode de réalisation, la cinétique de déstabilisation des gouttes de l'émulsion (E1) est significativement lente, ce qui permet à l'enveloppe des microcapsules d'être polymérisée pendant l'étape d) avant que l'émulsion ne se déstabilise. La polymérisation, une fois achevée, fournit alors une stabilisation thermodynamique. Ainsi, la viscosité relativement élevée de la composition C2 assure la stabilité de l'émulsion (E1) obtenue à l'issue de l'étape a).

De préférence, la tension interfaciale entre les compositions C1 et C2 est faible. Typiquement, ces tensions interfaciales varient entre 0 mN/m et 50 mN/m, de préférence entre 0 mN/m et 20 mN/m.

La faible tension interfaciale entre les compositions C1 et C2 permet également de façon avantageuse d'assurer la stabilité de l'émulsion (E1) obtenue à l'issue de l'étape a).

La composition C2 contient au moins un monomère ou polymère tel que défini ci-dessus, au moins un agent réticulant tel que défini ci-dessus, et éventuellement au moins un photoinitiateur ou catalyseur de réticulation tel que défini ci-dessus, la rendant ainsi réticulable.

Selon un mode de réalisation, la composition C2 comprend de 50% à 99% en poids de monomère ou de polymère tel que défini ci-dessus, ou un mélange de monomères ou polymères tels que définis ci-dessus, par rapport au poids total de la composition C2.

Selon un mode de réalisation, la composition C2 comprend de 1% à 20% en poids d'agent réticulant ou d'un mélange d'agents réticulants tel(s) que défini(s) ci-dessus, par rapport au poids total de la composition C2.

Selon un mode de réalisation, la composition C2 comprend de 0,1% à 5% en poids de photoinitiateur ou d'un mélange de photoinitiateurs tel(s) que défini(s) ci-dessus, par rapport au poids total de la composition C2.

5 Selon un mode de réalisation, la composition C2 comprend de 0,001% à 20% en poids d'agent(s) réticulant(s) par rapport au poids total de ladite composition.

 Selon un mode de réalisation, la composition C2 peut en outre comprendre un monomère ou un polymère additionnel capable d'améliorer les propriétés de l'enveloppe des microcapsules et/ou de donner de nouvelles propriétés à l'enveloppe des microcapsules.

 Parmi ces monomères ou polymères additionnels, on peut citer les monomères ou polymères portant un groupe sensible au pH, à la température, aux UV ou aux IR.

 Ces monomères ou polymères additionnels peuvent induire la rupture des microcapsules solides et par la suite la libération de leur contenu, après une stimulation via par exemple le pH, la température, les UV ou les IR.

 Ces monomères ou polymères additionnels peuvent être choisis parmi les monomères ou polymères portant au moins l'un des groupes suivants :

 - un groupe sensible au pH comme les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les acides carboxyliques, les groupes phosphate, sulfate, nitrate, ou carbonate ;

 - un groupe sensible aux UV ou clivable par UV (ou groupe photochromique) comme les groupes azobenzène, spiropyrane, 2-diazo-1,2-naphthoquinone, o-nitrobenzylé, thiol, ou 6-nitro-veratroyloxycarbonyl, par exemple poly(éthylène oxyde)-bloc-poly(2-nitrobenzylméthacrylate), et d'autres copolymères à blocs, comme décrit notamment dans Liu et al., *Polymer Chemistry* 2013, 4, 3431-3443 ;

 - un groupe sensible aux IR ou clivable par IR comme le o-nitrobenzyle ou le 2-diazo-1,2-naphthoquinone, par exemple les polymères décrits dans Liu et al., *Polymer Chemistry* 2013, 4, 3431-3443 ;

 - un groupe sensible à l'hydrolyse, comme le poly(acide lactique), le poly(acide glycolique), l'acide poly(lactique-co-glycolique), la polycaprolactone, le polyhydroxybutyrate, le chitosan, le dextran, l'agarose, le cellulose et les dérivés de ces composés ; et

 - un groupe sensible à la température comme le poly(N-isopropylacrylamide).

L'étape b) du procédé selon l'invention consiste à préparer une deuxième émulsion (E2).

La deuxième émulsion consiste en une dispersion de gouttelettes de la première émulsion dans une composition C3 immiscible avec C2, créée par addition goutte à goutte de l'émulsion (E1) dans C3 sous agitation.

Pendant l'étape b), l'émulsion (E1) est à une température comprise entre 15°C et 60°C. Pendant l'étape b), la composition C3 est à une température comprise entre 15°C et 60°C.

Dans les conditions d'addition de l'étape b), les compositions C2 et C3 ne sont pas miscibles l'une dans l'autre, ce qui signifie que la quantité (en poids) de la composition C2 capable d'être solubilisée dans la composition C3 est inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure à 1%, et préférentiellement inférieure à 0,5%, par rapport au poids total de composition C3, et que la quantité (en poids) de la composition C3 capable d'être solubilisée dans la composition C2 est inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure à 1%, et préférentiellement inférieure à 0,5%, par rapport au poids total de composition C2.

Ainsi, lorsque l'émulsion (E1) entre en contact avec la composition C3 sous agitation, celle-ci est dispersée sous la forme de gouttes, dites gouttes doubles, la dispersion de ces gouttes d'émulsion (E1) dans la phase continue C3 étant appelée émulsion (E2).

Typiquement, une goutte double formée pendant l'étape b) correspond à une goutte simple de composition C1 telle que décrite ci-dessus, entourée par une enveloppe de composition C2 qui encapsule totalement ladite goutte simple.

La goutte double formée pendant l'étape b) peut également comprendre au moins deux gouttes simples de composition C1, lesdites gouttes simples étant entourées par une enveloppe de composition C2 qui encapsule totalement lesdites gouttes simples.

Ainsi, lesdites gouttes doubles comprennent un cœur constitué d'une ou plusieurs gouttes simples de composition C1, et une couche de composition C2 entourant ledit cœur.

L'émulsion (E2) résultante est généralement une émulsion double polydisperse (émulsion C1-dans-C2-dans-C3 ou émulsion C1/C2/C3), ce qui signifie que les gouttes doubles n'ont pas une nette distribution de taille dans l'émulsion (E2).

L'immiscibilité entre les compositions C2 et C3 permet d'éviter le mélange entre la couche de composition C2 et la composition C3 et assure ainsi la stabilité de l'émulsion (E2).

5 L'immiscibilité entre les compositions C2 et C3 permet également d'empêcher la substance hydrosoluble de la composition C1 de migrer du cœur des gouttes vers la composition C3.

10 Pour mettre en œuvre l'étape b), on peut utiliser tout type d'agitateur usuellement utilisé pour former des émulsions, comme par exemple un agitateur mécanique à pâles, un émulseur statique, un homogénéisateur à ultrasons, un homogénéisateur à membrane, un homogénéisateur à haute pression, un moulin colloïdal, un disperseur à haut pouvoir de cisaillement ou un homogénéisateur à haute vitesse.

15 Selon un mode de réalisation, la viscosité de la composition C3 à 25°C est supérieure à la viscosité de l'émulsion (E1) à 25°C.

Selon l'invention, la viscosité de la composition C3 à 25°C est comprise entre 500 mPa.s et 100 000 mPa.s.

20 De préférence, la viscosité de la composition C3 à 25°C est comprise entre 3 000 mPa.s et 100 000 mPa.s, préférentiellement entre 5 000 mPa.s et 80 000 mPa.s, par exemple entre 7 000 mPa.s et 70 000 mPa.s.

25 Selon ce mode de réalisation, étant donné la viscosité très élevée de la phase continue formée par la composition C3, la vitesse de déstabilisation des gouttes doubles de l'émulsion (E2) est significativement lente par rapport à la durée du procédé de l'invention, ce qui fournit alors une stabilisation cinétique des émulsions (E2) puis (E3) jusqu'à ce que la polymérisation de l'enveloppe des capsules ne soit achevée. Les capsules une fois polymérisées sont stables thermodynamiquement.

30 Ainsi, la viscosité très élevée de la composition C3 assure la stabilité de l'émulsion (E2) obtenue à l'issue de l'étape b).

35 Une faible tension de surface entre C3 et la première émulsion ainsi qu'une haute viscosité du système permettent d'assurer avantageusement la stabilité cinétique de la double émulsion (E2), l'empêchant de se déphaser pendant la durée du procédé de fabrication.

De préférence, la tension interfaciale entre les compositions C2 et C3 est faible. La faible tension interfaciale entre les compositions C2 et C3 permet également de façon avantageuse d'assurer la stabilité de l'émulsion (E2) obtenue à l'issue de l'étape b).

5

La fraction volumique de première émulsion dans C3 peut être variée de 0,05 à 0,5 afin d'une part d'améliorer le rendement de production et d'autre part de faire varier le diamètre moyen des capsules. A la fin de cette étape, la distribution de taille de la seconde émulsion est relativement large.

10

Selon un mode de réalisation, le ratio entre le volume d'émulsion (E1) et le volume de composition C3 varie entre 1:10 et 10:1. De préférence, ce ratio est compris entre 1:9 et 3:1, préférentiellement entre 1:9 et 1:1.

15

Selon un mode de réalisation, la composition C3 comprend en outre au moins un polymère branché, de préférence de poids moléculaire supérieur à 5 000 g.mol⁻¹, et/ou au moins un polymère de poids moléculaire supérieur à 5 000 g.mol⁻¹, et/ou des particules solides telles que des silicates.

20

Selon un mode de réalisation, la composition C3 comprend au moins un polymère branché, de préférence de poids moléculaire supérieur à 5 000 g.mol⁻¹, préférentiellement entre 10 000 g.mol⁻¹ et 500 000 g.mol⁻¹, par exemple entre 50 000 g.mol⁻¹ et 300 000 g.mol⁻¹.

25

Par « polymère branché » (ou polymère ramifié), on entend un polymère présentant au moins un point de ramification entre ses deux groupes terminaux, un point de ramification (aussi appelé point de branchement) étant un point d'une chaîne sur lequel est fixée une chaîne latérale aussi appelée branche ou chaîne pendante.

Parmi les polymères branchés, on peut par exemple citer les polymères greffés, en peigne ou encore les polymères en étoile ou les dendrimères.

30

Selon un mode de réalisation, la composition C3 comprend au moins un polymère de poids moléculaire supérieur à 5 000 g.mol⁻¹, préférentiellement entre 10 000 g.mol⁻¹ et 500 000 g.mol⁻¹, par exemple entre 50 000 g.mol⁻¹ et 300 000 g.mol⁻¹.

35

A titre de polymère utilisable dans la composition C3, on peut citer les composés suivants, utilisés seuls ou bien mélangés entre eux :

- les dérivés de cellulose, tels que les éthers de cellulose : le méthyl cellulose, l'éthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, le méthylhydroxyéthyl cellulose, l'éthylhydroxyéthyl cellulose, le carboxyméthyl cellulose, l'hydroxypropyl cellulose ou le méthylhydroxypropyl cellulose ;
- les polyacrylates (encore appelés carbomères), tels que l'acide polyacrylique (PAA), l'acide polyméthacrylique (PMAA), le poly(hydroxyéthyl méthacrylate) (pHEMA), le poly(N-2-hydroxypropyl méthacrylate) (pHPMA) ;
- les polyacrylamides tels que le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) ;
- le polyvinylpyrrolidone (PVP) et ses dérivés ;
- l'alcool polyvinylique (PVA) et ses dérivés ;
- le poly(éthylène glycol), le poly(propylène glycol) et leurs dérivés, tels que le poly(éthylène glycol) acrylate/méthacrylate, le poly(éthylène glycol) diacrylate/diméthacrylate, le polypropylène carbonate ;
- les polysaccharides tels que les carraghénanes, les gommages de caroube ou gommages tara, le dextran, les gommages xanthanes, le chitosane, l'agarose, les acides hyaluroniques, la gomme gellane, la gomme de guar, la gomme arabique, la gomme adragante, la gomme diutane, la gomme d'avoine, la gomme karaya, la gomme ghatti, la gomme curdlan, la pectine, la gomme konjac, l'amidon ;
- les dérivés protéinés tels que la gélatine, le collagène, la fibrine, la polylysine, l'albumine, la caséine ;
- les dérivés de silicone tels que le polydiméthylsiloxane (aussi appelé diméthicone), les alkyl silicones, les aryl silicones, les alkyl aryl silicones, les polyéthylène glycol diméthicones, les polypropylène glycol diméthicone ;
- les cires, telles que les cires diester (diesters d'alcanediol, diesters d'hydroxylacides), les cires triester (triacylglycérols, triesters d'alcane-1,2-diol, de ω -hydroxy acide et d'acide gras, esters d'acide hydroxymalonique, d'acide gras et d'alcool, triesters d'hydroxylacides, d'acide gras et d'alcool gras, triesters d'acide gras, d'hydroxylacide et de diol) et les cires polyesters (polyesters d'acides gras). Les esters d'acides gras utilisables à titre de cires dans le cadre de l'invention sont par exemple le palmitate de cétyle, l'octanoate de cétyle, le laurate de cétyle, le lactate de cétyle, l'isononanoate de cétyle, le stéarate de cétyle, le stéarate de stéaryle, le stéarate de myristyle, le myristate de cétyle, le stéarate d'isocétyle, le trimyristate de glycéryle, le tripalmitate de glycéryle, le monostéarate de glycéryle ou le palmitate de glycéryle et de cétyle ;

- les acides gras utilisables comme cires tels que l'acide cérotique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide dihydroxystéarique, l'acide béhénique, l'acide lignocérique, l'acide arachidique, l'acide myristique, l'acide laurique, l'acide tridécylique, l'acide pentadécylique, l'acide margarique, l'acide nonadécylique, l'acide hénicosylique, l'acide tricosylique, l'acide pentacosylique, l'acide heptacosylique, l'acide montanique ou l'acide nonacosylique ;
- les sels d'acide gras notamment les sels d'aluminium d'acide gras tels que l'aluminium stéarate, l'hydroxyl aluminium bis(2-éthylhexanoate) ;
- l'huile de jojoba isomérisée ;
- l'huile de tournesol hydrogénée ;
- l'huile de coprah hydrogénée ;
- l'huile de lanoline hydrogénée ;
- l'huile de ricin et ses dérivés, notamment l'huile de ricin hydrogénée modifiée ou les composés obtenus par estérification d'huile de ricin avec des alcools gras ;
- les polyuréthanes et leurs dérivés ;
- les polymères styréniques tels que le styrène butadiène ; et
- les polyoléfines telles que le polyisobutène.

Selon un mode de réalisation, la composition C3 comprend des particules solides telles que des argiles, des silices et des silicates.

A titre de particules solides utilisables dans la composition C3, on peut citer les argiles et silicates appartenant notamment à la catégorie des phyllosilicates (encore appelées silices en feuillets). A titre d'exemple de silicate utilisable dans le cadre de l'invention, on peut citer la Bentonite, l'Hectorite, l'Attapulgite, la Sepiolite, la Montmorillonite, la Saponite, la Sauconite, la Nontronite, la Kaolinite, le Talc, la Sepiolite, la Craie. Les silices synthétiques pyrogénées peuvent également être utilisées. Les argiles, silicates et silices citées précédemment peuvent avantageusement être modifiées par des molécules organiques telles que des polyéthers, des amides éthoxylées, des sels d'ammonium quaternaires, des diamines à longue chaîne, des esters à longue chaîne, des polyéthylène glycols, des polypropylène glycols.

Ces particules peuvent être utilisées seules ou mélangées entre elles.

Selon un mode de réalisation, la composition C3 comprend au moins un polymère de poids moléculaire supérieur à 5 000 g.mol⁻¹ et des particules solides. Tout mélange des composés cités précédemment peut être utilisé.

5 L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à affiner la taille des gouttes de la deuxième émulsion (E2).

Cette étape peut consister à appliquer un cisaillement contrôlé homogène à l'émulsion (E2), ladite vitesse de cisaillement appliquée étant comprise entre 10 s⁻¹ et 100 000 s⁻¹.

10

Selon un mode de réalisation, les doubles gouttes polydisperses obtenues à l'étape b) sont soumises à un affinage en taille consistant à leur faire subir un cisaillement capable de les fragmenter en nouvelles doubles gouttes de diamètres homogènes et contrôlés. De préférence, cette étape de fragmentation est effectuée à l'aide d'une cellule à haut cisaillement de type Couette selon un procédé décrit dans la demande de brevet EP 15 306 428.2.

15

Selon un mode de réalisation, dans l'étape c), la deuxième émulsion (E2), obtenue à l'issue de l'étape b), consistant en des doubles gouttes polydisperses dispersées dans une phase continue, est soumise à un cisaillement dans un mélangeur, qui applique un cisaillement contrôlé homogène.

20

Ainsi, selon ce mode de réalisation, l'étape c) consiste à appliquer un cisaillement contrôlé homogène à l'émulsion (E2), ladite vitesse de cisaillement appliquée étant comprise entre 1 000 s⁻¹ et 100 000 s⁻¹.

25

Selon ce mode de réalisation, dans un mélangeur, la vitesse de cisaillement est dite contrôlée et homogène, indépendamment de la durée, lorsqu'elle passe à une valeur maximale identique pour toutes les parties de l'émulsion, à un instant donné qui peut varier d'un point de l'émulsion à un autre. La configuration exacte du mélangeur n'est pas essentielle selon l'invention, du moment que l'émulsion entière a été soumise au même cisaillement maximal en sortant de ce dispositif. Les mélangeurs adaptés pour effectuer l'étape c) sont notamment décrits dans le document US 5 938 581.

30

35

La deuxième émulsion peut subir un cisaillement contrôlé homogène lorsqu'elle circule à travers une cellule formée par :

- deux cylindres rotatifs concentriques (également appelé mélangeur de type Couette) ;
- 5 - deux disques rotatifs parallèles ; ou
- deux plaques oscillantes parallèles.

Selon ce mode de réalisation, la vitesse de cisaillement appliquée à la deuxième émulsion est comprise entre $1\,000\text{ s}^{-1}$ et $100\,000\text{ s}^{-1}$, de préférence entre $1\,000\text{ s}^{-1}$ et $50\,000\text{ s}^{-1}$, et préférentiellement entre $2\,000\text{ s}^{-1}$ et $20\,000\text{ s}^{-1}$.

Selon ce mode de réalisation, pendant l'étape c), la deuxième émulsion est introduite dans le mélangeur et est ensuite soumise à un cisaillement qui résulte en la formation de la troisième émulsion. La troisième émulsion (E3) est chimiquement identique à la deuxième émulsion (E2) mais consiste en des gouttes doubles monodisperses alors que l'émulsion (E2) consiste en des gouttes doubles polydisperses. La troisième émulsion (E3) consiste typiquement en une dispersion de gouttes doubles comprenant un cœur constitué d'une ou plusieurs gouttes de composition C1 et d'une couche de composition C2 encapsulant ledit cœur, lesdites gouttes doubles étant dispersées dans la composition C3.

La différence entre la deuxième émulsion et la troisième émulsion est la variance de taille des gouttes doubles : les gouttes de la deuxième émulsion sont polydisperses en taille alors que les gouttes de la troisième émulsion sont monodisperses, grâce au mécanisme de fragmentation décrit ci-dessus.

De préférence, selon ce mode de réalisation, la deuxième émulsion est introduite de façon continue dans le mélangeur ce qui signifie que la quantité d'émulsion double (E2) introduite à l'entrée du mélangeur est la même que la quantité de troisième émulsion (E3) à la sortie du mélangeur.

Etant donné que la taille des gouttes de l'émulsion (E3) correspond essentiellement à la taille des gouttes des microcapsules solides après polymérisation, il est possible d'ajuster la taille des microcapsules et l'épaisseur de l'enveloppe en ajustant la vitesse de cisaillement pendant l'étape c), avec une forte corrélation entre la diminution de la taille des gouttes et l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Ceci permet d'ajuster les dimensions résultantes des microcapsules en faisant varier la vitesse de cisaillement appliquée pendant l'étape c).

Selon un mode de réalisation préféré, le mélangeur mis en œuvre pendant l'étape c) est un mélangeur de type Couette, comprenant deux cylindres

concentriques, un cylindre externe de rayon interne R_o et un cylindre interne de rayon externe R_i , le cylindre externe étant fixe et le cylindre interne étant en rotation avec une vitesse angulaire ω .

Un mélangeur de type Couette adapté pour le procédé de l'invention peut être
fourni par la société T.S.R. France.

Selon un mode de réalisation, la vitesse angulaire ω du cylindre interne en rotation du mélangeur de type Couette est supérieure ou égale à 30 rad.s^{-1} .

Par exemple, la vitesse angulaire ω du cylindre interne en rotation du mélangeur de type Couette est d'environ 70 rad.s^{-1} .

Les dimensions du cylindre externe fixe du mélangeur de type Couette peuvent être choisies pour moduler l'espace ($d = R_o - R_i$) entre le cylindre interne en rotation et le cylindre externe fixe.

Selon un mode de réalisation, l'espace ($d = R_o - R_i$) entre les deux cylindres concentriques du mélangeur de type Couette est compris entre $50 \text{ }\mu\text{m}$ et $1\,000 \text{ }\mu\text{m}$, de préférence entre $100 \text{ }\mu\text{m}$ et $500 \text{ }\mu\text{m}$, par exemple entre $200 \text{ }\mu\text{m}$ et $400 \text{ }\mu\text{m}$.

Par exemple, la distance d entre les deux cylindres concentriques est égale à $100 \text{ }\mu\text{m}$.

Selon ce mode de réalisation, pendant l'étape c), la deuxième émulsion est introduite à l'entrée du mélangeur, typiquement via une pompe, et est dirigée vers l'espace entre les deux cylindres concentriques, le cylindre externe étant fixe et le cylindre interne étant en rotation à une vitesse angulaire ω .

Lorsque l'émulsion double est dans l'espace entre les deux cylindres, la vitesse de cisaillement appliquée à ladite émulsion est donnée par l'équation suivante :

$$\gamma = \frac{R_i \omega}{(R_o - R_i)}$$

dans laquelle :

- ω est la vitesse angulaire du cylindre interne en rotation,
- R_o est le rayon interne du cylindre externe fixe, et
- R_i est le rayon externe du cylindre interne en rotation.

Selon un autre mode de réalisation, lorsque la viscosité de la composition C3 est supérieure à $2\,000 \text{ mPa.s}$ à 25°C , l'étape c) consiste à appliquer à l'émulsion (E2) une vitesse de cisaillement inférieure à $1\,000 \text{ s}^{-1}$.

Selon ce mode de réalisation, l'étape de fragmentation c) peut être effectuée à l'aide de tout type de mélangeur usuellement utilisé pour former des émulsions avec

une vitesse de cisaillement inférieure à $1\,000\text{ s}^{-1}$, auquel cas la viscosité de la composition C3 est supérieure à $2\,000\text{ mPa.s}$, à savoir dans des conditions telles que celles décrites dans la demande de brevet FR 16 61787.

Les caractéristiques géométriques des doubles gouttes formées à la fin de cette étape dicteront celles des futures capsules.

Selon ce mode de réalisation, dans l'étape c), l'émulsion (E2), constituée de gouttes polydisperses dispersées dans une phase continue, est soumise à un cisaillement, par exemple dans un mélangeur, à une faible vitesse de cisaillement, à savoir inférieure à $1\,000\text{ s}^{-1}$.

Selon ce mode de réalisation, la vitesse de cisaillement appliquée à l'étape c) est par exemple comprise entre 10 s^{-1} et $1\,000\text{ s}^{-1}$.

De préférence, la vitesse de cisaillement appliquée à l'étape c) est strictement inférieure à $1\,000\text{ s}^{-1}$.

Selon ce mode de réalisation, les gouttes d'émulsion (E2) ne peuvent être fragmentées efficacement en des gouttes fines et monodisperses d'émulsion (E3) que si une contrainte de cisaillement élevée leur est appliquée.

La contrainte de cisaillement σ appliquée à une goutte d'émulsion (E2) est définie comme la force tangentielle par unité de surface de goutte résultant du cisaillement macroscopique appliqué à l'émulsion lors de son agitation au cours de l'étape d).

La contrainte de cisaillement σ (exprimée en Pa), la viscosité de la composition C3 η (exprimée en Pa.s) et la vitesse de cisaillement γ (exprimée en s^{-1}) appliquée à l'émulsion (E2) lors de son agitation au cours de l'étape d) sont reliées par l'équation suivante :

$$\sigma = \eta\gamma$$

Ainsi, selon ce mode de réalisation, la viscosité élevée de la composition C3 permet d'appliquer une très haute contrainte de cisaillement aux gouttes d'émulsion (E2) dans le mélangeur, même si la vitesse de cisaillement est faible et le cisaillement inhomogène.

Pour mettre en œuvre l'étape c) selon ce mode de réalisation, on peut utiliser tout type d'agitateur usuellement utilisé pour former des émulsions, comme par exemple un agitateur mécanique à pâles, un émulseur statique, un homogénéisateur à ultrasons, un homogénéisateur à membrane, un homogénéisateur à haute

pression, un moulin colloïdal, un disperseur à haut pouvoir de cisaillement ou un homogénéisateur à haute vitesse.

Selon un mode de réalisation préféré, on utilise un émulseur simple tel qu'un agitateur mécanique à pâles ou un émulseur statique pour mettre en œuvre l'étape c). En effet, ceci est possible car ce mode de réalisation ne requiert ni un cisaillement contrôlé ni un cisaillement plus grand que $1\,000\text{ s}^{-1}$.

L'étape d) du procédé de l'invention consiste en la réticulation et donc la formation de l'enveloppe des microcapsules solides selon l'invention.

Cette étape permet à la fois d'atteindre les performances attendues de rétention des capsules et d'assurer leur stabilité thermodynamique, en empêchant définitivement tout mécanisme de déstabilisation comme la coalescence ou le mûrissement.

Selon un mode de réalisation, lorsque la composition C2 comprend un photoinitiateur, l'étape d) est une étape de photopolymérisation consistant à exposer l'émulsion (E3) à une source de lumière apte à initier la photopolymérisation de la composition C2, notamment à une source de lumière UV émettant de préférence dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 400 nm, et ce en particulier pendant une durée inférieure à 15 minutes.

Selon ce mode de réalisation, l'étape d) consiste à soumettre l'émulsion (E3) à une photopolymérisation, ce qui va permettre la photopolymérisation de la composition C2. Cette étape va permettre d'obtenir des microcapsules encapsulant la substance hydrosoluble tel que définie ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, l'étape d) consiste à exposer l'émulsion (E3) à une source de lumière apte à initier la photopolymérisation de la composition C2.

De préférence, la source de lumière est une source de lumière UV.

Selon un mode de réalisation, la source de lumière UV émet dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 400 nm.

Selon un mode de réalisation, l'émulsion (E3) est exposée à une source de lumière pendant une durée inférieure à 15 minutes, et de préférence pendant 5 à 10 minutes.

Pendant l'étape d), l'enveloppe des gouttes doubles susmentionnées, constituée de composition C2 photoréticulable, est réticulée et ainsi convertie en une

enveloppe polymérique viscoélastique, encapsulant et protégeant la substance hydrosoluble de sa libération en l'absence d'un déclenchement mécanique.

5 Selon un autre mode de réalisation, lorsque la composition C2 ne comprend pas de photoinitiateur, l'étape d) est une étape de polymérisation, sans exposition à une source de lumière, la durée de cette étape d) de polymérisation étant de préférence comprise entre 8 heures et 100 heures et/ou cette étape d) est réalisée à une température comprise entre 20°C et 80°C.

10 Selon ce mode de réalisation, la polymérisation est initiée par exemple par exposition à la chaleur (initiation thermique), ou par la simple mise en contact des monomères, polymères et agents réticulants entre eux, ou avec un catalyseur. Le temps de polymérisation est alors généralement supérieur à plusieurs heures.

15 De préférence, l'étape d) de polymérisation de la composition C2 est effectuée pendant une durée comprise entre 8 heures et 100 heures, à une température comprise entre 20°C et 80°C.

20 La composition obtenue à l'issue de l'étape d), comprenant des microcapsules solides dispersées dans la composition C3, est prête à l'emploi et peut être utilisée sans qu'aucune étape supplémentaire de post-traitement des capsules ne soit requise.

L'épaisseur de l'enveloppe des microcapsules ainsi obtenues est typiquement comprise entre 0,1 μm et 20 μm , de préférence entre 0,2 μm et 8 μm , et préférentiellement entre 0,2 μm et 5 μm .

25 Selon un mode de réalisation, les microcapsules solides obtenues à l'issue de l'étape d) sont dépourvues de tensioactif.

30 Le procédé de l'invention présente l'avantage de ne pas nécessiter de tensioactif, dans aucune des étapes décrites. Le procédé de l'invention permet ainsi de réduire la présence d'additifs qui pourraient modifier les propriétés du produit final obtenu après libération de l'agent parfumant.

La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition telle que définie ci-dessus, pour le lavage et/ou le soin du linge.

La présente invention concerne également l'utilisation des microcapsules telles que définies ci-dessus pour améliorer les propriétés olfactives et/ou sensorielles d'une composition pour le lavage et/ou le soin du linge.

5 La présente invention concerne également l'utilisation des microcapsules telles que définies ci-dessus pour diminuer, voire éviter, l'évaporation de l'agent parfumant apporté par les microcapsules.

10 Les expressions « compris entre ... et ... », « compris de ... à ... » et « allant de ... à ... » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES**Exemple 1 : Préparation de microcapsules**

5

Un agitateur mécanique (Ika Eurostar 20) équipé d'une hélice d'agitation de type défloculeuse est utilisé pour réaliser toutes les étapes d'agitation.

Préparation de la composition C1

10

[Tableau 1]

	Matières premières	Masse (g)	Proportion (%)
Phase A	Romance 0330 (IFF)	7,84	40
	Neobee M5 (Stepan)	1,96	10
	Pluronic L81 (Sigma Aldrich)	0,2	1
Phase B	Tween 80 (Sigma Aldrich)	0,4	2
	Eau déionisée	9,2	47
Total		19,6	100

15

Les ingrédients de la phase A sont agités ensemble à 300 tpm jusqu'à homogénéisation. Pour préparer la phase B, le Tween 80 est ajouté progressivement à l'eau distillée sous agitation à 2000 rpm jusqu'à homogénéisation. La phase A est ensuite ajoutée progressivement à la phase B sous agitation à 2 000 tpm. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant 2 minutes puis soumis à sonication (SFX 550, Branson) dans un bain de glace pendant 1,5 minute (pulse 10s/5s) à amplitude 40%.

Après refroidissement, 1,4g de gélifiant Aculyn 44N (Dow) sont ajoutés au mélange sous agitation à 200 tpm jusqu'à gélification afin d'obtenir la composition C1.

20

43

Préparation de la première émulsion (E1)

[Tableau 2]

	Matières premières	% dans la composition	% dans E1
Composition C1	-		50
Composition C2	Oligomère aliphatique époxy acrylate (Genomer 2312, Rahn)	78,6	50
	Oligomère glyceryl triacrylate propoxylé (SR9020, Sartomer)	20,4	
	Photoinitiateur (Darocure 1173, Sigma Aldrich)	1	
Total		100	100

La composition C1 est ajoutée progressivement à la composition C2 sous agitation à 300 rpm.

5

Préparation de la seconde émulsion (E2)

[Tableau 3]

	Matières premières	% dans la composition	% dans E2
Emulsion E1	-		5
Composition C3	Alginate de sodium (Sigma Aldrich)	11	95
	Eau déionisée	89	
Total		100	100

10

La composition C3 est placée sous agitation à 1 000 tpm jusqu'à complète homogénéisation puis laissée à reposer une heure à température ambiante.

La première émulsion (E1) est ensuite ajoutée progressivement à la composition C3 sous agitation à 2 000 tpm. On obtient ainsi la deuxième émulsion (E2).

15

20

Affinage en taille de la seconde émulsion

La seconde émulsion polydisperse (E2) obtenue à l'étape précédente est agitée à 2 000 tpm pendant 3 minutes. On obtient ainsi une émulsion monodisperse (E3).

Réticulation de l'enveloppe des capsules

La seconde émulsion monodisperse (E3), obtenue à l'étape précédente, est irradiée pendant 10 minutes à l'aide d'une source de lumière UV (Dymax LightBox ECE 2000) ayant une intensité lumineuse maximale de 0,1 W/cm² à une longueur d'onde de 365 nm.

Les microcapsules obtenues présentent une taille moyenne de 9,5 µm et leur distribution de taille présente un écart-type de 3,1 µm soit 33%.

Les microcapsules obtenues sont soumises à 3 cycles successifs de dilution avec de l'eau distillée et centrifugation afin de produire une suspension de microcapsules dans l'eau distillée contenant 50% en masse de microcapsules.

15

Exemple 2 : Test de biodégradabilité

La biodégradabilité des microcapsules préparées selon l'Exemple 1 est mesurée selon la ligne directrice de l'OCDE numéro 301 A, disponible auprès de l'OCDE et à l'adresse suivante : https://www.oecd-ilibrary.org/fr/environment/essai-n-301-biodegradabilite-facile_9789264070356-fr.

En bref, les suspensions de microcapsules sont diluées avec de l'eau distillée à une concentration telle que leur concentration en carbone organique dissous (COD) soit située entre 10 et 40 mg COD/L et incubées avec un ensemencement provenant d'une entrée de station d'épuration biologique urbaine dans une chambre à l'abri de la lumière sous agitation à 22°C. L'analyse COD est effectuée régulièrement et il est trouvé un taux de biodégradabilité de 70% en 28 jours.

Les microcapsules préparées selon l'Exemple 1 sont donc biodégradables.

30

Exemple 3 : Préparation d'une formule de produit de lavage principal

Il est fourni la formule suivante de produit de lavage principal :

[Tableau 4]

	Matières premières	% dans la composition
Tensioactif anionique biodégradable	Sodium dodécylbenzène sulfonate (Sigma Aldrich)	9,6
Tensioactif anionique biodégradable	Sodium dodécyl sulfate (Sigma Aldrich)	5
Tensioactif non ionique biodégradable	Alcools éthoxylés en C12-C15 (Tomadol 25-7, Evonik)	5
Ajusteur de pH	Hydroxyde de sodium	2,5
Adjuvant de détergence	Citrate de sodium (Sigma Aldrich)	2
Agent anti-redéposition	Polyacrylate (Acusol 445N, Dow)	1
Azurant optique biodégradable	Dérivé du 4,4'-distyryl biphényle (Tinopal CBS-X, BASF)	0,05
Solvant	Eau déionisée	72,35
Total		100

5

Deux échantillons sont préparés à partir de cette formule, contenant la même concentration de parfum Romance 0330 : l'échantillon LP1 contenant 5% en masse de microcapsules préparées selon l'Exemple 1 et l'échantillon LP2 contenant 0,97% en masse de parfum Romance 0330.

10

Exemple 4 : Formule de produit adoucissant utilisé en phase de rinçage

Il est fourni la formule suivante de produit adoucissant :

[Tableau 5]

	Matières premières	% dans la composition
Composé cationique adoucissant biodégradable	TEA quat diester (Stepantex VT-90, Stepan)	16,67
Adjuvant de détergence	Chlorure de calcium (Sigma Aldrich)	0,15
Solvant	Eau déionisée	73,18
Total		100

15

46

Deux échantillons sont préparés à partir de cette formule, contenant la même concentration de parfum Romance 0330 : l'échantillon AD1 contenant 5% en masse de microcapsules préparées selon l'Exemple 1 et l'échantillon AD2 contenant 0,97% en masse de parfum Romance 0330.

5

Exemple 5 : Préparation d'échantillon de tissu en coton lavé

Une quantité de 10 g d'un des produits fabriqués selon l'Exemple 3 ou l'Exemple 4 sont mélangés à 1 L d'eau déionisée. Cinq échantillons de tissu en coton de 6x10 cm sont agités pendant 5 minutes dans la solution résultante, égouttés, puis agités pendant 2 minutes dans 1 L d'eau déionisée, égouttés et enfin séchés à l'air libre pendant 12 heures.

15

Exemple 6 : Test sensoriel après 12 heures

Des échantillons de tissu en coton préparés selon l'Exemple 5 sont évalués par un panel de 5 personnes selon une échelle d'intensité d'odeur de 0 à 5 où 0 représente aucune odeur et 5 représente une odeur extrêmement forte. Chaque personne dispose de deux échantillons de tissu par échantillon de produit de soin du linge : l'un est évalué intact, l'autre est évalué après frottement du tissu sur lui-même. Les intensités perçues pour chaque échantillon (moyenne $\pm$ écart-type) sont consignées dans le tableau ci-dessous :

25

[Tableau 6]

	Sans frottement	Après frottement
LP1	1,7 $\pm$ 0,6	3,9 $\pm$ 0,2
LP2	2,5 $\pm$ 0,3	2,6 $\pm$ 0,4
AD1	1,9 $\pm$ 0,5	4,0 $\pm$ 0,3
AD2	2,7 $\pm$ 0,3	2,5 $\pm$ 0,5

30

Ces résultats mettent en évidence les qualités de ciblage des microcapsules sur les fibres de tissu avec les deux types de produit de soin du linge testés. L'intensité perçue avant frottement est moins intense sur les échantillons contenant des

microcapsules car le parfum est confiné à l'intérieur des microcapsules. Sous l'effet du frottement, les microcapsules se brisent pour libérer le parfum qu'elles contiennent. L'intensité perçue après frottement est ainsi plus intense sur les échantillons contenant des microcapsules, démontrant que la quantité de parfum déposée sur les fibres du linge est supérieure à la quantité déposée lorsque le parfum est libre.

Exemple 7 : Test sensoriel après 7 jours

Des échantillons de tissu en coton préparés selon l'Exemple 5 sont stockés dans une boîte non étanche pendant 7 jours puis évalués par un panel de 5 personnes selon le protocole décrit à l'Exemple 6. Les intensités perçues pour chaque échantillon (moyenne $\pm$ écart-type) sont consignées dans le tableau ci-dessous :

[Tableau 7]

	Sans frottement	Après frottement
LP1 - 7j	0,6 $\pm$ 0,3	2,5 $\pm$ 0,6
LP2 - 7j	0,3 $\pm$ 0,4	0,6 $\pm$ 0,4
AD1 - 7j	0,5 $\pm$ 0,5	1,8 $\pm$ 0,6
AD2 - 7j	0,5 $\pm$ 0,3	0,4 $\pm$ 0,5

Ces résultats mettent en évidence la protection contre l'évaporation du parfum apportée par les microcapsules. En effet, après frottement, l'intensité perçue est bien supérieure lorsque le parfum est encapsulé que lorsqu'il est libre, démontrant ainsi que la quantité de parfum demeurant sur le tissu après 7 jours est plus importante.