Le MiDiFABs 4 (2005) 43-53

Techniques de formulation des parfums visant à améliorer l'efficacité de leur dépôt sur les textiles et leur rémanence

Lorraine Claudel

E.I.3 Option MiDiFAB, Sujet bibliographique proposé par Guy Broze
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Av. Général Leclerc, 35700 Rennes
Soumis le 7.2.2005; accepté le 22.2.2005

Résumé : Améliorer le dépôt des parfums sur les surfaces comme les textiles est aujourd'hui un challenge important pour des raisons toxicologiques, environnementales, mais aussi esthétiques. Du fait de leur volatilité, la seule interaction des parfums en tant que molécules libres sur les surfaces se révèle être insuffisante pour leur permettre une évaporation lente et continue. Les parfums sont donc encapsulés dans des particules capables d'interagir fortement avec les fibres textiles. Les matériaux d'encapsulation sont de natures variées : huiles silicones, microcapsules aminoplastes, cyclodextrines, oligosaccharides… Les capsules devront toutefois être stables en formulation, protéger les molécules de parfums des processus de dégradation, se fixer sur les fibres textiles par des liaisons covalentes fortes, et être suffisamment rigides et stables thermiquement pour résister aux étapes de dilution, séchage, ou encore repassage. Elles peuvent donc être modifiées chimiquement, enrobées ou greffées par d'autres polymères. La perméabilité de leur membrane joue également un rôle important pour permettre une diffusion suffisamment lente et régulière des molécules.

Pourquoi améliorer l'efficacité du dépôt de parfum sur le textile ?

Un parfum utilisé dans un produit est un mélange de plusieurs molécules organiques, naturelles ou synthétiques, qui donnent une odeur agréable, plaisante et attractive au consommateur. Ces molécules odorantes sont en général volatiles, hydrophobes, et peu polaires. Leur poids moléculaire varie de 150 à 300 g/mol. Le nombre de molécules de parfums différentes varie d'un produit à l'autre.

Les origines des parfums sont très variées ; les molécules naturelles sont issues des huiles essentielles de plante entière, de fleur, de racine, de fruit, d'herbe, de peau, de bois, d'écorce, voire de lichen. Depuis le 19ème siècle, on sait de plus fabriquer des arômes de synthèse, certains reproduisant un arôme naturel, d'autres parfaitement originaux. Parmi les parfums synthétiques, on retrouvera notamment des composés hydrocarbonés, des composés carbonylés, des alcools, aldéhydes, cétones, éthers, esters, lactones, phénols, acétals etc. Il peut s'agir de composés saturés, insaturés, cycliques, aliphatiques, carbocycliques, ou encore hétérocycliques.

© 2005 Option MiDiFAB, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes. All rights reserved.

Les molécules odorantes constituant un parfum sont caractérisées par différents paramètres : leur pression de vapeur et leur température d'ébullition traduisant leur volatilité ; leur seuil de détection (proportionnel au pourcentage de parfums déposés sur une surface lui apportant une odeur agréable et détectable selon une acuité olfactive normale) ; un autre paramètre très important dans ce domaine et dans le domaine de la formulation en général est leur indice d'octet ou coefficient de partage octanol/eau souvent exprimé en Logarithme (Log*P*), [1]. Le coefficient de partage octanol/eau est le rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans l'octanol et la concentration en cette même substance dans l'eau. Il est utilisé pour estimer, de façon indirecte, l'adsorption d'une substance organique sur une surface. Généralement, une molécule qui a un Log$P < 4$ ne se dépose pas bien voire pas du tout sur le textile. De plus, ce coefficient traduit sa bioaccumulation (accumulation de substances toxiques dans les tissus des organismes vivants). Cette valeur est en effet une estimation du partage de la substance entre l'eau et les graisses des tissus. Il est souvent considéré qu'une substance est bioaccumulable si son Log$P \geq 3$.

L'aspect esthétique

Selon son type d'application, une formulation ne contient pas le même nombre de molécules de parfum. Typiquement, un produit d'entretien ménager ne comprendra que 10 à 50 molécules de parfums différentes; par contre, un produit de soin corporel en comprendra parfois plus de 80. Un assouplissant textile, lui comprend environ 20 à 30 molécules de parfums différentes dans sa composition. Un mélange de parfums se compose en 3 fractions : *(i)* La note de tête est la première impression produite par le parfum, et ne dure généralement pas (ou quelques minutes). Elle regroupe les molécules les plus volatiles, c'est-à-dire typiquement celles dont la température d'ébullition est inférieure à 250°C. *(ii)* La note de cœur est détectable quelques minutes après application et est responsable de l'odeur quand la note de tête a disparu. Ces molécules sont caractérisées par une température d'ébullition supérieure à 250°C. *(iii)* La note de fond contient les senteurs les plus lourdes qui vont se mêler intimement avec les parfums naturels à la surface de dépôt pour former une couleur unique. Cette fraction regroupe les composés odorants les moins volatils [5].

La note de tête, *(i)*, présente le plus grand intérêt dans l'étude visant l'amélioration du dépôt du parfum sur diverses surfaces. En effet, elle est non seulement la première impression de senteur du consommateur, mais elle est aussi responsable de l'effet de fraîcheur d'un parfum. Or, elle est aussi la plus problématique du fait de sa forte volatilité. Alors que seule une petite fraction des molécules les moins volatiles peuvent rester fixées sur des surfaces jusqu'à plusieurs jours, aucune molécule de la note de tête ne le reste. De plus, il faut prendre en compte des contraintes que peuvent subir les parfums au cours de l'utilisation d'un produit. Pour les assouplissants textiles par exemple, la dilution lors du cycle de rinçage, le séchage du linge ou encore le repassage sont des obstacles majeurs pour la tenue des parfums et leur rémanence en raison des effets de dilution et d'augmentation de la température (évaporation). Améliorer la tenue des parfums même les plus volatils, à la fois dans leur formulation initiale et sur leur surface d'application, est un enjeu important pour satisfaire et séduire le consommateur. En ce qui concerne les textiles, on va chercher à retarder l'évaporation des parfums, de façon à ce que leur perte soit la plus lente et aussi la plus constante dans le temps [2].

Problèmes environnementaux, toxicologiques et de coût

Si l'on parvient à réduire le seuil de perception des parfums, alors il serait possible de réduire la quantité de molécules de parfums dans un assouplissant (diminution de la concentration totale en parfums). Or les molécules de parfums sont problématiques non seulement car elles coûtent chers (les arômes synthétiques coûtent environ 10 $ la livre, les huiles essentielles coûtent jusqu'à 10 000 $ la livre), mais aussi car elles sont toxiques, allergènes et polluantes.

Les parfums sont des composés organiques volatils (COV) composés à 95 % de produits pétrochimiques. Sur 3000 molécules utilisées dans la parfumerie, 884 peuvent causer le cancer, des défauts congénitaux, des désordres du système nerveux central, des irritations de la peau et des yeux, des réactions allergiques et des sensibilités chimiques (maux de tête, migraines, nausée, douleurs musculaires, étourdissement, troubles de concentration, changements d'humeur, dépression, léthargie, agitation, irritabilité et colère) [3]. Il faut aussi savoir que plusieurs parfums sont toxiques à faibles doses pour un nombre croissant d'individus. De nombreuses réglementations existent aujourd'hui pour limiter l'utilisation des COV, qui contribuent à la création de l'ozone photochimique [4].

Principales techniques de formulation du parfum dans des liquides

L'encapsulation des parfums dans des produits liquides (nettoyants pour sols, assouplissants textiles, produits d'hygiène corporelle) est la technique de formulation la plus utilisée. Elle permet d'améliorer la stabilité des parfums dans le liquide en les protégeant de toute sorte d'agression possible (oxydation par exemple), de retarder l'évaporation des parfums (libération lente hors de la capsule) et d'améliorer le dépôt des parfums sur un substrat par formation de liaisons ou interactions physico-chimiques entre la capsule et le substrat [2]. Les capsules de parfums sont des suspensions colloïdales. Les modes d'encapsulation sont variés de par les différentes natures de vecteurs possibles : liposomes, vésicules, micro / nano capsules, émulsions…[5]

La compréhension des mécanismes d'augmentation de la rémanence des parfums sur les textiles se fait selon 3 approches : *(i)* par l'évaluation de la force d'interaction capsule de parfum/fibre textile (pour rester sur la surface, il faut tout d'abord que le parfum s'y dépose, les molécules ayant un log P inférieur à 4 ne se déposant pas bien, voire pas du tout ; en les emprisonnant dans des capsules et en faisant en sorte que ces capsules se fixent sur le coton, on peut résoudre le problème), *(ii)* par l'étude de la résistance du matériau d'encapsulation aux dilutions (rinçage), à la température (séchage, repassage), aux frottements mécaniques (la rupture de la capsule provoque un relargage instantané des parfums) et enfin *(iii)* par le choix du matériau d'encapsulation permettant une diffusion lente des parfums. Les molécules les plus volatiles s'évaporent très vite. En les encapsulant, on peut réduire la vitesse d'évaporation de ces molécules et ainsi les garder plus longtemps sur la surface. La porosité de la paroi est un facteur déterminant. Il convient donc d'ajuster la porosité de manière à ce que la diffusion des molécules de parfum soit suffisamment faible pour conserver le parfum le plus longtemps possible. Notons de plus qu'il faut que la diffusion soit suffisamment élevée pour maintenir la concentration en parfums dans l'espace de tête au dessus du seuil de détection olfactive.

Les micro et nano capsules polymériques

Le principe de la micro encapsulation est relativement simple. Il consiste à former une mince paroi polymérique autour des molécules de parfum, préalablement émulsionnées ou dispersées dans un liquide porteur. Le résultat final est une suspension de micro ou nano capsules sphériques dont la taille peut varier de 1 à plusieurs centaines de microns et la concentration de 20 à 45 %. Le polymère utilisé peut être naturel ou synthétique, et sa nature définira les domaines possibles d'application et les caractéristiques de libération du parfum (soit par rupture de la membrane, soit par diffusion lente et progressive à travers la membrane). La paroi polymérique peut être fabriquée au moyen de plusieurs procédés, chimiques (polymérisation interfaciale, réticulation ou polymérisation d'une émulsion) mécaniques (pressage/enrobage, séchage d'une pulvérisation) ou physico-chimiques (coacervation, évaporation d'un solvant dans une émulsion). Cette suspension de microcapsules est ensuite modifiée ou formulée pour être associée à différents substrats.

Dans le domaine de l'industrie textile, les 4 principales techniques de microencapsulation utilisées sont *(i)* la polymérisation interfaciale , *(ii)* la polymérisation in situ, *(iii)* la coacervation ou séparation de phase et *(iv)* l'enrobage en lit fluidisé.

La polymérisation interfaciale, *(i)*, (voir aussi F. Piegay, Microencapsulation par polymérisation interfaciale [20]) consiste à utiliser 2 monomères capables de se polymériser ensemble par polycondensation, pour former la paroi de la microcapsule. Il faut que l'un des monomères *A* soit soluble dans la substance à encapsuler, et l'autre *B* soluble dans le milieu d'encapsulation. On émulsionne la substance à encapsuler, à laquelle on a ajouté le monomère *A*, dans le milieu d'encapsulation (émulsion huile dans l'eau). Ensuite, on ajoute le monomère *B* à cette émulsion. On observe une réaction de polymérisation à l'interface entre les gouttelettes de la substance à encapsuler (solution alcoolique contenant les parfums) et le milieu d'encapsulation (eau). Les microcapsules obtenues sont de type "core shell".

Dans la polymérisation in situ, *(ii)*, on utilise un seul monomère pour former la paroi des microcapsules. Ce monomère étant capable de polymériser par polyaddition, il est soluble soit dans la substance à encapsuler soit dans le milieu d'encapsulation. On amorce la polymérisation par l'introduction d'un catalyseur dans le milieu d'encapsulation. La substance à encapsuler peut être sous forme solide ou liquide. Les microcapsules obtenues sont de type core-shell. La phase continue est l'eau.

La coacervation ou séparation de phase, *(iii)*, consiste en l'enrobage d'une émulsion (type huile dans eau) par un film polymère (gélatine et gomme arabique le plus souvent) précipité à partir d'une solution colloïdale de ce polymère qui a été déstabilisée par un changement physique ou chimique du milieu : variations de composition, de pH ou de température, ajout d'un produit non-solvant pour le polymère… Initialement, ce précipité se présente, au sein de la solution colloïdale aqueuse, sous la forme de micro-gouttelettes de 1 nm à 0.5 µm, appelées "coacervats", riches en polymères et visqueuses. Puis les coacervats tendent à coalescer ou à s'adsorber sur les gouttelettes de l'émulsion à enrober. Pour éviter leur coalescence et favoriser au contraire l'enrobage, un colloïde protecteur a dû être préalablement dissous dans la solution colloïdale. Les coacervats adsorbés coalescent en un film continu. Enfin, la solidification de l'enrobage est obtenue de diverses manières : refroidissement, désolvatation plus prononcée ou réticulation par irradiation. Les microcapsules obtenues font, en

général, moins de 1.25 mm, avec une épaisseur de paroi élastique de 1 à 50 µm et une teneur en produit encapsulé supérieure à 60 %. Les microcapsules obtenues sont de type "core shell". La phase continue est l'eau.

L'enrobage en lit fluidisé, *(iv)*, consiste à pulvériser un matériau d'enrobage (dérivés de cellulose, dextrines, lipides, dérivés de protéines ou amidon) sur des particules fluidisées dans un courant d'air chaud ou froid [7]. Elle nécessite donc une étape préalable de préparation d'une émulsion contenant les parfums volatils. L'émulsion de type huile dans eau contenant les composés volatils est enrobée au passage du matériau fluidisé. Puisque le temps dans le lit fluidisé est contrôlable, la pulvérisation du matériau d'enrobage peut être continue jusqu'à ce que la taille voulue des capsules soit atteinte. Une faible viscosité et de petites gouttelettes sont indispensables pour garantir un étalement homogène du matériau d'enrobage sur la surface des particules. Une humidification excessive est à proscrire afin d'éviter tout risque d'agglomération. Une enduction complète de la particule nécessite une grande quantité de produit d'enrobage. La méthode permet d'encapsuler les notes de tête même les plus volatiles et les caractéristiques odorantes du parfum encapsulé sont identiques à celles du parfum original. Les microcapsules obtenues sont de type "core shell" et la phase continue est l'eau.

Exemple d'encapsulation dans des "matrix" microcapsules [2]

Les "matrix" microcapsules sont très utilisées pour l'encapsulation des parfums. Elles permettent d'encapsuler jusqu'à 60% de parfums dont les plus volatils. La phase huileuse contenant les parfums à encapsuler est absorbée dans les pores des particules polymériques sphériques en suspension en milieu aqueux. Ce type d'encapsulation ne permet pas une bonne protection des parfums contre l'oxydation ; cependant, lorsque les capsules ont été déposées sur le textile et que celui-ci est séché, les parfums sont relargés très lentement au cours du temps par des phénomènes de diffusion interne et d'évaporation. Les microcapsules aminoplastes [6, 8], formées par polycondensation de l'urée ou de la mélamine avec le formaldéhyde en sont un exemple.

Il est possible de fabriquer des capsules polymériques sphériques hydrophobes capables d'absorber les parfums et stables en solution par greffage ou adsorption en surface d'un autre polymère plus lyophile (répulsions stériques). Cependant, une autre méthode plus judicieuse consiste à former des nano(micro)particules hydrophobes sphériques avec un seul polymère réticulé mais modifié chimiquement afin de posséder des parties hydrophiles à la fois dans son noyau et à sa surface. Ce système permettra non seulement un relargage très lent des parfums même les plus volatils mais aussi leur protection. La partie hydrophobe peut être formée par copolymérisation de monomères vinyliques avec des agents de réticulation. Les parties hydrophiles peuvent être des ammoniums quaternaires, des sulfonates, des thiols….

La première étape à la fabrication de ces capsules est la dispersion, sous agitation, d'un monomère hydrophobe (dans un milieu où le polymère correspondant n'est pas soluble), d'un amorceur liposoluble, d'un agent de réticulation, et d'au moins un agent stabilisant (tensioactifs et co-tensio-actif). Ensuite, la polymérisation est induite en chauffant les dispersions à température entre 50 et 90°C pour obtenir des microparticules ou des nanoparticules (50 à 500 nm). Enfin, une fois les capsules formées, l'ajout d'un agent chimique pourra modifier chimiquement le polymère et le rendre hydrophile. Optionnellement, une fine couche de copolymère peut être adsorbée à la surface

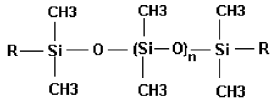

Figure 1 : Structure moléculaire du polydiméthylsiloxane. Schéma inspiré de la figure 1 de la référence 10.

permettant d'améliorer la stabilité de la particule en suspension aqueuse. Ces copolymères greffés peuvent également rendre les particules plus compatibles avec des tensio-actifs ou autres constituants de la formulation (cationique en général dans les assouplissants). La nature du copolymère dépend de l'utilisation du produit et de ses constituants. L'adsorption du copolymère est rendue facile, et physiquement contrôlable, grâce à la partie hydrophile à la surface. Elle relève soit d'interactions ioniques entre les copolymères chargés et les charges des parties hydrophiles (charges opposées), soit de liaisons hydrogènes. Une variation du pH peut ainsi être un moyen de contrôle de l'adsorption par exemple en ionisant la partie hydrophile. L'adsorption se fait simplement par ajout des capsules préformées dans la solution aqueuse contenant les copolymères. Le choix des copolymères adsorbés à la surface est un moyen de contrôle important de la libération du parfum [2]. A cela s'ajoute un problème de pH qui peut modifier l'hydrophilie des polymères adsorbés (protonation/déprotonation) ; plus le polymère est soluble dans l'eau, plus la libération des parfums est facilitée. Souvent, à pH 3 (conditions de stockage) la libération du parfum est plus faible qu'à pH > 5 (correspondant aux conditions de lavage car les résidus de lavage sont généralement alcalins) [2].

Caractérisation de la stabilité thermique et de la perméabilité des capsules [2, 8, 9]

La perméabilité des capsules traduit la performance du système de relargage des parfums. Une méthode permettant d'évaluer la perméabilité d'une capsule est la mesure de la concentration en parfum dans l'espace de tête d'une cuve en verre fermée contenant un échantillon de textile imbibé de solution contenant les capsules de parfum. Pour cela, une certaine quantité d'air dans la phase gazeuse surmontant l'échantillon de textile enfermé est prélevée à l'aide d'une seringue. Cet air est injecté en chromatographie en phase gaz, couplée à un détecteur à ionisation de flamme ou de masse (CG/FID ou CG/SM). Pour cette analyse, la quantité de substrat, la quantité de solution appliquée au substrat, et la quantité d'air prélevé doivent être connues.

La résistance thermique des capsules peut être déterminée par thermogravimétrie. La mesure consiste à tracer la perte de masse d'un échantillon de microcapsules dispersées en fonction de l'augmentation de la température. A une certaine température, une importante perte de masse correspond à la rupture des capsules. Plus elle est élevée, plus la capsule est stable et résistante. Elle dépend également du pourcentage d'espace occupé par les parfums dans les capsules. Il existe donc un pourcentage d'encapsulation pour lequel la stabilité des microcapsules est optimale.

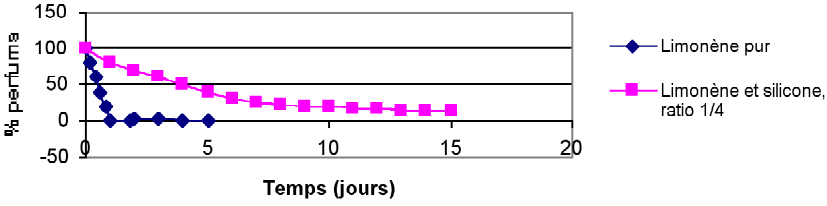

Figure 2 : Profils de libération du limonène (molécules très difficiles à conserver sur un substrat ; Température d'ébullition : 177 °C ; Clog*P* : 4,232) encapsulé dans une émulsion silicone et non encapsulé obtenus par analyse de l'espace de tête par chromatographie en phase gaz. Graphe inspiré de la figure 12 de la référence 10.

Les émulsions silicones [10, 11, 12]

La technique d'encapsulation du parfum dans des huiles silicones est très largement utilisée dans les cosmétiques et les shampoings. Dans l'industrie textile, les émulsions d'huiles silicone ont également un intérêt considérable en tant qu'agents antistatiques, antimicrobiens, lubrifiants, antimoussants, agents assouplissants. Elles apportent aussi d'autres bénéfices tels qu'une meilleure élasticité, douceur des fibres, absorbance et résistance à l'eau, résistance à l'abrasion, résistance au pliage, facilité de rinçage, et enfin une amélioration de la rémanence des parfums. Il s'agit d'une encapsulation multi-compartiment (compartiments de solution alcoolique contenant les parfums dans la goutte d'huile silicone), les huiles silicones étant insolubles ni en milieu hydrophile, ni en milieu hydrophobe. On obtient une dispersion de gouttes d'huiles silicones en milieu aqueux.

La structure chimique d'un polymère silicone (ou polydiméthylsiloxane) est caractérisée par une chaîne inorganique Si—O sur laquelle des groupes organiques sont attachés (Figure 1). Dans la plupart des cas, il s'agit de groupes méthyles. Le degré de polymérisation peut atteindre la valeur de plusieurs milliers. L'émulsion alcool/silicone est préparée selon une méthode de fabrication d'une émulsion double classique. Les émulsions de silicone dans l'eau sont préparées par polymérisation en émulsion en présence d'un métal catalyseur à partir de polysiloxanes possédant une insaturation et d'organosilicones (réaction d'hydrosilylation). L'agent émulsifiant peut être un tensio-actif anionique, cationique, non-ionique, amphotère ou encore un polysaccharide. La caractéristique clé des silicones leur permettant de libérer les molécules de parfum lentement et constamment est leur haute perméabilité aux gaz comparée aux autres matériaux organiques. La présence des molécules de parfum dans les silicones n'affecte en rien la facilité des silicones à se déposer sur le substrat. L'huile silicone n'interfère pas avec l'odeur du parfum.

L'encapsulation par les β-cyclodextrines [13, 14]

Les cyclodextrines (Figure 3) sont des oligosaccharides d'origine naturelle issus d'une réaction enzymatique à partir de l'amidon. Ils sont biocompatibles et aujourd'hui peu chers du fait de leur grande disponibilité. Hydrophiles à l'extérieur, elles sont caractérisées par une cavité interne lipophile et de taille suffisante pour contenir des constituants. Il existe 3 types de cyclodextrines : les

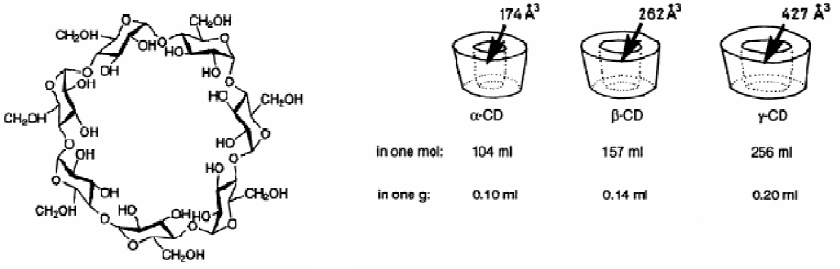

Figure 3 : A gauche, représentation de la β-cyclodextrine, à droite, représentation des α-, β- et γ-cyclodextrines

α-cyclodextrines (constituées de 6 molécules de glucose), les β-cyclodextrines (7 molécules de glucose) et les γ-cyclodextrines (8 molécules de glucose) (Figure 3). Leur volume et diamètre de cavité augmentent quand le nombre de molécules de glucose constituant la cyclodextrine augmente.

Les molécules encapsulées dans les cyclodextrines doivent répondre à des critères de géométrie, charge et forme. Seules les β-cyclodextrines ou dérivés (monochlorotriazinyl β-cyclodextrines) jouent un rôle important dans l'industrie textile. Elles permettent en effet l'encapsulation des molécules de parfums et, en se liant chimiquement ou par adsorption aux fibres, elles ouvrent de nouvelles voies de préparation de textiles parfumés, avec une perte des parfums plus lente. En général, un mélange de cyclodextrines diverses (majorité de β-cyclodextrines) et/ou d'agents précurseurs sont utilisés dans les formulations telles que les assouplissants. De tels mélanges permettent en effet d'encapsuler une plus large gamme de molécules de parfums.

La formation du complexe cyclodextrine/parfum est relativement simple : les parfums et les cyclodextrines sont mis en suspension dans un solvant adéquat (eau). Toutefois, l'inconvénient des cyclodextrines, est qu'elles sont sensibles à l'eau. Un matériau protecteur totalement insoluble en milieu aqueux (solubilité préférablement < 25ppm) et dont la température de fusion est de l'ordre de la température type d'un séchoir automatique (40 à 75°C) est nécessaire. Son rôle consiste à "enrober" des ensembles de complexes parfum/cyclodextrine afin de les protéger du contact de l'eau. Ce matériau résiste parfaitement au stockage même dans une formule telle qu'un assouplissant textile ; il protège parfaitement les complexes de cyclodextrines tout en leur permettant de s'attacher aux fibres textiles. Après séchage, ce matériau fondu, ne protège plus le complexe. Le parfum se libère donc lentement de la cavité de la cycloextrine une fois le linge sec.

Les matériaux protecteurs peuvent être de natures diverses : cires pétrolières, cires naturelles, des alcools gras, acides gras, esters gras, hydrocarbures. L'enrobage des complexes cyclodextrines/parfums peut se faire simplement en mélangeant les complexes cyclodextrines/parfums au matériau fondu (quantité de 150 à 300% par rapport aux cyclodextrines). Cette préparation n'implique aucun risque d'endommagement de la structure des complexes. Le mélange est ensuite refroidi pour solidifier le complexe enrobé. Une deuxième méthode consiste à pulvériser le matériau d'enrobage fondu sur un lit fluidisé contenant les complexes de cyclodextrine. Pour les introduire dans

une formulation telle un assouplissant, le mélange fondu complexes/matériau est introduit dans la formule de base sous forte agitation.

La protection par enrobage d'un matériau insoluble dans l'eau peut s'appliquer à d'autres types de capsules contenant des parfums. En effet de tels matériaux peuvent protéger au même titre des capsules de parfum fabriquées par des techniques de coacervation par exemple. Ils peuvent également protéger toutes autres particules présentes dans un assouplissant sensible à l'eau (agents de blanchiment…).

Le dépôt du parfum sur les surfaces textiles

L'étude et la compréhension des mécanismes de dépôt des parfums sur le textile nécessitent avant tout une bonne connaissance du substrat de dépôt (nature et propriétés physico-chimiques). En ce qui concerne les textiles particulièrement, le terme regroupe une multitude de matières : soie, coton, fibres synthétiques, laine, polyacryliques, polyamides, polyesters…. Cependant le coton est la matière textile la plus largement utilisée ; il représente plus de 50% des fibres textiles produites.

Les mécanismes d'interaction (adsorption par liaisons hydrogènes) entre les molécules libres de parfum et le coton (cellulose) ont fait l'objet de nombreuses études par chromatographie inverse en phase gaz. Cette technique permet entre autre de déterminer les énergies de surface à différentes températures et humidités relatives, de caractériser les interactions spécifiques de groupes fonctionnels sur une surface de coton, et de déterminer les forces entre coton (hydrophile) et des molécules de parfum selon une approche thermodynamique. Cependant, ces interactions entre substrat et molécules libres de parfum ne présentent qu'un intérêt mineur pour améliorer le dépôt et la rémanence des parfums [15, 16].

Interactions capsules/substrat

Pour fixer une capsule à un substrat, il faut que le polymère constitutif de la membrane des capsules présente des groupements fonctionnels susceptibles de réagir chimiquement. Cette fixation se fait par création de liaisons chimiques covalentes, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un agent de pontage entre la fibre textile et la capsule (acrylique, polyuréthane, silicone ou amidon) ce qui renforce considérablement cette fixation. Les propriétés de résistance mécanique aux contraintes que les fibres subissent au cours de leur usage en sont fortement améliorées. Par ailleurs, une quantité excessive de liant augmente la résistance au lavage, mais ralentit la libération de l'actif. Diverses méthodes qui améliorent ce pontage entre le support et les particules ont été développées. Ces procédés portent sur la modification de la surface des capsules et des fibres, la nature chimique des agents de pontage, et la surface de contact capsule/fibre [17]. Des photos pertinentes représentant des microcapsules adsorbées en surface de fibres et enrobées dans les fibres textiles sont accessibles dans la réf. [19].

Mécanisme de déposition des capsules d'huile silicones sur les textiles [10]

La mesure des quantités de silicones déposées sur du coton est délicate mais possible grâce à des méthodes d'extraction (par du triméthyl pentane par exemple). La détermination de la concentration de silicone se fait par FTIR (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier). La figure 4A donne la quantité maximum de silicone déposée. Ces résultats suggèrent qu'une synergie existe entre les

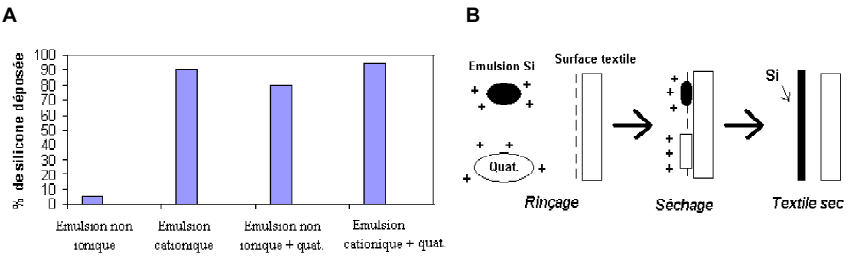

Figure 4 : A) Pourcentage de dépôt de silicone à partir d'assouplissant textile. B) Mécanisme de dépôt des huiles silicone au cours des cycles de rinçage et de séchage

émulsions non-ioniques et les quaternaires, alors que cette synergie est moins importante ou négligeable avec des émulsions cationiques.

Dans ce cas particulier, le mécanisme de dépôt des émulsions silicones semble être essentiellement un mécanisme électrostatique. Le potentiel zêta caractéristique d'une surface de coton étant d'environ –30 mV, celui d'une émulsion non-ionique étant nul, et celui d'une émulsion cationique étant de +35 mV. La capacité des émulsions non-ioniques à se déposer s'explique par leur interaction possible avec des tensioactifs cationiques de l'assouplissant provoquant une modification du potentiel de surface. Il a été en effet prouvé que ce potentiel pouvait atteindre +15 mV, ce qui augmente considérablement leur force d'interaction avec le coton. Au cours du rinçage, les émulsions et les quaternaires se déposent sur la surface de coton par interactions électrostatiques. Au cours du séchage, l'émulsion de silicone finit par former un film fin sur la surface de coton devenue hydrophobe par les quaternaires (Figure 4B).

Conclusion

L'encapsulation s'avère désormais incontournable pour améliorer la fixation des parfums ainsi que leur rémanence sur les textiles. Le choix du type et de la nature du matériau d'encapsulation doit tenir compte des phénomènes de dilution et de changement de pH d'un processus de lavage et repose sur 5 critères : bonne stabilité colloïdale des capsules en solution aqueuse (avec tensio-actifs), protection des parfums vis-à-vis de l'oxydation, forte fixation des capsules sur les fibres textiles, diffusion lente et continue des molécules de parfum à travers la paroi. La microencapsulation a vu peu à peu ses capacités s'améliorer, avec la diminution de la taille des capsules pour ne pas dénaturer la texture et l'aspect du tissu, puis l'amélioration de l'imperméabilité des membranes.

Remerciements : je remercie Philippe Méléard et Guy Broze (Colgate-Palmolive, Liège) pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour réaliser ce projet.

Références

[1] Dennis R. Bacon, Toan Trinch, Maineville (1996) Brevet de *The Procter & Gamble company*, Patent number 5,500,138

[2] Ouali, Lahoussine (2003) Brevet de *Firmenich SA*, Application number 03001871.7
[3] http://www.21esiecle.qc.ca/parfums.html (consulté en décembre 2004)
[4] http://www.enssib.fr/bibliotheque/documents/dessid/rrbparis.pdf (consulté en novembre 2004)
[5] Gabor Heltovics, Lynette Anne Makins Holland, Jill Maureen Mattila, Jane Margaret Warwick (2003) Brevet de *The Procter & Gamble company*, Application number 10/300,404
[6] Jeremy Nicholas Ness (2004) Brevet de *Morgan Lewis & Bockius LLP*, Application number 10/471,611
[7] Richard S. Johnson (1986) Brevet de *Internationale Octrooi Maatschappij*, Patent number 4.576.737
[8] Y.F. Fan, X.X. Zhang, S.Z. Wu and X.C. Wang (2004) Institute of Functional fibers, Tianjin Polytechnic University, *Thermochimica Acta*
[9] Arian van Asren (2002) Perfume Competence Centre, Laundry Global Technology Centre, Unilever Research, *TrAC Trands in Analytical Chemistry*.
[10] Ir. Benoit Hénault, Silicone : Expanding Opportunities for a Performance-Enhancing Material in the Detergent Industry, *Dow Corning S.A*., Seneffe, Belgium
[11] Regina Malczewski, Michael Stephen Starch, Deborah Lynn Meyers (2004) Brevet de *Dow Corning Limited*, Patent number 2.400.555
[12] Girboux Anne-Lise, Marteaux Léon, Newton Joanne, Polster-Renard Catherine, Reeth Isabelle Van, Barkley Kathleen, (2003), Takasago International Corporation, *Dow Corning S.A*.
[13] Toan Trinch, Dennis R. Bacon, Fernando Benvegnu (1993) Brevet de *The Procter & Gamble Company*, Patent Number: 5.234.611
[14] Jozsef Szejtli (1997) Utilization of cyclodextrins in industrial products and processes, *Cyclolab Ltd*,
[15] S. Reutenauer, F. Thielmann (2003) *Journal of Materials Science* 38 2205 – 2208
[16] Ennio Cantergiani, Daniel Benczédi (2002) *Journal of Chromatography* A Vol. 969, Issues 1-2,
[17] http://www-ics.u-strasbg.fr/g2/caps.php (consulté en janvier 2005)
[18] Le%20CNRS%20Rh%F4ne-Auvergne.htm (consulté en janvier 2005)
[19] Gordon Nelson (2002) Application of microencapsulation in textiles, *International Journal of Pharmaceutics*
[20] F. Piegay (2004) *Le MiDiFABs*, 2, 9-16