

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 mai 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/039725 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B01F 17/00, C09C 3/08, C08J 5/18,
C11D 3/02, B01J 13/00, B01F 3/08

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03848

(22) Date de dépôt international :
8 novembre 2002 (08.11.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/14560 9 novembre 2001 (09.11.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92510 BOULOGNE BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **CHANE-
CHING, Jean-Yves** [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600
EAUBONNE (FR). **MONIN, David** [FR/FR]; 76, rue de
la Tombe Issoire, F-75014 PARIS (FR).

(74) Mandataires : **BERNASCONI, Jean** etc.; Cabinet
LAVOIX, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: EMULSIFYING COMPOSITIONS COMPRISING MINERAL NANOPARTICLES WITH MODIFIED SURFACE

(54) Titre : COMPOSITIONS EMULSIFIANTES COMPRENANT DES NANOPARTICULES MINÉRALES DE SURFACE MO-
DIFIÉE

(57) Abstract: The invention concerns a surfactant formed by at least a particle of nanometric dimensions based on a metal phos-
phate or vanadate, at the surface of which are bound hydrophobic organic chains, the bonds between said chains and the surface
of said particle being non-homogeneously distributed on said surface, such that the thus modified surface particle has an effective
amphiphilic character. The invention also concerns emulsifying compositions comprising particles of nanometric dimensions with
modified surface which can be surfactants of the type mentioned above, and the method for preparing such emulsifying compositions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un agent tensioactif formé d'au moins une particule de dimensions nanométriques
à base d'un phosphate ou d'un vanadate métallique, à la surface de laquelle sont liées des chaînes organiques à caractère hydro-
phobe, les liaisons entre lesdites chaînes et la surface de ladite particule étant réparties de façon non homogène sur ladite surface, de
telle sorte que la particule de surface ainsi modifiée possède un caractère amphiphile effectif. L'invention concerne également des
compositions émulsifiantes comprenant des particules de dimensions nanométriques de surface modifiée qui peuvent être des agents
tensioactifs du type précité, ainsi que le procédé de préparation de telles compositions émulsifiantes.



WO 03/039725 A1

Compositions émulsifiantes comprenant des particules minérales de dimensions nanométriques de surface modifiée et agents tensioactifs formés par de telles particules

5 La présente invention a trait à des compositions émulsifiantes comprenant des agents tensioactifs formés de particules solides de surface modifiée, auxdits agents tensioactifs, ainsi qu'à des procédés de préparation de telles compositions.

 Les agents tensioactifs actuellement connus sont généralement des
10 molécules ou des macromolécules à caractère amphiphile, c'est à dire possédant d'une part une région hydrophile et d'autre part une région hydrophobe. Cette structure particulière induit une orientation de ces molécules lorsqu'elles sont présentes à des interfaces de type liquide/liquide, liquide/gaz ou liquide/solide.

 En d'autres termes, les agents tensioactifs peuvent s'adsorber à ces
15 interfaces. Cette adsorption provoque un abaissement de la tension interfaciale γ et permet ainsi de diminuer l'énergie libre des systèmes qui contiennent une aire interfaciale importante, ce qui induit leur stabilisation (mousses, émulsions...). Le terme tensioactif provient de cette diminution de la tension interfaciale qu'engendre le phénomène d'orientation des molécules.

20 Typiquement, un agent tensioactif est une molécule constituée d'un ou plusieurs groupement(s) hydrophile(s) ionique(s) ou non ioniques et d'une ou plusieurs chaîne(s) hydrophobe(s), le plus souvent hydrocarbonée(s). C'est la nature exacte de ces deux groupements qui détermine les propriétés tensioactives de la molécule obtenue.

25 Il est donc à souligner que la structure d'un agent tensioactif moléculaire est généralement relativement figée. De ce fait, il est difficile, dans le cas général, de conférer à un agent tensioactif d'autres propriétés que des propriétés liées à son caractère amphiphile.

 Par ailleurs, on observe souvent lors de certaines étapes de
30 concentrations (séchages...) de formulations mettant en œuvre des tensioactifs

moléculaires, une ségrégation parasite indésirable de ces agents, liée à leur caractère moléculaire.

De façon à surmonter ces difficultés, on a tenté de développer au cours des dernières années des particules solides présentant à la fois un caractère macroscopique et un caractère amphiphile. Ces particules, parfois désignées par le terme "Janus", présentent, à la manière d'un tensioactif moléculaire, une face hydrophobe et une face hydrophile. Pour plus de détails au sujet de ces solides particuliers, on pourra notamment se reporter à l'article de De Gennes et al. "Nanoparticules and Dendrimers: hopes and illusions", dans Croat. Chem. Acta, 10 1998, volume 71(4), pages 833-836.

En effet, un des avantages de ces particules solides est que, de par leur caractère macroscopique, elles présentent une mobilité réduite par rapport aux agents tensioactifs moléculaires usuels.

Toutefois, si ces particules à caractère amphiphile se comportent effectivement de façon particulière à des interfaces de type eau/huile, on ne saurait cependant considérer qu'elles peuvent se substituer aux tensioactifs moléculaires classiques. A ce sujet, il est en particulier à souligner que ces particules ne peuvent par exemple pas être mises en œuvre à titre d'agents émulsifiants, notamment en raison de leur taille importante et de leur caractère amphiphile peu marqué. 20

Or, les inventeurs ont découvert qu'il est possible de modifier la surface d'une particule solide de dimensions nanométriques par des chaînes organiques à caractère hydrophobes de façon à obtenir un objet solide de faible dimension et possédant un caractère amphiphile suffisamment prononcé pour assurer un rôle d'agent émulsifiant. 25

De façon particulièrement surprenante, les inventeurs ont mis en évidence qu'une telle modification de surface peut être réalisée sur des particules de nature chimique spécifique, ce qui permet de conférer à l'objet solide obtenu des propriétés autres que des propriétés émulsifiantes.

30 Sur la base de ces découvertes, un premier but de la présente invention est de fournir des compositions comprenant des agents tensioactifs possédant, en

plus d'un caractère émulsifiant marqué, des propriétés physiques et/ou chimiques intéressantes, non liées à ce caractère amphiphile.

L'invention a également pour but de fournir des compositions comprenant des agents tensioactifs possédant une dimension suffisante leur conférant une mobilité réduite, et susceptible néanmoins de se substituer aux tensioactifs moléculaires classiques, au moins dans certaines applications, et en particulier dans des processus d'émulsification.

Un autre but de l'invention est de fournir des compositions émulsifiantes à base d'agents tensioactifs à caractère solide pouvant remplacer de façon avantageuse les compositions émulsifiantes généralement mises en œuvre, par exemple pour la réalisation d'émulsions, d'émulsions inverses ou d'émulsions multiples, en assurant une stabilisation suffisante de l'émulsion tout en bénéficiant par ailleurs de la nature solide et des propriétés physico-chimiques des agents tensioactifs mis en œuvre.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition émulsifiante comprenant des particules de dimensions nanométriques à base d'un composé métallique choisi parmi un phosphate ou un vanadate, à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe, ladite composition possédant spécifiquement un caractère émulsifiant tel qu'elle permet de réaliser une émulsion de type eau dans l'huile ou huile dans l'eau stabilisée, caractérisée par une teneur en phase dispersée supérieure ou égale à 20%, de préférence supérieure ou égale à 30%, et de préférence supérieure ou égale à 40%, et où la taille moyenne des gouttes formant la phase dispersée est inférieure ou égale à 20 microns, de préférence inférieure ou égale à 10 microns, avantageusement inférieure ou égale à 5 microns, et de façon encore plus avantageuse inférieure ou égale à 3 microns, voire inférieure ou égale à 1 micron.

Par le terme d'émulsion "stabilisée", on entend, au sens de la présente invention, une émulsion de type eau dans l'huile (émulsion inverse) ou huile dans l'eau (émulsion directe) où les phénomènes de coalescence entre les gouttes de la phase dispersée sont suffisamment réduits pour qu'on n'observe pas la

rupture de l'émulsion suite à un stockage de ladite émulsion pendant une période supérieure ou égale à 3 jours, avantageusement pendant une période au moins égale à 7 jours, et de préférence pendant une période au moins égale à 30 jours. De façon particulièrement avantageuse, une émulsion stabilisée au sens de
5 l'invention est telle que sa structure reste stable après soumission à une centrifugation conduite à une vitesse supérieure ou égale à 4000 tours par minutes et pendant une durée d'au moins vingt minutes.

Dans la plupart des cas, les compositions émulsifiantes de la présente invention possèdent un caractère émulsifiant suffisant pour permettre de réaliser
10 des émulsions stabilisées de type eau dans l'huile (émulsions inverses) caractérisées par des teneurs en phase aqueuse supérieure ou égale à 40%, et dans lesquelles la taille moyenne des gouttes de la phase dispersée est au plus de 20 microns, le plus souvent au plus de 10 microns, et avantageusement au plus de 5 microns.

15 De façon préférentielle, les particules de dimensions nanométriques à base de phosphate ou de vanadate métallique présentes dans les compositions émulsifiantes de la présente invention, à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe, sont telles que, à la surface de la plupart de ces particules, les liaisons entre lesdites chaînes et la surface sont
20 reparties de façon non homogène, de telle sorte que chacune des particules de surface ainsi modifiée possède un caractère amphiphile effectif, c'est à dire que, lorsqu'elle est placée dans un milieu biphasique eau/huile tel qu'un milieu biphasique de type eau/acétate d'éthyle, eau/hexane, ou eau/octanol, ladite particule se localise spécifiquement à l'interface entre les deux phases en
25 présence. Ce caractère amphiphile peut notamment être mis en évidence en utilisant un test du type de celui décrit par Nakahama et al. dans *Langmuir*, volume 16, pp. 7882-7886 (2000).

Les agents tensioactifs formés par de telles particules de dimensions nanométriques de surface modifiée par des chaînes organiques à caractère
30 hydrophobe, reparties de façon non homogène sur la surface, ce par quoi la particule de surface modifiée possède un caractère amphiphile effectif, sont

nouveaux et constituant, selon un aspect particulier, un autre objet de la présente invention.

Sans vouloir être lié à aucune théorie particulière, il semble que le caractère amphiphile effectif des agents tensioactifs présents dans les compositions de la présente invention s'explique par le fait que ces agents possèdent une structure comprenant spécifiquement une zone (1) à caractère globalement hydrophile, au moins partiellement due au caractère hydrophile de la surface de la particule, et une zone (2) à caractère globalement hydrophobe, due à la présence des chaînes à caractère hydrophobe.

Par le terme de "particule de dimensions nanométriques", on entend, au sens de la présente invention, une particule isotrope ou anisotrope dont la ou les dimension(s) caractéristique(s) moyenne(s) est ou sont comprise(s) entre 2 et 300 nm.

Les particules de dimensions nanométriques présentes au sein des compositions de l'invention peuvent être de morphologie isotrope ou sphérique. Dans ce cas, le diamètre moyen des particules est avantageusement compris entre 2 et 150 nm, ce diamètre moyen étant avantageusement inférieur ou égal à 100 nm, de préférence inférieur ou égal à 50 nm, et de façon particulièrement avantageuse inférieur ou égal à 10 nm. Ainsi, le diamètre moyen d'une particule de morphologie isotrope ou sphérique présente au sein d'une composition de l'invention est avantageusement être compris entre 2 et 6 nm.

Selon une autre variante particulière, les particules de dimensions nanométriques présentes au sein des compositions de l'invention peuvent être de morphologie anisotrope, et elles se présentent alors généralement sous la forme de particules oblongues ou aciculaires de longueur moyenne généralement comprise entre 5 et 250 nm, et avantageusement inférieure ou égale à 100 nm, avec un rapport d'anisotropie généralement compris entre 2 et 300. Par "rapport d'anisotropie" d'une population de particules de morphologie anisotrope, de type oblongues ou aciculaires, on entend le rapport de la longueur moyenne des particules rapporté à leur diamètre moyen transversal.

Quelle que soit leur morphologie exacte, on préfère que les particules présentes au sein des compositions de l'invention soient des particules susceptibles de présenter un caractère colloïdal lorsqu'elles sont dispersées en milieu aqueux et/ou hydrophobe. Ainsi, une dispersion des particules présentes
5 au sein des compositions de l'invention en milieu aqueux ou en milieu hydrophobe, mettant éventuellement en œuvre une desagglomération mécanique par exemple à l'aide d'un disperseur de type Ultraturax, mène avantageusement à l'obtention d'une dispersion des particules présentant un taux d'agglomération interparticulaire (défini par le nombre de particules à l'état aggloméré sur le
10 nombre total de particules) inférieur à 5%, et avantageusement inférieur à 2%, les particules présentes étant le plus souvent essentiellement toutes individualisées, et la dispersion obtenue étant de préférence stable vis-à-vis de la décantation, et présentant avantageusement une très faible tendance à la réagglomération interparticulaire. La répartition granulométrique des particules au sein d'une
15 dispersion ainsi obtenue est généralement monodispersée.

Par ailleurs, les particules de dimensions nanométriques présentes au sein des compositions de l'invention sont, de façon caractéristique, des particules à base d'un phosphate métallique ou d'un vanadate métallique.

Ainsi, selon une première variante, les particules de dimensions
20 nanométriques présentes dans les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent être des particules à base d'un phosphate métallique, c'est à dire, au sens de l'invention, des particules comprenant, éventuellement en association avec d'autres constituants, un phosphate métallique amorphe ou cristallin ou un hydrogénophosphate métallique amorphe ou cristallin), ou une phase phosphate
25 (et/ou hydrogénophosphate) métallique au sein de laquelle les anions phosphates (et/ou hydrogénophosphates) peut être partiellement substitués par d'autres types d'anions, les anions phosphates et hydrogénophosphates restant toutefois de préférence majoritaires au sein de ce type de phase. De préférence, dans ce cas, ces particules présentes dans les compositions émulsifiantes de
30 l'invention sont à base d'un phosphate de métal alcalino-terreux ou à base d'un phosphate d'une ou plusieurs terre(s) rare(s), le terme de "terre rare" désignant,

au sens de la présente description, un métal choisi parmi l'yttrium et les lanthanides, les lanthanides étant les éléments métalliques dont le numéro atomique est compris, de façon inclusive, entre 57 (lanthane) et 71 (lutécium). Avantageusement, selon cette première variante de l'invention, les particules de dimensions nanométriques présentes sont à base de phosphate de calcium, ou à base d'un phosphate de lanthane, de cérium et/ou de terbium. Lorsque ces particules sont à base de phosphate de calcium, on préfère généralement que ces particules comprennent un phosphate de calcium présentant :

- une structure apatite de formule $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{J})_{2-x}$, où x est égal à 0,1, ou 2 ; et J représente un ion OH^- , F^- , CO_3^{2-} ;
- une structure apatite telle que définie ci-dessus, dans laquelle une partie (avantageusement minoritaire) des ions phosphate PO_4^{3-} et/ou une partie (avantageusement minoritaire) des ions hydrogénophosphates HPO_4^{2-} est substituée par des ions carbonates ; ou
- une structure de formule CaHPO_4 , éventuellement hydratée, de type $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Selon une autre variante, les particules de dimensions nanométriques présentes dans les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent être des particules à base d'un vanadate métallique, c'est à dire, au sens de l'invention, des particules comprenant, éventuellement en association avec d'autres constituants, un vanadate métallique amorphe ou cristallin, et de préférence cristallin. Dans ce cas, il s'agit avantageusement de particules à base d'un vanadate d'une ou plusieurs terres rares, le terme de terre rare ayant le sens précité. Dans ce cas, il s'agit de préférence de particules à base de vanadate d'yttrium, ou à base de vanadate d'yttrium au sein duquel une partie des cations yttrium sont substitués par des cations d'euprasiolite ou de thulium Tm.

Quels que soient leurs constituants exacts, les particules présentes au sein des compositions de l'invention possèdent généralement, de façon intrinsèque, une surface à caractère hydrophile. Ce caractère hydrophile est généralement assuré par la présence, à la surface de ces particules, d'espèces

chimiques hydrophiles. Ces groupements peuvent être neutres (-OH, COOH, PO₄H, par exemple) ou de préférence chargés, notamment de type cations métalliques, de type (Met)-O(H)...H⁺ ou (Met)-OH...OH⁻ (où Met désigne un métal), ce qui confère alors à la particule une charge superficielle non nulle. Les
5 particules peuvent également présenter des agents de surface, chargés ou non, tels que des ions citrates, des ions acétates ou des acides aminés généralement liés à la surface de la particule par l'intermédiaire d'un cation métallique de surface, le plus souvent par liaison complexante.

Dans le cas de particules chargées, la valeur absolue de la charge
10 surfacique, exprimée par rapport à la surface totale de la particule, est, en présence de la ou des chaîne(s) organique(s) liée(s), avantageusement supérieure à 2 micro-coulombs par cm², et de préférence supérieure à 5 micro-coulombs par cm².

Le terme de "chaîne organique à caractère hydrophobe" désigne quant
15 à lui, de façon générale, une chaîne organique présentant une balance hydrophile/lipophile telle que ladite chaîne est soluble dans un solvant hydrophobe et moins soluble, avantageusement insoluble, dans l'eau.

De façon préférentielle, les "chaînes organiques à caractère hydrophobes" de l'invention sont des chaînes au sein desquelles les groupements
20 chimiques de nature hydrophobes, de type chaînes alkylées par exemple, représentent au moins 30% en masse dans ladite chaîne. Ainsi, les chaînes organiques à caractère hydrophobes de l'invention peuvent notamment être des chaînes alkyles, ou bien encore des chaînes alkyles modifiées par la présence de groupements hydrophiles, de type éthoxyles par exemple, ces groupements de
25 nature hydrophile ne représentant pas plus de 90% en masse et représentant avantageusement moins de 70%.

Ainsi, les chaînes organiques à caractère hydrophobe liées à la surface des particules présentes au sein des compositions de l'invention sont de façon préférentielle des chaînes alkyles comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, et de
30 préférence de 8 à 18 atomes de carbone, ou des chaînes polyoxyéthylène-monoalkyléthers dont la chaîne alkyle comprend de 8 à 30 atomes de carbone, de

préférence de 8 à 18 atomes de carbone, et dont la partie polyoxyéthylène comprend de 1 à 10 groupements éthoxyles $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

Le nombre d'atomes de carbone, ainsi que le nombre de groupements éthoxylés éventuellement présents est à adapter en fonction des propriétés respectivement hydrophobes et hydrophiles recherchées pour les tensioactifs solides présents au sein des compositions de l'invention.

A ce sujet, il est à noter que le caractère hydrophile est assuré à la fois par la nature hydrophile de la surface de la particule et par les parties hydrophiles, de type groupements éthoxyles, éventuellement présentes dans les chaînes organiques liées à la particule. Le caractère hydrophobe est quant à lui assuré par les parties hydrophobes, de type chaîne alkyle, des chaînes organiques.

Quelle que soit la nature des chaînes organiques à caractère hydrophobes mises en œuvre, une de leurs caractéristiques principales est qu'elles sont liées à la surface des particules de dimensions nanométriques.

La nature exacte des liaisons existant entre les chaînes organiques et la surface des particules peut varier en une assez large mesure. Toutefois, on peut considérer que, dans le cas général, ces liaisons sont de nature complexante, électrostatique ou de type liaison hydrogène.

Ainsi, la liaison entre les chaînes organiques et la surface des particules est généralement assurée par la présence, à l'une des extrémités de chacune desdites chaînes, d'un groupement chimique, le plus souvent de nature ionique, induisant une liaison complexante, électrostatique ou de type liaison hydrogène avec au moins une espèce présente à la surface des particules (cations métalliques, groupement chimique ionique ou non, agent de surface). Dans ce cas, les particules présentes sont généralement partiellement complexées par des tensioactifs moléculaires de type ionique.

Il semble que le caractère globalement hydrophobe de la zone (2) défini précédemment pour les tensioactifs solides présents dans les compositions de l'invention est alors assuré par la présence des chaînes hydrophobes des tensioactifs moléculaires mis en œuvre, le caractère au moins majoritairement

hydrophile de la zone (1) étant dû quant à lui à la surface hydrophile de la particule et à la charge superficielle résiduelle éventuelle ne participant pas à l'immobilisation des tensioactifs moléculaires de type ionique liés à la surface.

Notamment de façon à ce que le caractère amphiphile des agents tensioactifs solides présents soit suffisamment prononcé, on préfère que moins de 90 %, avantageusement moins de 70 %, et de préférence moins de 50 % de la surface des particules soit engagée dans la liaison des chaînes à caractère majoritairement hydrophobes.

De ce fait, le taux de couverture de la surface des particules, exprimé, pour chaque particule, par le rapport du nombre de groupements des tensioactifs moléculaires liés à la surface de ladite particule sur la surface totale de ladite particule, est de préférence inférieur à 4 groupements liés par nm^2 . On préfère par ailleurs qu'au moins 2 %, avantageusement plus de 10 %, et de préférence plus de 20 % de la surface des particules soit engagée dans la complexation des chaînes à caractère majoritairement hydrophobe. Avantageusement, le taux de couverture des particules présentes est donc généralement compris entre 0,2 et 3,2 groupements liés par nm^2 , de préférence entre 0,5 et 3 groupements liés par nm^2 , et encore plus avantageusement de l'ordre de 2 groupements liés par nm^2 , à savoir de préférence entre 1,5 et 2,5 groupements liés par nm^2 .

Par ailleurs, notamment de façon à assurer une liaison optimale entre les tensioactifs moléculaires et les particules, on préfère généralement mettre en œuvre des particules chargées et des tensioactifs moléculaires présentant un groupement de type ionique de charge opposée. Avantageusement, les particules chargées sont, le cas échéant, des particules de charge positive. Le groupement ionique induisant la liaison est alors un groupement anionique. De préférence, ce groupement anionique est choisi parmi les groupements carboxylate, phosphate, phosphonate, ester phosphate, sulfate, sulfonate ou sulfosuccinate. Avantageusement, la ou les chaîne(s) organique(s) à caractère hydrophobe mises en œuvre dans ce cas sont des chaînes alkyles éthoxylées ou non éthoxylées comprenant de 8 à 30 atomes de carbone et de 0 à 10 groupements éthoxylés. On peut également utiliser des molécules tensioactives amphotères telles que les

amines propionates, les alkyldiméthylbétaines, les dérivés d'imidazoline, les alkylamidobetaines, ou encore les alkylglycines.

La mise en œuvre de particules chargées négativement et complexées par des agents tensioactifs moléculaires de type cationique ou amphotère n'est toutefois pas exclue de l'objet de l'invention. Par ailleurs, il faut souligner qu'en fonction de la nature exacte des chaînes hydrophobes et de la chimie de surface des particules, il est possible de conférer un caractère hydrophile plus ou moins marqué, ou un caractère lipophile plus ou moins marqué, pour les particules de surface modifiée présentes dans les compositions de l'invention. Ainsi, les particules présentent généralement un caractère lipophile d'autant plus fort que chaînes de nature hydrophobe présentent un nombre d'atome de carbone élevé et que le nombre de chaînes liées à la surface des particules est important. On constate également qu'une immobilisation des chaînes hydrophobes sur la surface de la particule induisant une diminution de la charge du système (particule+chaînes) à tendance à augmenter le caractère lipophile des particules. L'hydrophilie des particules de surface modifiée présentes dans les compositions de l'invention est souvent d'autant plus importante que les chaînes liées présentent un nombre de carbone faible, que le nombre de chaînes liées est réduit, et que la particule conserve une charge notable en présence des groupements liés.

De préférence, les compositions de l'invention comprennent des particules de surface modifiée où les liaisons entre chaînes hydrophobes et la surface des particules sont toutes assurées par le même type de liaison, généralement par liaison complexante. Toutefois, les liaisons entre la surface des particules et les chaînes hydrophobes peuvent être de nature différente au sein d'un même agent tensioactif à caractère solide selon l'invention. A côté de chaînes fixées par liaison complexante peuvent ainsi coexister par exemple des chaînes hydrophobes liées de façon moins forte à la surface, notamment par liaisons électrostatiques ou par liaisons hydrogène, ou bien encore, dans certains cas, des chaînes liées par liaisons covalentes.

Quelle que soit la nature exacte des liaisons mises en œuvre pour assurer la cohésion entre les chaînes à caractère hydrophobe et la surface des particules, on préfère que les connections entre les chaînes à caractère hydrophobe et les particules présentes au sein des compositions de l'invention soient réparties de façon non homogène sur la surface de ladite particule, de façon à définir une première zone à caractère globalement hydrophile et une seconde zone à caractère globalement hydrophobe.

Ainsi, de façon particulièrement avantageuse, les particules de surface modifiées présentes dans les compositions de l'invention sont telles qu'elle peuvent chacune être divisée par un plan de section droite en deux surfaces S_1 et S_2 telles que :

- (i) Chacune des surfaces S_1 et S_2 représente au moins 20 % de la surface totale de la particule ; et
- (ii) La densité surfacique de chaînes organiques liées à S_2 est supérieure à au moins 5 fois la densité surfacique de chaînes à caractère hydrophobe liées à S_1 .

Quelle que soit la structure exacte des particules qu'elles contiennent, les compositions de l'invention possèdent spécifiquement un caractère émulsifiant prononcé. Ce caractère émulsifiant marqué peut être mis en évidence par le fait qu'elles sont capables d'émulsionner des systèmes eau/huile sous la forme d'émulsions stabilisées possédant une haute teneur en phase dispersée et une faible taille moyenne de goutte.

Ainsi, les compositions de l'invention sont généralement capables d'émulsionner sous forme d'émulsions inverses stabilisées des systèmes eau/huile, et elles peuvent notamment être utilisées dans ce cadre pour former des émulsions de type eau dans huile végétale ou eau dans huile de silicone, à haute teneur en phase aqueuse dispersée, c'est à dire présentant spécifiquement une teneur en phase aqueuse au moins égale à 40%, avantageusement supérieure ou égale à 50%, voire supérieure ou égale à 60% dans certains cas.

La mise en œuvre des compositions de l'invention pour l'émulsification de tels systèmes eau/huile sous forme d'émulsions inverses

permet, sous réserve de pousser suffisamment les conditions d'émulsification, d'obtenir, pour ces émulsions inverses stabilisées, des tailles moyennes de gouttes inférieures ou égales à 5 microns. De façon surprenante, alors que des tailles moyennes de gouttes de l'ordre de 5 microns sont généralement difficilement
5 accessibles avec des compositions émulsifiantes usuelles, les compositions de l'invention permettent dans certains cas d'obtenir des tailles inférieures ou égales à 3 microns, avantageusement inférieures à 2 microns et, de façon particulièrement avantageuse, de l'ordre du micron.

Par ailleurs, les compositions émulsifiantes de l'invention permettent
10 généralement d'émulsionner des systèmes eau/huile sous la forme d'émulsions directes (huile dans l'eau) stabilisées possédant une teneur en phase dispersée qui peut être supérieure à 40%, de préférence supérieure à 50%, voire supérieure à 60% ou même à 70%. Sous réserve de pousser suffisamment les conditions d'émulsification, la taille des gouttes présentes au sein des émulsions directes
15 obtenues en utilisant les compositions émulsifiantes de l'invention est généralement inférieure ou égale à 10 microns, le plus souvent inférieure ou égale à 5 microns. Avantageusement elle peut être inférieure ou égale à 3 microns, et de préférence inférieure ou égale à 2 micron, voire à 1 micron.

Les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent être à base de
20 plusieurs type de particules de dimensions nanométriques et/ou de chaînes à caractère hydrophobe. De ce fait, elles peuvent par exemple comprendre un seul type de tensioactif à caractère solide tel que défini précédemment, mais elles peuvent également comprendre un mélange de plusieurs types de ces tensioactifs à caractère solide, et notamment des tensioactifs à caractère solide possédant des
25 longueurs et/ou des natures de chaîne majoritairement hydrophobes différentes, ou encore un mélange de tensioactifs à caractère solide à base de particules solides de natures chimiques différentes. Dans le cadre de ce type de mélanges, on évite généralement l'association, au sein d'une même composition de tensioactifs formés de particules solides de charges surfaciques de signes
30 opposés, mais une telle association n'est toutefois pas exclue du cadre de la présente invention.

En fonction de la nature exacte de la particule solide et des chaînes à caractère hydrophobe mises en œuvre, les compositions émulsifiantes de la présente invention peuvent être formulées de façons diverses.

Cependant, compte tenu de la spécificité des agents tensioactifs à caractère solide de la présente invention, les compositions émulsifiantes comprenant ces particules de surface modifiée se présentent avantageusement, dans le cas général, sous forme d'une émulsion de type huile dans l'eau, ou eau dans l'huile, lesdites particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées les chaînes organiques à caractère hydrophobe étant localisées au moins partiellement localisées aux interfaces de type eau/huile de ladite émulsion. Généralement, les particules de dimensions nanométriques de surface modifiée sont majoritairement localisées aux interfaces de type eau/huile de l'émulsion, c'est à dire qu'au moins 50%, de préférence au moins 60%, avantageusement au moins 70%, et de façon encore plus préférentielle au moins 80% de ces particules sont localisées aux interfaces. Ainsi, il peut s'agir d'émulsions stabilisées par des agents tensioactifs à caractère solides selon l'invention.

La taille moyenne des gouttes présentes au sein des compositions émulsifiantes de l'invention sous forme d'émulsions est généralement comprise entre 0,1 μm et 20 μm , avec une répartition de ces gouttes homodisperse ou polydisperse. La taille moyenne des gouttes est de préférence inférieure ou égale à 10 μm , de préférence au plus de 5 μm . De façon particulièrement avantageuse, cette taille moyenne de goutte est comprise entre 0,5 μm et 3 μm , de préférence entre 0,5 et 2 μm .

La concentration en particules solides de surface modifiée au sein de cette émulsion peut quant à elle être caractérisée par un taux de recouvrement des gouttes de l'émulsion. Ce taux de recouvrement est défini par le rapport de la portion de la surface totale des gouttes occupée par les particules sur la surface totale développée par les gouttes de l'émulsion. Avantageusement, ce taux de recouvrement des gouttes de l'émulsion est compris entre 20 % et 100 %. De

préférence, il est supérieur à 50 %, et de façon particulièrement préférée, supérieur à 80 %.

Par ailleurs, il est à noter qu'en plus des particules de type agents tensioactifs à caractère solide assurant la stabilisation aux interfaces
5 liquide/liquide, les compositions émulsifiantes de l'invention prenant la forme d'émulsions peuvent contenir en outre des particules de surface modifiée non présents à ces interfaces, et notamment à des interfaces de type eau/air ou huile/air, ou encore au sein des phases continue et dispersée.

Globalement, en tenant compte de la totalité des particules de surface
10 modifiée présentes au sein de l'émulsion, on peut définir un taux d'incorporation théorique des particules, défini par le rapport de la surface totale que sont théoriquement capables de recouvrir les particules solides présentes au sein de l'émulsion sur la surface totale théorique développée par les gouttes de l'émulsion. Pour ce calcul de la surface totale théorique développée par les
15 gouttes de l'émulsion, on suppose que l'émulsion est de répartition monodispersée, avec un diamètre de gouttes égal au diamètre moyen des gouttes présentes. Compte tenu de cette définition, ce taux théorique peut être supérieur à 100 %. De préférence, la concentration en particules de surface modifiée au sein de l'émulsion est telle que ce taux d'incorporation théorique est compris entre
20 20 % et 300 % et avantageusement entre 50 et 200 %.

La présence de ces particules de surface modifiée aux interfaces liquide/liquide permet une stabilisation effective de la composition émulsifiante sous forme d'émulsion. Ainsi, on constate généralement que la stabilité est telle qu'après un stockage pendant une durée de 7 jours, avantageusement pendant
25 une durée pouvant aller au moins jusqu'à 30 jours, la composition reste sous la forme d'une émulsion.

Par ailleurs, cette émulsion stabilisée est spécifiquement une composition qui peut jouer le rôle d'une composition stabilisante, pour assurer la stabilisation d'émulsions de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile. Toutefois,
30 compte tenu de la dilution introduite dans ce type d'opération, ces compositions émulsifiantes sous forme d'émulsions sont, dans ce cas, généralement mises en

œuvre en de fortes proportions, généralement à raison de 10 % à 80 % en volume par rapport au volume total de l'émulsion à stabiliser, et avantageusement à raison de 10 % à 50 % en volume.

De ce fait, lorsque cela est possible, on préfère mettre en œuvre les agents tensioactifs à caractère solide de l'invention sous la forme d'une formulation concentrée ayant de préférence une teneur en solide supérieure à 5 % en masse, avantageusement supérieure à 8 % en masse, et préférentiellement supérieure à 10 % en masse.

Cette formulation concentrée peut par exemple être formée par un culot d'ultracentrifugation obtenu par exemple par ultracentrifugation, ou bien encore par concentration par évaporation lente, d'une composition émulsifiante sous forme d'émulsion telle que définie précédemment.

Toutefois, il est à souligner que ce type de formulation ne peut pas être envisagé avec tous les types de particules de surface modifiée de l'invention. En effet, au sein de ce type de formulation concentrée, les particules solides sont suffisamment rapprochées pour qu'on puisse observer des phénomènes d'agglomération interparticulaires.

De ce fait, les particules de surface modifiée mises en œuvre dans ce type de formulations concentrées sont, de façon préférentielle des particules à base de phosphate de calcium, de phosphate de vanadium ou de vanadate de terre rare, possédant avantageusement des charges surfaciques élevées, pour lesquelles ces phénomènes de réagglomération sont minimisés. Cependant, les formulations émulsifiantes concentrées de l'invention ne sauraient se limiter à ces composés particuliers.

Outre ces particules de surface modifiée, les compositions émulsifiantes de l'invention sous forme de formulations concentrées contiennent généralement de l'eau et des composés liquides peu ou non miscibles à l'eau tels que des huiles végétales, des huiles de silicone ou des hydrocarbures. Le rapport de la teneur en eau et en composés liquides hydrophobes dans ces compositions est variable en une large mesure.

Ainsi, dans le cas d'une formulation concentrée obtenue par ultracentrifugation ou par concentration par évaporation d'une émulsion mère, ce rapport varie en fonction de la nature de ladite émulsion mère. Généralement, le rapport volumique de la phase correspondant initialement à la phase dispersée de l'émulsion mère sur la phase correspondant initialement à la phase continue de l'émulsion mère est compris entre 0,01 et 0,8. Avantageusement ce rapport volumique est au moins égal à 0,2, et de façon préférentielle au moins égal à 0,4.

Les formulations concentrées définies ci-dessus présentent des propriétés émulsifiantes importantes. Elles sont susceptibles de stabiliser des émulsions de type eau dans l'huile, ou huile dans l'eau, voire des émulsions multiples avec une bonne stabilité dans le temps. De façon générale, ce type de composition émulsifiante concentrée est mise en œuvre à raison de 10 à 200 % en masse par rapport à la masse de la phase dispersée de l'émulsion à stabiliser. Avantageusement, ces formulations sont mises en œuvre à raison de 10 à 100 % en masse et, de préférence à raison de 10 à 50 % en masse par rapport à la masse de la phase dispersée.

Les compositions émulsifiantes comprenant les particules de surface modifiée de l'invention peuvent également se présenter sous forme de dispersions à haute teneur en solide présentant, le cas échéant, une teneur en solide comprise entre 10 et 90 % en masse.

Ces dispersions concentrées sont généralement formées d'une dispersion de particules de surface modifiée selon l'invention dans une phase continue à caractère hydrophile ou hydrophobe, où ladite phase continue représente généralement au moins 50 % du volume de la dispersion.

Les émulsions stabilisées obtenues par mise en œuvre des compositions émulsifiantes de l'invention, qu'elles soient sous forme d'émulsions de formulations concentrées ou de dispersion à haute teneur en solide, peuvent mettre en œuvre à titre de phase hydrophobe de nombreux composés, tels que des huiles végétales, des huiles minérales, des solvants aromatiques ou bien encore des cétones non hydrosolubles.

La nature des phases hydrophobe et hydrophile mises en œuvre au sein des émulsions stabilisées par mise en œuvre d'une composition émulsifiante selon l'invention n'est pas forcément subordonnée à la nature des phases hydrophile et hydrophobe présentes au sein de la composition émulsifiante.

5 Ainsi, une composition émulsifiante comprenant une phase hydrophobe particulière pourra notamment être mise en œuvre pour assurer la stabilisation d'une émulsion comprenant un autre type d'huile, dans la mesure où cette huile est soluble à celle présente dans la composition émulsifiante.

Enfin, dans le cas de la mise en œuvre de certaines particules, les
10 compositions émulsifiantes de l'invention peuvent se présenter sous la forme d'une poudre solide, avantageusement essentiellement constituée d'agents tensioactifs à caractère solide selon l'invention, lesdits agents tensioactifs solides étant dans ce cas de préférence à base de phosphate de calcium, de phosphate de terre rare ou de vanadate de terre rare, ces agents étant généralement
15 redispersable avec un faible taux d'agglomération interparticulaire dans des milieux aqueux, hydrophobes, ou dans des milieux biphasiques de type eau/huile.

Selon un autre aspect, la présente invention a également pour objet un procédé de préparation de compositions émulsifiantes telles que définies
20 précédemment.

Ce procédé de préparation d'une composition émulsifiante selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à former une émulsion à partir d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe en présence d'un tensioactif moléculaire et de particules colloïdales à base d'un phosphate ou
25 d'un vanadate métallique, de dimensions nanométriques, et capables de s'associer avec lesdits agents tensioactifs moléculaires par liaison complexante, par liaison électrostatique ou par liaison hydrogène, ces particules présentant généralement une surface hydrophile, et avantageusement une charge superficielle non nulle.

30 Cette étape de formation de l'émulsion doit spécifiquement être conduite de façon à mener à un ancrage des particules colloïdales associées aux

tensioactifs moléculaires aux interfaces eau/huile de l'émulsion, tout en évitant le transfert de ces particules colloïdales associées au tensioactif moléculaire vers la phase hydrophobe. Cet ancrage induit pour les particules une zone orientée vers la phase hydrophobe et une zone orientée vers la phase hydrophile.

5 L'ancrage spécifique des particules aux interfaces ainsi réalisé peut être visualisé par exemple par cryo-microscopie à transmission sur des échantillons congelés, selon la méthode Dubochet, consistant à réaliser un film mince d'épaisseur comprise entre 50 et 100nm en plongeant un support percé dans l'émulsion, et à plonger le film ainsi obtenu dans l'éthane liquide ou l'azote
10 liquide, ce qui préserve un état de dispersion des particules représentatif de celui présent dans l'émulsion initiale.

Ainsi, selon un mode de mise en œuvre avantageux, le procédé de préparation d'une composition émulsifiante selon l'invention comprend les étapes consistant à :

15 (a) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse colloïdale de particules de dimensions nanométriques à base d'un composé métallique choisi parmi un phosphate ou un vanadate, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer, par complexation, par interaction électrostatique ou par
20 liaison hydrogène, aux particules colloïdales ;

(b) réaliser un mélange par addition de la phase hydrophobe à la dispersion aqueuse ou par addition de la dispersion aqueuse dans la phase hydrophobe ; et

(c) soumettre le mélange obtenu à un émulsification.

25 Avantageusement, les particules colloïdales mises en œuvre dans ce mode de réalisation du procédé de l'invention sont sous la forme de dispersions colloïdales aqueuses possédant de préférence des distributions granulométriques monodispersées, et avantageusement caractérisées par un taux d'agglomération interparticulaire inférieur à 20 % en nombre, de préférence inférieur à 5 %, et au
30 sein de laquelle le diamètre hydrodynamique moyen des particules est avantageusement compris entre 2 et 100 nm dans le cas de particules de

morphologie isotrope et entre 5 et 250 nm dans le cas de particules de morphologie anisotrope.

Les particules de l'étape (a) sont de préférence constituées au moins partiellement d'un phosphate de calcium, d'un phosphate de terre rare ou d'un vanadate de terre rare, et elles peuvent présenter en surface des groupements chimiques variés, avantageusement des groupements de type cations métalliques ou de type (Met)-O(H)...H⁺ ou (Met)-OH...OH⁻ (où Met désigne un métal). Les particules peuvent également présenter des agents de surface tels que des ions citrates, des ions acétates ou des acides aminés, généralement liés à la particule par l'intermédiaire d'un cation métallique, le plus souvent par liaison complexante.

Les dispersions colloïdales aqueuses à base de phosphate de calcium mises en œuvre dans le cadre du procédé de l'invention peuvent typiquement être obtenues selon un procédé comportant les étapes consistant à :

- 15 - mettre en contact, en solution aqueuse, une source de cations Ca²⁺, une source d'anions PO₄³⁻ et un acide aminé, à un pH compris entre 5 et 10, avec des quantités respectives de source de Ca²⁺ et de source d'anions PO₄³⁻ telles que le rapport molaire Ca/P varie entre 1 et 3,5, et avec une quantité d'acide aminé telle que le rapport molaire acide aminé / Ca varie entre 0,3 et 2,5 ; et
- 20 - laisser mûrir le milieu obtenu à une température comprise entre 15°C et 150°C jusqu'à obtention d'une dispersion colloïdale, qu'on peut éventuellement laver par ultrafiltration.

Les dispersions colloïdales à base de phosphate de terre rare (respectivement de vanadates) de terre rare utilisables dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de l'invention peuvent quant à elles typiquement être obtenues selon un procédé comportant les étapes consistant à :

- former un mélange aqueux comprenant un sel de terre rare et un agent complexant de ladite terre rare, présentant un pK supérieur à 2,5, de préférence d'au moins 3, K étant la constante de dissociation du complexe, cet agent complexant étant de préférence un polyacide-alcool tel que l'acide citrique ; et

- additionner une base et une source d'ions phosphates, hydrogénophosphates (respectivement une source d'ions vanadates) au milieu, jusqu'à l'obtention d'un pH généralement compris entre 9 et 12,5, puis porter le milieu à une température comprise entre 60 et 180°C, ce par quoi on obtient une dispersion colloïdale, qu'on peut éventuellement laver par ultrafiltration.

La phase hydrophobe mise en œuvre dans le procédé de l'invention est constituée d'un liquide ou d'un mélange de liquides organiques au moins peu solubles à l'eau, et avantageusement insolubles à l'eau, et qui peuvent être de nature extrêmement variée.

Ainsi, il peut s'agir notamment d'un hydrocarbure aliphatique et/ou cycloaliphatique inerte, ou d'un mélange de tels composés, tel que par exemple une essence minérale ou une essence de pétrole pouvant contenir, le cas échéant, des composés aromatiques. On peut également citer à titre indicatif l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, le cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane et les naphtènes liquides à titre de composés particulièrement adaptés. Les solvants aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes conviennent également, ainsi que les coupes pétrolières du type ISOPAR ou SOLVESSO (marques déposées par la société EXXON), notamment SOLVESSO 100, qui contient essentiellement un mélange de méthyléthyl- et triméthyl-benzène, et le SOLVESSO 150 qui renferme un mélange d'alcoyl benzènes en particulier de diméthyléthyl-benzène et de tétraméthyl-benzène.

On peut également mettre en œuvre des hydrocarbures chlorés tels que le chloro- ou dichloro-benzène, le chlorotoluène, aussi bien que des éthers aliphatiques et cycloaliphatiques tels que l'éther de diisopropyle, l'éther de dibutyle ou les cétones aliphatiques et cycloaliphatiques telles que la méthylisobutylcétone, la dibutylcétone, ou encore l'oxyde de mésityle.

On peut aussi utiliser des cétones non miscibles à l'eau.

Les esters peuvent aussi être envisagés. On peut citer comme esters susceptibles d'être utilisés notamment ceux issus de la réaction d'acides avec des alcools possédant de 1 à 8 atomes de carbone, et notamment les palmitates

d'alcool secondaire tel que l'isopropanol. Les acides dont sont issus ces esters peuvent être des acides carboxyliques aliphatiques, des acides sulfoniques aliphatiques, des acides phosphoniques aliphatiques, des acides alcoylarylsulfoniques, et des acides alcoylarylphosphoniques possédant environ 5 de 10 à environ 40 atomes de carbone, qu'ils soient naturels ou synthétiques. A titre d'exemple, on peut citer les acides gras de tallol, d'huile de coco, de soja, de suif, d'huile de lin, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide stéarique et ses isomères, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide 10 naphtéique, l'acide hexoïque, l'acide toluène-sulfonique, l'acide toluène-phosphonique, l'acide lauryl-sulfonique, l'acide lauryl-phosphonique, l'acide palmityl-sulfonique, et l'acide palmityl-phosphonique. Les mélanges de ces différents composés sont des phases hydrophobes particulièrement adaptées.

A titre de phase hydrophobe particulièrement avantageuse dans le 15 cadre de l'invention, on peut citer les huiles végétales, telles que les huiles de soja, les huiles de lin, les huiles de colza, ou encore les huiles de coco.

Les huiles de silicones sont également des composés hydrophobes avantageusement mis en œuvre.

Il est à noter que la nature exacte de la phase hydrophobe mise en 20 œuvre dans le procédé est à adapter en fonction de la nature du tensioactif moléculaire utilisé. En effet, il est notamment à souligner que, dans le procédé de l'invention, l'affinité entre la phase hydrophobe et le tensioactif moléculaire mis en œuvre doit être suffisamment faible pour que l'on observe effectivement l'ancrage des particules aux interfaces de l'émulsion réalisée.

25 En d'autres termes, la phase hydrophobe et le tensioactif ionique moléculaire utilisés dans le procédé de l'invention sont généralement choisis de façon à ce que ledit tensioactif moléculaire ne mène pas, en l'absence de particules colloïdales, à une émulsion optimale, notamment en terme de stabilité, d'une phase hydrophile avec la phase hydrophobe mise en œuvre.

30 De façon générale, la phase hydrophobe et la chaîne hydrophobe du tensioactif ionique moléculaire mis en œuvre sont choisis de façon à ce que ladite

phase hydrophobe présente une faible compatibilité avec la chaîne hydrophobe du tensioactif moléculaire utilisé. En ce qui concerne le choix de la phase hydrophobe et du tensioactif moléculaire, l'homme du métier pourra de ce fait utiliser le concept basé sur les paramètres de volume et de solubilité.

5 En effet, une phase hydrophobe peut être caractérisée par trois paramètres de solubilité δD , δP et δH , définis à partir de l'énergie de cohésion correspondant aux forces d'attraction intermoléculaires. δD , δP et δH représentent respectivement les paramètres correspondant à l'énergie de dispersion de London, l'énergie de polarité de Keesom et à un paramètre lié aux
10 forces de liaison hydrogène. A ce sujet, on pourra notamment se reporter à l'article de J. Hidelbrand, dans le *Journal of the American Chemical Society*, volume 38, page 1452, (1916) ou à l'ouvrage de J. Hidelbrand et al., "The solubility of non electrolytes", 3^{ème} édition, Reinhold, New York, (1949).

De façon générale, une chaîne hydrophobe sera d'autant moins soluble
15 dans une phase hydrophobe que les paramètres de solubilité δD , δP et δH de cette chaîne seront différents de ceux de la phase hydrophobe.

La nature de l'agent tensioactif moléculaire mis en œuvre est quant à elle à adapter en fonction de la nature de l'émulsion (directe ou inverse) envisagée et de la nature (taille, composition...) des particules utilisées. Toutefois,
20 dans le cas général, les agents tensioactifs moléculaires mis en œuvre possèdent généralement une masse moléculaire de 100 g/mol à 10 000 g/mol, et avantageusement de 100 g/mol et 5 000 g/mol. Ces agents tensioactifs moléculaires peuvent par exemple être des tensioactifs de type oligomères ou copolymères séquencés.

25 Par ailleurs, les tensioactifs moléculaires mis en œuvre possèdent spécifiquement un groupement chimique capable de complexer les cations métalliques présents à la surface des particules utilisées.

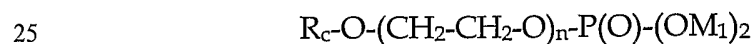
En effet, le but du procédé de l'invention est spécifiquement de formuler une composition émulsifiante comprenant des agents tensioactifs à

caractère solide au sens de l'invention où la fixation des chaînes hydrophobes à la surface d'une particule est assurée par complexation forte.

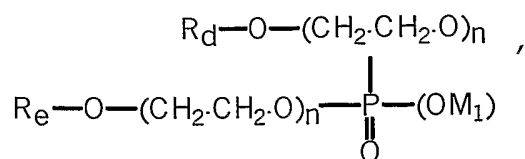
Ainsi, dans le cas général, de façon notamment à assurer une cohésion optimale entre la particule et le tensioactif moléculaire au sein de la composition émulsifiante obtenue, les tensioactifs moléculaires mis en œuvre sont
5 préférentiellement des tensioactifs moléculaires à tête polaire complexante pouvant par exemple être des tensioactifs à tête polaire acide carboxylique ou carboxylate, des tensioactifs à tête polaire acide phosphorique ou phosphate, des tensioactifs à tête polaire acide sulfosuccinique ou sulfosuccinate, ou encore des
10 tensioactifs à tête polaire acide sulfonique ou sulfonate. Avantagusement ces tensioactifs pourront être choisis parmi les alkylcarboxylates ou acides carboxyliques comportant de 4 à 20 atomes de carbone, de préférence de 6 à 18 atomes de carbones, ou les alkylsphosphates comportant de 4 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 18 atomes de carbones.

Ces tensioactifs moléculaires peuvent également être choisis parmi les
15 alkyl ethers polyoxyéthylénés d'acides carboxyliques de formule $R_a-(OC_2H_4)_n-O-R_b$, où R_a est un alkyl linéaire ou ramifié possédant de 4 à 20 atomes de carbone, n est un entier compris entre 1 et 12 et R_b est un groupement acide carboxylique tel que CH_2-COOH , ou les mélanges de tels composés, tels que ceux
20 commercialisés sous la marque AKIPO® par la société Kao Chemicals.

Le tensioactif moléculaire peut être également choisi parmi les alkyl ethers phosphates polyoxyéthylénés. Par "alkyl ethers phosphates polyoxyéthylénés", on entend les phosphates d'alcoyle polyoxyéthylénés de formule :



ou encore les phosphates de dialcoyle polyoxyéthylénés de formule :



Dans les formules ci-dessus, R_c, R_d, R_e identiques ou différents représentent un radical alkyl linéaire ou ramifié possédant de 2 à 20 atomes de carbone ; un radical phényle ; un radical alkylaryl, plus particulièrement un radical alkylphényl, avec notamment une chaîne alkyle possédant de 8 à 12 atomes de carbone ; un radical arylalkyle, plus particulièrement un radical phénylaryl ; n
5 représente un nombre entier pouvant varier de 2 à 12 ; M₁ représente un atome d'hydrogène, de sodium ou de potassium. Les radicaux R_c, R_d et R_e peuvent être notamment des radicaux hexyle, octyle, décyle, dodécyle, oléyle, ou nonylphényle.

10 On peut citer comme exemple de ce type de composés amphiphiles ceux commercialisés sous les marques Lubrophos[®] et Rhodafac[®] par Rhodia, et notamment les produits ci-dessous :

- les poly-oxy-éthylène alkyl (C8-C10) ethers phosphates Rhodafac[®] RA 600
- les poly-oxy-éthylène tri-decyl ether phosphate Rhodafac[®] RS 710 ou RS 410
- 15 - les poly-oxy-éthylène oleocétyl ether phosphate Rhodafac[®] PA 35
- les poly-oxy-éthylène nonylphenyl ether phosphate Rhodafac[®] PA 17
- les poly-oxy-éthylène nonyl(ramifié) ether phosphate Rhodafac[®] RE 610

Le tensioactif moléculaire peut également être choisi parmi les dialkylsulfosuccinates c'est à dire les composés de formule R₆-O-C(O)-CH₂-
20 CH(SO₃M₂)-C(O)-O-R₇ dans laquelle R₆ et R₇, identiques ou différents représentent un radical alkyl de C₄ à C₁₄ par exemple et M₂ est un métal alcalin ou un hydrogène. Comme composés de ce type, on peut mentionner ceux commercialisés sous la marque Aerosol[®] par la société Cyanamid. On peut également utiliser des copolymères séquencés Polyacrylate-polystyrène, ou tout
25 copolymère séquencé comprenant une partie hydrophile comportant des fonctions complexantes, de préférence carboxylates et/ou phosphates.

Dans le cadre particulier de la mise en œuvre, dans le procédé de l'invention, de particules à base de phosphate de calcium, à base d'un phosphate de terre rare, ou à base d'un vanadate de terre rare, les agents tensioactifs
30 moléculaires mis en œuvre sont avantageusement des tensioactifs dont la tête

polaire est un groupement choisi parmi un groupement carboxylate ou un groupement phosphate.

Par ailleurs, et quelle que soit la nature de l'émulsion et du ou des tensioactif(s) moléculaire(s) mis en œuvre, la concentration totale en tensioactif ionique moléculaire au sein de la phase hydrophobe ou hydrophile est de préférence telle que le tensioactif ionique moléculaire est mis en œuvre à raison de 0,2 à 20 % en masse par rapport au poids de la phase dispersée de l'émulsion obtenue, et avantageusement à raison de 0,5 à 10 % en masse. On préfère par ailleurs que la quantité totale de tensioactif ionique moléculaire au sein de la phase hydrophobe ou hydrophile soit telle que le rapport molaire de la quantité de tensioactif ionique moléculaire rapportée à la quantité de métal présent dans les phosphates et/ou vanadates constitutifs des particules soit compris entre 0,02 et 2, et de préférence entre 0,05 et 1.

En fonction des propriétés recherchées pour la composition émulsifiante obtenue *in fine*, on peut être amené à choisir une phase hydrophobe, un tensioactif moléculaire ou des particules colloïdales spécifiques. En fonction du choix d'un premier paramètre, par exemple la nature chimique de la particule colloïdale utilisée, il est des compétences de l'homme du métier d'adapter les autres paramètres, notamment la nature de la phase hydrophobe et des tensioactifs moléculaires utilisés, ainsi que les différentes concentrations et le rapport phase hydrophobe/phase hydrophile mis en œuvre.

Il est à souligner que ces différents paramètres sont à adapter au cas par cas. Toutefois, dans le cas général, la concentration de la dispersion colloïdale mise en œuvre est généralement telle qu'elle corresponde à un taux de couverture théorique des gouttes dans l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (c), défini par le rapport de la surface que sont théoriquement capables de recouvrir les particules colloïdales mises en œuvre sur la surface totale développée par les gouttes de l'émulsion, compris entre 100 et 600 %, de préférence situé entre 100 et 400 %, et avantageusement entre 100 et 300 %. En d'autres termes, on met donc généralement en œuvre dans le procédé de l'invention un excès de particules de dimensions nanométriques.

De ce fait, la concentration en particules colloïdales dans les dispersions colloïdales mises en œuvre est généralement comprise entre 10^{20} et 4.10^{21} particules par litre et de préférence entre 2.10^{20} et 10^{21} particules par litre.

Le rapport du volume de la phase dispersée sur le volume total de l'émulsion mise en œuvre est quant à lui généralement compris entre 5 et 90 %, de préférence entre 10 et 80 %, et de façon particulièrement avantageuse entre 15 et 80 %.

L'étape (c) menant à la formation de l'émulsion à partir des phases hydrophobe et aqueuse est généralement conduite par dispersion ou microfluidisation à température ambiante, notamment par mise en œuvre d'un disperseur rapide de type Ultraturax®. Dans ce cas, l'émulsion est généralement obtenue en soumettant le mélange résultant de l'étape (b) à une dispersion sous cisaillement, généralement réalisée pendant une durée de 15 secondes à 1 heure, et de préférence pendant une durée de 30 secondes à 2 minutes, avec une vitesse d'agitation avantageusement comprise entre 5 000 et 20 000 tours par minutes.

Cette étape (c) d'émulsification conduit à une émulsion dite "brute", où, compte tenu de la mise en œuvre préférentielle d'un excès de particules colloïdales, une portion éventuellement importante des particules colloïdales peut ne pas être située aux interfaces de type eau/huile de l'émulsion.

De ce fait, on peut soumettre l'émulsion brute obtenue à l'issue de l'étape (c) à une étape ultérieure (d) de centrifugation. Le cas échéant, cette centrifugation est conduite à une vitesse avantageusement comprise entre 1 000 et 5 000 tours par minutes et pendant une durée allant de 2 minutes à 30 minutes.

Généralement, cette centrifugation conduit à l'obtention de 3 phases : la phase supérieure du type de la phase continue de l'émulsion brute de l'étape (c), la phase inférieure constituant le culot de centrifugation et comprenant généralement les particules colloïdales mises en œuvre de façon excédentaire, et une phase intermédiaire constituée par une émulsion stabilisée de qualité améliorée. C'est cette émulsion stabilisée constituant la phase intermédiaire qui est, le cas échéant, récupérée à l'issue de l'étape (d).

Que cette étape de centrifugation soit conduite ou non, on peut ensuite soumettre l'émulsion obtenue à une étape (e) de traitement thermique visant à renforcer les interactions entre particules et tensioactifs moléculaires. De préférence, cette étape de traitement thermique est conduite en portant
5 l'émulsion obtenue à l'issu des étapes précédentes à une température comprise entre 40°C et 100°C, et de préférence entre 50°C et 90°C, pendant une durée allant de 30 minutes à 24 heures, et avantageusement comprise entre 2 heures et 5 heures. Lors de cette étape de traitement thermique, l'émulsion peut être portée à ladite température, soit directement, soit par une montée progressive en
10 température allant, le cas échéant, de 4°C par minute à 0,2°C par minute.

L'émulsion obtenue à l'issu de l'étape (c) et des éventuelles étapes (d) et/ou (e) peut être utilisée à titre de composition émulsifiante selon l'invention. Selon une variante, cette émulsion peut également être soumise dans certains cas à une étape (f) d'ultracentrifugation de façon à obtenir une formulation
15 émulsifiante concentrée sous forme d'un culot d'ultracentrifugation. De préférence, l'ultracentrifugation de l'étape (f) est conduite à raison de 5 000 à 30 000 tours par minute, avantageusement à raison de 3 000 à 25 000 tours par minute, pendant une durée allant généralement de 1 à 8 heures, et de préférence pendant une durée allant de 2 à 6 heures.

20 Le culot d'ultracentrifugation obtenu est alors généralement caractérisé par une teneur en solide supérieure à 5 % en masse, et de préférence supérieure à 8 % en masse. Les teneurs en eau et en huile varient quant à elles en fonction de la nature de l'émulsion soumise à l'ultracentrifugation. De façon générale, le rapport de volume de la phase correspondant à la phase dispersée de l'émulsion
25 d'origine sur le volume de la phase correspondant à la phase continue de l'émulsion d'origine varie entre 0,01 et 0,8, avantageusement entre 0,1 et 0,8 et de préférence entre 0,2 et 0,8.

Toutefois, il est important de noter que, comme cela a déjà été souligné, cette étape d'ultracentrifugation peut mener, dans le cadre de
30 l'utilisation de certaines particules colloïdales, à des phénomènes d'agglomérations interparticulaire susceptibles de nuire aux propriétés

émulsifiantes du culot d'ultracentrifugation obtenu. De ce fait, dans le cadre de la mise en œuvre de l'étape (f), on préfère que les particules mises en œuvre dans le procédé soient des particules à base de phosphate de calcium de structure apatite, ou encore à base de phosphate ou de vanadates de terres rares, et possédant des charges surfaciques élevées.

Les formulations obtenues à l'issue de l'étape (c), et des éventuelles étapes (d), (e) et/ou (f) peuvent en outre être soumises à une étape (g) comprenant les étapes consistant à :

(g₁) additionner un solvant ou de l'eau à la formulation, la masse du solvant ajouté ou de l'eau ajoutée étant comprise entre 0,1 et 10 fois la masse de la formulation mise en œuvre ; et

(g₂) concentrer le mélange obtenu par filtration ou par évaporation, ce par quoi on obtient une phase enrichie en solide.

Avantageusement, cette étape (g) est réalisée plusieurs fois avec des solvants successifs de polarités croissantes, ce par quoi on obtient *in fine* une dispersion concentrée de particules de surface modifiée de type agents tensioactifs à caractère solide dans une phase essentiellement hydrophile.

De façon avantageuse, on peut utiliser lors de ces traitements successifs d'abord des solvants de polarité faible comme l'heptane ou l'hexane, puis des solvants de polarité plus importante comme le chloroforme et enfin des solvants à polarité encore plus importante comme des mélanges eau-méthanol.

De la même façon, l'étape (g) peut être conduite plusieurs fois avec des solvants successifs d'hydrophobicités croissantes, ce par quoi on obtient une dispersion concentrée de particules de surface modifiée de type agents tensioactifs à caractère solide dans une phase essentiellement hydrophobe.

Au cours de ces différentes étapes successives, l'obtention d'une phase enrichie en solide peut être réalisée, dans les étapes de type (g₂), par filtration, ou encore par tout autre moyen de séparation solide/liquide connu de l'homme du métier.

En général, la teneur en phase continue dans la dispersion concentrée obtenue est au minimum de 50 % en volume. La teneur en solide est quant à elle généralement comprise entre 10 et 90 % en masse.

De façon alternative, dans certains cas particuliers, l'émulsion obtenue
5 à l'issu de l'étape (c) et des éventuelles étapes (d) et/ou (e) peut également être soumise à une étape (f') de séchage à basse température, c'est à dire inférieure à 150°C, ce par quoi on obtient la composition émulsifiante sous la forme d'un solide. Cette étape (f') est généralement conduite à une température comprise entre 20 et 120°C, et elle comporte avantageusement une étape de dilution
10 préalable de l'émulsion obtenue à l'issu de l'étape (c) et des éventuelles étapes (d) et/ou (e), par ajout de phase aqueuse et/ou de phase hydrophobe.

Dans ce cadre, on préfère généralement mettre en œuvre à titre de phase hydrophobe dans le procédé de l'invention une huile possédant un faible point d'ébullition, avantageusement inférieur à 120°C et plus préférentiellement
15 inférieur à 90°C. Par ailleurs, les particules de dimensions nanométriques mises en œuvre pour former des compositions sous forme de solide redispersable, sont généralement des particules possédant en soi un caractère redispersable, telles que les particules possédant des charges surfaciques élevées, à base de phosphate de calcium, ou à base de phosphate ou de vanadates de terres rares.

20 Les différentes variantes préférentielles exposées ci-dessus en ce qui concerne le mode de préparation d'une composition émulsifiante selon l'invention ne sauraient en aucun cas limiter le procédé de l'invention à ces variantes particulières.

Ainsi, sous réserve d'adapter la nature de la phase hydrophobe et du
25 tensioactif moléculaire utilisés, la plupart des particules colloïdales à base de phosphate ou de vanadate métallique de dimensions nanométriques peuvent être mises en œuvre dans le procédé de l'invention.

De façon plus générale, en fonction de la nature exacte des particules colloïdales de dimensions nanométriques mises en œuvre et/ou du tensioactif
30 ionique moléculaire ou de la phase hydrophobe mise en œuvre, il des compétences de l'homme du métier d'adapter les étapes (a), (b) et (c). La seule

condition à respecter est de former une émulsion en présence desdites particules et dudit tensioactif moléculaire tout en favorisant les interactions entre particules et tensioactifs moléculaires et en évitant le transfert des particules complexées par les agents tensioactifs moléculaires vers la phase hydrophobe.

5

Du fait de leur caractère émulsifiant et de la présence de particules solides au sein de leur composition, et quel que soit leur mode d'obtention et la nature exacte de leurs constituants, les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent être mises en œuvre dans de nombreux domaines d'applications.

10

Ainsi, les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent notamment être utilisées pour la formulation de compositions détergentes notamment adaptées au nettoyage de surfaces dures, où l'association du caractère émulsifiant et de la présence de particules solides induit à la fois une abrasion mécanique et une émulsification des taches à caractère hydrophobe.

15

Par ailleurs, les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent présenter des propriétés physico-chimiques intéressantes du fait de la présence des particules solides.

20

De ce fait, les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent notamment être mises en œuvre pour la fabrication de films et de matériaux, notamment de films d'emballages. De façon spécifique, les compositions à base de phosphates métalliques peuvent ainsi avantageusement être utilisées pour la réalisation de film d'encapsulation pour l'industrie agro-alimentaire. Les compositions comprenant des particules à base de phosphate ou vanadates de terres rares, dits dopés, c'est à dire présentant une faible quantité de cation de substitutions de type europium par exemple, peuvent quant à elles être utilisées

25

pour la réalisation de films à propriétés luminescentes. La mise en œuvre des particules solides à caractère amphiphile de l'invention peut permet également la fabrication de films à haute résistance mécanique, ou encore de films opacifiants.

30

Dans ce type de matériaux, la particule solide à caractère amphiphile provenant de la composition émulsifiante joue à la fois un rôle lié à ses propriétés physico-chimiques intrinsèques et un rôle d'agent tensioactif lié à son caractère

amphiphile. Par rapport aux tensioactifs moléculaires classiquement mis en œuvre dans la constitution de tels matériaux, les particules de surface modifiée de type agents tensioactifs de l'invention présente par ailleurs l'intérêt, de par leur caractère solide, de ne pas conduire aux phénomènes de migration en surface généralement observés.

Les exemples illustratifs exposés ci-après concerne la préparation des compositions émulsifiantes comprenant des particules solides à caractère amphiphile selon l'invention.

10

Exemple 1 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules de phosphate de lanthane à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.

15 ***(1) préparation d'une dispersion colloïdale (D1) de phosphate de lanthane***

A 204 g d'eau déminéralisée contenus dans un bécher sous agitation à 25°C, on a dissous 31,4 g d'acide citrique (soit 0,148 mole), puis on a additionné 90,22 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ à 26,98% en La_2O_3 (ce qui correspond à 0,148 mole de La), de façon à obtenir un rapport molaire (citrate /La) de 1 dans la solution. La solution a été laissée sous agitation pendant une heure.

20

On a ensuite additionné, à l'aide d'une pompe doseuse, avec une vitesse d'addition de 2 mL par minute, 202 mL d'une solution d'ammoniaque 3,25 M . On a laissé sous agitation pendant 60 minutes après la fin de l'addition. On a ainsi obtenu une solution (S1) de pH égal à 8,78.

25

On a également préparé une solution aqueuse (S2) de phosphate d'ammonium par addition d'eau déminéralisée à 15,63 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (soit 0,118 moles) jusqu'à obtention d'un volume de solution aqueuse de 300 mL.

On a additionné sous agitation et de manière instantanée la solution (S2) ainsi obtenue à la solution (S1) de nitrate de lanthane précédemment préparée, de façon à obtenir un milieu caractérisé par un rapport molaire P/La

30

égal à 0,8. On a laissé 15 minutes sous agitation. Le pH du milieu obtenu a été mesuré égal à 8,76.

Par addition de 238,4 g de solution NaOH 4M, on a ajusté le pH du milieu à 12, puis on a placé ce milieu dans une enceinte fermée (bombe de Parr) qu'on a placé pendant 16 heures dans une étuve préalablement portée à 120°C.

On a refroidi jusqu'à une température de 25°C, et on a recueilli la dispersion colloïdale obtenue. Le pH de la dispersion a alors été ajusté à 10 par addition de 47,8 g d'une solution aqueuse d'acide nitrique 4M.

La dispersion a ensuite été lavée 4 fois par de l'eau déminéralisée avec chaque fois un volume égal au volume de la dispersion. Ce lavage est effectué par ultrafiltration sur une membrane de 3 KD.

La dispersion ainsi obtenue a ensuite été concentrée par ultrafiltration à 0,25 M., ce par quoi on a réalisé une dispersion (D1) qui possèdent les caractéristiques suivantes :

- Densité = 1,04
- Concentration en LaPO_4 = 3,13 % en masse (Détermination par perte au feu),
soit une concentration en lanthane de 0,13 mole/kg (ou 0,14 mole/ L).
- Taille moyenne des colloïdes : 3 nm (particules essentiellement toutes individualisées, comme visualisé par cryo-microscopie à transmission).

(2) préparation de la composition émulsifiante

On a dissous, dans 80 ml d'acétate d'éthyle, 0,8 g de RO 20 VG (mélange de composés de formule générale $\text{A- (OC}_2\text{H}_4)_2\text{-OCH}_2\text{COOH}$ où A représente une chaîne alkyle possédant de 16 à 18 atomes de carbone, commercialisé sous ce nom par la société Kao Chemicals. On a mis cette solution sous agitation en enceinte fermée pendant 15 minutes.

On a ensuite additionné 20 ml de la dispersion colloïdale (D1) à la solution d'acétate d'éthyle ainsi préparée.

Le mélange obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 11 000 tours par minutes.

On a obtenu une émulsion sous la forme d'un gel stable.

La taille des gouttes déterminée par microscopie optique au sein de ce gel est de l'ordre de 0,8 micron.

L'émulsion obtenue est diluable par de l'eau. Ainsi, on constate
5 notamment que, si on ajoute 50 cm³ d'eau à 10 cm³ de ladite émulsion, et qu'on agite manuellement le mélange réalisé, on conserve une émulsion stable.

**Exemple 2 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des
10 particules de phosphate de lanthane à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

On a dissous, dans 400 ml d'octanol, 3,08 g de RO 20 VG. On a mis cette solution sous agitation en enceinte fermée pendant 15 minute.

15 On a ensuite additionné 100 ml de la dispersion colloïdale (D1) à la solution d'octanol ainsi préparée.

Le mélange obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (ultraturax) pendant 1 minute à raison de 11 000 tours par minutes.

On a obtenu une émulsion sous la forme d'un gel stable, diluable par
20 de l'eau sans perte de la stabilité, où la taille des gouttes déterminée par microscopie optique est de l'ordre de 1 microns.

Une aliquote de l'émulsion obtenue a été diluée par 10 fois son volume d'eau déminéralisée. On a ensuite laissé évaporer le milieu sous hotte aspirante à 25°C. Au bout d'une semaine on a obtenu une poudre sèche.

25 0,05 g de cette poudre a été introduite dans un mélange contenant 20 mL d'eau et 20mL d'octanol. Par agitation, on a obtenu une émulsion, qu'on a homogénéisé à l'aide d'un disperseur ultraturax pendant une minute à raison de 11 000 tours par minutes. On a obtenu une émulsion stable, au sein de laquelle la taille des gouttes déterminée par microscopie optique est de l'ordre de 8 microns.

Exemple 3 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules de phosphate de lanthane à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.

5 On a dissous, dans 80 ml d'huile de colza, 0,17 g de RO 20 VG.

On a ensuite dilué la dispersion colloïdale (D1) de l'exemple 1 jusqu'à une concentration de 0,2 mole/litre en lanthane. On a additionné 20 ml de cette dispersion diluée à la solution d'huile de colza préparée précédemment.

Le mélange obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur
10 rapide (ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 11 000 tours par minutes.

On a obtenu une émulsion diluable par de l'eau sans perte de la stabilité sous la forme d'un gel stable

La taille des gouttes déterminée par microscopie optique est de l'ordre de 5 microns.

15

Exemple 4 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules de phosphate de calcium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.

20

(1) préparation d'une dispersion colloïdale (D2) de phosphate de calcium stabilisé par de la lysine

On a préparé une solution A en plaçant dans un bécher 50,8 ml d'acide
25 phosphorique 0,98 M (soit 50 millimoles de phosphore), dilués par de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 75 mL. On a ajusté le pH à une valeur de 9 par addition d'ammoniaque 10,5 M.

On a préparé une solution B en mélangeant, sous agitation jusqu'à dissolution complète, 24,6 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (soit 150 millimoles de Ca), 43,92 g de
30 lysine (soit 300 millimoles), et de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 75 mL.

On a additionné de manière instantanée la solution A dans la solution B à 25°C, de façon à obtenir un milieu caractérisé par un rapport molaire (Ca:P) égal à 3 . On a ajusté le pH à 9 avec de l'ammoniaque concentrée 10,5 M, puis on a laissé le milieu sous agitation pendant 15 minutes.

5 On a transféré le mélange obtenu dans une enceinte fermée (bombe de Parr) qu'on a placé pendant 16 heures dans une étuve préalablement mise en température de 80°C .

A l'issu de ce mûrissement en température, on a obtenu une dispersion colloïdale, qui présente une concentration (déterminée par perte au feu) de 8,12 %
10 en solide. Par cryo-microscopie électronique à transmission, on a visualisé pour cette dispersion des colloïdes individualisés . Ces colloïdes sont constitués d'une population d'objets possédant une morphologie anisotrope de longueur moyenne de 50 nm et d'une deuxième population à morphologie plus isotrope , de type sphères, d'un diamètre moyen de 10 nm.

15 Sur une aliquote de 100 mL de la dispersion obtenue, on a réalisé un lavage par ultrafiltration dans des cellules de type Amicon équipées de membranes de 3 KD. Le lavage de la dispersion est effectuée par 4 volumes équivalents d'eau déminéralisée. Après ce lavage, le volume de la dispersion est de 100 mL et possède une concentration de 4,45 % en solide. On a concentré la
20 dispersion jusqu'à un volume final de 50 mL, on a alors obtenu une dispersion (D2) de densité égale à 1,11 et possédant une perte au feu de 7,78%.

(2) préparation de la composition émulsifiante

On a dissous, dans 20 ml d'huile de colza, 0,0145 g de
25 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$.

On a ensuite additionné 5 ml de la dispersion colloïdale (D2) à la solution d'huile de colza ainsi préparée.

Le mélange obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 11 000 tours par minutes.

On a obtenu une émulsion stable, diluable par de l'eau sans perte de la stabilité, au sein de laquelle la taille des gouttes déterminée par microscopie optique est de l'ordre de 20 microns.

5 **Exemple 5 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules de phosphate de calcium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

On a dissous, dans 20 ml d'huile de colza, 0,217 g de RO 90 (tensioactif commercialisé par Kao Chemicals).

10 On a ensuite additionné 5 ml de la dispersion colloïdale (D2) à la solution ainsi préparée.

Le mélange obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 11 000 tours par minutes.

On a obtenu une émulsion stable, où la taille des gouttes déterminée
15 par microscopie optique est de l'ordre de 2 microns.

Cette émulsion est diluable par de l'huile de colza sans perte de la stabilité : si on additionne 25 mL d'huile de colza à 5 mL de l'émulsion, on conserve une émulsion stable.

20

Exemple 6 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules de phosphate de calcium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.

25 ***(1) préparation d'une dispersion colloïdale (D3) de phosphate de calcium stabilisé par de l'alanine***

On a préparé une solution (A') en plaçant dans un bécher 50,8 ml d'acide phosphorique 0,98 M (soit 50 millimoles de phosphore), dilués par de l'eau déminéralisée jusqu'à un volume de 60 mL. On a ajusté le pH à une valeur
30 de 9,1 par addition de 12 mL d'ammoniaque 10,5 M. On a ensuite additionné de l'eau déminéralisée jusqu'à l'obtention d'un volume de 75 mL.

On a préparé une solution (B') en mélangeant, sous agitation jusqu'à dissolution complète, 24,6 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (soit 150 millimoles de Ca), 26,6 g d'alanine, et 60 mL d'eau. On a ajusté à pH 9 par addition de 6 mL d'ammoniaque 10,5 M. On a ensuite additionné de l'eau déminéralisée jusqu'à l'obtention d'un
5 volume de 75 mL.

On a additionné de manière instantanée la solution (A') dans la solution (B') à 25°C, de façon à obtenir un milieu caractérisé par un rapport molaire (Ca:P) égal à 3 et un pH de 8,85. On a ajusté le pH à 9 avec de l'ammoniaque concentrée 10,5 M, puis on a laissé le milieu sous agitation
10 pendant 15 minutes.

On a transféré le mélange obtenu dans une enceinte fermée (bombe de Parr) qu'on a placé pendant 16 heures dans une étuve préalablement mise en température de 50°C.

A l'issu de ce mûrissement en température, on a obtenu une dispersion
15 colloïdale, qui présente une concentration de 1 mole par litre en calcium. Par cryo-microscopie électronique à transmission, on a visualisé pour cette dispersion des colloïdes bien individualisés constitués d'une population d'objets possédant une morphologie anisotrope de longueur moyenne de 100 nm et de diamètre équivalent inférieur de 7 nm.

20

(2) préparation de la composition émulsifiante

On a dissous, dans 20 ml d'huile de silicone 47 V 100 (Rhodia), 1,085 g de RO 90.

On a ensuite additionné 5 ml de la dispersion colloïdale (D3) à la
25 solution d'huile de silicone ainsi préparée.

Le mélange obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 11 000 tours par minutes.

On a obtenu une émulsion stable, diluable par de l'eau sans perte de la stabilité, où la taille des gouttes déterminée par microscopie optique est de l'ordre
30 de 6 microns.

Revendications

- 5 1. Agent tensioactif formé d'au moins une particule de dimensions nanométriques à base d'un composé métallique choisi parmi un phosphate ou un vanadate, à la surface de laquelle sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe, les liaisons entre lesdites chaînes et la surface de ladite particule étant réparties de façon non homogène sur ladite surface, ce
10 par quoi la particule de surface ainsi modifiée possède un caractère amphiphile effectif.
2. Agent tensioactif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la particule mise en œuvre est une particule isotrope ou sphérique possédant un diamètre moyen compris entre 2 et 150 nm.
- 15 3. Agent tensioactif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la particule mise en œuvre est une particule anisotrope possédant un diamètre moyen compris entre 5 et 250 nm.
4. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite particule est à base d'un phosphate métallique.
- 20 5. Agent tensioactif selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite particule est à base d'un phosphate de calcium.
6. Agent tensioactif selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite particule est à base d'un phosphate d'une ou plusieurs terre(s) rare(s).
7. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1
25 à 6, caractérisé en ce que les chaînes organiques à caractère hydrophobe liées à la surface de la particule de dimensions nanométriques sont des chaînes alkyles comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ou des chaînes polyoxyéthylène-monoalkyléthers dont la chaîne alkyle comprend de 8 à 30 atomes de carbone et dont la partie polyoxyéthylène comprend de 1 à 10 groupement éthoxyles -CH₂-
30 CH₂-O-.

8. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la liaison entre lesdites chaînes organiques et la surface de la particule est assurée par la présence, à l'une des extrémités de chacune desdites chaînes, d'un groupement induisant une liaison complexante, électrostatique ou de type liaison hydrogène avec une espèce présente à la surface de la particule.

9. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la surface modifiée de ladite particule est telle qu'elle peut être divisée par un plan de section droite en deux surfaces S_1 et S_2 telles que :

(i) Chacune des surfaces S_1 et S_2 représente au moins 20 % de la surface totale de la particule ; et

(ii) La densité surfacique de chaînes organiques liées à S_2 est supérieure à au moins 5 fois la densité surfacique de chaînes à caractère hydrophobe liées à S_1 .

10. Composition émulsifiante comprenant au moins un agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Composition émulsifiante adaptée pour réaliser une émulsion stabilisée, de type eau dans l'huile ou huile dans l'eau, ladite émulsion stabilisée possédant une teneur en phase dispersée supérieure ou égale à 20% et la taille moyenne des gouttes formant la phase dispersée au sein de ladite émulsion étant inférieure ou égale à 20 microns, ladite composition émulsifiante étant caractérisée en ce qu'elle comprend des particules de dimensions nanométriques à base d'un composé métallique choisi parmi un phosphate ou un vanadate, à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe.

12. Composition émulsifiante selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile, lesdites particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées les chaînes organiques à caractère hydrophobe étant au moins partiellement localisées aux interfaces de type eau/huile de ladite émulsion.

13. Composition selon la revendication 11 ou selon la revendication 12, dans laquelle la taille moyenne des gouttes est inférieure ou égale à 10 microns, et de préférence au plus de 5 microns.

14. Composition émulsifiante selon la revendication 11, caractérisée en
5 ce qu'elle se présente sous forme d'une formulation concentrée ayant une teneur en solide supérieure à 5 % en masse.

15. Composition émulsifiante selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle est formée par un culot d'ultracentrifugation issu de l'ultracentrifugation d'une composition émulsifiante selon la revendication 12.

10 16. Composition émulsifiante selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une dispersion desdites particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées les chaînes organiques à caractère hydrophobe dans une phase continue hydrophile ou hydrophobe, ladite dispersion possédant une teneur en solide comprise entre 10
15 et 90 % en masse.

17. Composition émulsifiante selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une poudre solide.

18. Composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisée en ce qu'elle comprend des agents tensioactifs
20 répondant à la définition de l'une quelconque des revendications 1 à 9.

19. Procédé de préparation d'une composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(a) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse
25 colloïdale de particules de dimensions nanométriques à base d'un composé métallique choisi parmi un phosphate ou un vanadate, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer, par complexation, par interaction électrostatique ou par liaison hydrogène, aux particules colloïdales ;

(b) Réaliser un mélange par addition de ladite phase hydrophobe à ladite dispersion aqueuse, ou par addition de ladite dispersion aqueuse dans ladite phase hydrophobe ; et

(c) Soumettre le mélange obtenu à un émulsification.

5 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que les particules colloïdales de l'étape (A) sont sous la forme d'une dispersion colloïdales possédant une distribution granulométrique monodispersée, avec un taux d'agglomération interparticulaire inférieur à 20 % en nombre.

 21. Procédé selon la revendication 19 ou selon la revendication 20,
10 caractérisé en ce que les particules de l'étape (a) sont constituées au moins partiellement d'un phosphate de calcium, d'un phosphate de terre rare ou d'un vanadate de terre rare.

 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que l'étape (c) d'émulsification est suivie d'une étape (d) de
15 centrifugation conduite à raison de 1 000 à 5 000 tours par minute pendant une durée allant de 2 minutes à 30 minutes.

 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 22, caractérisé en ce que l'émulsion obtenue est en outre soumise à une étape (e) de traitement thermique, conduite en portant l'émulsion à une température
20 comprise entre 40°C et 100°C pendant une durée allant de 30 minutes à 24 heures.

 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que l'émulsion obtenue est en outre soumise à une étape (f) d'ultracentrifugation de façon à obtenir une formulation émulsifiante concentrée sous forme d'un culot d'ultracentrifugation.

25 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, caractérisé en ce que l'émulsion obtenue est en outre soumise à une étape (g) comprenant les étapes consistant à :

 (g₁) additionner un solvant à la formulation concentrée, la masse du solvant ajouté étant comprise entre 0,1 et 10 fois la masse de la formulation
30 concentrée mise en oeuvre; et

 (g₂) concentrer le mélange obtenu par filtration ou par évaporation.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 25, caractérisé en ce que l'émulsion obtenue est en outre soumise à une étape (f') de séchage à une température inférieure à 150°C, ce par quoi on obtient la composition émulsifiante sous la forme d'un solide.

5 27. Composition émulsifiante susceptible d'être obtenue selon un procédé répondant à la définition de l'une quelconque des revendications 19 à 26.

28. Utilisation d'une composition émulsifiante selon la revendication 12 ou selon la revendication 13 pour stabiliser une émulsion de type eau dans l'huile ou huile dans l'eau, caractérisée en ce ladite composition émulsifiante est
10 mise en œuvre à raison de 10 à 80 % en masse par rapport à la masse totale de l'émulsion à stabiliser.

29. Utilisation d'une composition émulsifiante sous forme d'une formulation concentrée selon la revendication 14 ou la revendication 15 pour stabiliser une émulsion de type eau dans l'huile ou huile dans l'eau ou une
15 émulsion multiple, caractérisée en ce que ladite formulation concentrée est mise en œuvre à raison de 10 à 200 % en masse par rapport à la masse de la phase dispersée de l'émulsion à stabiliser.

30. Utilisation d'une composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 10 à 18 ou selon la revendication 27, pour la formulation de
20 compositions détergentes.

31. Utilisation d'une composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 10 à 18 ou selon la revendication 27, pour la fabrication d'un film d'emballage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01F17/00 C09C3/08 C08J5/18 C11D3/02 B01J13/00
B01F3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01F C09C C08J C11D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200170 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 2001-608599 XP002211930 & JP 2001 089114 A (MARUO CALCIUM KK), 3 April 2001 (2001-04-03) Traduction de l'ordinateur. abstract; figures 1,2 ---	11,12
X	FR 1 027 424 A (KOPPERS COMP., INC.) 18 May 1953 (1953-05-18) the whole document ---	11
X	EP 0 273 756 A (ALUMINUM CO OF AMERICA) 6 July 1988 (1988-07-06) page 4, line 6 - line 19 --- -/--	11,17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 2003

Date of mailing of the international search report

16/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03848

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 046 724 A (JANOS SZERECZ; JENO GONCZY; LAJOS CSONKA) 26 October 1966 (1966-10-26) the whole document ---	11, 13, 16, 17
A	EP 0 732 343 A (MITSUBISHI CHEMICAL BASF COMPA) 18 September 1996 (1996-09-18) the whole document ---	11, 13, 16
A	WO 00 00553 A (OMYA SA ; RAVET GEORGES (FR); HUSSON MAURICE (FR); BLANCHARD PIERRE) 6 January 2000 (2000-01-06) the whole document ---	11, 13, 16, 17
A	GB 1 152 607 A (PFIZER LTD) 21 May 1969 (1969-05-21) page 1, line 53 - line 57; example 1 ---	19
A	FR 1 532 139 A (FISONS LTD) 5 July 1968 (1968-07-05) the whole document ---	11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199519 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 1995-145034 XP002211931 & JP 07 070469 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD), 14 March 1995 (1995-03-14) abstract ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199519 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1995-145035 XP002211932 & JP 07 070470 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD), 14 March 1995 (1995-03-14) abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03848

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001089114	A	03-04-2001	NONE	
FR 1027424	A	18-05-1953	GB 690124 A	15-04-1953
			BE 498967 A	
			DE 847348 C	
			NL 73471 C	
			US 2594913 A	29-04-1952
EP 0273756	A	06-07-1988	US 4871711 A	03-10-1989
			US 4788176 A	29-11-1988
			US 4786628 A	22-11-1988
			CA 1312593 A1	12-01-1993
			DE 3785566 D1	27-05-1993
			DE 3785566 T2	18-11-1993
			EP 0273756 A2	06-07-1988
			CA 1307515 A1	15-09-1992
			US 4983566 A	08-01-1991
			US 5124289 A	23-06-1992
			US 4994429 A	19-02-1991
			US 5037795 A	06-08-1991
			CA 1301143 A1	19-05-1992
			JP 63248437 A	14-10-1988
			US 4904634 A	27-02-1990
			US 4957890 A	18-09-1990
			US 4962073 A	09-10-1990
			US 4929589 A	29-05-1990
GB 1046724	A	26-10-1966	DE 1467419 A1	12-12-1968
			GB 1046722 A	26-10-1966
			GB 1046723 A	26-10-1966
			NL 6400010 A	03-07-1964
EP 0732343	A	18-09-1996	JP 8253510 A	01-10-1996
			CA 2170723 A1	15-09-1996
			CN 1141302 A , B	29-01-1997
			DE 69602653 D1	08-07-1999
			DE 69602653 T2	28-10-1999
			EP 0732343 A2	18-09-1996
			SG 76461 A1	21-11-2000
			US 2001009942 A1	26-07-2001
			US 5889285 A	30-03-1999
			US 6320006 B1	20-11-2001
			US 6155505 A	05-12-2000
			US 2002037983 A1	28-03-2002
WO 0000553	A	06-01-2000	FR 2780409 A1	31-12-1999
			AU 4151799 A	17-01-2000
			BG 105092 A	28-02-2002
			BR 9911694 A	20-03-2001
			CA 2336169 A1	06-01-2000
			CN 1307619 T	08-08-2001
			EE 200000786 A	17-06-2002
			EG 22038 A	30-06-2002
			EP 1092000 A1	18-04-2001
			WO 0000553 A1	06-01-2000
			HR 20000840 A1	31-12-2001
			HU 0103301 A2	28-01-2002
			JP 2002519468 T	02-07-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03848

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0000553	A	LT 2000130 A ,B LV 12693 A ,B NO 20006672 A PL 345154 A1 SI 20530 A SK 19762000 A3 TR 200003886 T2	25-04-2001 20-07-2001 15-02-2001 03-12-2001 31-10-2001 10-07-2001 21-02-2002
GB 1152607	A	21-05-1969	NONE
FR 1532139	A	05-07-1968	NONE
JP 7070469	A	14-03-1995	NONE
JP 7070470	A	14-03-1995	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/03848

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01F17/00 C09C3/08 C08J5/18 C11D3/02 B01J13/00
B01F3/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01F C09C C08J C11D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200170 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 2001-608599 XP002211930 & JP 2001 089114 A (MARUO CALCIUM KK), 3 avril 2001 (2001-04-03) Traduction de l'ordinateur. abrégé; figures 1,2 ---	11,12
X	FR 1 027 424 A (KOPPERS COMP., INC.) 18 mai 1953 (1953-05-18) le document en entier ---	11
X	EP 0 273 756 A (ALUMINUM CO OF AMERICA) 6 juillet 1988 (1988-07-06) page 4, ligne 6 - ligne 19 --- -/--	11,17

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 avril 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/04/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

de La Morinerie, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 02/03848

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 1 046 724 A (JANOS SZERECZ; JENO GONCZY; LAJOS CSONKA) 26 octobre 1966 (1966-10-26) le document en entier ----	11, 13, 16, 17
A	EP 0 732 343 A (MITSUBISHI CHEMICAL BASF COMPA) 18 septembre 1996 (1996-09-18) le document en entier ----	11, 13, 16
A	WO 00 00553 A (OMYA SA ; RAVET GEORGES (FR); HUSSON MAURICE (FR); BLANCHARD PIERRE) 6 janvier 2000 (2000-01-06) le document en entier ----	11, 13, 16, 17
A	GB 1 152 607 A (PFIZER LTD) 21 mai 1969 (1969-05-21) page 1, ligne 53 - ligne 57; exemple 1 ----	19
A	FR 1 532 139 A (FISONS LTD) 5 juillet 1968 (1968-07-05) le document en entier ----	11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199519 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 1995-145034 XP002211931 & JP 07 070469 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD), 14 mars 1995 (1995-03-14) abrégé ----	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199519 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 1995-145035 XP002211932 & JP 07 070470 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD), 14 mars 1995 (1995-03-14) abrégé -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/03848

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2001089114	A	03-04-2001	AUCUN	
FR 1027424	A	18-05-1953	GB 690124 A	15-04-1953
			BE 498967 A	
			DE 847348 C	
			NL 73471 C	
			US 2594913 A	29-04-1952
EP 0273756	A	06-07-1988	US 4871711 A	03-10-1989
			US 4788176 A	29-11-1988
			US 4786628 A	22-11-1988
			CA 1312593 A1	12-01-1993
			DE 3785566 D1	27-05-1993
			DE 3785566 T2	18-11-1993
			EP 0273756 A2	06-07-1988
			CA 1307515 A1	15-09-1992
			US 4983566 A	08-01-1991
			US 5124289 A	23-06-1992
			US 4994429 A	19-02-1991
			US 5037795 A	06-08-1991
			CA 1301143 A1	19-05-1992
			JP 63248437 A	14-10-1988
			US 4904634 A	27-02-1990
			US 4957890 A	18-09-1990
			US 4962073 A	09-10-1990
			US 4929589 A	29-05-1990
GB 1046724	A	26-10-1966	DE 1467419 A1	12-12-1968
			GB 1046722 A	26-10-1966
			GB 1046723 A	26-10-1966
			NL 6400010 A	03-07-1964
EP 0732343	A	18-09-1996	JP 8253510 A	01-10-1996
			CA 2170723 A1	15-09-1996
			CN 1141302 A ,B	29-01-1997
			DE 69602653 D1	08-07-1999
			DE 69602653 T2	28-10-1999
			EP 0732343 A2	18-09-1996
			SG 76461 A1	21-11-2000
			US 2001009942 A1	26-07-2001
			US 5889285 A	30-03-1999
			US 6320006 B1	20-11-2001
			US 6155505 A	05-12-2000
			US 2002037983 A1	28-03-2002
WO 0000553	A	06-01-2000	FR 2780409 A1	31-12-1999
			AU 4151799 A	17-01-2000
			BG 105092 A	28-02-2002
			BR 9911694 A	20-03-2001
			CA 2336169 A1	06-01-2000
			CN 1307619 T	08-08-2001
			EE 200000786 A	17-06-2002
			EG 22038 A	30-06-2002
			EP 1092000 A1	18-04-2001
			WO 0000553 A1	06-01-2000
			HR 20000840 A1	31-12-2001
			HU 0103301 A2	28-01-2002
			JP 2002519468 T	02-07-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 02/03848

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0000553 A		LT 2000130 A ,B LV 12693 A ,B NO 20006672 A PL 345154 A1 SI 20530 A SK 19762000 A3 TR 200003886 T2	25-04-2001 20-07-2001 15-02-2001 03-12-2001 31-10-2001 10-07-2001 21-02-2002
GB 1152607 A	21-05-1969	AUCUN	
FR 1532139 A	05-07-1968	AUCUN	
JP 7070469 A	14-03-1995	AUCUN	
JP 7070470 A	14-03-1995	AUCUN	