

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.05.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 16.11.01 Bulletin 01/46.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

72 Inventeur(s) : CHANE CHING JEAN YVES.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54 AGENTS TENSIOACTIFS FORMES PAR DES PARTICULES MINERALES DE DIMENSION NANOMETRIQUE DE SURFACE MODIFIEE.

57 La présente invention concerne un agent tensioactif formé d'au moins une particule de dimension nanométrique à base d'un oxyde, hydroxyde et/ ou oxy-hydroxyde métallique, à la surface de laquelle est ou sont liée (s) une ou des chaîne (s) organique (s) à caractère majoritairement hydrophobe, la surface modifiée de ladite particule étant 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 .

L'invention concerne également les compositions émulsifiantes comprenant ces agents tensioactifs ainsi que leur procédé de préparation.

FR 2 808 704 - A1



La présente invention a trait à des agents tensioactifs formés de particules solides de surface modifiée, particulièrement adaptés à une utilisation en tant qu'agents émulsifiants.

Les agents tensioactifs actuellement connus sont généralement des
5 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.

10 En d'autres termes, les agents tensioactifs peuvent s'adsorber à ces 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
15 interfaciale qu'engendre le phénomène d'orientation des molécules.

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
20 tensioactives de la molécule obtenue.

Il est donc à souligner que la structure d'un agent tensioactif 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.

25 Par ailleurs, on observe souvent lors de certaines étapes de 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", par référence au dieu latin aux deux visages tournés vers le passé et le futur, 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*, 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. En effet, en particulier du fait de leur taille importante et de leur caractère amphiphile peu marqué, ces particules ne peuvent par exemple pas être mises en œuvre à titre d'agents émulsifiants.

Or, grâce aux travaux des inventeurs, il a maintenant été découvert qu'un agent tensioactif peut être obtenu en modifiant la surface d'une particule solide de dimension nanométrique, de façon à obtenir une structure possédant un caractère amphiphile suffisamment prononcé pour que l'agent tensioactif de faibles dimensions ainsi obtenu puisse assurer un rôle d'agent émulsifiant.

Sur la base de cette découverte, un premier but de la présente invention est de fournir un agent tensioactif possédant, en plus d'un caractère émulsifiant marqué, des propriétés physiques et/ou chimiques intéressantes non liées à ce caractère amphiphile.

Un deuxième but de l'invention est de fournir un agent tensioactif possédant une dimension suffisante pour induire une mobilité réduite, et

susceptible néanmoins de se substituer aux tensioactifs classiques, au moins dans certaines applications, et en particulier dans des processus d'émulsification.

5 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-
10 chimiques des agents tensioactifs mis en œuvre.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un agent tensioactif formé d'au moins une particule de dimension nanométrique à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique, à la surface de laquelle est ou sont liée(s) une ou des chaîne(s) organique(s) à caractère
15 majoritairement hydrophobe, la surface modifiée de ladite particule étant 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
- 20 (ii) La densité surfacique de chaînes liées à S_2 est supérieure à au moins 5 fois la densité surfacique de chaînes à caractère hydrophobe liées à S_1 .

En d'autres termes, l'agent tensioactif de la présente invention peut donc être considéré comme une structure comprenant, spécifiquement, une
25 zone (1) à caractère globalement hydrophile et une zone (2) à caractère globalement hydrophobe. De ce fait, l'agent tensioactif de l'invention présente un caractère amphiphile effectif.

Par le terme "particule de dimension nanométrique", on entend, au sens de la présente invention, toute particule isotrope ou anisotrope dont la (ou

les) dimension(s) caractéristique(s) moyenne(s) est ou sont comprise(s) entre 2 et 100 nm.

Néanmoins, les particules de dimension nanométrique mises en œuvre au sein de l'agent tensioactif de l'invention sont préférentiellement de morphologie isotrope ou sphérique. De plus, le diamètre moyen de la particule de dimension nanométrique présente au sein de l'agent tensioactif de l'invention est avantageusement compris entre 3 et 40 nm, et de préférence entre 4 et 20 nm.

Par ailleurs, ladite particule de dimension nanométrique est spécifiquement une particule d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique. Avantageusement, elle est formée par un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde d'au moins un métal choisi parmi le cérium, l'aluminium, le titane ou le silicium.

En outre, et quel que soit le composé entrant dans sa constitution, la particule présente au sein de l'agent tensioactif de l'invention possède spécifiquement, de façon intrinsèque, une surface à caractère hydrophile qui est responsable, au moins partiellement, du caractère majoritairement hydrophile de la zone (1) définie précédemment. Ce caractère hydrophile est généralement assuré par la présence, à la surface de la particule, de groupements chimiques hydrophiles. Ces groupements peuvent être neutres (-OH, COOH, PO₄H, par exemple) ou de préférence chargés, notamment de type -O(H)...H⁺, -OH...OH⁻ ou -CO₃²⁻, ce qui confère alors à la particule une charge superficielle non nulle.

Dans le cas de particules chargées, la valeur absolue de la charge 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 5 micro-coulombs par cm², et de préférence supérieure à 10 micro-coulombs par cm².

Le caractère majoritairement hydrophobe de la zone (2) de l'agent tensioactif de l'invention est assuré quant à lui par la présence de la ou des chaîne(s) organique(s) à caractère majoritairement hydrophobe liée(s) à la surface de la particule.

5 Par chaîne organique à caractère majoritairement hydrophobe, on entend, 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.

10 Les chaînes organiques à caractère majoritairement hydrophobe liées à la surface de la particule, sont quant à elles, de façon préférentielle, des chaînes alkyles comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, et de 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
15 10 groupements éthoxyles $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

Le nombre d'atomes de carbone, ainsi que le nombre de groupements éthoxyle éventuellement présents est à adapter en fonction des propriétés hydrophobes et hydrophiles recherchées pour les zones respectivement majoritairement hydrophobes et majoritairement hydrophiles de
20 l'agent tensioactif obtenu.

En effet, 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 groupement éthoxyle, éventuellement présentes dans les chaînes organiques liées à la particule. Le caractère hydrophobe est quant à lui assuré par les
25 parties hydrophobes, de type chaîne alkyle, des chaînes organiques.

Quelle que soit la nature des chaînes organiques à caractère hydrophobes mises en œuvre, une des caractéristiques principales de l'agent tensioactif de l'invention est que ces chaînes organiques sont liées par des liaisons fortes à la surface de la particule de dimension nanométrique.

Toutefois, la nature exacte de la liaison existant entre les chaînes organiques et la surface de la particule peut varier en une assez large mesure

Néanmoins, au sens de l'invention, on considère spécifiquement qu'il existe une liaison entre une chaîne organique et la surface de la particule si l'énergie mise en œuvre pour solidariser la chaîne organique et la surface est supérieure à une énergie de liaison de type électrostatique ou liaison hydrogène.

Ainsi, selon une première variante, la liaison entre la ou les chaîne(s) organique(s) et la surface de la particule peut être assurée par la présence, à l'une des extrémités desdites chaînes, d'un groupement ionique induisant une liaison complexante avec un cation métallique présent à la surface de ladite particule.

En d'autres termes, l'agent tensioactif de l'invention est formé dans ce cas par au moins une particule de surface hydrophile partiellement complexée par un ou des tensioactif(s) de type ionique.

Le caractère au moins majoritairement hydrophobe de la zone (2) est alors assuré par la présence des chaînes hydrophobes des tensioactifs 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 la complexation du ou des tensioactif(s) ionique(s) lié(s) à la surface.

Dans cette première variante, notamment de façon à ce que le caractère amphiphile de l'agent tensioactif ainsi obtenu soit suffisamment prononcé, on préfère que moins de 90 %, avantageusement moins de 70 %, et de préférence moins de 50 % de la surface de la particule soit engagée dans la complexation des chaînes à caractère majoritairement hydrophobes.

De ce fait, le taux de couverture de la surface de la particule, exprimé par le rapport du nombre de têtes hydrophiles complexées à la surface

de la particule sur la surface totale de la particule mise en oeuvre, est spécifiquement inférieur à 4 têtes par nm^2 .

On préfère par ailleurs qu'au moins 2 %, avantageusement plus de 10 %, et de préférence plus de 20 % de la surface de la particule soit engagé
5 dans la complexation des chaînes à caractère majoritairement hydrophobe.

Avantageusement, le taux de couverture de la particule est donc généralement compris entre 0,4 et 3,2 têtes hydrophiles par nm^2 , et de préférence entre 1 et 3,2 têtes hydrophiles par nm^2 .

Par ailleurs, il est à noter que, notamment de façon à assurer une
10 complexation tensioactif-particule optimale, on préfère généralement mettre en oeuvre selon cette première variante des particules chargées et des tensioactifs 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 complexante est alors un groupement anionique. De
15 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 oeuvre dans ce cas sont des chaînes alkyles éthoxylées ou non éthoxylées comprenant de 8 à 30 atomes de carbone et de 0 à 10
20 groupements éthoxyle. On peut également utiliser des molécules tensioactives amphotères telles que les amines propionates, les alkyldiméthylbétaines, les dérivés d'imidazoline, les alkyl amido betaines, ou encore les alkyglycines.

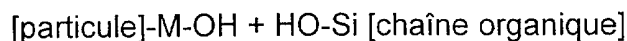
Les particules chargées négativement et complexées par des agents tensioactifs moléculaires de type cationique ou amphotère ne sont toutefois pas
25 exclues de l'objet de l'invention.

Selon une seconde variante, la liaison entre la ou les chaîne(s) organique(s) hydrophobe(s) et la surface de la particule est assurée par une liaison covalente. Dans ce cas, la liaison covalente est généralement établie

entre un atome métallique de la particule et ladite ou lesdites chaîne(s) organique(s) majoritairement hydrophobe(s), via un oxygène d'un groupement métallique hydroxylé de surface.

De préférence, l'atome métallique de ce groupement métallique hydroxylé de surface est un atome de silicium, d'aluminium, ou de titane. Dans ce cas, la particule est formée au moins partiellement d'oxyde de silicium, d'oxyhydroxyde d'aluminium et/ou d'oxyde de titane, ce ou ces oxyde(s) et/ou oxyhydroxyde étant présent(s) en surface. Ainsi, la particule peut notamment être formée d'oxyde(s), d'hydroxyde(s) et/ou d'oxyhydroxyde(s) de nature chimique variable, possédant une couche superficielle d'oxyde de silicium d'oxyhydroxyde d'aluminium et/ou d'oxyde de titane, réalisée par exemple par post-traitement de surface.

La ou les chaîne(s) organique(s) à caractère hydrophobe sont généralement introduites selon cette seconde variante par condensation d'un groupement silanol SiOH sur la particule, selon la réaction générale :



où M représente Si, Al ou Ti.

Dans ce cas, le groupement silanol -SiOH provient généralement de l'hydrolyse acide, neutre, ou basique d'un groupement alcoxysilane, par exemple de l'hydrolyse acide d'un composé de type triméthoxyalkylsilane ou triéthoxyalkylsilane.

Quelle que soit la nature de l'atome métallique mis en jeu, il est à noter que la liaison covalente mise en œuvre et les moyens utilisés pour l'établir ne doivent pas être de nature à annuler ou à diminuer de façon trop importante l'hydrophilie de la surface de la particule. Plus précisément, on préfère, selon cette variante particulière de l'invention, que le taux de couverture de la surface de la particule, exprimé par le rapport du nombre de liaisons établies sur la

surface totale de la particule, soit compris entre 0,4 et 3,2 liaisons par nm², et de préférence entre 1 et 3,2 liaisons par nm².

De plus, les chaînes à caractère majoritairement hydrophobe mises en œuvre lorsque la liaison est de nature covalente sont généralement des chaînes alkyles comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 8 à 18 atomes de carbone.

Bien que les deux types d'agents tensioactifs à caractère solide décrits ci-dessus constituent deux variantes particulièrement avantageuses de particules solides à caractère amphiphile selon l'invention, il est à souligner qu'on ne saurait limiter la portée de l'invention à ces deux variantes particulières, où les liaisons entre chaînes hydrophobes et particules sont assurées soit par liaison complexante, soit par liaison covalente.

Ainsi, les liaisons assurées entre la surface de la particule et les chaînes hydrophobes présentes peuvent notamment être de nature différente au sein d'un même agent tensioactif à caractère solide selon l'invention. A côté de chaînes fixées par liaison covalente et/ou complexante peuvent ainsi coexister par exemple des chaînes hydrophobes liées de façon moins importante à la surface, notamment par liaisons électrostatiques ou par liaisons hydrogène.

Toutefois, quelle que soit la nature exacte des liaisons mises en œuvre pour assurer la cohésion entre les chaînes à caractère hydrophobe et la surface de la particule, une des caractéristiques spécifique des agents tensioactifs de l'invention reste que les connections entre ces chaînes à caractère hydrophobe et la particule sont 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.

Selon un second aspect, la présente invention a également pour objet des compositions émulsifiantes comprenant des agents tensioactifs à caractère solide tels que définis précédemment.

5 Les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent comprendre un seul type de tensioactif à caractère solide, 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 longueurs et/ou des natures de chaîne majoritairement hydrophobes différentes, ou encore un mélange de tensioactifs à caractère solide à base de
10 particules solides de natures chimiques différentes. Toutefois, 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 opposés.

15 En fonction de la nature exacte de la particule solide et des chaînes à caractère hydrophobe mises en œuvre dans la constitution des agents tensioactifs mis en oeuvre, les compositions émulsifiantes de la présente invention peuvent être formulées de façon diverses.

20 Cependant, compte tenu de la spécificité des agents tensioactifs à caractère solide de la présente invention, les compositions émulsifiantes comprenant ces agents tensioactifs se présentent avantageusement, dans le cas général, sous forme d'une émulsion de type huile dans l'eau, ou eau dans l'huile, stabilisée par lesdits agents tensioactifs.

25 Préférentiellement, cette émulsion de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile possède un pourcentage de phase dispersée par rapport à la phase continue compris entre 2 et 45 % en volume, avantageusement compris entre 8 et 30 % en volume, et de façon particulièrement préférée entre 10 et 25 % en volume.

La taille moyenne des gouttes présentes au sein de la composition émulsifiante sous forme d'émulsion est généralement comprise entre 0,1 μm et

10 μm , et de préférence entre 0,5 μm et 3 μm , avec une répartition de ces gouttes homodispersée ou polydispersée.

5 La concentration en agents tensioactifs à caractère solide 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 agents tensioactifs à caractère solide 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
10 façon particulièrement préférée, supérieur à 80 %.

Par ailleurs, il est à noter qu'en plus de ces agents tensioactifs à caractère solide assurant la stabilisation aux interfaces liquide/liquide, les compositions émulsifiantes de l'invention prenant la forme d'émulsions peuvent contenir en outre des agents tensioactifs à caractère solide non présents à ces
15 interfaces.

Globalement, en tenant compte de la totalité des agents tensioactifs à caractère solide présents 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
20 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 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
25 supérieur à 100 %. De préférence, la concentration en agent tensioactif à caractère solide au sein de l'émulsion est telle que ce taux d'incorporation théorique est compris entre 20 % et 300 % et avantageusement entre 50 et 200 %.

La présence de ces agents tensioactifs à caractère solide aux interfaces liquide/liquide permet une stabilisation effective de la composition émulsifiante sous forme d'émulsion. De façon générale, la stabilité obtenue est telle qu'une centrifugation allant jusqu'à 4 000 tours par minute n'est pas susceptible de destabiliser l'émulsion obtenue.

Par ailleurs, cette émulsion stabilisée est spécifiquement une composition stabilisante qui peut être mise en œuvre pour assurer la stabilisation d'émulsions de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile. Toutefois, 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 forte 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 ultracentrifugation 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 d'agents tensioactifs à caractère solide 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 agents tensioactifs à caractère solide mis en œuvre dans ce type de formulations concentrées sont de façon préférentielle des agents tensioactifs à base de particules solides d'oxyde de cérium, d'oxyde de

titane et/ou d'oxy-hydroxyde d'aluminium pour lesquels ces phénomènes de réagglomération sont minimisés. Cependant, les formulations émulsifiantes concentrées de l'invention ne sauraient se limiter à ces composés particuliers.

5 Outre ces tensioactifs à caractère solide, 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.

10 Ainsi, dans le cas d'une formulation concentrée obtenue par ultracentrifugation d'une émulsion, ce rapport varie en fonction de la nature de l'émulsion mère. Généralement, le rapport volumique de la phase correspondant initialement à la phase dispersée sur la phase correspondant initialement à la phase continue de l'émulsion mère est compris entre 0,01 et 0,5. Avantageusement ce rapport volumique est compris entre 0,01 et 0,25, et de façon préférentielle entre 0,01 et 0,1.

20 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.

25 Les compositions émulsifiantes comprenant les agents tensioactifs 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 d'agents tensioactifs à caractère solide 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.

5 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
10 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
15 émulsifiante. 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.

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

Ce procédé de préparation d'une composition émulsifiante selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend une étape consistant à former
25 une émulsion à partir d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe en présence d'un tensioactif moléculaire et de particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxyhydroxyde métallique de dimension nanométrique, de surface hydrophile, et avantageusement de charge superficielle non nulle.

Par ailleurs, 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 vers la phase hydrophobe. Cet ancrage induit pour les particules une zone orientée vers la phase hydrophobe et une zone orientée vers la zone hydrophile.

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 liquide, ce qui préserve un état de dispersion des particules représentatif de celui présent dans l'émulsion initiale.

En fonction de la nature exacte des interactions existant entre les particules et les tensioactifs moléculaire mis en œuvre, deux cas de figures se présentent :

Cas 1 :

Les interactions entre les particules et les tensioactifs moléculaires sont des liaisons complexantes fortes. Dans ce cas, les particules ancrées aux interfaces sont des agents tensioactifs à caractère solide au sens de l'invention et l'émulsion obtenue est une composition émulsifiante au sens de l'invention. En effet, la fixation des tensioactifs par interaction complexante à la surface de la particule est préférentiellement orientée en direction de la phase hydrophobe, ce qui confère aux particules obtenues un caractère amphiphile effectif.

Cas 2 :

Les interactions entre les particules et les tensioactifs sont suffisamment faibles pour que les agents tensioactifs associés aux particules puissent être éliminés facilement. Dans ce second cas, le procédé de l'invention

comprend une deuxième étape de fixation des chaînes par liaison covalente sur la surface des particules ancrées ainsi orientées, et une troisième étape d'élimination des agents tensioactifs initialement mis en œuvre, ce par quoi on obtient une composition émulsifiante selon l'invention.

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

10 (a) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse de particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimension nanométrique et de surface hydrophile, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer par complexation aux particules colloïdales ;

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

 (c) soumettre le mélange obtenu à un émulsification.

20 La phase hydrophobe mise en œuvre dans ce premier mode de mise en œuvre du procédé 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.

25 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 naphènes 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.

5 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 méthylisobutylicétone, la dibutylicétone, ou encore l'oxyde de mésityle.

10 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
15 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 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,
20 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 naphénique, l'acide hexoïque, l'acide toluène-sulfonique, l'acide toluène-phosphonique, l'acide lauryl-sulfonique, l'acide lauryl-phosphonique, l'acide
25 palmityl-sulfonique, et l'acide palmityl-phosphonique. Les mélanges de ces différents composés, et notamment les huiles végétales sont des phases hydrophobes particulièrement adaptées.

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

Néanmoins, il est à noter que la nature exacte de la phase hydrophobe mise en 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 ce premier mode de mise en œuvre du procédé, l'affinité entre la phase hydrophobe et le tensioactif mis en œuvre doit être suffisamment faible pour que l'on observe effectivement l'ancrage des particules aux interfaces de l'émulsion réalisée.

En d'autres termes, la phase hydrophobe et le tensioactif ionique utilisés dans ce premier mode de mise en œuvre du procédé sont généralement choisis de façon à ce que le tensioactif 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.

De façon générale, la phase hydrophobe et la chaîne hydrophobe du tensioactif ionique mis en œuvre sont choisis de façon à ce que ladite phase hydrophobe présente une faible compatibilité avec la chaîne hydrophobe du tensioactif utilisé. En ce qui concerne le choix de la phase hydrophobe et du tensioactif, l'homme du métier pourra de ce fait utiliser le concept basé sur les paramètres de volume et de solubilité.

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 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 dans une phase hydrophobe que les paramètres de solubilité δD , δP et δH de cette chaîne seront différents de ceux de la phase hydrophobe.

5 Ainsi, dans le cas de la mise en œuvre d'un tensioactif moléculaire comprenant une chaîne alkyle éthoxylée à titre de chaîne à caractère hydrophobe, la phase hydrophobe mise en œuvre est préférentiellement une huile végétale telle qu'une huile de soja, une huile de colza, une huile de coco, ou une huile de lin.

10 Dans le cas de la mise en œuvre d'un tensioactif comprenant une chaîne alkyle non éthoxylée à titre de chaîne hydrophobe, la phase hydrophobe est avantageusement une huile de silicone telle que par exemple une huile de silicone choisie parmi les huiles de silicone commercialisées par Rhodia sous le nom de Rhodorsil.

15 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, dans le cas général, les agents tensioactifs 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
20 moléculaires peuvent par exemple être des tensioactifs de type oligomères ou copolymères séquencés.

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.

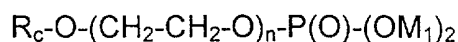
25 En effet, le but du procédé selon ce premier mode de mise en œuvre est spécifiquement de formuler une composition émulsifiante comprenant des agents tensioactifs à caractère solide où la fixation des chaînes hydrophobes à la surface d'une particule est assurée par complexation forte.

Ainsi, dans le cas général, de façon notamment à assurer une cohésion optimale entre la particule et le tensioactif au sein de la composition émulsifiante obtenue, les tensioactifs mis en œuvre selon ce premier mode de mise en œuvre sont préférentiellement des tensioactifs 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 tensioactifs à tête polaire acide sulfonique ou sulfonate.

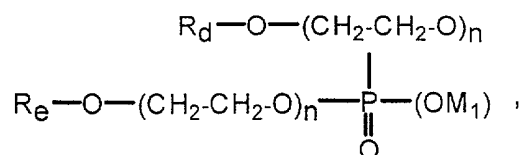
Avantageusement ces tensioactifs pourront être choisis parmi les alkylcarboxylates ou acides carboxyliques comportant de 6 à 18 atomes de carbone ou les alkylphosphates comportant de 6 à 18 atomes de carbone.

Ces tensioactifs pourront également être choisis parmi les 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 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 représente un nombre entier pouvant varier de 2 à 12 ; M_1 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.

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
- 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 peut également être choisi parmi les dialkylsulfosuccinates c'est à dire les composés de formule $R_6-O-C(O)-CH_2-CH(SO_3M_2)-C(O)-O-R_7$ dans laquelle R_6 et R_7 , identiques ou différents représentent un radical alkyl de C_4 à C_{14} par exemple et M_2 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 copolymère séquencé comprenant une partie hydrophile comportant des fonctions complexantes, de préférence carboxylates et/ou phosphates.

Dans le cadre particulier de l'utilisation de particules d'oxyde de cérium ou d'oxyde de titane, les agents tensioactifs moléculaires mis en œuvre sont avantageusement des tensioactifs dont la tête polaire est un groupement

complexant choisi parmi un groupement carboxylate ou un groupement phosphate.

5 En ce qui concerne l'utilisation spécifique de particules d'oxyhydroxyde d'aluminium $AlOOH$, la tête polaire du tensioactif moléculaire mis en œuvre est de préférence un groupement phosphate.

Par ailleurs, et quelle que soit la nature de l'émulsion et du ou des tensioactif(s) mis en œuvre, la concentration totale en tensioactif ionique moléculaire au sein de la phase hydrophobe ou hydrophile est généralement telle que la quantité de tensioactif ionique moléculaire est mise en œuvre à
10 raison de 0,2 à 20 % en masse par rapport au poids de la phase dispersée de l'émulsion obtenue, et de préférence à raison de 0,5 à 10 % en masse.

Avantageusement, les particules colloïdales sont mises en œuvre dans ce premier mode de mise en œuvre du procédé sous la forme de dispersions colloïdales possédant généralement des distributions
15 granulométriques hétérodispersées ou monodispersées, et de préférence des distributions monodispersées caractérisées par un taux d'agglomération interparticulaire inférieur à 20 % en nombre, de préférence inférieur à 5 %, au sein de laquelle le diamètre hydrodynamique moyen des particules est
avantageusement compris entre 2 et 100 nm et de préférence entre 3 et 20 nm.
20 Au sein de ces dispersions, les particules, formées de préférence au moins partiellement d'un oxyde, d'un hydroxyde et/ou d'un oxyhydroxyde d'un métal choisi parmi le cérium, le titane ou l'aluminium, peuvent présenter en surface des groupements chimiques variés, avantageusement des groupements -OH, des groupements acétate, nitrate, chlorure, acétyl-acétonate ou encore citrate.

25 Ces dispersions colloïdales peuvent être élaborées suivant divers procédés connus de l'homme du métier, tels que le craquage haute température, suivi d'une peptisation acide, la thermohydrolyse de solutions aqueuses, ou les précipitations aqueuses suivies de peptisation, décrites

notamment dans les demandes de brevets EP-A-208580, FR 99 16786, ou FR 99 14728.

En fonction des propriétés recherchées pour la composition émulsifiante obtenue *in fine*, on peut être amené à choisir une phase hydrophobe, un tensioactif ou des particules colloïdales spécifiques. En fonction
5 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 utilisés, ainsi que les différentes concentrations et le rapport phase
10 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
15 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 selon ce premier
20 procédé un excès de particules de dimension nanométrique.

De ce fait, la concentration en particules colloïdales dans les dispersions colloïdales mises en œuvre est généralement comprise entre 10^{20} et $4 \cdot 10^{21}$ particules par litre et de préférence entre $2 \cdot 10^{20}$ et 10^{21} particules par litre.

25 Le rapport du volume de la phase dispersée sur le volume total de l'émulsion mise en œuvre selon ce premier procédé est quant à lui généralement compris entre 5 et 40 %, de préférence entre 10 et 30 %, et de façon particulièrement avantageuse entre 15 et 25 %.

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
5 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.

10 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
15 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
20 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
25 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. De préférence, cette étape de traitement thermique est conduite en portant 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
5 température, soit directement, soit par une montée progressive en 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 de ce premier mode de préparation, cette
10 émulsion peut également être soumise dans certains cas à une étape (f) d'ultracentrifugation de façon à obtenir une formulation 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
15 durée allant généralement de 1 à 8 heures, et de préférence pendant une durée allant de 2 à 6 heures.

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
20 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 d'origine sur le volume de la phase correspondant à la phase continue de l'émulsion d'origine varie entre 0,01 et 0,5, avantageusement entre 0,01 et 0,25 et de préférence entre 0,01 et
25 0,1.

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

De ce fait, les particules colloïdales mises en œuvre dans cette variante du procédé sont de préférence, mais de façon non limitative, des particules d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxy-hydroxyde de cérium, de titane ou d'aluminium.

5 Les formulations concentrées obtenues à l'issue de l'étape (f) d'ultracentrifugation peuvent en outre être soumises 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
10 concentrée mise en œuvre ; et

(g₂) filtrer le mélange obtenu,

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*
15 une dispersion concentrée d'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
20 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 d'agents tensioactifs à caractère solide dans une phase essentiellement hydrophobe.

25 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.

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

10 Ainsi, sous réserve d'adapter la nature de la phase hydrophobe et du tensioactif utilisés, la plupart des particules colloïdales d'oxyde, hydroxyde ou oxy-hydroxyde métallique de dimension nanométrique peuvent être mises en œuvre dans ce premier mode de mise en œuvre du procédé.

15 De façon plus générale, en fonction de la nature exacte des particules colloïdales de dimension nanométrique mises en œuvre et/ou du tensioactif ionique 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 tout en favorisant les interactions entre particules et tensioactifs et en évitant le transfert des particules complexées par les agents tensioactifs moléculaires vers la phase hydrophobe.

20

Selon un second mode de mise en œuvre, le procédé de préparation d'une composition émulsifiante selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes consistant à :

25

(α) former une émulsion intégrant des tensioactifs moléculaires et des particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimension nanométrique et de charge surfacique non nulle aux interfaces de type eau/huile ;

(β) fixer par liaison covalente à la surface desdites particules ainsi ancrées aux interfaces de type eau/huile des chaînes organiques à caractère au moins majoritairement hydrophobe par mise en œuvre d'un réactif soluble dans la phase continue et comprenant une chaîne organique à caractère au moins majoritairement hydrophobe ; et

(γ) éliminer au moins partiellement les tensioactifs moléculaires présents à l'issue de l'étape (β).

L'émulsion de l'étape (α) de ce second mode de mise en œuvre du procédé peut être une émulsion de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile. Lorsque cette émulsion est de type huile dans l'eau, la phase aqueuse est avantagement constituée d'un mélange eau-éthanol comprenant de préférence de 20 à 50 % d'éthanol en volume, ce rapport étant exprimé sur la base des volumes d'eau et d'alcool mesurés avant le mélange.

Quelle que soit la nature exacte de l'émulsion, le volume de la phase dispersée représente généralement de 5 à 50 %, et de préférence de 10 à 40 %, par rapport au volume total de l'émulsion.

La phase hydrophobe de l'émulsion de l'étape (α) peut quant à elle être constituée de façon générale d'un ou de plusieurs liquides organiques pas ou peu solubles à l'eau, tels que ceux mis en œuvre selon le premier procédé.

Cependant, de façon préférentielle, cette phase hydrophobe est constituée au moins partiellement d'un mélange d'hydrocarbures aliphatiques possédant de préférence de 8 à 18 atomes de carbone. Ainsi, la phase hydrophobe peut avantagement être une coupe pétrolière du type des coupes pétrolières ISOPAR commercialisées par Exxon (coupes pétrolières aliphatiques en C₁₂-C₁₄).

Quelle que soit la nature de ses constituants, l'émulsion de l'étape (α) est avant tout caractérisée par la présence d'agents tensioactifs

moléculaires. Ces agents tensioactifs moléculaires jouent le rôle d'agents émulsifiants transitoires et sont généralement mis en œuvre à raison de 0,5 à 10 % en masse par rapport à la masse de la phase dispersée.

Par ailleurs, notamment de façon à assurer un rôle émulsifiant optimal, ces agents tensioactifs jouant le rôle d'agents émulsifiants transitoires sont préférentiellement utilisés sous la forme de l'association d'au moins un tensioactif de type non ionique et d'au moins un tensioactif de type ionique. Par ailleurs, il est également à noter que ces tensioactifs doivent être choisis de façon à pouvoir être éliminés relativement aisément lors de l'étape (γ) ultérieure.

De ce fait, le ou les tensioactif(s) non ionique(s) mis en œuvre sont, le cas échéant, préférentiellement des alcools éthoxylés comprenant de 2 à 10 groupements éthoxyle et de 8 à 18 atomes de carbone au niveau de leur chaîne alkyle, tels que ceux commercialisés sous les noms de marque Brij 30, Brij 35, Brij 52, Brij 56, Brij 58, Brij 72, Brij 76, ou Brij 78, par la société Fluka, ou encore les tensioactifs commercialisés par Sigma sous le nom de marque de Tergitol, les tensioactifs non ioniques à tête Sorbitane, ou encore les tensioactifs commercialisés sous la marque Span par la société Fluka.

Le ou les tensioactif(s) ionique(s) utilisés dépendent quant à eux au moins partiellement de la nature des particules mises en œuvre.

Ainsi, dans le cas de particules de charge surfacique négative, les tensioactifs ioniques mis en œuvre sont préférentiellement des mono-, di- ou tri-alkylamines sous leur forme protonée.

Dans le cas de particules de charge surfacique positive, les tensioactifs ioniques sont généralement des tensioactifs à tête polaire carboxylate, avantageusement des carboxylates alkyléthoxylés comprenant de 2 à 10 groupements éthoxyles et de 8 à 18 atomes de carbone au niveau de leur chaîne alkyle.

Le rapport molaire (tensioactifs ioniques)/(tensioactifs ioniques et non ioniques) est dans ce cas généralement compris entre 5 et 50 %, de préférence entre 10 et 30 %.

De façon préférentielle mais non limitative, les particules colloïdales de dimension nanométrique mises en œuvre selon le second mode de mise en œuvre du procédé de l'invention sont des particules colloïdales comprenant, au moins en surface, un oxyde de silicium, un oxyhydroxyde d'aluminium ou un oxyde de titane. Ainsi, on pourra notamment utiliser les particules colloïdales commercialisées sous le nom de marque Ludox[®] par la société Dupont de Nemours.

Quelle que soit leur nature chimique, ces particules sont de préférence utilisées sous forme d'une dispersion colloïdale en milieu aqueux ou hydro-alcoolique au sein de laquelle le diamètre hydrodynamique moyen des particules est généralement compris entre 2 et 50 nm, et de préférence entre 3 et 40 nm. La concentration en particules colloïdales au sein de cette dispersion est avantageusement comprise entre 10^{21} et $4 \cdot 10^{21}$ particules par litre, et de préférence entre 10^{21} et $4 \cdot 10^{21}$ particules par litre.

Par ailleurs, ces dispersions colloïdales aqueuses présentent de préférence soit un pH nettement acide, généralement inférieur à 3, et avantageusement inférieur à 2, soit un pH nettement basique, généralement supérieur à 8, et de préférence supérieur à 8,5.

Le but de l'étape (α) est spécifiquement d'obtenir une émulsion où des particules de dimension nanométrique de charge surfacique non nulle sont ancrées aux interfaces de type eau/huile. Cet agencement des particules induit schématiquement pour chacune des particules ainsi localisée aux interfaces une zone orientée vers la phase hydrophobe et une zone orientée vers la phase hydrophile.

La fixation de chaînes à caractère au moins majoritairement hydrophobes sur la surface par mise en œuvre dans l'étape (β) d'un réactif

soluble dans la phase continue conduit à une fixation privilégiée au niveau de la zone orientée vers la phase continue.

Avantageusement, la fixation de chaînes à caractère majoritairement hydrophobe par liaison covalente réalisée au cours de l'étape (β) s'effectue par
5 condensation d'un silanol sur la surface de la particule. Dans ce cas, le réactif mis en œuvre est un silane, qui, par hydrolyse au contact de la phase aqueuse, forme le silanol correspondant.

De ce fait, dans le cas de l'utilisation d'un silane, la phase hydrophile mise en œuvre dans l'émulsion de l'étape (α) est avantageusement une phase
10 aqueuse ou hydro alcoolique de pH inférieur à 3 ou supérieur à 8, de façon à assurer une hydrolyse acide ou basique du silane mis en œuvre.

La réaction de condensation du silanol à la surface de la particule est réalisée par addition progressive d'un silane dans l'émulsion, sous agitation, à une température allant de 15°C à 95°C, et de préférence de 25°C à 80°C, et de
15 préférence sous la forme d'une solution dans un solvant hydrophobe, avantageusement en solution dans un solvant du type de la phase hydrophobe mise en œuvre dans l'émulsion.

De façon préférentielle, le silane mis en œuvre est un composé de formule $R-Si(OR')_3$, où OR' désigne un groupement choisi parmi les
20 groupements méthoxy ou éthoxy, et R désigne une chaîne alkyle éthoxylée $R^4-(CH_2-CH_2-O)_n$, où R^4 représente une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comprenant de 8 à 30 atomes de carbones, et n représente un entier allant de 1 à 10.

Quelle que soit la nature du réactif soluble dans la phase continue
25 mis en œuvre dans l'étape (β), la quantité dudit réactif mis en œuvre dépend du taux de couverture de la particule recherché *in fine*.

Par ailleurs, il est également à noter que cette quantité est à adapter en fonction de la nature physico-chimique (taille, surface, composition) des particules colloïdales mises en œuvre et de la nature du réactif.

Ainsi, dans le cas de l'utilisation spécifique d'un silane, la quantité utilisée, exprimée par rapport à la surface totale des particules mises en œuvre dans l'étape (β) est généralement comprise entre 0,1 et 10 molécules de silane par nm^2 . Cette quantité est généralement additionnée progressivement, avantagement à débit constant et pendant une durée allant de 5 minutes à 6 heures et de préférence entre 15 minutes et 2 heures.

L'addition est généralement suivie d'un mûrissement, avantagement pendant une durée allant de 2 à 16 heures, et de préférence à une température allant de 15°C à 25°C .

L'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (β) contient des tensioactifs moléculaires et d'éventuels réactifs excédentaires qu'il est nécessaire d'éliminer au moins partiellement de façon à obtenir une composition émulsifiante selon l'invention.

Pour ce faire, l'étape (γ) d'élimination des tensioactifs moléculaires jouant le rôle d'agents émulsifiants transitoires comporte généralement au moins une première étape de centrifugation, généralement conduite à raison de 500 à 5 000 tours par minutes pendant une durée allant de 3 à 60 minutes. Le cas échéant, la centrifugation réalisée conduit généralement à l'obtention d'une phase à forte teneur en solide.

Avantageusement, on réalise plusieurs centrifugations successives. Dans ce cas, la phase à forte teneur en solide obtenu à l'issue de chaque étape de centrifugation est généralement lavée par redispersion dans un mélange de type eau/huile, comprenant avantagement la même phase hydrophobe que celle mise en œuvre dans l'émulsion de l'étape (α). De préférence, le pH de la phase aqueuse du mélange de lavage de type eau/huile mis en œuvre est

modifié de façon à obtenir la forme neutre du tensioactif ionique à éliminer. Ainsi, dans le cas de la mise en œuvre d'un tensioactif anionique, la phase aqueuse sera avantageusement acidifiée, par exemple par ajout d'un acide fort tel que HCl ou HNO₃. Dans le cas de la mise en œuvre d'un tensioactif cationique, on ajoutera avantageusement une base telle que l'ammoniaque à la phase aqueuse. Le choix de la base ou de l'acide mis(e) en œuvre dans ce cas est naturellement à adapter en fonction de la nature des particules solides spécifiquement mises en œuvre, notamment de façon à éviter leur dégradation.

Cependant, il est à noter que la dernière étape de lavage est généralement dans un mélange de type eau/huile de pH neutre.

Ainsi, les étapes (α), (β) et (γ) de ce second mode de mise en œuvre du procédé mènent généralement à la formation de compositions émulsifiantes sous forme d'émulsions plus concentrées que celles obtenues à l'issue des étapes (c), (d) et/ou (e) du premier procédé.

De ce fait, l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (α) peut être utilisée à titre de composition émulsifiante selon l'invention.

Cependant, cette émulsion peut également être soumise dans certains cas à une étape ultérieure (δ) d'ultracentrifugation de façon à obtenir une formulation émulsifiante concentrée sous forme d'un culot d'ultracentrifugation. De préférence, l'ultracentrifugation de l'étape (δ) est alors conduite à raison de 5 000 à 25 000 tours par minute, avantageusement à raison de 3 000 à 20 000 tours par minute, pendant une durée allant généralement de 1 à 8 heures, et de préférence pendant une durée allant de 2 à 5 heures.

Le culot d'ultracentrifugation obtenu est alors généralement caractérisé par une teneur en solide supérieure à 5 % en masse. Les teneurs en eau et en huile varient quant à elles en fonction de la nature de l'émulsion issue de l'étape (α). De façon générale, le rapport de volume de la phase

correspondant à la phase dispersée de l'émulsion d'origine sur le volume de la phase correspondant à la phase continue de l'émulsion d'origine varie entre 0,01 et 0,5.

Les formulations concentrées obtenues à l'issue de l'étape (δ)
5 d'ultracentrifugation peuvent avantageusement être soumises à une étape (ε)
comprenant les étapes consistant à :

(ε_1) 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 concentrée mise en œuvre ; et

10 (ε_2) filtrer le mélange obtenu, ce par quoi on obtient une phase enrichie en solide.

Avantageusement, cette étape (ε) est réalisée plusieurs fois avec des solvants successifs de polarité croissante, ce par quoi on obtient une dispersion concentrée d'agents tensioactifs à caractère solide dans une phase
15 essentiellement hydrophile.

L'étape (ε) peut également être conduite plusieurs fois avec des solvants successifs d'hydrophobicité croissante, ce par quoi on obtient une dispersion concentrée d'agents tensioactifs à caractère solide dans une phase essentiellement hydrophobe.

20 En général, la teneur en phase continue dans les dispersions concentrées obtenue est supérieure à 50 % en volume. La teneur en solide est quant à elle généralement comprise entre 10 et 80 % en masse.

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
25 nature exacte de leurs constituants, les compositions émulsifiantes de l'invention peuvent être mises en œuvre dans de nombreux domaines d'applications.

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.

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

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, présentant des propriétés anti-UV ou anti-corrosion, par exemple par mise en œuvre des particules à base d'oxyde de cérium. 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, par exemple en utilisant des particules à base d'oxyde de titane.

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 classiquement mis en œuvre dans la constitution de tels matériaux, l'agent tensioactif de l'invention présente par ailleurs l'intérêt, de par son caractère solide, de ne pas conduire aux phénomènes de migration en surface généralement observés.

Les figures 1 et 2 annexées sont des photographies obtenues en soumettant des compositions émulsifiantes selon l'invention sous forme d'émulsions à une analyse par cryomicroscopie électronique en transmission.

La figure 1 est une photographie obtenue par cryomicroscopie d'une émulsion caractérisée par les éléments suivants :

- phase dispersée : eau
- phase continue : huile de silicone MIRASIL DM 50 (RHODIA)
- particules solides à caractère amphiphile : particules d'oxyde de cérium CeO_2 de surface modifiée par la présence de caprylates.

5 La figure 2 est également une photographie obtenue par cryomicroscopie d'une émulsion, caractérisée quant à elle par les éléments suivants :

- phase dispersée : eau
- phase continue : huile de colza (Prolabo)
- 10 - particules solides à caractère amphiphile : particules d'oxyde de cérium CeO_2 , de surface modifiée par la présence d'Akipo RO2O V6 (KaO Chemicals GmbH).

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

Exemple 1 : Préparation d'une composition émulsifiante concentrée
20 **comprenant des particules d'oxyde de cérium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

(a) A 40 ml d'une huile de silicone de référence MIRASIL DM 50 (Rhodia), on a additionné à température ambiante et sous agitation, 0,4 g
25 d'acide caprylique (Prolabo) .

(b) Une dispersion colloïdale aqueuse D de particules d'oxyde de cérium CeO_2 parfaitement individualisées, de diamètre moyen de 5 nm, a été obtenue par redispersion dans l'eau d'hydrate de cérium, synthétisé, comme

décrit dans la demande de brevet EP 208 580 par thermo-hydrolyse à 100°C d'une solution de nitrate cérique partiellement neutralisée. Plus précisément, 583,5 g d'hydrate de cérium à 58,95 % CeO₂ ont été redispersés dans de l'eau déminéralisée, le volume étant ajusté à 2000 ml. Après mise sous agitation à
5 température ambiante, on a obtenu une dispersion colloïdale de concentration égale à 1,0 M en CeO₂. On a incorporé 10 g de la dispersion colloïdale de particules de CeO₂ ainsi obtenue à la phase huile de silicone préparée dans l'étape (a).

(c) Le mélange ainsi obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un
10 disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 20 000 tours par minute.

(d) L'émulsion brute obtenue à l'issue de l'étape (c) a été centrifugée à 4400 tours par minute pendant 10 minutes. Trois phases ont alors été recueillies :

15 -Une phase supérieure limpide huileuse et incolore représentant 35% en masse ;

-Une émulsion centrale représentant 48% en masse ;

- Un culot pâteux représentant 17% en masse.

On a récupéré l'émulsion centrale.

20 Sur une aliquote de l'émulsion centrale obtenue, on a réalisé un examen par cryo-microscopie électronique en transmission. Sur les clichés réalisés, dont la figure 1 annexée constitue l'exemple le plus caractéristique, on observe des gouttes sphériques présentant un contraste plus élevé en périphérie, ce qui confirme l'ancrage des particules modifiées aux interfaces
25 eau/huile de silicone au sein de l'émulsion. La répartition en taille des gouttes est polydispersée, avec des tailles de gouttes variant de 0,5 microns à environ 6 microns.

(f) une autre aliquote de cette émulsion de la phase centrale a été soumise à une ultracentrifugation, à raison de 4 g par tube d'ultracentrifugation. Après ultracentrifugation à 20 000 tours par minute pendant 3 heures, on a recueilli en moyenne 1,12 g de culot humide par tube.

5 Le culot humide ainsi obtenu constitue une composition émulsifiante concentrée comprenant des agents tensioactifs à base de particules solides d'oxyde de cérium de surface modifiée. Les propriétés émulsifiantes de ce culot ont été mise en évidence dans le test suivant.

10 A 1,35 g du culot humide obtenu, on a additionné 3,8 g (soit 4 cm³) d'huile de silicone Mirasil DM 50. On a agité manuellement jusqu'à obtenir une dispersion visuellement homogène. On a ensuite additionné 1 cm³ d'eau déminéralisée. Le mélange obtenu a été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 mn à 20 000 tours par minute.

15 On a alors obtenu une émulsion dont la taille des gouttes déterminée par microscopie optique est de l'ordre de 1 micron.

(g) A une autre aliquote du culot d'ultracentrifugation obtenue à l'issue de l'étape (f), on a additionné un volume d'heptane représentant cinq fois le volume de ladite aliquote. Le mélange obtenu a alors été mis sous agitation à
20 température ambiante pendant 30 minutes, puis filtré.

On a récupéré le gâteau de filtration enrichi en phase solide.

Le gâteau de filtration obtenu a été redispersé dans un volume de chloroforme égal au volume d'heptane de l'étape précédente.

25 Le mélange obtenu a été mis sous agitation pendant 30 minutes puis filtré.

On a récupéré le nouveau gâteau de filtration.

Le gâteau récupéré a été redispersé dans un volume d'un mélange eau/méthanol (50:50 en volume) égal au volume de chloroforme de l'étape précédente.

5 Le mélange obtenu a été mis sous agitation pendant 30 minutes, puis filtré, ce par quoi on a obtenu une dispersion à forte teneur en solide.

Le produit obtenu a alors été séché à température ambiante.

10 Par spectroscopie infrarouge réalisée sur le produit solide obtenu, on a mis en évidence un pic à $1\ 510\ \text{cm}^{-1}$. Ce pic est attribué à la liaison forte carboxylate-cérium (IV) mise en œuvre au sens des particules solides à caractère amphiphile obtenues, ce qui correspond à une valeur d'énergie de liaison nettement supérieure à une liaison de type hydrostatique ou liaison hydrogène.

15 Par ailleurs, la teneur en carbone du produit solide obtenu est de 4 % en masse, par rapport à la masse totale du produit solide.

Exemple 2 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules d'oxyde de cérium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.

20 Une émulsion a été obtenue selon les étapes (a) à (d) de l'exemple 1. Après l'étape (d) de centrifugation à 4 400 tours par minute et récupération de l'émulsion centrale, on a soumis l'émulsion à une étape supplémentaire (e) de traitement thermique consistant à placer l'émulsion en enceinte fermée à 80°C pendant 5 heures.

25

Suite à ce traitement thermique, on a obtenu une émulsion stable dont la taille des gouttes déterminée par microscopie optique, est de l'ordre de 1 micron.

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

5 (a) A 40 ml d'huile de colza (Prolabo), on a additionné à température ambiante, et sous agitation, 0,6 g d'un acide carboxylique d'oléyl éther commercialisé par KAO Chemicals GmbH sous le nom d'Akipo RO20 VG (mélange de composés de formule générale $A-(OC_2H_4)_2-OCH_2COOH$, où A représente une chaîne alkyle possédant de 16 à 18 atomes de carbone).

10 (b) On a incorporé 10 g de la dispersion colloïdale D de particules de CeO_2 de l'exemple 1 à la phase huile de colza préparée dans l'étape (a).

(c) Le mélange ainsi obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 20 000 tours par minute.

15 (d) L'émulsion brute obtenue a alors été centrifugée à 4400 tours par minute pendant 10 minutes. Trois phases ont été recueillies :

-Une phase supérieure limpide huileuse et incolore représentant 12% en masse ;

-Une émulsion centrale représentant 73% en masse ;

20 -Un culot pâteux représentant 15% en masse.

On a récupéré l'émulsion centrale.

25 Sur une aliquote de l'émulsion centrale obtenue, on a réalisé un examen par cryo-microscopie électronique en transmission. Sur les clichés obtenus, dont la figure 2 annexée est un exemple, on observe des gouttes sphériques présentant un fort contraste en périphérie confirmant l'ancrage des particules modifiées aux interfaces eau/huile de colza. La répartition en taille des gouttes est polydispersée, avec des tailles de gouttes variant de 0,2 microns à 3 microns.

(f) une autre aliquote de cette émulsion de la phase centrale a été soumise à une ultracentrifugation, à raison de 3,5 g par tube d'ultracentrifugation. Après ultracentrifugation à 10 000 tours par minute pendant 3 heures, on a recueilli en moyenne 0,35 g de culot humide par tube.

5 Le culot humide ainsi obtenu constitue une composition émulsifiante concentrée comprenant des agents tensioactifs à base de particules solides d'oxyde de cérium de surface modifiée. Les propriétés émulsifiantes de ce culot ont été mise en évidence dans le test suivant.

10 A 0,35 g du culot humide obtenu, on a additionné 3,6 g (soit 4 cm³) d'huile de colza. On a effectué une dispersion, d'abord manuelle, puis par ultrasons. On a ensuite additionné 1 cm³ d'eau déminéralisée. Le mélange obtenu a été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 mn à 20 000 tours par minute.

15 On a alors obtenu une émulsion dont la taille des gouttes déterminée par microscopie optique est de l'ordre de 1 micron.

20 (f') Une dernière aliquote de l'émulsion centrale obtenue à l'issue de l'étape (d) a été soumise à une étape d'ultracentrifugation, à raison de 3,15 g par tube d'ultracentrifugation. Après ultracentrifugation à 20 000 tours par minute pendant 3 heures, on a recueilli en moyenne 0,87 g de culot humide par tube.

Après calcination à 900°C, on détermine une masse de CeO₂ dans les culots calcinés correspondant à 9,84 % de la masse du culot humide initial.

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

5 Une émulsion a été obtenue selon les étapes (a) à (d) de l'exemple 3
Après l'étape (d) de centrifugation à 4 400 tours par minute et récupération de
l'émulsion centrale, on a soumis l'émulsion obtenue à une étape
supplémentaire (e) de traitement thermique consistant à placer l'émulsion en
enceinte fermée à 80°C pendant 5 heures. Suite à ce traitement thermique, on
10 a obtenu une émulsion stable dont la taille des gouttes, déterminée par
microscopie optique, est de l'ordre de 1 micron.

La stabilité de l'émulsion obtenue est telle qu'une centrifugation à
raison de 4 400 tours par minute ne nuit pas à sa stabilité.

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

(a) A 40 ml d'huile de colza (Prolabo), on a additionné, à température
20 ambiante et sous agitation, 0,6 g de Rhodafac MB commercialisé par RHODIA.
Ce tensioactif anionique est constitué d'un mélange de monoesters de formule
 $R_1O-(OC_2H_4)_3-PO_3^-$ et de diesters de formule $(R_2O-(OC_2H_4)_3)_2(PO_2^-)$, où R_1 et
 R_2 représentent des chaînes alkyles possédant 13 atomes de carbone.

(b) On a incorporé 10 g de la dispersion colloïdale de particules D de
25 CeO_2 de l'exemple 1 à la phase huile de colza préparée dans l'étape (a).

(c) Le mélange ainsi obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un
disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 20 000 tours par
minute.

(d) L'émulsion brute obtenue à l'issue de l'étape (c) a été centrifugée à 4400 tours par minute pendant 10 minutes. Trois phases ont alors été recueillies :

-Une phase supérieure limpide huileuse et incolore;

5 -Une émulsion centrale;

-Un culot pâteux.

On a récupéré l'émulsion centrale.

La stabilité de cette émulsion est telle qu'aucune centrifugation à 4 400 tours par minutes ne nuit pas à sa stabilité.

10

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

15 (a) A 40 ml d'huile de colza (PROLABO), on a additionné, à température ambiante et sous agitation, 0,15 g d'Akipo RO 20 VG commercialisé par KAO Chemicals GmbH et défini dans l'exemple 3.

(b) On a ensuite incorporé 10 g de la dispersion colloïdale D de particules de CeO₂ de l'exemple 1 à la phase huile de colza préparée dans
20 l'étape (a).

(c) Le mélange ainsi obtenu a alors été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 20 000 tours par minute.

25 On a obtenu à l'issue de l'étape (c) une émulsion qui présente une taille de gouttes de l'ordre de 1 micron, alors que la mise en œuvre de l'Akipo RO 20 VG utilisé seul à titre d'agent tensioactif n'est pas à même d'assurer une

émulsification d'un mélange de type eau/huile de colza ayant une taille de goutte aussi réduite.

5 **Exemple 7 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules d'oxyde de cérium à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

(a) A 40 ml d'huile de colza (PROLABO), on a additionné, à température ambiante et sous agitation, 0,6 g d'Akipo RO 20 VG.

10 (b) On a ensuite incorporé 10 cm³ d'une dispersion colloïdale de particules de CeO₂ obtenue par dilution de 3,49 g de la dispersion colloïdale D de particules de CeO₂ de l'exemple 1 par ajout d'eau jusqu'à atteindre un volume de 10 cm³.

15 (c) Le mélange ainsi obtenu a été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à 20 000 tours/ minute.

On a alors obtenu une émulsion dont la taille des gouttes, déterminée par microscope optique, est de l'ordre de 1 micron.

20 **Exemple 8 : Préparation d'une composition émulsifiante comprenant des particules d'oxyde de titane à caractère amphiphile à titre d'agents tensioactifs.**

25 Une dispersion colloïdale d'oxyde de titane TiO₂ a été obtenue par thermo-hydrolyse d'une solution de TiOCl₂ en présence de germes de TiO₂ et d'anions citrates avec un rapport molaire citrate/ TiO₂ au sein de la dispersion de 3% dans les conditions suivantes :

On a ajouté successivement à 394,7 g d'une solution d'oxychlorure de titane à 1,9 mole/kg :

- 42,02 g d'acide chlorhydrique à 36 % ;
- 4,73 g d'acide citrique ;
- 5 - 547,1 g d'eau déminéralisée ;
- 73,84 g d'une suspension contenant 1,06 % en masse de germes d'anatase (1,3 % TiO₂).

10 Le mélange obtenu a été porté à ébullition et y a été maintenu pendant 3 heures. La solution a été laissée à décanter et on a soutiré le surnageant par siphonnage.

On a mis ce surnageant en dispersion dans de l'eau déminéralisée de façon à obtenir une dispersion possédant un extrait sec de 6 % en masse.
15 On a ainsi obtenu un sol parfaitement stable. Le diamètre hydrodynamique moyen des colloïdes au sein de ce sol a été résumé égal à 22nm.

(α) On a additionné dans un bécher 80 ml d'Isopar (Exxon), 20 ml de la dispersion colloïdale de particules de TiO₂ précédemment préparée et 1,6 g Akipo RO 20 VG. Le mélange obtenu a été émulsionné à l'aide d'un disperseur rapide (Ultraturax) pendant 2 minutes à raison de 20 000 tours par minute.
20

(β) A cette émulsion, mise sous agitation magnétique lente, on a ajouté, à débit constant pendant une durée de une heure, 8 g d'une solution contenant 0,6 g de dodécyl-tri-méthoxysilane, (commercialisé par Lancaster), dans de l'Isopar. Au bout d'une heure, on a arrêté l'agitation et on a laissé mûrir
25 à température ambiante (25°C) pendant deux heures.

(γ) On a alors procédé à une centrifugation de l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape de mûrissement, à raison de 4500 tours par minute pendant 15 minutes. On a recueilli la phase riche en solide et on l'a redispersé dans 100 ml d'un mélange (HCl 0,5 M : Isopar) (50:50 en volume). On a réitéré deux fois

cette opération. Lors de ces opérations, la phase enrichie en solide après centrifugation a été recueillie sous forme d'une galette à l'interface eau-Isopar.

5 On a redispersé la phase enrichie en solide obtenue à l'issu de ces différents lavages dans un mélange (Eau:Isopar) (50:50) en volume, et on a centrifugé 15 mn à raison de 4500 tours par minute.

On a alors recueilli 60 ml (soit 50 g) d'une émulsion constituant une phase intermédiaire entre une phase aqueuse inférieure et une phase Isopar supérieure.

Cette émulsion récupérée par centrifugation est diluable par de l'eau.

10 On a ultracentrifugé une aliquote de cette émulsion à 12 000 tours par minute pendant 2 heures.

On a alors recueilli :

- une phase supérieure liquide Isopar ;
- une phase inférieure liquide aqueuse ;
- 15 - à l'interface eau-huile une phase enrichie en solide.

Après minéralisation du solide obtenue par soumission à des micro ondes en présence d'un mélange HF/HNO₃, un dosage par spectrométrie d'émission plasma indique un rapport massique Si/ Ti de l'ordre de 2%.

20 La concentration résiduelle en AKIPO RO20 dans l'émulsion récupérée a par ailleurs été déterminée par analyse infrarouge d'une solution issue de l'extraction solide/liquide au chloroforme. La quantité recueillie indique une teneur résiduelle très faible de l'ordre de 10⁻⁴ moles/litre au sein de l'émulsion, ce qui confirme une élimination efficace de l'agent tensioactif introduit, lors des lavages successifs en milieu acide de l'étape (γ).

Revendications

5 1. Agent tensioactif formé d'au moins une particule de dimension nanométrique à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique, à la surface de laquelle est ou sont liée(s) une ou des chaîne(s) organique(s) à caractère majoritairement hydrophobe, la surface modifiée de ladite particule étant telle qu'elle peut être divisée par un plan de section droite en deux surfaces S_1 et S_2 telles que :

10 (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 .

15 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 3 et 40 nm.

20 3. Agent tensioactif selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que ladite particule est formée par un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde d'au moins un métal choisi parmi le cérium, l'aluminium, le titane ou le silicium.

4. Agent tensioactif selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite particule présente, en surface, des groupements chimiques chargés.

25 5. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les chaînes organiques à caractère majoritairement hydrophobe liées à la surface de la particule de dimension nanométrique 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-CH₂-O-.

5 6. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la liaison entre la ou les chaîne(s) organique(s) et la surface de la particule est assurée par la présence, à l'une des extrémités desdites chaînes, d'un groupement ionique induisant une liaison complexante avec un cation métallique présent à la surface de la particule.

10 7. Agent tensioactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la liaison entre la ou les chaîne(s) organique(s) et la surface de la particule est une liaison covalente.

8. Agent tensioactif selon la revendication 7, caractérisé en ce la particule est formée au moins partiellement d'oxyde de silicium d'oxyhydroxyde d'aluminium et/ou d'oxyde de titane, ce ou ces oxyde(s) ou oxyhydroxyde étant présent(s) en surface.

15 9. Composition émulsifiante comprenant des agents tensioactifs selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8.

20 10. Composition émulsifiante selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion de type huile dans l'eau ou eau dans l'huile stabilisée par des agents tensioactifs selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8.

11. Composition émulsifiante selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une formulation concentrée ayant une teneur en solide supérieure à 5 % en masse.

25 12. Composition émulsifiante selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle est formée par un culot d'ultracentrifugation issu de l'ultracentrifugation d'une composition émulsifiante selon la revendication 10.

13. Composition émulsifiante selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'elle se présente sous forme d'une dispersion d'agents tensioactifs selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8 dans une phase continue hydrophile ou hydrophobe, ladite dispersion possédant une teneur en solide comprise entre 10 et 90 % en masse.

14. Procédé de préparation d'une composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, 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 d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimension nanométrique et de surface hydrophile, cette étape étant 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 vers la phase hydrophobe, et dans lequel, si les interactions entre les particules et les tensioactifs moléculaires sont suffisamment faibles pour que les agents tensioactifs associés aux particules puissent être éliminés facilement, alors le procédé comprend une deuxième étape de fixation des chaînes par liaison covalente sur la surface des particules ancrées ainsi orientées, et une troisième étape d'élimination des agents tensioactifs initialement mis en œuvre.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les particules colloïdales mises en œuvre ont une charge superficielle non nulle.

16. Procédé selon la revendication 14 ou la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(a) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse de particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimension nanométrique et de surface hydrophile, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer par complexation aux particules colloïdales ;

(b) Réaliser un mélange par addition de cette phase

hydrophobe à une dispersion aqueuse, ou par addition de ladite dispersion aqueuse dans ladite phase hydrophobe ; et

(c) Soumettre le mélange obtenu à un émulsification.

5 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le tensioactif ionique mis en œuvre comprend à titre de chaîne à caractère majoritairement hydrophobe une chaîne alkyle ethoxylée et en ce que la phase hydrophobe mise en œuvre est une huile végétale.

10 18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le tensioactif ionique mis en œuvre comprend une chaîne alkyle non ethoxylée à titre de chaîne hydrophobe, et en ce que la phase hydrophobe est une huile de silicone.

15 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que les particules colloïdales mises en œuvre dans l'étape (b) sont des particules d'oxyde de cérium, d'oxyde de titane ou d'oxy-hydroxyde d'aluminium.

20 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que l'étape (c) d'émulsification est suivie d'une étape (d) de centrifugation conduite à raison de 1 000 à 5 000 tours par minute pendant une durée allant de 2 minutes à 30 minutes.

20 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (c) et de l'éventuelle étape (d) est soumise à une étape (e) de traitement thermique, conduite en portant l'émulsion à une température comprise entre 40°C et 100°C pendant une durée allant de 30 minutes à 24 heures.

25 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, caractérisé en ce que l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (c) et des éventuelles étapes (d) et/ou (e) est soumise à une étape (f) d'ultracentrifugation

de façon à obtenir une formulation émulsifiante concentrée sous forme d'un culot d'ultracentrifugation.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que la formulation concentrée issue de l'étape (f) est 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 concentrée mise en oeuvre; et

(g₂) filtrer le mélange obtenu,

ce par quoi on obtient une phase enrichie en solide.

24. Procédé de préparation selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(α) former une émulsion comprenant des tensioactifs moléculaires et des particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxyhydroxyde métallique de dimension nanométrique et de charge surfacique non nulle aux interfaces de type eau/huile ;

(β) fixer par liaison covalente à la surface desdites particules ainsi ancrées aux interfaces de type eau/huile des chaînes organiques à caractère hydrophobe par mise en oeuvre d'un réactif soluble dans la phase continue et comprenant une chaîne organique à caractère au moins majoritairement hydrophobe ; et

(γ) éliminer au moins partiellement les tensioactifs moléculaires et les réactifs présents à l'issue de l'étape (β).

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que les particules colloïdales mises en oeuvre dans l'étape (α) sont des particules colloïdales comprenant, au moins en surface, un oxyde de silicium, un oxyhydroxyde d'aluminium ou un oxyde de titane.

26. Procédé selon la revendication 24 ou la revendication 25, caractérisé en ce que la fixation de chaînes à caractère majoritairement hydrophobe réalisée au cours de l'étape (β) s'effectue par condensation d'un silanol sur la surface de la particule.

5 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé en ce que l'étape (γ) comporte une ou plusieurs étape(s) de centrifugation conduite(s) à raison de 500 à 5 000 tours par minute pendant une durée allant de 3 à 60 minutes.

10 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, caractérisé en ce que la composition émulsifiante obtenue à l'issue de l'étape (γ) est soumise à une étape (δ) d'ultracentrifugation de façon à obtenir une formulation émulsifiante concentrée sous forme d'un culot d'ultracentrifugation.

15 29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que la formulation issue de l'étape (δ) est en outre soumise à au moins une étape (ϵ) consistant à :

(ϵ_1) 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 concentrée mise en œuvre ; et

20 (ϵ_2) filtrer le mélange obtenu, ce par quoi on obtient une phase enrichie en solide.

30. Composition émulsifiante obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 29.

25 31. Composition émulsifiante comprenant des particules de dimension nanométrique à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxyhydroxyde métallique de surface modifiée par la présence de chaînes organiques à caractère majoritairement hydrophobe liés à la surface, susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant 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 desdites particules de dimension nanométrique, cette étape étant conduite de façon à mener à un ancrage des particules associées aux tensioactifs moléculaires aux interfaces eau/huile de l'émulsion tout en évitant le transfert de ces particules colloïdales associées au tensioactif vers la phase hydrophobe, procédé dans lequel, si les interactions entre les particules et les tensioactifs moléculaires sont suffisamment faibles pour que les agents tensioactifs associés aux particules puissent être éliminés facilement, alors le procédé comprend une deuxième étape de fixation des chaînes par liaison covalente sur la surface des particules ancrées ainsi orientées, et une troisième étape d'élimination des agents tensioactifs initialement mis en œuvre.

32. Composition émulsifiante comprenant des particules de dimension nanométrique à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxyhydroxyde métallique de surface modifiée par la présence de tensioactifs moléculaires associés par liaison complexante à la surface, susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant les étapes consistant à :

(a) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse de particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde et/ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimension nanométrique et de surface hydrophile, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer par complexation aux particules colloïdales ;

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

(c) soumettre le mélange obtenu à un émulsification, de façon à obtenir une émulsion où les particules de dimension nanométrique associées aux tensioactif moléculaire sont ancrées aux interfaces de type eau/huile.

33. Composition émulsifiante comprenant des particules de dimension nanométrique à base d'un oxyde, hydroxyde et/ou oxyhydroxyde métallique de surface modifiée par la présence de chaînes organiques à

caractère majoritairement hydrophobe liées par liaison covalente à la surface susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant les étapes consistant à :

5 (α) former une émulsion comprenant des tensioactifs moléculaires et des particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxyhydroxyde métallique de dimension nanométrique et de charge surfacique non nulle aux interfaces de type eau/huile ;

10 (β) fixer par liaison covalente à la surface desdites particules ainsi ancrées aux interfaces de type eau/huile des chaînes organiques à caractère hydrophobe par mise en œuvre d'un réactif soluble dans la phase continue et comprenant une chaîne organique à caractère au moins majoritairement hydrophobe ; et

(γ) éliminer au moins partiellement les tensioactifs moléculaires et les réactifs présents à l'issue de l'étape (β).

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

20 35. Utilisation d'une composition émulsifiante sous forme d'une formulation concentrée selon la revendication 11 ou la revendication 12 pour stabiliser une émulsion de type eau dans l'huile ou huile dans l'eau ou une 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.

25 36. Utilisation d'une composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 ou 30 à 33 ou d'une composition émulsifiante susceptible d'être obtenue par mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 29 pour la formulation de compositions détergentes.

37. Utilisation d'une composition émulsifiante selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 ou 30 à 33 ou d'une composition émulsifiante susceptible d'être obtenue par mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 29 pour la fabrication d'un film ou
5 d'un matériau présentant des propriétés anti-UV, des propriétés anticorrosion ou des propriétés opacifiantes.

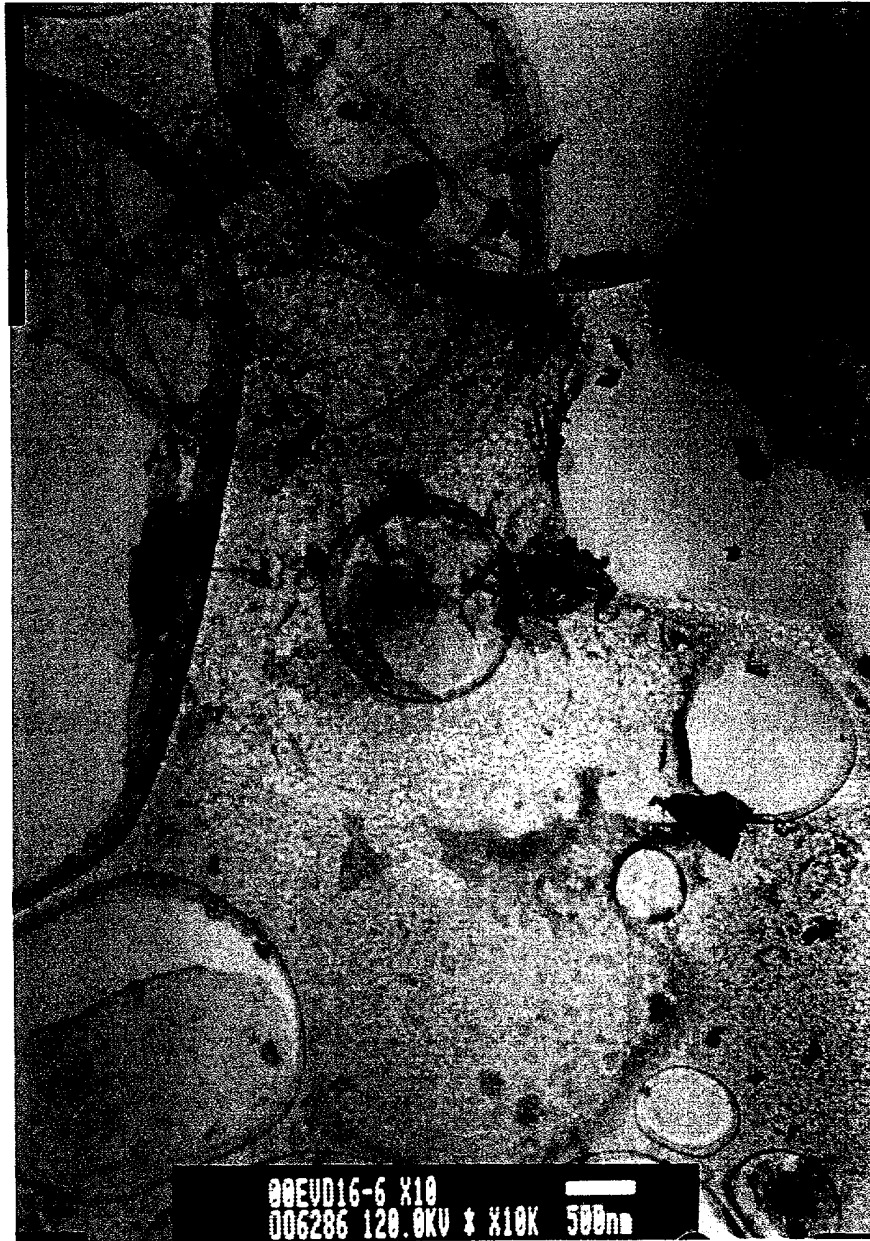


FIG. 1

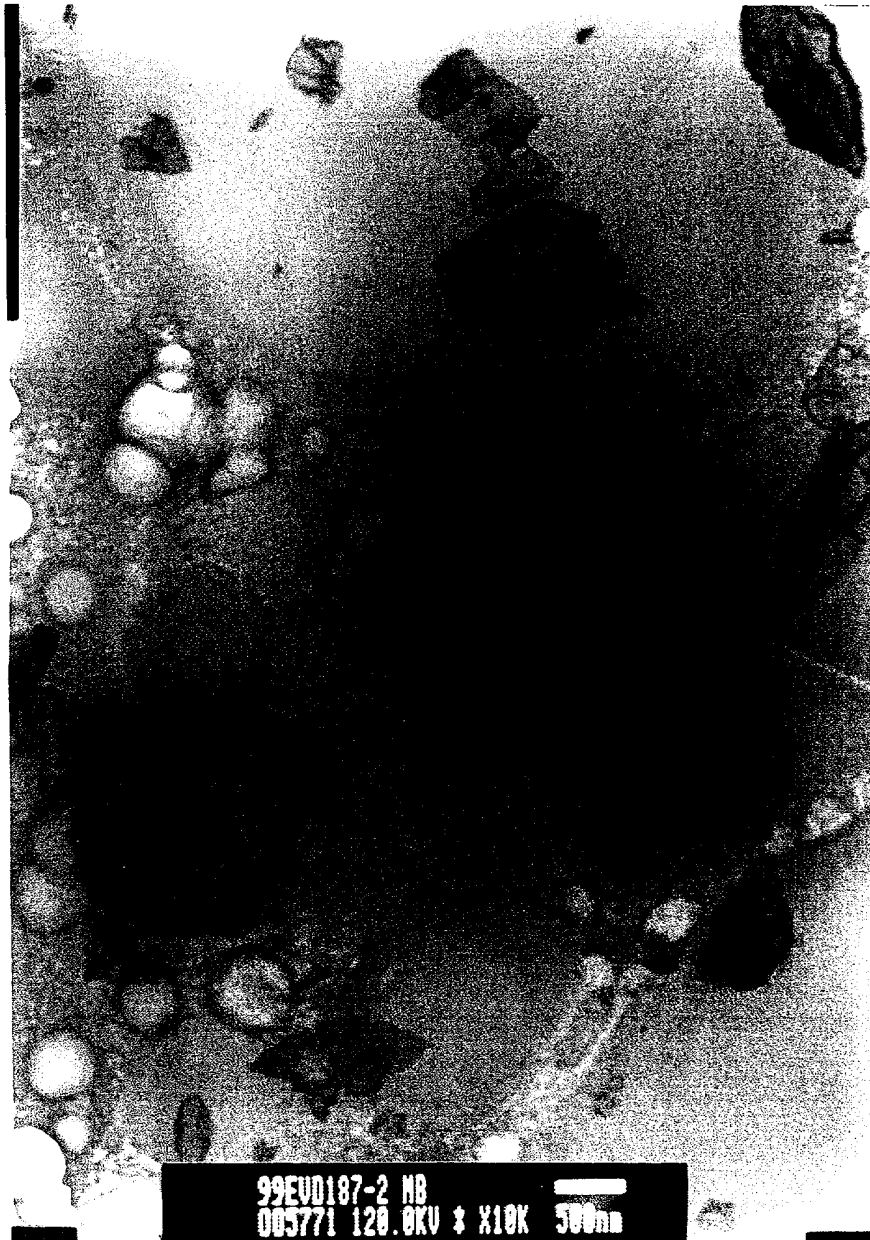


FIG.2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2808704

N° d'enregistrement
national

FA 587517
FR 0005957

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 273 756 A (ALUMINUM COMPANY) 6 juillet 1988 (1988-07-06) * revendications 1-19 * -----		B01F17/00 B01J13/00 C11D17/06 C08K13/02 C08J5/18 C08J5/12
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B01F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		24 janvier 2001	Fouquier, J-P
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)