

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑳ Date de dépôt : 12.04.01.

⑳ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.10.02 Bulletin 02/42.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE Société par actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : LANNIBOIS DREAN HELENE et DRENO ANNE GAELE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ SUSPENSION OBTENUE A PARTIR D'UNE EMULSION MULTIPLE COMPRENANT UN COMPOSE HYDROPHOBE SOLIDE A TEMPERATURE AMBIANTE ET GRANULES OBTENUS PAR SECHAGE DE LA SUSPENSION.

⑤⑦ La présente invention a pour objet une suspension de particules dans un milieu aqueux, susceptible d'être obtenue en mettant en oeuvre les étapes suivantes:

(a) on prépare une émulsion inverse à partir d'une phase aqueuse interne comprenant au moins une matière active hydrophile, et d'une phase organique interne comprenant au moins un composé hydrophobe présentant une température de fusion supérieure ou égale à 35°C, au moins un tensioactif non ionique ou cationique et/ ou au moins un polymère amphiphile non ionique ou cationique; la température de préparation de l'émulsion étant supérieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe;

(b) on prépare l'émulsion multiple en dispersant l'émulsion inverse dans une phase aqueuse externe comprenant au moins un tensioactif polyoxyalkyléné non ionique et/ou au moins un polymère amphiphile polyoxyalkyléné non ionique et au moins un tensioactif anionique; la température à laquelle on effectue la dispersion étant supérieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe;

(c) on porte l'émulsion multiple obtenue à une température inférieure ou égale à la température de fusion du com-

posé hydrophobe.

L'invention a de même pour objet des granulés susceptibles d'être obtenus en mettant en contact ladite suspension avec au moins un agent dessiccant.

Elle a enfin pour objet l'utilisation de la suspension, des granulés.



**SUSPENSION OBTENUE A PARTIR D'UNE EMULSION MULTIPLE
COMPRENANT UN COMPOSE HYDROPHOBE SOLIDE A TEMPERATURE
AMBIANTE ET GRANULÉS OBTENUS PAR SECHAGE DE LA SUSPENSION**

5

La présente invention a pour objet une suspension susceptible d'être obtenue à partir d'une émulsion multiple, c'est-à-dire d'une émulsion inverse eau-dans-huile dispersée dans une phase aqueuse ; l'émulsion inverse comprenant, à titre de phase organique continue, un composé hydrophobe solide à température et présentant plus particulièrement une température de fusion supérieure ou égale à 35°C. Elle a de même pour objet des granulés susceptibles d'être obtenus par séchage de ladite suspension, ainsi que l'utilisation de la suspension et des granulés.

10
15 Etant donné le nombre croissant de formulations comprenant plusieurs matières actives, les problèmes liés à la compatibilité des matières actives entre elles, ont eux aussi augmentés.

Dans de nombreux domaines, on propose de plus en plus de simplifier les conditions d'utilisation de formulations en introduisant dans lesdites formulations tous les ingrédients nécessaires, y compris les composés réactifs. De cette façon, il ne reste plus à l'utilisateur, au moment souhaité, qu'à mettre la formulation dans les conditions où elle réagit. La difficulté est de trouver la ou les conditions adéquates pour déclencher cette réaction, et d'être en mesure d'en contrôler les effets de manière à permettre une réaction plus ou moins rapide selon la vitesse de libération dans la formulation, de l'élément actif.

20
25 La présente invention a pour objet des compositions se trouvant sous la forme de suspensions ou des granulés, comprenant au moins une matière active. Ces compositions peuvent, selon l'utilisation de déclencheurs appropriés, libérer de manière contrôlée la ou les matières actives qu'elles renferment.

30 Un premier objet de l'invention est donc constitué par une suspension de particules dans un milieu aqueux, susceptible d'être obtenue en mettant en œuvre les étapes suivantes :

(a) on prépare une émulsion inverse eau-dans-huile à partir d'une phase aqueuse interne comprenant au moins une matière active hydrophile, et d'une phase organique interne comprenant au moins un composé hydrophobe présentant une température de fusion supérieure ou égale à 35°C, au moins un tensioactif non ionique ou cationique et/ou au moins polymère amphiphile non ionique ou cationique ; la température de

35

préparation de l'émulsion étant supérieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe ;

- (b) on prépare l'émulsion multiple en dispersant l'émulsion inverse dans une phase aqueuse externe comprenant au moins un tensioactif polyoxyalkyléné non ionique et/ou
5 au moins un polymère amphiphile polyoxyalkyléné non ionique et au moins un tensioactif anionique ; la température à laquelle on effectue la dispersion étant supérieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe ;
(c) on porte l'émulsion multiple obtenue à une température inférieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe.

- 10 Un deuxième objet de l'invention est représenté par des granulés susceptibles d'être obtenus à partir de la suspension précitée, en mettant en contact, lors d'une étape (d), ladite suspension avec au moins un agent dessiccant.

- Elle a enfin pour objet l'utilisation de la suspension, des granulés, comme additif dans des formulations destinées aux domaines de la cosmétique, de l'hygiène dentaire,
15 de l'alimentaire, phytosanitaire, de l'exploitation de gisements pétrolifères ou de gaz, de la fabrication du papier, ainsi que de telles formulations.

- La suspension selon l'invention présente l'avantage d'être stable en ce sens, notamment, que la matière active liquide emprisonnée dans particules organiques solides reste substantiellement localisée dans lesdites particules. Cette stabilité du
20 système confère à l'invention de nombreux avantages tant sur le plan de la qualité même de la suspension ainsi que des granulés qui peuvent être préparés à partir de cette dernière, que sur le plan de la préparation de la suspension elle-même. En effet, grâce à cette stabilité, il n'est pas nécessaire de préparer ladite suspension dans des temps très courts (inférieurs à la minute) pour éviter tout transfert de la matière active
25 hydrophile de la phase aqueuse interne à la phase aqueuse externe. Une première conséquence de ceci est que la suspension selon l'invention peut être préparée en mettant en œuvre des moyens simples et industrialisables, tels que des réacteurs dans lesquels l'agitation est réalisée au moyen d'une pale-cadre par exemple. Une deuxième conséquence est que l'étape c) de refroidissement peut être effectuée tout simplement
30 en laissant refroidir l'émulsion multiple. Il n'est donc pas nécessaire de mettre en œuvre une trempe de l'émulsion.

- Un autre avantage de la suspension et des granulés selon l'invention est qu'ils permettent d'accéder à des compositions encapsulant une phase aqueuse comprenant une forte teneur en composé actif et qui présente une force ionique élevée. Il est bien
35 connu que dès lors que l'on souhaite préparer une émulsion multiple, il est nécessaire d'équilibrer les pressions osmotiques des phases aqueuses interne et externe pour obtenir une émulsion multiple stable. Or dans le cas où la force ionique est très élevée,

il est quasiment impossible d'équilibrer les pressions osmotiques tout en conservant une émulsion manipulable. Dans le cas de la présente invention, l'équilibre des pressions osmotiques n'est plus nécessaire.

5 Les granulés selon l'invention présentent l'avantage d'être stables au stockage. En effet, les granulés ne libèrent pas la ou les matières actives qu'ils renferment.

De plus, lorsque la formulation dans laquelle ils sont employés est mise en œuvre, les granulés selon l'invention sont en mesure de résister aux conditions de mise en œuvre (pression et/ou cisaillement relativement élevés) et ne pas libérer de manière incontrôlée la matière active.

10 De plus, les granulés, selon l'utilisation qui est faite de la formulation dans laquelle ils sont introduits, permettent d'avoir un relargage contrôlé de la ou des matières actives. Ce phénomène est possible notamment en maîtrisant la température d'utilisation de la formulation comprenant les granulés selon l'invention. Ainsi, une diffusion lente de la matière active pourra être observée si, à la température d'utilisation
15 de la formulation, les granulés se trouvent sous une forme solide. Dans un tel cas, la diffusion de la dite matière active dépendra donc du coefficient de diffusion de celle-ci à travers la matrice organique solide puis à travers les parois du granulé.

Par ailleurs, une diffusion rapide de la matière active pourra être déclenchée en portant la température de la formulation à une température supérieure à celle de fusion
20 du composé hydrophobe présent dans le granulé.

Mais d'autres buts et avantages apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple, qui vont suivre.

Dans la description, le terme polymère désigne à la fois des homopolymères et des copolymères.

25 La première étape du procédé par lequel la suspension selon l'invention est susceptible d'être obtenue consiste à préparer une émulsion inverse (eau-dans-huile) – étape (a) -.

Il est à noter que dans la suite de la description, la phase aqueuse de cette émulsion inverse sera appelée phase aqueuse interne, et la phase organique, phase
30 organique interne.

Ainsi que cela a été mentionné auparavant, la phase aqueuse interne comprend au moins une matière active hydrophile.

Il est à noter que ladite matière active hydrophile peut se présenter sous une forme liquide ; sous une forme solubilisée dans un solvant miscible à l'eau comme
35 l'éthanol, le propylène glycol, le glycérol ; sous une forme solide. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre plusieurs matières actives, se présentant sous une ou plusieurs formes.

La quantité totale de matière active hydrophile est plus particulièrement comprise entre 0,1 et 70 % en poids de la phase aqueuse interne, et de préférence comprise entre 0,1 et 50 % en poids de la phase aqueuse interne.

5 Etant donné le nombre important de domaines dans lesquels les granulés selon l'invention sont susceptibles d'être utilisés, de nombreuses matières actives peuvent convenir à la mise en œuvre de l'invention.

10 A titre d'exemple de matières actives utilisables, entre autres, dans le domaine de la cosmétique, on peut citer notamment les α -hydroxyacides, comme les acides citrique, lactique, glycolique, salicylique notamment ; les vitamines hydrophiles comme la vitamine C et ses dérivés ; les biocides, ainsi que les agents hydratants, comme par exemple, la glycérine, l'urée, l'acide hyaluronique, l'allantoïne, les aloe, les extraits végétaux de plantes terrestres et marines.

15 Dans le domaine de l'alimentaire, on peut citer par exemple les agents réticulants de polymères texturants, comme les alginates, les carraghénanes entre autres, choisis parmi les sels divalents de calcium.

Dans le domaine phytosanitaire, on peut utiliser des pesticides hydrophiles ou des éléments nutritifs hydrophiles favorisant la croissance et le développement des plantes.

20 Pour ce qui a trait au domaine de l'exploitation ou la construction de puits de gisement de pétrole ou de gaz, la présente invention peut être mise en œuvre pour des matières actives hydrophiles utilisables notamment lors des opérations cimentation, complétion, forage et stimulation des puits (par exemple la fracturation). A titre d'exemples de matières actives utilisables dans ce domaine, on peut mentionner des catalyseurs de réticulation de compositions cimentaires, comme par exemple les sels de lithium, comme le chlorure, l'acétate. On peut de même citer des composés
25 susceptibles, entre autres, de dégrader les polysaccharides, comme par exemple les acides carboxyliques (notamment l'acide citrique), des enzymes (notamment les cellulases), des oxydants.

Dans le domaine des silicones, on peut citer les agents réticulants comme par exemple les sels de calcium, la potasse.

30 A titre de matières actives convenables dans le domaine de la fabrication du papier, on peut citer notamment le chlorure de calcium, l'acide chlorhydrique.

En ce qui concerne la phase organique interne, celle-ci comprend au moins un composé hydrophobe présentant une température de fusion supérieure ou égale à 35°C. De préférence la température de fusion est inférieure ou égale à 100°C.

35 Il est à noter que ce composé hydrophobe représente la phase organique interne.

Plus particulièrement, ledit composé hydrophobe est choisi parmi les composés présentant une solubilité dans l'eau inférieure à 10 % en poids, plus particulièrement inférieure à 5 % en poids, de préférence inférieure à 1 % en poids, que ledit composé se trouve sous forme solide ou à l'état fondu.

5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit composé hydrophobe est choisi parmi :

+ les cires ou les graisses d'origine animale ou végétale, les cires minérales. A titre d'exemples de cires naturelles, on peut citer les cires d'origine animale comme la cire d'abeille, les cires d'origine végétale comme la cire de carnauba et le beurre de cacao. On peut de même utiliser des graisses animales comme les graisses de porc, de mouton, par exemple. En tant que cire minérale, on peut citer à titre illustratif, les cires paraffiniques ;

10

+ les acides mono- ou poly- carboxyliques en C₁₄-C₄₀, saturés ou non, comprenant éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyles ; les mono- ou poly- esters d'acides mono- ou poly- carboxyliques en C₁₄-C₄₀, comprenant éventuellement un ou plusieurs groupement hydroxyles ; les mono- ou poly- alcools, saturés ou non, comprenant 14 à 40 atomes de carbone. A noter que les alcools dont dérivent les esters peuvent comprendre 1 à 40 atomes de carbone, et comprendre un ou plusieurs fonctions hydroxyles estérifiées ou non. A titre d'exemple de ce type de composé, on peut citer par exemple, les acides palmitique, stéarique, béhénique, les alcools correspondant à ces acides, ainsi que les esters de tels acides, comme les mono-, di- ou tri- glycérides.

15

20

+ les résines ou gommes synthétiques comme les gommes ou résines silicones, les résines alkydes, les résines époxy ; les résines tackifiantes.

25 La phase organique interne peut être constituée d'un ou plusieurs composés hydrophobes.

La phase organique interne peut éventuellement comprendre au moins une matière active hydrophobe, dès l'instant qu'elle est compatible avec la matière active hydrophile présente dans la phase aqueuse interne.

30 La matière active hydrophobe est plus particulièrement choisie parmi les composés dont la solubilité dans l'eau ne dépasse pas 10 % en poids.

Elle peut se présenter indifféremment sous forme liquide, solubilisée dans un solvant organique, ou encore solide. Cependant, il est plus avantageux de mettre en œuvre une matière active non solubilisée dans un solvant. En outre, il est préférable de

35 la choisir parmi les composés solides à température ambiante, et de manière avantageuse parmi celles présentant une température de fusion supérieure ou égale à 35°C.

Selon un mode de réalisation préféré, si elle est présente, ladite matière active hydrophobe est choisie parmi les composés partiellement solubles (au moins 50 % en poids dans la phase organique interne) et de préférence totalement solubles dans la phase organique interne, dans les conditions de préparation de l'émulsion multiple, et, si

5 la matière active hydrophobe est liquide à température ambiante ou présente une température de fusion inférieure à 35°C, dans les conditions de stockage des granulés.

Au cas où la phase organique interne comprend une ou plusieurs matières actives hydrophobes, leur teneur ne représente en général pas plus de 50 % en poids de ladite phase organique interne.

10 Dans le cas où la matière active est liquide à température ambiante ou présente une température de fusion inférieure à 30°C, la teneur en matière active ne représente de préférence, pas plus de 10% en poids de la phase organique interne.

Enfin, il est à noter qu'il n'est pas impossible que la phase organique elle-même soit considérée comme matière active hydrophobe.

15 La phase organique interne comprend en outre au moins un tensioactif non ionique ou cationique et/ou au moins polymère amphiphile non ionique ou cationique.

Plus particulièrement, le tensioactif non ionique et le polymère amphiphile non ionique, sont choisis parmi des composés qui sont miscibles au moins en partie dans la phase organique interne (au moins 50 % en poids).

20 De préférence, le tensioactif non ionique présente une valeur de HLB (balance hydrophile/lipophile) inférieure ou égale à 8.

A titre d'exemples de tensioactifs susceptibles d'entrer dans la composition de l'émulsion inverse, on peut citer les tensioactifs, seuls ou en mélange, choisis parmi :

- les alcools gras alcoylés
- 25 - les triglycérides alcoylés
- les acides gras alcoylés
- les esters de sorbitan éventuellement alcoylés
- les amines grasses alcoylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
- 30 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
- les alkyls phénols alcoylés

le nombre de motifs alcoylés (oxyéthylénés, oxypropylénés, oxybutylénés) est tel que la valeur de HLB soit inférieure ou égale à 8.

35 Les alcools gras alcoylés comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs alcoylés étant exclus de ces nombres.

Les triglycérides alcoylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale.

Les esters de sorbitan éventuellement alcoylés sont des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique.

5 Les amines grasses alcoylées ont généralement de 10 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres.

Les alkylphénols alcoylés ont généralement un ou deux groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyle, nonyle ou dodécyle.

10 Quant au polymère amphiphile non ionique entrant dans la composition de l'émulsion inverse, il est plus particulièrement choisi, seul ou combiné, parmi les polymères ou copolymères au moins miscibles en partie dans la phase organique interne.

15 De préférence, ces polymères présentent une masse molaire en poids inférieure ou égale à 100000 g/mol (mesurée par chromatographie par perméation de gel ; étalon polyéthylène glycol), plus particulièrement comprise entre 1000 et 50000 g/mol, de préférence entre 1000 et 20000 g/mol.

A titre d'exemple de tels polymères, on peut citer notamment les polymères triblocs polyhydroxystéarate - polyéthylène glycol - polyhydroxystéarate (les produits de la gamme Arlacel de ICI en sont un exemple).

20 Parmi les tensioactifs et polymères amphiphiles cationiques, on peut notamment utiliser les amines grasses aliphatiques ou aromatiques, les amides gras aliphatiques, les dérivés d'ammonium quaternaire, les polymères cationiques de type polyquaternium modifié hydrophobe.

25 Plus particulièrement, on met en œuvre au moins un tensioactif ou au moins un polymère amphiphile non ionique.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, on met en œuvre dans l'étape (a) au moins un tensioactif non ionique et au moins un polymère amphiphile non ionique.

30 La quantité totale de tensioactif et/ou de polymère amphiphile représente de préférence, de 2 à 10 % en poids de la phase aqueuse interne.

35 Conformément à un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, la phase aqueuse interne peut comprendre au moins un sel choisi parmi les halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux (comme le chlorure de sodium, le chlorure de calcium), ou les sulfates de métaux alcalin ou alcalino-terreux (comme le sulfate de calcium), ou leurs mélanges. La phase aqueuse interne peut aussi comprendre au moins un sucre, comme le glucose par exemple, ou encore au moins un polysaccharide, comme notamment le dextran, ou leurs mélanges.

La concentration en sel dans la phase aqueuse interne, lorsque ce dernier est présent, est plus particulièrement comprise entre 0,05 et 1 mol/l, de préférence 0,1 à 0,4 mol/l.

5 La concentration en sucre et/ou polysaccharide est telle que la pression osmotique de la phase aqueuse interne comprenant le sucre et/ou polysaccharide correspond à la pression osmotique d'une phase aqueuse interne comprenant 0,05 à 1 mol/l de sel.

10 En outre, l'émulsion inverse de l'émulsion multiple présente plus particulièrement une proportion pondérale phase aqueuse interne / phase organique interne, comprise entre 10/90 et 90/10. De préférence, la proportion pondérale de phase aqueuse interne / phase organique interne, est comprise entre 30/70 et 80/20.

L'émulsion inverse est préparée en mettant en œuvre les méthodes classiques. Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, on prépare, d'une part, un premier mélange comprenant l'eau, la matière active hydrophile et éventuellement le sel, et d'autre part, 15 un deuxième mélange comprenant le composé hydrophobe et le tensioactif et/ou le polymère amphiphile. On ajoute ensuite le premier mélange au second, sous agitation.

Habituellement, l'agitation est déterminée dans difficulté par l'homme de l'art et dépend notamment de la viscosité du mélange à homogénéiser. De manière particulièrement avantageuse, l'homogénéisation est faite au moyen d'une pale-cadre. Il 20 est toutefois à noter que d'autres moyens d'agitation mettant en jeu des pressions plus fortes ne sont pas exclus, même s'il n'est pas nécessaire de les mettre en œuvre.

La préparation de l'émulsion inverse est réalisée à une température supérieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe. Ainsi, la température de préparation de l'émulsion a lieu à une température supérieure ou égale à 35°C. Par 25 ailleurs, la température à laquelle est préparée l'émulsion est plus particulièrement inférieure ou égale à 100°C.

La durée de l'agitation peut être déterminée sans difficulté par l'homme de l'art et dépend du type d'appareillage mis en œuvre. Elle est de préférence suffisante pour obtenir une émulsion inverse dont la taille moyenne de gouttelettes est comprise entre 30 0,1 et 10 μm , de préférence entre 0,1 et 5 μm (mesurée au moyen d'un granulomètre Horiba).

La deuxième étape du procédé par lequel la suspension selon l'invention est susceptible d'être obtenue, consiste à préparer l'émulsion multiple en dispersant l'émulsion inverse qui vient d'être décrite dans une phase aqueuse externe (étape (b)).

35 Ladite phase aqueuse externe va maintenant être décrite.

La phase aqueuse externe comprend au moins un tensioactif polyoxyalkyléné non ionique et/ou au moins un polymère amphiphile polyoxyalkyléné non ionique, et au moins un tensioactif anionique.

En ce qui concerne le tensioactif ou le polymère amphiphile non ionique, ces
5 derniers sont choisis parmi les composés dont au moins une partie est miscible dans l'eau (au moins 50 % en poids).

De préférence, tensioactif polyoxyalkyléné non ionique présent dans la phase aqueuse externe présente une valeur de HLB supérieure ou égale à 10.

A titre d'exemple de tensioactif polyoxyalkyléné non ionique, convenant à la mise
10 en œuvre de l'invention, on peut citer entre autres, les tensioactifs suivants, seuls ou en mélanges :

- les alcools gras alcoylés
- les triglycérides alcoylés
- les acides gras alcoylés
- 15 - les esters de sorbitan alcoylés
- les amines grasses alcoylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
- les alkyls phénols alcoylés.

20 Les motifs alcoylés sont de préférence des motifs oxyéthylénés ou un mélange de motifs oxyéthylénés et oxypropylénés.

Les tensioactifs cités comme convenant à la préparation de l'émulsion inverse peuvent être repris, à l'exception du fait que le nombre de motifs oxyéthylénés et oxypropylénés, s'ils sont présents, doivent être adaptés en fonction de la valeur de HLB
25 souhaitée. A titre purement illustratif, le nombre de motifs oxyéthylénés et éventuellement oxypropylénés est compris entre 10 et 100.

Pour ce qui a trait au polymère amphiphile non ionique polyoxyalkyléné, ce dernier est plus particulièrement choisi parmi les polymères dont au moins une partie (au moins 50 % en poids) est miscible dans l'eau.

30 De manière avantageuse, la masse molaire en poids des polymères amphiphiles entrant dans la composition de la phase aqueuse externe est inférieure ou égale à 100000 g/mol (mesurée par GPC, étalon polyéthylène glycol), de préférence comprise entre 1000 et 50000 g/mol, de préférence comprise entre 1000 et 20000 g/mol.

A titre d'exemples de polymères de ce type, on peut citer entre autres les
35 polymères triblocs polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol.

Notons que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en combinant un ou plusieurs tensioactifs avec un ou plusieurs polymères amphiphiles.

Cependant, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la phase aqueuse externe comprend un ou plusieurs polymères amphiphiles.

La teneur en tensioactif polyoxyalkyléné non ionique et/ou en polymère amphiphile polyoxyalkyléné non ionique présent dans la phase aqueuse externe est plus particulièrement comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport au poids de l'émulsion inverse. De préférence, la teneur en tensioactif non ionique et/ou en polymère amphiphile est comprise entre 1 et 5 % en poids par rapport au poids de l'émulsion inverse.

De plus, la proportion pondérale d'émulsion inverse par rapport à la phase aqueuse externe est habituellement comprise entre 30/70 et 90/10, de préférence comprise entre 50/50 et 90/10.

Le tensioactif anionique représente l'un des éléments constitutifs essentiels de la phase aqueuse externe.

En ce qui concerne ce tensioactif, on peut citer à titre purement illustratif, les tensioactifs suivants :

- les alkylesters sulfonates, par exemple de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C_8-C_{20} , de préférence en $C_{10}-C_{16}$, R' un radical alkyle en C_1-C_6 , de préférence en C_1-C_3 et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthylpipéridinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en $C_{14}-C_{16}$; les alkylbenzènesulfonates en C_9-C_{20} , les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C_8-C_{22} , les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine ;
- les alkylsulfates par exemple de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_{10}-C_{24}$, de préférence en $C_{12}-C_{20}$; M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés polyalcoylés (éthoxylés (OE), propoxylés (OP), ou leurs combinaisons), comme par exemple le dodécylsulfate de sodium ;
- les alkyléthersulfates par exemple de formule $RO(CH_2CH_2O)_nSO_3M$ où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $C_{10}-C_{24}$, de préférence en $C_{12}-C_{20}$; M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, n variant généralement de 1 à 4, ainsi que leurs dérivés polyalcoylés (éthoxylés (OE), propoxylés (OP), ou leurs combinaisons), comme par exemple le lauryléthersulfate avec $n = 2$.

- les alkylamides sulfates, par exemple de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C_2-C_{22} , de préférence en C_6-C_{20} , R' un radical alkyle en C_2-C_3 , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés polyalcoylés (éthoxylés (OE), propoxylés (OP), ou leurs combinaisons) ;
- les sels d'acides gras saturés ou insaturés, par exemple comme ceux en C_8-C_{24} , de préférence en $C_{14}-C_{20}$, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates et alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxycarboxylates ; et
- les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

La quantité de tensioactif anionique représente de préférence 0,1 à 10 % en poids de la teneur en tensioactif non ionique polyoxyalkyléné et/ou de polymère amphiphile polyoxyalkyléné non ionique.

Par ailleurs, selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, l'émulsion multiple comprend au moins un polysaccharide ou un mélange de polysaccharides.

A titre d'exemple non limitatif de polysaccharides, on peut citer le dextran, l'amidon, le maltodextrine, la gomme xanthane, les galactomannanes tels que le guar ou la caroube.

La teneur en polysaccharide, s'il est présent, représente 0,1 à 2 % de la phase aqueuse externe, de préférence 0,5 à 1,5 % en poids de la phase aqueuse externe.

En outre, la phase aqueuse externe comprend au moins un agent conservateur.

De préférence, et essentiellement pour des raisons de simplification de la préparation de l'émulsion multiple, le conservateur est choisi parmi les composés solubles au moins partiellement dans la phase aqueuse externe.

A titre d'exemple de conservateurs susceptibles d'entrer dans la composition de la phase aqueuse externe, on peut citer entre autres les composés suivants : Germaben (Sutton Lab), propylène glycol, diazolidinyl urée, méthyl-, éthyl-, propyl- et butylparaben ; Phénonip (Nipa) Phénoxyéthanol ; Glydant (Lonza) DMDM hydantoin.

S'il est présent, la teneur en conservateur représente en général 0,1 à 2 % en poids de la phase aqueuse externe.

Selon une variante de la présente invention, la phase aqueuse externe peut comprendre un solide dispersé.

Tous les solides utilisés dans les diverses applications mentionnées peuvent convenir. De préférence, la taille de ce solide dispersé est voisine ou plus faible que celle des gouttelettes de l'émulsion inverse.

Au cas où le solide dispersé est présent, sa teneur représente plus particulièrement 1 à 50 % en poids de la phase aqueuse externe, de préférence 5 à 25 % en poids.

5 Il est à noter que dans le cas de l'émulsion multiple selon l'invention, et contrairement aux émulsions multiples classiques, il n'est pas nécessaire d'introduire dans la phase aqueuse externe un composé qui permette d'équilibrer les pressions osmotiques des phases aqueuses interne et externe. Ceci représente un avantage certain dans le cas où la force ionique de la phase aqueuse interne, apportée par exemple par une teneur importante en matière active hydrophile dans cette phase, est si élevée qu'il est quasiment impossible de pouvoir ajuster les pressions osmotiques et
10 toujours conserver une composition manipulable.

La préparation de l'émulsion multiple peut être réalisée selon toute méthode connue.

15 A titre d'exemple, on peut procéder de la manière suivante. Dans un premier temps, on prépare la phase aqueuse externe en mélangeant le tensioactif non ionique polyoxyalkyléné et/ou le polymère amphiphile non ionique polyoxyalkyléné, le tensioactif anionique, éventuellement le polysaccharide, et l'eau.

La phase aqueuse externe peut éventuellement être laissée au repos pendant 1 à 12 heures à température ambiante.

20 On procède ensuite à la préparation de l'émulsion multiple proprement dite en ajoutant l'émulsion inverse à la phase aqueuse externe.

Cette opération a lieu sous agitation, en ajoutant au départ l'émulsion inverse lentement.

25 L'agitation peut être faite au moyen d'une pale cadre. Typiquement, la vitesse d'agitation est habituellement relativement lente, de l'ordre de 400 tr/minute.

La préparation de l'émulsion multiple est réalisée à une température supérieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe de la phase organique interne. Ainsi, la température de préparation de l'émulsion a lieu à une température supérieure ou égale à 35°C. Par ailleurs, la température à laquelle est préparée
30 l'émulsion est plus particulièrement inférieure ou égale à 100°C.

Dans le cas où la phase aqueuse externe comprend un solide dispersé, l'obtention de l'émulsion multiple peut être réalisée comme indiqué dans le premier cas, puis on ajoute à l'émulsion multiple obtenue, ledit solide dispersé dans une phase aqueuse présentant de préférence la même composition que la phase externe de l'émulsion
35 multiple ; étant entendu que la quantité de phase aqueuse externe apportée avec l'émulsion multiple et le solide dispersé corresponde aux domaines de concentrations indiqués auparavant.

La taille moyenne des gouttelettes de l'émulsion multiple varie avantageusement entre 0,1 et 100 μm , plus particulièrement entre 1 et 50 μm , de préférence entre 5 et 30 μm (mesurée au moyen d'un granulomètre Horiba).

L'étape (c) consiste à porter l'émulsion multiple ainsi obtenue à une température inférieure à la température de fusion du composé hydrophobe. De manière
5 avantageuse, la température de l'émulsion multiple à l'issue de cette étape est la température ambiante.

Il est à noter que le refroidissement peut se faire de manière contrôlée ou en laissant l'émulsion refroidir.

10 A l'issue de cette étape, l'émulsion multiple à l'aspect d'une pâte.

La taille moyenne des particules de la suspension est de préférence comprise entre 0,1 et 100 μm , plus particulièrement entre 1 et 50 μm , de préférence entre 5 et 30 μm (mesurée au moyen d'un granulomètre Horiba). Il est à noter que la taille
15 moyenne des gouttelettes de l'émulsion multiple et celle des particules de la suspension sont voisines. Plus spécialement, cette étape de refroidissement n'a pas pour effet de faire coalescer de manière substantielle les particules entre elles.

Comme indiqué auparavant, un autre objet de l'invention est constitué par des granulés susceptibles d'être obtenus à parti de la suspension qui vient d'être décrite.

20 Ainsi, la suspension est mise en contact, lors d'une étape d), avec au moins un agent dessiccant.

Par agent dessiccant, on désigne tout composé poreux susceptible d'absorber de grandes quantités d'eau.

Parmi les agents dessiccants susceptibles d'être mis en œuvre, on peut mentionner sans intention de s'y limiter, la silice, la bentonite, les argiles, le carbonate
25 de calcium, seuls ou en mélange.

La quantité d'agent dessiccant est déterminée en fonction de divers critères parmi lesquels figurent l'aspect souhaité de l'émulsion multiple après la mise en contact avec l'agent dessiccant, des conditions d'une éventuelle étape supplémentaire de séchage.

30 A titre illustratif, la teneur en agent dessiccant ajoutée représente plus particulièrement 5 à 40 % en poids de l'émulsion multiple.

La mise en contact de l'émulsion multiple et de l'agent dessiccant est effectuée de manière classique, sous agitation.

L'objectif suivi est dans le cadre de cette étape, d'éliminer la majeure partie de l'eau provenant de la phase aqueuse externe. Il est à noter que cette étape de séchage
35 a pour résultat de conserver de manière quasi totale (à titre purement illustratif, à plus d'environ 90%) l'eau provenant de la phase aqueuse interne.

A l'issue de cette étape, les granulés obtenus présentent, de manière avantageuse, une taille moyenne de particules comprise entre 100 µm et 5 mm.

5 Selon une variante particulière et préférée de l'invention, on met en œuvre une étape de séchage supplémentaire, une fois l'étape (c) réalisée, à une température inférieure à la température de fusion du composé hydrophobe présent dans la phase organique interne.

Cette opération de séchage supplémentaire est habituellement effectuée sous un balayage d'air ou de tout autre gaz inerte (azote, etc.)

10 Ce séchage peut être effectué par tout moyen connu de l'homme du métier. De manière avantageuse, on réalise ledit séchage dans une étuve, ou au moyen d'un lit fluidisé.

L'objectif de cette étape de séchage supplémentaire est de poursuivre le séchage mis en œuvre au moyen de l'agent dessiccant, tout en conservant là encore, de manière quasi-totale l'eau provenant de la phase aqueuse interne.

15 Il est à noter que la taille moyenne des granulés obtenus à l'issue de cette étape de séchage supplémentaire et celle des granulés obtenus à l'issue du séchage par l'agent dessiccant sont similaires, voire pratiquement identiques. Ainsi, la taille moyenne est comprise entre comprise entre 100 µm et 5 mm.

20 A l'issue du procédé, on obtient des granulés, qui peuvent, si nécessaire, faire l'objet d'une mise en œuvre ultérieure, comme une étape d'agglomération.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la suspension, de même que les granulés selon l'invention peuvent entrer dans la composition de formulations destinées à être utilisées dans de nombreux domaines, comme ceux de la cosmétique, de l'hygiène dentaire, de l'alimentaire, phytosanitaire, de l'exploitation de gisements pétrolifères ou de gaz, de la fabrication du papier.

25 A titre d'exemples de compositions dans lesquelles la suspension et/ou les granulés selon l'invention peuvent être utilisés en tant qu'additif, on peut citer les formulations pour la peau, le cheveu, les cils et/ou les ongles, les conditionneurs, les formulations pour le coiffage ou pour faciliter le peignage des cheveux, les lotions pour les mains et le corps, les produits régulant l'hydratation de la peau, les laits de toilette, les compositions démaquillantes, les produits dépilatoires, les crèmes ou lotions de protection contre le soleil et les rayonnements ultraviolets, les crèmes de soin, les préparations anti-acné, les formulations maquillage de type mascaras, fonds de teint, blush, vernis à ongles, les produits destinés à être appliqués sur les lèvres, etc.

35 Les pâtes dentifrices peuvent de même comprendre la suspension et/ou les granulés selon l'invention.

Ces derniers peuvent de plus entrer dans la composition de formulations pour cimentation de puits de pétrole ou de gaz.

Notons que la suspension et les granulés selon l'invention sont tout particulièrement appropriés si l'on souhaite avoir un relargage rapide de la matière active hydrophile, déclenché par une température supérieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe de la phase organique interne. On trouve ce genre de conditions notamment lors de l'utilisation de compositions de cimentation de puits de pétrole ou de gaz.

La suspension et les granulés selon l'invention sont de même très intéressants en ce sens qu'ils permettent un relargage lent de la matière active dans certaines conditions, lorsque la température d'utilisation de la formulation dans laquelle ils sont introduits est inférieure à la température de fusion du composé hydrophobe de la phase organique interne.

Un exemple concret mais non limitatif de l'invention va maintenant être présenté.

EXEMPLE

1/ Emulsion inverse

Composition de l'émulsion inverse :

* 60% de phase aqueuse comprenant une solution de chlorure de lithium à 450 g/l ;

* 40% de phase huile (cire d'abeille et agent tensioactif) comprenant 5% d'agent tensioactif Arlancel P135 (ICI - Uniquema (*)) ; % exprimé en poids par rapport au poids de phase aqueuse) et 5 % en poids de Alkamuls S80 (Rhodia Chimie (**)) ; % exprimé en poids par rapport au poids de phase aqueuse).

(*) Arlancel P 135 : Polyhydroxystéarate - PEG - Polyhydroxystéarate ; HLB = 5-6 ; $M_w \approx 5000$ g/mol).

(**) Alkamuls S80 : monooléate de sorbitan.

Préparation de l'émulsion inverse

On prépare 100 g d'émulsion inverse.

Dans un bécher métallique, on introduit 3 g d'Arlancel P135, 3 g d'Alkamuls S80 et 34 g de pastilles de cires d'abeille, puis on chauffe l'ensemble à 75°C. Le mélange fondu est ensuite homogénéisé à l'Ultra-turrax à 9500 tr/min.

Dans un bécher, on pèse 60 g de solution de chlorure de lithium à 450 g/l et on chauffe cette solution à environ 70°C.

On ajoute la solution de chlorure de lithium goutte à goutte à la phase organique fondue obtenue précédemment, sous agitation (Ultra-turrax ; 9500tr/min).

5 Une fois l'ajout terminé, on maintient l'agitation pendant encore 2 minutes.

2/ Emulsion multiple

Composition de l'émulsion multiple :

10 * 50% d'émulsion inverse (comprenant 2 % de chlorure de lithium ; exprimé par rapport au poids total de l'émulsion)

* 50% de phase aqueuse externe contenant :

- 2% d'Arlatone F127G (*) (ICI - Uniquema ; % en poids exprimé par rapport au poids de l'émulsion inverse) ;
- 15 - 5% de dodécylsulfate de sodium (% en poids exprimé par rapport au poids d'Arlatone F127G) ;
- 1 % de Rhodopol 23 (**) (Rhodia Chimie ; % en poids exprimé par rapport au poids de l'émulsion inverse).

20 (*) Arlatone F127G : $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ avec vérification de l'inéquation suivante : $82 < x+z < 90$ et le polymère comprend 7 motifs OP pour 1 mole de produit).

(**) Rhodopol 23 : gomme xanthane.

25 Préparation de l'émulsion multiple

Préparation de la phase aqueuse externe :

On prépare 100 g de phase aqueuse externe.

On pèse 50 g de solution d'Arlatone F 127G et de dodécylsulfate de sodium. On pèse 50 g de solution de Rhodopol 23 à 2 % dans l'eau.

30 On mélange l'ensemble à la pâle cadre à 200 tours/minute, à une température comprise entre 70 et 75°C.

Préparation de l'émulsion multiple :

35 On introduit les 100 g de l'émulsion inverse obtenue au point 1/, sous agitation à la pale cadre à 600 tr/min, goutte à goutte, dans la phase aqueuse externe, à une température comprise entre 70 et 75°C.

3/ Séchage de l'émulsion multiple

5 On pèse une quantité d'émulsion multiple à laquelle on ajoute 30 % en poids de silice (Zeosil 1165 MP ; commercialisée par Rhodia Chimie) par rapport au poids d'émulsion multiple.

On obtient une composition ayant l'aspect d'une pâte sablée.

La pâte ainsi obtenue est ensuite mise à l'étuve à 40°C, pendant 12 heures.

10 Les granulés résultant sont stables au stockage.

REVENDEICATIONS

1. Suspension de particules dans un milieu aqueux, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue en mettant en œuvre les étapes suivantes :
- 5
- (a) on prépare une émulsion inverse eau-dans-huile à partir d'une phase aqueuse interne comprenant au moins une matière active hydrophile, et d'une phase organique interne comprenant au moins un composé hydrophobe présentant une température de fusion supérieure ou égale à 35°C, au moins un tensioactif non ionique ou cationique
- 10 et/ou au moins polymère amphiphile non ionique ou cationique ; la température de préparation de l'émulsion étant supérieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe ;
- (b) on prépare l'émulsion multiple en dispersant l'émulsion inverse dans une phase aqueuse externe comprenant au moins un tensioactif polyoxyalkyléné non ionique et/ou
- 15 au moins un polymère amphiphile polyoxyalkyléné non ionique et au moins un tensioactif anionique ; la température à laquelle on effectue la dispersion étant supérieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe ;
- (c) on porte l'émulsion multiple obtenue à une température inférieure ou égale à la température de fusion du composé hydrophobe.
- 20
2. Suspension selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la taille moyenne des particules de la suspension est comprise entre 0,1 et 100 µm, plus particulièrement entre 1 et 50 µm, de préférence entre 5 et 30 µm.
- 25
3. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matière active hydrophile est choisie parmi les suivantes :
- + domaine de la cosmétique : les α -hydroxyacides ; les vitamines hydrophiles ; les biocides, les agents hydratants.
- + domaine de l'alimentaire : les agents réticulants de polymères texturants,
- 30 comme sels divalents de calcium.
- + domaine phytosanitaire : les pesticides hydrophiles, les éléments nutritifs hydrophiles favorisant la croissance et le développement des plantes.
- + domaine de l'exploitation ou la construction de puits de gisement de pétrole ou de gaz : les matières actives hydrophiles utilisables lors des opérations cimentation,
- 35 complétion, forage et stimulation des puits, comme les catalyseurs de réticulation de

compositions cimentaires ; les composés susceptibles de dégrader les polysaccharides, comme les acides carboxyliques, les enzymes, les oxydants.

+ domaine des silicones : les agents réticulants comme les sels de calcium.

5 + domaine de la fabrication du papier : le chlorure de calcium, l'acide chlorhydrique.

4. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité totale de matière active hydrophile est comprise entre 0,1 et 70 % en poids de la phase aqueuse interne, de préférence comprise entre 0,1 et 50 % en poids de la phase aqueuse interne.

5. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé hydrophobe présente une température de fusion inférieure ou égale à 100°C.

15 6. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé hydrophobe est choisi parmi :

+ les cires ou les graisses d'origine animale ou végétale, les cires minérales ;

20 + les acides mono- ou poly- carboxyliques en C14-C40, saturés ou non, comprenant éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyles ; les mono- ou poly- esters d'acides mono- ou poly- carboxyliques en C14-C40, comprenant éventuellement un ou plusieurs groupement hydroxyles ; les mono- ou poly- alcools, saturés ou non, comprenant 14 à 40 atomes de carbone ;

+ les résines ou gommes synthétiques comme les gommes ou résines silicones, les résines alkydes, les résines époxy ; les résines tackifiantes.

25

7. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif non ionique présent dans la phase organique interne est miscible au moins en partie dans la phase organique interne.

30 8. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit tensioactif est choisi parmi les tensioactifs suivants, utilisés seuls ou en mélange :

- les alcools gras alcoylés

- les triglycérides alcoylés

- les acides gras alcoylés

35 - les esters de sorbitan éventuellement alcoylés

- les amines grasses alcoylées

- les di(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés

- les tri(phényl-1 éthyl) phénols alcoxylés
- les alkyls phénols alcoxylés

le nombre de motifs alcoxylés, plus particulièrement oxyéthylénés, oxypropylénés, et/ou oxybutylénés est tel que la valeur de HLB soit inférieure ou égale à 8.

5

9. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère amphiphile non ionique est choisi parmi les polymères miscibles au moins en partie dans la phase organique interne et choisi parmi les polymères triblocs polyhydroxystéarate - polyéthylène glycol - polyhydroxystéarate.

10

10. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif cationique et/ou le polymère amphiphile cationique sont choisis parmi les amines grasses aliphatiques ou aromatiques, les amides gras aliphatiques, les dérivés d'ammonium quaternaire, les polymères cationiques de type polyquaternium modifié hydrophobe.

15

11. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'on met en œuvre dans l'étape (a) au moins un tensioactif non ionique et au moins un polymère amphiphile non ionique.

20

12. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de tensioactif non ionique ou cationique et/ou de polymère amphiphile non ionique ou cationique représente 2 à 10 % en poids de la phase aqueuse interne.

25

13. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsion multiple présente une proportion pondérale phase aqueuse / phase organique comprise entre 10/90 et 90/10, de préférence, comprise entre 30/70 et 80/20.

30

14. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif polyoxyalkyléné non ionique présent dans la phase aqueuse externe est au moins miscible en partie dans la phase aqueuse externe.

35

15. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif polyoxyalkyléné de la phase aqueuse externe est choisi parmi les tensioactifs suivants, seuls ou en mélange :

- les alcools gras alcoxylés
- les triglycérides alcoxylés

- les acides gras alcoylés
- les esters de sorbitan alcoylés
- les amines grasses alcoylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
- 5 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
- les alkyls phénols alcoylés

le nombre de motifs alcoylés, plus particulièrement oxyéthylénés et/ou oxypropylénés, est tel que la valeur de HLB soit supérieure ou égale à 10.

10 16. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère amphiphile polyoxyalkyléné de la phase aqueuse externe est choisi parmi les polymères miscibles au moins en partie dans la phase aqueuse externe et de préférence parmi les copolymères triblocs polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène.

15 17. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en tensioactif polyoxyalkyléné non ionique et/ou en polymère polyoxyalkyléné amphiphile non ionique, présent dans la phase aqueuse externe, est comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport au poids de l'émulsion inverse, de préférence entre 1 et 5 %
20 en poids de l'émulsion inverse.

18. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif anionique est choisi parmi :

- les alkylesters sulfonates, les alkylbenzènesulfonates ; les alkylsulfonates primaires
25 ou secondaires ; les alkylglycérol sulfonates ;
- les alkylsulfates ;
- les alkyléthersulfates ;
- les alkylamides sulfates, ainsi que leurs dérivés polyalcoylés ;
- les sels d'acides gras saturés ou insaturés, les N-acyl N-alkyltaurates, les
30 alkyliséthionates, les alkylsuccinamates et alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxycarboxylates ;
- les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

35 19. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de tensioactif anionique représente 0,1 à 10 % en poids de la teneur en tensioactif non ionique polyoxyalkyléné et/ou de polymère amphiphile polyoxyalkyléné non ionique.

20. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion pondérale d'émulsion inverse par rapport à la phase aqueuse externe est habituellement comprise entre 30/70 et 90/10, de préférence comprise entre 50/50 et 5 90/10.
21. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase aqueuse externe comprend au moins un polysaccharide ou un mélange de polysaccharides, avec une teneur représentant 0,1 à 2 % de la phase aqueuse externe, 10 de préférence 0,5 à 1,5 % en poids de la phase aqueuse externe.
22. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase aqueuse externe comprend au moins un agent conservateur, avec une teneur représentant 0,1 à 1 % en poids de la phase aqueuse externe. 15
23. Suspension selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase aqueuse externe comprend un solide dispersé, avec une teneur représentant 1 à 50 % en poids de la phase aqueuse externe, de préférence 5 à 25 % en poids de la phase aqueuse externe. 20
24. Granulés susceptibles d'être obtenus par séchage d'une suspension selon l'une des revendications précédentes, consistant à mettre en contact, lors d'une étape (d), la suspension selon l'une des revendications précédentes, avec au moins un agent dessiccant. 25
25. Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que l'agent dessiccant est choisi parmi la silice, la bentonite, les argiles, le carbonate de calcium, seuls ou en mélange.
- 30 26. Granulés selon l'une des revendications 24 ou 25, caractérisés en ce que la teneur en agent dessiccant représente 5 à 40 % en poids de la suspension.
- 35 27. Granulés selon l'une des revendications 24 à 26, caractérisés en ce qu'après l'étape (d) on met en œuvre une étape de séchage à une température inférieure à la température de fusion du composé hydrophobe.

28. Granulés selon la revendication précédente, caractérisés en ce que le séchage est effectué dans une étuve ou au moyen d'un lit fluidisé.
- 5 29. Granulés selon l'une des revendications 24 à 28, caractérisés en ce que les granulés présentent une taille moyenne comprise entre 100 μm à 5 mm.
- 10 30. Utilisation de la suspension selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 comme additif dans des formulations destinées aux domaines de la cosmétique, de l'hygiène dentaire, de l'alimentaire, phytosanitaire, de l'exploitation de gisements pétrolifères ou de gaz, de la fabrication du papier.
- 15 31. Utilisation des granulés selon l'une quelconque des revendications 24 à 28 comme additif dans des formulations destinées aux domaines de la cosmétique, de l'hygiène dentaire, de l'alimentaire, phytosanitaire, de l'exploitation de gisements pétrolifères ou de gaz, de la fabrication du papier.
- 20 32. Formulations destinées aux domaines de la cosmétique, de l'hygiène dentaire, de l'alimentaire, phytosanitaire, de l'exploitation de gisements pétrolifères ou de gaz, de la fabrication du papier comprenant en tant qu'additifs, la suspension selon l'une des revendications 1 à 23.
- 25 33. Formulations destinées aux domaines de la cosmétique, de l'hygiène dentaire, de l'alimentaire, phytosanitaire, de l'exploitation de gisements pétrolifères ou de gaz, de la fabrication du papier comprenant en tant qu'additifs, les granulés selon l'une quelconque des revendications 24 à 28.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

FA 601582
FR 0105035

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		
X	US 4 931 210 A (TAKAHASHI TAKESHI ET AL) 5 juin 1990 (1990-06-05) * le document en entier * ----	1-23, 30, 32	B01J13/00 B01J13/04
X	EP 0 631 774 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 4 janvier 1995 (1995-01-04) * le document en entier * ----	1-23, 30, 32	
A	DE 197 32 013 A (HENKEL KGAA ;SIDOBRE SINNOVA SA (FR)) 28 janvier 1999 (1999-01-28) * le document en entier * -----	1-33	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B01J B01F
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		9 janvier 2002	Willsher, C
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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 & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0105035 FA 601582**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-01-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4931210	A	05-06-1990	JP	1842916 C	12-05-1994
			JP	60199833 A	09-10-1985
			DE	3590135 T	15-05-1986
			EP	0174377 A1	19-03-1986
			GB	2165163 A , B	09-04-1986
			WO	8504346 A1	10-10-1985
			NL	8520061 T	02-01-1986
			US	4971721 A	20-11-1990
			US	4988456 A	29-01-1991
			US	4985173 A	15-01-1991
			EP 0631774	A	04-01-1995
DE	59401507 D1	20-02-1997			
EP	0631774 A1	04-01-1995			
ES	2098822 T3	01-05-1997			
JP	7051561 A	28-02-1995			
DE 19732013	A	28-01-1999	DE	19732013 A1	28-01-1999
			WO	9904749 A2	04-02-1999
			EP	0986364 A2	22-03-2000