

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



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

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/039724 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01F 3/08,
17/00, A61K 9/113, 7/00, A01N 25/04, 25/30, A61K
9/50, B01J 13/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03849

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/14561 9 novembre 2001 (09.11.2001) FR

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

(72) Inventeurs; et

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

(74) Mandataires : BERNASCONI, Jean etc.; Cabinet
Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS
Cedex 09 (FR).

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

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

Publiée :

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

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

(54) Title: MULTIPLE EMULSIONS COMPRISING PARTICLES OF NANOMETRIC DIMENSIONS WITH MODIFIED SUR-
FACE AS STABILIZING AGENTS

(54) Titre : EMULSIONS MULTIPLES COMPRENANT DES PARTICULES DE DIMENSIONS NANOMETRIQUES DE SUR-
FACE MODIFIÉE A TITRE D'AGENTS STABILISANTS

(57) Abstract: The invention concerns multiple emulsions, in particular triple emulsions, particularly of the water-in-oil-in-water
type, comprising as stabilizing species at all or part of their oil/water interfaces solid particles of nanometric dimensions at the surface
of which are bound hydrophobic organic chains. The invention also concerns a method for preparing such multiple emulsions, as
well as compositions containing said multiple emulsions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des émulsions multiples, notamment des émulsions triples, en particulier de type
eau dans l'huile dans l'eau, comprenant à titre d'espèces stabilisantes au niveau de tout ou partie de leurs interfaces eau/huile des
particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe.
L'invention concerne également le procédé de préparation de telles émulsions multiples, ainsi que les compositions intégrant ces
émulsions multiples.



WO 03/039724 A1

Emulsions multiples comprenant des particules de dimensions nanométriques de surface modifiée à titre d'agents stabilisants.

La présente invention a trait à des émulsions multiples stabilisées, et en particulier à des émulsions triples stabilisées, notamment de type eau dans l'huile dans l'eau.

Par "émulsion multiple", on désigne, au sens de la présente description, un système multiphasique à n phases indicées de P_1 à P_n (n étant un entier au moins égal à 3) où :

- la phase P_1 est une phase continue ; et
- pour tout entier i compris entre 2 et n , la phase P_i est une phase insoluble dans la phase P_{i-1} et est présente sous forme de globules dispersés au sein de ladite phase P_{i-1} .

Ainsi, une émulsion multiple à n phases est constituée d'une suite d'émulsions successives, où les phases P_j (où j est un entier compris entre 2 et $n-1$) jouent à la fois le rôle de phase dispersée dans la phase P_{j-1} et le rôle de phase continue pour la phase P_{j+1} au sein de tout ou partie des globules dispersés dans la phase P_{j-1} .

Les émulsions multiples les plus courantes sont les émulsions à trois phases ou émulsions triples, constituées d'une phase continue P_1 au sein de laquelle sont dispersés des globules d'une phase P_2 insoluble dans ladite phase P_1 , tout ou partie de ces globules comprenant des gouttelettes d'une troisième phase P_3 insoluble dans la phase P_2 . Parmi ces émulsions les plus intéressantes sont les émulsions de type eau dans l'huile dans l'eau.

Par "émulsion triple de type eau dans l'huile dans l'eau" (ou émulsion "e/h/e"), on entend désigner, au sens de la présente invention, une émulsion particulière comprenant :

- (1) une phase aqueuse continue;
- (2) au sein de cette phase aqueuse continue (1), une phase dispersée non soluble dans ladite phase (1), généralement hydrophobe (dite phase

"huile"), présente sous forme de globules au sein de la phase aqueuse (1) ;
et

(3) au sein de tout ou partie des globules de la phase "huile" (2), des
gouttelettes d'une phase aqueuse dispersée, non soluble dans la phase
5 "huile" (2).

Au sein d'une émulsion triple de type eau dans l'huile dans l'eau, on
peut schématiquement considérer que la phase aqueuse dispersée (3) est
encapsulée par la phase huile (2), elle-même entourée par la phase aqueuse
continue (1). Ces caractéristiques ont largement été mises à profit, en particulier
10 dans le domaine de l'industrie cosmétique, pharmaceutique ou agrochimique,
pour réaliser des formulations comprenant des composés, généralement sensibles
ou très réactifs, sous forme encapsulée. Dans ce cadre, la présence de la phase de
type huile peut assurer une protection du composé réactif vis à vis du milieu
extérieur (notamment vis à vis de l'oxydation) et la présence spécifique de la
15 phase extérieure aqueuse continue évite de conférer à la formulation un toucher
gras peu apprécié en cosmétique).

Une autre application possible des émulsions triples, et de façon plus
générale des émulsions multiples, est la formulation de compositions comprenant
des composés susceptibles d'interagir et dont on souhaite éviter la mise en
20 contact au sein de la composition. Dans ce cadre, une émulsion de type émulsion
triple peut être utilisée, avec chacun des composés dans une phase distincte,
séparé des composés avec lesquels il pourrait interagir par au moins une phase
intermédiaire. Ainsi, on connaît de nombreuses formulations sous forme
d'émulsions triples eau dans l'huile dans l'eau comprenant un composé A dans la
25 phase continue aqueuse et un composé B dans les gouttelettes de la phase
aqueuse dispersées, lesdits composés étant séparés entre eux par la phase de type
huile.

La préparation d'une émulsion multiple, telle qu'une émulsion triple,
passe généralement par une première étape de préparation d'une émulsion de
30 type eau dans l'huile ou huile dans l'eau, le plus souvent stabilisée par des agents
tensioactifs, ladite dispersion étant ensuite dispersée sous forme de globules au

sein d'une phase continue (respectivement une phase de type eau ou une phase de type huile), l'émulsion triple ainsi obtenue pouvant ensuite être à nouveau dispersée au sein d'une nouvelle phase jouant le rôle de phase continue (respectivement une phase de type huile ou une phase de type eau), et ainsi de suite jusqu'à obtention d'une émulsion multiple comportant le nombre de phases 5 désirées. De façon à optimiser les émulsifications successives, on met généralement en œuvre des tensioactifs de HLB (balance hydrophile/lipophile) adaptée à l'émulsification, on équilibre généralement les pressions osmotiques des phases aqueuses dispersées et continue par l'adjonction de sels, et on ajuste le 10 plus souvent la viscosité des phases en présence par l'ajout d'agents viscosants dans au moins une partie des phases aqueuses.

Un des problèmes majeurs auquel on se heurte avec les émulsions multiples, et notamment avec les émulsions triples, est celui de la possible coalescence des globules des différentes phases dispersées présentes, qui mène à 15 une rupture rapide de l'émulsion multiple. Une des causes principales de ce type de problème réside dans la tendance que présente les tensioactifs présents aux interfaces de migrer vers les phases de type huile ou de type eau.

Or, les inventeurs ont maintenant découvert qu'il est possible de modifier la surface d'une particule solide de dimensions nanométriques par des 20 chaînes organiques à caractère hydrophobes de façon à obtenir des objets solides de faibles dimensions et possédant un caractère amphiphile suffisamment prononcé pour assurer un rôle d'agent émulsifiant au sein d'une émulsion multiple. Dans ce cadre, les travaux des inventeurs ont permis de mettre en évidence que, malgré leurs dimensions relativement importantes par rapport à 25 celles des agents tensioactifs moléculaires classiques, ces objets solides à caractère amphiphile peuvent présenter un caractère tensioactif et émulsifiant suffisamment marqué pour pouvoir assurer tout ou partie des étapes d'émulsification mises en œuvre dans la préparation d'une émulsion multiple. Les inventeurs ont par ailleurs mis en évidence que les émulsions multiples 30 obtenues par mise en œuvre de ces particules de surface présentent généralement une bonne stabilité au cours du temps, cette stabilité étant souvent supérieure à

celle observée pour les émulsions multiples de l'état de la technique où des agents tensioactifs moléculaires assurent la stabilisation aux interfaces. Sans vouloir être lié en aucune manière à une théorie particulière, il semble pouvoir être avancé que cette amélioration de la stabilité tient au fait que, dans les émulsions multiples obtenues par les inventeurs, les particules solides de surface modifiée assurant la stabilisation aux interfaces présentent une mobilité fortement réduite par rapport aux agents tensioactifs moléculaires classiquement utilisés, ce qui semble permettre d'éviter les phénomènes de migration des espèces stabilisantes qui sont généralement à l'origine de la déstabilisation.

10 Sur la base de ces découvertes, un des buts de la présente invention est de fournir des émulsions multiples stabilisées.

L'invention se donne aussi pour but de fournir des émulsions multiples, telles que des émulsions triples, pour lesquelles on n'observe pas de phénomènes de migration des espèces stabilisantes.

15 Un autre but de l'invention est de fournir un nouveau procédé de préparation d'émulsions multiples, à la fois simple de mise en œuvre et adaptable pour la préparation d'émulsions multiples stabilisées présentant une large gamme de nature de phases continue et dispersées.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet des émulsions multiples comprenant à titre d'espèces stabilisantes au niveau de tout ou partie de leurs interfaces eau/huile des particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe.

Généralement, les émulsions multiples de la présente invention sont des émulsions triples, de préférence de type eau dans l'huile dans l'eau. Il peut toutefois également s'agir, dans certains cas, d'émulsions multiples plus complexes, à plus de trois phases telles que des émulsions à 4 ou à 5 phases.

Avantageusement, une émulsion triple selon l'invention comporte, au sein de sa phase continue, des globules présentant une taille moyenne comprise entre 50 et 250 microns, avantageusement inférieure à 150 microns, et de préférence inférieure à 100 microns, lesdits globules comprenant des gouttelettes

de phase dispersée de taille moyenne comprise entre 0,1 et 5 microns, de préférence inférieure à 3 microns, encore plus avantageusement inférieure à 2 microns et encore plus préférentiellement inférieure à 1 micron. Une émulsion multiple à plus de trois phases selon l'invention intègre généralement dans sa structure une phase dispersée constituée d'une émulsion triple présentant de telles tailles de globules et de gouttelettes.

La nature des différentes phases présentes dans une émulsion multiple selon l'invention peut varier en une assez large mesure. Toutefois, de façon générale, une émulsion multiple selon l'invention comporte :

- 10 (1) une ou plusieurs phases hydrophobes, généralement choisie(s) parmi les huiles végétales, les hydrocarbures aliphatiques et/ou cycloaliphatiques, les solvants aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes, les cétones non miscibles à l'eau, les esters ou les alcools non hydrosolubles, les huiles végétales, les huiles de silicone, ou les
15 mélanges de ces différents composés. De façon particulièrement préférentielle, la ou les phase(s) hydrophobe(s) présentes au sein d'une émulsion multiple selon l'invention est (ou sont) des phases à base d'au moins une huile végétale, telle que l'huile de colza, ou bien encore les huiles de silicone.
- 20 (2) une ou plusieurs phases de nature aqueuse, ou éventuellement hydro-alcoolique, comprenant avantageusement des agents viscosants tels que de la gomme xanthane, ainsi que des agents destinés à augmenter la pression osmotique desdites phases, comme des sels tels que NaCl, KCl, Na₂SO₄ ou K₂SO₄, à des concentrations généralement comprises entre
25 0,01 et 0,5 mole/litre, et de préférence inférieures ou égales à 0,2 mole/litre, ou encore des sucres tels que le glucose, le saccharose ou le lactose.

De façon caractéristique, une émulsion multiple selon l'invention comporte au niveau de tout ou partie de ses interfaces de type eau/huile des
30 espèces stabilisantes constituées de particules solides de dimensions

nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe.

Par le terme de "particule de dimensions nanométriques", on entend, au sens de la présente invention, une particule isotrope ou anisotrope dont la ou
5 les dimensions caractéristiques moyennes sont comprises entre 2 et 200 nm.

Avantageusement, les particules de dimensions nanométriques présentes dans les émulsions multiples de l'invention sont de morphologie isotrope ou sphérique, dont le diamètre moyen est avantageusement compris entre 2 et 50 nm, ce diamètre étant de préférence inférieur à 20 nm, et
10 avantageusement inférieur à 10 nm.

Les particules de dimensions nanométriques présentes dans les émulsions multiples de l'invention peuvent également être des particules de morphologie anisotrope, notamment de type bâtonnets ou aiguilles, présentant le cas échéant une longueur moyenne avantageusement comprise entre 2 et 200 nm,
15 de préférence inférieure à 150 nm, et encore plus préférentiellement inférieure à 100 nm, avec un rapport d'aspect de préférence compris entre 2 et 100, et avantageusement entre 2 et 50. Par "rapport d'aspect" d'une population de particules de morphologie anisotrope, notamment de type oblongues ou aciculaires, on entend le rapport de la longueur moyenne desdites particules
20 rapporté à leur diamètre moyen transversal.

Les particules de dimensions nanométriques présentes dans les émulsions multiples de l'invention sont de préférence des particules minérales, avantageusement constituées en totalité ou en partie par un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique ou encore par un phosphate, un
25 hydrogénophosphate ou par un vanadate métallique. Ainsi, ces particules peuvent par exemple être constituées en tout ou partie par un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde d'au moins un métal choisi parmi le cérium, l'aluminium, le titane ou le silicium, et elles sont de préférence à base de silice, d'oxyde de cérium et/ou d'oxy-hydroxyde d'aluminium. Les particules de dimensions
30 nanométriques présentes dans les émulsions multiples de l'invention peuvent également être constituées en tout ou partie d'un phosphate ou d'un

hydrogénophosphate de calcium, ou bien encore à base d'un phosphate, d'un hydrogénophosphate ou d'un vanadate d'une ou plusieurs terres rares, le terme de "terre rare" désignant, au sens de la présente description, un métal choisi parmi l'yttrium et les lanthanides, les lanthanides étant les éléments métalliques dont le numéro atomique est compris, de façon inclusive, entre 57 (lanthane) et 71 (lutécium). Ainsi, les particules de dimensions nanométriques présentes dans les émulsions multiples de l'invention peuvent être à base d'un phosphate de lanthane, de cérium et/ou de terbium, ou encore à base d'un phosphate de calcium. Les émulsions multiples de la présente invention peuvent également
10 comprendre un mélange de différents types de particules de dimensions nanométriques de natures chimiques différentes.

En outre, et quel que soit le composé entrant dans leur constitution, les particules présentes au sein des émulsions multiples de l'invention possèdent généralement, de façon intrinsèque, une surface à caractère hydrophile. Ce
15 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⁻ ; ce qui confère alors à la particule une charge superficielle non nulle. On préfère généralement que les particules présentes au
20 sein des émulsions multiples de l'invention présentent, en présence des chaînes organiques liées, une charge surfacique, exprimée en valeur absolue et par rapport à la surface totale de la particule, supérieure ou égale à 2 micro-coulombs par cm², et de préférence au moins égale à 5 micro-coulombs par cm².

Quelle que soit leur nature et leur morphologie exactes, on préfère
25 que les particules présentes au sein des émulsions multiples de l'invention soient des particules présentant un caractère colloïdal, présentant avantageusement un taux d'agglomération interparticulaire (défini par le nombre de particules à l'état aggloméré sur le nombre total de particules) inférieur à 5%, et plus préférentiellement inférieur à 2%, les particules étant le plus souvent
30 essentiellement toutes individualisées, et la dispersion obtenue étant de préférence stable vis-à-vis de la décantation, et présentant avantageusement une

très faible tendance à la réagglomération interparticulaire. La répartition granulométrique des particules est de préférence monodispersée.

Le terme de "chaîne organique à caractère hydrophobe" désigne, au sens de la présente invention, une chaîne organique présentant une balance
5 hydrophile/lipophile telle que ladite chaîne est soluble dans un solvant hydrophobe et moins soluble, avantageusement insoluble, dans l'eau.

De façon préférentielle, les "chaînes organiques à caractère hydrophobes" de l'invention sont des chaînes au sein desquelles les groupements chimiques de nature hydrophobes, de type chaînes alkylées par exemple,
10 représentent au moins 10% en masse, de préférence au moins 20% en masse et avantageusement 30% en masse dans lesdites chaînes. Ainsi, les chaînes organiques à caractère hydrophobes de l'invention peuvent notamment être des chaînes alkyles, ou bien encore des chaînes alkyles modifiées par la présence de groupements hydrophiles, de type éthoxyles par exemple, ces groupements de
15 nature hydrophile ne représentant pas plus de 90% en masse et représentant avantageusement moins de 70%.

Ainsi, les chaînes organiques à caractère hydrophobe liées à la surface des particules présentes au sein des émulsions multiples de l'invention sont de façon préférentielle des chaînes alkyles comprenant de 6 à 30 atomes de carbone,
20 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 10 groupements éthoxyles $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

Le nombre d'atomes de carbone, ainsi que le nombre de groupements
25 éthoxylés éventuellement présents est naturellement à adapter en fonction des propriétés respectivement hydrophobes et hydrophiles recherchées pour les particules solides de surface modifiée présents au sein des émulsions multiples de l'invention.

A ce sujet, il est à noter que le caractère hydrophile est assuré à la fois
30 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 parties hydrophobes, de type chaîne alkyle, des chaînes organiques.

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

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

Ainsi, selon une première variante, la liaison entre les chaînes organiques et la surface des particules est assurée par la présence, à l'une des extrémités de chacune desdites chaînes, d'un groupement de préférence ionique induisant une liaison complexante, ou de type électrostatique, ou encore de type liaison hydrogène, avec un cation métallique présent à la surface des particules. Dans ce cas, les particules présentes sont le plus souvent des particules dont la surface est partiellement complexée par des tensioactifs moléculaires de type ionique.

Dans cette première variante, notamment de façon à ce que le caractère amphiphile des agents tensioactifs solides présents soit suffisamment prononcé, on préfère que moins de 75 %, avantageusement moins de 60 %, et de préférence moins de 50 % de la surface des particules soit engagée dans l'immobilisation des chaînes à caractère majoritairement hydrophobes par des liaisons complexantes, ioniques ou de type liaison hydrogène. Avantageusement, de 10 à 75 % de la surface des particules est engagé dans cette immobilisation des chaînes à caractère majoritairement hydrophobe, de préférence plus de 15%, et avantageusement plus de 20%.

Selon cette première variante, le taux de couverture de la surface des particules, exprimé, pour chaque particule, par le rapport du nombre de groupements de tensioactifs liés par liaison complexante, électrostatique ou par

liaison hydrogène à la surface de ladite particule sur la surface totale de cette particule, est donc généralement inférieur à 4 groupements liés par nm². Avantageusement, le taux de couverture des particules présentes est compris entre 0,1 et 3,2 groupements liés par nm², de préférence entre 0,2 et 3 groupements liés par nm², et, avantageusement, ce taux de couverture est
5 inférieur à 2,5 groupements liés par nm².

Par ailleurs, il est à noter que, notamment de façon à assurer une liaison (tensioactif moléculaire)-particule optimale, on préfère généralement mettre en œuvre selon cette première variante des particules chargées, les chaînes
10 à caractère hydrophobes présentant des groupements induisant une liaison complexante, électrostatique, ou de type liaison hydrogène avec la surface desdites particules étant alors de préférence des tensioactifs moléculaires de type ionique, de préférence de charge opposée. Avantageusement, les particules chargées sont, le cas échéant, des particules de charge positive. Le groupement
15 ionique induisant la liaison complexante est alors un groupement anionique. De préférence, ce groupement anionique est choisi parmi les groupements carboxylate, phosphate, phosphonate, ester phosphate, sulfate, sulfonate ou sulfosuccinate. Avantageusement, la ou les chaîne(s) organique(s) à caractère hydrophobe mises en œuvre dans ce cas sont des chaînes alkyles éthoxylées ou
20 non éthoxylées comprenant de 8 à 30 atomes de carbone et de 0 à 10 groupements éthoxyles. On peut également utiliser des molécules tensioactives amphotères telles que les amines propionates, les alkyl diméthylbétaines, les dérivés d'imidazoline, les alkyl amido bétaines, ou encore les alkylglycines.

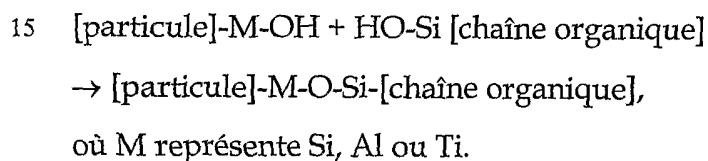
La mise en œuvre de particules chargées négativement et complexées
25 par des agents tensioactifs moléculaires de type cationique ou amphotère n'est toutefois pas exclue de l'objet de l'invention.

Selon une seconde variante, les liaisons entre les chaînes organiques à caractère hydrophobe et la surface des particules présentes au sein des émulsions multiples de l'invention sont des liaisons covalentes. Dans ce cas, ces liaisons
30 covalentes sont généralement établies entre des atomes métalliques des particules

et les chaînes organiques, le plus souvent via des atomes d'oxygène initialement présents dans un groupement métallique hydroxylé de la surface des particules.

De préférence, l'atome métallique de ces groupements métalliques hydroxylés de surface est un atome de silicium, d'aluminium, ou de titane. Dans ce cas, les particules présentes sont formées au moins partiellement d'oxyde de silicium, d'oxy-hydroxyde d'aluminium et/ou d'oxyde de titane, ce ou ces oxyde(s) et/ou oxy-hydroxyde étant au moins présent(s) en surface. Ainsi, les particules peuvent alors notamment être formées d'oxyde(s), d'hydroxyde(s) et/ou d'oxy-hydroxyde(s) de nature chimique variable, possédant une couche superficielle d'oxyde de silicium d'oxy-hydroxyde d'aluminium et/ou d'oxyde de titane, réalisée par exemple par post-traitement de surface.

Les chaînes organiques liées de façon covalente sont généralement introduites selon cette seconde variante de l'invention par condensation d'un groupement silanol SiOH sur la particule, selon la réaction générale :



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 des particules présentes. Plus précisément, on préfère, selon cette variante particulière de l'invention, que le taux moyen de couverture de la surface des particules présentes soit compris entre 0,1 et 3,2 liaisons covalentes par nm², et de préférence entre 0,2 et 3,2 liaisons covalentes par nm², et avantageusement entre 0,2 et 2,5 liaisons covalentes par nm², ce taux de

couverture étant exprimé, pour chaque particule, par le rapport du nombre de liaisons établies sur ladite particule rapporté à la surface totale de cette particule.

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 de liaisons chaînes-particules décrits ci-dessus constituent deux variantes particulièrement avantageuses 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 des particules 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.

Quelle que soit la nature exacte des liaisons mises en œuvre pour assurer la cohésion entre les chaînes à caractère hydrophobe et la surface des particules, on préfère que les liaisons entre les chaînes à caractère hydrophobe et les particules présentes au sein des émulsions multiples de l'invention soient réparties de façon non homogène sur la surface desdites particules, ce par quoi lesdites particules de surface modifiée présentent une première zone à caractère globalement hydrophile et une seconde zone à caractère globalement hydrophobe.

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

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

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

Quelle que soit leur structure exacte, les particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes qui sont présentes à titre d'espèces stabilisantes dans les émulsions multiples de la présente invention possèdent un caractère amphiphile prononcé. De ce fait, dans une émulsion multiple selon l'invention, ces particules de surface modifiées se localisent pour l'essentiel aux interfaces de type eau/huile. Ainsi, on constate, notamment par cryo-microscopie électronique en transmission, que, dans une émulsion multiple selon l'invention, au moins 60%, de préférence au moins 75%, et avantageusement au moins 85% des particules de dimensions nanométriques de surface modifiée présentes sont localisés au niveau des interfaces de type eau/huile de l'émulsion. De façon particulièrement avantageuse, au moins 90% des particules, et de préférence au moins 95 % de ces particules est localisée aux interfaces de type eau/huile.

Généralement, au sein d'une émulsion multiple stabilisée selon l'invention, les particules de dimensions nanométriques de surface modifiée présentes à titre d'espèces stabilisantes assurent à elles seules la stabilisation d'au moins une interface de l'émulsion multiple, et généralement elles assurent au moins la stabilisation de l'émulsion des gouttelettes constituant la phase dispersée la plus interne de l'émulsion multiple. De façon particulièrement avantageuse, l'émulsification complète du système des phases en présence dans l'émulsion multiple de l'invention est assurée par lesdites particules de surface modifiée. Dans ces différents cas de figure, lorsque les particules de surface modifiée selon l'invention assurent la stabilisation d'une interface donnée, lesdites espèces stabilisantes à caractère solides sont présentes sur ladite interface avec un taux de couverture de l'interface compris entre 20 % et 100 %, et avantageusement d'au moins 50 %. Le taux de couverture auquel il est fait référence ici est le rapport de la surface couverte par les particules présentes à une interface donnée, rapporté à la surface totale développée par ladite interface.

Une bonne indication de ce taux de couverture peut par exemple être obtenue par une observation locale d'une interface en cryo-microscopie électronique.

Selon un mode particulièrement avantageux, l'émulsion multiple de l'invention est une émulsion triple où les particules solides de surface modifiée jouant le rôle d'espèces stabilisantes sont localisées au niveau de la surface des gouttelettes de la phase dispersée la plus interne, où elles assurent la stabilisation de l'émulsion de cette phase interne. Dans ce cas, la stabilisation des globules de l'émulsion triple, qui contiennent ces gouttelettes peut être assurée par des tensioactifs moléculaires classiques, ou bien, selon un mode plus avantageux, par des espèces stabilisantes constituées de particules nanométriques de surface modifiée selon l'invention.

Ainsi, une émulsion multiple stabilisée selon l'invention se présente avantageusement sous la forme d'une émulsion triple comprenant une phase continue, de préférence de nature aqueuse, au sein de laquelle sont dispersés des globules d'une première phase dispersée, de préférence de nature hydrophobe (avantageusement base d'une huile végétale telle que l'huile de colza, ou encore d'une huile silicone), lesdits globules comprenant des gouttelettes d'une phase continue, de préférence de nature aqueuse, la stabilisation de l'émulsion desdites gouttelettes au sein des globules étant assurée par des espèces stabilisantes selon l'invention, constituées de particules de dimensions nanométriques de surface modifiée telles que définies précédemment localisées aux interfaces eau/huile de ladite émulsion, et la stabilisation de l'émulsion des globules au sein de la phase continue étant également assurée par des espèces stabilisantes selon l'invention, identiques ou non aux espèces présentes aux interfaces de l'émulsion interne auxdits globules, et généralement distinctes de ces espèces.

Ainsi, une émulsion multiple stabilisée selon l'invention peut par exemple se présenter sous la forme d'une émulsion triple de type eau dans l'huile dans l'eau au sein de laquelle :

- la stabilisation de l'émulsion interne aux globules de phase huileuse est assurée par des particules de dimensions nanométriques à base d'un oxyde et/ou hydroxyde métallique, tel qu'un oxyde de cérium, avantageusement

de charge surfacique au moins égale à 2,5 micro-coulomb par cm^2 , de préférence au moins égale à 5 micro-coulomb par cm^2 , avantageusement au moins égale à 7,5 micro-coulomb par cm^2 , et de surface modifiée par des chaînes organiques complexées sur une partie de la surface desdites

5 particules ; et

-la stabilisation de l'émulsion des globules au sein de la phase continue aqueuse est assurée par des agents tensioactifs moléculaires usuels, ou, plus avantageusement, par des espèces stabilisantes selon l'invention, constituées de des particules de dimensions nanométriques à base d'un phosphate ou

10 d'un vanadate métallique, tel qu'un phosphate de calcium, avantageusement de charge surfacique au moins égale à 2,5 micro-coulomb par cm^2 , de préférence au moins égale à 5 micro-coulomb par cm^2 , avantageusement au moins égale à 7,5 micro-coulomb par cm^2 , et de surface modifiée par des chaînes organiques complexées à la surface de

15 ladite particule.

Selon un autre aspect, la présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'une émulsion multiple stabilisée par des particules solides de dimensions nanométriques de surface modifiée par des chaînes

20 organiques à caractère hydrophobe.

De façon caractéristique, le procédé de préparation d'une émulsion multiple selon l'invention est un procédé d'émulsification multiple dans lequel au moins une des étapes d'émulsification mises en œuvre consiste à réaliser une émulsion stabilisée par des espèces stabilisantes selon l'invention, c'est à dire par

25 des particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes.

Par "procédé d'émulsification multiple", on entend, au sens de la présente invention, tout procédé mettant en œuvre une suite d'au moins deux étapes d'émulsification, à savoir :

- une première étape d'émulsification d'un système de type eau/huile, menant à l'obtention d'une émulsion inverse (de type eau dans l'huile) ou d'une émulsion directe (de type huile dans l'eau) ; et
 - au moins une deuxième étape d'émulsification consistant à disperser l'émulsion réalisée dans la première étape sous forme de globules au sein d'une phase continue, ce par quoi on obtient une émulsion triple (de type eau dans l'huile dans l'eau ou de type huile dans l'eau dans l'huile), qui peut à nouveau être mise en œuvre dans une troisième étape d'émulsification menant à l'obtention d'une émulsion multiple à 4 phases,
- 10 ledit procédé pouvant ainsi comprendre n étapes successives d'émulsification (n étant supérieur ou égal à 2, de préférence égal à 2, 3 ou 4, généralement égal à 2 ou 3, et le plus souvent égal à 2), ce par quoi on obtient une émulsion multiple à (n+1) phases.

Généralement, on préfère que, dans le procédé d'émulsification multiple de l'invention, ladite étape consistant à réaliser une émulsion stabilisée par des espèces stabilisantes selon l'invention soit la première étape du procédé d'émulsification, qui consiste à réaliser l'émulsification d'un système de type eau/huile sous la forme d'une émulsion inverse (de type eau dans l'huile) ou d'une émulsion directe (de type huile dans l'eau). Avantageusement, mais de façon non limitative, au moins une autre étape d'émulsification du procédé est conduite en mettant en œuvre à titre d'espèces stabilisantes des particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes.

Ainsi, le procédé d'émulsification multiple de l'invention est avantageusement un procédé d'émulsification triple comprenant une première étape de préparation d'une émulsion directe ou inverse stabilisée par des particules de dimensions nanométriques de surface modifiée selon l'invention, et une étape ultérieure d'émulsification de l'émulsion obtenue à l'issue de la première étape sous forme de globules au sein d'une phase continue, ladite deuxième étape d'émulsification mettant en œuvre à titre d'agents stabilisants des agents tensioactifs moléculaires, ou, plus avantageusement, des particules de

dimensions nanométriques de surface modifiée selon l'invention, identiques ou différentes de celles mises en œuvre dans la première étape d'émulsification.

L'étape caractéristique du procédé d'émulsification multiple de la présente invention, qui consiste à réaliser une émulsion d'un système de type eau/huile stabilisée par des espèces stabilisantes constituées de particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes, peut être conduite soit en introduisant de telles espèces stabilisantes préformées au sein d'un mélange comprenant une phase hydrophile et une phase hydrophobe, soit en formant lesdites espèces stabilisantes *in situ*, lors de l'émulsification.

Ainsi, selon un premier mode de réalisation du procédé de l'invention, l'étape de formation d'une émulsion stabilisée par des particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes est effectuée en réalisant l'émulsification d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe en présence de telles particules de surface modifiées préparées dans une étape antérieure.

Selon ce premier mode de mise en œuvre, lesdites particules de surface modifiée sont généralement introduites en suspension dans une phase hydrophile ou dans une phase hydrophobe, ou encore sous forme d'une poudre sèche redispersable.

Selon ce premier mode de réalisation du procédé de l'invention, lesdites particules de surface modifiée sont le plus souvent obtenues selon un procédé de préparation consistant à former une émulsion à partir d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe en présence de particules colloïdales de dimensions nanométriques de surface hydrophile, et avantageusement de charge superficielle non nulle, et d'un tensioactif moléculaire comprenant des groupements susceptibles de développer des interactions (notamment de type liaison hydrogène, liaison électrostatique ou liaison complexante) avec lesdites particules, ledit tensioactif moléculaire étant spécifiquement mis en œuvre en une quantité telle que le taux théorique de recouvrement de la surface des particules par la totalité desdits groupements susceptibles de développer des interactions

est compris entre 5 et 90%, et de préférence entre 10 et 80%, ce par quoi on obtient un ancrage des particules colloïdales associées aux tensioactifs moléculaires aux interfaces eau/huile de l'émulsion, tout en évitant le transfert de ces particules colloïdales associées au tensioactif moléculaire vers la phase hydrophobe.

5 Le taux théorique de recouvrement des particules auquel il est fait référence ici est calculé comme le rapport de la surface théorique que sont théoriquement capable de recouvrir les groupements susceptibles de développer des interactions qui sont présents à la surface des agents tensioactifs de l'invention, rapportée à la surface totale des particules de dimensions
10 nanométriques présentes. Ce rapport est de préférence inférieur à 75 %, de préférence inférieur à 60 %.

L'ancrage spécifique des particules aux interfaces induit pour les particules une zone orientée vers la phase hydrophobe et une zone orientée vers la zone hydrophile. Un tel ancrage peut être visualisé par exemple par cryo-
15 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.

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

Cas 1 :

Les interactions entre les particules et les tensioactifs moléculaires sont
25 des liaisons suffisamment fortes. Dans ce cas, les particules ancrées aux interfaces sont des agents stabilisants utilisables selon l'invention, où la fixation des tensioactifs moléculaires 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.

30 Cas 2 :

Les interactions entre les particules et les tensioactifs moléculaires sont suffisamment faibles pour que ces 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 moléculaires initialement mis en œuvre, ce par quoi on obtient des agents stabilisants selon l'invention localisés aux interfaces d'une émulsion de type eau/huile, formés de particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées de façon non homogène des chaînes organiques à caractère hydrophobe préférentiellement orientées vers la phase hydrophobe.

Avant leur mise en œuvre dans le procédé d'émulsification multiple de l'invention, les agents stabilisants à caractère amphiphile obtenus aux interfaces des émulsions obtenues dans les cas 1 et 2 sont généralement isolés de l'émulsion par extraction ou évaporation sélective de l'une des phases en présence de façon à obtenir les agents stabilisants sous la forme d'une dispersion dans une phase continue hydrophobe ou hydrophile, ou bien par élimination totale des phases en présence, de façon à obtenir les agents stabilisants sous la forme d'une poudre redispersable en milieu aqueux ou en milieu hydrophobe.

Ainsi, selon une première variante, les agents stabilisants mis en œuvre selon le premier mode de réalisation de la présente invention peuvent être obtenus selon un procédé comprenant les étapes consistant à :

(a1) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse de particules colloïdales de dimensions nanométriques et de surface hydrophile, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer par complexation, par liaison électrostatique ou par liaison hydrogène aux particules colloïdales dans les proportions prédéfinies ;

(b1) réaliser un mélange par addition de la phase hydrophobe à la dispersion aqueuse ou par addition de la dispersion aqueuse dans ladite phase hydrophobe ;

(c1) soumettre le mélange obtenu à une émulsification ; et

(d1) récupérer les agents stabilisants présents aux interfaces de l'émulsion obtenue, sous forme d'une dispersion en milieu aqueux ou hydrophobe, ou sous forme d'une poudre sèche.

La phase hydrophobe mise en œuvre dans l'étape (a1) 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, qui peuvent notamment être choisis parmi les hydrocarbures aliphatiques et/ou cycloaliphatiques, les hydrocarbures chlorés, les éthers aliphatiques et cycloaliphatiques, les cétones non miscibles à l'eau, les esters, les huiles végétales, ou encore les huiles de silicone. Il est à noter que la nature exacte de la phase hydrophobe mise en œuvre dans l'étape (a1) est à adapter en fonction de la nature du tensioactif moléculaire utilisé. En effet, il est notamment à souligner que l'affinité entre la phase hydrophobe et le tensioactif moléculaire mis en œuvre dans l'étape (a1) doit être suffisamment faible pour qu'on observe effectivement l'ancrage des particules aux interfaces de l'émulsion réalisée à l'issue de l'étape (c1).

En d'autres termes, la phase hydrophobe et le tensioactif ionique moléculaire utilisés dans les étapes (a1) à (c1) sont généralement choisis de façon à ce que ledit tensioactif moléculaire ne mène pas, en l'absence de particules colloïdales, à une émulsion optimale, notamment en terme de stabilité, d'une phase hydrophile avec la phase hydrophobe mise en œuvre. De façon générale, la phase hydrophobe et la chaîne hydrophobe du tensioactif ionique moléculaire mis en œuvre sont choisis de façon à ce que ladite phase hydrophobe présente une faible compatibilité avec la chaîne hydrophobe du tensioactif moléculaire utilisé.

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

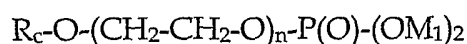
dispersion de London, l'énergie de polarité de Keesom et à un paramètre lié aux forces de liaison hydrogène. A ce sujet, on pourra notamment se reporter à l'article de J. Hidelbrand, dans le Journal of the American Chemical Society, volume 38, page 1452, (1916) ou à l'ouvrage de J. Hidelbrand et al., "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. 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 dans l'étape (a1) est préférentiellement une huile végétale telle qu'une huile de soja, une huile de colza, une huile de coco, ou une huile de lin. Dans le cas de la mise en œuvre d'un tensioactif moléculaire 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.

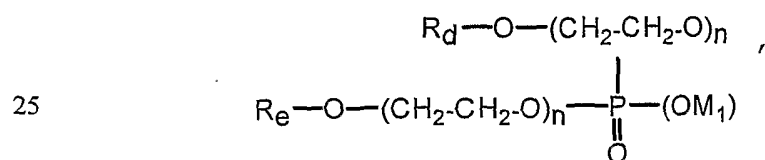
La nature de l'agent tensioactif moléculaire mis en œuvre dans les étapes (a1) à (c1) est quant à elle à adapter en fonction de la nature de l'émulsion (directe ou inverse) envisagée et de la nature (taille, composition...) des particules utilisées. Toutefois, dans le cas général, les agents tensioactifs moléculaires mis en œuvre possèdent généralement une masse moléculaire de 100 g/mol à 10 000 g/mol, et avantageusement de 100 g/mol et 5 000 g/mol. Ces agents tensioactifs moléculaires peuvent 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. En effet, le but des étapes (a1) à (c1) est spécifiquement de formuler une composition émulsifiante comprenant des particules de surface modifiée où la fixation des chaînes hydrophobes en surface est assurée par complexation forte.

Ainsi, dans le cas général, de façon notamment à assurer une cohésion optimale entre la particule et le tensioactif moléculaire au sein de la composition émulsifiante obtenue, les tensioactifs moléculaires mis en œuvre dans les étapes (a1) à (c1) sont préférentiellement des tensioactifs moléculaires à tête polaire complexante pouvant par exemple être des tensioactifs à tête polaire acide carboxylique ou carboxylate, des tensioactifs à tête polaire acide phosphorique ou phosphate, des tensioactifs à tête polaire acide sulfosuccinique ou sulfosuccinate, ou encore des 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 moléculaires peuvent également être choisis parmi les alkyl éthers 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 éthers phosphates polyoxyéthylénés. Par "alkyl éthers 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 alkylaryle, plus particulièrement un radical alkylphényle, avec notamment une chaîne alkyle possédant de 8 à 12 atomes de

carbone ; un radical arylalkyle, plus particulièrement un radical phénylaryle ; 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
5 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
- 10 - les poly-oxy-éthylène oleocétyl ether phosphate Rhodafac® PA 35
- les poly-oxy-éthylène nonylphenyl ether phosphate Rhodafac® PA 17
- les poly-oxy-éthylène nonyl(ramifié) ether phosphate Rhodafac® RE 610

Le tensioactif moléculaire de l'étape (a1) peut également être choisi parmi les diakylsulfosuccinates c'est à dire les composés de formule $R_6-O-C(O)-$
15 $CH_2-CH(SO_3M_2)-C(O)-O-R_7$ 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
20 copolymère séquencé comprenant une partie hydrophile comportant des fonctions complexantes, de préférence carboxylates et/ou phosphates.

Par ailleurs, et quelle que soit la nature de l'émulsion et du ou des tensioactif(s) moléculaire(s) mis en œuvre dans les étapes (a1) à (c1), la concentration totale en tensioactif ionique moléculaire au sein de la phase
25 hydrophobe ou hydrophile est généralement telle que la quantité de tensioactif ionique moléculaire est mise en œuvre à raison de 0,01 à 0,6 équivalents molaires, et de préférence à raison de 0,02 à 0,3 équivalents molaires par rapport à la quantité totale de métal présent sous forme d'oxyde, d'hydroxyde, de phosphate ou de vanadate métallique dans les particules colloïdales mises en œuvre.

Avantageusement, les particules colloïdales mises en œuvre dans les étapes (a1) à (c1) sont introduites sous la forme de dispersions colloïdales possédant des distributions granulométriques de préférence monodispersées et avantageusement caractérisées par un taux d'agglomération interparticulaire inférieur à 20 % en nombre, de préférence inférieur à 5 %, au sein desquelles le diamètre hydrodynamique moyen des particules est avantageusement compris entre 2 et 50 nm et de préférence inférieur à 10 nm. Au sein de ces dispersions, les particules sont avantageusement formées au moins partiellement d'un oxyde, d'un hydroxyde et/ou d'un oxy-hydroxyde d'un métal choisi de préférence parmi le cérium, le titane ou l'aluminium. Alternativement, elles peuvent aussi être formées au moins partiellement d'un phosphate, d'un hydrophosphate ou d'un vanadate d'un métal choisi de préférence parmi le calcium ou une terre rare, notamment le lanthane. Ces particules peuvent présenter en surface des groupements chimiques variés, avantageusement des groupements -OH, ou encore des groupements de surface de type acétate, nitrate, chlorure, amine ou encore des citrates.

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, FR 99 14728.

Il est à souligner que les différents paramètres à mettre en œuvre dans les étapes (a1) à (c1) sont à adapter au cas par cas. Toutefois, dans le cas général, la concentration en particules colloïdales dans les dispersions colloïdales mises en œuvre dans les étapes (a1) à (c1) est généralement comprise entre 10^{20} et 4.10^{21} particules par litre et de préférence entre 2.10^{20} et 10^{21} particules par litre.

Le rapport du volume de la phase dispersée sur le volume total de l'émulsion réalisée dans l'étape (c1) est quant à lui généralement compris entre 5 et 85 %, de préférence entre 15 et 80 %, et de façon particulièrement avantageuse au moins égal à 20 %.

L'étape (c1) menant à la formation de l'émulsion à partir des phases hydrophobe et aqueuse est généralement conduite par dispersion ou microfluidisation à température ambiante, notamment par mise en œuvre d'un disperseur rapide de type Ultraturax®. Dans ce cas, l'émulsion est généralement
5 obtenue en soumettant le mélange résultant de l'étape (b1) à une dispersion sous cisaillement, généralement réalisée pendant une durée de 15 secondes à 1 heure, et de préférence pendant une durée de 30 secondes à 2 minutes, avec une vitesse d'agitation avantageusement comprise entre 5 000 et 20 000 tours par minutes.

Cette étape (c1) d'émulsification conduit à une émulsion dite "brute",
10 où, compte tenu de la mise en œuvre préférentielle d'un excès de particules colloïdales, une portion éventuellement importante des particules colloïdales peut ne pas être située aux interfaces de type eau/huile de l'émulsion. De ce fait, on peut soumettre l'émulsion brute obtenue à l'issue de l'étape (c1) à une étape ultérieure de centrifugation. Le cas échéant, cette centrifugation est conduite à
15 une vitesse avantageusement comprise entre 1 000 et 5 000 tours par minutes et pendant une durée allant de 2 minutes à 30 minutes. Généralement, cette centrifugation conduit à l'obtention de 3 phases : la phase supérieure du type de la phase continue de l'émulsion brute de l'étape (c1), la phase inférieure constituant le culot de centrifugation et comprenant généralement les particules
20 colloïdales mises en œuvre de façon excédentaire, et une phase intermédiaire constituée par une émulsion stabilisée de qualité améliorée. C'est cette émulsion stabilisée constituant la phase intermédiaire qui est, le cas échéant, récupérée à l'issue de l'étape de centrifugation.

Que cette étape de centrifugation soit conduite ou non, on peut ensuite
25 soumettre l'émulsion obtenue à une étape de traitement thermique visant à renforcer les interactions entre particules et tensioactifs moléculaires. De préférence, cette étape de traitement thermique est conduite en portant l'émulsion obtenue à l'issue 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
30 de 30 minutes à 24 heures, et avantageusement comprise entre 2 heures et 5

heures. Lors de cette étape de traitement thermique, l'émulsion peut être portée à ladite température, soit directement, soit par une montée progressive en température allant, le cas échéant, de 4°C par minute à 0,2°C par minute.

L'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (c1) et des éventuelles étapes de centrifugation et/ou de traitement thermique est ensuite soumise à l'étape (d1) de récupération des particules de surface modifiée obtenues aux interfaces de l'émulsion.

Selon une première variante, l'étape (d1) est réalisée de façon à obtenir les particules de surface modifiée sous la forme d'une dispersion au sein d'une phase essentiellement aqueuse ou d'une phase essentiellement hydrophobe. Dans ce cadre, l'étape (d1) comprend généralement une étape consistant à concentrer l'émulsion en la phase de type eau (respectivement de type huile), par exemple par évaporation de la phase de type huile (respectivement de la phase de type eau), éventuellement couplée à une addition d'une phase de type eau (respectivement de type huile), ou par des lavages successifs de l'émulsion par différents solvants de polarités croissantes (respectivement par des solvants de polarités décroissantes). 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.

Selon une autre variante, l'étape (d1) est réalisée de façon à obtenir les particules de surface modifiée sous la forme d'une poudre redispersable. Dans ce cas, l'étape (d1) comprend généralement une étape d'évaporation des phases aqueuse et hydrophobe, généralement à basse température, c'est à dire inférieure à 150°C, et généralement à une température comprise entre 20 et 120 °C, cette étape étant de préférence précédée d'une étape d'ultracentrifugation de l'émulsion, destinée à réaliser une pré-concentration de l'émulsion sous forme d'un culot d'ultracentrifugation, cette étape étant conduite, le cas échéant, de préférence à raison de 5 000 à 30 000 tours par minute, avantageusement à raison de 3 000 à 25 000 tours par minute, et pendant une durée allant généralement de 1 à 8 heures, et de préférence pendant une durée allant de 2 à 6 heures. Dans la

mesure où ces étapes de concentrations successives peuvent mener, dans le cadre de l'utilisation de certaines particules colloïdales, à des phénomènes d'agglomérations interparticulaire susceptibles de nuire aux propriétés stabilisantes des espèces solides obtenues, les particules colloïdales mises en œuvre selon cette variante sont de préférence, mais de façon non limitative, des 5 particules d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxy-hydroxyde de cérium, de titane ou d'aluminium, ou encore des particules à base de phosphate de calcium ou de vanadates de terres rares, présentant avantageusement une charge surfacique au moins égale à 2,5 micro-coulomb par cm^2 , et de préférence au moins égale à 5 10 micro-coulomb par cm^2 . Ainsi, il s'agit avantageusement de particules possédant en soi un caractère redispersable, telles que les particules à base d'oxyde de cérium ou de titane du type de celles décrites dans les demandes de brevet FR 99 01939 ou FR 99 16786. Par ailleurs, on préfère généralement dans ce cas que la phase hydrophobe de l'étape (a1) soit une huile possédant un faible point 15 d'ébullition, avantageusement inférieur à 180°C , de préférence inférieur à 150° et encore plus préférentiellement inférieur à 120°C .

Selon une autre variante du procédé d'émulsification multiple de l'invention, les agents stabilisants mis en œuvre peuvent être des particules solides à caractère amphiphile, de surface modifiée par la présence de chaînes à 20 caractère hydrophobe liées de façon covalente à leur surface. Dans ce cas, ces agents stabilisants sont généralement obtenus selon un procédé comprenant les étapes consistant à :

(a2) former une émulsion intégrant des tensioactifs moléculaires et des particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxy- 25 hydroxyde métallique de dimensions nanométriques et de charge surfacique non nulle aux interfaces de type eau/huile ;

(b2) 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 30 dans la phase continue et comprenant une chaîne organique à caractère au moins majoritairement hydrophobe ;

(c2) éliminer au moins partiellement les tensioactifs moléculaires présents à l'issu de l'étape (β) ; et .

(d2) récupérer les particules de surface modifiée obtenues aux interfaces de type eau/huile, sous forme d'une dispersion en milieu aqueux ou
5 hydrophobe, ou sous forme d'une poudre sèche.

L'émulsion de l'étape (a2) 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 avantageusement constituée d'un mélange eau-éthanol comprenant de préférence de 20 à 50 % d'éthanol en volume, ce rapport étant
10 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 (a2) peut quant à elle
15 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 dans l'étape (a1). 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
20 avantageusement être une coupe pétrolière du type des coupes pétrolières ISOPAR commercialisées par Exxon (coupes pétrolières aliphatiques en C_{12} - C_{14}).

Quelle que soit la nature de ses constituants, l'émulsion de l'étape (a2) est avant tout caractérisée par la présence d'agents tensioactifs moléculaires. Ces agents tensioactifs moléculaires jouent le rôle d'agents émulsifiants transitoires et
25 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 moléculaires jouant le rôle d'agents émulsifiants transitoires sont préférentiellement utilisés sous la forme de l'association d'au moins un tensioactif moléculaire de type non ionique et d'au
30 moins un tensioactif moléculaire de type ionique. Par ailleurs, il est également à

noter que ces tensioactifs moléculaires 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) moléculaire(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 ionique à tête Sorbitane, ou encore les tensioactifs commercialisés sous la marque Span par la société Fluka.

Le ou les tensioactif(s) ionique(s) moléculaire(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 moléculaires 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 moléculaires sont généralement des tensioactifs à tête polaire carboxylate, avantageusement des carboxylates alkyl éthoxylés 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 dimensions nanométriques mises en œuvre dans l'étape ($\alpha 2$) sont des particules colloïdales comprenant, au moins en surface, un oxyde de silicium, un oxy-hydroxyde 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 4.10^{21} particules par litre, et de préférence entre 10^{21} et 4.10^{21} particules par litre. Par ailleurs, ces dispersions
5 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 (a2) est spécifiquement d'obtenir une émulsion où des particules de dimensions nanométriques de charge surfacique non nulle sont
10 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
15 hydrophobes sur la surface par mise en œuvre dans l'étape (b2) 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 (b2) s'effectue par
20 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 (a2) est avantageusement une phase
25 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
30 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 groupements méthoxy ou éthoxy, et R désigne une chaîne alkyle ethoxylée $R^4-(CH_2-CH_2-O)_n$,
5 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 mis en œuvre dans l'étape (b2), la quantité dudit réactif mis en œuvre dépend du taux
10 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
15 la surface totale des particules mises en oeuvre dans l'étape (b2) est généralement comprise entre 0,1 et 10 molécules de silane par nm^2 . Cette quantité est généralement additionnée progressivement, avantageusement 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,
20 avantageusement pendant une durée allant de 2 à 16 heures, et de préférence à une température allant de $15^\circ C$ à $25^\circ C$.

L'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (b2) 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
25 l'invention.

Pour ce faire, l'étape (c2) 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
30 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 avantageusement la même phase hydrophobe que celle mise en œuvre dans l'émulsion de l'étape (a2). 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 moléculaire à éliminer. Ainsi, dans le cas de la mise en œuvre d'un tensioactif moléculaire 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 moléculaire 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.

L'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (c2) est soumise à une étape ultérieure (d2) de récupération des particules de surface modifiée présentes aux interfaces de l'émulsion obtenue. Cette étape (d1) est généralement conduite dans des conditions similaires à celles de l'étape (d1) définie précédemment. Ainsi, elle peut notamment comprendre une éventuelle étape d'ultracentrifugation, suivie d'une évaporation plus ou moins poussée des phases aqueuses et/ou hydrophobe, ce par quoi on obtient les particules de surface modifiée sous forme de dispersion dans une phase essentiellement hydrophobe ou dans une phase essentiellement aqueuse, ou bien encore sous forme d'une poudre sèche redispersable.

Selon encore un autre mode de réalisation envisageable, les espèces stabilisantes constituées de particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes mises en œuvre dans le procédé d'émulsification multiple de la présente invention peuvent être des particules obtenues selon un procédé de préparation consistant à réaliser une

hydrophobisation partielle de particules de dimensions nanométriques au sein d'un milieu homogène aqueux ou d'un mélange homogène d'eau et d'un solvant hydrosoluble. Dans ce cadre, les particules de surface modifiées sont de préférence des particules formées au moins partiellement d'un oxyde métallique tel qu'un oxyde de cérium, présentant de préférence une charge surfacique non nulle, à la surface desquelles on réalise une immobilisation homogène et partielle de tensioactifs de type ionique, ce greffage étant généralement réalisé en introduisant lesdites particules sous la forme d'une dispersion colloïdale au sein d'un milieu aqueux ou hydro-alcoolique où lesdits agents tensioactifs sont au moins partiellement solubilisés, la quantité d'agents tensioactifs mis en œuvre étant de préférence telle que le taux de couverture théorique des particules par lesdits agents tensioactifs, exprimé par la surface maximale des particules susceptibles d'être engagées dans les liaisons avec lesdits agents tensioactifs rapportée à la surface totale développée par lesdites particules, est inférieur à 80%, et de préférence inférieure à 60%. Selon une autre possibilité, les particules de surface modifiées peuvent également être des particules formées au moins partiellement d'un oxyde de silicium, d'oxyde de titane et/ou d'oxy-hydroxyde d'aluminium, à la surface desquelles on réalise une immobilisation homogène et partielle de chaînes hydrophobes fonctionnalisées par une fonction silane terminale, par création de liaisons covalentes à la surface de la particule, ce greffage étant généralement réalisé en introduisant lesdites particules sous la forme d'une dispersion colloïdale au sein d'un milieu aqueux ou hydro-alcoolique où lesdits agents de type silane sont solubilisés, la quantité d'agents de type silane mis en œuvre étant de préférence telle que le taux de couverture théorique des particules par lesdits agents tensioactifs, exprimé par la surface maximale des particules susceptibles d'être engagées dans les liaisons avec lesdits agents tensioactifs rapportée à la surface totale développée par lesdites particules, est inférieur à 80%, et de préférence inférieure à 60%.

Quel que soit leur mode d'obtention exact, on préfère, lorsqu'on met en œuvre des agents stabilisants préformés dans le procédé d'émulsification multiple de l'invention, que ces agents stabilisants préformés sont des particules

de dimensions nanométriques à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de titane, et/ou d'oxy-hydroxyde d'aluminium de surface modifiée par des carbonates alcoxyéthylénés ou encore de phosphate de calcium de surface modifiée par des acides aminés, sous forme sèche ou en dispersion dans un milieu aqueux ou de nature hydrophobe. Le plus souvent, lors de la mise en œuvre d'agents stabilisants préformés, la phase aqueuse soumise à l'émulsification peut comprendre des sels, en une quantité avantageusement comprise entre 0,01 et 0,5 mole par litre, avantageusement en une quantité inférieure à 0,2 mole par litre, et/ou des sucres tels que le glucose, le saccharose ou le lactose, qui augmentent la pression osmotique de la phase aqueuse, ce qui a pour effet d'améliorer la stabilisation de l'émulsion multiple formée in fine. La phase aqueuse peut également comprendre des agents viscosants tels que des gommes xanthanes. De ce fait, on préfère mettre en œuvre des particules de surface modifiées présentant une charge surfacique supérieure ou égale à 2,5 micro-coulomb par cm^2 , et de préférence supérieur ou égale à 5 micro-coulomb par cm^2 , et avantageusement supérieur ou égale à 7,5 micro-coulomb par cm^2 dans les conditions de mise en œuvre de l'étape d'émulsification où elles sont utilisées.

Généralement, lorsqu'on met en œuvre des agents stabilisants préformés formés de particules nanométriques de surface modifiée dans une des étapes d'émulsification du procédé d'émulsification multiple de l'invention, lesdites particules sont introduites en suspension dans une des deux phases soumises à ladite étape d'émulsification. Alternativement, ces particules peuvent être introduites avant ou pendant le processus d'émulsification des deux phases soumises à l'émulsification, sous forme sèche, ou en suspension dans une phase aqueuse ou hydrophobe. Dans certains cas, il peut se révéler avantageux de soumettre les particules mises en œuvre à une désagglomération, notamment sous ultrasons ou sous cisaillement mécanique.

Selon un autre mode de mise en œuvre du procédé d'émulsification multiple de l'invention, l'étape caractéristique de formation d'une émulsion stabilisée par des particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes est réalisée non pas en mettant en œuvre ces

agents stabilisants à l'état préformé, mais en réalisant leur préparation in situ lors de l'émulsification. Dans ce cas, l'étape caractéristique de formation d'une émulsion stabilisée par des particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes est généralement réalisée en effectuant l'émulsification d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe en présence de particules colloïdales de dimensions nanométriques de charge superficielle non nulle dans les conditions de l'émulsification, et de tensioactifs moléculaires capables de se lier par liaison complexante, ionique ou électrostatique à la surface desdites particules, ledit tensioactif moléculaire étant spécifiquement mis en œuvre en une quantité telle que le taux théorique de recouvrement de la surface des particules par la totalité desdits groupements susceptibles de développer des interactions est compris entre 5 et 90%, de préférence inférieur à 80%, et encore plus avantageusement inférieur à 75%, ce par quoi on obtient un ancrage des particules colloïdales associées aux tensioactifs moléculaires aux interfaces eau/huile de l'émulsion, tout en évitant le transfert de ces particules colloïdales associées au tensioactif moléculaire vers la phase hydrophobe.

De préférence, les particules colloïdales mises en œuvre dans ce mode de réalisation particulier du procédé de l'invention sont des particules colloïdales à base d'un oxyde, d'un hydroxyde ou d'un oxy-hydroxyde d'un métal avantageusement choisi parmi le cérium, le silicium, l'aluminium ou le titane, ou à base d'un phosphate ou d'un vanadate d'un métal choisi parmi le calcium ou une terre rare. De préférence, ces particules présentent une granulométrie monodispersée. Il peut avantageusement s'agir de particules de morphologie isotrope présentant de préférence un diamètre hydrodynamique moyen avantageusement comprise entre 2 et 50 nm, et de préférence comprise entre 3 et 20 nm, et avantageusement inférieure ou égale à 10 nm, ou bien il peut s'agir de particules de morphologie anisotrope présentant une longueur moyenne avantageusement comprise entre 10 et 100 nm, de préférence inférieure à 20 nm, avec un rapport d'aspect de préférence compris entre 2 et 100.

Là encore, notamment de façon à favoriser la stabilisation de l'émulsion multiple, la phase aqueuse soumise à l'émulsification comprend le plus souvent des sels, en une quantité avantageusement comprise entre 0,01 et 0,5 mole par litre, et de préférence en une quantité inférieure à 0,2 mole par litre, et/ou des sucres tels que le glucose, le saccharose ou le lactose, qui augmentent la pression osmotique de la phase aqueuse. La phase aqueuse peut également comprendre des agents viscosants tels que des gommes xanthanes. De ce fait, on préfère mettre que les particules colloïdales mises en oeuvre présentent une charge surfacique supérieure ou égale à 2,5 micro-coulomb par cm^2 , et de préférence supérieur ou égale à 5 micro-coulomb par cm^2 , et encore plus avantageusement supérieure à 20 micro-coulomb par cm^2 dans les conditions de mise en oeuvre de l'étape d'émulsification où elles sont utilisées. Ainsi, il peut avantageusement s'agir de particules colloïdales d'oxyde de cérium, de phosphate de calcium ou encore de phosphate de lanthane par exemple obtenus selon un procédé tel que décrit notamment dans la demande de brevet EP 208 580.

Selon ce second mode de mise en oeuvre, les particules colloïdales utilisées sont de préférence introduites sous la forme d'une dispersion colloïdale en milieu aqueux ou hydrophobe, et de préférence en milieu aqueux.

Ainsi, selon ce second mode de préparation des émulsions multiples stabilisées selon l'invention, l'étape caractéristique d'émulsification de formation d'une émulsion stabilisée par des particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes peut avantageusement être réalisée par un procédé comportant les étapes consistant à :

(α) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse desdites particules colloïdales de dimensions nanométriques, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer par complexation aux particules colloïdales ;

(β) 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

(γ) soumettre le mélange obtenu à un émulsification,

- 5 où les étapes (α), (β) et (γ) peuvent avantageusement être conduites dans les conditions préférentielles définies pour les étapes (a1), (b1) et (c1) définies précédemment.

Quelle que soit la nature exacte de la ou des étape(s) d'émulsification mettant en œuvre les espèces stabilisantes selon l'invention, constituées de
10 particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes, le procédé d'émulsification multiple de la présente invention comprend de préférence les étapes consistant à :

(A) former, à partir d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe, une émulsion stabilisées par des particules de dimensions nanométriques à la
15 surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes, de préférence une émulsion inverse de type eau dans l'huile, selon une étape d'émulsification mettant en œuvre de tels agents stabilisant, telle que décrite précédemment ; et

(B) réaliser une dispersion de l'émulsion réalisée dans l'étape (A) sous la forme de globule au sein d'une phase continue, étant entendu que cette phase
20 continue est une phase aqueuse lorsque l'émulsion réalisée dans l'étape (A) est une émulsion inverse, et que cette phase continue est une phase hydrophobe lorsque l'émulsion réalisée dans l'étape (A) est une émulsion directe.

De préférence l'étape d'émulsification (A) est une étape d'émulsification comprenant les étapes (α), (β) et (γ) telles que définies
25 précédemment. Quelle que soit la nature exacte de cette étape (A), les particules de dimensions nanométriques de surface modifiée jouant le rôle d'agents stabilisants dans cette étape (A) sont avantageusement des particules au moins partiellement formées d'un oxyde métallique, de préférence un oxyde de cérium, de silicium et/ou de titane, et avantageusement un oxyde de cérium, à la surface
30 desquels sont liés des tensioactifs moléculaires, de préférence de type anionique.

Dans l'étape (A), notamment de façon à augmenter la pression osmotique de la phase aqueuse, et à adapter ainsi les pressions des différentes phases en présence dans l'émulsion multiple qui est obtenue à l'issue du procédé d'émulsification de l'invention, la phase aqueuse mise en œuvre dans l'étape (A) comprend généralement un sel, le plus souvent NaCl, KCl, Na₂SO₄ ou encore K₂SO₄, en une teneur comprise entre 0,01 et 0,5 mole par litre, de préférence en une teneur inférieure à 0,2 mole par litre, et/ou un sucre, tel que le glucose, le lactose ou le saccharose, en une teneur avantageusement comprise entre 1 et 10% en masse par rapport à la masse totale de la phase aqueuse, et de préférence entre 2,5 et 7,5% en masse par rapport à la masse totale de la phase aqueuse, et avantageusement entre 4 et 6% en masse par rapport à la masse totale de la phase aqueuse.

Généralement, la phase aqueuse de l'étape (A) contient en outre un composé actif, généralement hydrosoluble, notamment un actif cosmétique ou un composé pharmaceutique, ledit composé se retrouvant encapsulé dans les gouttelettes internes de l'émulsion multiple obtenue à l'issue du procédé.

Il est à noter que les agents stabilisants mis en œuvre dans la stabilisation de l'émulsion de l'étape (A) possèdent un caractère solide qui leur confère une mobilité très réduite, ce qui induit généralement une très faible bonne stabilisation de l'émulsion obtenue, pour laquelle les phénomènes de coalescence entre les gouttelettes sont extrêmement réduits. De plus, les inventeurs ont mis en évidence que la mise en œuvre des particules de dimensions nanométriques de surface modifiée définies précédemment peuvent conduire à l'obtention d'émulsion présentant une taille de gouttelettes très faible, sous réserve de réaliser l'émulsification sous une contrainte mécanique suffisante. Ainsi, l'émulsion stabilisée par des particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes qui est obtenue à l'issue de l'émulsification de l'étape (A) peut avantageusement comprendre des gouttelettes de dimension moyenne comprise entre 0,1 et 5 microns, avantageusement inférieure à 3 microns, et de façon encore plus préférentielle inférieure à 2 microns, voire à 1 micron.

Notamment de façon à ce que la dispersion de l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (A) au sein de la phase continue s'opère de façon optimale, on préfère généralement que la phase continue mise en œuvre dans l'étape (B) présente sensiblement la même viscosité que celle de l'émulsion obtenue à l'issue de l'étape (A). Ainsi, lorsque l'émulsion stabilisée obtenue à l'issue de l'émulsification de l'étape (A) est une émulsion inverse, la phase continue mise en œuvre dans l'étape (B) comprend généralement un agent viscosant, notamment une gomme xanthane, en une quantité suffisante pour que ladite phase aqueuse présente sensiblement la même viscosité que celle de l'émulsion inverse obtenue à l'issue de l'étape (A). Dans ces conditions, on parvient à réaliser, dans les émulsions multiples obtenues à l'issue de l'étape (B), des globules dispersés au sein de la phase continue présentant une taille moyenne comprise entre 50 et 250 microns, et avantageusement inférieure à 150 microns, voire à 100 microns.

La phase aqueuse continue mise en œuvre dans l'étape (B) lorsque l'émulsion stabilisée obtenue à l'issue de l'émulsification de l'étape (A) est une émulsion inverse comprend en outre de façon avantageuse un sel, le plus souvent NaCl, KCl, Na₂SO₄ ou encore K₂SO₄, en une teneur comprise entre 0,01 et 0,5 mole par litre, de préférence en une teneur inférieure à 0,2 mole par litre, et/ou un sucre, tel que le glucose, le lactose ou le saccharose, en une teneur avantageusement comprise entre 1 et 10% en masse par rapport à la masse totale de la phase aqueuse, et de préférence entre 2,5 et 7,5% en masse par rapport à la masse totale de la phase aqueuse, et avantageusement entre 4 et 6% en masse par rapport à la masse totale de la phase aqueuse.

Il est par ailleurs à noter que l'étape (B) peut mettre en œuvre des agents tensioactifs moléculaires usuels à titre d'agents stabilisants de la dispersion réalisée, toutefois, de façon préférentielle, l'étape (B) est une étape d'émulsification mettant en œuvre des particules de dimensions nanométriques de surface modifiée telle que décrite précédemment à titre d'agents stabilisants. Dans ce cadre, il est particulièrement avantageux que l'étape d'émulsification (A) conduise à l'obtention d'une émulsion inverse (eau dans l'huile). Dans ce cas, l'étape (B) comprend en règle générale les étapes consistant à additionner des

agents tensioactifs, de préférence des agents tensioactifs anioniques, à la phase hydrophobe de l'émulsion obtenue dans l'étape (A), à mélanger l'émulsion inverse obtenue à une dispersion colloïdale aqueuse de particules de dimensions nanométriques, de préférence au moins partiellement formée d'un phosphate métallique, avantageusement d'un phosphate de calcium, et à soumettre le mélange obtenu à une émulsification.

Quelle que soit leur nature exacte et leur mode spécifique d'obtention, les émulsions multiples de la présente invention possèdent en règle générale une stabilité suffisante pour pouvoir assurer l'encapsulation de composés actifs, notamment des agents cosmétiques ou pharmaceutiques sensibles. Cette utilisation, ainsi que les compositions cosmétiques, pharmaceutiques, ou agrochimiques comprenant des émulsions multiples stabilisées telles que décrites précédemment, en particulier celles intégrant des composés actifs au sein de l'une de leur phase, par exemple au sein de leur phase dispersée la plus interne, constituent un autre objet spécifique de la présente invention.

Les exemples illustratifs exposés ci-après concerne la préparation d'émulsions triples stabilisées selon l'invention.

Exemple 1 : Préparation d'une émulsion triple stabilisée de type eau/huile de colza/eau

Préparation d'une émulsion inverse stabilisée par des particules d'oxyde de cérium de surface modifiée

Une dispersion aqueuse (D) de particules colloïdales d'oxyde de cérium à 0,25 mole par litre en cérium et à 0,1 mole par litre en NaCl a été préparée en mélangeant :

(1) 75,75 mL d'une dispersion colloïdale d'une de diamètre moyen égal à 3 nm, et de pH égal à 4,7 réalisé selon le procédé décrit dans l'exemple 2 de la demande WO 01/036331 ;

(2) 5,85 g de NaCl ; et

(3) de l'eau déminéralisée, jusqu'à obtention d'un volume de 100mL.

On a par ailleurs préparé une solution huileuse (Sh) de tensioactif AKIPO RO20 (acide gras éthoxylé commercialisé par Chem-Y GmbH) à 13 millimoles par litre dans de l'huile de colza raffinée Phytorob PHT (commercialisée par la société Novance).

5 On a mélangé 15 g de la dispersion (D) à 35 g de la solution (Sh), et on a soumis le mélange à une agitation à l'aide d'un disperseur Ultraturax à 10 000 tours par minute pendant 3 minutes.

On a ainsi obtenu une émulsion inverse eau dans l'huile stable (E) dont les globules présentent une taille moyenne de 1 micron.

10 Par observation de l'émulsion par cryo-microscopie électronique à transmission, on constate que la totalité des particules présentes sont localisées aux interfaces eau/huile. Une analyse de la phase continue montre par ailleurs que le tensioactif AKIPO RO20 est absent de la phase huileuse, ce qui semble indiquer qu'au sein de l'émulsion (E) tout le tensioactif AKIPO RO20 est localisé
15 avec les particules d'oxyde de cérium au niveau des interfaces eau/huile.

Préparation d'une dispersion colloïdale de phosphate de calcium

On a préparé une dispersion colloïdale aqueuse (Dap-gl) de phosphate de calcium de structure apatite additionnée de glucose, présentant une
20 concentration en calcium de 0,35 mole par litre et une teneur en glucose de 5% en masse de la façon suivante :

- On a préparé une solution (S1) en additionnant une solution d'ammoniaque concentrée à 10,5 M à 25,4 ml d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 0,98 M, jusqu'à obtention d'un pH de 9 (6 mL d'ammoniaque
25 ajoutée environ), puis en ajoutant de l'eau déminéralisée jusqu'à obtention d'un volume total de 75 mL.

- On a préparé une solution (S2) en additionnant 12,3 g de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et 21,96 g de lysine (rapport molaire lysine./ Ca = 2), et en complétant le mélange obtenu par de l'eau déminéralisée jusqu'à obtention d'un
30 volume total de 75 mL. Le pH de la solution (S2) obtenue a été mesuré égal à 9,7.

- On a ensuite additionné sous agitation de manière instantanée la solution (S1) dans la solution (S2) à 25°C. On a laissé le mélange obtenu sous agitation pendant 15 minutes.

Le mélange alors obtenu (pH =9,1) a été transféré dans un récipient en "Téflon" (marque déposée) placé dans une enceinte fermée (bombe de Parr) qu'on
5 a placé pendant 16 heures dans une étuve préalablement portée à 80°C .

A l'issu de cette étape de mûrissement en température, on a obtenu une dispersion colloïdale transparente parfaitement stable au cours du temps vis à vis de la décantation.

10 - A 150 mL de la dispersion ainsi obtenue, on a ajouté 64,3 mL d'une solution de glucose dans de l'eau déminéralisée contenant 11,26 g de glucose. On a ainsi réalisé la dispersion colloïdale aqueuse (Dap-gl), de concentration en calcium égale à 0,32 mole par litre, et présentant une teneur en glucose de 5% en masse.

15

Préparation d'une émulsion multiple stabilisée.

A 8,6 g de l'émulsion inverse (E), on a ajouté 5 g d'une solution de AKIPO RO20 dans de l'huile de colza Phytrob PHT de concentration égale à 1 millimole par litre.

20

On a ajouté lentement et sous agitation constante sous Ultra-Turax à 10 000 tours par minutes l'émulsion inverse diluée ainsi obtenue dans 14,5 g de la dispersion colloïdale aqueuse de phosphate de calcium additionnée de glucose (Dap-gl) réalisée précédemment.

On a ainsi obtenu une émulsion triple présentant des globules de
25 phase huileuse de tailles comprises entre 20 et 50 microns, au sein desquels on observe des gouttelettes de phase aqueuse de taille moyenne de l'ordre du micron. Cette émulsion reste stable après un stockage de 7 jours.

Exemple 2 : Préparation d'une émulsion triple stabilisée de type eau/huile de colza/eau
30

On a ajouté 21 g de l'émulsion inverse (E) de l'exemple 1 dans 5 g d'une solution aqueuse de Rhodopol 23 (gomme xanthane commercialisée par Rhodia ; 1% en masse), d'Arlatone F127G (polymère tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) commercialisé par la société Uniquema ; 8,5 % en masse) et de glucose (5% en masse). L'addition a été réalisée de façon progressive pendant 30 minutes à débit sensiblement constant et sous agitation douce à l'aide d'une pale-cadre.

On a ainsi obtenu une émulsion triple présentant des globules de phase huileuse de tailles comprises entre 20 et 50 microns, au sein desquels on observe des gouttelettes de phase aqueuse de taille moyenne de l'ordre du micron. On constate qu'après 30 jours de stockage, on n'observe pas de coalescence des globules de l'émulsion triple menant à une rupture de l'émulsion.

Revendications

- 5 1. Emulsion multiple comprenant à titre d'espèces stabilisantes au niveau de tout ou partie de ses interfaces eau/huile des particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe.
2. Emulsion multiple selon la revendication 1, caractérisée en ce
10 qu'elle se présente sous la forme d'une émulsion triple qui comporte, au sein de sa phase continue, des globules présentant une taille moyenne comprise entre 50 et 250 microns, lesdits globules comprenant des gouttelettes de phase dispersée de taille moyenne comprise entre 0,1 et 5 microns.
3. Emulsion multiple selon l'une quelconque des revendications
15 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules de dimensions nanométriques présentes dans ladite émulsion sont des particules de morphologie isotrope ou sphérique de diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm, ou bien des particules de morphologie anisotrope possédant une longueur moyenne comprise entre 2 et 200 nm.
- 20 4. Emulsion multiple selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les particules de dimensions nanométriques présentes dans ladite émulsion sont des particules minérales, constituées en totalité ou en partie par un oxyde, hydroxyde et/ou oxy-hydroxyde métallique ou par un phosphate, un hydrogénophosphate ou par un vanadate métallique.
- 25 5. Emulsion multiple selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les chaînes organiques à caractère hydrophobe liées à la surface des particules présentes au sein de ladite émulsion multiple sont des chaînes alkyles comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, ou bien des chaînes polyoxyéthylène-monoalkyléthers dont la chaîne alkyle comprend de 8 à 30
30 atomes de carbone et dont la partie polyoxyéthylène comprend de 1 à 10 groupements éthoxyles -CH₂CH₂O-.

6. Emulsion multiple selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la liaison entre les chaînes organiques et la surface des particules de dimensions nanométriques présentes dans ladite émulsion est assurée par la présence, à l'une des extrémités de chacune desdites chaînes, d'un groupement induisant une liaison complexante, ou de type électrostatique, ou encore de type liaison hydrogène, avec un cation métallique présent à la surface des particules.

7. Emulsion multiple selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les liaisons entre les chaînes organiques à caractère hydrophobe et la surface des particules présentes au sein de ladite émulsion multiple sont des liaisons covalentes.

8. Emulsion multiple selon la revendication 7, caractérisée en ce que les particules présentes au sein de ladite émulsion multiple sont des particules formées au moins partiellement d'oxyde de silicium, d'oxy-hydroxyde d'aluminium et/ou d'oxyde de titane, ce ou ces oxyde(s) et/ou oxy-hydroxyde étant au moins présent(s) en surface, les liaisons covalentes entre lesdites particules et les chaînes organiques étant des liaisons de type [particule]-M-O-Si-[chaîne organique], où M représente Si, Al ou Ti.

9. Emulsion multiple selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que les liaisons entre les chaînes à caractère hydrophobe et les particules présentes au sein de ladite émulsion multiple sont réparties de façon non homogène sur la surface desdites particules, ce par quoi lesdites particules de surface modifiée présentent une première zone à caractère globalement hydrophile et une seconde zone à caractère globalement hydrophobe.

10. Emulsion multiple selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'au moins 60% des particules de dimensions nanométriques présentes au sein de ladite émulsion sont localisées aux interfaces de type eau/huile.

11. Emulsion multiple selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que les particules de dimensions nanométriques de

surface modifiée présentes à titre d'espèces stabilisantes assurent à elles seules la stabilisation d'au moins une interface de ladite émulsion multiple.

12. Emulsion multiple selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite émulsion multiple est une émulsion triple de type
5 eau dans l'huile dans l'eau, au sein de laquelle :

- la stabilisation de l'émulsion interne aux globules de phase huileuse est assurée par des particules de dimensions nanométriques à base d'un oxyde et/ou hydroxyde métallique, de surface modifiée par des chaînes organiques complexées sur une partie de la surface desdites particules ;

10 et

- la stabilisation de l'émulsion des globules au sein de la phase continue aqueuse est assurée par des agents tensioactifs moléculaires usuels ou par des espèces stabilisantes constituées de des particules de dimensions nanométriques à base d'un phosphate ou d'un vanadate métallique, de
15 surface modifiée par des chaînes organiques complexées en surface.

13. Procédé de préparation d'une émulsion multiple selon la revendication 1, dans lequel au moins une des étapes d'émulsification consiste à réaliser une émulsion stabilisée par des particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes.

20 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la ou les étape(s) consistant à réaliser une émulsion d'un système de type eau/huile stabilisée par des espèces stabilisantes constituées de particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes est effectuée en réalisant l'émulsification d'une phase aqueuse et
25 d'une phase hydrophobe en présence de telles espèces stabilisantes préparées dans une étape antérieure.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que lesdites espèces stabilisantes constituées de particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes sont
30 obtenues selon un procédé de préparation consistant à former une émulsion à partir d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe en présence de particules

colloïdales de dimensions nanométriques de surface hydrophile et d'un tensioactif moléculaire comprenant des groupements susceptibles de développer des interactions de type liaison hydrogène, liaison électrostatique ou liaison complexante avec lesdites particules, ledit tensioactif moléculaire étant mis en œuvre en une quantité telle que le taux théorique de recouvrement de la surface des particules par la totalité desdits groupements susceptibles de développer des interactions est compris entre 5 et 90%.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le procédé de préparation des espèces stabilisantes comprend les étapes consistant à :

(a1) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse de particules colloïdales de dimensions nanométriques et de surface hydrophile, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer par complexation, par liaison électrostatique ou par liaison hydrogène aux particules colloïdales dans les proportions définies dans la revendication 15 ;

(b1) réaliser un mélange par addition de la phase hydrophobe à la dispersion aqueuse ou par addition de la dispersion aqueuse dans ladite phase hydrophobe ;

(c1) soumettre le mélange obtenu à une émulsification ; et

(d1) récupérer les agents stabilisants présents aux interfaces de l'émulsion obtenue, sous forme d'une dispersion en milieu aqueux ou hydrophobe, ou sous forme d'une poudre sèche.

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le procédé de préparation des espèces stabilisantes comprend les étapes consistant à :

(a2) former une émulsion intégrant des tensioactifs moléculaires et des particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxyhydroxyde métallique de dimensions nanométriques et de charge surfacique non nulle aux interfaces de type eau/huile ;

(b2) 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
5 majoritairement hydrophobe ;

(c2) éliminer au moins partiellement les tensioactifs moléculaires présents à l'issue de l'étape (β) ; et

(d2) récupérer les particules de surface modifiée obtenues aux interfaces de type eau/huile, sous forme d'une dispersion en milieu aqueux ou
10 hydrophobe, ou sous forme d'une poudre sèche.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que les particules colloïdales mises en œuvre sont des particules colloïdales comprenant, au moins en surface, un oxyde de silicium, un oxy-hydroxyde d'aluminium ou un oxyde de titane, et en ce que la fixation de chaînes à caractère majoritairement
15 hydrophobe par liaison covalente réalisée au cours de l'étape (b2) s'effectue par condensation d'un silanol sur la surface de la particule.

19. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que lesdites espèces stabilisantes constituées de particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes sont
20 obtenues selon un procédé de préparation consistant à réaliser une hydrophobisation partielle de particules de dimensions nanométriques au sein d'un milieu homogène aqueux ou d'un mélange homogène d'eau et d'un solvant hydrosoluble.

20. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'étape
25 consistant à réaliser une émulsion d'un système de type eau/huile stabilisée par des espèces stabilisantes constituées de particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes est réalisée en effectuant l'émulsification d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe en présence de particules colloïdales de dimensions nanométriques
30 de charge superficielle non nulle dans les conditions de l'émulsification, et de

tensioactifs moléculaires capables de se lier par liaison complexante, ionique ou électrostatique à la surface desdites particules, ledit tensioactif moléculaire étant mis en œuvre en une quantité telle que le taux théorique de recouvrement de la surface des particules par la totalité desdits groupements susceptibles de
5 développer des interactions est compris entre 5 et 90%.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que les particules colloïdales mises en œuvre sont des particules colloïdales à base d'un oxyde, d'un hydroxyde ou d'un oxy-hydroxyde d'un métal choisi parmi le cérium, le silicium, l'aluminium ou le titane, ou à base d'un phosphate ou d'un
10 vanadate d'un métal choisi parmi le calcium ou une terre rare.

22. Procédé selon la revendication 20 ou selon la revendication 21, caractérisé en ce que les particules colloïdales mises en œuvre sont des particules de morphologie isotrope présentant un diamètre hydrodynamique moyen compris entre 2 et 50 nm, ou des particules de morphologie anisotrope présentant
15 une longueur moyenne comprise entre 10 et 100 nm.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisée en ce que les particules colloïdales mises en oeuvre présentent une charge surfacique supérieure ou égale à 2,5 micro-coulomb par cm².

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 23,
20 caractérisé en ce que la ou les étape(s) consistant à réaliser une émulsion d'un système de type eau/huile stabilisée par des espèces stabilisantes constituées de particules solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes comporte les étapes consistant à :

(α) former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse
25 desdites particules colloïdales de dimensions nanométriques, ladite phase hydrophobe ou ladite dispersion aqueuse comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer par complexation aux particules colloïdales ;

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

(γ) soumettre le mélange obtenu à une émulsification.

25. Procédé d'émulsification multiple selon l'une des revendications 14 à 24, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

5 (A) former, à partir d'une phase aqueuse et d'une phase hydrophobe, une émulsion stabilisées par des particules de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes hydrophobes, selon une étape d'émulsification telle que définie dans l'une quelconque des revendications 14, 20 ou 24 ; et

10 (B) réaliser une dispersion de l'émulsion réalisée dans l'étape (A) sous la forme de globules au sein d'une phase continue.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que les particules de dimensions nanométriques de surface modifiée jouant le rôle d'agents stabilisants sont des particules au moins partiellement formées d'un oxyde métallique à la surface desquelles sont complexés des agents tensioactifs
15 moléculaires.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 ou 26, caractérisé en ce que l'étape d'émulsification (A) conduit à l'obtention d'une émulsion inverse et en ce que l'étape (B) comprend les étapes consistant à additionner des agents tensioactifs à la phase hydrophobe de l'émulsion obtenue
20 dans l'étape (A), à mélanger l'émulsion inverse obtenue à une dispersion colloïdale aqueuse de particules de dimensions nanométriques, et à soumettre le mélange obtenu à une émulsification.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que les agents tensioactifs additionnés sont des agents tensioactifs ioniques, et en ce que
25 les particules de dimensions nanométriques mises en œuvre sont des particules au moins partiellement formée d'un phosphate métallique.

29. Utilisation d'une émulsion multiple selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou d'une émulsion susceptible d'être obtenue selon le procédé de l'une des revendications 13 à 28, pour réaliser l'encapsulation d'un
30 composé actif.

30. Compositions cosmétique, pharmaceutique, ou agrochimique comprenant une émulsion multiple selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, ou une émulsion susceptible d'être obtenue selon le procédé de l'une des revendications 13 à 28.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01F3/08 B01F17/00 A61K9/113 A61K7/00 A01N25/04
 A01N25/30 A61K9/50 B01J13/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01F A61K A01N B01J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01 85324 A (CHANE CHING JEAN YVES ;RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 15 November 2001 (2001-11-15) page 3, line 10 - line 16 page 16, line 10 - line 18 ---	1-11,13
A	EP 0 345 075 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 6 December 1989 (1989-12-06) page 3, line 11 - line 15 ---	1
A	EP 0 156 270 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 2 October 1985 (1985-10-02) ---	
A	EP 0 987 005 A (BEIERSDORF AG) 22 March 2000 (2000-03-22) ---	
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

9 April 2003

Date of mailing of the international search report

16/04/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

de La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03849

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 42301 A (BEIERSDORF AG ;MUELLER ANJA (DE); GERS BARLAG HEINRICH (DE)) 1 October 1998 (1998-10-01) ----	
A	WO 98 42300 A (BEIERSDORF AG ;MUELLER ANJA (DE); GERS BARLAG HEINRICH (DE)) 1 October 1998 (1998-10-01) ----	
A	GB 1 152 607 A (PFIZER LTD) 21 May 1969 (1969-05-21) ----	
A	WO 00 37045 A (MAINE BIOLOG LAB INC) 29 June 2000 (2000-06-29) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03849

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0185324	A	15-11-2001	FR 2808704 A1 AU 5851901 A BR 0110714 A EP 1283744 A1 WO 0185324 A1	16-11-2001 20-11-2001 11-02-2003 19-02-2003 15-11-2001
EP 0345075	A	06-12-1989	AT 106772 T CA 1336876 A1 DE 68915859 D1 DE 68915859 T2 EP 0345075 A2 ES 2055054 T3 US 4985250 A US 5258184 A	15-06-1994 05-09-1995 14-07-1994 22-09-1994 06-12-1989 16-08-1994 15-01-1991 02-11-1993
EP 0156270	A	02-10-1985	DE 3411759 C1 AT 27847 T CA 1252344 A1 DE 3560265 D1 EP 0156270 A2 ES 8603204 A1 ES 8603205 A1 ES 8603206 A1 JP 1899115 C JP 5261265 A JP 6024617 B JP 1899116 C JP 5261266 A JP 6024618 B JP 1770112 C JP 4054491 B JP 60219288 A US 4715986 A	25-04-1985 15-07-1987 11-04-1989 23-07-1987 02-10-1985 01-04-1986 01-04-1986 01-04-1986 23-01-1995 12-10-1993 06-04-1994 23-01-1995 12-10-1993 06-04-1994 30-06-1993 31-08-1992 01-11-1985 29-12-1987
EP 0987005	A	22-03-2000	DE 19842732 A1 EP 0987005 A2 JP 2000095636 A US 2002160030 A1 US 2002022007 A1	23-03-2000 22-03-2000 04-04-2000 31-10-2002 21-02-2002
WO 9842301	A	01-10-1998	AT 218058 T AT 233080 T DE 59804248 D1 DE 59807315 D1 WO 9842300 A1 WO 9842301 A1 EP 0969802 A1 EP 0969803 A1 ES 2178187 T3 JP 2001518111 T JP 2001518112 T US 2002127191 A1 US 2003017184 A1 US 2002018789 A1 US 6440399 B1	15-06-2002 15-03-2003 04-07-2002 03-04-2003 01-10-1998 01-10-1998 12-01-2000 12-01-2000 16-12-2002 09-10-2001 09-10-2001 12-09-2002 23-01-2003 14-02-2002 27-08-2002
WO 9842300	A	01-10-1998	AT 218058 T AT 233080 T	15-06-2002 15-03-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03849

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9842300	A	DE 59804248 D1	04-07-2002
		DE 59807315 D1	03-04-2003
		WO 9842300 A1	01-10-1998
		WO 9842301 A1	01-10-1998
		EP 0969802 A1	12-01-2000
		EP 0969803 A1	12-01-2000
		ES 2178187 T3	16-12-2002
		JP 2001518111 T	09-10-2001
		JP 2001518112 T	09-10-2001
		US 2002127191 A1	12-09-2002
		US 2003017184 A1	23-01-2003
		US 2002018789 A1	14-02-2002
		US 6440399 B1	27-08-2002
GB 1152607	A	21-05-1969	NONE
WO 0037045	A	29-06-2000	US 2002051748 A1
			02-05-2002
		AU 2712100 A	12-07-2000
		WO 0037045 A2	29-06-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/03849

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7	B01F3/08	B01F17/00	A61K9/113	A61K7/00	A01N25/04
	A01N25/30	A61K9/50	B01J13/02		

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

CIB 7 B01F A61K A01N B01J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	WO 01 85324 A (CHANE CHING JEAN YVES ; RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 15 novembre 2001 (2001-11-15) page 3, ligne 10 - ligne 16 page 16, ligne 10 - ligne 18 ---	1-11,13
A	EP 0 345 075 A (UNILEVER PLC ; UNILEVER NV (NL)) 6 décembre 1989 (1989-12-06) page 3, ligne 11 - ligne 15 ---	1
A	EP 0 156 270 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 2 octobre 1985 (1985-10-02) ---	
A	EP 0 987 005 A (BEIERSDORF AG) 22 mars 2000 (2000-03-22) ---	
	-/--	



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

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

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 avril 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/04/2003

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

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

Fonctionnaire autorisé

de La Morinerie, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/03849

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 42301 A (BEIERSDORF AG ; MUELLER ANJA (DE); GERS BARLAG HEINRICH (DE)) 1 octobre 1998 (1998-10-01) ----	
A	WO 98 42300 A (BEIERSDORF AG ; MUELLER ANJA (DE); GERS BARLAG HEINRICH (DE)) 1 octobre 1998 (1998-10-01) ----	
A	GB 1 152 607 A (PFIZER LTD) 21 mai 1969 (1969-05-21) ----	
A	WO 00 37045 A (MAINE BIOLOG LAB INC) 29 juin 2000 (2000-06-29) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/03849

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0185324	A	15-11-2001	FR 2808704 A1	16-11-2001
			AU 5851901 A	20-11-2001
			BR 0110714 A	11-02-2003
			EP 1283744 A1	19-02-2003
			WO 0185324 A1	15-11-2001
EP 0345075	A	06-12-1989	AT 106772 T	15-06-1994
			CA 1336876 A1	05-09-1995
			DE 68915859 D1	14-07-1994
			DE 68915859 T2	22-09-1994
			EP 0345075 A2	06-12-1989
			ES 2055054 T3	16-08-1994
			US 4985250 A	15-01-1991
			US 5258184 A	02-11-1993
EP 0156270	A	02-10-1985	DE 3411759 C1	25-04-1985
			AT 27847 T	15-07-1987
			CA 1252344 A1	11-04-1989
			DE 3560265 D1	23-07-1987
			EP 0156270 A2	02-10-1985
			ES 8603204 A1	01-04-1986
			ES 8603205 A1	01-04-1986
			ES 8603206 A1	01-04-1986
			JP 1899115 C	23-01-1995
			JP 5261265 A	12-10-1993
			JP 6024617 B	06-04-1994
			JP 1899116 C	23-01-1995
			JP 5261266 A	12-10-1993
			JP 6024618 B	06-04-1994
			JP 1770112 C	30-06-1993
			JP 4054491 B	31-08-1992
			JP 60219288 A	01-11-1985
			US 4715986 A	29-12-1987
EP 0987005	A	22-03-2000	DE 19842732 A1	23-03-2000
			EP 0987005 A2	22-03-2000
			JP 2000095636 A	04-04-2000
			US 2002160030 A1	31-10-2002
			US 2002022007 A1	21-02-2002
WO 9842301	A	01-10-1998	AT 218058 T	15-06-2002
			AT 233080 T	15-03-2003
			DE 59804248 D1	04-07-2002
			DE 59807315 D1	03-04-2003
			WO 9842300 A1	01-10-1998
			WO 9842301 A1	01-10-1998
			EP 0969802 A1	12-01-2000
			EP 0969803 A1	12-01-2000
			ES 2178187 T3	16-12-2002
			JP 2001518111 T	09-10-2001
			JP 2001518112 T	09-10-2001
			US 2002127191 A1	12-09-2002
			US 2003017184 A1	23-01-2003
			US 2002018789 A1	14-02-2002
			US 6440399 B1	27-08-2002
WO 9842300	A	01-10-1998	AT 218058 T	15-06-2002
			AT 233080 T	15-03-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 02/03849

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9842300	A	DE 59804248 D1	04-07-2002
		DE 59807315 D1	03-04-2003
		WO 9842300 A1	01-10-1998
		WO 9842301 A1	01-10-1998
		EP 0969802 A1	12-01-2000
		EP 0969803 A1	12-01-2000
		ES 2178187 T3	16-12-2002
		JP 2001518111 T	09-10-2001
		JP 2001518112 T	09-10-2001
		US 2002127191 A1	12-09-2002
		US 2003017184 A1	23-01-2003
		US 2002018789 A1	14-02-2002
		US 6440399 B1	27-08-2002
GB 1152607	A	21-05-1969 AUCUN	
WO 0037045	A	29-06-2000 US 2002051748 A1	02-05-2002
		AU 2712100 A	12-07-2000
		WO 0037045 A2	29-06-2000