

(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
17 février 2005 (17.02.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/014660 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C08F 2/16
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002096
- (22) Date de dépôt international : 7 juillet 2003 (07.07.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BEURDE-
LEY, Patricia [FR/FR]; 32, rue D'Edimbourg, F-75008
Paris (FR). LANNIBOIS-DREAN, Hélène [FR/FR];
25bis, rue de la République, F-94220 Charenton Le Pont
(FR). BACQUET, Gérard [FR/FR]; 19, rue de l'Argonne,
F-78800 Houilles (FR).
- (74) Mandataires : BOITTIAUX, Vincent etc.; Rhodia Ser-
vices, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la
Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (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, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, 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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PREPARATION OF POLYMERIC PARTICLES PROVIDED WITH SHELL AND INTERNAL NON-COMMUNICATING CELLS, SAID PARTICLES AND THE USE THEREOF

(54) Titre : PREPARATION DE PARTICULES POLYMERIQUES PRESENTANT UNE ECORCE ET DES PORES INTERNES NON CONNECTES ENTRE EUX, PARTICULES RESULTANTES ET UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing polymeric particle consisting in (a) preparing a multiple water/oil/water emulsion such as: an internal aqueous phase possibly containing at least one active hydrophilic material; organic phase comprising at least one type of main monomer and/ or at least one type of crosslinking monomer, possibly at least one type of co-monomer and a hydrophobic bloc and/ or a tribloc amphiphilic polymer whose end blocs are embodied in the form of hydrophobic blocs and/ or at least one type of polyalcoxyolate non-ionic surface-active agent; an external aqueous phase comprising at least one type of surface-active agent and/ or at least one type of amphiphilic polymer; and a multiple emulsion which can comprise at least one type of polymerisation catalyst. The inventive method also consists in (b) applying polymerisation conditions of basic monomer(s) and/ or crosslinking monomer(s), and, when necessary of copolymer(s) and catalyst(s). Said invention also relates to particles which are produced by said method and provided with closed surfaces and internal non-communicating cells and to the use thereof.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation de particules polymériques dans lequel (a) on prépare une émulsion multiple eau / huile / eau telle que :- la phase aqueuse interne comprend éventuellement au moins une matière active hydrophile ; - la phase organique comprend au moins un monomère principal et/ou au moins un monomère réticulant, éventuellement au moins un co-monomère ; au moins un polymère amphiphile dibloc possédant un bloc hydrophile et un bloc hydrophobe, et/ou un polymère amphiphile tribloc dont les blocs aux extrémités sont des blocs hydrophobes et/ou au moins un tensioactif non ionique polyalcoxyolé ; - la phase aqueuse externe comprend au moins un tensioactif et/ou au moins un polymère amphiphile ; - l'émulsion multiple peut comprendre au moins un initiateur de polymérisation ; et (b) on se place dans les conditions de polymérisation du ou des monomères principaux et/ou du ou des monomères réticulants, le cas échéant du ou des co-monomères, du ou des agents initiateurs. L'invention a de même pour objet les particules, susceptibles d'être obtenues par ce procédé ; la surface externe de chaque particule étant fermée et les pores internes de chaque particule n'étant pas connectés entre eux, ainsi que les utilisations de ces particules.

WO 2005/014660 A1



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

PREPARATION DE PARTICULES POLYMERIQUES PRESENTANT UNE ECORCE ET DES PORES INTERNES NON CONNECTES ENTRE EUX, PARTICULES RESULTANTES ET UTILISATIONS

5

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de particules polymériques possédant une surface externe fermée (écorce) et présentant des pores internes non connectés entre eux, les particules polymériques résultantes, et leurs utilisations.

10

Les particules minérales ou organiques trouvent de nombreuses applications dans de multiples domaines, par exemple en tant que charge, agent de renfort, additif opacifiant, en tant que réservoir pour une matière active, etc.

15

Il existe diverses formes de particules (ouvertes, fermées, avec une écorce ou non, multicouche ou non, comprenant ou non un ou plusieurs vides internes) selon l'usage que l'on veut en faire.

20

Ainsi, on connaît les particules composites comprenant une couche externe minérale et un cœur interne organique, ainsi que les particules creuses obtenues à partir des précédentes, par dégradation thermique ou par dissolution du cœur organique. Ces particules peuvent être utilisées comme charge ou agent de renfort dans des compositions à base de polymère. L'inconvénient de ce type de particules est que la nature minérale de l'écorce rend parfois difficile la dispersion de ces particules au sein de la matrice de polymère. D'autre part, les propriétés mécaniques attendues peuvent ne pas être optimales. Un autre inconvénient de telles particules est que leur densité reste relativement importante, ce qui en limite les applications en tant qu'allègement de charge.

25

Il a donc été développé des particules essentiellement organiques, obtenues par polymérisation en émulsion ou en suspension des monomères appropriés.

30

Les premiers procédés ont consisté à mettre en œuvre une polymérisation en émulsion simple et ont conduit à des particules ne comprenant que le polymère. De telles particules sont intéressantes pour ce qui concerne leur densité mais elles ne permettent pas d'encapsuler une matière active.

35

On a ensuite envisagé d'effectuer la polymérisation en présence d'une émulsion multiple de type eau / phase organique / eau, les monomères à polymériser se trouvant dans la phase intermédiaire organique de l'émulsion multiple.

Par ce type de procédé, on a pu obtenir des particules de structures différentes.

Par exemple, une première catégorie de particules correspond à des particules ouvertes, en d'autres termes à des particules dont les pores sont connectés entre eux et

à la surface de la particule. Ces particules présentent une densité encore plus faible que les précédentes, mais ne peuvent toujours pas être employées en tant qu'agent réservoir pour une matière active.

Une autre catégorie développée de particules organiques obtenues par polymérisation d'une émulsion multiple, est constituée de particules fermées, c'est-à-dire de particules dont les pores internes ne sont pas connectés à la surface de la particule. Entre autres, de telles particules sont avantageusement utilisables pour encapsuler une matière active. L'inconvénient de ce type de particules est que les pores internes sont plus ou moins connectés entre eux, ce qui aboutit à des structures internes irrégulières d'une particule à l'autre, avec un nombre de pores internes et une taille de pores internes variables. Sans vouloir être limité par une quelconque explication technique, ces variations pourraient être dues à un contrôle insuffisant de la stabilité de l'émulsion multiple lors de la polymérisation. Ces variations de structure d'une particule à l'autre peuvent être la cause de difficultés lors de l'utilisation de ces particules, et cela d'autant plus lorsque ces particules sont utilisées en tant qu'agent d'encapsulation d'une matière active liquide. En effet, le relargage de cette matière active dépend entre autres des facteurs de diffusion de cette matière active à travers les parois de la particule. Or, selon la taille des pores, leur nombre et leur répartition au sein de la particule, la matière active présente sera libérée de manières différentes. De plus, les variations de structure internes des particules font que le taux d'encapsulation n'est pas optimisé. Enfin, la résistance mécanique de ces particules n'est pas optimale du fait de l'irrégularité de la répartition en taille et en nombre des pores internes.

L'un des buts de la présente invention est donc de proposer un procédé de préparation de particules par polymérisation en émulsion multiple ne présentant pas les inconvénients des procédés décrits ci-dessus et qui permettent d'aboutir à des particules polymériques de structure interne régulière et dont les pores internes ne sont pas connectés entre eux.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention dont un premier objet est constitué par un procédé de préparation de particules polymériques dans lequel :

- 30 a) on prépare une émulsion multiple eau / huile / eau telle que :
- la phase aqueuse interne comprend éventuellement au moins une matière active hydrophile ;
 - la phase organique comprend :
 - au moins un monomère principal et/ou au moins un monomère réticulant,
 - 35 éventuellement au moins un co-monomère,
 - au moins un polymère amphiphile dibloc possédant un bloc hydrophile et un bloc hydrophobe, et/ou un polymère amphiphile tribloc dont les blocs aux

extrémités sont des blocs hydrophobes et/ou au moins un tensioactif non ionique polyalcoylé ;

- la phase aqueuse externe comprend au moins un tensioactif et/ou au moins un polymère amphiphile ;
 - 5 • l'émulsion multiple peut comprendre au moins un initiateur de polymérisation ;
- b) on se place dans les conditions de polymérisation du ou des monomères principaux et/ou du ou des monomères réticulants, le cas échéant du ou des comonomères, du ou des agents initiateurs.

Un autre objet de l'invention est constitué par les particules polymériques résultantes dont la surface externe de chaque particule est fermée et dont les pores internes de chaque particule ne sont pas connectés entre eux.

Un troisième objet de l'invention est constitué par l'utilisation de telles particules comme additif pour allègement de charges ; pigment organique ; agent de renfort ; agent d'encapsulation ; agent ignifugeant ; additif anti-UV ; comme additif volumateur.

15 Les particules susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention présentent une structure interne de pores non connectés entre eux, grâce à un contrôle amélioré de la stabilité de l'émulsion multiple lors de la polymérisation, contrôle qui est réalisé par le choix de polymères et de tensioactifs particuliers. Plus précisément, la structure de l'émulsion interne de l'émulsion multiple (c'est-à-dire de l'émulsion eau dans

20 huile) est substantiellement conservée dans les pores internes de chaque particule, notamment la répartition et la taille de ces pores.

Par conséquent, le taux d'encapsulation de la matière active dans les particules selon l'invention est optimisé, de même que les variations de relargage de la matière active à travers lesdites particules deviennent comparables d'une particule à l'autre.

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

Les figures annexées sont des photographies réalisées par microscopie électronique à balayage (Microscope à balayage MEB LEO440) et correspondent :

Figure 1 : particule de structure fermée obtenue à partir de styrène et de

30 divinylbenzène dont l'aspect général de la surface est uniforme.

Figure 2 : coupe d'une particule de structure fermée obtenue à partir de styrène et de divinylbenzène.

Dans ce qui va suivre, on appellera phase aqueuse interne, la phase aqueuse de l'émulsion inverse (eau dans huile) de l'émulsion multiple et phase aqueuse externe, la

35 phase aqueuse dans laquelle est dispersée ladite émulsion inverse.

Comme cela a été indiqué auparavant, le procédé consiste dans une première étape, à préparer une émulsion multiple eau / huile / eau.

La phase aqueuse interne va tout d'abord être décrite.

Ainsi, la phase aqueuse interne peut éventuellement comprendre au moins une matière active hydrophile.

Cette matière active hydrophile peut se présenter sous une forme liquide miscible à l'eau ; ou encore sous une forme solide se présentant soit sous une forme solubilisée
5 dans la phase aqueuse, soit sous une forme dispersée dans ladite phase aqueuse.

La teneur en matière active hydrophile est plus particulièrement comprise entre 0,1 et 50 % en poids de la phase aqueuse interne, et de préférence comprise entre 0,1 et 20 % en poids de la phase aqueuse interne.

Les matières actives sont choisies en fonction des domaines d'applications des
10 particules polymériques

A titre d'exemples de matières actives utilisables dans le domaine de la cosmétique, on peut citer les substances qui ont un effet cosmétique, un effet thérapeutique ou toute autre substance utilisable pour le traitement de la peau et/ou du cheveu.

15 Ainsi, on peut utiliser, en tant que matière active, des agents conditionneurs de la peau et/ou du cheveu, comme notamment les polymères comprenant des ammonium quaternaires qui peuvent éventuellement être engagés dans des hétérocycles (composés du type des quaternium, polyquaternium, etc.) ; des agents humectants ; des agents fixants (styling) qui sont plus particulièrement choisis parmi des polymères
20 (homo-, co- ou ter-polymères par exemple acrylamide, acrylamide/acrylate de sodium, polystyrène sulfonate, etc.), les polymères cationiques, la polyvinylpyrrolidone, l'acétate de polyvinyle, etc.

Il est de même possible d'utiliser des agents colorants ; des agents astringents, utilisables dans les déodorants et qui sont plus particulièrement des sels d'aluminium,
25 de zirconium ; des agents antibactériens ; des agents anti-inflammatoires, des agents anesthésiants, des filtres solaires, etc.

On peut aussi citer les α - et β - hydroxyacides, comme les acides citrique, lactique, glycolique, salicylique ; les acides dicarboxyliques, de préférence insaturés, et comprenant 9 à 16 atomes, de carbone comme l'acide azélaïque ; la vitamine C et ses
30 dérivés, notamment les dérivés glycosylés et phosphatés ; les biocides notamment cationiques (Glokill PQ, Rhodaquat RP50, commercialisés par Rhodia Chimie), comme matières actives convenables dans les formulations cosmétiques.

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

Parmi les matières actives convenables, on peut notamment citer les matières actives herbicides suivantes, sous la forme ou non de sels organiques ou inorganiques : les dérivés aminophosphates ou aminophosphonates, Acifluorfen, Asulam, Benazolin,

Bentazon, Bialaphos, Bispyribac, Bromacil, Bromoxynil, Chloramben, Clopyralid, 2,4-D, 2,4-Db, Dalapon, Dicamba, Dichlorprop, Diclofop, Difenzoquat, Diquat, Endothall, Fenac, Fenoxaprop, Flamprop, Fluazifop, Fluoroglycofen, Fluroxypyr, Fomesafen, Fosamine, Haloxyfop, Ioxynil, Mcpa, Mcpb, Mecoprop, Methylarsonic Acid, Naptalam, 5 Nonanoic Acid, Paraquat, Picloram, Sulfamic Acid, ou leurs mélanges.

De préférence, la matière active est choisie parmi les dérivés aminophosphates ou aminophosphonates, sous la forme de sels organiques ou inorganiques, comme le glyphosate, le sulphosate, le glufosinate.

Pour ce qui a trait au domaine de l'exploitation ou la construction de puits de 10 gisement de pétrole ou de gaz, la présente invention peut être mise en œuvre pour des matières actives hydrophiles utilisables notamment lors des opérations cimentation, complétion, forage et stimulation des puits (par exemple la fracturation). A titre d'exemples de matières actives utilisables dans ce domaine, on peut mentionner des catalyseurs de réticulation de compositions cimentaires, comme par exemple les sels de 15 lithium, tels que le chlorure, l'acétate. On peut de même citer des composés susceptibles, entre autres, de dégrader les polysaccharides, comme par exemple les acides carboxyliques (notamment l'acide citrique), des enzymes (notamment les cellulases), des oxydants.

Dans le domaine des silicones, on peut citer par exemple les sels de calcium, la 20 potasse, utilisés habituellement comme monomères réticulants.

Dans le domaine des compositions d'ignifugation, on peut citer en tant que matière active des composés susceptibles de libérer des molécules d'eau, comme notamment les hydroxydes de magnésium ou d'aluminium, ainsi que l'eau elle-même.

A titre de matières actives convenables dans le domaine de la fabrication du 25 papier, on peut citer notamment le chlorure de calcium, l'acide chlorhydrique.

Il est précisé que pour certaines application, l'eau elle-même peut être considérée comme une matière active.

Pour ce qui concerne la phase organique, celle-ci comprend au moins un 30 monomère principal et/ou au moins un monomère réticulant, éventuellement au moins un co-monomère.

De préférence, le ou les monomères principaux sont choisis parmi les monomères non hydrosolubles, polymérisables par voie radicalaire. Le terme non hydrosoluble signifie que le ou les monomères sont choisis parmi les monomères dont la solubilité dans l'eau ne dépasse pas 10 % en poids à 25°C.

35 Par ailleurs, la phase organique interne peut éventuellement comprendre un ou plusieurs co-monomères. Ces monomères peuvent être choisis parmi les monomères non hydrosolubles au sens indiqué ci-dessus, mais aussi parmi des monomères, polymérisables par voie radicalaire, dont la solubilité dans l'eau, à 25°C, dépasse 10 %

en poids. Si de tels co-monomères sont présents, leur teneur dans la phase organique est telle que l'ensemble des monomères présents (monomères principaux et/ou réticulants et co-monomères) forment une émulsion multiple. De manière avantageuse, si ce type de co-monomères est présent, leur teneur totale ne dépasse pas 50 % en poids des monomères principaux et/ou réticulants présents, de préférence ne dépasse pas 30 % en poids des monomères principaux et/ou réticulants.

Par ailleurs, la phase organique interne peut comprendre au moins un monomère réticulant choisi de manière habituelle parmi des monomères polymérisables par voie radicalaire formant, à la polymérisation, un réseau de chaînes polymériques.

En outre, ils sont avantageusement choisis parmi les composés non hydrosolubles au sens de la présente invention.

Enfin, et selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le ou les monomères réticulants sont choisis de telle sorte qu'ils soient miscibles avec le ou les monomères principaux.

Les monomères, co-monomères et monomères réticulants peuvent notamment être choisis parmi les composés suivants :

- les esters obtenus par réaction d'acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, présentant de préférence de 3 à 30 atomes de carbone, comprenant au moins une insaturation éthylénique, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, et avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone, et éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle ;
 - les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers ou esters vinyliques, diéniques, styréniques, allyliques ; les monomères vinylaromatiques ; les halogénures de vinyle ou de vinylidène ; la vinylpyrrolidone ; le triallylcyanurate ;
 - les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
 - les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ;
 - l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène ;
 - les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ou leurs dérivés ;
 - les monomères comprenant au moins une insaturation éthylénique et au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, les sels correspondants, ou leur précurseur,
- seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Le terme précurseur signifie que les monomères comprennent des fonctions qui après l'obtention du polymère et après la mise en œuvre d'une réaction chimique telle que l'hydrolyse par exemple, libèrent l'une des fonctions précitées.

Plus particulièrement, conviennent :

- 5 - les esters obtenus par réaction d'un acide (méth)acrylique avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle, comme le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de t-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de glycéline, le triméthylolpropane triacrylate ; le diméthacrylate d'éthylène glycol ;
- 10 - l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthyl vinyléther, l'éthyl vinyléther ;
- les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 15 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ; le triallylcyanurate ; la vinylpyrrolidone ;
- le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène, le chlorovinylbenzène, le butadiène, l'isoprène, le chloroprène ;
- le N-(méth)acryloyl alanine, le N-(méth)acryloyl-hydroxy-glycine,
- 20 - le (méth)acrylamide, le N-méthylol (méth)acrylamide, le N,N', éthylène bis acrylamide ;
- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides ; les monoesters d'acides polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
- 25 seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Dans la dernière catégorie de monomères qui vient d'être citée, on peut mentionner à titre d'illustration, seuls ou combinés, l'acide (méth)acrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide maléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide acrylamido glycolique, l'acide 2-propène 1-
30 sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide α -acrylamido méthylpropane sulfonique, le 2-sulfoéthylène méthacrylate, l'acide sulfopropyl (méth)acrylique, l'acide bis-sulfopropyl (méth)acrylique, l'acide sulfatoéthyl méthacrylique, le monoester phosphate d'acide hydroxyéthyl méthacrylique, l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide vinyl phosphonique, l'acide vinylidène
35 phosphorique, l'acide vinyl benzoïque, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium, ainsi que leur macromonomères.

Les monomères principaux préférés sont les esters obtenus par réaction de l'acide (méth)acrylique avec les alcools linéaires ou ramifiés en C₁-C₄ tels que le

(méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, le styrène, l' α -méthylstyrène, le chlorovinylbenzène.

A titre d'exemples préférés de monomères réticulants, on peut citer le divinylbenzène, le triméthylolpropane triacrylate, le triallylcyanurate, le N,N', éthylène bis
5 acrylamide et le diméthacrylate d'éthylène glycol.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le rapport pondéral monomère réticulant / monomère principal et éventuellement co-monomère est compris entre 0/100 et 100/0, plus particulièrement entre 1/99 et 100/0, de préférence entre 1/99 et 50/50.

Comme mentionné auparavant, l'émulsion multiple comprend éventuellement au
10 moins un initiateur de polymérisation.

Il est précisé que le ou les initiateurs de polymérisation peuvent se trouver dans la phase organique et/ou dans la phase aqueuse interne et/ou dans la phase aqueuse externe.

Plus particulièrement, l'agent initiateur de polymérisation est choisi parmi les
15 peroxydes d'hydrogène, les composés azoïques, les systèmes redox.

A titre d'exemples de tels agents, on peut citer :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butyl-peroxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxy
20 isobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxy pivalate, le t-butylperoxy pivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,
- les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis (2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis (cyclo
25 hexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis [2-méthyl-N-(1,1)-bis (hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis (2-méthyl-N-hydroxyéthyl]-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylène isobutyramide), le 2,2'-azobis (2-méthyl-N-[1,1-
30 bis (hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis (isobutyramide) dihydrate,
- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :
 - les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates
35 et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs,

- les persulfates, perborates ou perchlorates de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,
- 5 - les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs ;
- les systèmes peroxyde – amine comme par exemple le dibenzoyl peroxyde couplé à la diméthylaniline.

De préférence, la phase organique comprend au moins un agent initiateur de polymérisation.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'initiateur mis en œuvre est plus particulièrement choisi parmi la famille des peroxydes et des composés azoïques.

La teneur en initiateur, exprimée en mole par rapport à la teneur en monomère principal, en monomère réticulant et en co-monomère, est plus particulièrement comprise entre 0,1 et 5 % molaire, de préférence entre 0,1 et 1,5 % molaire.

Conformément à une autre caractéristique de l'invention, la phase organique comprend au moins un polymère amphiphile dibloc présentant un bloc hydrophile et un bloc hydrophobe, et/ou au moins un polymère amphiphile tribloc dont les blocs aux extrémités sont des blocs hydrophobes, et/ou au moins un tensioactif non ionique polyalcoylé.

Les polymères sont plus particulièrement choisis parmi ceux qui vérifient à la fois les deux conditions ci-dessous :

- lorsqu'ils sont mélangés avec la phase organique, à une concentration comprise entre 0,2 et 10 % en poids de ladite phase à 25°C, se trouvent sous la forme d'une solution dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.
- lorsqu'ils sont mélangés avec la phase aqueuse interne, à une concentration comprise entre 0,2 et 10 % en poids de ladite phase et à 25°C, se trouvent sous la forme d'une dispersion dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.

Les polymères dibloc et tribloc susceptibles d'entrer dans la composition de la phase organique sont donc constitués d'un bloc hydrophile obtenu à partir d'au moins un monomère choisi parmi :

- Les monomères hydrophiles non ioniques choisis parmi l'oxyde d'éthylène, les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ou dérivés ; les esters hydrophiles dérivant de l'acide (méth)acrylique ; les esters vinyliques permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinylique après hydrolyse, la

vinylpyrrolidone, seuls, en combinaison, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ;

- 5 - Les monomères hydrophiles anioniques comprenant au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, les sels correspondants, ou leur précurseur, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ;
- 10 - Les monomères hydrophiles cationiques choisis parmi les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ; les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ; les sels d'ammonium de diallyldialkyl ; seuls ou en mélanges, ou les sels correspondants, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

15 Des exemples plus précis de monomères hydrophiles non ioniques sont par exemple l'oxyde d'éthylène, le (méth)acrylamide, le N-méthylol (méth)acrylamide, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle, la vinylpyrrolidone, seuls, en combinaison, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

20 En ce qui concerne des exemples particuliers de monomères hydrophiles anioniques, conviennent notamment :

- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides ; les monoesters d'acides polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
- les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
- 25 - les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ;

seuls ou en mélanges, leurs précurseurs, leurs homologues sulfoniques ou phosphoniques, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ; les monomères ou macromonomères pouvant être sous la forme de sels.

A titre d'exemples de monomères de ce type, conviennent entre autres :

- 30 - l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide maléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, l'acide acrylamido glycolique, l'acide 2-propène 1-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide α -acrylamido méthylpropane sulfonique, le 2-sulfoéthylène méthacrylate, l'acide sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl méthacrylique, l'acide sulfatoéthyl méthacrylique, le monoester phosphate d'acide hydroxyéthyl méthacrylique, ainsi
- 35 que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;

- l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide vinyl phosphonique, l'acide vinylidène phosphorique, l'acide vinyl benzoïque, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;
 - le N-méthacryloyl alanine, le N-acryloyl-hydroxy-glycine ;
- 5 seuls ou en mélanges, les macromonomères dérivant de tels monomères, les sels ou les précurseurs de ces monomères.

Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre des monomères précurseurs de ceux qui viennent d'être cités. En d'autres termes, ces monomères présentent des motifs qui, une fois incorporés dans la chaîne polymère, peuvent être transformés, notamment par un traitement chimique tel que l'hydrolyse, pour redonner les espèces anioniques précitées. Par exemple, les monomères totalement ou partiellement estérifiés des monomères précités peuvent être mis en œuvre en tant que précurseurs.

Les monomères cationiques susceptibles d'entrer dans la préparation du bloc hydrophile du polymère dibloc et/ou tribloc peuvent être par exemple choisis parmi :

- diméthyl amino éthyl (méth)acrylate, diméthyl amino propyl (méth)acrylate le ditertiobutyl aminoéthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino méthyl (méth)acrylamide, le diméthyl amino propyl (méth)acrylamide ;
- l'éthylène imine, la vinylamine, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
- le chlorure de triméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le méthyl sulfate de triméthylammonium éthyl acrylate, le chlorure de benzyl diméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le chlorure de 4-benzoylbenzyl diméthyl ammonium éthyl acrylate, le chlorure de triméthyl ammonium éthyl (méth)acrylamido, le chlorure de triméthyl ammonium de vinylbenzyl ;
- le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyl ;

seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Lorsque lesdits monomères se trouvent sous une forme ionisée, plus particulièrement sous la forme d'un ammonium quaternaire de type $-NR_3^+$, dans laquelle R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 10 atomes de carbone, un radical benzyle, éventuellement porteur d'un radical hydroxyle, le contre-ion peut être choisi parmi les halogénures comme par exemple les chlorures, les bromures, les sulfates, les hydrosulfates, les alkylsulfates (par exemple comprenant 1 à 6 atomes de carbone), les phosphates, les citrates, les formates, les acétates.

Ainsi que cela a déjà été précisé, le polymère tribloc susceptible d'entrer dans la composition de la phase organique présente deux blocs hydrophobes situés à chacune des extrémités du polymère.

Les deux blocs hydrophobes peuvent ou non être identiques (c'est-à-dire de même composition chimique et/ou de même poids moléculaire).

Ils sont avantageusement obtenus à partir d'au moins un monomère choisi parmi :

- 5 - les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique, et éventuellement porteurs d'un groupement hydroxyle ;
 - les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène,
 - 10 - les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
 - oxyde de propylène, oxyde de butylène,
- seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

15 Les monomères convenables peuvent notamment être choisis parmi :

- les esters obtenus par réaction d'un acide (méth)acrylique avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle, comme le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le 20 (méth)acrylate de t-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de glycérine ;
- l'acétate de vinyle, le Versatate[®] de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthyl vinyléther, l'éthyl vinyléther ;
- les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 25 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ;
- le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène, le chlorovinylbenzène, le butadiène l'isoprène, le chloroprène ;

seuls ou en mélange, ou sous la forme de macromonomères.

30 Il est précisé que le bloc hydrophobe du polymère dibloc ou les blocs hydrophobes du polymère tribloc peuvent comprendre un ou plusieurs motifs hydrophiles à raison de moins de 50 % en poids, de préférence 25 % en poids et moins par rapport au poids de monomères hydrophiles. De même le bloc hydrophile peut comprendre un ou plusieurs motifs hydrophobes à raison de moins de 50 % en poids, de préférence 25 % en poids et moins par rapport au poids de monomères hydrophobes.

35

Il est précisé qu'au cas où un bloc serait constitué de plusieurs monomères, la répartition de ces derniers au sein dudit bloc peut être statistique, bloc ou selon un gradient de concentration.

Selon un mode de réalisation très avantageux de la présente invention, les polymères diblocs, triblocs entant dans la composition de l'émulsion inverse, présentent une masse molaire en poids comprise entre 2000 et 20000 g/mol, de préférence inférieure ou égale à 15000 g/mol, de manière encore plus préférée inférieure ou égale à 10000 g/mol. Précisons que la masse molaire en poids (masse absolue) est déterminée par la méthode MALLS (Multi-Angle Laser Light Scattering) couplée à une chromatographie par exclusion stérique.

Les polymères diblocs et/ou triblocs présent(s) dans la phase organique peuvent être préparés en mettant en œuvre des polymérisations par voie anionique, par voie cationique, par voie radicalaire dite vivante ou contrôlée. Il est de même possible de mettre en œuvre, selon les monomères employés, une polymérisation par transfert de groupe (dite "group transfert") ou bien une polymérisation par ouverture de cycle (cas notamment de polymérisation à partir de cycle N-carboxy anhydride), ou encore par une polymérisation mettant en jeu une transestérification de groupements terminaux.

A titre d'exemple de procédés de polymérisation dite vivante ou contrôlée, on peut notamment se référer aux procédés décrits dans :

- les demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates,
- la demande WO 98/01478 décrivant un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôles de type dithioesters,
- la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,
- la demande WO 99/31144 relative à un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbamates,
- la demande WO 02/26836 concernant un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbazates,
- la demande WO 02/10223 concernant un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiophosphoroesters,
- procédé de la demande WO 96/30421 utilisant une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- la publication de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982) décrivant un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type iniferters,
- la publication de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995), dont le procédé de polymérisation radicalaire est contrôlé par transfert dégénératif d'iode,

- l'enseignement de D. Braun et al., Macromol. Symp. 111,63 (1996) dont le procédé de polymérisation radicalaire est contrôlé par les dérivés du tetraphényléthane, divulgué par, ou encore,
 - la publication de Wayland et al. , J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994) avec un procédé
- 5 de polymérisation radicalaire contrôlé par des complexes organocobalt.

Précisons que le polymère tribloc peut aussi être convenablement choisi parmi les polymères triblocs polyhydroxystéarate - polyéthylène glycol - polyhydroxystéarate (les produits de la gamme Arlacel de ICI en sont un exemple), les polymères à blocs polydiméthylsiloxane greffé polyéther polyalkyle (comme les produits de la marque

10 Tegopren commercialisé par Goldschmidt).

Avantageusement, la quantité de polymère amphiphile dibloc et/ou tribloc, s'il est présent, représente de 2 à 10% en poids de la phase aqueuse interne.

La phase organique peut aussi comprendre au moins un tensioactif non ionique polyalcoylé. De préférence, ledit tensioactif est choisi parmi :

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

le nombre de motifs alcoylés, plus particulièrement éthoxylés et/ou propoxylés, est tel que la valeur de HLB soit inférieure à 10.

25 Dans les cas où l'on met en œuvre un tensioactif non ionique polyalcoylé, la teneur en ce composé est, exprimée par rapport au poids de phase aqueuse interne comprise entre 0,1 et 10 % en poids.

Il est à noter que l'émulsion inverse présente plus particulièrement une proportion pondérale phase aqueuse interne / phase organique comprise entre 10/90 et 90/10. De

30 préférence, la proportion pondérale phase aqueuse interne / phase organique est comprise entre 30/70 et 80/20.

L'émulsion inverse est préparée en mettant en œuvre les méthodes classiques.

Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, on prépare, d'une part, un premier mélange comprenant l'eau, éventuellement la matière active hydrophile, éventuellement l'additif

35 (sel, sucre et/ou polysaccharide), éventuellement un agent initiateur, et d'autre part, un deuxième mélange comprenant le monomère principal et/ou le monomère réticulant, éventuellement l'agent initiateur, éventuellement le co-monomère, le tensioactif et/ou le polymère amphiphile. On ajoute ensuite le premier mélange au second, sous agitation.

La préparation de l'émulsion inverse est habituellement faite à une température inférieure ou égale à la température de polymérisation des monomères principaux et/ou des monomères réticulants et éventuellement des co-monomères et initiateurs présents. A titre purement indicatif, et selon la nature des monomères/agents présents, la

5 température de préparation de l'émulsion se situe entre 20 et 80°C.

La durée de l'agitation peut être déterminée sans difficulté par l'homme de l'art et dépend du type d'appareillage mis en œuvre. Elle est de préférence suffisante pour obtenir une taille moyenne de gouttelettes comprise entre 0,05 et 5 µm, plus particulièrement entre 0,1 et 1 µm, de préférence entre 0,3 et 1 µm. La taille est

10 mesurée par microscopie optique par analyse d'image et représente la taille moyenne en nombre.

La phase aqueuse externe de l'émulsion multiple comprend au moins un tensioactif et/ou au moins un polymère amphiphile.

Là encore, le tensioactif et le polymère sont choisis parmi ceux qui vérifient à la

15 fois les deux conditions ci-dessous :

- lorsqu'ils sont mélangés avec la phase aqueuse externe, à une concentration comprise entre 0,1 et 10 % en poids de ladite phase à 25°C, se trouvent sous la forme d'une solution dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.
- lorsqu'ils sont mélangés avec la phase organique, à une concentration comprise

20 entre 0,1 et 10 % en poids de ladite phase et à 25°C, se trouvent sous la forme d'une dispersion dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.

Selon une première possibilité, la phase aqueuse externe comprend au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs non ioniques, de préférence polyalcoylés, comme :

- 25
- les alcools gras alcoylés
 - les triglycérides alcoylés
 - les acides gras alcoylés
 - les esters de sorbitan alcoylés
 - les amines grasses alcoylées

30

 - les di(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
 - les alkylphénols alcoylés

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

35 Selon une autre possibilité, la phase aqueuse externe comprend au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, comme :

- les alkylesters sulfonates, par exemple de formule $R-CH(SO_3M)-CH_2COOR'$, ou les alkylesters sulfates, par exemple de formule $R-CH(OSO_3M)-CH_2COOR'$,

où R représente un radical alkyle en C₈-C₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M un atome d'hydrogène, un cation alcalin ou alcalino-terreux. On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C₁₄-C₁₆ ;

- 5 - les alkylbenzènesulfonates, plus particulièrement en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires, notamment en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates ;
- les alkylsulfates par exemple de formule ROSO₃M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₁₀-C₂₄, de préférence en C₁₂-C₂₀ ; M a la même définition que ci-dessus ;
- 10 - les alkyléthersulfates par exemple de formule RO(OA)_nSO₃M où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₁₀-C₂₄, de préférence en C₁₂-C₂₀ ; OA représentant un groupement éthoxylé et/ou propoxylé ; M a la même définition que ci-dessus, n variant généralement de 1 à 4, comme par exemple le laurylethersulfate avec n = 2 ;
- 15 - les alkylamides sulfates, par exemple de formule RCONHR'OSO₃M où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M a la même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés polyalcoylés (éthoxylés et/ou propoxylés) ;
- les sels d'acides gras saturés ou insaturés, par exemple comme ceux en C₈-
20 C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀ et d'un cation alcalino-terreux, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates et alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxycarboxylates ; et
- les mono et di esters phosphates, par exemple de formule suivante :
25 (RO)_x-P(=O)(OM)_x ou R représente un radical alkyle, alkylaryle, arylalkyle, aryle, éventuellement polyalcoylés, x et x' étant égaux à 1 ou 2, à la condition que la somme de x et x' soit égale à 3, M a la même définition que ci-dessus ;
- seuls ou en mélanges.

30 Selon une troisième possibilité, la phase aqueuse externe comprend au moins un polymère amphiphile qui est un polymère à blocs, présentant au moins un bloc hydrophile non ionique, anionique et/ou cationique, et au moins un bloc hydrophobe.

Ce qui a été indiqué lors de la description des polymères amphiphiles à blocs présents dans la phase organique, et plus spécialement concernant les diverses listes de monomères hydrophiles ioniques ou non, de monomères hydrophobes, ainsi que les
35 méthodes de synthèses envisageables pour de tels polymères, reste valable et ne sera pas à nouveau repris dans cette partie de la description.

De préférence, le polymère amphiphile entrant dans la composition de la phase aqueuse externe est un polymère dibloc.

Plus particulièrement, le polymère mis en œuvre présente une masse molaire en poids supérieure ou égale à 2000 g/mol et de manière avantageuse inférieure ou égale à 10000 g/mol. La masse molaire en poids est déterminée par la méthode MALLS couplée à la chromatographie par exclusion stérique.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on met en œuvre une teneur totale en polymère amphiphile et/ou en tensioactif, dans la phase aqueuse externe, comprise entre 0,1 et 10 % en poids d'émulsion inverse (ensemble de la phase aqueuse interne et de la phase organique), de préférence entre 0,5 et 5 % en poids d'émulsion inverse.

10 La phase aqueuse interne peut ou non comprendre un additif ou une matière active qui nécessite le réglage de la pression osmotique.

Dans le but d'équilibrer les pressions osmotiques de la phase aqueuse externe et de la phase aqueuse interne, on peut ajouter dans la phase aqueuse externe au moins un additif choisi parmi les sels tels que les halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux (comme le chlorure de sodium, le chlorure de calcium), au moins un sulfate de métal alcalin ou alcalino-terreux (comme le sulfate de magnésium), ou choisi parmi les sucres (glucose par exemple), ou encore parmi les polysaccharides (notamment le dextran) ou leurs mélanges.

15 Les concentrations en additif (sel, en sucre et/ou en polysaccharide) sont telles que les pressions osmotiques des phases aqueuses externe et interne sont équilibrées.

Par ailleurs, selon une caractéristique avantageuse de l'invention, on introduit dans la phase aqueuse externe de l'émulsion, au moins un agent épaississant.

25 Plus précisément, ledit agent épaississant est choisi parmi des polymères extraits de végétaux et éventuellement modifiés, des polymères du type des polysaccharides d'origine animale, végétale, bactérienne, des polymères synthétiques, notamment à base de polyoxyde d'éthylène et/ou de propylène; de diblocs acrylate de butyle/acide acrylique.

A titre d'illustration, on peut utiliser des polymères épaississants tels que les carraghénanes, les alginates, les carboxyméthyl celluloses, les méthylcelluloses, les hydroxypropyl celluloses, les hydroxyéthyl celluloses, les gellanes.

30 On peut de même employer des polymères épaississants du type des polysaccharides, la gomme xanthane, le guar et dérivés (tels que l'hydroxypropyl guar par exemple), les polydextroses, ou leurs combinaisons.

De préférence, la teneur en polymère épaississant représente entre 0,1 et 2 % en poids par rapport à la phase aqueuse externe, de préférence entre 0,1 et 0,5 % en poids par rapport à la phase aqueuse externe.

L'émulsion multiple préparée est de préférence telle que le rapport pondéral d'émulsion inverse par rapport à la phase aqueuse externe dans l'émulsion multiple est compris entre 10/90 et 90/10, plus particulièrement compris entre 30/70 et 70/30.

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

A titre d'exemple, on peut procéder de la manière suivante. On prépare la phase aqueuse externe en mélangeant le tensioactif et/ou le polymère amphiphile, éventuellement l'additif (sel / sucre / polysaccharide), éventuellement un agent initiateur, éventuellement le polymère épaississant, et l'eau.

10 De préférence, on mélange tout d'abord l'eau et le tensioactif et/ou le polymère amphiphile, sous agitation, puis s'ils sont présents, les autres constituants.

L'obtention de la phase aqueuse externe a de préférence lieu à une température inférieure ou égale à la température de polymérisation des monomères principaux et/ou des monomères réticulants, le cas échéant des co-monomères et/ou des initiateurs.

15 Avantageusement la température est voisine de la température ambiante (entre 20 et 30°C).

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

20 La préparation de l'émulsion multiple a lieu de préférence sous agitation, en ajoutant au départ l'émulsion inverse lentement.

L'agitation peut être faite au moyen d'une pale cadre. Typiquement, et sans intention de s'y limiter, la vitesse d'agitation est de l'ordre de 600 tr/minute.

25 L'obtention de l'émulsion multiple a de préférence lieu à une température inférieure ou égale à la température de polymérisation des monomères principaux et/ou des monomères réticulants et éventuellement des co-monomères et/ou agents initiateurs, présents dans la phase organique. De manière préférée, l'obtention de l'émulsion multiple est réalisée à température ambiante (entre 20 et 30°C).

L'émulsion multiple peut éventuellement être laissée au repos pendant 1 à 12 heures à température ambiante.

30 La taille de l'émulsion multiple est plus particulièrement comprise entre 0,5 et 50 µm, avantageusement comprise entre 3 et 10 µm, de préférence entre 1 et 10 µm.

35 Une fois l'émulsion multiple obtenue, on se place dans les conditions de polymérisation du ou des monomères principaux et/ou du ou des monomères réticulants, le cas échéant du ou des co-monomères et/ou agents initiateurs, présents dans la phase organique.

Classiquement, cette deuxième étape est réalisée en élevant la température de l'ensemble à une température à partir de laquelle le ou les monomères principaux et/ou

le ou les monomères réticulants, le cas échéant le ou les co-monomères et/ou agents initiateurs, présents dans la phase organique, polymérisent.

L'homme du métier est tout à fait à même de déterminer quelle température est appropriée en fonction de la nature des divers monomères principaux / agent(s) réticulant(s) / co-monomères / agent(s) initiateur(s), présents dans le mélange. Cependant, à titre purement indicatif, la température à laquelle est réalisée cette étape est comprise entre 60 et 80°C.

Par ailleurs, conformément à une variante de l'invention et selon la nature de l'agent initiateur, s'il est présent, la durée de l'étape (b) est de l'ordre de 1 à 24 heures, de préférence de 1 à 12 heures.

Cette étape peut être réalisée sans agitation ou en mettant en œuvre des moyens permettant d'améliorer les échanges thermiques (agitation, mouvement lent).

Une fois l'étape b) réalisée, on peut mettre en œuvre une étape c) dans laquelle on sépare les particules polymériques obtenues à l'issue de l'étape précédente b).

La séparation a lieu de manière classique, notamment par centrifugation, par filtration ou encore par atomisation.

Lorsque les particules polymériques sont séparées, on peut effectuer opération de séchage (étape d) desdites particules.

Il est à noter que dans le cas où la séparation est réalisée par atomisation, l'opération de séchage a lieu conjointement à la séparation.

Selon une première variante, l'étape de séchage d) est mise en œuvre de telle sorte que toute l'eau présente est éliminée. Il est précisé que l'eau éliminée comprend l'eau de la phase aqueuse interne et l'eau de la phase aqueuse externe.

Par ailleurs, en fonction de la nature de la matière active présente dans la phase aqueuse interne des particules, une partie de ladite matière active peut être éliminée durant le séchage.

Selon une deuxième variante, l'étape d) de séchage est réalisée dans des conditions telles qu'au moins 10 % de l'eau de la phase aqueuse interne, plus particulièrement au moins 30 % de l'eau de la phase aqueuse interne, et de manière très avantageuse, au moins 50 % de l'eau de la phase aqueuse interne, sont conservés dans la particule après le séchage.

Là encore, de préférence, au moins une partie de la matière active présente dans la phase aqueuse est conservée à l'issue de cette étape.

La teneur en eau restant dans la particule peut être évaluée par diverses méthodes comme par exemple la détermination de l'extrait sec des particules après le séchage (étuve à 110°C pendant 1 heure).

La détermination de la quantité de matière active restant dans les particules avant et/ou après le séchage peut être réalisée selon toute méthode connue de l'homme de

l'art, selon la nature de cette matière active. Ainsi, on pourra utiliser la méthode de mesure de l'extrait sec, la spectrométrie UV, la conductimétrie, la chromatographie, etc.

Le séchage a généralement lieu en mettant en œuvre l'air ou encore l'azote par exemple.

5 Les conditions de mise en œuvre du séchage, plus spécialement de température et de durée, sont telles que la température atteinte par la particule lors du séchage, ne dépasse pas la température de transition vitreuse du polymère.

Les conditions de séchage sont aussi fonction des caractéristiques finales du produit.

10 Ainsi, la température de séchage est plus particulièrement comprise entre 20°C et la température de ramollissement polymère. Par exemple, la température de séchage est habituellement comprise entre 20 et 150°C.

Les appareillages dans lesquels peut être effectué le séchage sont classiques. A titre d'exemple, on peut le mettre en œuvre dans une étuve, sur un lit transporté, dans
15 un lit fluidisé.

Des méthodes de séchage comme l'atomisation, la lyophilisation peuvent être employées.

Un autre objet de l'invention est constitué par des particules susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention, chaque particule présentant une surface
20 externe fermée, ainsi que des pores internes non connectés entre eux.

Selon un premier mode de réalisation, les particules présentent au moins l'un des pores interne de la particule ouvert vers l'extérieur de la particule, après contact avec la surface. Selon ce mode de réalisation, et si le nombre de pores internes ouverts vers l'extérieur est suffisamment important, la surface externe de la particule a un aspect
25 général non uniforme (présence de creux).

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, aucun des pores internes de la particule n'est ouvert vers l'extérieur de la particule, par contact avec la surface. Par conséquent, conformément à ce mode de réalisation particulièrement avantageux, l'aspect général de la surface externe de la particule est uniforme (absence de creux).

30 Bien évidemment, la combinaison de ces deux mode de réalisation est envisageable.

De telles caractéristiques peuvent être observées par microscopie électronique à balayage.

En fait, les pores de chaque particule sont issus de la phase aqueuse interne de
35 l'émulsion multiple.

Il est à noter qu'en fonction de l'opération de séchage, la phase aqueuse interne, ou seulement l'eau de la phase aqueuse interne, peut avoir été évacuée en partie ou en totalité des pores, voire être conservée en totalité.

On a de plus constaté, et cela quelle que soit la variante de séchage retenue, que les pores internes de chaque particule ont substantiellement conservé la morphologie des gouttelettes de la phase aqueuse interne dispersée. Ainsi, la taille moyenne des pores est en général du même ordre de grandeur que celle des gouttelettes de la phase aqueuse interne. Ces constatations peuvent notamment être faites par observation
5 d'une coupe des particules sous microscopie électronique à balayage. --

Les particules polymériques ont de manière avantageuse une taille moyenne comprise entre 0,5 et 50 μm , plus particulièrement entre 1 et 15 μm .

Les particules selon l'invention peuvent de présenter sous une forme non
10 dispersée en phase aqueuse. C'est notamment le cas lorsque les particules ont été séparées du mélange réactionnel issu de l'étape b). Si les particules sont séchées, conformément à l'étape d), l'aspect de ces dernières sera celui d'une poudre.

Selon une autre possibilité, les particules selon l'invention se trouvent sous la forme d'une suspension en phase aqueuse.

15 Une telle suspension peut être obtenue directement à l'issue de l'étape b).

Il est de même envisageable de disperser dans une phase aqueuse, les particules résultant de l'étape c) de séparation.

Enfin, la suspension de particules peut être obtenue après dispersion en phase aqueuse des particules issues de l'étape d) de séchage, quelle que soit la variante de
20 séchage employée.

Un dernier objet de l'invention réside dans l'utilisation des particules qui viennent d'être décrites.

Ainsi, ces dernières peuvent être utilisées comme additif pour allègement de charge et/ou agent de renfort, dans les élastomères, les polyuréthanes, les
25 polyamides, les compositions cimentaires (bétons, mortiers, plâtres).

Elles peuvent de même être employées en tant que pigment organique pour les compositions pour papier, peinture, vernis (opacité, matité, blancheur).

Elles peuvent de même entrer dans des compositions destinées au domaine phytosanitaire, cosmétique, en tant qu'agent permettant d'encapsuler une matière
30 active ; cette dernière étant libérée par cassure de la particule ou par diffusion à travers les parois de la particule.

Elles peuvent par ailleurs être utilisées comme agent d'ignifugation ; la matière active étant de l'eau éventuellement additivée.

Elles peuvent également être utilisées à titre d'agent d'isolation phonique et/ou
35 thermique dans des revêtements, par exemple dans des peintures ou plâtres.

Elles peuvent de même être utilisées comme additif anti-UV, notamment dans des compositions de polymère(s), dans des compositions cosmétiques. Elles peuvent de

plus être utilisées telles quelles ou bien couplée à un additif anti-UV organique ou minéral usuel présent dans les pores.

Enfin, les particules peuvent être utilisées comme agent volumateur, notamment dans des compositions cosmétiques, plus particulièrement destinées à être appliquées sur les cheveux.

La teneur en particules selon l'invention dans la composition peut être facilement déterminée par l'homme du métier, en fonction de l'utilisation qui en est faite et du domaine d'application concerné.

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

EXEMPLE

Cet exemple a pour objet la préparation de particules de structure fermée à partir de styrène et de divinylbenzène (80/20 – p/p).

1/ Préparation émulsion inverse

La proportion pondérale phase aqueuse /phase organique est de 55/45.

* Préparer le mélange suivant :

- 8,905 g de tensioactif Arlacel P135 (triblocs : polyhydroxystéarate - PEG – polyhydroxystéarate ; commercialisé par ICI)
- 130 g de monomère styrène
- 32,5 g de réticulant divinylbenzène

et agiter jusqu'à dissolution du tensioactif ArlacelP135.

* Ajouter 8,125 g de Laurox (lauroylperoxyde) et agiter jusqu'à dissolution complète de l'initiateur de polymérisation.

* Introduire à 13500 t/min (ULTRA – TURRAX T25) 217,75 g d'une solution de chlorure de sodium à 0.1 mol.l⁻¹, dans le mélange préparé ci dessus.

* Affiner l'émulsion en maintenant l'agitation 10 à 20 minutes.

2/ Préparation de l'émulsion multiple

La proportion pondérale phase inverse/phase aqueuse externe est de 35/65.

* Préparer le mélange suivant :

- 60 g de Rhodopol 23 (gomme xanthane commercialisée par Rhodia Chimie) en solution à 2% poids dans l'eau
- 5 - 2,628 g de dibloc polystyrène – polyoxyde d'éthylène (Mw 1000-3000 g/mol – VPSE 1030 ; commercialisé par Goldschmidt) dissout à chaud dans 60 g d'eau
- 121,9 g d'eau

et homogénéiser le mélange.

- 10 * Ajouter goutte à goutte 131,4 g d'émulsion inverse sous agitation entre 400 et 600 tr/min à l'aide d'une pale.

* Affiner l'émulsion en maintenant l'agitation entre 20 et 40 minutes.

- 15 3/ Polymérisation de l'émulsion multiple

* Chauffer l'émulsion multiple précédemment obtenue à 60°C, pendant 12 heures, en statique.

- 20 4/ Particules obtenues

25 La figure 1, qui est obtenue microscopie électronique à balayage, montre que les particules issues du procédé selon l'invention présente une surface fermée uniforme. On voit par transparence les pores internes non connectés entre eux de la particule, de taille régulière.

30 La figure 2, qui est une coupe de particules, obtenue par cryofracture et observée par microscopie électronique à balayage, montre la structure interne de la particule. On constate que les pores sont réguliers, non connectés entre eux et non connectés avec la surface.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé de préparation de particules polymériques dans lequel :
- a) on prépare une émulsion multiple eau / huile / eau telle que :
- la phase aqueuse interne comprend éventuellement au moins une matière active hydrophile ;
 - la phase organique comprend :
- 10 - au moins un monomère principal et/ou au moins un monomère réticulant, éventuellement au moins un co-monomère, éventuellement au moins un initiateur de polymérisation,
- au moins un polymère amphiphile dibloc possédant un bloc hydrophile et un bloc hydrophobe, et/ou un polymère amphiphile tribloc dont les blocs aux
- 15 extrémités sont des blocs hydrophobes et/ou au moins un tensioactif non ionique polyalcoxylé ;
- la phase aqueuse externe comprend au moins un tensioactif et/ou au moins un polymère amphiphile ;
 - l'émulsion multiple peut comprendre au moins un initiateur de polymérisation ;
- 20 b) on se place dans les conditions de polymérisation du ou des monomères principaux et/ou du ou des monomères réticulants, le cas échéant du ou des co-monomères, du ou des agents initiateurs.
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on met en
- 25 œuvre lors de l'étape a) au moins un monomère principal et/ou au moins un monomère réticulant, et éventuellement au moins un co-monomère choisi parmi :
- les esters obtenus par réaction d'acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, présentant de préférence de 3 à
- 30 éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxyle, et avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone, et éventuellement porteur d'au moins un groupement hydroxyle ;
 - les nitriles α,β -éthyléniquement insaturés, les éthers ou esters vinyliques, diéniques, styréniques, allyliques ; les monomères vinylaromatiques ; les

35 halogénures de vinyle ou de vinylidène ; la vinylpyrrolidone; le triallylcyanurate ;
 - les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
 - les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ;

- l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène ;
 - les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ou leurs dérivés ;
- 5
- les monomères comprenant au moins une insaturation éthylénique et au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, les sels correspondants, ou leur précurseur, seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.
- 10
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre lors de l'étape a) au moins un initiateur de polymérisation choisi parmi les peroxydes d'hydrogène, les composés azoïques, les systèmes redox.
- 15
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre au moins un polymère dibloc et/ou tribloc et/ou un tensioactif non ionique polyalcoylé choisi(s) parmi ceux qui vérifient à la fois les deux conditions ci-dessous :
- 20
- lorsqu'ils sont mélangés avec la phase organique, à une concentration comprise entre 0,2 et 10 % en poids de ladite phase à 25°C, se trouvent sous la forme d'une solution dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.
 - lorsqu'ils sont mélangés avec la phase aqueuse interne, à une concentration comprise entre 0,2 et 10 % en poids de ladite phase et à 25°C, se trouvent
- 25
- sous la forme d'une dispersion dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre au moins un polymère dibloc et/ou tribloc comprenant un bloc
- 30
- hydrophile obtenu à partir d'au moins un monomère choisi parmi :
- Les monomères hydrophiles non ioniques choisis parmi l'oxyde d'éthylène, les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ou dérivés ; les esters hydrophiles dérivant de l'acide (méth)acrylique ; les esters vinyliques
- 35
- permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinylique après hydrolyse, la vinylpyrrolidone, seuls, en combinaison, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

- Les monomères hydrophiles anioniques comprenant au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, les sels correspondants, ou leur précurseur, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ;
- 5
- Les monomères hydrophiles cationiques comme notamment :
 - les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
 - les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ;
- 10
- les sels d'ammonium de diallyldialkyl ;
- seuls ou en mélanges, ou les sels correspondants, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on
- 15 met en œuvre au moins un polymère dibloc et/ou tribloc comprenant deux blocs hydrophobes, identiques ou non, obtenus à partir d'au moins un monomère choisi parmi :
- les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique, et éventuellement porteurs d'un groupement hydroxyle ;
- 20
- les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène,
- les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non,
- 25
- comprenant au moins une insaturation éthylénique,
- oxyde de propylène, oxyde de butylène,
- seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.
- 30 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une quantité de polymère amphiphile dibloc et/ou tribloc représentant de 2 à 10% en poids de la phase aqueuse interne.
8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on met en œuvre lors de
- 35 l'étape a) au moins un tensioactif non ionique polyalcoxylé choisi parmi :
- les alcools gras alcoxylés
 - les triglycérides alcoxylés
 - les acides gras alcoxylés

- les esters de sorbitan alcoxylés
 - les amines grasses alcoxylées
 - les di(phényl-1 éthyl) phénols alcoxylés
 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols alcoxylés
- 5 - les alkylphénols alcoxylés
- le nombre de motifs alcoxylés, plus particulièrement éthoxylés et/ou propoxylés, est tel que la valeur de HLB soit inférieure à 10.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une quantité de tensioactif non ionique polyalcoxylé, exprimée par rapport au poids de phase aqueuse interne comprise entre 0,1 et 10 % en poids..
- 10 Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on prépare lors de l'étape a) une émulsion inverse présentant une proportion pondérale phase aqueuse / phase organique comprise entre 10/90 et 90/10, de préférence, entre 30/70 et 80/20.
- 15
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre, dans la phase aqueuse externe, au moins un polymère amphiphile et/ou au moins un tensioactif choisi(s) parmi ceux qui vérifient à la fois les deux conditions ci-dessous :
- 20
- lorsqu'ils sont mélangés avec la phase aqueuse externe, à une concentration comprise entre 0,1 et 10 % en poids de ladite phase à 25°C, se trouvent sous la forme d'une solution dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.
 - 25 - lorsqu'ils sont mélangés avec la phase organique interne, à une concentration comprise entre 0,1 et 10 % en poids de ladite phase et à 25°C, se trouvent sous la forme d'une dispersion dans tout ou partie de la gamme de concentration indiquée.
- 30 12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on utilise, dans la phase aqueuse externe, au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs non ioniques, de préférence polyalcoxylés, comme :
- les alcools gras alcoxylés
 - les triglycérides alcoxylés
 - 35 - les acides gras alcoxylés
 - les esters de sorbitan alcoxylés
 - les amines grasses alcoxylées
 - les di(phényl-1 éthyl) phénols alcoxylés

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

le nombre de motifs alcoxylés, plus particulièrement éthoxylés et/ou propoxylés, est tel que la valeur de HLB soit supérieure ou égale à 10.

5

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise, dans la phase aqueuse externe, au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, comme :

- les alkylesters sulfonates, les alkylesters sulfates
- 10 - les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfonates primaires ou secondaires, les alkylglycérol sulfonates ;
- les alkylsulfates
- les alkyléthersulfates
- les alkylamides sulfates ;
- 15 - les sels d'acides gras saturés ou insaturés, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkyliséthionates, les alkylsuccinamates et alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les polyéthoxycarboxylates ; et
- les mono et di esters phosphates,
- 20 seuls ou en mélanges.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre lors de l'étape a), dans la phase aqueuse externe, au moins un polymère amphiphile qui est un polymère à blocs, présentant au moins un bloc hydrophile non ionique, anionique, cationique, et au moins un bloc hydrophobe.

25

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une teneur totale en polymère amphiphile et/ou en tensioactif, dans la phase aqueuse externe, comprise entre 0,1 et 10 % en poids d'émulsion inverse, de préférence entre 0,5 et 5 % en poids d'émulsion inverse.

30

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on prépare lors de l'étape a), une émulsion multiple dont le rapport pondéral d'émulsion inverse par rapport à la phase aqueuse externe dans l'émulsion multiple est compris entre 10/90 et 90/10, plus particulièrement compris entre 30/70 et 70/30.

35

17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on introduit dans la phase aqueuse externe de l'émulsion, au moins un agent épaississant.
- 5 18. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un agent épaississant choisi parmi des polymères extraits de végétaux et éventuellement modifiés, des polymères du type des polysaccharides d'origine animale, végétale, bactérienne, des polymères synthétiques.
- 10 19. Procédé selon l'une des revendications 18 ou 19, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une teneur en polymère épaississant comprise entre 0,1 et 2 % en poids par rapport à la phase aqueuse externe, de préférence entre 0,1 et 0,5 % en poids par rapport à la phase aqueuse externe.
- 15 20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on ajuste la pression osmotique de la phase aqueuse interne et de la phase aqueuse externe par ajout d'au moins un additif choisi parmi les sels tels que les halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux ; parmi les sucres, les polysaccharides ; ou leurs mélanges.
- 20 21. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la taille moyenne des gouttelettes de l'émulsion inverse est comprise entre 0,05 et 5 μm , plus particulièrement entre 0,1 et 1 μm , de préférence entre 0,3 et 1 μm .
- 25 22. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre l'étape b) en élevant la température de l'ensemble à une température à partir de laquelle le ou les monomères principaux et/ou le ou les monomères réticulants, le cas échéant, le ou les co-monomères, le ou les agents
· initiateurs, polymérisent.
- 30 23. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une étape c) dans laquelle on sépare les particules polymériques obtenues à l'issue de l'étape b).
- 35 24. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une étape d) dans laquelle on effectue une opération de séchage dans des conditions telles que toute l'eau présente, qui comprend l'eau de la phase aqueuse interne et l'eau de la phase aqueuse externe, est éliminée.

25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une étape d) dans laquelle on effectue une opération de séchage dans des conditions telles qu'au moins 10 % de l'eau de la phase aqueuse interne, plus particulièrement au moins 30 % de l'eau de la phase aqueuse, et de manière très avantageuse, au moins 50 % de l'eau de la phase aqueuse sont conservés dans la particule après le séchage.
26. Procédé selon l'une des revendications 24 ou 25, caractérisé en ce qu'au moins une partie de la matière active présente dans la phase aqueuse est conservée.
27. Particules susceptibles d'être obtenues en mettant en œuvre le procédé selon l'une des revendications 1 à 26, caractérisées en ce que la surface externe de chaque particule est fermée et en ce que les pores internes de chaque particule ne sont pas connectés entre eux.
28. Particules polymériques selon la revendication précédente, caractérisées en ce qu'aucun des pores internes de la particule n'est ouvert vers l'extérieur de la particule par contact avec la surface.
29. Particules polymériques selon la revendication 27, caractérisées en ce qu'au moins l'un des pores internes de la particule est ouvert vers l'extérieur de la particule par contact avec la surface.
30. Particules polymériques selon l'une des revendications 27 à 29, caractérisées en ce que la taille moyenne des particules est comprise entre 0,5 et 50 μm , plus particulièrement entre 0,5 et 15 μm .
31. Particules polymériques selon l'une des revendications 27 à 30, caractérisées en ce qu'elles se trouvent sous la forme d'une suspension en phase aqueuse.
32. Utilisation des particules selon l'une des revendications 27 à 31, comme additif pour allègement de charges ; pigment organique ; agent de renfort ; agent d'encapsulation ; agent ignifugeant ; additif anti-UV ; agent volumateur.

FIGURE 1

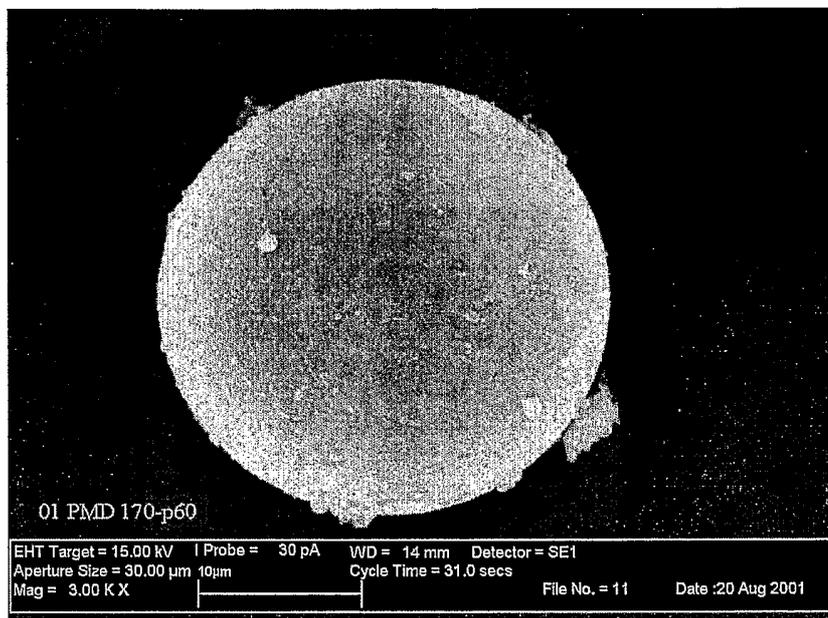
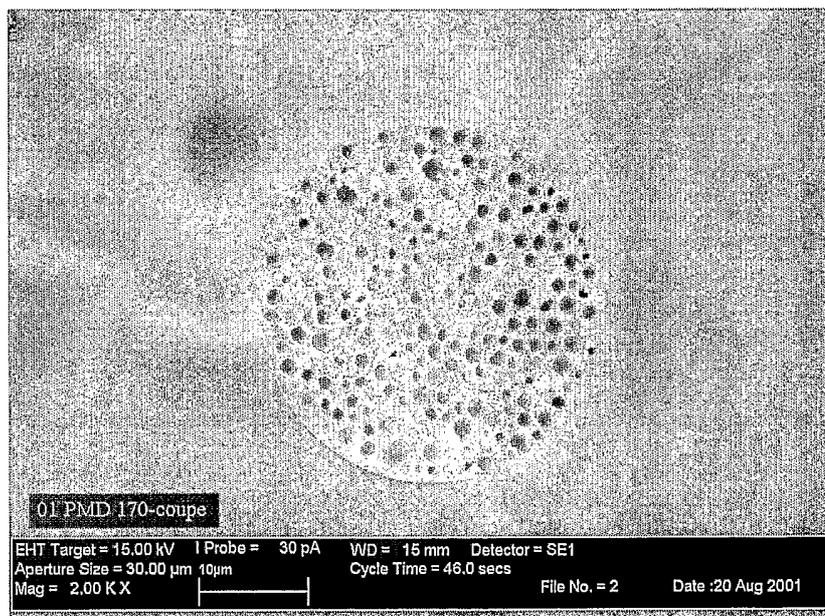


FIGURE 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F2/16		
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 C08F		
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.
A	US 2002/198316 A1 (H. ADAM) 26 December 2002 (2002-12-26) ----	
A	DE 36 37 057 A (LION CORP.) 7 May 1987 (1987-05-07) -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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	*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	
E earlier document but published on or after the international filing date	*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	
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)	*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.	
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family	
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <h2 style="text-align: center;">23 January 2004</h2>	Date of mailing of the international search report <h2 style="text-align: center;">03/02/2004</h2>	
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 <h2 style="text-align: center;">Cauwenberg, C</h2>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/FR 03/02096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002198316 A1	26-12-2002	WO 02090397 A1	14-11-2002
		WO 02090424 A1	14-11-2002
		WO 02090392 A1	14-11-2002

DE 3637057 A	07-05-1987	JP 1761473 C	20-05-1993
		JP 3040623 B	19-06-1991
		JP 63028901 A	06-02-1988
		JP 7088410 B	27-09-1995
		JP 63061005 A	17-03-1988
		JP 1645393 C	28-02-1992
		JP 3011282 B	15-02-1991
		JP 62106902 A	18-05-1987
		DE 3637057 A1	07-05-1987
		NL 8602749 A	01-06-1987
		US 4839395 A	13-06-1989
		US 4742086 A	03-05-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02096

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F2/16

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 C08F

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
A	US 2002/198316 A1 (H. ADAM) 26 décembre 2002 (2002-12-26)	
A	DE 36 37 057 A (LION CORP.) 7 mai 1987 (1987-05-07)	

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

23 janvier 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/02/2004

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

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02096

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002198316	A1	26-12-2002	WO 02090397 A1 14-11-2002
			WO 02090424 A1 14-11-2002
			WO 02090392 A1 14-11-2002

DE 3637057	A	07-05-1987	JP 1761473 C 20-05-1993
			JP 3040623 B 19-06-1991
			JP 63028901 A 06-02-1988
			JP 7088410 B 27-09-1995
			JP 63061005 A 17-03-1988
			JP 1645393 C 28-02-1992
			JP 3011282 B 15-02-1991
			JP 62106902 A 18-05-1987
			DE 3637057 A1 07-05-1987
			NL 8602749 A 01-06-1987
			US 4839395 A 13-06-1989
			US 4742086 A 03-05-1988
