

(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
26 mai 2006 (26.05.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/053999 A2

- (51) Classification internationale des brevets : **Non classée**
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/002897
- (22) Date de dépôt international :
22 novembre 2005 (22.11.2005)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0412366 22 novembre 2004 (22.11.2004) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93300 AUBERVILLIERS (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **HECAEN, Jean-Pierre** [FR/FR]; Appartement 94, 38, avenue Louis Bordès, F-93240 STAINS (FR).
- (74) Mandataires : **BOITTIAUX, Vincent** etc.; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- 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.

(54) Title: DRIED EMULSION, METHOD FOR PREPARING SAME AND USES THEREOF

(54) Titre : EMULSION SECHEE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns a dried emulsion comprising a matrix including a water-soluble or water-dispersible polymer, wherein is dispersed a hydrophobic phase, characterized in that: the dried emulsion comprises a non-polyalkoxylated surfactant, the water-soluble or water-dispersible polymer comprised in the matrix is a polycarboxylate including hydrophobic units.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une émulsion séchée comprenant une matrice comprenant un polymère hydrosoluble ou hydrodispersable, dans laquelle est dispersée une phase hydrophobe, caractérisée en ce que: - l'émulsion séchée comprend un tensioactif non polyalcoxylé, - le polymère hydrosoluble ou hydrodispersable compris dans la matrice est un polycarboxylate comprenant des unités hydrophobes.



WO 2006/053999 A2

Emulsion séchée, son procédé de préparation et ses utilisations

La présente invention a pour objet une émulsion séchée comprenant une matrice comprenant un polymère hydrosoluble ou hydrodispersable, dans laquelle est dispersée une phase hydrophobe. L'invention a également pour objet un procédé de préparation de l'émulsion séchée, et des utilisations de ladite émulsion.

Les émulsions séchées sont des compositions comprenant une phase hydrophobe liquide dispersée dans une matrice solide. Elles sont susceptibles d'être obtenues par séchage d'une émulsion comprenant une phase aqueuse dans laquelle est dispersée la phase hydrophobe liquide, généralement à l'aide d'un tensioactif, la phase aqueuse comprenant le composé hydrosoluble ou hydrodispersable qui constituera toute ou partie de la matrice après séchage. Des compositions sous forme d'émulsions séchées et leurs procédés de préparation sont connus de l'homme du métier. Les émulsions séchées se présentent généralement sous forme de poudre ou de granulés.

On connaît ainsi des émulsions séchées comprenant un tensioactif polyalcoxylé et une matrice comprenant un polymère comprenant des unités hydrophiles et des unités comprenant des groupes ou greffons hydrophobes. De telles émulsions séchées sont par exemple décrites dans les documents WO 00/26280 (R 98145), WO 02/32563 (R 00137), et WO 03/006148 (R 01103).

Les émulsions séchées sont généralement destinées à être dispersées dans une composition aqueuse pour obtenir une émulsion ou une dispersion comprenant la phase hydrophobe dispersée dans la composition aqueuse. Les émulsions séchées peuvent ainsi faciliter ou rendre économique la manipulation et/ou le transport et/ou la vectorisation et/ou la protection de la phase hydrophobe. Les émulsions séchées peuvent ainsi être formulées avec d'autres composés solides et être mises en présence d'eau par l'utilisateur final. On peut ainsi par exemple réaliser des mélanges de poudres. C'est le cas par exemple pour certaines compositions phytosanitaires, et pour des formulations détergentes en poudres ou granulés. Les émulsions séchées peuvent également être mises en présence d'eau par un opérateur préparant une formulation aqueuse comprenant la phase hydrophobe. On note aussi qu'il peut être intéressant de déclencher la re-dispersion par un facteur externe (par exemple un changement de pH, de température, de composition chimique de l'environnement, par la libération de substances aqueuses telles que l'urine ou la sueur...) ou de contrôler la cinétique de la re-dispersion.

Des qualités d'une émulsion séchée incluent: une re-dispersion aisée dans l'eau, pas de coalescence de la phase hydrophobe non miscible à l'eau pendant le séchage et/ou à la redispersion, une bonne coulabilité de poudre, une forme aisément manipulable, par exemple non huileuse, un contrôle d'une coalescence ou d'une taille
5 de gouttelettes de la phase hydrophobe avant séchage ou après séchage, à la redispersion.

On a à présent trouvé de nouvelles émulsions séchées pouvant présenter des qualités améliorées parmi celles mentionnées ci-dessus.

Ainsi l'invention propose une émulsion séchée comprenant une matrice
10 comprenant un polymère hydrosoluble ou hydrodispersable, dans laquelle est dispersée une phase hydrophobe, caractérisée en ce que:

- l'émulsion séchée comprend un tensioactif non polyalcoxylé,
- le polymère hydrosoluble ou hydrodispersable compris dans la matrice est un polycarboxylate comprenant des unités hydrophobes.

15

L'invention propose également un procédé de préparation de telles émulsions, et des utilisations.

L'invention propose également un mélange de tensioactifs particulièrement adapté
20 à la mise en œuvre des émulsions séchées selon l'invention, ou même à la mise en œuvre d'émulsions de manière générale.

Définitions

Dans la présente demande, par polymère hydrosoluble ou hydrodispersable, on entend
25 un polymère qui à concentration de 10% en poids dans de l'eau, à une température de 25°C, ne présente pas de séparation macroscopique de phase. Dans la présente demande la qualité hydrosoluble ou hydrodispersable s'entend au pH de préparation de l'émulsion séchée et/ou au pH d'utilisation de l'émulsion séchée lors de la re-dispersion.

Dans la présente demande, par phase hydrophobe, on entend un composé ou une
30 composition comprenant plusieurs composés, non miscible à l'eau (formant une séparation macroscopique de phases), à une concentration de 10% en poids, à une température de 25°C. Dans la présente demande la qualité de phase hydrophobe ou hydrodispersable s'entend au pH de préparation de l'émulsion séchée et/ou au pH
35 d'utilisation de l'émulsion séchée lors de la re-dispersion.

Dans la présente demande, sauf indication contraire, les quantités d'ingrédients et les rapports sont donnés en poids de matière sèche.

Ingrédients de l'émulsion séchée

5 L'émulsion séchée comprend une matrice comprenant un polymère hydrosoluble ou hydrodispersable, dans laquelle est dispersée une phase hydrophobe. La phase hydrophobe peut être liquide ou solide. Elle est de préférence liquide. Dans le cas où la phase hydrophobe est une phase solide, elle peut avoir été liquéfiée par chauffage et émulsifiée lors de la préparation de l'émulsion de l'émulsion séchée. La phase
10 hydrophobe est présente sous forme d'inclusions (gouttelettes s'il s'agit d'une phase liquide) dans la matrice, avantageusement d'une taille moyenne comprise entre 0,1 et 50 μm , de préférence entre 1 et 10 μm , par exemple entre 1 et 5 μm (déterminée à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser HORIBA). La taille moyenne peut varier selon l'application finale.

15

On détaille ci-dessous différents ingrédients pouvant entrer dans la composition de l'émulsion sèche.

Phase hydrophobe

20 La phase hydrophobe peut comprendre toutes sortes de composés, seuls ou en mélanges, éventuellement en solution ou en dispersion dans un solvant hydrophobe. Bien entendu, la phase hydrophobe peut n'être constituée que d'un simple liquide hydrophobe. La phase hydrophobe peut être un composé hydrophobe actif, ou un mélange comprenant composé hydrophobe actif en solution ou dispersion dans un
25 solvant hydrophobe.

On cite à titre d'exemples de phase hydrophobe ou de composés compris dans la phase hydrophobe:

- les silicones, par exemple des huiles et gommes silicones, de type MD, MTD, MQ, éventuellement solubilisées dans des solvants, et éventuellement fonctionnalisées par des groupes tels que des amines, alcools, polyols etc. De tels silicones sont connues de l'homme du métier.
- les parfums.
- les huiles organiques, minérales ou végétales ou minérales, et les dérivés de ces
35 huiles, lesdites huiles et dérivés étant non miscibles à l'eau.
- les solvants organiques non miscibles à l'eau.

- les matières actives non hydrosolubles ou hydrodispersables, éventuellement solubilisées dans un solvant.
- leurs mélanges, en solutions, dispersions, ou émulsions.

5 Dans le domaine de l'agrochimie, les matières actives phytosanitaires peuvent être choisies parmi la famille des α -cyano-phénoxybenzyl carboxylates ou des α -cyano-halogénophénoxy-carboxylates, la famille des N-méthylcarbonates comprenant des substituants aromatiques, les matières actives telles que Aldrin, Azinphos-methyl, Benfluralin, Bifenthrin, Chlorphoxim, Chlorpyrifos, Fluchloralin, Fluroxypyr, Dichloruos, 10 Malathion, Molinate, Parathion, Permethrin, Profenofos, Propiconazole, Prothiofos, Pyrifenox, Butachlor, Metolachlor, Chlorimephos, Diazinon, Fluazifop-P-butyl, Heptopargil, Mecarbam, Propargite, Prosulfocarb, Bromophos-ethyl, Carbophenothion, Cyhalothrin, Novaluron, Deltaméthrine, Pendimethalin, Fluquinconazole, Tebuconazole, Alphamethrine, Chlothianidine, Bétacyfluthrine, Cyfluthrine, Lambda-Cyhalothrine, 15 Cyhalothrine, Fipronil, Thiaclopride, Imidaclopride, Phenmediphame, Desmediphame, Amidosulfuron, Ethofumesate. Les matières actives phytosanitaires peuvent être mises en œuvre en présence d'additifs classiques, choisis par exemple parmi les adjuvants permettant d'augmenter l'efficacité de la matière active, les agents anti-mousses, les agents anti-mottants, des charges, hydrosolubles ou non.

20 Ces matières actives peuvent en solutions dans un solvant, hydrophobe, dpar exemple choisi parmi les solvant hydrocarbonés aromatiques tels que le xylène, le dibenzyltoluène, les solvants phosphates ou phosphonates tels que le tri-n-butylphosphate (TBP), les solvants hydrocarbonés aliphatiques tels que les huiles minérales ou végétales, les alcools tels que le cyclohexanol, les cétones telles que la 25 cyclohexanone, les amides telles que la N,N-diméthylcaprylamide-capramide, les pyrrolidones tels que la N-méthylpyrrolidone, la N-octylpyrrolidone, la N-dodecylpyrrolidone, la N-cyclohexylpyrrolidone, les alkylactates, les solvant.

La phase hydrophobe peut être notamment une phase hydrophobe comprenant de la deltaméthrine et du tri-n-butylphosphate (TBP). Elle peut toutefois être différent 30 d'une phase hydrophobe comprenant à la fois de la deltaméthrine et du TBP. La phase hydrophobe peut être notamment une phase hydrophobe comprenant de la deltaméthrine et un solvant à base de xylene tel que le Solvesso 200 ou 200 ND. Elle peut toutefois être différent d'une phase hydrophobe comprenant à la fois de la deltaméthrine et un solvant à base de xylene tel que le Solvesso 200 ou 200 ND. La 35 phase hydrophobe peut être notamment une phase hydrophobe comprenant de la deltaméthrine, un solvant à base de xylene tel que le Solvesso 200 ou 200 ND et du tri-

n-butylphosphate (TBP). Elle peut toutefois être différent d'une phase hydrophobe comprenant à la fois de la deltaméthrine, un solvant à base de xylene tel que le Solvesso 200 ou 200 ND, et du TBP.

5 On peut de même citer en tant que matières actives convenables dans le domaine des formulations phytosanitaires, les huiles végétales, minérales, les huiles silicones, les anti-mousses silicones, etc.

10 A titre d'exemples de matières actives utilisables dans le domaine de la cosmétique on peut citer les huiles silicones appartenant notamment à la famille des diméthicones ; les vitamines lipophiles, comme la vitamine A et ses dérivés, la vitamine B2, l'acide pantothénique, la vitamine D et la vitamine E ; les mono-, di- et triglycérides ; les parfums ; les bactéricides ; les agents absorbeurs d'UV, comme les dérivés aminobenzoate de type PABA et PARA, les salicylates, les cinnamates, les anthranilates, les dibenzoylméthanes, les dérivés du camphre et leurs mélanges.

15 Les agents anti-vieillesissement peuvent de même être utilisés. A titre d'exemples de tels agents on peut citer notamment citer les rétinoïdes, les acides α - et β - hydroxy, leurs sels et leurs esters, les vitamines liposolubles, le palmitate d'ascorbyle, les céramides, les pseudo-céramides, les phospholipides, les acides gras, les alcools gras, le cholestérol, les stérols et leurs mélanges. Comme acides gras et alcools préférés, on
20 peut plus particulièrement citer ceux possédant des chaînes alkyles, linéaires ou ramifiées contenant de 12 à 20 atomes de carbone. Il peut notamment s'agir d'acide linoléique.

On peut de même mettre en œuvre des agents anti-cellulite, tels que notamment l'isobutylméthylxanthine et la théophylline ; ainsi que des agents anti-acné, comme par
25 exemple le résorcinol, l'acétate de résorcinol, le peroxyde de benzoyle et de nombreux composés naturels.

Les arômes, parfums, huiles essentielles, essences, peuvent aussi être utilisés en tant que matière active hydrophobe. A titre d'exemple, on peut citer les huiles et/ou
30 essences de menthe, de menthe verte, de menthe poivrée, de menthol, de vanille, de cannelle, de laurier, d'anis, d'eucalyptus, de thym, de sauge, de feuille de cèdre, de noix de muscade, de citrus (citron, citron vert, pamplemousse, orange), de fruits (pomme, poire, pêche, cerise, prune, fraise, framboise, abricot, ananas, raisin, etc.), seules ou en mélanges.

Les agents anti-microbiens peuvent être choisis parmi le thymol, le menthol, le
35 triclosan, le 4-hexylrésorcinol, le phénol, l'eucalyptol, l'acide benzoïque, le peroxyde benzoïque, le parabène de butyle, et leurs mélanges.

A titre d'exemples de matières actives convenables à l'invention et utilisables dans le domaine des peintures, on peut citer les résines alkydes, les résines époxy, les isocyanates bloqués ou non.

5 Dans le domaine du papier, on peut citer entre autres les résines telles que le dimère d'alkylcétène (AKD) ou l'anhydride alcényle succinique (ASA).

10 Dans le domaine de la détergence, on peut mentionner en tant que matière active possible, les silicones aminées en tant qu'agent adoucissant, les anti-mousses silicones, les agents anti-microbiens, les parfums, huiles et essences, etc. A ce titre, on pourra se référer à la liste des composés de ce type, indiqués dans le cadre de matières actives pour le domaine de la cosmétique.

Parmi les matières actives hydrophobes convenables, on peut aussi mentionner:

- les huiles/grasses/cires organiques d'origine animale ou d'origine végétale ;
 - les huiles/cires minérales ;
 - 15 - les produits issus de l'alcoolyse des huiles précitées ;
 - les mono-, di- et tri- glycérides ;
 - les acides gras, saturé ou non, comprenant 10 à 40 atomes de carbone ; les esters de tels acides et d'alcool comprenant 1 à 6 atomes de carbone ;
 - les monoalcools, saturés ou non, comprenant 8 à 40 atomes de carbone ;
- 20 ces composés étant utilisés seuls ou en mélange.

Comme huiles / grasses / cires organiques d'origine animale, on peut citer en autres, l'huile de cachalot, l'huile de baleine, l'huile de phoque, l'huile de squale, l'huile de foie de morue, les grasses de porc, de mouton (suifs), le perhydrosqualène, la cire d'abeille, seules ou en mélange.

25 A titres d'exemples d'huiles / grasses / cires organiques d'origine végétale, on peut mentionner, entre autres, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile d'avocat, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de graines de coton, l'huile de palmiste, l'huile de babassu, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de ricin, l'huile de macadamia, l'huile d'amande douce, la cire de
30 carnauba, le beurre de karité, le beurre de cacao, le beurre de cacahuète, seuls ou en mélange.

35 En ce qui concerne les huiles / cires minérales, on peut citer entre autres les huiles naphthéniques, paraffiniques (vaseline), isoparaffiniques, les cires paraffiniques, seules ou en mélange.

Les produits issus de l'alcoolyse des huiles précitées peuvent aussi être utilisés.

Concernant les acides gras, ces derniers, saturés ou non, comprennent 10 à 40 atomes de carbone, plus particulièrement 18 à 40 atomes de carbone, et peuvent

comprendre une ou plusieurs insaturations éthyléniques, conjuguées ou non. Il est à noter que lesdits acides peuvent comprendre un ou plusieurs groupements hydroxyles.

5 Comme exemples d'acides gras saturés, on peut citer les acides palmitique, stéarique, isostéarique, béhénique.

Comme exemples d'acides gras insaturés, on peut citer les acides myristoléique, palmitoléique, oléique, érucique, linoléique, linoléinique, arachidonique, ricinoléique, ainsi que leurs mélanges.

10 Pour ce qui a trait aux esters d'acides gras, on peut citer les esters des acides précédemment listés, pour lesquels la partie dérivant de l'alcool comprend 1 à 6 atomes de carbone, comme les esters méthyliques, éthyliques, de propyliques, isopropyliques, etc.

15 On mentionne que la phase hydrophobe peut comprendre une phase intermédiaire non miscible à l'eau dans laquelle est dispersée une phase interne non miscible ou non soluble dans à la phase intermédiaire. Dans ce cas on peut parler d'émulsion multiple séchée.

Bien entendu, il n'est pas exclu que l'émulsion séchée comprenne plusieurs phase hydrophobes différentes dispersées la matrice, consistant deux populations d'inclusions.

20

Polymère hydrosoluble ou hydrodispersable

Le polymère hydrosoluble ou hydrodispersable de la matrice est un polycarboxylate comprenant des unités hydrophobes.

25 Avantageusement c'est un copolymère comprenant des unités dérivant des monomères suivants:

- (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé,

- (II) monomère de formule $(R^2)(R^2)C = CH(R^3)$

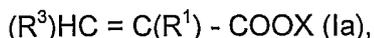
dans laquelle

30 - R^3 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et

- R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical saturé ou éthyléniquement insaturé, aliphatique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éventuellement cyclique, en $C_2 - C_{10}$, à la condition que les deux radicaux R^2 ne soient pas des atomes d'hydrogène, et

35 - optionnellement (III) ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique éthyléniquement insaturé.

Le monomère (I) a avantageusement pour formule:



dans laquelle:

- R³ est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
 - 5 - R¹ est un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en C₁ - C₁₀ comprenant éventuellement un groupe - COOX, ou un groupe -COOX, formant éventuellement avec le groupe - COOX un groupe anhydride -CO-O-OC-, et
 - X est un atome d'hydrogène ou un cation, par exemple le cation du sodium, du potassium, ou le cation ammonium.
- 10 Par exemple le monomère (I) est avantageusement choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique, sous forme acide ou sous forme de sels par exemple sous forme de sel de sodium ou de potassium.
- 15 Avantageusement, le monomère (II) est choisi parmi le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène (ou 2,4,4-triméthyl 1-pentène), le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène.
- 20 Le monomère (III) peut correspondre à la formule suivante:
 $CH_2=C(R^3)-C(O)-O-[CH_2CH(R^4)O]_m-[CH(R^5)-CH_2O]_n-R^6$
 formule dans laquelle :
- R³ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
 - R⁴ et R⁵ identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un
 - 25 radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
 - R⁶ est un radical alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle contenant de 1 à 30, de préférence de 8 à 30 atomes de carbone,
 - n est compris entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100
 - m est compris entre 0 et 50,
 - 30 sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et leur somme comprise entre 2 et 100, de préférence entre 6 et 100.
- De préférence, on utilise des monomères de formule (III) pour lesquels R⁶ est un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone, ou un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyle, ou un radical alkylphényle dont le radical
- 35 alkyle contient de 8 à 16 atomes de carbone.
- Parmi les monomères de ce type, susceptibles d'être mis en oeuvre, on peut citer ceux décrits dans les brevets EP 705 854, US 4 138 381 ou encore US 4 384 096.

Le copolymère peut comprendre en plus des unités dérivant d'un monomère optionnel (IV) choisi parmi les monomères suivants:

- les monomères vinylaromatiques comme le styrène, le vinyltoluène,
- 5 - les C₁-C₂₀ alkylesters d'acides éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle,
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides éthyléniquement insaturés comme les acétates ou propionates de vinyle ou d'allyle,
- les halogénures de vinyle ou de vinylidène comme le chlorure de vinyle ou de
10 vinylidène,
- les nitriles éthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile,
- les hydroxyalkylesters d'acides éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle,
- les amides éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide.
- 15

Selon un mode de réalisation avantageux le polycarboxylate comprenant des unités hydrophobes est un copolymère dérivant d'anhydride maléique ou d'un sel d'anhydride maléique, et de diisobutylène. Un tel polymère est par exemple commercialisé par le société Rhodia sous la dénomination Geropon® EGPM (en
20 solution, sous forme carboxylate de sodium).

On note que les copolymères peuvent être obtenus de manière connue de l'homme du métier, par exemple par polymérisation radicalaire.

25 Tensioactif non polyalcoxylé

Le tensioactif non polyalcoxylé peut être un tensioactif non ionique non polyalcoxylé, un tensioactif anionique non polyalcoxylé, un tensioactif amphotère non polyalcoxylé, ou un mélange de ces tensioactifs.

A titre d'exemples de tensioactifs amphotères non polyalcoxylés on peut citer les
30 amphotécétates, les amphodiacétates, les bétaines (carboxybétaines comme les alkylbétaines et les alkylamidoalkylbétaines), les amine oxydes, les sultaines (sulfobétaines), leurs mélanges.

A titre d'exemples de tensioactifs non polyalcoxylés on peut citer les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfonates, les alkyphosphates, leurs mélanges.

35

A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques non polyalcoxylés on peut citer les tensioactifs suivants:

- les alkylpolyglucosides,
- les esters de sorbitan non polyalcoylés,
- les acides gras,
- leurs mélanges.

5

L'émulsion séchée peut être une émulsion séchée comprenant à titre d'unique tensioactif non polyalcoylé un ester de sorbitan tel que le tensioactif Alkamuls S80 commercialisé par Rhodia. Elle peut toutefois être une émulsion séchée comprenant en plus un autre tensioactif. Elle peut notamment être différente d'une émulsion séchée
10 comprenant à titre d'unique tensioactif non polyalcoylé un ester de sorbitan tel que le tensioactif Alkamuls S80 commercialisé par Rhodia. L'émulsion séchée peut être une émulsion séchée comprenant à titre à titre d'unique tensioactif non polyalcoylé un ester de sorbitan tel que le tensioactif Alkamuls S80 commercialisé par Rhodia et à titre de solvant de matière active un solvant à base de xylene tel que le Solvesso 200 ou 200
15 ND ou du tri-n-butylphosphate (TBP), ou un mélange de ces solvants. Elle peut toutefois être différente d'une émulsion séchée comprenant à titre à titre d'unique tensioactif non polyalcoylé un ester de sorbitan tel que le tensioactif Alkamuls S80 commercialisé par Rhodia et à titre de solvant de matière active un solvant à base de xylene tel que le Solvesso 200 ou 200 ND ou du tri-n-butylphosphate (TBP), ou un mélange de ces
20 solvants.

Selon un mode de réalisation avantageux le tensioactif non polyalcoylé est:

- un ester de sorbitan dérivant d'un acide gras en C_8-C_{30} , de préférence en $C_{16}-C_{22}$, ou
- un mélange d'un ester de sorbitan dérivant d'un acide gras en C_8-C_{30} , de préférence
25 en $C_{16}-C_{22}$, et d'un acide gras en C_8-C_{30} , de préférence en $C_{16}-C_{22}$, ou d'un sel de l'acide gras.

De préférence le mélange de l'ester de sorbitan et de l'acide gras comprend, en matière sèche, de 2 à 20% en poids de l'acide gras ou du sel.

30 Le mélange de l'ester de sorbitan et de l'acide gras est un tensioactif (composition tensioactive, ou "blend" de tensioactifs) qui permet de contrôler l'émulsification de phases hydrophobes, notamment la taille des gouttelettes d'une émulsion comprenant une phase hydrophobe dispersée dans de une phase aqueuse. Ainsi l'invention concerne également ce tensioactif (cette composition tensioactive, ou "blend" de
35 tensioactifs) en tant que tel, notamment un mélange comprenant l'ester de sorbitan et l'acide gras ou son sel, le cas échéant avec de l'eau, à une concentration en matière sèche supérieure à 20% ou 30% ou 50% ou 75%. L'invention concerne également les

émulsions, séchées ou non, comprenant ce tensioactif (et la phase hydrophobe et la phase aqueuse), ou l'utilisation du tensioactif dans les émulsions.

Quantités d'ingrédients

5 Avantageusement, le rapport pondéral entre la phase hydrophobe et la matrice est compris entre 50% et 80%.

 Avantageusement, le rapport pondéral entre le tensioactif non polyalcoylé et la phase hydrophobe est compris entre 0,003 et 0,3, de préférence entre 0,01 et 0,06.

10 Avantageusement, le rapport pondéral entre le tensioactif non polyalcoylé et la matrice est compris entre 0,006 et 0,6, de préférence entre 0,02 et 1,2.

 Avantageusement, la matrice comprend au moins 90% en poids du polymère hydrosoluble ou hydrodispersable.

Autres composés

15 L'émulsion séchée peut comprendre d'autres ingrédients, qui peuvent être utiles lors de sa préparation, ou qui peuvent être utiles pour en moduler les propriétés ou les applications.

 Il peut notamment s'agir d'ingrédients actifs (c'est à dire d'ingrédients ayant une fonction lors de l'utilisation, par exemple dans une formulation liquide), compris dans la matrice, et formulables dans une phase aqueuse.

20 Il peut également s'agir d'agents anti-mousse, d'oses tels que décrits dans le document WO 03/055584 (R 01186), ou de complexants comprenant au moins un des éléments des colonnes IIA, IVA, VA, VIII, IB, et IIIB, permettant de contrôler plus aisément la libération de la phase hydrophobe lors d'une redispersion dans l'eau, comme décrit dans le document WO 03/006148 (R 01103).

25 L'émulsion séchée peut éventuellement contenir de l'eau résiduelle. La teneur en eau est avantageusement inférieure à 10% en poids, encore plus préférablement inférieure à 3%.

30 Procédé

L'émulsion séchée selon l'invention peut être réalisée selon un procédé comprenant les étapes suivantes:

a) préparer une émulsion comprenant une phase aqueuse dans laquelle est dispersée la phase hydrophobe dispersée sous forme liquide dans l'eau, l'émulsion comprenant le copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable de la matrice le tensioactif non polyalcoylé, le cas échéant en chauffant la phase hydrophobe au dessus de son point de fusion,

35

- b) éliminer l'eau, pour obtenir une émulsion séchée,
- c) éventuellement mettre l'émulsion séchée sous forme de poudre ou de granulés,
- d) récupérer l'émulsion séchée.

5 Etape a) préparation de l'émulsion

Lors d'une première étape du procédé, on prépare une émulsion comprenant la phase hydrophobe, dispersée dans la phase aqueuse. La phase hydrophobe, lors de cette étape, est sous forme liquide. Au besoin, elle est chauffée à cet effet. L'émulsion comprend le polymère hydrosoluble ou hydrodispersable, et le tensioactif.

10 Toutes les méthodes de préparation d'une émulsion peuvent être utilisées. Elles sont connues de l'homme du métier. Des méthodes sont décrites, par exemple, dans "ENCYCLOPEDIA of EMULSIONS TECHNOLOGY", volumes 1 à 3 de Paul BECHER édités par MARCEL DEKKER INC., 1983, et peuvent être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention.

15 Ainsi, la méthode dite d'émulsification en phase directe peut être utilisée. Il est rappelé brièvement que cette méthode consiste à préparer un mélange contenant l'eau et des émulsifiants, y compris le polymère hydrosoluble ou hydrodispersable, puis à introduire la phase hydrophobe sous forme liquide, sous agitation.

20 Une autre méthode convenable est l'émulsification par inversion de phases. Selon cette voie, on mélange la phase hydrophobe avec un émulsifiant et on introduit goutte à goutte et sous agitation, l'eau pouvant contenir les autres constituants tels que le polymère hydrosoluble ou hydrodispersable par exemple. A partir d'une certaine quantité d'eau introduite, il se produit une inversion de l'émulsion. On obtient alors une émulsion directe huile dans eau. On dilue ensuite l'émulsion obtenue dans l'eau de
25 manière à obtenir une fraction volumique en phase dispersée appropriée.

On peut enfin préparer l'émulsion en mettant en œuvre des broyeurs colloïdaux tels que MANTON GAULIN et MICROFLUIDIZER (MICROFLUIDICS).

30 La taille moyenne des gouttelettes de phase hydrophobe dispersées dans la phase aqueuse est en général comprise entre 0,1 et 50 μm , souvent entre 1 et 10 micromètres et préférentiellement entre 0,2 et 5 micromètres (exprimée par rapport au volume de particules ; mesurée au moyen d'un granulomètre à diffraction laser de type HORIBA).

L'émulsification peut être réalisée à une température voisine de la température ambiante, bien que des températures plus faibles ou plus élevées soient envisageables.
35

La quantité d'eau présente dans l'émulsion, avant séchage, peut être comprise entre 5 et 99% en poids, de préférence entre 20% et 70% en poids. De manière

générale on préfère utiliser de faibles quantités d'eau, car celle-ci doit être éliminée par la suite. Le contrôle de la quantité d'eau peut être un moyen de gérer la viscosité.

Etapes b) c) d) séchage, mise en forme

5 La méthode mise en œuvre pour éliminer l'eau de l'émulsion et obtenir l'émulsion séchée, peut être effectuée par tout moyen connu de l'homme du métier.

Cette opération a lieu de telle sorte que les divers éléments constitutifs du mélange sont soumis à des températures inférieures à celles de leur dégradation.

10 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on peut envisager un séchage en étuve. De préférence, ce séchage a lieu en couche mince. Plus particulièrement, la température à laquelle est effectué le séchage est inférieure ou égale à 100°C, de préférence comprise entre 30 et 90°C, de préférence entre 50 et 90°C.

15 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, on effectue un séchage dit rapide, du mélange (ou de l'émulsion). Convient à ce titre le séchage par atomisation, en lit fluidisé, mettant en œuvre des tambours Duprat®, ou une lyophilisation (congélation-sublimation).

20 Le séchage par atomisation, par exemple à l'aide d'un appareil NIRO, ou en lit fluidisé par exemple à l'aide d'un appareil AEROMATIC, peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud. La température d'entrée du gaz chaud (en général de l'air), en tête de colonne, est de préférence comprise entre 50°C et 250°C et la température de sortie est de préférence inférieure à la température de dégradation des éléments constitutifs du granulé obtenu.

25 Dans le cas d'opérations de séchage du mélange (ou de l'émulsion) réalisées au moyen de tambour Duprat®, ou de tout moyen permettant d'obtenir rapidement un film sec qui est séparé du support séchant par une opération de raclage par exemple, on obtient des particules que l'on peut éventuellement broyer. Si nécessaire, ces particules peuvent faire l'objet d'une mise en forme ultérieure, comme une étape d'agglomération,
30 de manière à obtenir des granulés.

Il est à noter que des additifs, tels que les agents antimottants peuvent être incorporés aux granulés au moment de cette étape de séchage.

35 On recommande, à titre d'exemple, d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le kaolin, la silice, la bentonite, l'oxyde de titane, le talc, l'alumine hydratée et le sulfoaluminate de calcium.

De préférence, le séchage est effectué de telle sorte que qu'au moins 90% en poids de la phase aqueuse externe sont éliminés, de préférence entre 90 et 95 % en poids. La quantité d'eau résiduelle est de préférence inférieure à 3% en poids.

5 Utilisations:

L'émulsion séchée peut être utilisée:

- dans des formulations phytosanitaires,
- dans des formulations pour le soin du linge, par exemple dans des lessives en poudre ou en tablettes, pour la formulation d'adoucissants, la vectorisation de parfums, la
- 10 formulation d'antimousses, ou de silicones par exemple pour un dépôt sur des fibres,
- dans des formulations pour lave-vaisselle automatique, sous forme de poudres ou tablettes,
- dans des formulations cosmétiques,
- dans des lingettes pour les soins domestiques,
- 15 - dans des lingettes ou pour les soins de la peau
- dans des lingettes pour le soin des bébés,
- dans des couches-culotte
- dans des lingettes de démaquillage,
- dans des formulations de sels de bains,
- 20 - dans des formulations de matériaux de bâtiments et/ou de travaux publics, par exemple pour la formulation de retardateurs ou d'accélérateurs de prise de ciments,
- dans des formulations de revêtements de surfaces, par exemple dans des peintures.
- pour formuler sous forme solide des huiles silicones, par exemple des antimousses.

25 De manière plus détaillée, l'émulsion séchée peut être utilisée dans des formulations phytosanitaires, la phase hydrophobe étant un composé actif phytosanitaire, ou un mélange comprenant composé un composé hydrophobe actif phytosanitaire, en solution ou dispersion dans un solvant hydrophobe. L'émulsion séchée peut éventuellement utilisée avec d'autres produits phytosanitaires (association

30 de produits phytosanitaires), par exemple en association avec un fertilisant. L'émulsion séchée et le fertilisant peuvent notamment être mélangés dans un même réservoir avec de l'eau.

D'autres détails ou avantages de l'invention pourront apparaître au vu des exemples ci-

35 dessous, sans caractère limitatif.

15

On réalise des émulsions séchées dont la phase hydrophobe est du métolachlor, par préparation d'une émulsion comprenant du métolachlor, un tensioactif, de l'eau et le polymère (Geropon® EGPM commercialisé par Rhodia), puis séchage. Les compositions (ingrédients et quantités) des émulsions et des émulsions séchées sont

5 données dans les tableaux ci-dessous.

Mode opératoire:

a) Réalisation de l'émulsion

- On pèse le polymère avec éventuellement un antimousse
- 10 - On met sous agitation à 500 tours/minutes avec une pale cadre
- On ajoute la totalité de l'eau ou une partie
- On ajoute un mélange de métolachlor et du tensioactif.
- On homogénéise et on acidifie par HCl 2N (goutte à goutte)
- On laisse sous agitation à 500 tours/minutes 15 minutes

15 - On ajoute le cas échéant le reste de l'eau

- On laisse sous agitation 30 minutes
- On mesure la granulométrie (Horiba) en fonction du temps

b) Séchage

- On sèche sur plateau en étuve à 75°C pendant une nuit
- 20 - On broie grossièrement.
- On mesure la granulométrie lors d'une re-dispersion (1 g de poudre dans 50 ml d'eau de ville, avec un agitateur electro-magnétique, à 500 tours/minutes pendant 5 minutes à température ambiante.

Exemple 1 (Comparatif)

	Extrait sec (%)	Masse (g)	Sec	
			g	%
Métolachlor	100	16,4	16,4	63,7
Soprophor TSP 8, Rhodia ⁽¹⁾	100	1,2	1,2	4,7
Geroon EGPM, Rhodia	25,8	30,5	7,9	30,6
HCl 2N (73 g/l)	7,3	3,6	0,3	1,0
Eau de ville (introduction en une fois)		22,0		
	TOTAL	73,7	25,7	100

⁽¹⁾ Tristyrylphenol polyéthoxylé

Emulsion avant séchage

- 5 - Métolachlor / sec: 63,7%
 - Extrait Sec: 34,9%
 - Tensioactif / (Métolachlor + tensioactif) : 6,8%
 - Tensioactif / polymère : 13,2 %

L'émulsion est grossière. Elle n'est pas séchée par la suite.

Exemple 2 (Comparatif)

	Extrait sec (%)	Masse (g)	Sec	
			g	%
Métolachlor	100	16,4	16,4	65,5
Soprophor TSP 10, Rhodia ⁽¹⁾	100	0,5	0,5	2,0
Geropon EGPM, Rhodia	25,8	30,5	7,9	31,4
HCl 2N (73 g/l)	7,3	3,6	0,3	1,0
Eau de ville (introduction en deux fois)		5,0 + 15,0		
	TOTAL	71,0	25,0	100

(1) Tristyrylphenol polyéthoxylé

Emulsion avant séchage

- 5 - Extrait Sec: 34,9%
 - Tensioactif / (Métolachlor + tensioactif) : 3%
 - Tensioactif / (tensioactif + polymère sec) : 6,0 %

Granulométrie avant séchage:

- 10 D10 = 0,54 µm
 D50 = 1,30 µm
 D90 = 3,35 µm
 (D90-D10) / D50 = 2,16

L'émulsion n'est pas séchée par la suite.

Exemple 3

	Extrait sec (%)	Masse (g)	Sec	
			g	%
Métolachlor	100	16,4	16,4	65,5
Rhodasurf CET2, Rhodia (2)	100	0,5	0,5	2,0
Geropon EGPM, Rhodia	25,8	30,5	7,9	31,4
HCl 2N (73 g/l)	7,3	3,6	0,26	1,0
Eau de ville (introduction en deux fois)		5,0 + 15,0		
	TOTAL	71,0	25,0	100

(2) Ester de sorbitan

Emulsion avant séchage

- 5 - Extrait Sec: 35,3%
 - Tensioactif / (Métolachlor + tensioactif) : 3%
 - Tensioactif / (tensioactif + polymère sec) : 6,0 %

Granulométrie avant séchage:

- 10 D10 = 0,228 µm bipopulée 21,156 µm
 D50 = 0,329 µm bipopulée 28,625 µm
 D90 = 0,453 µm bipopulée 38,645 µm
 (D90-D10) / D50 = 0,684 bipopulée 0,611

L'émulsion n'est pas séchée par la suite.

Exemple 4

	Extrait sec (%)	Masse (g)	Sec	
			G	%
Métolachlor	100	16,4	16,4	65,5
Mélange de tensioactif ⁽³⁾	100	0,5	0,5	2,0
Geroxon EGPM, Rhodia	25,8	30,5	7,9	31,4
HCl 2N (73 g/l)	7,3	3,6	0,26	1,0
Eau de ville (introduction en deux fois)		7,5 + 12,5		
	TOTAL	71,0	25,0	100

(3) mélange comprenant un ester d'acide oléique et de sorbitan et 15% en poids d'acide oléique.

5 Emulsion avant séchage

- Extrait Sec: 35,3%

- Tensioactif / (Métolachlor + tensioactif) : 3%

- Tensioactif / (tensioactif + polymère sec) : 6,0 %

10 Granulométrie avant séchage:

D10 = 0,233 µm

D50 = 0,303 µm

D90 = 0,42 µm

(D90-D10) / D50 = 0,617

15 L'émulsion n'est pas séchée par la suite.

Exemple 5 (Comparatif)

	Extrait sec (%)	Masse (g)	Sec	
			G	%
Métolachlor	100	32,5	32,5	65,0
Tensioactif ⁽⁴⁾	100	1	1	2,0
Geropon EGPM, Rhodia	24,7	61,7	15,3	30,5
HCl 2N (73 g/l)	7,3	17,3	1,3	2,5
Eau de ville (introduction en deux fois)		6,7 + 18,3		
	TOTAL	137,5		100

(4) acide oléique.

Emulsion avant séchage

5 - Extrait Sec: 36,4

L'émulsion est grossière. Elle n'est pas séchée par la suite.

Exemple 6

	Extrait sec (%)	Masse (g)	Sec	
			G	%
Métolachlor	100	16,4	16,4	65,5
Mélange de tensioactif ⁽⁵⁾	100	0,5	0,5	2,0
Geropon EGPM, Rhodia	25,8	30,5	7,9	31,4
HCl 2N (73 g/l)	7,3	3,6	0,26	1,0
Eau de ville (introduction en deux fois)		7,5 + 12,5		
	TOTAL	71,0	25,0	100

10 (5) mélange comprenant un ester d'acide oléique et de sorbitan et 8% en poids d'acide oléique.

Emulsion avant séchage

- Extrait Sec: 35,3%

21

- Tensioactif / (Métolachlor + tensioactif) : 3%
- Tensioactif / (tensioactif + polymère sec) : 6,0 %

Granulométrie avant séchage:

5 D10 = 0,124 μm

D50 = 0,168 μm

D90 = 0,226 μm

(D90-D10) / D50 = 0,607

10 Granulométrie après re-dispersion:

D10 = 0,258 μm

D50 = 0,396 μm

D90 = 0,591 μm

(D90-D10) / D50 = 0,841

15

Les granulométries avant séchage et après re-dispersion sont remarquables.

REVENDEICATIONS

1. Emulsion séchée comprenant une matrice comprenant un polymère hydrosoluble ou hydrodispersable, dans laquelle est dispersée une phase hydrophobe, caractérisée en ce que:

5

- l'émulsion séchée comprend un tensioactif non polyalcoylé,
- le polymère hydrosoluble ou hydrodispersable compris dans la matrice est un polycarboxylate comprenant des unités hydrophobes.

10 2. Emulsion séchée selon la revendication 1, caractérisée en ce que la phase hydrophobe est une phase hydrophobe liquide, ou une phase hydrophobe solide.

3. Emulsion séchée selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase hydrophobe est un composé hydrophobe actif, ou un mélange comprenant un

15 composé hydrophobe actif en solution ou dispersion dans un solvant hydrophobe.

4. Emulsion séchée selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polycarboxylate comprenant des unités hydrophobes est un copolymère comprenant des unités dérivant des monomères suivants:

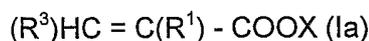
20 - (I) acide monocarboxylique ou polycarboxylique, ou anhydride, aliphatique, cyclique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éthyléniquement insaturé,

- (II) monomère de formule $(R^2)(R^2)C=CH(R^3)$

dans laquelle

- R^3 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et
- 25 - R^2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical saturé ou éthyléniquement insaturé, aliphatique ou aromatique, linéaire ou ramifié, éventuellement cyclique, en $C_2 - C_{10}$, à la condition que les deux radicaux R^2 ne soient pas des atomes d'hydrogène, et
- optionnellement (III) ester polyoxyalkyléné d'acide carboxylique éthyléniquement
- 30 insaturé.

5. Emulsion séchée selon la revendication 4, caractérisée en ce que le monomère (I) a pour formule



35 dans laquelle:

- R^3 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

- R¹ est un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en C₁ - C₁₀ comprenant éventuellement un groupe - COOX, ou un groupe -COOX, formant éventuellement avec le groupe - COOX un groupe anhydride -CO-O-OC-, et

- X est un atome d'hydrogène ou un cation.

5

6. Emulsion séchée selon la revendication 5, caractérisé en ce que le monomère (I) est choisi parmi les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, citraconique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

10 7. Emulsion séchée selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que le monomère (II) est choisi parmi le 1-butène, l'isobutylène, le n-1-pentène, le 2-méthyl 1-butène, le n-1-hexène, le 2-méthyl 1-pentène, le 4-méthyl 1-pentène, le 2-éthyl 1-butène, le diisobutylène, le 2-méthyl 3,3-diméthyl 1-pentène.

15 8. Emulsions séchées selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polycarboxylate comprenant des unités hydrophobes est un copolymère dérivant d'anhydride maléique ou d'un sel d'anhydride maléique, et de diisobutylène.

20 9. Emulsions séchées selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif non polyalcoxylé est un tensioactif non ionique non polyalcoxylé, un tensioactif anionique non polyalcoxylé, un tensioactif amphotère non polyalcoxylé, ou un mélange de ces tensioactifs.

25 10. Emulsion séchée selon la revendication 9, caractérisée en ce que le tensioactif non ionique non polyalcoxylé est choisi parmi les tensioactifs suivants:

- les alkylpolyglucosides,
- les esters de sorbitan non polyalcoxylés,
- les acides gras,
- leurs mélanges.

30

11. Emulsion séché selon la revendication 9, caractérisée en ce que le tensioactif non non polyalcoxylé est:

- un ester de sorbitan dérivant d'un acide gras en C₈-C₃₀, de préférence en C₁₆-C₂₂, ou
- un mélange d'un ester de sorbitan dérivant d'un acide gras en C₈-C₃₀, de préférence
- 35 en C₁₆-C₂₂, et d'un acide gras en C₈-C₃₀, de préférence en C₁₆-C₂₂, ou d'un sel de l'acide gras.

12. Emulsion séchée selon la revendication 11, caractérisée en ce que le mélange de l'ester de sorbitan et de l'acide gras comprend, en matière sèche, de 2 à 20% en poids de l'acide gras ou du sel.

5 13. Emulsion séchée selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport pondéral entre la phase hydrophobe et la matrice est compris entre 50% et 80%.

10 14. Emulsion séchée selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le rapport pondéral entre le tensioactif non polyalcoxylé et la phase hydrophobe est compris entre 0,003 et 0,3, de préférence entre 0,01 et 0,06.

15 15. Emulsion séchée selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral entre le tensioactif non polyalcoxylé et la matrice est compris entre 0,006 et 0,6, de préférence entre 0,02 et 1,2.

20 16. Emulsion séchée selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la matrice comprend au moins 90% en poids du polymère hydrosoluble ou hydrodispersable.

17. Procédé de préparation d'une émulsion séchée selon l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes:

a) préparer une émulsion comprenant une phase aqueuse dans laquelle est dispersée la phase hydrophobe dispersée sous forme liquide dans l'eau, l'émulsion comprenant le
25 copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable de la matrice le tensioactif non polyalcoxylé, le cas échéant en chauffant la phase hydrophobe au dessus de son point de fusion,

b) éliminer l'eau, pour obtenir une émulsion séchée,

c) éventuellement mettre l'émulsion séchée sous forme de poudre ou de granulés,

30 d) récupérer l'émulsion séchée.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que lors de l'étape b) l'eau est éliminée par évaporation en couche mince, lyophilisation, ou par atomisation de l'émulsion.

35

19. Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que la proportion pondérale entre la phase aqueuse et la phase hydrophobe est comprise entre 5 et 99%.
- 5 20. Utilisation de l'émulsion séchée selon l'une des revendications 1 à 16 ou préparée par le procédé selon l'une des revendications 17 à 19, dans des formulations phytosanitaires, dans des formulations pour le soin du linge, dans des formulations pour lave-vaisselle, dans des formulations cosmétiques, dans des lingettes pour les soins domestiques ou pour les soins de la peau ou pour le soin des bébés, dans des couches-
10 culottes, dans des formulations de matériaux de bâtiments et/ou de travaux publics, dans des formulations de revêtements de surfaces, par exemple dans des peintures.
21. Utilisation de l'émulsion séchée selon la revendication 20, dans des formulations phytosanitaires, la phase hydrophobe étant un composé actif phytosanitaire, ou un
15 mélange comprenant un composé hydrophobe actif phytosanitaire, en solution ou dispersion dans un solvant hydrophobe, l'émulsion séchée étant éventuellement utilisée en association avec un fertilisant.
22. Utilisation selon la revendication 21, en association avec un fertilisant, l'émulsion
20 séchée et le fertilisant étant mélangés dans un même réservoir avec de l'eau.