

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 064 190**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **17 52326**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 J 13/14** (2017.01), **B 01 F 3/08**, **B 01 J 13/02**,
C 08 F 2/48

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 PROCÉDE DE PREPARATION DE CAPSULES COMPRENANT AU MOINS UNE SUBSTANCE HYDROSOLUBLE OU HYDROPHILE ET CAPSULES OBTENUES.

②2 Date de dépôt : 21.03.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.09.18 Bulletin 18/39.

④5 Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 14.04.23 Bulletin 23/15.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *CAPSUM Société par actions simplifiée* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DEMOULIN DAMIEN, MOUSNIER LUDIVINE et WALTERS JAMIE.

⑦3 Titulaire(s) : CAPSUM Société par actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : LAVOIX.

FR 3 064 190 - B1



PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE CAPSULES COMPRENANT AU MOINS UNE SUBSTANCE HYDROSOLUBLE OU HYDROPHILE ET CAPSULES OBTENUES

5 La présente invention a pour objet un procédé de préparation de capsules comprenant au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile. Elle a également pour objet les capsules telles qu'obtenues ainsi que des compositions, notamment cosmétiques, les contenant.

10 De nombreuses substances très hydrosolubles ou hydrophiles sont souvent ajoutées aux produits formulés afin de leur conférer des propriétés d'application intéressantes ou augmenter leurs performances. Dans certains cas, ces substances sont des molécules fragiles susceptibles d'être dégradées par suite d'interactions avec leur environnement par des mécanismes tels que l'hydrolyse, la dénaturation
15 thermique ou l'oxydation, ce qui entraîne une diminution des performances du produit formulé.

Dans d'autres cas, ces substances modifient fortement la force ionique du produit formulé, ce qui entraîne des conséquences néfastes sur la stabilité du produit qui peut par exemple subir une rapide séparation de phases.

20 Dans d'autres cas encore, ces substances réagissent avec d'autres composants du produit formulé, ce qui entraîne également des conséquences néfastes sur la stabilité ainsi qu'une diminution des performances.

L'encapsulation des substances hydrosolubles ou hydrophiles représente un moyen très intéressant pour pallier à la limitation de performance ou de stabilité des
25 produits formulés qui les contiennent.

De très nombreuses capsules ont été développées afin de protéger et/ou isoler des principes actifs dans les produits formulés, et notamment des substances hydrosolubles ou hydrophiles. Ces capsules résultent de procédés de fabrication tels que l'atomisation (*spray-drying*), la polymérisation interfaciale, la précipitation
30 interfaciale ou l'évaporation de solvant parmi de nombreux autres. L'enveloppe des capsules réalisées par ces procédés ne constitue pas une barrière suffisamment étanche à la diffusion de molécules aussi petites que les substances hydrosolubles ou hydrophiles dissoutes dans leur cœur ou aux espèces chimiques responsables de la dégradation des substances telles que le dioxygène ou l'eau. Ainsi, ces
35 capsules résultent en une fuite relativement rapide des substances hydrosolubles

ou hydrophiles qu'elles contiennent, accompagnée d'une dégradation rapide de ces substances une fois que les capsules sont dispersées dans le produit formulé.

La difficulté d'empêcher la diffusion de molécules aussi petites que des substances hydrosolubles ou hydrophiles ou des espèces chimiques responsables de la dégradation des substances fait qu'il n'existe pas à ce jour de capsule possédant des propriétés de protection et de rétention satisfaisantes des substances hydrosolubles ou hydrophiles.

La présente invention a donc pour but de fournir un procédé permettant d'encapsuler des substances hydrosolubles ou hydrophiles, voire très hydrosolubles ou hydrophiles, et ce en évitant les problèmes de contamination susmentionnés.

La présente invention a également pour but de fournir un procédé d'encapsulation par double émulsion permettant d'obtenir des capsules de taille contrôlée, notamment de taille inférieure à 20 μm , voire 5 μm .

La présente invention a également pour but de fournir des capsules contenant au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile, voire très hydrosoluble ou hydrophile, présentant d'excellentes capacités de rétention.

La présente invention a également pour but de fournir des capsules contenant au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile, voire très hydrosoluble ou hydrophile, présentant plusieurs barrières de protection, en particulier une barrière stérique, une barrière thermodynamique et une barrière physique.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé de préparation de microcapsules solides comprenant les étapes suivantes :

a) la préparation d'une composition C1, comprenant au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile dispersée dans une phase hydrophobe,

b) l'addition sous agitation de ladite composition C1 dans une composition polymérique C2, les compositions C1 et C2 n'étant pas miscibles l'une dans l'autre,

la composition C2 comprenant au moins un monomère ou polymère, au moins un agent réticulant, et éventuellement au moins un photoinitiateur ou un catalyseur de réticulation,

la viscosité de la composition C2 étant comprise entre 500 mPa.s et 100 000 mPa.s à 25°C, et étant de préférence supérieure à la viscosité de la composition C1,

ce par quoi on obtient une émulsion (E1) comprenant des gouttes de composition C1 dispersées dans la composition C2 ;

c) l'addition sous agitation de l'émulsion (E1) dans une composition C3, les compositions C2 et C3 n'étant pas miscibles l'une dans l'autre,

la viscosité de la composition C3 étant comprise entre 500 mPa.s et 100 000 mPa.s à 25°C, et étant de préférence supérieure à la viscosité de l'émulsion (E1),

ce par quoi on obtient une émulsion double (E2) comprenant des gouttes dispersées dans la composition C3 ;

d) l'application d'un cisaillement à l'émulsion (E2),

ce par quoi on obtient une émulsion double (E3) comprenant des gouttes de taille contrôlée dispersées dans la composition C3 ; et

e) la polymérisation de la composition C2, ce par quoi on obtient des microcapsules solides dispersées dans la composition C3.

Le procédé de l'invention permet donc de préparer des microcapsules solides comprenant un cœur et une enveloppe solide encapsulant totalement à sa périphérie le cœur, dans laquelle le cœur est une composition C1 comprenant au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile dispersée dans une phase hydrophobe.

Les microcapsules obtenues selon le procédé de l'invention permettent avantageusement de protéger les substances hydrosolubles ou hydrophiles qu'elles contiennent de la dégradation par des espèces chimiques dégradantes provenant du milieu extérieur des capsules, selon 3 mécanismes différents :

- la diffusion vers l'intérieur de la capsule d'espèces chimiques causant la dégradation des substances hydrosolubles ou hydrophiles est avantageusement limitée par l'enveloppe rigide à haute densité de réticulation des capsules ;
- la phase hydrophobe du cœur constitue une barrière supplémentaire pour freiner la diffusion d'espèces dégradantes hydrophiles jusqu'aux substances hydrosolubles ou hydrophiles ; et
- lorsque les substances hydrosolubles ou hydrophiles sont sous un état solide (i.e. par exemple sous forme de particules ou de cristal telles que décrite ci-après), cet état limite la quantité de matière en contact direct avec les espèces dégradantes : seule une couche extérieure se trouve directement en contact avec la phase hydrophobe qui contient les substances hydrosolubles ou hydrophiles. La

diffusion d'espèces chimiques à l'intérieur d'un solide étant extrêmement ralentie par rapport à un liquide, les molécules des substances hydrosolubles ou hydrophiles situées au centre des particules se trouvent complètement isolées des espèces chimiques dégradantes.

5

Les capsules de l'invention sont particulièrement avantageuses en ce qu'elles présentent plusieurs barrières de rétention afin d'atteindre ce niveau de performance :

10 - une barrière stérique : de par leur taille, les substances hydrosolubles ou hydrophiles, en particulier sous forme solide, en particulier sous forme de particules et/ou sous forme d'un cristal, en particulier d'un sel, de préférence de taille moyenne inférieure à 1 μm , ne peuvent traverser les pores de l'enveloppe rigide ;

15 - une barrière thermodynamique : la solubilité des substances hydrosolubles ou hydrophiles dans la phase hydrophobe du cœur des capsules est négligeable, éliminant la possibilité pour les molécules des substances hydrosolubles ou hydrophiles de se dissoudre dans le cœur puis de diffuser ainsi plus rapidement vers l'extérieur de la capsule ; et

20 - une barrière physique : l'enveloppe solide limite avantageusement la diffusion des espèces chimiques dissoutes vers l'extérieur de la capsule.

20

Le procédé de l'invention consiste à réaliser une double émulsion composée de gouttelettes d'une phase hydrophobe contenant les substances hydrosolubles ou hydrophiles, enveloppées d'une phase liquide réticulable. Ces doubles gouttes sont ensuite rendues monodisperses en taille avant d'être transformées par réticulation ou polymérisation en capsules rigides. La préparation implique 5 étapes décrites ci-après de façon détaillée.

25

Etape a)

30 L'étape a) du procédé selon l'invention consiste à préparer une composition C1 comprenant au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile.

Composition C1

La composition C1 est une dispersion et comprend au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile, dispersée dans une phase hydrophobe.

35

Selon l'invention, on entend par « substance hydrosoluble ou hydrophile » une substance ayant une solubilité dans l'eau, mesurée à température ambiante, par

exemple $T=25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, et à pression ambiante, par exemple 1 013 mbar, au moins égale à 1 gramme/litre (g/L) (obtention d'une solution macroscopiquement isotrope et transparente, colorée ou non).

Cette solubilité est de préférence supérieure ou égale à 10 g/L, en particulier supérieure ou égale à 50 g/L, voire supérieure ou égale à 100 g/L.

Par ailleurs, la solubilité de la substance hydrosoluble ou hydrophile dans la phase hydrophobe est avantageusement inférieure à 20 g/L, de préférence inférieure à 10 g/L, et de manière préférée inférieure à 1 g/L.

Selon un mode de réalisation, la substance hydrosoluble ou hydrophile est sous un état (ou sous forme) solide en l'absence d'eau, à température ambiante, par exemple $T=25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, et à pression ambiante, par exemple 1 013 mbar, et en particulier est sous forme de particules et/ou sous forme d'un cristal, en particulier d'un sel, de préférence de taille moyenne inférieure à 1 μm .

Dans le cadre de la présente invention, le terme "taille" désigne le diamètre, notamment le diamètre moyen, des particules et/ou des cristaux.

Selon un mode de réalisation, parmi les substances hydrosolubles ou hydrophiles, on peut citer celles choisies dans le groupe constitué des composés suivants : l'acide ascorbique, en particulier l'acide L-ascorbique, et ses dérivés ou sels biologiquement compatibles, comme par exemple l'éthyl vitamine C, les enzymes, les antibiotiques, les composants à effet tenseur, les alpha-hydroxy acides et leurs sels, les polyacides hydroxylés, les sucroses et leurs dérivés, l'urée, les aminoacides, les oligopeptides, les extraits végétaux hydrosolubles, et de levures, les hydrolysats de protéines, l'acide hyaluronique, les mucopolysaccharides, les vitamines B2, B6, H, PP, le panthénol, l'acide folique, l'acide acétyl salicylique, l'allantoïne, l'acide glycyrrhétic, l'acide kojique, l'hydroquinone, le dihydroxyacétone (ou DHA), l'EUK 134 (nom INCI : Ethylbisiminomethylguaiacol manganese chloride), les polymères semi-cristallins, en particulier tels que décrits dans EP 1 466 579, et leurs mélanges.

De préférence, une substance hydrosoluble ou hydrophile au sens de la présente invention n'est pas un tensioactif ou un émulsionnant ou une solution tampon.

Une composition C1 selon l'invention peut avantageusement comprendre de 0,1% à 40%, de préférence de 0,5% à 35%, en particulier de 1% à 30%, notamment

de 5% à 25%, et préférentiellement de 10% à 20%, en poids de substance(s) hydrosoluble(s) ou hydrophile(s) par rapport au poids total de ladite composition C1.

Selon un mode de réalisation, pour une protection optimale, la phase hydrophobe de la composition C1 comprend des huiles ayant une polarité moyenne à faible tension interfaciale avec l'eau.

Selon un mode de réalisation préféré, la phase hydrophobe de la composition C1 comprend au moins une huile dont la tension interfaciale avec l'eau est comprise entre 25 mN/m et 50 mN/m.

Méthode de mesure de la tension interfaciale (ou tension de surface ou tension superficielle) - Tensiométrie

La tension superficielle est mesurée selon les méthodes classiques, notamment selon la méthode de la goutte pendante, plus particulièrement selon la méthode de l'anneau de Du Noüy. La technique de l'anneau de Du Noüy consiste à plonger un anneau de platine dans le liquide dont on cherche à mesurer la tension de surface puis à exercer une traction sur l'anneau vers l'interface liquide/air à température ambiante. Le tensiomètre va rechercher la force maximale à cette interface et la mesurer (figure k de la demande FR 3 004 641). Cette force s'écrit P_m et ne s'obtient pas directement ; elle subit une correction selon la géométrie de l'anneau. L'appareil calculera d'abord g_s^* appelé tension de surface mesurée. Elle s'obtient par la relation : $g_s^* = P_m / [2p(R_i + R_o)]$; avec R_i et R_o les rayons respectivement intérieur et extérieur de l'anneau. Puis, il en déduira g_s d'après la relation : $g_s = g_s^* \cdot F$; où F est le facteur correcteur dépendant de la densité du liquide ainsi que du rapport des diamètres de l'anneau. On effectue la manipulation avec un tensiomètre Krüss K12, le liquide est disposé dans un cristalliseur parfaitement nettoyé (cristalliseur de 46mm de diamètre ref GL5 de Kruss) et l'anneau est en platine irridié (ref R101 de Kruss). L'appareil donne directement la tension superficielle en mN/m.

De préférence, l'huile est choisie parmi les huiles végétales, animales ou de synthèse.

Ces huiles peuvent être de nature chimiques différente telle que : des esters, des éthers, des alcanes, des alcools, des alcènes, des huiles végétales, d'origine naturelle ou synthétique, hydrocarbonés ou silicones, linéaires ou ramifiés, polymérisés ou non.

Parmi ces huiles, on peut citer par exemple l'huile de paraffine ou les polyalphaoléfines.

Lorsque la substance hydrosoluble ou hydrophile est sous une forme solide, en particulier sous forme de particules et/ou de cristaux, en particulier de taille moyenne inférieure à 1 μm , la composition C1 peut être préparée de plusieurs façons.

Une première variante consiste à créer des gouttelettes d'eau contenant la substance hydrosoluble ou hydrophile solide sous forme dissoute, puis à évaporer l'eau.

Ainsi, selon un premier mode de réalisation, la composition C1 est préparée en dispersant, dans la phase hydrophobe, au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile solide sous forme de poudre, obtenues notamment par atomisation.

L'atomisation (*spray-drying*) permet en effet d'obtenir des particules sous forme de poudre qui est ensuite dispersée dans la phase hydrophobe qui formera à terme le cœur des microcapsules selon l'invention.

Selon un autre mode de réalisation, la composition C1 est obtenue en préparant une nanoémulsion de gouttelettes d'eau dans la phase hydrophobe.

La nanoémulsion ainsi obtenue formera le cœur des capsules.

Les nanoémulsions sont une classe d'émulsions qui présentent généralement une taille moyenne de gouttes en nombre inférieure ou égale à 1 μm , de préférence inférieure ou égale à 800 nm, et notamment encore inférieure ou égale à 500 nm.

La nanoémulsion ainsi obtenue peut ensuite être séchée par agitation sous pression réduite et/ou chauffage ou bien encore par lyophilisation. Dans le cas d'un séchage par agitation sous pression réduite, la nanoémulsion, agitée au moyen d'un agitateur à hélice ou bien d'un barreau aimanté mis en mouvement par un agitateur magnétique, est placée dans une enceinte dont la pression est amenée au moyen d'une pompe à vide au-dessous de 100 mbar, de préférence au-dessous 50 mbar, encore mieux au-dessous de 10 mbar, permettant ainsi d'évaporer l'eau des gouttelettes. Selon une variante du procédé, l'enceinte peut être munie d'une colonne de condensation pour maintenir la pression de vapeur de l'eau bien en-deçà de la pression de vapeur saturante. Dans le cas d'un séchage par chauffage, la nanoémulsion, agitée au moyen d'un agitateur à hélice ou bien d'un barreau aimanté mis en mouvement par un agitateur magnétique, est chauffée à une température comprise entre 30°C et 70°C, permettant ainsi d'évaporer l'eau des gouttelettes. Selon une variante du procédé, les séchages sous pression réduite et

par chauffage peuvent être combinés si nécessaire. Dans le cas d'un séchage par lyophilisation, la nanoémulsion est introduite dans un lyophilisateur. Ce procédé consiste à congeler la nanoémulsion à une température de préférence supérieure à la température de solidification de la phase hydrophobe de la composition C1, puis à ôter l'eau par sublimation.

Une deuxième variante consiste à broyer une poudre grossière d'au moins au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile solide pour obtenir des particules de la taille souhaitée puis à les disperser dans la phase hydrophobe qui formera à terme le cœur des capsules.

Ainsi, selon encore un autre mode de réalisation, la composition C1 est obtenue par broyage d'au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile solide puis par dispersion de ladite substance broyée dans la phase hydrophobe.

Etape b)

L'étape b) du procédé selon l'invention consiste à préparer une première émulsion (E1).

La première émulsion consiste en une dispersion de gouttelettes de la composition C1 dans une composition polymérique C2 immiscible avec C1, créée par addition goutte à goutte de C1 dans C2 sous agitation.

Pendant l'étape b), la composition C1 est à une température comprise entre 0°C et 100°C, de préférence entre 10°C et 80°C, et préférentiellement entre 15°C et 60°C. Pendant l'étape b), la composition C2 est à une température comprise entre 0°C et 100°C, de préférence entre 10°C et 80°C, et préférentiellement entre 15°C et 60°C.

Dans les conditions d'addition de l'étape b), les compositions C1 et C2 ne sont pas miscibles l'une dans l'autre, ce qui signifie que la quantité (en poids) de la composition C1 capable d'être solubilisée dans la composition C2 est inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure à 1%, et préférentiellement inférieure à 0,5%, par rapport au poids total de composition C2, et que la quantité (en poids) de la composition C2 capable d'être solubilisée dans la composition C1 est inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure à 1%, et préférentiellement inférieure à 0,5%, par rapport au poids total de composition C1.

Ainsi, lorsque la composition C1 entre en contact avec la composition C2 sous agitation, celle-ci est dispersée sous la forme de gouttes, dites gouttes simples.

La composition C2 est agitée de manière à former une émulsion comprenant des gouttes de composition C1 dispersées dans la composition C2. Cette émulsion est aussi appelée « émulsion simple » ou émulsion C1-dans-C2.

Pour mettre en oeuvre l'étape b), on peut utiliser tout type d'agitateur usuellement utilisé pour former des émulsions, comme par exemple un agitateur mécanique à pâles, un émulseur statique, un homogénéisateur à ultrasons, un homogénéisateur à membrane, un homogénéisateur à haute pression, un moulin colloïdal, un disperseur à haut pouvoir de cisaillement ou un homogénéisateur à haute vitesse.

La composition C1 est telle que définie précédemment.

Composition C2

La composition C2 est destinée à former la future enveloppe solide des microcapsules.

La fraction volumique de C1 dans C2 peut varier de 0,1 à 0,7 afin de contrôler l'épaisseur de l'enveloppe des capsules obtenues au terme du procédé.

Selon un mode de réalisation, le ratio entre le volume de composition C1 et le volume de composition C2 varie entre 1:10 et 10:1. De préférence, ce ratio est compris entre 1:3 et 5:1, préférentiellement entre 1:3 et 3:1.

De préférence, la viscosité de la composition C2 à 25°C est comprise entre 1 000 mPa.s et 50 000 mPa.s, préférentiellement entre 2 000 mPa.s et 25 000 mPa.s, et par exemple entre 3 000 mPa.s et 15 000 mPa.s.

De préférence, la viscosité de la composition C2 est supérieure à la viscosité de la composition C1.

La viscosité est mesurée au moyen d'un rhéomètre Haake Rheostress™ 600 équipé d'un cône de diamètre 60 mm et d'angle 2 degrés, et d'une cellule de régulation en température réglée à 25°C. La valeur de la viscosité est lue pour une vitesse de cisaillement égale à 10 s⁻¹.

Selon ce mode de réalisation, la cinétique de déstabilisation des gouttes de l'émulsion (E1) est significativement lente, ce qui permet à l'enveloppe des microcapsules d'être polymérisée pendant l'étape e) avant que l'émulsion ne se déstabilise. La polymérisation, une fois achevée, fournit alors une stabilisation

thermodynamique. Ainsi, la viscosité relativement élevée de la composition C2 assure la stabilité de l'émulsion (E1) obtenue à l'issue de l'étape b).

De préférence, la tension interfaciale entre les compositions C1 et C2 est faible. Typiquement, ces tensions interfaciales varient entre 0 mN/m et 50 mN/m, de préférence entre 0 mN/m et 20 mN/m.

La faible tension interfaciale entre les compositions C1 et C2 permet également de façon avantageuse d'assurer la stabilité de l'émulsion (E1) obtenue à l'issue de l'étape b).

La composition C2 contient au moins un monomère ou polymère, au moins un agent réticulant, et éventuellement au moins un photoinitiateur ou catalyseur de réticulation, la rendant ainsi réticulable.

Selon un mode de réalisation, la composition C2 comprend de 50% à 99% en poids de monomère ou de polymère, ou un mélange de monomères ou polymères, par rapport au poids total de la composition C2.

Selon un mode de réalisation, la composition C2 comprend de 1% à 20% en poids d'agent réticulant ou d'un mélange d'agents réticulants, par rapport au poids total de la composition C2.

Selon un mode de réalisation, la composition C2 comprend de 0,1% à 5% en poids de photoinitiateur ou d'un mélange de photoinitiateurs, par rapport au poids total de la composition C2.

Selon un mode de réalisation, la composition C2 comprend de 0,001% à 70% en poids d'agent(s) réticulant(s) par rapport au poids de ladite composition C2.

Selon l'invention, le terme « monomère » ou « polymère » désigne toute unité de base adaptée pour la formation d'un matériau solide par polymérisation, soit seul soit en combinaison avec d'autres monomères ou polymères.

Ces monomères peuvent être choisis parmi les monomères comprenant au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, mercaptoester, thiolène, siloxane, époxy, oxétane, uréthane, isocyanate et peroxyde.

En particulier, les monomères peuvent être choisis parmi les monomères portant au moins une des fonctions réactives susmentionnées et portant en outre au moins une fonction choisie dans le groupe constitué des fonctions alkylamines

primaires, secondaires et tertiaires, des fonctions amines quaternaires, des fonctions sulfate, sulfonate, phosphate, phosphonate, carboxylate, hydroxyle, halogène, et leurs mélanges.

5 Les polymères utilisés dans la composition C2 peuvent être choisis parmi les polyéthers, polyesters, polyuréthanes, polyurées, polyéthylène glycols, polypropylène glycols, polyamides, polyacétals, polyimides, polyoléfines, polysulfures et les polydiméthylsiloxanes, lesdits polymères portant en outre au moins une fonction réactive choisie dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, mercaptoester, thiolène, siloxane, époxy, 10 oxétane, uréthane, isocyanate et peroxyde.

Parmi les exemples de tels polymères, on peut citer, mais de façon non limitative, les polymères suivants : poly(2-(1-naphthyloxy)-éthyl acrylate), poly(2-(2-naphthyloxy)-éthyl acrylate), poly(2-(2-naphthyloxy)-éthyl méthacrylate), polysorbitol diméthacrylate, polyacrylamide, poly((2-(1-naphthyloxy) éthanol), poly(2-(2-naphthyloxy) éthanol), poly(1-chloro-2,3-époxypropane), poly(n-butyl isocyanate), poly(N- vinyl carbazole), poly(N-vinyl pyrrolidone), poly(p-benzamide), poly(p-chlorostyrène), poly(p-méthyl styrène), poly(p-phénylène oxyde), poly(p-phénylène sulfure), poly(N-(méthacryloxyéthyl)succinimide), polybenzimidazol, polybutadiène, polybutylène téréphtalate, polychloral, polychloro trifluoro éthylène, polyéther imide, polyéther cétone, polyéther sulfone, polyhydridosilsesquioxane, poly(m-phénylène isophthalamide), poly(méthyl 2-acrylamido-2-méthoxyacéate), poly(2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique acide), poly-mono-butyl maléate, 25 polybutylméthacrylate, poly(N-tert-butylméthacrylamide), poly(N-n-butylméthacrylamide), polycyclohexylméthacrylamide, poly(m-xylènebisacrylamide 2,3-diméthyl-1,3-butadiène,N,N-diméthylméthacrylamide), poly(n-butyl méthacrylate), poly(cyclohexyl méthacrylate), polyisobutyl méthacrylate, poly(4-cyclohexylstyrène), polycyclol acrylate, polycyclol méthacrylate, polydiéthyl éthoxyméthylènemalonate, poly(2,2,2-trifluoroéthyl méthacrylate), poly(1,1,1-triméthylolpropane triméthacrylate), polyméthacrylate, poly(N,N-diméthylaniline, dihydrazide), poly(dihydrazine isophthalique), polyacide isophthalique, polydiméthyl benzilketal, épichlorohydrine, poly(éthyl-3,3-diéthoxyacrylate), poly(éthyl-3,3-diméthylacrylate), poly(éthyl vinylcétone), poly(vinyl éthylcétone), poly(penten-3-one), polyformaldéhyde poly(diallyl acétal), polyfumaronitrile, polyglycéryl propoxy triacrylate, polyglycéryl triméthacrylate, polyglycidoxypropyltriméthoxysilane, 35

polyglycidyl acrylate, poly(n-heptyl acrylate), poly(n-heptyl ester d'acide acrylique),
 poly(n-heptyl méthacrylate), poly(3-hydroxypropionitrile), poly(2-hydroxypropyl
 acrylate), poly(2-hydroxypropyl méthacrylate), poly(N-
 (méthacryloxyéthyl)phthalimide), poly(1,9-nonanediol diacrylate), poly(1,9-
 5 nonanediol diméthacrylate), poly(N-(n-propyl) acrylamide), poly(acide ortho-
 phthalique), poly(acide iso-phthalique), poly(acide 1,4-benzenedicarboxylique),
 poly(acide 1,3-benzenedicarboxylique), poly(acide phthalique), poly(mono-2-
 acryloxyéthyl ester), polyacide téréphthalique, polyanhydride phthalique,
 polyéthylène glycol diacrylate, polyéthylène glycol méthacrylate, polyéthylène glycol
 10 diméthacrylate, poly(isopropyl acrylate), polysorbitol pentaacrylate, polyvinyl
 bromoacétate, polychloroprène, poly(di-n-hexyl silylène), poly(di-n-propyl siloxane),
 polydiméthyl silylène, polydiphényl siloxane, polyvinyl propionate, polyvinyl
 triacétoxy silane, polyvinyl tris-tert-butoxysilane, polyvinyl butyral, polyalcool
 vinylique, polyacétate de vinyle, polyéthylène co-vinyl acétate, poly(bisphénol-A
 15 polysulfone), poly(1,3-dioxepane), poly(1,3-dioxolane), poly(1,4-phénylène
 vinylène), poly(2,6-diméthyl-1A-phénylène oxyde), poly(acide 4-hydroxybenzoïque),
 poly(4-méthyl pentène-1), poly(4-vinyl pyridine), polyméthylacrylonitrile,
 polyméthylphénylsiloxane, polyméthylsilméthylène, polyméthylsilsesquioxane,
 poly(phénylsilsesquioxane), poly(pyromellitimide-1.4-diphényl éther),
 20 polytétrahydrofurane, polythiophène, poly(triméthylène oxyde), polyacrylonitrile,
 polyéther sulfone, polyéthylène-co-vinyl acétate, poly(perfluoréthylène propylène),
 poly(perfluoralkoxyl alcane), ou poly(styrène-acrylonitrile).

Par « agent réticulant », on entend un composé porteur d'au moins deux
 25 fonctions réactives susceptibles de réticuler un monomère ou un polymère, ou un
 mélange de monomères ou de polymères, lors de sa polymérisation.

L'agent réticulant peut être choisi parmi des molécules portant au moins deux
 fonctions choisies dans le groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate,
 vinyl éther, N-vinyl éther, mercaptoester, thiolène, siloxane, époxy, oxétane,
 30 uréthane, isocyanate et peroxyde.

A titre d'agent réticulant, on peut notamment citer :

- les diacrylates, comme le 1,6-hexanediol diacrylate, le 1,6-hexanediol
 diméthacrylate, le polyéthylène glycol diméthacrylate, le 1,9-nonanediol
 diméthacrylate, le 1,4-butanediol diméthacrylate, le 2,2-bis(4-méthacryloxyphényl)
 propane, le 1,3-butanediol diméthacrylate, le 1,10-décanediol diméthacrylate, le
 35 bis(2-méthacryloxyéthyl) N,N'-1,9-nonylène biscarbamate, le 1,4-butanediol

diacrylate, l'éthylène glycol diacrylate, le 1,5-pentanediol diméthacrylate, le 1,4-Phénylène diacrylate, l'allyl méthacrylate, le N,N'-méthylènebisacrylamide, le 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-méthacryloxypropoxy)phényl]propane, le tétraéthylène glycol diacrylate, l'éthylène glycol diméthacrylate, le diéthylène glycol diacrylate, le triéthylène glycol diacrylate, le triéthylène glycol diméthacrylate, le polyéthylène glycol diglycidyl éther, le N,N-diallylacrylamide, le 2,2-bis[4-(2-acryloxyéthoxy)phényl]propane, le glycidyl méthacrylate ;

- les acrylates multifonctionnels comme le dipentaérythritol pentaacrylate, le 1,1,1-triméthylolpropane triacrylate, le 1,1,1-triméthylolpropane triméthacrylate, l'éthylènediamine tétraméthacrylate, le pentaérythritol triacrylate, le pentaérythritol tétraacrylate ;

- les acrylates possédant également une autres fonction réactive, comme le propargyl méthacrylate, le 2-Cyanoéthyl acrylate, le tricyclodécane diméthanol diacrylate, l'hydroxypropyl méthacrylate, le N-acryloxysuccinimide, le N-(2-Hydroxypropyl)méthacrylamide, le N-(3-aminopropyl)méthacrylamide hydrochloride, le N-(t-BOC-aminopropyl)méthacrylamide, le 2-aminoéthyl méthacrylate hydrochloride, le monoacryloxyéthyl phosphate, le o-nitrobenzyl méthacrylate, l'anhydride acrylique, le 2-(tert-butylamino)ethyl méthacrylate, le N,N-diallylacrylamide, le glycidyl méthacrylate, le 2-hydroxyéthyl acrylate, le 4-(2-acryloxyéthoxy)-2-hydroxybenzophenone, le N-(Phthalimidométhyl)acrylamide, le cinnamyl méthacrylate.

Par « photoinitiateur », on entend un composé capable de se fragmenter sous l'effet d'un rayonnement lumineux.

Les photoinitiateurs utilisables selon la présente invention sont connus dans la technique et sont décrits, par exemple dans "Les photoinitiateurs dans la réticulation des revêtements", G. Li Bassi, Double Liaison – Chimie des Peintures, n°361, novembre 1985, p.34-41 ; "Applications industrielles de la polymérisation photoinduite", Henri Strub, L'Actualité Chimique, février 2000, p.5-13 ; et "Photopolymères : considérations théoriques et réaction de prise", Marc, J.M. Abadie, Double Liaison – Chimie des Peintures, n°435–436, 1992, p.28-34.

Ces photoinitiateurs englobent :

- les α -hydroxycétones, comme la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-1-propanone, commercialisées par exemple sous les dénominations DAROCUR® 1173 et 4265, IRGACURE® 184, 2959, et 500 par la société BASF, et ADDITOL® CPK par la société CYTEC ;

- les α -aminocétones, notamment la 2-benzyl-2-diméthylamino-1-(4-morpholinophényl)-butanone-1, commercialisées par exemple sous les dénominations IRGACURE® 907 et 369 par la société BASF ;
- les cétones aromatiques commercialisées par exemple sous la dénomination ESACURE® TZT par LAMBERTI ; ou encore les thioxanones commercialisées par exemple sous la dénomination ESACURE® ITX par LAMBERTI, et les quinones. Ces cétones aromatiques nécessitent le plus souvent la présence d'un composé donneur d'hydrogène tel que les amines tertiaires et notamment les alcanolamines. On peut notamment citer l'amine tertiaire ESACURE® EDB commercialisée par la société LAMBERTI.
- les dérivés α -dicarbonyles dont le représentant le plus courant est le benzyldiméthylcétal commercialisé sous la dénomination IRGACURE® 651 par BASF. D'autres produits commerciaux sont commercialisés par la société LAMBERTI sous la dénomination ESACURE® KB1, et
- les oxydes d'acylphosphine, tels que par exemple les oxydes de bis-acylphosphine (BAPO) commercialisés par exemple sous les dénominations IRGACURE® 819, 1700, et 1800, DAROCUR® 4265, LUCIRIN® TPO, et LUCIRIN® TPO-L par la société BASF.

Parmi les photoinitiateurs, on peut également mentionner les cétones aromatiques comme la benzophénone, les phénylglyoxylates, comme l'ester méthylique de l'acide phényl glyoxylique, les esters d'oxime, comme le [1-(4-phénylsulfanylbenzoyl)heptylidèneamino]benzoate, les sels de sulfonium, les sels d'iodonium et les oxime sulfonates.

Selon un mode de réalisation, la composition C2 peut en outre comprendre un monomère ou un polymère additionnel capable d'améliorer les propriétés de l'enveloppe des microcapsules et/ou de donner de nouvelles propriétés à l'enveloppe des microcapsules.

Parmi ces monomères ou polymères additionnels, on peut citer les monomères ou polymères portant un groupe sensible au pH, à la température, aux UV ou aux IR.

Ces monomères ou polymères additionnels peuvent induire la rupture des microcapsules solides et par la suite la libération de leur contenu, après une stimulation via le pH, la température, les UV ou les IR.

Ces monomères ou polymères additionnels peuvent être choisis parmi les monomères ou polymères portant au moins une fonction réactive choisie dans le

groupe constitué des fonctions acrylate, méthacrylate, vinyl éther, N-vinyl éther, mercaptoester, thiolène, siloxane, époxy, oxétane, uréthane, isocyanate et peroxyde, et portant également l'un des groupes suivants :

- un groupe hydrophobe tel qu'un groupe fluoré, par exemple le trifluoroéthyl méthacrylate, le trifluoroéthyl acrylate, le tétrafluoropropyl méthacrylate, le pentafluoropropyl acrylate, le hexafluorobutyl acrylate, ou le fluorophényl isocyanate ;

- un groupe sensible au pH comme les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les acides carboxyliques, les groupes phosphate, sulfate, nitrate, ou carbonate ;

- un groupe sensible aux UV ou clivable par UV (ou groupe photochromique) comme les groupes azobenzène, spiropyrane, 2-diazo-1,2-naphthoquinone, o-nitrobenzylé, thiol, ou 6-nitro-veratroyloxycarbonyle, par exemple poly(éthylène oxyde)-bloc-poly(2-nitrobenzylméthacrylate), et d'autres copolymères à blocs, comme décrit notamment dans Liu et al., *Polymer Chemistry* 2013, 4, 3431-3443 ;

- un groupe sensible aux IR ou clivable par IR comme le o-nitrobenzyle ou le 2-diazo-1,2-naphthoquinone, par exemple les polymères décrits dans Liu et al., *Polymer Chemistry* 2013, 4, 3431-3443 ; et

- un groupe sensible à la température comme le poly(N-isopropylacrylamide).

Etape c)

L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à préparer une deuxième émulsion (E2).

La deuxième émulsion consiste en une dispersion de gouttelettes de la première émulsion dans une composition C3 immiscible avec C2, créée par addition goutte à goutte de l'émulsion (E1) dans C3 sous agitation.

Pendant l'étape c), l'émulsion (E1) est à une température comprise entre 15°C et 60°C. Pendant l'étape c), la composition C3 est à une température comprise entre 15°C et 60°C.

Dans les conditions d'addition de l'étape c), les compositions C2 et C3 ne sont pas miscibles l'une dans l'autre, ce qui signifie que la quantité (en poids) de la composition C2 capable d'être solubilisée dans la composition C3 est inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure à 1%, et préférentiellement inférieure à 0,5%,

par rapport au poids total de composition C3, et que la quantité (en poids) de la composition C3 capable d'être solubilisée dans la composition C2 est inférieure ou égale à 5%, de préférence inférieure à 1%, et préférentiellement inférieure à 0,5%, par rapport au poids total de composition C2.

5 Ainsi, lorsque l'émulsion (E1) entre en contact avec la composition C3 sous agitation, celle-ci est dispersée sous la forme de gouttes, dites gouttes doubles, la dispersion de ces gouttes d'émulsion (E1) dans la phase continue C3 étant appelée émulsion (E2).

10 Typiquement, une goutte double formée pendant l'étape c) correspond à une goutte simple de composition C1 telle que décrite ci-dessus, entourée par une enveloppe de composition C2 qui encapsule totalement ladite goutte simple.

15 La goutte double formée pendant l'étape c) peut également comprendre au moins deux gouttes simples de composition C1, lesdites gouttes simples étant entourées par une enveloppe de composition C2 qui encapsule totalement lesdites gouttes simples.

 Ainsi, lesdites gouttes doubles comprennent un cœur constitué d'une ou plusieurs gouttes simples de composition C1, et une couche de composition C2 entourant ledit cœur.

20 L'émulsion (E2) résultante est généralement une émulsion double polydisperse (émulsion C1-dans-C2-dans-C3 ou émulsion C1/C2/C3), ce qui signifie que les gouttes doubles n'ont pas une nette distribution de taille dans l'émulsion (E2).

25 L'immiscibilité entre les compositions C2 et C3 permet d'éviter le mélange entre la couche de composition C2 et la composition C3 et assure ainsi la stabilité de l'émulsion (E2).

30 L'immiscibilité entre les compositions C2 et C3 permet également d'empêcher la substance hydrosoluble de la composition C1 de migrer du cœur des gouttes vers la composition C3.

35 Pour mettre en œuvre l'étape c), on peut utiliser tout type d'agitateur usuellement utilisé pour former des émulsions, comme par exemple un agitateur mécanique à pâles, un émulseur statique, un homogénéisateur à ultrasons, un homogénéisateur à membrane, un homogénéisateur à haute pression, un moulin

colloïdal, un disperseur à haut pouvoir de cisaillement ou un homogénéisateur à haute vitesse.

Composition C3

5 Selon un mode de réalisation, la viscosité de la composition C3 à 25°C est supérieure à la viscosité de l'émulsion (E1) à 25°C.

Selon l'invention, la viscosité de la composition C3 à 25°C est comprise entre 500 mPa.s et 100 000 mPa.s.

10 De préférence, la viscosité de la composition C3 à 25°C est comprise entre 3 000 mPa.s et 100 000 mPa.s, préférentiellement entre 5 000 mPa.s et 80 000 mPa.s, par exemple entre 7 000 mPa.s et 70 000 mPa.s.

15 Selon ce mode de réalisation, étant donné la viscosité très élevée de la phase continue formée par la composition C3, la vitesse de déstabilisation des gouttes doubles de l'émulsion (E2) est significativement lente par rapport à la durée du procédé de l'invention, ce qui fournit alors une stabilisation cinétique des émulsions (E2) puis (E3) jusqu'à ce que la polymérisation de l'enveloppe des capsules ne soit achevée. Les capsules une fois polymérisées sont stables thermodynamiquement.

20 Ainsi, la viscosité très élevée de la composition C3 assure la stabilité de l'émulsion (E2) obtenue à l'issue de l'étape c).

25 Une haute viscosité de la composition C3 permet d'assurer avantageusement la stabilité cinétique de la double émulsion (E2), l'empêchant de se déphaser pendant la durée du procédé de fabrication.

30 De préférence, la tension interfaciale entre les compositions C2 et C3 est faible. La faible tension interfaciale entre les compositions C2 et C3 permet également de façon avantageuse d'assurer la stabilité de l'émulsion (E2) obtenue à l'issue de l'étape c).

35 La fraction volumique de première émulsion dans C3 peut être variée de 0,05 à 0,5 afin d'une part d'améliorer le rendement de production et d'autre part de faire varier le diamètre moyen des capsules. A la fin de cette étape, la distribution de taille de la seconde émulsion est relativement large.

Selon un mode de réalisation, le ratio entre le volume d'émulsion (E1) et le volume de composition C3 varie entre 1:10 et 10:1. De préférence, ce ratio est compris entre 1:9 et 3:1, préférentiellement entre 1:9 et 1:1.

Ce ratio peut être adapté afin de contrôler la quantité totale de matériel actif encapsulé parmi la population résultante de microcapsules polymérisées.

Selon un mode de réalisation, la composition C3 comprend en outre au moins un polymère branché, de préférence de poids moléculaire supérieur à 5 000 g.mol⁻¹, et/ou au moins un polymère de poids moléculaire supérieur à 5 000 g.mol⁻¹, et/ou des particules solides telles que des silicates.

Selon un mode de réalisation, la composition C3 comprend au moins un polymère branché, de préférence de poids moléculaire supérieur à 5 000 g.mol⁻¹, préférentiellement entre 10 000 g.mol⁻¹ et 500 000 g.mol⁻¹, par exemple entre 50 000 g.mol⁻¹ et 300 000 g.mol⁻¹.

Par « polymère branché » (ou polymère ramifié), on entend un polymère présentant au moins un point de ramification entre ses deux groupes terminaux, un point de ramification (aussi appelé point de branchement) étant un point d'une chaîne sur lequel est fixée une chaîne latérale aussi appelée branche ou chaîne pendante.

Parmi les polymères branchés, on peut par exemple citer les polymères greffés, en peigne ou encore les polymères en étoile ou les dendrimères.

Selon un mode de réalisation, la composition C3 comprend au moins un polymère de poids moléculaire supérieur à 5 000 g.mol⁻¹, préférentiellement entre 10 000 g.mol⁻¹ et 500 000 g.mol⁻¹, par exemple entre 50 000 g.mol⁻¹ et 300 000 g.mol⁻¹.

A titre de polymère utilisable dans la composition C3, on peut citer les composés suivants, utilisés seuls ou bien mélangés entre eux :

- les dérivés de cellulose, tels que les éthers de cellulose : le méthyl cellulose, l'éthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, le méthylhydroxyéthyl cellulose, l'éthylhydroxyéthyl cellulose, le carboxyméthyl cellulose, l'hydroxypropyl cellulose ou le méthylhydroxypropyl cellulose ;

- les polyacrylates (encore appelés carbomères), tels que l'acide polyacrylique (PAA), l'acide polyméthacrylique (PMAA), le poly(hydroxyéthyl méthacrylate) (pHEMA), le poly(N-2-hydroxypropyl méthacrylate) (pHPMA) ;
- les polyacrylamides tels que le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) ;
- 5 - le polyvinylpyrrolidone (PVP) et ses dérivés ;
- l'alcool polyvinylique (PVA) et ses dérivés ;
- le poly(éthylène glycol), le poly(propylène glycol) et leurs dérivés, tels que le poly(éthylène glycol) acrylate/méthacrylate, le poly(éthylène glycol) diacrylate/diméthacrylate, le polypropylène carbonate ;
- 10 - les polysaccharides tels que les carraghénanes, les gommes de caroube ou gommes tara, le dextran, les gommes xanthanes, le chitosane, l'agarose, les acides hyaluroniques, la gomme gellane, la gomme de guar, la gomme arabique, la gomme adragante, la gomme diutane, la gomme d'avoine, la gomme karaya, la gomme ghatti, la gomme curdlan, la pectine, la gomme
- 15 konjac, l'amidon ;
- les dérivés protéinés tels que la gélatine, le collagène, la fibrine, la polylysine, l'albumine, la caséine ;
- les dérivés de silicone tels que le polydimethylsiloxane (aussi appelé diméthicone), les alkyl silicones, les aryl silicones, les alkyl aryl silicones, les
- 20 polyéthylène glycol diméthicones, les polypropylène glycol diméthicone ;
- les cires, telles que les cires diester (diesters d'alcanediol, diesters d'hydroxyacides), les cires triester (triacylglycérols, triesters d'alcane-1,2-diol, de ω -hydroxy acide et d'acide gras, esters d'acide hydroxymalonique, d'acide gras et d'alcool, triesters d'hydroxyacides, d'acide gras et d'alcool gras,
- 25 triesters d'acide gras, d'hydroxyacide et de diol) et les cires polyesters (polyesters d'acides gras). Les esters d'acides gras utilisables à titre de cires dans le cadre de l'invention sont par exemple le palmitate de cétyle, l'octanoate de cétyle, le laurate de cétyle, le lactate de cétyle, l'isononanoate de cétyle, le stéarate de cétyle, le stéarate de stéaryle, le stéarate de myristyle, le myristate de cétyle, le stéarate d'isocétyle, le trimyrystate de glycéryle, le tripalmitate de
- 30 glycéryle, le monostéarate de glycéryle ou le palmitate de glycéryle et de cétyle ;
- les acides gras utilisables comme cires tels que l'acide cérotique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide dihydroxystéarique, l'acide béhénique,
- 35 l'acide lignocérique, l'acide arachidique, l'acide myristique, l'acide laurique, l'acide tridécyclique, l'acide pentadécyclique, l'acide margarique, l'acide

nonadécyclique, l'acide hénécossylique, l'acide tricosylique, l'acide pentacosylique, l'acide heptacosylique, l'acide montanique ou l'acide nonacosylique ;

- les sels d'acide gras notamment les sels d'aluminium d'acide gras tels que l'aluminium stéarate, l'hydroxyl aluminium bis(2-éthylhexanoate) ;
- l'huile de jojoba isomérisée ;
- l'huile de tournesol hydrogénée ;
- l'huile de coprah hydrogénée ;
- l'huile de lanoline hydrogénée ;
- l'huile de ricin et ses dérivés, notamment l'huile de ricin hydrogénée modifiée ou les composés obtenus par estérification d'huile de ricin avec des alcools gras ;
- les polyuréthanes et leurs dérivés ;
- les polymères styréniques tels que le styrène butadiène ;
- les polyoléfines telles que le polyisobutène.

Selon un mode de réalisation, la composition C3 comprend des particules solides telles que des argiles, des silices et des silicates.

A titre de particules solides utilisables dans la composition C3, on peut citer les argiles et silicates appartenant notamment à la catégorie des phyllosilicates (encore appelées silices en feuillets). A titre d'exemple de silicate utilisable dans le cadre de l'invention, on peut citer la Bentonite, l'Hectorite, l'Attapulgite, la Sepiolite, la Montmorillonite, la Saponite, la Sauconite, la Nontronite, la Kaolinite, le Talc, la Sepiolite, la Craie. Les silices synthétiques pyrogénées peuvent également être utilisées. Les argiles, silicates et silices citées précédemment peuvent avantageusement être modifiées par des molécules organiques telles que des polyéthers, des amides éthoxylées, des sels d'ammonium quaternaires, des diamines à longue chaîne, des esters à longue chaîne, des polyéthylène glycols, des polypropylène glycols.

Ces particules peuvent être utilisées seules ou mélangées entre elles.

Selon un mode de réalisation, la composition C3 comprend au moins un polymère de poids moléculaire supérieur à $5\,000\text{ g.mol}^{-1}$ et des particules solides. Tout mélange des composés cités précédemment peut être utilisé.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition C3 peut elle-même être une émulsion simple ou multiple, dans laquelle la phase dispersée est indépendante des capsules décrites dans la présente demande et peut être stabilisée par tout moyen connu de l'homme du métier, en particulier au moyen de tensioactif(s) ou par la formation d'une membrane, notamment résultant d'une réaction de coacervation complexe interfaciale entre un premier polymère anionique (notamment un carbomère) et un deuxième polymère cationique (notamment une amodiméthicone).

Etape d)

L'étape d) du procédé selon l'invention consiste à affiner la taille des gouttes de la deuxième émulsion (E2).

Cette étape peut consister à appliquer un cisaillement contrôlé homogène à l'émulsion (E2), ladite vitesse de cisaillement appliquée étant comprise entre 10 s^{-1} et $100\,000 \text{ s}^{-1}$.

Selon un mode de réalisation, les doubles gouttes polydisperses obtenues à l'étape c) sont soumises à un affinage en taille consistant à leur faire subir un cisaillement capable de les fragmenter en nouvelles doubles gouttes de diamètres homogènes et contrôlés. De préférence, cette étape de fragmentation est effectuée à l'aide d'une cellule à haut cisaillement de type Couette selon un procédé décrit dans la demande de brevet EP 15 306 428.2.

Selon un mode de réalisation, dans l'étape d), la deuxième émulsion (E2), obtenue à l'issue de l'étape c), consistant en des doubles gouttes polydisperses dispersées dans une phase continue, est soumise à un cisaillement dans un mélangeur, qui applique un cisaillement contrôlé homogène.

Ainsi, selon ce mode de réalisation, l'étape d) consiste à appliquer un cisaillement contrôlé homogène à l'émulsion (E2), ladite vitesse de cisaillement appliquée étant comprise entre $1\,000 \text{ s}^{-1}$ et $100\,000 \text{ s}^{-1}$.

Selon ce mode de réalisation, dans un mélangeur, la vitesse de cisaillement est dite contrôlée et homogène, indépendamment de la durée, lorsqu'elle passe à une valeur maximale identique pour toutes les parties de l'émulsion, à un instant donné qui peut varier d'un point de l'émulsion à un autre. La configuration exacte du mélangeur n'est pas essentielle selon l'invention, du moment que l'émulsion entière

a été soumise au même cisaillement maximal en sortant de ce dispositif. Les mélangeurs adaptés pour effectuer l'étape d) sont notamment décrits dans le document US 5 938 581.

La deuxième émulsion peut subir un cisaillement contrôlé homogène lorsqu'elle circule à travers une cellule formée par :

- deux cylindres rotatifs concentriques (également appelé mélangeur de type Couette) ;
- deux disques rotatifs parallèles ; ou
- deux plaques oscillantes parallèles.

Selon ce mode de réalisation, la vitesse de cisaillement appliquée à la deuxième émulsion est comprise entre $1\ 000\ \text{s}^{-1}$ et $100\ 000\ \text{s}^{-1}$, de préférence entre $1\ 000\ \text{s}^{-1}$ et $50\ 000\ \text{s}^{-1}$, et préférentiellement entre $2\ 000\ \text{s}^{-1}$ et $20\ 000\ \text{s}^{-1}$.

Selon ce mode de réalisation, pendant l'étape d), la deuxième émulsion est introduite dans le mélangeur et est ensuite soumise à un cisaillement qui résulte en la formation de la troisième émulsion. La troisième émulsion (E3) est chimiquement identique à la deuxième émulsion (E2) mais consiste en des gouttes doubles monodisperses alors que l'émulsion (E2) consiste en des gouttes doubles polydisperses. La troisième émulsion (E3) consiste typiquement en une dispersion de gouttes doubles comprenant un cœur constitué d'une ou plusieurs gouttes de composition C1 et d'une couche de composition C2 encapsulant ledit cœur, lesdites gouttes doubles étant dispersées dans la composition C3.

La différence entre la deuxième émulsion et la troisième émulsion est la variance de taille des gouttes doubles : les gouttes de la deuxième émulsion sont polydisperses en taille alors que les gouttes de la troisième émulsion sont monodisperses, grâce au mécanisme de fragmentation décrit ci-dessus.

De préférence, selon ce mode de réalisation, la deuxième émulsion est introduite de façon continue dans le mélangeur ce qui signifie que la quantité d'émulsion double (E2) introduite à l'entrée du mélangeur est la même que la quantité de troisième émulsion (E3) à la sortie du mélangeur.

Etant donné que la taille des gouttes de l'émulsion (E3) correspond essentiellement à la taille des gouttes des microcapsules solides après polymérisation, il est possible d'ajuster la taille des microcapsules et l'épaisseur de l'enveloppe en ajustant la vitesse de cisaillement pendant l'étape d), avec une forte corrélation entre la diminution de la taille des gouttes et l'augmentation de la vitesse

de cisaillement. Ceci permet d'ajuster les dimensions résultantes des microcapsules en faisant varier la vitesse de cisaillement appliquée pendant l'étape d).

Selon un mode de réalisation préféré, le mélangeur mis en œuvre pendant l'étape d) est un mélangeur de type Couette, comprenant deux cylindres concentriques, un cylindre externe de rayon interne R_o et un cylindre interne de rayon externe R_i , le cylindre externe étant fixe et le cylindre interne étant en rotation avec une vitesse angulaire ω .

Un mélangeur de type Couette adapté pour le procédé de l'invention peut être fourni par la société T.S.R. France.

Selon un mode de réalisation, la vitesse angulaire ω du cylindre interne en rotation du mélangeur de type Couette est supérieure ou égale à 30 rad.s^{-1} .

Par exemple, la vitesse angulaire ω du cylindre interne en rotation du mélangeur de type Couette est d'environ 70 rad.s^{-1} .

Les dimensions du cylindre externe fixe du mélangeur de type Couette peuvent être choisies pour moduler l'espace ($d = R_o - R_i$) entre le cylindre interne en rotation et le cylindre externe fixe.

Selon un mode de réalisation, l'espace ($d = R_o - R_i$) entre les deux cylindres concentriques du mélangeur de type Couette est compris entre $50 \mu\text{m}$ et $1\,000 \mu\text{m}$, de préférence entre $100 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m}$, par exemple entre $200 \mu\text{m}$ et $400 \mu\text{m}$.

Par exemple, la distance d entre les deux cylindres concentriques est égale à $100 \mu\text{m}$.

Selon ce mode de réalisation mettant en œuvre un mélangeur de type Couette, pendant l'étape d), la deuxième émulsion est introduite à l'entrée du mélangeur, typiquement via une pompe, et est dirigée vers l'espace entre les deux cylindres concentriques, le cylindre externe étant fixe et le cylindre interne étant en rotation à une vitesse angulaire ω .

Lorsque l'émulsion double est dans l'espace entre les deux cylindres, la vitesse de cisaillement appliquée à ladite émulsion est donnée par l'équation suivante :

$$\gamma = \frac{R_i \omega}{(R_o - R_i)}$$

dans laquelle :

- ω est la vitesse angulaire du cylindre interne en rotation,
- R_o est le rayon interne du cylindre externe fixe, et
- R_i est le rayon externe du cylindre interne en rotation.

Selon un autre mode de réalisation, lorsque la viscosité de la composition C3 est supérieure à 2 000 mPa.s à 25°C, l'étape d) consiste à appliquer à l'émulsion (E2) une vitesse de cisaillement inférieure à 1 000 s⁻¹.

5 Selon ce mode de réalisation, l'étape de fragmentation d) peut être effectuée à l'aide de tout type de mélangeur usuellement utilisé pour former des émulsions avec une vitesse de cisaillement inférieure à 1 000 s⁻¹, auquel cas la viscosité de la composition C3 est supérieure à 2 000 mPa.s, à savoir dans des conditions telles que celles décrites dans la demande de brevet FR 16 61787.

10 Les caractéristiques géométriques des doubles gouttes formées à la fin de cette étape dicteront celles des futures capsules.

Selon ce mode de réalisation, dans l'étape d), l'émulsion (E2), constituée de gouttes polydisperses dispersées dans une phase continue, est soumise à un cisaillement, par exemple dans un mélangeur, à une faible vitesse de cisaillement, à savoir inférieure à 1 000 s⁻¹.

15 Selon ce mode de réalisation, la vitesse de cisaillement appliquée à l'étape d) est par exemple comprise entre 10 s⁻¹ et 1 000 s⁻¹.

De préférence, la vitesse de cisaillement appliquée à l'étape d) est strictement inférieure à 1 000 s⁻¹.

20 Selon ce mode de réalisation, les gouttes d'émulsion (E2) ne peuvent être fragmentées efficacement en des gouttes fines et monodisperses d'émulsion (E3) que si une contrainte de cisaillement élevée leur est appliquée.

25 La contrainte de cisaillement σ appliquée à une goutte d'émulsion (E2) est définie comme la force tangentielle par unité de surface de goutte résultant du cisaillement macroscopique appliqué à l'émulsion lors de son agitation au cours de l'étape d).

30 La contrainte de cisaillement σ (exprimée en Pa), la viscosité de la composition C3 η (exprimée en Pa s) et la vitesse de cisaillement γ (exprimée en s⁻¹) appliquée à l'émulsion (E2) lors de son agitation au cours de l'étape d) sont reliées par l'équation suivante :

$$\sigma = \eta\gamma$$

35 Ainsi, selon ce mode de réalisation, la viscosité élevée de la composition C3 permet d'appliquer une très haute contrainte de cisaillement aux gouttes d'émulsion (E2) dans le mélangeur, même si la vitesse de cisaillement est faible et le cisaillement inhomogène.

Pour mettre en œuvre l'étape d) selon ce mode de réalisation, on peut utiliser tout type d'agitateur usuellement utilisé pour former des émulsions, comme par exemple un agitateur mécanique à pâles, un émulseur statique, un homogénéisateur à ultrasons, un homogénéisateur à membrane, un homogénéisateur à haute pression, un moulin colloïdal, un disperseur à haut pouvoir de cisaillement ou un homogénéisateur à haute vitesse.

Selon un mode de réalisation préféré, on utilise un émulseur simple tel qu'un agitateur mécanique à pâles ou un émulseur statique pour mettre en œuvre l'étape d). En effet, ceci est possible car ce mode de réalisation ne requiert ni un cisaillement contrôlé ni un cisaillement plus grand que $1\ 000\ \text{s}^{-1}$.

Etape e)

L'étape e) du procédé de l'invention consiste en la réticulation et donc la formation de l'enveloppe des microcapsules solides selon l'invention.

Cette étape permet à la fois d'atteindre les performances attendues de protection et de rétention des capsules et d'assurer leur stabilité thermodynamique, en empêchant définitivement tout mécanisme de déstabilisation comme la coalescence ou le mûrissement.

Selon un mode de réalisation, lorsque la composition C2 comprend un photoinitiateur, l'étape e) est une étape de photopolymérisation consistant à exposer l'émulsion (E3) à une source de lumière apte à initier la photopolymérisation de la composition C2, notamment à une source de lumière UV émettant de préférence dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 400 nm, et ce en particulier pendant une durée inférieure à 15 minutes.

Selon ce mode de réalisation, l'étape e) consiste à soumettre l'émulsion (E3) à une photopolymérisation, ce qui va permettre la photopolymérisation de la composition C2. Cette étape va permettre d'obtenir des microcapsules encapsulant la substance hydrosoluble tel que définie ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, l'étape e) consiste à exposer l'émulsion (E3) à une source de lumière apte à initier la photopolymérisation de la composition C2.

De préférence, la source de lumière est une source de lumière UV.

Selon un mode de réalisation, la source de lumière UV émet dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 400 nm.

Selon un mode de réalisation, l'émulsion (E3) est exposée à une source de lumière pendant une durée inférieure à 15 minutes, et de préférence pendant 5 à 10 minutes.

Pendant l'étape e), l'enveloppe des gouttes doubles susmentionnées, constituée de composition C2 photoréticulable, est réticulée et ainsi convertie en une enveloppe polymérique viscoélastique, encapsulant et protégeant la substance hydrosoluble de sa libération en l'absence d'un déclenchement mécanique.

Selon un autre mode de réalisation, lorsque la composition C2 ne comprend pas de photoinitiateur, l'étape e) est une étape de polymérisation, sans exposition à une source de lumière, la durée de cette étape e) de polymérisation étant de préférence comprise entre 8 heures et 100 heures et/ou cette étape e) est réalisée à une température comprise entre 20°C et 80°C.

Selon ce mode de réalisation, la polymérisation est initiée par exemple par exposition à la chaleur (initiation thermique), ou par la simple mise en contact des monomères, polymères et agents réticulants entre eux, ou avec un catalyseur. Le temps de polymérisation est alors généralement supérieur à plusieurs heures.

De préférence, l'étape e) de polymérisation de la composition C2 est effectuée pendant une durée comprise entre 8 heures et 100 heures, à une température comprise entre 20°C et 80°C.

La composition obtenue à l'issue de l'étape e), comprenant des microcapsules solides dispersées dans la composition C3, est prête à l'emploi et peut être utilisée sans qu'aucune étape supplémentaire de post-traitement des capsules ne soit requise.

L'épaisseur de l'enveloppe des microcapsules ainsi obtenues est typiquement comprise entre 10 nm et 2,5 µm, de préférence entre 100 nm et 1 000 nm.

Selon un mode de réalisation, les microcapsules solides obtenues à l'issue de l'étape e) sont dépourvues de tensioactif, en particulier au niveau de l'interface entre l'enveloppe solide et le milieu extérieur (ou phase continue) figurée par la composition C3.

Le procédé de l'invention présente l'avantage de ne pas nécessiter de tensioactif, dans aucune des étapes b) à e) de formation de l'enveloppe des microcapsules solides. Le procédé de l'invention permet ainsi de réduire la

présence d'additifs qui pourraient modifier les propriétés du produit final obtenu après libération de la substance hydrosoluble.

La présente invention concerne également une série (ou ensemble) de microcapsules solides, susceptible d'être obtenue selon le procédé tel que défini ci-dessus, dans laquelle chaque microcapsule comprend :

- un cœur comprenant une composition C1 telle que définie ci-dessus, et
- une enveloppe solide encapsulant totalement à sa périphérie le cœur,

dans laquelle le diamètre moyen desdites microcapsules est compris entre 1 μm et 30 μm , l'épaisseur de l'enveloppe rigide est comprise entre 0,1 μm et 20 μm et l'écart-type de la distribution du diamètre des microcapsules est inférieur à 50%, en particulier inférieur à 25%, ou inférieur ou égal à 1 μm .

Comme indiqué ci-dessus, le procédé de l'invention permet d'obtenir des particules monodisperses. Aussi, la série de microcapsules solides susmentionnée est formée d'une population de particules monodisperses en taille. Ainsi, l'écart type de la distribution du diamètre des microcapsules est inférieur à 50%, en particulier inférieur à 25%, ou inférieur à 1 μm .

La distribution de taille des microcapsules solides peut être mesurée par technique de diffusion de la lumière à l'aide d'un Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) équipé d'une cellule de meure Hydro SV.

Selon un mode de réalisation, les microcapsules solides susmentionnées comprennent une enveloppe solide entièrement composés de polymère réticulé (obtenu à partir de la composition C2).

Comme indiqué ci-dessus, le procédé de l'invention permet d'obtenir des microcapsules solides. La présente invention concerne donc également des microcapsules solides comprenant un cœur et une enveloppe solide encapsulant totalement à sa périphérie le cœur, dans laquelle le cœur est une composition C1 telle que définie ci-dessus, dispersée dans une phase hydrophobe, et dans laquelle ladite enveloppe rigide est constituée de polymère réticulé,

le diamètre de ladite microcapsule étant compris entre 1 μm et 30 μm et l'épaisseur de l'enveloppe rigide étant comprise entre 0,1 μm et 20 μm .

La présente invention concerne également une composition comprenant une série de microcapsules solides telle que définie ci-dessus.

Les compositions selon l'invention peuvent notamment être utilisées dans le domaine cosmétique.

Elles peuvent comprendre, outre les ingrédients susmentionnés, au moins un milieu physiologiquement acceptable.

La présente invention concerne donc également une composition cosmétique comprenant une série de microcapsules solides telle que définie ci-dessus, comprenant en outre au moins un milieu physiologiquement acceptable.

Par "milieu physiologiquement acceptable", on entend désigner un milieu convenant particulièrement à l'application d'une composition de l'invention sur les matières kératiniques, notamment la peau, les lèvres, les ongles, les cils ou les sourcils, et de préférence la peau.

Le milieu physiologiquement acceptable est généralement adapté à la nature du support sur lequel doit être appliquée la composition, ainsi qu'à l'aspect sous lequel la composition doit être conditionnée.

Selon un mode de réalisation, les compositions cosmétiques sont utilisées pour le maquillage et/ou le soin de matières kératiniques, notamment de la peau.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être des produits de soin, de protection solaire, de nettoyage (démaquillage), d'hygiène ou de maquillage de la peau.

Ces compositions sont donc destinées à être appliquées notamment sur la peau.

Ainsi, la présente invention concerne également l'utilisation cosmétique non thérapeutique d'une composition cosmétique susmentionnée, comme produit de maquillage, d'hygiène, de nettoyage et/ou de soin de matières kératiniques, notamment de la peau.

Selon un mode de réalisation, les compositions de l'invention sont sous la forme d'un fond de teint, d'un démaquillant, d'un soin du visage et/ou du corps et/ou du cheveu, d'un soin anti-âge, d'un protecteur solaire, d'un soin peau grasse, d'un soin whitening, d'un soin hydratant, d'une BB cream, crème teintée ou fond de teint, d'un nettoyant visage et/ou corps, d'un gel douche ou d'un shampoing.

Une composition de soin selon l'invention peut être en particulier une composition solaire, une crème de soin, un sérum ou un déodorant.

Les compositions selon l'invention peuvent être sous diverses formes, notamment sous forme de crème, de baume, de lotion, de sérum, de gel, de gel-crème ou encore de brume.

5 La présente invention concerne également un procédé non thérapeutique de traitement cosmétique d'une matière kératinique, comprenant une étape d'application sur la matière kératinique d'au moins une couche d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

10 En particulier, la présente invention concerne un procédé non thérapeutique de traitement cosmétique de la peau, comprenant une étape d'application sur la peau d'au moins une couche d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

15 La présente invention concerne également un procédé de libération d'une substance hydrosoluble ou hydrophile, en particulier sous forme solide à température ambiante et pression atmosphérique, en particulier sous forme de particules et/ou sous forme d'un cristal, en particulier d'un sel, de préférence de taille moyenne inférieure à 1 μm , comprenant une étape d'application d'une contrainte de cisaillement mécanique à une composition comprenant une série de
20 microcapsules solides telle que définie ci-dessus.

Les expressions « compris entre ... et ... », « compris de ... à ... » et « allant de ... à ... » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

25 Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans en limiter la portée.

EXEMPLES**Exemple 1 : Fabrication de capsules solides selon l'invention**

5 Un agitateur mécanique (Ika Eurostar 20) équipé d'une hélice d'agitation de type défloculeuse est utilisé pour réaliser toutes les étapes d'agitation.

Etape a) : Création de la dispersion de particules (composition C1) par voie de nanoémulsion

10

	Matières premières	INCI	%
Composition A	Huile de paraffine	Paraffinum liquidum	48
	Abil Em 90 (Evonik)	Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	2
Composition B	Vitamine C	Ascorbic acid	16,5
	L-Glutathione	Glutathione	1
	Tampon phosphate (PBS)	Disodium Phosphate Potassium Chloride Sodium Chloride	32,5
Total			100

La composition A (phase hydrophobe) est placée sous agitation à 1 000 tpm jusqu'à complète homogénéisation.

15

La composition B est placée sous agitation à 1 000 tpm dans un bain thermostaté à 40°C jusqu'à complète homogénéisation puis laissée à refroidir jusqu'à température ambiante.

20

La composition B est ensuite ajoutée goutte à goutte à la composition A sous agitation à 2 000 tpm. L'agitation est maintenue pendant 5 minutes après l'addition puis soumise à sonication (Vibra-cell 75042, Sonics) pendant 3 minutes (pulse 10s/5s) pendant 3 minutes à amplitude 20%.

La nanoémulsion obtenue est ensuite placée dans un dessiccateur sous pression réduite jusqu'à évaporation complète de l'eau. On obtient ainsi la composition C1.

25

Etape b) : Préparation de la première émulsion (E1)

	Matières premières	INCI	% pour C2	Ratio C1-C2
Composition C1			-	3
Composition C2	CN 9800 (Sartomer)	oligomère acrylate de silicone uréthane,	85	7
	CN381 (Sartomer)	oligomère de polyéther modifié amine	12	
	Darocur 1173 (photoinitiateur, BASF)	2-Hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propan-1-one	3	
Total			100	10

5 La composition C1 est ajoutée goutte à goutte à la composition C2 sous agitation à 2 000 tpm avec un ratio 3:7. On obtient ainsi la première émulsion (E1).

Etape c) : Préparation de la seconde émulsion (E2)

	Matières premières	INCI	%
Première émulsion			5
Composition C3	Alginate de sodium (Sigma Aldrich)	Algin	9,5
	Eau déionisée	Aqua	85,5
Total			100

10 La composition C3 est placée sous agitation à 1 000 tpm jusqu'à complète homogénéisation puis laissée à reposer une heure à température ambiante. La première émulsion (E1) est ensuite ajoutée goutte à goutte à la composition C3 sous agitation à 1 000 tpm. On obtient ainsi la deuxième émulsion (E2).

Etape d) : Affinage en taille de la seconde émulsion

15 La seconde émulsion polydisperse (E2) obtenue à l'étape précédente est agitée à 1 000 tpm pendant 10 minutes. On obtient ainsi une émulsion monodisperse (E3).

Etape e) : Réticulation de l'enveloppe des capsules

La seconde émulsion monodisperse (E3) obtenue à l'étape précédente est irradiée pendant 15 minutes à l'aide d'une source de lumière UV (Dymax LightBox ECE 2000) ayant une intensité lumineuse maximale de 0,1 W/cm² à une longueur d'onde de 365 nm.

Les microcapsules solides selon l'exemple 1 présentent une bonne distribution de taille, à savoir une taille moyenne de 3,4 µm et un écart-type de 1 µm.

Par ailleurs, la qualité d'encapsulation de la vitamine C avec les microcapsules selon l'exemple 1 a été étudiée par mise à l'étuve des microcapsules à 50 °C pendant 20 jours.

On constate l'absence de coloration jaune, synonyme d'oxydation de la vitamine C. Les microcapsules solides selon l'exemple 1 s'avèrent donc particulièrement adaptées pour encapsuler de manière efficace une substance hydrosoluble ou hydrophile.

REVENDEICATIONS

5 1. Procédé de préparation de microcapsules solides comprenant les étapes suivantes :

a) la préparation d'une composition C1, comprenant au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile dispersée dans une phase hydrophobe,

10 b) l'addition sous agitation de ladite composition C1 dans une composition polymérique C2, les compositions C1 et C2 n'étant pas miscibles l'une dans l'autre,

la composition C2 comprenant au moins un monomère ou polymère, au moins un agent réticulant, et éventuellement au moins un photoinitiateur ou un catalyseur de réticulation,

15 la viscosité de la composition C2 étant comprise entre 500 mPa.s et 100 000 mPa.s à 25°C, et étant de préférence supérieure à la viscosité de la composition C1,

ce par quoi on obtient une émulsion (E1) comprenant des gouttes de composition C1 dispersées dans la composition C2 ;

20 c) l'addition sous agitation de l'émulsion (E1) dans une composition C3, les compositions C2 et C3 n'étant pas miscibles l'une dans l'autre,

la viscosité de la composition C3 étant comprise entre 500 mPa.s et 100 000 mPa.s à 25°C, et étant de préférence supérieure à la viscosité de l'émulsion (E1),

25 ce par quoi on obtient une émulsion double (E2) comprenant des gouttes dispersées dans la composition C3 ;

d) l'application d'un cisaillement à l'émulsion (E2),

ce par quoi on obtient une émulsion double (E3) comprenant des gouttes de taille contrôlée dispersées dans la composition C3 ; et

30 e) la polymérisation de la composition C2, ce par quoi on obtient des microcapsules solides dispersées dans la composition C3.

35 2. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel la substance hydrosoluble ou hydrophile est sous forme solide à température ambiante et pression atmosphérique, en particulier sous forme de particules et/ou sous forme d'un cristal, en particulier d'un sel, de préférence de taille moyenne inférieure à 1 µm.

5 **3.** Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la substance hydrosoluble ou hydrophile est choisie dans le groupe constitué par les composés suivants : l'acide ascorbique et ses sels biologiquement compatibles, les enzymes, les antibiotiques, les composants à effet tenseur, les alpha-hydroxy acides et leurs sels, les polyacides hydroxylés, les sucroses et leurs dérivés, l'urée, les aminoacides, les oligopeptides, les extraits végétaux hydrosolubles, et de levures, les hydrolysats de protéines, l'acide hyaluronique, les mucopolysaccharides, les vitamines B2, B6, H, PP, le panthénol, l'acide folique, 10 l'acide acétyl salicylique, l'allantoïne, l'acide glycyrrhétic, l'acide kojique, l'hydroquinone, le dihydroxyacétone (ou DHA), l'EUK 134 (nom INCI : ethylbisiminomethylguaicol manganese chloride), les polymères semi-cristallins et leurs mélanges.

15 **4.** Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, dans lequel la composition C1 est préparée, soit en dispersant, dans la phase hydrophobe, au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile solide sous forme de poudre, obtenues notamment par atomisation, soit en préparant une nanoémulsion de gouttelettes d'eau dans la phase hydrophobe.

20 **5.** Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel la composition C1 est obtenue par broyage d'au moins une substance hydrosoluble ou hydrophile solide puis par dispersion de ladite substance broyée dans la phase hydrophobe.

25 **6.** Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la phase hydrophobe comprend au moins une huile dont la tension interfaciale avec l'eau est comprise entre 25 mN/m et 50 mN/m.

30 **7.** Procédé de préparation selon la revendication 6, dans lequel l'huile est choisie parmi les huiles végétales, animales ou de synthèse.

35 **8.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la composition C2 comprend de 0,001% à 70% en poids d'agent(s) réticulant(s) par rapport au poids total de ladite composition.

5
9. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape d) consiste à appliquer un cisaillement contrôlé homogène à l'émulsion (E2), ladite vitesse de cisaillement appliquée étant comprise entre $1\ 000\ \text{s}^{-1}$ et $100\ 000\ \text{s}^{-1}$.

10
10. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel, lorsque la viscosité de la composition C3 est supérieure à $2\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ à 25°C , l'étape d) consiste à appliquer à l'émulsion (E2) une vitesse de cisaillement inférieure à $1\ 000\ \text{s}^{-1}$.

15
11. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel, lorsque la composition C2 comprend un photoinitiateur, l'étape e) est une étape de photopolymérisation consistant à exposer l'émulsion (E3) à une source de lumière apte à initier la photopolymérisation de la composition C2, notamment à une source de lumière UV émettant de préférence dans la gamme de longueur d'onde comprise entre $100\ \text{nm}$ et $400\ \text{nm}$, et ce en particulier pendant une durée inférieure à 15 minutes.

20
12. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel, lorsque la composition C2 ne comprend pas de photoinitiateur, l'étape e) est une étape de polymérisation, sans exposition à une source de lumière, la durée de cette étape e) de polymérisation étant de préférence comprise entre 8 heures et 100 heures et/ou cette étape e) étant réalisée à une température comprise entre 20°C et 80°C .

25
30
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la composition C3 comprend en outre au moins un polymère branché, de préférence de poids moléculaire supérieur à $5\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et/ou au moins un polymère de poids moléculaire supérieur à $5\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et/ou des particules solides comme des silicates.

35
14. Série de microcapsules solides, susceptible d'être obtenue selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans laquelle chaque microcapsule comprend :

- un cœur comprenant une composition C1 telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, et

- une enveloppe solide encapsulant totalement à sa périphérie le cœur,
dans laquelle le diamètre moyen des dites microcapsules est compris entre
1 μm et 30 μm , l'épaisseur de l'enveloppe rigide est comprise entre 0,1 μm et 20 μm
et l'écart type de la distribution du diamètre des microcapsules est inférieur à 50%,
5 en particulier inférieur à 25%, ou inférieur ou égal à 1 μm .

15. Composition comprenant une série de microcapsules solides selon la
revendication 14.

10 **16.** Composition cosmétique comprenant une série de microcapsules
solides selon la revendication 14, comprenant en outre au moins un milieu
physiologiquement acceptable.

15 **17.** Procédé de libération d'une substance hydrosoluble ou hydrophile, en
particulier sous forme solide à température ambiante et pression atmosphérique, en
particulier sous forme de particules et/ou sous forme d'un cristal, en particulier d'un
sel, de préférence de taille moyenne inférieure à 1 μm , comprenant une étape
d'application d'une contrainte de cisaillement mécanique à une composition
comprenant une série de microcapsules solides selon la revendication 15 ou 16.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

HAN WEI ET AL: "Preparation of polyacrylonitrile- based porous hollow carbon microspheres", COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSIOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 520, 6 février 2017 (2017-02-06), pages 467-476, XP029948437, ISSN: 0927-7757, DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2017.02.009

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

WO 03/106809 A1 (BP EXPLORATION OPERATING [GB]; COLLINS IAN RALPH [GB]; DUNCUM SIMON NE) 24 décembre 2003 (2003-12-24)

FR 2 867 075 A1 (ETHYPHARM SA [FR]) 9 septembre 2005 (2005-09-09)

WO 2016/170531 A1 (BOTANOCAP LTD [IL]) 27 octobre 2016 (2016-10-27)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT