

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.10.90.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIETE D'EXPLOITATION DE
PRODUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES -
S.E.P.I.C. Société Anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Brancq Bernard et Boiteux Jean-Pierre.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 24.04.92 Bulletin 92/17.

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 :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Compositions auto-émulsionnables à base d'alcools gras, leur procédé de préparation et leur utilisation pour la réalisation d'émulsions.

⑤7 La présente invention a pour objet de nouvelles compositions auto-émulsionnables à base d'alcools gras.

Ces compositions comprennent:

- 60 à 90 % en poids d'au moins un alcool gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone; et

- 10 à 40 % en poids d'un alkylpolyoside, de préférence un alkylpolyoside dont la partie alkyle est identique à celle de l'alcool gras.

L'invention trouve notamment application pour la réalisation d'émulsions dans les domaines cosmétiques et pharmaceutiques.



Compositions auto-émulsionnables à base d'alcools gras, leur procédé de préparation et leur utilisation pour la réalisation d'émulsions

05 La présente invention concerne généralement de nouvelles compositions auto-émulsionnables à base d'alcools gras, leur procédé de préparation ainsi que leur utilisation pour la préparation d'émulsions.

L'invention trouve notamment application dans les domaines cosmétiques et pharmaceutiques.

10 On sait que les émulsions généralement utilisées dans les domaines cosmétiques et pharmaceutiques comprennent essentiellement des émulsionnants non ioniques, du type ester ou éther de polyol (glycérol, sorbitol, glycol, polyglycérol, etc.), dont la fonction est de rendre compatibles les phases grasses lipophiles et la phase
15 aqueuse.

On sait également que certaines compositions à base d'alcool, acide ou ester gras, peuvent être rendues "auto-émulsionnables" en utilisant, comme émulsionnant, un produit tensioactif de nature non ionique, de type hydrophile, obtenu par greffage
20 d'une chaîne polyoxyéthylée.

On entend désigner ici par l'expression "auto-émulsionnable" toute composition permettant d'obtenir très facilement des émulsions stables, par exemple par simple dispersion à chaud par agitation mécanique.

25 Des exemples de telles compositions auto-émulsionnables sont le CETOMACROGOL EMULSIFYING WAX décrit dans la British Pharmacopea ou encore les produits commercialisés sous les dénominations CIRE DE LANOL CTO (Société SEPPIC), SINNOWAX A0 (Société HENKEL) ou encore PROMULGEN G (Société AMERCHOL).

30 Ces compositions sont généralement constituées par :
- 60 à 90 % en poids d'alcools gras lourds (C_{16} - C_{18}) ;
- 10 à 40 % en poids d'alcool cétylstéarylique condensé avec 20 à 35 molécules d'oxyde d'éthylène.

On connaît également des cires à base d'ester gras rendues auto-émulsionnables par addition d'acide gras polyoxyéthylé. Un exemple de ce type de produit est l'ARLACEL 165
35

(Société ICI) constitué par environ 50 % en poids de stéarate de glycérol et 50 % en poids d'acide stéarique condensé avec 100 molécules d'oxyde d'éthylène.

05 De telles compositions auto-émulsionnables connues permettent d'obtenir très facilement des émulsions très stables et pouvant contenir des molécules actives dispersées ou dissoutes (analgésiques, antibiotiques, antiseptiques, hydratantes, anti-ultraviolets, conditionneurs capillaires, etc.) par exemple par dispersion à chaud (50 à 80°C) dans de l'eau ou des milieux
10 polaires appropriés, par simple agitation mécanique lente.

Cependant, toutes ces compositions auto-émulsionnables sont obtenues par la mise en oeuvre d'un procédé comportant une étape de condensation d'oxyde d'éthylène, et peuvent donc présenter des impuretés liées à ce procédé, comme par exemple le dioxane 1-4
15 ou l'oxyde d'éthylène qui sont généralement considérés comme des produits toxiques et préjudiciables à la santé.

Dans ces conditions, la présente invention a essentiellement pour but de résoudre le problème technique consistant en la fourniture de nouvelles compositions auto-émulsionnables à base
20 d'alcool gras n'ayant pas les inconvénients précités.

Ces nouvelles compositions sont essentiellement caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- 60 à 90 % en poids d'un alcool gras, ayant de 12 à 22 atomes de carbone ;
- 25 - 10 à 40 % en poids d'un alkylpolyoside, de préférence un alkylpolyoside dont la partie alkyle est identique à celle de l'alcool gras.

De telles compositions peuvent être obtenues par des procédés qui, contrairement à ceux utilisés jusqu'à présent, ne
30 génèrent aucune impureté toxique.

Il est à noter que les alkylpolyosides sont des surfactants non ioniques déjà utilisés dans une large gamme d'applications industrielles.

Cependant, ces composés n'ont jamais été utilisés comme
35 émulsionnants dans la préparation de compositions auto-émulsionnables.

Il est à noter par ailleurs qu'il existe, à l'échelle industrielle, deux voies principales de synthèse des alkylpolyosides.

05 La première voie comprend la réaction, en milieu acide, entre un alcool et un ose disposant d'un OH anomérique, comme par exemple le glucose ou le dextrose.

Lorsque l'on fait réagir un alcool gras lourd, ayant par exemple de 8 à 22 atomes de carbone, la réaction est incomplète et nécessite une distillation de l'alcool gras en excès.

10 La deuxième voie consiste :

- dans une première étape, à préparer un alkylpolyoside avec un alcool léger comme par exemple le méthanol ou le butanol par éthérification d'un ose, comme par exemple le glucose, pour obtenir des produits connus tels que méthylglucoside ou butylglycoside avec
15 un rendement élevé ; puis

- dans une seconde étape, à effectuer une transéthérification avec un alcool gras lourd, ayant par exemple de 8 à 22 atomes de carbone, avec distillation de l'alcool léger (méthanol ou butanol).

20 Ces deux voies de synthèse comportent ainsi nécessairement une étape de distillation de l'alcool gras en excès.

Il a été découvert, et ceci constitue le fondement de la présente invention, que certains mélanges d'alkylpolyoside et d'alcools gras lourds en excès, obtenus par la première voie
25 classique de synthèse précitée, présentaient des propriétés auto-émulsionnables particulièrement intéressantes.

Ainsi, par simple dispersion à chaud dans l'eau ou un polyol hydrophile, ces compositions conduisent à des émulsions stables, sans avoir recours à la technologie classique des émulsions où l'on met en oeuvre un couple d'émulsionnants (l'un
30 hydrophile, l'autre lipophile).

C'est pourquoi, selon une caractéristique particulière de l'invention, les compositions auto-émulsionnables sont obtenues directement par réaction, en milieu acide, entre un alcool gras
35 ayant de 12 à 22 atomes de carbone et un ose, suivie éventuellement d'une neutralisation et d'une filtration.

Comme on le comprend, l'alcool gras est utilisé en excès, de telle sorte que le produit de la réaction contienne les quantités précédemment spécifiées d'alcools gras non étherifiés et d'alkylpolyoside.

05 Il a également été constaté que l'on pouvait obtenir des compositions auto-émulsionnables par simple mélange, dans les proportions indiquées précédemment, d'au moins un alcool gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone et d'un alkylpolyoside, dont la partie alkyle est de préférence identique à celle de l'alcool gras ; cet
10 alkylpolyoside pouvant être obtenu par toute méthode connue et notamment par les deux voies principales de synthèse mentionnées ci-dessus.

Avantageusement, l'alkylpolyoside précité comprend au moins un ose choisi parmi le groupe constitué de glucose ou
15 dextrose, saccharose, fructose, galactose, maltose, maltotriose, lactose, cellobiose, mannose, ribose, dextrane, talose, allose, xylose, levoglucosane, cellulose et amidon ; de préférence glucose, dextrose, fructose et maltose.

Généralement, la chaîne polyoside peut comprendre jusqu'à
20 30 unités.

Il est en outre à noter que chaque unité de la partie polyoside peut être sous forme isomérique α ou β , sous forme L ou D, et la conformation du motif "ose" sous forme furanoside ou pyranoside avec un oxygène anomérique.

25 Les alkylpolyosides visés par la présente invention sont généralement les éther-alkyles de polysaccharide (ou oligosaccharide).

Par ailleurs, les alcools gras pouvant être utilisés pour la réalisation de compositions auto-émulsionnables selon l'inven-
30 tion sont généralement des alcools linéaires ou ramifiés, d'origine naturelle, comme par exemple les alcools provenant de matières végétales (coprah, palmiste, palme) ou animales (suif) ; ou encore synthétiques, et dont la longueur de chaîne est comprise entre 12 et 22 atomes de carbone, de préférence entre 14 et
35 22 atomes de carbone.

Bien entendu, d'autres alcools à longue chaîne peuvent également être utilisés, comme par exemple les étheralcools ou bien encore les alcools dits de Guerbet.

05 Enfin, on peut également utiliser certaines coupes plus ou moins longues d'alcool d'origine naturelle, comme par exemple coco (C_{12} à C_{16}) ou suif (C_{16} à C_{18}) ou des composés type diols ou cholestérol.

10 Selon une caractéristique particulière préférée de l'invention, l'alcool gras précité contient de 14 à 22 atomes de carbone et consiste de préférence en un mélange d'alcools ayant de 16 à 18 atomes de carbone provenant du suif ou du coprah.

15 Il est encore à noter que les compositions auto-émulsionnables conformes à l'invention se présentent généralement, après filtration des produits provenant de l'éventuelle polycondensation des oses, sous forme d'une cire solide, pâteuse ou liquide selon la nature de l'alcool gras utilisé.

20 Selon un second aspect, la présente invention a pour objet un procédé de préparation de compositions auto-émulsionnables, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction, en milieu acide, entre au moins un alcool gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone et au moins un ose, dans des conditions réactionnelles, et notamment en excès d'alcool gras, telles que le produit réactionnel contienne :

25 - 60 à 90 % en poids d'alcool gras non éthérifié ; et
- 10 à 40 % en poids d'alkylpolyoside ;
et éventuellement la neutralisation, par exemple à la soude, et la filtration du produit réactionnel ainsi obtenu.

30 Des exemples de catalyseur acide pouvant être utilisés dans ce procédé sont les acides sulfurique, phosphorique, chlorhydrique, hypophosphoreux et leurs mélanges. Un exemple préféré de catalyseur acide est le mélange acide sulfurique-acide hypophosphoreux.

La quantité de catalyseur acide utilisée sera d'environ 0,001 à 0,05 mole par mole de monomère d'ose.

35 La quantité de catalyseur peut être utilisée pour contrôler la vitesse de la réaction.

Par ailleurs, la température réactionnelle sera généralement comprise entre environ 90 et environ 120°C, et la durée de la réaction entre environ 3 et environ 6 h, de préférence entre 4 et 5 h.

05 D'une façon générale, ces conditions réactionnelles, ainsi que l'excès d'alcool gras, pourront être facilement déterminées par l'homme de métier connaissant les poids moléculaires de l'alcool gras et de l'ose utilisés, ainsi que la quantité d'alcool gras non éthérifié à obtenir en fin de réaction.

10 La nature de l'alcool gras et de l'ose sera telle que définie précédemment.

Selon un troisième aspect, la présente invention vise à couvrir des émulsions caractérisées en ce qu'elles sont obtenues à partir des compositions auto-émulsionnables précédemment définies
15 ou telles que résultant de la mise en oeuvre du procédé précité.

Avantageusement, ces émulsions sont obtenues par dispersion à chaud des compositions précitées, par exemple entre environ 50 et environ 80°C, dans de l'eau ou un milieu polaire approprié, comme par exemple un polyol, par simple agitation, notamment mécanique,
20 lente.

Enfin, selon un quatrième aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation des compositions auto-émulsionnables définies précédemment ou résultant de la mise en oeuvre du procédé précité, pour la préparation d'émulsions comme par exemple des
25 laits ou crèmes, notamment à base d'huile ou cires végétales, d'huile polaire, d'huile minérale et d'huile de silicone.

A cet égard, il a été constaté, de façon tout à fait inattendue, que les compositions auto-émulsionnables selon l'invention sont supérieures, au niveau de leur pouvoir émulsionnant, aux
30 produits émulsionnants classiques, notamment vis-à-vis des huiles végétales ou des huiles de silicone qui sont très difficiles à émulsionner.

L'invention sera illustrée plus en détail par les exemples suivants, donnés uniquement à titre illustratif, et qui ne
35 sauraient, par conséquent, limiter la portée de l'invention.

Dans ces exemples, les pourcentages sont exprimés en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1

05 Préparation d'une composition autoémulsionnable

On fait réagir 3 moles d'alcool de suif ($C_{16}-C_{18}$) et 1 mole de glucose anhydre, en présence d'un système catalytique constitué par de l'acide sulfurique (1,5 g/kg) et de l'acide hypophosphoreux à 50 % (2 g/kg). La réaction est conduite sous vide, à une température de 105°C environ, pendant 4 à 5 h.

Après neutralisation à la soude, le produit réactionnel est filtré ou essoré afin d'éliminer les polycondensats de glucose.

Lorsque la réaction est complète (durée suffisante), il n'y a pratiquement aucun polycondensat de glucose, de sorte qu'une telle neutralisation n'est pas nécessaire.

Le produit obtenu par la mise en oeuvre de ce procédé présente un point de fusion d'environ 45°C et son indice d'acide est inférieur à 1.

On constate que ce produit s'émulsionne facilement à chaud (60-70°C) dans l'eau pour donner, selon les quantités mises en oeuvre, soit une crème, soit un lait.

A titre illustratif, on a fabriqué une crème et un lait en mélangeant les proportions indiquées ci-dessous.

Crème :

25	composition auto-émulsionnable de l'exemple 1 :	25 %
	eau :	75 %

Cette crème présente une viscosité d'environ 25 000 cps à 20°C.

30 Lait :

	composition autoémulsionnable de l'exemple 1 :	5 %
	eau :	95 %

Ce lait à une viscosité d'environ 3 200 cps à 20°C.

Il est à noter que la composition auto-émulsionnable de l'exemple 1 se présente sous forme d'une cire et que la tolérance

oculaire et cutanée de cette cire est parfaite (les indices primaires cutanés et d'irradiation oculaire étant nuls).

Cette composition auto-émulsionnable est également dépourvue d'impuretés toxiques telles que 1-4-dioxanne, oxyde d'éthylène libre ou amines pouvant former des nitrosamines.

Exemple 2

Préparation d'une composition auto-émulsionnable conforme à l'invention

Une cire auto-émulsionnable possédant des propriétés similaires à celles de l'exemple 1 est obtenue en remplaçant l'alcool de suif par de l'alcool oléique (oléine bidistillée).

Exemple 3

Exemples d'émulsions pouvant être obtenues à partir des compositions auto-émulsionnables selon les exemples 1 et 2

1/ Crème hydratante peaux grasses :

	Composition auto-émulsionnable	
	L'exemple 1 (Cire I)	5 % (p/p)
20	Cétylstéaryloctanoate	8 %
	Octylpalmitate	2 %
	Polyacrylamide (SEPIGEL 305)	0,6 %
	Mucopolysaccharides (SOLABIA)	5,0 %
	MICROPEARL M 100	3,0 %
25	Conservateur (SEPICIDE HB)	0,8 %
	Parfum (Boretta PN 2305 Quest)	0,2 %
	Eau distillée	qsp 100 %

Viscosité obtenue environ 22 000 mpa à 25°C.

L'émulsification est obtenue par simple fusion de la Cire I et la phase grasse, qui est mélangée sous agitation mécanique lente avec la phase aqueuse préchauffée à 60°C.

Cette crème est stable à 25°C et 40°C plusieurs mois.

2/ Crème capillaire démélante :

	Cire I	2,8 %
35	Cétyltriméthylammonium chlorure (CTAC)	3,0 %

Kathon CG (conservateur)	0,1 %
Parfum	0,2 %
Eau déminéralisée	qsp 100 %

05 On obtient une crème stable par simple émulsification du cationique démélant (CTAC) par la Cire I fondue à 60°C et mélangée à l'eau à cette même température.

3/ Emulsion démaquillante à l'huile d'amandes douces :

Les huiles végétales sont réputées difficiles à émulsionner.

10 La Cire I permet l'émulsification aisée de l'huile d'amandes douces avec une excellente stabilité.

Cire I	5 %
Huile amandes douces	5 %
Polyacrylamide (SEPIGEL 305)	0,3 %
15 Glycérine	5 %
Conservateur	0,2 %
Parfum	0,3 %
Eau distillée	qsp 100 %

Aspect : crème blanche brillante.

20 4/ Crème de nuit :

Cire I	5 %
Cétylstéaryloctanoate	10 %
Octylpalmitate	5 %
Huile Silicone (DC 200/350)	2 %
25 Palmitate Glycol	1 %
Mucopolysaccharides	5 %
Micropearl M100	5 %
Eau	qsp 100 %

5/ Emulsion fluide (base pommade) :

30 Composition auto-émulsionnable de l'exemple 2 (oléique)	10 %
Cétylstéaryloctanoate	5 %
Conservateur	0,2 %
Eau distillée	qsp 100 %

REVENDEICATIONS

05 1. Compositions auto-émulsionnables à base d'alcools gras, destinées notamment à la réalisation d'émulsions, caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- 60 à 90 % en poids d'au moins un alcool gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone ;
 - 10 à 40 % en poids d'un alkylpolyoside, de préférence un alkylpolyoside dont la partie alkyle est identique à celle de l'alcool gras.
- 10

15 2. Compositions auto-émulsionnables selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elles sont obtenues directement par réaction, en milieu acide, entre au moins un alcool gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone et au moins un ose, suivie éventuellement d'une neutralisation et d'une filtration.

3. Compositions auto-émulsionnables selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elles sont obtenues par simple mélange de

- 60 à 90 % en poids d'au moins un alcool gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone ; et
 - 10 à 40 % en poids d'un alkylpolyoside dont la partie alkyle est de préférence identique à celle de l'alcool gras.
- 20

25 4. Compositions auto-émulsionnables selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que l'alkylpolyoside précité comprend au moins un ose choisi parmi le groupe constitué de glucose ou dextrose, saccharose, fructose, galactose, maltose, maltotriose, lactose, cellobiose, mannose, ribose, dextrane, talose, allose, xylose, lévoglucosane, cellulose et amidon ; de préférence, glucose, dextrose, fructose et maltose.

30 5. Compositions auto-émulsionnables selon l'une des revendications précédentes, caractérisées en ce que l'alcool gras précité présente de 14 à 22 atomes de carbone et consiste de préférence en un mélange d'alcool ayant de 16 à 18 atomes de carbone, provenant du suif ou du coprah.

35 6. Procédé de préparation de compositions auto-émulsionnables, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction, en

milieu acide, entre au moins un alcool gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone et au moins un ose, dans des conditions réactionnelles, notamment en excès d'alcools gras, telles que le produit réactionnel contiennent :

- 05 - 60 à 90 % en poids d'alcool gras non étherifié ;
- 10 à 40 % en poids d'alkylpolyoside ;

et éventuellement la neutralisation, par exemple à la soude, et la filtration du produit réactionnel ainsi obtenu.

- 10 7. Procédé de préparation de compositions auto-émulsionnables selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'alkylpolyoside précité comprend au moins un ose choisi parmi le groupe constitué de glucose ou dextrose, saccharose, fructose, gélactose, maltose, maltotriose, lactose, cellobiose, mannose, ribose, dextrane, talose, allose, xylose, lévoglucosane, cellulose
15 et amidon ; de préférence, glucose, dextrose, fructose et maltose.

8. Procédé de préparation de compositions auto-émulsionnables selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que l'alcool gras précité présente de 14 à 22 atomes de carbone et consiste de préférence en un mélange d'alcools ayant de 16 à 18
20 atomes de carbone, provenant du suif ou du coprah.

9. Emulsions, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues à partir des compositions auto-émulsionnables selon l'une des revendications 1 à 5, ou résultant de la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 6 à 8.

- 25 10. Emulsions selon la revendication 9, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par dispersion à chaud des compositions précitées, par exemple entre environ 50 et environ 80°C, dans de l'eau ou un milieu polaire approprié, par simple agitation, notamment mécanique, lente.

- 30 11. Utilisation des compositions auto-émulsionnables selon l'une des revendications 1 à 5 ou résultant de la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 6 à 8, pour la préparation d'émulsions comme par exemple des laits ou crèmes, notamment à base d'huile végétale, d'huile polaire et d'huile de
35 silicone.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9012842
FA 450813

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 077 167 (ROHM AND HAAS FRANCE S.A.) * En entier * ---	1-4,6-8
X	EP-A-0 230 598 (HENKEL KGaA) * Abrégé; page 2, ligne 47 - page 2, ligne 51; page 4, lignes 6-54 * -----	1-8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		B 01 F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
08-07-1991		FISCHER W.H.F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		