

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/035657 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07H 15/00

(FR). **TABACCHI, Guy** [FR/FR]; 101, rue Saint-Dominique, F-75007 Paris (FR). **MILIUS, Alain** [FR/FR]; 24, boulevard Joseph Garnier, F-06000 Nice (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/03609

(74) Mandataires : **CONAN, Philippe** etc.; L'Air Liquide SA, 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(22) Date de dépôt international :  
22 octobre 2002 (22.10.2002)

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/13808 25 octobre 2001 (25.10.2001) FR

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

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SOCIETE D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES SEPPIC** [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **ROSO, Alicia** [FR/FR]; 31, hameau de Fedevieille, F-81710 Saix (FR). **AMALRIC, Chantal** [FR/FR]; La Brugue, F-81700 Blan (FR). **MICHEL, Nelly** [FR/FR]; 6, résidence le Parc, F-94700 Maisons-Alfort (FR). **BOITEUX, Jean-Pierre** [FR/FR]; Le Fargadou, F-81710 Saix (FR). **ROLLAND, Hervé** [FR/FR]; 3, rue Jacques Villar, F-81100 Castres

— sans rapport de recherche internationale, sera publiée dès réception de ce rapport

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

(54) Title: USE OF ALKYL POLYGLYCOSIDES AS EMULSIFYING AGENTS FOR THE PREPARATION OF OIL-IN-WATER EMULSIONS CONTAINING MINERAL PIGMENTS OR FILLERS AND THE OIL-IN-WATER EMULSIONS CONTAINING SUCH ALKYL POLYGLYCOSIDES

(54) Titre : UTILISATION D'ALKYL POLYGLYCOSIDES COMME AGENTS EMULSIONNANTS POUR LA PREPARATION D'EMULSIONS HUILE-DANS-EAU CONTENANT DES CHARGES OU PIGMENTS MINÉRAUX, ET EMULSIONS HUILE-DANS-EAU CONTENANT DE TELS ALKYL POLYGLYCOSIDES

(57) Abstract: The invention relates to alkylpolyglycosides having formulae: HO-R-O(X)<sub>r</sub> or (X)<sub>s</sub>-OR-O-(X)<sub>t</sub>, wherein R denotes a linear or branched alkyl radical having between 6 and 12 carbon atoms. The invention also relates to the use of said alkylpolyglycosides as emulsifying agents for the preparation of oil-in-water emulsions containing mineral pigments and/or fillers.

(57) Abrégé : L'invention concerne des alkylpolyglycosides de formules: HO-R-O(X)<sub>r</sub> ou (X)<sub>s</sub>-OR-O-(X)<sub>t</sub>, dans lesquelles R représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 6 à 12 atomes de carbone. L'invention concerne également l'utilisation de ces alkylpolyglycosides comme agents émulsionnants pour la préparation d'émulsions huile-dans-eau contenant des charges et/ou des pigments minéraux.



WO 03/035657 A2

**Utilisation d'alkylpolyglycosides comme agents émulsionnants pour la préparation d'émulsions huile-dans-eau contenant des charges ou pigments minéraux, et émulsions huile-dans-eau contenant de tels alkylpolyglycosides**

5

La présente invention a pour objet l'utilisation d'alkylpolyglycosides particuliers comme agents émulsionnants pour la préparation d'émulsions huile-dans-eau contenant des charges ou pigments minéraux.

L'invention trouve notamment application dans le domaine cosmétique et  
10 pharmaceutique.

La formulation des charges et pigments, en particulier des charges et pigments minéraux, en émulsion est complexe. En effet la présence de charges ou pigments apporte au sein de l'émulsion des charges électriques qui perturbent cette émulsion. Celle-ci est difficile à stabiliser obligeant souvent le formateur à  
15 utiliser un système émulsionnant complexe, un ou plusieurs stabilisants de la phase aqueuse, ou encore un tensioactif dispersant pour éviter la réagglomération des charges au cours du temps.

Dans le cas des émulsions solaires, cette réagglomération des charges aboutit à un indice de protection UV faible, ou instable et diminuant au cours du  
20 temps. Dans le cas des émulsions de maquillage, une réagglomération des charges peut également survenir aboutissant à une mauvaise homogénéité de la couleur dans l'émulsion elle-même ou lors de son application sur la peau. Dans ces deux cas la réagglomération des charges, si elle est importante, altère la texture même de l'émulsion qui au lieu d'apparaître lisse et brillante, devient  
25 terne et granuleuse.

Pour résoudre ces difficultés, il est souvent fait appel :

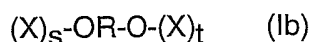
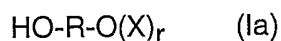
- soit à des systèmes émulsionnants complexes, qui sont généralement basés sur des chaînes grasses de longueur 16 et 18 atomes de carbone (saturées, insaturées ou ramifiées) ;
- 30 - soit à des procédés de fabrication complexes ; par exemple les écrans minéraux à fonction anti-UV sont très souvent prédispersés dans la phase huile ou dans la phase eau.

Le problème à résoudre consiste donc à disposer d'émulsions huile-dans-eau, contenant des charges ou pigments minéraux, faciles à préparer et stables

dans le temps, c'est-à-dire dans lesquelles les pigments ou charges ne se réagglomèrent pas.

Il a maintenant été découvert de façon inattendue, et c'est le fondement de l'invention, qu'un émulsionnant basé sur une structure alkylpolyglycoside avec une longueur de chaîne alkyle ayant de 6 à 12 atomes de carbone permet de formuler facilement des émulsions huile-dans-eau (ci-après "H/E") contenant des charges et/ou des pigments minéraux. Ce résultat est d'autant plus surprenant que les tensioactifs à chaînes courtes ne sont pas réputés présenter de bonnes propriétés émulsionnantes. Ces émulsions présentent une excellente dispersion des charges sans qu'il soit besoin d'ajouter de coémulsionnant ou de dispersant, sans qu'il soit utile non plus d'appliquer des procédés particuliers de fabrication tels que décrits ci-dessus. La dispersion obtenue avec l'émulsionnant selon l'invention est de plus stable au cours du temps, c'est à dire que de façon surprenante l'émulsionnant permet à lui seul de prévenir la réagglomération des charges et/ou des pigments y compris dans les émulsions fluides telles que les laits.

Ainsi, selon un premier aspect, l'invention a pour objet des alkylpolyglycosides représentés par les formules (Ia) ou (Ib) suivantes :



dans lesquelles :

X représente le reste d'un sucre en C5 ou en C6, de préférence le reste du glucose ou du xylose ;

R représente un groupe alkylène ou alkylidène ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

r, s et t représentent le degré de polymérisation moyen de chaque reste de sucre. Ils sont supérieurs à 1 et inférieurs ou égaux à 5, et plus particulièrement inférieurs ou égaux à 2,5.

Lorsque X représente le reste du xylose, r, s et t sont plus particulièrement compris entre 1,005 et 1,5.

Lorsque X représente le reste du glucose, r, s et t sont plus particulièrement compris entre 1,05 et 2.

Les composés de formule (Ia) ou (Ib) conformes à la présente invention peuvent être préparés par réaction d'un sucre réducteur et d'un alcanediol ayant de 6 à 12 atomes de carbone, de préférence l'hexanediol, l'octanediol, le décanediol ou le dodécaneediol, en des proportions prédéterminées souhaitées.

5 Cette réaction conduit soit aux produits résultant de l'acétalisation de l'un des deux groupes hydroxyles du diol -composés (Ia) -soit aux produits résultant de l'acétalisation des deux groupes hydroxyles du diol - composés (Ib), soit au mélange des composés (Ia) et (Ib).

A l'échelle industrielle, on préparera ces composés de préférence selon  
10 l'une des deux voies classiquement utilisées pour la synthèse des alkylpolyglycosides, et par exemple par réaction, en milieu acide, entre l'alcanediol ayant de 6 à 12 atomes de carbone et un sucre réducteur, tel que le glucose ou le xylose.

De telles voies de synthèse sont bien connues de l'homme du métier.

15 Le cas échéant, cette synthèse pourra être complétée par des opérations de neutralisation, de filtration, de distillation ou d'extraction partielle du diol en excès ou de décoloration.

Selon un second aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet un concentré (C), caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement en :

20 - de 30 % à 100 % en poids d'un mélange (M) d'au moins un composé de formule (IIIa)



dans laquelle

25  $R_1$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 6 à 12 atomes de carbone,

$X_1$  représente le reste du xylose,

$p_1$ , qui représente le degré moyen de polymérisation du reste de xylose, est un nombre décimal supérieur à 1 et inférieur ou égal à 2,5,

et

30 d'au moins un composé de formule (IIIb)



dans laquelle

$R_2$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 6 à 12 atomes de carbone,

G représente le reste du glucose,

n, qui représente le degré moyen de polymérisation du reste de xylose est un nombre décimal supérieur à 1 et inférieur ou égal à 2,5, et

- de 0 % à 70 % en poids d'un solvant topiquement acceptable.

5 Dans le concentré (C) tel que défini ci-dessus, le mélange (M) de composés de formule (IIIa) et de formule (IIIb) est constitué essentiellement :

- de 20 % à 99 % en poids d'au moins un composé de formule (IIIa), et

- de 1 % à 80 % en poids d'au moins un composé de formule (IIIb).

10 Comme solvant topiquement acceptable, il y a par exemple l'eau, les alcools tels que l'éthanol, le propanol ou l'isopropanol, les glycols tels que le propylèneglycol, le butylèneglycol ou l'héxylèneglycol, ou les mélanges eau/alcool ou eau/glycol.

Selon des aspects préférés de la présente invention, le concentré (C) tel que défini ci-dessus, présente l'une, l'autre ou certaines caractéristiques  
15 particulières suivantes :

- le concentré (C) ne contient pas de solvant ;

- le concentré (C) est une solution aqueuse du mélange (M) ;

- le mélange (M) consiste essentiellement en :

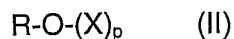
20 de 20 % à 30 % en poids d'au moins un composé de formule (IIIa) et de 70 % à 80 % en poids d'au moins un composé de formule (IIIb) ;

- dans la formule (IIIa), p est  $\geq 1,005$  et  $\leq 1,5$  ;

- dans la formule (IIIb), n est  $\geq 1,05$  et  $\leq 2$  ;

25 Selon un troisième aspect, l'invention a pour objet l'utilisation d'au moins un alkylpolyglycoside de formule (Ia) ou (Ib), comme agent émulsionnant pour la préparation d'émulsions huile-dans-eau contenant des charges et/ou des pigments minéraux.

Selon un quatrième aspect, l'invention a pour objet l'utilisation d'au moins un alkylpolyglycoside, de formule générale (II) :



30 dans laquelle :

- R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 6 à 11 atomes de carbone ;

- X représente le reste d'un sucre en C5 ou en C6, de préférence le reste du glucose ou du xylose ; et

- p, qui représente le degré moyen de polymérisation du reste de sucre, est un nombre décimal supérieur à 1 et inférieur ou égal à 5, et plus particulièrement inférieur ou égal à 2,5,

comme agent émulsionnant pour la préparation d'émulsions huile-dans-eau  
5 contenant des charges et/ou des pigments minéraux.

Dans la formule  $R-O-(X)_p$ , le groupe R-O- est lié à X par le carbone anomérique du reste du sucre, de manière à former une fonction acétal.

Lorsque X représente le reste du xylose, p est plus particulièrement compris entre 1,005 et 1,5.

10 Lorsque X représente le reste du glucose, p est plus particulièrement compris entre 1,05 et 2.

Le composé de formule  $R-O-(X)_p$  peut être préparé selon des méthodes bien connues de l'homme du métier.

Les alkylpolyglycosides et le concentré (C) conformes à l'invention  
15 permettent de préparer des émulsions huile-dans-eau (H/E) contenant des charges et/ou des pigments minéraux.

Ils représentent avantageusement de 0,2 à 10 % en poids, de préférence de 0,5 à 5 % en poids de l'émulsion H/E.

Les charges et/ou pigments minéraux peuvent être lamellaires ou  
20 sphériques et sans limitation particulière par rapport à la granulométrie. A titre d'exemple de charges et pigments minéraux, on peut citer notamment le dioxyde de titane ; l'oxyde de zinc ; l'oxyde de fer (noir – rouge – jaune) ; le titanate de fer ; le noir de carbone ; l'oxyde de chrome ; l'hydroxyde de chrome ; l'oxyde de zirconium ; l'oxyde de cerium ; le titanate de cobalt ; l'ultramarine ; le bleu de prusse ; le micatitane ; l'oxychlorure de bismuth ; l'essence d'orient ; le talc ; la  
25 poudre d'aluminium ; la poudre de cuivre ; la poudre d'or ; le mica ; le séricite ; le nitrure de bore ; les pigments photochromiques ; les pigments interférentiels. Ces charges peuvent avoir subi un traitement de surface ou être encapsulées comme par exemple dans des matrices nylon ou des polymères.

30 Ces charges et pigments représentent généralement de 0,5 à 40 % en poids, de préférence de 2 à 25 % en poids de l'émulsion H/E.

L'émulsion H/E comprend également de 1 à 50 % en poids, de préférence de 5 à 35 % en poids, et de préférence encore de 5 à 25 % en poids, d'une phase grasse constituée d'une ou plusieurs huiles et/ou d'une ou plusieurs cires.

L'huile est avantageusement choisie parmi les huiles suivantes :

- les huiles d'origine végétale, telles que l'huile d'amandes douces, l'huile de coprah, l'huile de ricin, l'huile de jojoba, l'huile d'olive, l'huile de colza, l'huile d'arachide, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de germes de maïs, l'huile de soja, l'huile de coton, l'huile de luzerne, l'huile de pavot, l'huile de potiron, l'huile d'onagre, l'huile de millet, l'huile d'orge, l'huile de seigle, l'huile de carthame, l'huile de bancoulier, l'huile de passiflore, l'huile de noisette, l'huile de palme, le beurre de karité, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum, l'huile de sysymbrium, l'huile d'avocat, l'huile de calendula ;
- 10       - les huiles végétales et leurs esters méthyliques éthoxylés ;
- les huiles d'origine animale, telles que le squalène, le squalane ;
- les huiles minérales, telles que l'huile de paraffine, l'huile de vaseline, et les isoparaffines ;
- les huiles synthétiques, notamment les esters d'acides gras tels que le
- 15       myristate de butyle, le myristate de propyle, le myristate de cétyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'oléate dodécyle, le laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylèneglycol, les esters dérivés d'acide lanolique, tels que le lanolate d'isopropyle, le lanolate d'isocétyle, les
- 20       monoglycérides, diglycérides et triglycérides d'acides gras comme le triheptanoate de glycérol, les alkylbenzoates, les polyalphaoléfines, les polyoléfines comme le polyisobutène, les isoalcanes de synthèse comme l'isohexadecane, l'isododécane, les huiles perfluorées et les huiles de silicone.

25       Cette huile peut également être choisie parmi les acides gras, les alcools gras, les cires d'origine naturelle ou synthétique, et plus généralement encore tout corps gras d'origine végétale, animale ou synthétique.

30       La cire est avantageusement choisie parmi les corps gras solides à température ambiante comme par exemple la cire d'abeille ; la cire de carnauba ; la cire de candelilla ; la cire d'ouricoury ; la cire du japon ; la cire de fibre de liège ou de canne à sucre ; les cires de paraffines ; les cires de lignite ; les cires microcristallines ; la cire de lanoline ; l'ozokérite ; la cire de polyéthylène ; les huiles hydrogénées ; les cires de silicone ; les cires végétales ; les alcools gras et les acides gras solides à température ambiante ; les glycérides solides à température ambiante.

L'émulsion H/E conforme à l'invention peut également comprendre jusqu'à 10 % en poids, par exemple de 0,1 à 10 % en poids d'un système stabilisant.

Le système stabilisant peut être constitué de un ou plusieurs composés choisis parmi le silicate de magnésium ; le silicate d'aluminium ; le silicate de sodium ; la gomme xanthane ; la gomme d'accacia ; la gomme de caroube ; la gomme de scléroglycane ; la gomme de gellane ; les alginates ; la cellulose et les dérivés de cellulose ; les argiles ; les amidons et les dérivés d'amidon ; le carbomer ; les polymères et copolymères d'acide acrylique ; les polymères et copolymères d'acryloyldiméthyltaurate ; la polyvinylpyrrolidone ; les polymères et copolymères d'acrylamide ; les polyuréthanes.

L'émulsion H/E peut également contenir jusqu'à 30 % en poids d'un ou plusieurs additifs habituellement utilisés en cosmétique et choisis parmi :

- les coémulsionnants comme par exemple les acides gras et savons d'acide gras ; les acides gras éthoxylés ; les esters d'acide gras ; les esters d'acides gras éthoxylés dont les polysorbates ; les esters de polyglycérol ; les esters de sucrose ; les alkylpolyglycosides de longueur de chaîne supérieure à 12 atomes de carbone ; les alcools gras éthoxylés ; les alcools gras sulfatés ; les alcools gras phosphatés ;
- les conservateurs habituellement utilisés en cosmétique ;
- les parfums ou autres additifs à fonction parfumante (comme notamment les huiles essentielles et les cires essentielles) ;
- les actifs cosmétiques ;
- les cosolvants comme par exemple le glycérol ; le sorbitol ; le PEG ; le monopropylèneglycol ; le butylèneglycol ; l'isoprèneglycol ; le méthyl-2-propanediol-1,3 ; l'éthanol ; l'hexylèneglycol ;
- les bases minérales ou organiques comme par exemple la soude ; la potasse ; l'ammoniaque ; la triéthanolamine ; la tétrahydroxypropyléthylènediamine ; le trishydroxyaminométhane ; l'aminométhylpropanol ;
- les acides, notamment les acides lactique, citrique, acétique, tartrique.

Ainsi, selon un cinquième aspect, la présente invention a pour objet une émulsion huile-dans-eau comprenant au moins un alkylpolyglycoside répondant notamment à la formule (Ia), (Ib) ou (II), et des pigments et/ou des charges.

Selon un sixième aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet une émulsion huile-dans-eau comprenant de 0,5 % à 10 % en poids et plus particulièrement de 1 % à 5 % en poids du concentré (C) tel que défini précédemment, ainsi que des pigments et/ou des charges minéraux.

5 L'émulsion H/E conforme à l'invention peut être préparée par des procédés connus de l'homme du métier comme par exemple un procédé qui comprend les étapes suivantes :

a<sub>1</sub>) La phase aqueuse contenant les charges est broyée au moyen par exemple d'un broyeur à billes ou d'un appareil à turbine rotor stator de type  
10 SILVERSON. Cette phase aqueuse est ensuite chauffée à une température de 70 à 85°C.

b<sub>1</sub>) Parallèlement la phase grasse contenant l'émulsifiant et les huiles est chauffée à une température identique de 70 à 85°C.

c<sub>1</sub>) Les compositions selon l'invention sont introduites indifféremment dans  
15 la phase grasse ou la phase aqueuse.

d<sub>1</sub>) Les deux phases sont ensuite mélangées et émulsionnées à l'aide par exemple d'un émulseur rotor stator (par exemple un mélangeur de laboratoire de type SILVERSON). Après quelques minutes d'émulsification, l'émulsion est refroidie sous agitation modérée.

20 Un autre exemple de procédé de préparation de l'émulsion H/E comprend les étapes suivantes :

a<sub>2</sub>) La phase aqueuse est chauffée à 70-85°C.

b<sub>2</sub>) La phase grasse contenant les charges, l'émulsifiant et les huiles est chauffée à une température identique de 70 à 85°C.

25 c<sub>2</sub>) Les compositions selon l'invention sont introduites indifféremment dans la phase grasse ou la phase aqueuse.

d<sub>2</sub>) Les deux phases sont ensuite mélangées et émulsionnées à l'aide par exemple d'un émulseur rotor stator (mélangeur de laboratoire SILVERSON). Après quelques minutes d'émulsification, l'émulsion est refroidie sous agitation  
30 modérée.

Il est également possible, à condition que tous les constituants de l'émulsion soient liquides à température ambiante, de préparer ladite émulsion par un procédé sans chauffage.

Selon un dernier aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet un procédé de préparation d'une émulsion cosmétique ou pharmaceutique huile-dans-eau à usage topique caractérisée en ce que l'on mélange aux autres constituants de ladite composition entre 0,2 % et 10 % en poids et plus particulièrement entre 0,5 % et 5 % en poids d'un concentré (C) tel que défini précédemment.

L'invention est illustrée par les exemples non-limitatifs ci-après. Dans ces exemples, les émulsions préparées sont contrôlées :

- par un suivi microscopique avec un grossissement de 40.
- 10 - par un suivi visuel (macroscopique) de la stabilité des émulsions avec vérification après 3 mois de l'aspect des émulsions dans le flacon : aspect lisse ou granuleux, aspect brillant ou mat, suivi des phénomènes de déphasage, de relargage de pigments en surface de l'émulsion ou bien de stratification des pigments avec un effet visuel hétérogène. Les critères optimaux sont une
- 15 émulsion brillante, parfaitement lisse et homogène sans déphasage ni relargage ou stratification des pigments et charges. La notation est la suivante : + si tous les critères sont satisfaisants, +/- si un des critères au moins est non satisfaisant, 0 si aucun des critères n'est satisfaisant.

- par un suivi de la texture avec réalisation sur plaque plexiglas® de films
- 20 calibrés à 120  $\mu\text{m}$  et vérification de l'absence d'agglomérats de charges et pigments. La notation est la suivante : + en l'absence de grains 3 mois après la fabrication de l'émulsion, +/- en présence de quelques grains, 0 en présence de nombreux grains.

Dans le cas des émulsions contenant des charges à fonction de protection anti-UV, l'indice de protection est évalué selon la méthode décrite ci-après :

L'indice de protection est évalué in vitro par mesure du pouvoir absorbant vis-à-vis des UVB et des UVA après étalement d'un film d'émulsion sur un support modélisant la surface cutanée.

L'émulsion est étalée de manière calibrée ( $2 \text{ mg/cm}^2$ ) sur une matrice de collagène préalablement hydratée, commercialisée sous le nom VITROSKIN® par la Société IMS. Après une période de séchage du film de 15 minutes, le support enduit est soumis à une exposition UV au moyen d'un spectrophotomètre LABSPHERE®. Le coefficient de protection solaire est calculé par le logiciel de

l'appareil selon la formule de DIFFEY à partir de la transmission des UV dans le spectre complet entre 280 et 400 nm.

Compte tenu du rôle des UVA dans l'apparition des cancers cutanés, l'importance relative de la protection vis-à-vis des UVA est calculée en effectuant le rapport de l'aire sous la courbe d'absorbance dans le spectre UVA sur l'aire sous la courbe d'absorbance dans le spectre UVB. Un ratio UVA/UVB > 0,6 est recommandé pour une protection efficace vis-à-vis des UVA.

#### **EXEMPLE 1 : Préparation d'un alkylpolyxyloside de formule (I)**

908,4 g de 1,10 décanediol, commercialisé par la Société Cognis sous l'appellation Speziol® C10/2, sont progressivement introduits dans un réacteur en verre de deux litres. Le réacteur est porté à une température de 90°C de façon à fondre efficacement le 1,10-décanediol, l'agitation est mise en route et 390,0 g de xylose sont dispersés en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique. Après deux heures à 80°C/85°C sous vide et neutralisation par la soude, le produit présente les caractéristiques analytiques suivantes :

- Aspect (visuel) : solide blanc cassé
- Couleur produit fondu (NFT 20 030) : 1 vcs
- pH d'une dispersion de 5 % (NFT 73 206) : 7,8
- Teneur en eau : 0,47 %
- Indice d'acide (NFT 60 204) : 0,25
- Indice d'hydroxyle : 689
- 1,10 décanediol résiduel : 37,3 %

#### **EXEMPLE 2 : Préparation d'un alkylpolyxyloside de formule (I)**

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, mais en faisant réagir 500,6 g de 1,10 décanediol avec 430 g de xylose pour conduire à un produit présentant les caractéristiques analytiques suivantes :

- Aspect (visuel) : solide noir
- pH dispersion de 5 % (NFT 73 206) : 7,8
- Teneur en eau : 2,0 %
- Indice d'acide (NFT 60 204) : 4,9
- Indice d'hydroxyle : 726
- 1,10-décanediol résiduel : 9,0 %.

**EXEMPLE 3 : Préparation d'émulsions H/E destinées à la protection UV**

On prépare des émulsions H/E contenant les ingrédients suivants :

5	A	Emulsionnant	02,50 %
		Benzoate de C12-C15 alkyle	20,00 %
		Oxyde de Titane ( 20 nm /enrobage Diméthicone)	10,00 %
	B	Cyclométhicone	05,00 %
10		Glycérine	07,00 %
	C	EDTA tétrasodique	00,20%
		Eau	qsp 100%
		Carbomer®	00,05%
15		Trométhamine	qs pH > 7
		Silicate de Magnésium/Silicate d'Aluminium	01,00 %
		Gomme xanthane	00,15 %
	D	DL alpha-tocophérol	00,05 %
20		Conservateurs	qs

Le carbomer®, le silicate de magnésium/silicate d'aluminium et la gomme xanthane sont dispersés dans la phase aqueuse. La phase aqueuse est chauffée à 70-85°C puis additionnée avec l'EDTA et la trométhamine.

25 La phase grasse contenant l'oxyde de titane, l'émulsionnant et le benzoate de C12-C15 alkyle est chauffée à une température identique de 70 à 85°C. La cyclométhicone et la glycérine sont ajoutées dans cette phase grasse chaude.

Les deux phases sont ensuite mélangées et émulsionnées à l'aide d'un émulseur rotor stator (mélangeur de laboratoire SILVERSON). Après quelques  
30 minutes d'émulsification, l'émulsion est refroidie sous agitation modérée.

Le tocophérol et les conservateurs sont ajoutés en fin de refroidissement sous agitation modérée.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 1

TABLEAU 1

Emulsionnant	Texture de l'émulsion	Viscosité Brookfield (mPa.s)	Stabilité à TA	Aspect microscopique de l'émulsion
Décylglucoside (p = 1,45)	lait lisse	9500	> 3 mois	fin et homogène
Décylglucoside (p = 1,9)	lait lisse	7000	> 3 mois	fin et homogène
<b>Exemple 1</b>	lait lisse	9000	> 3 mois	fin et homogène
Ethylhexylglucoside (p = 1,45)	lait lisse	10 500	> 3 mois	fin et homogène

**EXEMPLE COMPARATIF 1**

- 5 On répète le mode opératoire de l'Exemple 3, mais en utilisant des émulsionnants à base d'alkylpolyglucoside ayant une chaîne possédant 4 et 12 atomes de carbone et des émulsionnants éthoxylés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

Emulsifiant	Texture de l'émulsion	Viscosité Brookfield (mPa.s)	Stabilité à TA	Aspect microscopique de l'émulsion
cétéarylglucoside (p = 1,25)	crème granuleuse	43 000	> 3 mois	agglomérats
dodécylglucoside (p = 1,43)	lait granuleux	7 000	< 7 jours	agglomérats
butylglucoside (p = 1,45)	non émulsionnant	-	-	-
laureth-7	granuleux	15 000	< 3 mois	agglomérats
deceth-4	lait granuleux	8 000	< 7 jours	agglomérats
deceth-5	crème granuleuse	11 000	< 7 jours	agglomérats
déceth-3	non émulsionnant	-	-	-

Le butylglucoside ne permet pas d'obtenir d'émulsion et le dodécylglucoside conduit à des émulsions moins stables que celles obtenues avec les alkylglucosides selon l'invention. Le cétéarylglucoside et le dodécylglucoside donnent des agglomérats. Les tensioactifs non ioniques éthoxylés sont moins efficaces que les alkylpolyglycosides selon l'invention.

**EXEMPLE 4: Stabilité au cours du temps de la dispersion de pigments et de l'indice de protection d'émulsions H/E.**

On prépare une émulsion comprenant les ingrédients suivants :

A	Emulsifiant	2,50 %
	Adipate de diisopropyle	25,00 %
15	Oxyde de Titane (20nm /enrobage Diméthicone)	10,00 %
	Oxyde de Zinc (50nm)	02,00%

	B	Cyclométhicone	03,00 %
		Glycérine	07,00 %
	C	EDTA tétrasodique	00,20 %
5		Eau	qsp 100 %
		Carbomer®	00,05 %
		Trométhamine	qs pH > 7
		Silicate de magnésium/Silicate d'aluminium	01,00 %
		Gomme xanthane	00,15 %
10	D	DL alpha-tocophérol	00,05 %
		Conservateurs	qs

Le Carbomer®, le silicate de magnésium/silicate d'aluminium et la gomme xanthane sont dispersés dans la phase aqueuse. La phase aqueuse est chauffée à 70-85°C puis additionnée avec l'EDTA et la trométhamine.

La phase grasse contenant l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc, l'émulsifiant et l'huile est chauffée à une température identique de 70 à 85°C. La cyclométhicone et la glycérine sont ajoutées dans cette phase grasse chaude.

Les deux phases sont ensuite mélangées et émulsionnées à l'aide d'un émulseur rotor stator (mélangeur de laboratoire SILVERSON). Après quelques minutes d'émulsification, l'émulsion est refroidie sous agitation modérée.

Le tocophérol et les conservateurs sont ajoutés en fin de refroidissement sous agitation modérée.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

<b>Emulsionnant</b>	Décylglucoside (invention)	(PEG 100 stéarate + glycérolstéarate) 1,7% + DEA cétylphosphate 0,8% (comparatif)	dodécylglucoside (comparatif)
<b>Texture de l'émulsion</b>	lait lisse > 1 an	lait granuleux à 1 mois	lait granuleux à 1 jour
<b>Aspect microscopique</b>	dispersion fine et homogène > 1 an	apparition d'agglomérats au delà de 15 jours	apparition d'agglomérats à 1 jour
<b>Stabilité</b>			
TA	> 1 an	> 1 an	< 1 mois
40°C	> 6 mois	< 3 mois	< 1 mois
50°C	> 1 mois	< 15 jours	< 1 mois
<b>Indice de protection</b>			
7 jours	14	15	8
1 mois	16	8	-
1 an	15	5	-
<b>Rapport UVA/UVB</b>			
7 jours	0,9	0,9	0,55
1 an	0,9	0,6	-

Le décylglucoside, émulsionnant selon l'invention, permet, contrairement aux émulsionnants comparatifs, de conserver une dispersion fine et homogène des charges durant le stockage avec, en conséquence une texture visuelle qui reste parfaitement lisse au cours du temps et un indice de protection stable aussi bien dans le spectre UVB que dans le spectre UVA comme l'illustrent la valeur de l'indice et celle du rapport UVA/UVB.

**EXEMPLE 5 : Préparation d'une émulsion H/E sans chauffage**

On prépare une émulsion comprenant les ingrédients suivants :

	A	Emulsionnant	03,00 %
5		Triglycérides caprylique/caprique	20,00 %
		Oxyde de Zinc	05,00 %
		Glycérine	05,00 %
	C	EDTA tétrasodique	00,10 %
10		Eau	qsp 100 %
		SEPIGEL® 305	01,50 %
		Trométhamine	qs PH > 7
		Silicate de magnésium/silicate d'aluminium	01,00 %
		Gomme xanthane	00,15 %
15			
	D	DL alpha-tocophérol	00,05 %
		Conservateurs	qs

20 Le SEPIGEL® 305 (polyacrylamide et C11-C13 isoparaffine et laureth-7 ; commercialisé par la Société SEPPIC), le silicate de magnésium/silicate d'aluminium et la gomme xanthane sont dispersés dans la phase aqueuse. La phase aqueuse est additionnée avec l'EDTA et la trométhamine.

La phase grasse est réalisée par simple mélange des constituants sans chauffage.

25 Les deux phases sont ensuite mélangées et émulsionnées à l'aide d'un émulseur rotor stator (mélangeur de laboratoire SILVERSON). Le tocophérol et les conservateurs sont ajoutés sous agitation modérée.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

Emulsionnant	Décylglucoside	Octylxyloside
<b>Texture de l'émulsion</b>	lait lisse	lait lisse
<b>Aspect microscopique</b>	dispersion fine et homogène	dispersion fine et homogène
<b>Stabilité</b>		
TA	> 1 mois	> 1 mois
40°C	> 1 mois	> 1 mois
50°C	> 1 mois	> 1 mois
<b>Indice de protection</b>		
1 mois	9	6
1 an	8,5	6

**EXEMPLE 6 : Préparation d'émulsions destinées au maquillage**

5	A	Emulsionnant	2,50 %
		Isononanoate d'isononyle	08,00 %
		Diisopropyldimère dilinoléate	08,00 %
	B	Cyclométhicone	04,00 %
10		SEPIGEL® 305	01,50 %
	C	Eau	qsp 100 %
		MICROPEARL® M305	02,00 %
		(polymère réticulé de méthacrylate de méthyle)	
15		EDTA Tétrasodique	00,05 %
	D	<u>Pâte pigmentaire</u>	
		Butylène glycol	04,00%
		PolyEthylèneGlycol 400	04,00%
20		Dioxyde de titane E171	07,00%
		Talc Luzenac 000C	02,00%
		Oxyde de fer jaune SICOVIT yellow 10 E172	00,80%

	Oxyde de fer rouge <i>SICOVIT red 30 E172</i>	00,30%
	Oxyde de fer noir <i>SICOVIT black</i>	00,05%
	Eau	20,00 %
	NaOH	qsp pH>8
5		
E	Conservateurs	qs
	Parfum	00,20%

La pâte pigmentaire est préalablement broyée au broyeur à bille.

10 L'eau est chauffée à 70 – 75°C, puis le MICROPEARL®, l'EDTA et la pâte pigmentaire sont ajoutées dans la phase aqueuse chaude.

La phase grasse contenant l'émulsionnant et les huiles est chauffée à une température de 70 à 75°C. La cyclométhicone et le SEPIGEL® 305 sont ajoutées dans cette phase grasse chaude.

15 Les deux phases sont ensuite mélangées et émulsionnées à l'aide d'un émulseur rotor stator (mélangeur de laboratoire SILVERSON). Après quelques minutes d'émulsification, l'émulsion est refroidie sous agitation modérée.

Les conservateurs et le parfum sont ajoutés en fin de refroidissement sous agitation modérée.

20 Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

TABLEAU 5

Emulsionnant	Décylglucoside (invention)	Cétéarylglucoside (comparatif)	stéarate de sodium 1,7 %+ Steareth-10 0,8 % (comparatif)
Aspect visuel après 3 mois	+	+ / -	+ / -
Texture après 3 mois	+	+ / -	0
Rendu de la couleur à l'application (Chromamètre Minolta CR300) après 3 mois			
Paramètre L			
Paramètre a	68,3 (± 0,7)	70,1 (± 0,4)	73,4 (± 0,6)
Paramètre b	2,3 (± 0,6)	18,2 (± 2,3)	16,5 (± 2,7)
	30 (± 0,9)	23,7 (± 1,5)	20,2 (± 2,8)

La finesse de la dispersion des charges se traduit par une amélioration de l'étalement sur la peau, une couleur uniforme et par un meilleur rendu de la couleur sur la peau : diminution de la blancheur (paramètre L) et une exaltation des paramètres colorés a (nuance rouge) et b (nuance bleue). L'hétérogénéité de la couleur avec les exemples comparatifs apparaît clairement sur les valeurs d'écart-type de a et b plus élevées que dans l'exemple selon l'invention.

#### 10 EXEMPLE 7 : Préparation d'émulsions H/E destinées au maquillage

A	Isononanoate d'isononyle	08,00 %
	Citrate de triisostéaryle	08,00 %
	SIMULGEL® NS	04,00 %

B	Eau	qsp 100 %
	EDTA Tétrasodique	00,05 %
	Emulsionnant	0,8 %
5	<u>Pâte pigmentaire</u>	
	Butylène glycol	04,00%
	PolyEthylèneGlycol 400	04,00%
	Dioxyde de titane <i>E171</i>	05,00%
	Oxyde de fer jaune <i>SICOVIT yellow 10 E172</i>	00,80%
10	Oxyde de fer rouge <i>SICOVIT red 30 E172</i>	00,30%
	Oxyde de fer noir <i>SICOVIT black</i>	00,05%
	Eau	20,00 %
	NaOH	qsp pH>8
15	D Conservateurs	qs
	Parfum	00,20%

La pâte pigmentaire est préalablement broyée au broyeur à bille.

Le SIMULGEL® NS (copolymère sodium acryloyldiméthyltaurate/hydroxyethyl acrylate et squalane et polysorbate 80 ; commercialisé par la Société SEPPIC) est mélangé avec les huiles. La phase aqueuse B est ajoutée à la phase A pour former le gel-crème. Puis la pâte pigmentaire (phase C) et ensuite la phase D sont ajoutées directement dans le gel-crème sous agitation modérée.

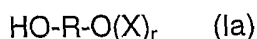
25 Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

**TABLEAU 6**

Emulsionnant	Décylglucoside (invention)	Laureth-7 (comparatif)
Aspect visuel après 3 mois	+	0
Texture après 3 mois	+	0

## REVENDEICATIONS

1. Alkylpolyglycoside de formule (Ia) ou (Ib) :



5  $(\text{X})_s\text{-OR-O-(X)}_t \quad (\text{Ib})$

dans lesquelles

- X représente le reste d'un sucre en C<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub>, de préférence le reste du glucose ou du xylose ;

10 - R représente un groupe alkylène ou alkylidène ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

- r, s, t représentent le degré de polymérisation moyen de chaque reste de sucre, et sont supérieurs à 1 et inférieurs ou égaux à 5.

2. Concentré (C) caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement en

15 - de 30 % à 100 % en poids d'un mélange (M) d'au moins un composé de formule (IIIa)



dans laquelle

R<sub>1</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 6 à 12 atomes de carbone,

20 X<sub>1</sub> représente le reste du xylose,

p<sub>1</sub>, qui représente le degré moyen de polymérisation du reste de xylose, est un nombre décimal supérieur à 1 et inférieur ou égal à 2,5

et

d'au moins un composé de formule (IIIb)

25  $\text{R}_2 - \text{O(G)}_n \quad (\text{IIIb})$

dans laquelle

R<sub>2</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 6 à 12 atomes de carbone,

G représente le reste du glucose,

30 n qui représente le degré moyen de polymérisation du reste de xylose est un nombre décimal supérieur à 1 et inférieur ou égal à 2,5, et

- de 0 % à 70 % en poids d'un solvant topiquement acceptable.

3. Concentré tel que défini à la revendication 2, dans lequel le mélange (M) de composés de formule (IIIa) et de formule (IIIb) est constitué essentiellement de
- 20 % à 99 % en poids d'au moins un composé de formule (IIIa) et
  - 5 - 1 % à 80 % en poids d'au moins un composé de formule (IIIb).
4. Concentré tel que défini à la revendication 3, dans lequel le mélange (M) consiste essentiellement en :
- de 20 % à 30 % en poids d'au moins un composé de formule (IIIa)
  - de 70 % à 80 % en poids d'au moins un composé de formule (IIIb).
- 10 5. Utilisation d'au moins un alkylpolyglycoside de formule (Ia) ou (Ib), ou d'un concentré (C) tel que défini à l'une des revendications 1 à 4, comme agent émulsionnant pour la préparation d'émulsions huile-dans-eau contenant des charges et/ou des pigments minéraux.
6. Utilisation d'au moins un alkylpolyglycoside de formule générale (II) :
- 15 
$$R-O-(X)_p \quad (II)$$
- dans laquelle :
- R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 6 à 11 atomes de carbone ;
  - X représente le reste d'un sucre en C<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub>, de préférence le reste du glucose
  - 20 ou du xylose ; et
  - p est un nombre décimal supérieur à 1 et inférieur ou égal à 5 et plus particulièrement inférieur ou égal à 2,5,
- comme agent émulsionnant pour la préparation d'émulsions huile-dans-eau contenant des charges et/ou des pigments minéraux.
- 25 7. Utilisation selon l'une des revendications 5 ou 6 caractérisée en ce que l'émulsion huile-dans-eau comprend de 0,2 à 10 % en poids, de préférence de 0,5 à 5 % en poids, d'un ou plusieurs composés de formule (Ia), (Ib), (II) ou du concentré (C).
8. Utilisation selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que
- 30 l'émulsion huile-dans-eau comprend de 0,5 à 40 % en poids, de préférence de 2 à 25 % en poids de charges et/ou pigments minéraux.
9. Utilisation selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce que l'émulsion huile-dans-eau comprend de 1 à 50 %, de préférence de 5 à 35 %, et

de préférence encore de 5 à 25 % en poids, d'une phase grasse constituée d'une ou plusieurs huiles et/ou d'une ou plusieurs cires.

10. Utilisation selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisée en ce que l'émulsion huile-dans-eau comprend de 0,1 à 10 % en poids d'un système stabilisant.

11. Utilisation selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisée en ce que l'émulsion huile-dans-eau comprend jusqu'à 30 % en poids d'un ou plusieurs additifs choisis parmi les coémulsionnants ; les conservateurs ; les parfums ou autres additifs à fonction parfumante ; les actifs ; les cosolvants ; les bases ; les acides.

12. Emulsion huile-dans-eau comprenant au moins un composé de formule (Ia), (Ib) ou (II), ainsi que des pigments et/ou des charges minéraux.

13. Emulsion huile-dans-eau comprenant de 0,5 % à 10 % en poids et plus particulièrement de 1% à 5 % en poids du concentré tel que défini à l'une des revendications 2 à 4 ainsi que des pigments et/ou des charges minéraux.

14. Emulsion selon l'une des revendications 12 ou 13, qui est une émulsion solaire.

15. Emulsion selon l'une des revendications 12 ou 13, qui est une émulsion de maquillage.

20 16. Procédé de préparation d'une émulsion huile-dans-eau cosmétique ou pharmaceutique caractérisée en ce que l'on mélange aux autres constituants de ladite composition entre 0,2 % et 10 % en poids et plus particulièrement entre 0,5 % et 5 % en poids d'un concentré (C) tel que défini à l'une des revendications 2 à 4.

25