

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 088 930

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

②1 N° d'enregistrement national :

18 71892

⑤1 Int Cl⁸ : C 07 C 229/12 (2019.01), C 11 D 1/62, A 01 N 25/30,
A 61 K 8/41, C 09 K 8/584

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.11.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.05.20 Bulletin 20/22.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : SURFACTGREEN Société par actions
simplifiée (SAS) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : ROUSSEL Xavier, DIVET Pierre-Yves,
PESEL Freddy et GALLE Francis.

⑦3 Titulaire(s) : SURFACTGREEN Société par actions
simplifiée (SAS).

⑦4 Mandataire(s) : BECKER & ASSOCIES.

⑤4 Procédé de préparation d'une composition tensioactive à base de sel d'ester de glycine bétaine et
composition ainsi obtenue.

⑤7 Procédé de préparation d'une composition ten-
sioactive à base de sel d'ester de
glycine bétaine et composition ainsi obtenue

La présente invention concerne un procédé de prépara-
tion d'une composition tensioactive à base de sel d'ester de
glycine bétaine, ainsi que la composition ainsi obtenue. Elle
porte également sur l'utilisation de cette composition
comme agent mouillant, dispersant de particules et/ou inhi-
biteur de corrosion et/ou pour améliorer le pouvoir désinfec-
tant de substances antimicrobiennes, ainsi que dans la
fabrication de différents produits destinés au traitement et/
ou au nettoyage du corps, de plantes ou de surfaces dures,
au traitement de l'eau, au revêtement de routes ou à l'ex-
traction du pétrole. Elle a en outre pour objet un produit
comprenant la composition précitée.

FR 3 088 930 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de préparation d'une composition tensioactive à base de sel d'ester de glycine bêtaïne et composition ainsi obtenue

[0001] OBJET DE L'INVENTION

[0002] La présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition tensioactive à base de sel d'ester de glycine bêtaïne, ainsi que la composition ainsi obtenue. Elle porte également sur l'utilisation de cette composition comme agent mouillant, dispersant de particules et/ou inhibiteur de corrosion et/ou pour améliorer le pouvoir désinfectant de substances antimicrobiennes, ainsi que dans la fabrication de différents produits destinés au traitement et/ou au nettoyage du corps, de plantes ou de surfaces dures, au traitement de l'eau, au revêtement de routes ou à l'extraction du pétrole. Elle a en outre pour objet un produit comprenant la composition précitée.

[0003] ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

[0004] Les tensioactifs constituent des matières premières indispensables à la fabrication d'une diversité de produits. Parmi ceux-ci, les tensioactifs cationiques représentent, certes, un marché moins étendu que celui des tensioactifs anioniques ou non ioniques, mais ils présentent toutefois un intérêt dans de multiples applications, notamment dans la fabrication de produits détergents et cosmétiques, ainsi que dans le traitement de l'eau.

[0005] En raison de leur toxicité, certains tensioactifs tel que les sels de diméthyl-dialkylammonium, présents dans la plupart des adoucissants textiles, voient leur utilisation limitée, voire abandonnée, dans certains pays européens comme l'Allemagne et les Pays-Bas. Sous la pression de l'écologie, les producteurs de tensioactifs doivent proposer des produits moins polluants, plus biodégradables et présentant une écotoxicité la plus faible possible. Aux contraintes environnementales s'ajoute le souhait pour les consommateurs de disposer de produits les plus naturels possibles.

[0006] Dans ce contexte, la glycine bêtaïne, substance naturelle peu onéreuse, constitue une matière première de choix pour la préparation d'agents tensioactifs. Issue de la mélasse de la betterave à sucre, obtenue après extraction du saccharose, elle reste actuellement un sous-produit de l'industrie sucrière. Le greffage sur la glycine bêtaïne d'alcools et d'amines gras permet d'accéder à des molécules amphiphiles cationiques sans l'étape classique de quaternisation d'une amine tertiaire à l'aide d'agents de méthylation généralement toxiques.

[0007] Il a ainsi été proposé dans le brevet US-7,829,521 des esters de glycine bêtaïne obtenus par réaction de la glycine bêtaïne avec au moins deux équivalents d'un acide

sulfonique, tel que l'acide méthanesulfonique, et un alcool comprenant au moins 18 atomes de carbone. Les tensioactifs cationiques ainsi obtenus sont présents en mélange avec les réactifs résiduels et ce mélange peut éventuellement être enrichi en ester de glycine bêtaïne par traitement à l'aide d'un solvant organique et/ou purifié sur colonne de gel de silice. Il est ainsi possible d'obtenir un ester d'octadécyle ou d'octadécényle de glycine bêtaïne avec un rendement d'environ 70% ou 85%, respectivement. Ceux-ci présentent une tension de surface d'environ 37 mN/m et sont plus particulièrement destinés à une application cosmétique.

[0008] D'autres tensioactifs similaires et également à chaîne plus courte (ester laurique) sont présentés dans la publication de F. Goursaud et al dans *Green Chem.*, 2008, 10, 310-320. Ces tensioactifs sont eux aussi préparés en présence d'une quantité d'acide méthanesulfonique d'au moins deux équivalents, par rapport à la quantité de glycine bêtaïne mise en oeuvre, qui est décrite comme étant nécessaire à l'obtention d'un rendement acceptable (d'au moins 70%). La tension de surface des esters obtenus après purification est, là encore, très élevée (de 32 à 37 mN/m).

[0009] L'ester laurique de glycine bêtaïne est également décrit, seul ou en mélange avec l'ester myristique correspondant, dans la demande de brevet WO 2013/188508. Dans ce document, il est démontré (Tableau 5) que le mélange réactionnel brut présente une tension de surface plus faible que l'ester de glycine bêtaïne pur, permettant d'envisager son utilisation dans des détergents ménagers. Ce mélange réactionnel renferme dans tous les cas moins de 65% en poids d'ester de glycine bêtaïne et/ou plus de 20% en poids d'acide sulfonique résiduel (Tableau 4). Or, il a été démontré par les présents inventeurs que l'ajustement de ces deux paramètres permettait d'abaisser encore la tension superficielle de ces mélanges.

[0010] Après de longues recherches, les inventeurs ont ainsi mis au point un procédé modifié de préparation de sels d'ester de glycine bêtaïne dans lequel la réaction d'estérification est réalisée en présence d'une quantité réduite d'acide et à plus haute température. Ce procédé permet d'obtenir des compositions tensioactives présentant des tensions de surface plus faibles et éventuellement une proportion plus élevée d'ester de glycine bêtaïne que les compositions tensioactives décrites dans l'art antérieur, sans affecter sensiblement le rendement de la réaction. Ce procédé peut en outre être mis en oeuvre en un temps plus court et ne nécessite pas d'étape de purification du produit obtenu.

[0011] Le procédé de synthèse mis en oeuvre selon l'invention est simple, efficace, respectueux

de l'environnement, sans solvant ni rejet polluant, et facilement transposable à l'échelle industrielle pour obtenir de manière reproductible une composition tensioactive particulièrement performante.

Résumé de l'invention

- [0012] L'invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition tensioactive, comprenant les étapes successives consistant à :
- [0013] (1) faire réagir de la glycine bêtaïne ou l'un de ses sels avec un alcool gras linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, renfermant de 8 à 22 atomes de carbone, en présence d'un acide organique ou inorganique ;
- [0014] (2) refroidir le milieu réactionnel à une température de 20 à 90°C ; et
- [0015] (3) récupérer la composition tensioactive ainsi obtenue,
- [0016] caractérisé en ce que l'acide organique ou inorganique représente de 1,1 à 2,0 équivalent molaire par rapport au nombre de moles de glycine bêtaïne et en ce que la réaction est effectuée à une température de 150 à 180°C.
- [0017] Elle a également pour objet la composition tensioactive obtenue suivant ce procédé, renfermant les constituants suivants :
- [0018] (a) de 65 à 85% en poids, de préférence de 70 à 80% en poids, de sel d'ester de glycine bêtaïne,
- [0019] (b) de 1 à 20% en poids, par exemple de 1 à 9% en poids ou de 10 à 20% en poids, d'alcool gras,
- [0020] (c) de 1 à 20% en poids, par exemple de 5 à 15% en poids d'acide organique ou inorganique, et
- [0021] (d) de 1 à 20% en poids, par exemple de 2 à 15% en poids, de glycine bêtaïne,
- [0022] par rapport au poids total de ces quatre constituants.
- [0023] L'invention a encore pour objet l'utilisation de la composition tensioactive précitée comme agent mouillant, dispersant de particules et/ou inhibiteur de corrosion et/ou pour améliorer le pouvoir désinfectant et/ou la rémanence de l'effet désinfectant de substances antimicrobiennes.
- [0024] Elle a également pour objet l'utilisation de cette composition pour la fabrication de plastiques ou de produits destinés :
- [0025] - au traitement et/ou au nettoyage du corps, de plantes ou de surfaces dures, en particulier de produits cosmétiques, de produits de lavage de véhicules, de produits ménagers, de produits de nettoyage industriel, de produits d'ensimage de fibres et de produits phytosanitaires ;
- [0026] - au traitement de l'eau ;
- [0027] - au revêtement de routes ; ou
- [0028] - à l'extraction du pétrole.
- [0029] Elle a en outre pour objet un produit comprenant la composition précitée et au moins un constituant choisi parmi : (a) les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques et leurs mélanges et/ou (b) les agents antimicrobiens.

- [0030] Outre sa faible tension de surface, la composition tensioactive obtenue selon l'invention présente l'avantage d'être biodégradable (selon la norme OECD 301), faiblement toxique pour l'environnement (suivant les normes OECD 201 et 202) et pour l'homme.

Description des modes de réalisation

- [0031] Procédé

- [0032] La composition tensioactive selon l'invention peut être préparée suivant un procédé d'estérification de la glycine bêtaïne, ou triméthylglycine. La glycine bêtaïne peut être d'origine végétale ou synthétique. Il est nécessaire de la protoner préalablement à l'aide d'un acide organique ou inorganique, dans la mesure où elle se présente sous forme zwitterionique (présence d'une fonction carboxylate). L'acide peut notamment être choisi parmi les acides inorganiques tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, les acides perhalohydriques, tel que l'acide perchlorique, et leurs mélanges. En variante, il peut être choisi parmi les acides organiques, tels que les acides alkyl sulfuriques, par exemple l'acide décyl ou lauryl sulfurique ; les acides arylsulfoniques, tels que l'acide benzène sulfonique, l'acide paratoluène sulfonique, l'acide campho-sulfonique ; les acides alkylsulfoniques, tels que l'acide triflique, l'acide méthane-sulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide décylsulfonique, l'acide laurylsulfonique ; l'acide sulfosuccinique ; et leurs mélanges. On peut également utiliser des acides de Lewis. De préférence, il s'agit d'un acide alkylsulfonique et en particulier de l'acide méthanesulfonique, dans la mesure où il est facilement biodégradable.

- [0033] Au cours de l'estérification, la fonction acide de la bêtaïne salifiée est mise à réagir avec un alcool gras, pour conduire à un ester de glycine bêtaïne sous forme de sel. Par "alcool gras", on entend un alcool linéaire ou ramifié (de préférence linéaire), saturé ou insaturé, comprenant de 8 à 22 atomes de carbone. Des exemples de tels alcools gras peuvent être choisis dans le groupe constitué par : l'alcool caprylique (C8:0), l'alcool décylrique (C10:0), l'alcool undécylrique (C11:0), l'alcool laurique (C12:0), l'alcool myristique (C14:0), l'alcool cétylique (C16:0), l'alcool palmitoléique (C16:1), l'alcool stéarique (C18:0), l'alcool oléique (C18:1), l'alcool linoléique (C18:2), l'alcool linolénique (C18:3), l'alcool arachidique (C20:0), l'alcool arachidonique (C20:4), l'alcool béhénique (C22:0), l'hexyldécanol, l'octyldodécanol et leurs mélanges. Des mélanges d'alcools gras utilisables peuvent être produits à partir d'une ou plusieurs huiles végétales et notamment d'huile de soja, d'olive, de tournesol, de maïs, de palme, de coprah, de coton, de lin, de germe de blé, de carthame ou de colza, par exemple. Des exemples particuliers d'alcools gras utilisables selon l'invention sont l'alcool laurique, seul ou en mélange avec l'alcool myristique, ainsi que l'alcool oléique. On préfère ne pas utiliser d'alcool stéarique.

- [0034] La réaction d'estérification s'effectue généralement en l'absence de solvant. L'eau produite lors de la réaction contribue par ailleurs à la solubilisation de la glycine bêtaïne dans le mélange réactionnel.
- [0035] Pour la mise en oeuvre de cette réaction, on peut utiliser de 0,8 à 2 équivalents, par exemple de 0,9 à 1,0 équivalent, ou en variante de 1,1 à 1,8 équivalent, préférentiellement dans ce cas de 1,2 à 1,6 équivalent et, mieux, de 1,3 à 1,5 équivalent d'alcool gras. On utilise en tout état de cause de 1,1 à 2,0 équivalent, par exemple de 1,3 à 1,9 équivalent, et préférentiellement de 1,5 à 1,7 équivalent d'acide organique ou inorganique, pour 1 équivalent de glycine bêtaïne. L'estérification est réalisée à une température de 150 à 180°C. Dans une forme d'exécution préférée de l'invention, la glycine bêtaïne, l'alcool gras et l'acide organique ou inorganique sont mélangés à une température de 160 à 180°C, par exemple de 170°C, puis la température du mélange est abaissée de 10 à 20°C, jusqu'à 140-160°C, par exemple à 150°C, avant le début de la réaction. La réaction peut être réalisée sous pression atmosphérique ou de préférence sous pression réduite, par exemple à une pression de 10 à 600 mbar. La pression sera généralement d'autant plus faible que la longueur de chaîne de l'alcool gras mis en jeu est grande. L'homme de l'art saura en tout état de cause ajuster la pression choisie de manière à éliminer l'eau formée lors de la réaction et à déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à une température de 20 à 90°C.
- [0036] On récupère alors la composition tensioactive ainsi obtenue, qui renferme au moins 65% en poids, généralement de 65 à 85% en poids, par exemple de 70 à 80% en poids, d'au moins un sel d'ester de glycine bêtaïne de formule $X^n[(CH_3)_3N^+-CH_2-COOR]_n$ où : X est un anion organique ou inorganique, R est un radical alkyle correspondant à l'alcool gras R-OH mis en oeuvre dans la réaction d'estérification, et n vaut 1 ou 2.
- [0037] L'anion X est issu de l'acide XH décrit précédemment et peut donc en particulier être un chlorure, un sulfate, un perchlorate, un ion alkylsulfate, notamment décylsulfate ou laurylsulfate, un ion arylsulfonate, notamment benzène sulfonate, paratoluène sulfonate, camphosulfonate, un ion alkylsulfonate, notamment triflate, méthanesulfonate, éthanesulfonate, décylsulfonate, laurylsulfonate, ou un ion sulfosuccinate. On préfère selon l'invention que X soit choisi parmi les alkylsulfonates et les arylsulfonates, en particulier parmi les ions méthanesulfonate, triflate, paratoluènesulfonate et camphosulfonate. Il s'agit avantageusement de l'ion méthanesulfonate.
- [0038] Le radical R peut de son côté être choisi parmi les groupements octyle (C8:0), décyle (C10:0), undécyle (C11:0), lauryle (C12:0), myristyle (C14:0), cétyle (C16:0), palmitoléyle (C16:1), stéaryle (C18:0), oléyle (C18:1), linoléyle (C18:2), linolényle (C18:3), arachidyle (C20:0), arachidonyle (C20:4), béhényle (C22:0), hexyldécyle et octyldodécyle.

- [0039] Il est bien entendu que, dans le cas où plusieurs alcools gras sont mis en oeuvre dans la réaction d'estérification, la composition tensioactive obtenue selon l'invention comprendra plusieurs sels d'esters de glycine bétaine. L'expression "un sel d'ester de glycine bétaine" doit donc être comprise, dans le contexte de cette description et sauf indication contraire, comme se référant à un ou plusieurs de ces sels.
- [0040] Plus précisément, la composition tensioactive obtenue selon l'invention renferme :
- [0041] (a) de 65 à 85% en poids, de préférence de 70 à 80% en poids, de sel d'ester de glycine bétaine,
- [0042] (b) de 1 à 20% en poids, par exemple de 1 à 9% en poids ou de 10 à 20% en poids, d'alcool gras,
- [0043] (c) de 1 à 20% en poids, par exemple de 5 à 15% en poids d'acide organique ou inorganique, et
- [0044] (d) de 1 à 20% en poids, par exemple de 2 à 15% en poids, de glycine bétaine,
- [0045] par rapport au poids total de ces quatre constituants.
- [0046] Avantagement, ces constituants représentent au total de 90 à 100%, et de préférence de 95 à 100% du poids de la composition. Le reste des constituants de la composition peut en particulier être constitué d'un éther d'alcool gras, de formule $R-O-R$ où R est tel que défini précédemment.
- [0047] La composition tensioactive obtenue selon l'invention peut en particulier comprendre les constituants ci-dessus dans les proportions suivantes :
- [0048] - dans le cas où l'alcool gras est l'alcool laurique : de 70 à 80% en poids de sel d'ester laurique de glycine bétaine, de 0,1 à 15% en poids d'alcool laurique, de 10 à 15% en poids d'acide organique ou inorganique et de 1 à 10% en poids de glycine bétaine ;
- [0049] - dans le cas où l'alcool gras est un mélange d'alcools laurique et myristique : de 65 à 75%, de préférence de 70 à 75% en poids de sels d'esters laurique et myristique de glycine bétaine, de 1 à 20%, par exemple de 1 à 9% en poids ou de 10 à 20% en poids d'alcools laurique et myristique, de 10 à 20%, de préférence de 10 à 15% en poids d'acide organique ou inorganique et de 1 à 15% en poids de glycine bétaine ;
- [0050] - dans le cas où l'alcool gras est l'alcool oléique : de 70 à 80%, de préférence de 70 à 75% en poids de sel d'ester oléique de glycine bétaine, de 1 à 20%, par exemple de 5 à 10% en poids ou de 11 à 20% en poids d'alcool oléique, de 5 à 15% en poids d'acide organique ou inorganique et de 1 à 15% en poids de glycine bétaine.
- [0051] Il a été observé que l'utilisation d'alcool en défaut, par rapport à la glycine bétaine, dans le procédé selon l'invention permettait d'obtenir des compositions tensioactives qui, outre leur plus faible tension de surface, par comparaison avec les compositions de l'art antérieur, présentaient une meilleure solubilité dans l'eau. Ces compositions tensioactives sont ainsi plus fluides et plus transparentes, ce qui est avantageux dans le cas où la composition est destinée à être pulvérisée ou imprégnée sur un support fibreux tel

que des lingettes.

[0052] Utilisations

[0053] La composition tensioactive obtenue selon l'invention présente une valeur de tension de surface inférieure à 30 mN/m, voire inférieure à 25 mN/m et généralement supérieure à 20 mN/m, mesurée selon la norme NF EN 14370.

[0054] Il est ainsi possible d'envisager son utilisation dans une diversité d'applications comme agent mouillant, dispersant de particules et/ou inhibiteur de corrosion et/ou pour améliorer le pouvoir désinfectant de substances antimicrobiennes. Elle peut en particulier être utilisée pour la fabrication de plastiques ou de différents produits destinés notamment :

[0055] - au traitement et/ou au nettoyage du corps, de plantes, de textiles ou de surfaces dures, en particulier de produits cosmétiques, tels que des shampooings, savons liquides, bains moussants et gels-douches ; de produits de lavage de véhicules tels que des automobiles, des camions, des trains, des bus ou des avions ; de produits ménagers tels que des détergents pour les vitres, les surfaces murales, les sols ou la vaisselle ; de produits d'entretien pour les textiles ; de produits de nettoyage industriel ; de produits d'ensimage de fibres ; de produits phytosanitaires ; de produits pigmentés tels que des peintures ou vernis ;

[0056] - au traitement de l'eau ;

[0057] - au revêtement de routes, en particulier d'émulsions bitumineuses ;

[0058] - à l'extraction du pétrole.

[0059] Dans le cas du traitement de l'eau, la composition selon l'invention permet de décoller le biofilm sans détruire l'efficacité des résines échangeuses d'ions, contrairement aux tensioactifs cationiques classiques qui présentent par ailleurs un impact environnemental non négligeable compte tenu de leur absence de biodégradabilité, ou de leur biodégradabilité plus lente. Cette capacité à décoller les biofilms peut également être mise à profit dans les procédés d'extraction de pétrole.

[0060] Dans des applications cosmétiques, la composition selon l'invention est compatible avec les tensioactifs anioniques classiques et permet d'améliorer le caractère crémeux de la mousse qu'ils génèrent. Elle protège également les dispositifs aérosols en fer contre la corrosion.

[0061] Dans la fabrication de plastiques, la composition selon l'invention permet de conférer des propriétés électrostatiques à la surface du plastique, sans affecter ses capacités de recyclage compte tenu de son caractère biosourcé.

[0062] Lorsqu'elle est utilisée dans la fabrication de produits phytosanitaires, la composition selon l'invention permet d'améliorer la rémanence des matières actives et la résistance à l'eau des produits tels que des herbicides, des pesticides ou des agents modifiant la croissance des plantes, qui peuvent ainsi être utilisés en plus faible quantité. Cette

composition peut ainsi être ajoutée, sous forme diluée à 25% dans l'eau, à raison de 0,4% en poids, dans un produit renfermant un milieu acide, par exemple.

- [0063] La composition selon l'invention peut par ailleurs être utilisée dans un procédé d'extraction, de stockage, d'entreposage ou de raffinage de pétrole pour limiter la corrosion des équipements. Dans cette application, elle peut être ajoutée au pétrole à hauteur de 500 à 1000 ppm, par exemple.
- [0064] L'invention a également pour objet un produit, par exemple choisi parmi ceux décrits ci-dessus, comprenant une composition selon l'invention et au moins un composé choisi parmi : les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les agents anti-microbiens et leurs mélanges. Des exemples de tensioactifs anioniques sont : les sels de sulfate d'alcools gras éthoxylés, les sulfosuccinates, les sarcosinates, les alkyl- et dialkylphosphates, les savons d'acides gras et leurs mélanges. Les tensioactifs non ioniques peuvent par exemple être choisis parmi : les esters d'acides gras et de polyols tel que les esters d'acides gras et de glycérol éventuellement polyéthoxylés, les esters d'acides gras et de sorbitane éventuellement polyéthoxylés, les esters d'acides gras et de polyoxyéthylène, les esters d'acides gras et de sucrose comme le stéarate de sucrose, les éthers d'alcool gras et de polyoxyéthylène, les éthers d'alcools gras et de sucre, notamment les alkylpolyglucosides (APG), les polysiloxanes modifiés polyéthers, et leurs mélanges. Les agents anti-microbiens peuvent être choisis parmi les ammoniums quaternaires, les aldéhydes (tels que le glutaraldéhyde et le formaldéhyde), l'éthanol, les dérivés halogénés, les oxydants, les composés phénoliques, les parabens, les isothiazolones (ou isothiazolinones), les benzoates, l'imidazoline, l'hydantoïne, la guanidine, les acides organiques tels que l'acide lactique, et leurs mélanges.
- [0065] Ce produit se présente avantageusement sous forme de solution aqueuse ou de gel aqueux. En variante, il peut se présenter sous forme d'émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile voire de pâte. En tout état de cause, la phase aqueuse contenue dans ce produit présente avantageusement un pH allant de 1 à 8, notamment de 1 à 5. Ce produit peut être conditionné dans tout dispositif adapté à l'utilisation envisagée et notamment dans un flacon-pompe, un tube, un pot, un dispositif aérosol ou une lingette.
- [0066] Il renferme avantageusement de 0,1 à 25% en poids, par exemple de 1 à 10% en poids, de composition tensioactive selon l'invention.
- [0067] Le produit selon l'invention peut également comprendre, en plus des agents anti-microbiens et tensioactifs précités, et suivant l'application envisagée, au moins un ingrédient choisi parmi : les actifs phytosanitaires ou cosmétiques, les enzymes, les agents chélatants, les épaississants, les corps gras (huiles, cires et/ou pâteux), les charges, les conservateurs, les pigments et colorants, les anti-oxydants, les azurants optiques, et leurs mélanges.

Exemples

[0068] L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas pour but de limiter la portée de l'invention, définie par les revendications annexées.

[0069] **Exemple 1 : Synthèse d'une composition tensioactive selon l'invention**

[0070] De la glycine bêtaïne (1,0 éq) et un alcool gras sont introduits dans un réacteur. La température de consigne au niveau du mélange est fixée à 170°C et la pression est réduite jusqu'à 30 mbar. Une fois les consignes de pression et de température atteintes, une solution d'acide méthanesulfonique 70 % (1,6 éq) est ajoutée au mélange réactionnel. Dès que l'addition est terminée, la température de consigne est ramenée à 150°C et la pression est maintenue à une valeur de 10 à 600 mbar, suivant l'alcool utilisé. Quatre heures après le début de l'introduction de l'acide, on laisse refroidir le mélange réactionnel à 80°C, puis le produit est récupéré, refroidi jusqu'à température ambiante, et le rendement de la réaction est déterminé par RMN ¹H.

[0071] Ce procédé a été mis en oeuvre en utilisant, comme alcool gras, soit de l'alcool laurique, soit un mélange d'alcool laurique et d'alcool myristique, soit de l'alcool oléique. Ceux-ci ont été utilisés soit en excès (1,4 équivalent), soit en défaut (0,9 équivalent) par rapport à la glycine bêtaïne.

[0072] La mesure de tension superficielle a été réalisée selon la norme NF EN 14370, à l'aide d'un tensiomètre Krüss avec un anneau en platine suspendu horizontalement. Avant chaque mesure, l'anneau est minutieusement nettoyé et séché à la flamme. Le godet pour échantillon est un récipient conique en PTFE placé dans une enceinte thermostatée à 25°C. L'échantillon est préparé avec de l'eau Milli-Q et continuellement agité à l'aide d'un barreau magnétique avant chaque mesure.

[0073] Les produits obtenus présentaient la composition massique suivante :

[0074]

[Tableaux1]

Constituant	Alcool en excès			Alcool en défaut		
	R=C12:0	R=C12:0/ C14:0	R=C18:1	R=C12:0	R=C12:0 / C14:0	R=C18:1
Mésylate de bétainylester	74%	72%	72%	77%	70%	72%
Alcool gras résiduel	11%	13%	16%	1%	4%	6%
Acide résiduel	12%	11%	9%	14%	14%	12%
Glycine bétaine résiduelle	3%	4%	3%	8%	12%	10%
Rendement ⁽¹⁾	93 %	90%	92%	93%	86%	83%
Tension superficielle à la CMC (mN/m)	21 à pH 3	21,8 à pH 3	29 à pH 3	21 à pH 3	21,8 à pH 3	29 à pH 3

[0075] ⁽¹⁾ Calculé par rapport à la glycine bétaine (alcool en excès) ou à l'alcool gras (alcool en défaut)

[0076] On observe que le rendement de la réaction est toujours supérieur ou égal à 75%. Par ailleurs, la tension de surface à la CMC des compositions obtenues selon l'invention ne dépend pas de la quantité d'alcool gras mise en oeuvre, ce qui permet d'utiliser une plus faible quantité d'alcool. Dans la mesure où ce dernier impacte significativement le coût du procédé, il s'agit d'un avantage économique indéniable du procédé selon l'invention. En outre, l'alcool gras résiduel réduisant la solubilité dans l'eau des compositions tensioactives, l'utilisation d'alcool en défaut dans le procédé selon l'invention permet d'obtenir des compositions plus fluides et transparentes.

[0077] Par comparaison, les produits décrits dans les documents WO 2013/188508 et US-7,829,521 et dans la publication de Goursaud et al (*Green Chem.*, 2008, 10, 310-320) présentaient les caractéristiques suivantes :

[0078]

[Tableaux2]

Constituant	R=C12:0		R=C12:0/C14:0	R=C18:1	
	Goursaud	WO'508	WO'508	US'521	Goursaud
Rendement	95%	--	--	85%	85%
Tension superficielle à la CMC (mN/m)	32	27	24	36,6	37

[0079] Ces produits ont été obtenus, d'après ces documents, en faisant réagir la glycine bêtaïne avec de 1,0 à 1,5 équivalent d'alcool en présence de 2 à 3 équivalents d'acide méthanesulfonique, à une température de 120 à 140°C et sous une pression de 30 à 100 mbar, pendant une durée de réaction de 6 à 8h. Les produits obtenus par Goursaud et dans US'521 ont par ailleurs été purifiés.

[0080] Il apparaît ainsi que les produits obtenus selon l'invention, en utilisant une plus faible quantité d'acide méthanesulfonique et une température plus élevée, présentent, de manière totalement inattendue, des propriétés améliorées, permettant d'envisager leur utilisation dans une diversité d'applications. Ces produits sont par ailleurs obtenus avec un rendement du même ordre de grandeur (supérieur à 80%) que ceux de l'art antérieur mais en un temps plus court, ce qui représente un avantage indéniable du point de vue industriel.

Exemple 2 : Formulations

[0081] Plusieurs types de produits peuvent être préparés à l'aide de compositions tensioactives selon l'invention, à base respectivement d'ester d'acide laurique (GBE C12), de mélange d'acides laurique et myristique (GBE C12/14) ou d'acide oléique (GBE C18:1).

[0082] Détergent ménager

[0083] Acide lactique 80% 2,00 %

[0084] GBE C12/14 0,40 %

[0085] Hydroxyéthyl cellulose 0,30 %

[0086] Chélatant 0,20 %

[0087] Parfum 0,20 %

[0088] Colorant 0,01 %

[0089] Eau désionisée qsp 100,00 %

[0090] Ce produit peut être utilisé pour le nettoyage de surfaces dures.

[0091] Shampooing

[0092]	GBE C18:1 30,00 %
[0093]	Diéthanolamide de coprah 5,00 %
[0094]	Acide citrique qsp pH 5
[0095]	conservateur qs
[0096]	Eau qsp 100,00 %
[0097]	<u>Produit WC</u>
[0098]	Acide phosphorique 85% 5,90 %
[0099]	Acide chlorhydrique 37% 13,50 %
[0100]	GBE C12:0 3,00 %
[0101]	Parfum 0,20 %
[0102]	Colorant 0,01 %
[0103]	Eau qsp 100,00 %
[0104]	<u>Après-shampooing</u>
[0105]	GBE C12:0/C14:0 3,00 %
[0106]	Alcools cétylique / stéarylique 5,00 %
[0107]	Acide citrique qs pH 2,5-3,0
[0108]	Parfum 0,25 %
[0109]	Colorant 0,02 %
[0110]	Conservateur 0,01 %
[0111]	Eau qsp 100,00 %
[0112]	<u>Adjuvant phytosanitaire (concentré émulsionnable)</u>
[0113]	GBE C12:0 6,00 %
[0114]	GBE C18:1 8,00 %
[0115]	Agent anti-mousse 0,10 %
[0116]	Ester méthylique de colza qsp 100,00 %

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de préparation d'une composition tensioactive, comprenant les étapes successives consistant à :

1. faire réagir de la glycine bêtaïne ou l'un de ses sels avec un alcool gras linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, renfermant de 8 à 22 atomes de carbone, en présence d'un acide organique ou inorganique ;
2. refroidir le milieu réactionnel à une température de 20 à 90°C ; et
3. récupérer la composition tensioactive ainsi obtenue,

caractérisé en ce que l'acide organique ou inorganique représente de 1,1 à 2,0 équivalent molaire par rapport au nombre de moles de glycine bêtaïne et en ce que la réaction est effectuée à une température de 150 à 180°C.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide est choisi parmi : les acides inorganiques tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, les acides perhalohydriques, tel que l'acide perchlorique, et leurs mélanges ; les acides organiques, tels que les acides alkyl sulfuriques, par exemple l'acide décyl ou lauryl sulfurique, les acides aryl-sulfoniques, tels que l'acide benzène sulfonique, l'acide paratoluène sulfonique, l'acide camphosulfonique, les acides alkylsulfoniques, tels que l'acide triflique, l'acide méthanesulfonique, l'acide éthane-sulfonique, l'acide décylsulfonique, l'acide laurylsulfonique, l'acide sulfosuccinique, et leurs mélanges, de préférence l'acide est l'acide méthanesulfonique.

[Revendication 3]

Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alcool gras est choisi dans le groupe constitué par : l'alcool caprylique (C8:0), l'alcool décylque (C10:0), l'alcool undécylque (C11:0), l'alcool laurique (C12:0), l'alcool myristique (C14:0), l'alcool cétylique (C16:0), l'alcool palmitoléique (C16:1), l'alcool stéarique (C18:0), l'alcool oléique (C18:1), l'alcool linoléique (C18:2), l'alcool linoléique (C18:3), l'alcool arachidique (C20:0), l'alcool arachidonique (C20:4), l'alcool béhénique (C22:0), l'hexyldécanol, l'octyldodécanol et leurs mélanges.

[Revendication 4]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise de 0,8 à 2 équivalents, par exemple de 0,9 à 1,0

équivalent, ou en variante de 1,1 à 1,8 équivalent, préférentiellement dans ce cas de 1,2 à 1,6 équivalent et, mieux, de 1,3 à 1,5 équivalent d'alcool gras, pour 1 équivalent de glycine bétaine.

- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise de 1,3 à 1,9 équivalent, et préférentiellement de 1,5 à 1,7 équivalent d'acide organique ou inorganique, pour 1 équivalent de glycine bétaine.
- [Revendication 6] Composition tensioactive obtenue suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
- [Revendication 7] Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle renferme les constituants suivants :
- a. de 65 à 85% en poids, de préférence de 70 à 80% en poids, de sel d'ester de glycine bétaine,
 - b. de 1 à 20% en poids, par exemple de 1 à 9% en poids ou de 10 à 20% en poids, d'alcool gras,
 - c. de 1 à 20% en poids, par exemple de 5 à 15% en poids d'acide organique ou inorganique, et
 - d. de 1 à 20% en poids, par exemple de 2 à 15% en poids, de glycine bétaine,
- par rapport au poids total de ces quatre constituants.
- [Revendication 8] Composition selon la revendication 7, caractérisée en ces constituants représentent au total de 90 à 100%, et de préférence de 95 à 100% du poids de la composition.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce qu'elle présente une valeur de tension de surface inférieure à 30 mN/m, voire inférieure à 25 mN/m et généralement supérieure à 20 mN/m, mesurée selon la norme NF EN 14370.
- [Revendication 10] Utilisation de la composition tensioactive selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 comme agent mouillant, dispersant de particules et/ou inhibiteur de corrosion et/ou pour améliorer le pouvoir désinfectant et/ou la rémanence de l'effet désinfectant de substances antimicrobiennes.
- [Revendication 11] Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 pour la fabrication de plastiques ou de produits destinés :
- au traitement et/ou au nettoyage du corps, de plantes ou de surfaces dures, en particulier de produits cosmétiques, de produits de lavage de véhicules, de produits ménagers, de

produits de nettoyage industriel, de produits d'ensimage de fibres et de produits phytosanitaires ;

- au traitement de l'eau ;
- au revêtement de routes ; ou
- à l'extraction du pétrole.

[Revendication 12] Produit comprenant la composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 et au moins un constituant choisi parmi : (a) les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques et leurs mélanges et/ou (b) les agents antimicrobiens.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 861004
FR 1871892

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2015/078890 A1 (SEPPIC SA [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ET AL.) 4 juin 2015 (2015-06-04) * revendication 1; exemples 1,2 * * page 8, ligne 28 - page 9, ligne 2 * * abrégé * -----	1-12	C07C229/12 C11D1/62 A01N25/30 A61K8/41 C09K8/584
X	WO 2015/003968 A1 (OREAL [FR]) 15 janvier 2015 (2015-01-15) * exemples 1-12 * * page 3, ligne 10 - page 9, ligne 2 * -----	1-12	
X	WO 2009/150369 A2 (CECA SA [FR]; BARRETO GILLES [FR] ET AL.) 17 décembre 2009 (2009-12-17) * exemples 1-6 * * abrégé * * page 9, alinéa 0050-0053 * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C11D A01N C07C C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 juin 2019		Gault, Nathalie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1871892 FA 861004**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **24-06-2019**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015078890 A1	04-06-2015	CA 2931392 A1	04-06-2015
		EP 3073989 A1	05-10-2016
		FR 3013588 A1	29-05-2015
		US 2017087074 A1	30-03-2017
		WO 2015078890 A1	04-06-2015

WO 2015003968 A1	15-01-2015	FR 3008407 A1	16-01-2015
		WO 2015003968 A1	15-01-2015

WO 2009150369 A2	17-12-2009	FR 2931483 A1	27-11-2009
		WO 2009150369 A2	17-12-2009
