

⑤④ LINIMENT OLEO-ALCALIN.

②② Date de dépôt : 13.07.18.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : GIFRER BARBEZAT Société par  
actions simplifiée — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 17.01.20 Bulletin 20/03.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 14.08.20 Bulletin 20/33.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : PARIS LAURENCE.

⑦③ Titulaire(s) : GIFRER BARBEZAT Société par  
actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA.



## Liniment oléo-alcalin

La présente invention a trait au domaine pharmaceutique et cosmétique et plus particulièrement à celui des compositions liquides ou visqueuses destinées au nettoyage de la peau de quelque nature qu'elle soit, normale, grasse, sensible, etc... et ceci quel que soit l'âge du sujet, prohibant l'utilisation de tout agent nettoyant agressif, dans le but d'assurer le maintien du film hydrolipidique à la surface de l'épiderme ou de renforcer ses propriétés protectrices dans le cas d'un déséquilibre sébacé-sudoral.

La peau est un organe recouvrant l'ensemble de l'organisme et agissant en tant que barrière protectrice contre toute agression de quelque nature que ce soit, physique, chimique ou microbiologique.

Elle est constituée de 3 couches :

- l'épiderme
- le derme
- et l'hypoderme.

L'épiderme peut se décliner en 5 couches de l'intérieur vers l'extérieur:

- le stratum basal
- le stratum spinosum
- le stratum granulosum
- le stratum lucidum
- et le stratum cornéum

La présente invention se focalise essentiellement sur l'ensemble de ces 5 couches et entre autre le stratum cornéum.

Le stratum cornéum, partie superficielle de la peau, associé à l'épiderme, forment un fin tissu épithélial en perpétuel renouvellement. Malgré ce perpétuel renouvellement, le taux de division cellulaire reste faible par rapport à son potentiel de régénération. Ceci lui permet ainsi de parer à des agressions nécessitant une réparation importante du film épithélial dans le cas de grands désordres tel qu'un processus inflammatoire, une coupure, etc....

D'autre part il est bon de signaler que même si le stratum cornéum est riche en cornéocytes, cellules produisant la corne et conduisant à une couche relativement solide, cette dernière n'en est pas moins innervée, expliquant un certain nombre de comportements de la peau vis à vis des agents agressifs extérieurs.

Un des éléments importants du processus de régénération et de réparation de la peau, est l'eau.

Sur le plan physiologique deux facteurs majeurs dans la multiplication cellulaire (régénération de la peau) vont être contrôlés par l'eau :

- un gradient de calcium au sein de l'épiderme et du stratum cornéum
- et le pH acide de la peau.

Le pH à la surface du stratum cornéum est de l'ordre de 5-6, donc légèrement acide dû à la présence de l'acide lactique, ultime déchet de l'activité métabolique anaérobie de l'épiderme.

Le stratum cornéum est donc considéré comme une barrière protectrice de l'épiderme et intervient en particulier dans :

- le contrôle des flux de l'eau entrant et sortant
- la protection contre les rayons UV.
- la protection contre les agents microbiologiques, dû au pH acide
- la protection contre des molécules étrangères nocives pour l'organisme telles que les venins
- et la protection contre le stress chimique : pH agressifs et agents irritants.

Ainsi sa destruction du stratum cornéum et de l'épiderme peut entraîner des séquelles irréversibles allant de la simple sensibilité accrue au soleil (destruction du stratum cornéum), à la mort dans le cas de brûlures au 3<sup>ème</sup> degré sur plus de 90% du corps (destruction du stratum cornéum et de l'épiderme).

Quant à lui, le derme, couche en profondeur, constitue :

- une réserve d'eau
- un tissu de soutien et de résistance physique aux stress mécaniques
- et un tissu d'ancrage pour le réseau sanguin et des annexes

cutanées.

Dans les différentes couches du derme sont localisées diverses glandes :

- 5 – les glandes eccrines responsables de la thermorégulation de la peau et de la sudation. Ces glandes s'ouvrent directement en surface de la peau. Elles libèrent de l'eau, de l'acide lactique et des sels dont le pH de l'ensemble est de l'ordre de 4-6 (1).
- 10 – les glandes apocrines, vestige de l'évolution sans rôle bien défini. Leur canal aboutit à la base du poil et leur contenu se mélange au sébum. Elles produisent des aloprotéines, des acides à chaînes courtes, des matières volatiles odoriférantes. Le pH de ces sécrétions est supérieur à 7 (1).
- 15 – Les glandes sébacées responsables de l'imperméabilisation de la peau. Elles sont logées auprès des follicules pileux, formant l'appareil pilo-sébacé. Les glandes sébacées fabriquent le sébum qui est formé de squalane, de triglycérides et de cholestérol. Le sébum est l'un des constituants majeurs du film hydrolipidique (2).

En fonction du taux de sécrétion des différentes sortes de glandes, stimulées par des facteurs exogènes ou endogènes, trois types de peaux vont se distinguer :

- 20 – les peaux grasses
- les peaux sèches
- les peaux mixtes.

Les peaux grasses sont sous la dominance d'une sécrétion accrue de sébum. Les facteurs responsables de ce désordre sont de différents types :

- 25 – physiologiques : déséquilibre hormonal basique qui affole et stimule les glandes sébacées
- le mode de vie : stress, fatigue et déséquilibre alimentaire
- 30 – chimique : le tabac, etc...

Les conséquences de ce déséquilibre est la rétention du sébum au niveau du canal sébacé conduisant à la formation des comédons. Ce dernier subit des modifications chimiques de ses composants telles qu'une peroxydation du squalène ainsi que des autres acides gras

libres. A un stade ultime de peroxydation, un sac « comédonien » se forme contenant une flore bactérienne, des dérivés du sébum et des débris cellulaires devenant un milieu propice à l'inflammation connue sous le nom d'acné.

5 Les peaux sèches sont en revanche plus sous la dominance de facteurs exogènes tels que :

- des conditions climatiques extrêmes : soit températures trop froides ou climat trop chaud. Dans les deux cas l'humidité de l'atmosphère est réduite
- 10 – une exposition au vent et au soleil. Dans ces conditions il y a assèchement de la peau.
- des substances chimiques agressives ou les produits de chimiothérapie
- une consommation accrue d'alcool, et de tabac
- 15 – etc....

Des facteurs endogènes ont été cependant identifiés tels que les modifications physiologiques : puberté, grossesse, ménopause.

20 En dehors d'une diminution du taux d'humidité de la couche externe de la peau, il y a une sécrétion réduite de sébum favorisant une déperdition accrue de l'eau de l'épiderme.

Les conséquences de ces désordres sont ainsi la formation d'une peau terne, squameuse et rêche au toucher due à un manque d'eau de l'épiderme. Dans le cas ultime la peau s'amincit et des fissures peuvent apparaître et devient propice à des maladies graves  
25 telles que des dermites atopiques et de l'eczéma.

Quant à elles, les peaux mixtes présentent les caractéristiques des deux types précédents et à un même endroit du corps. Dans le cas du visage, c'est généralement la zone T définie par le front, le nez et le menton qui ont une tendance grasse comparée au reste du visage, les  
30 pommettes à tendance sèche.

Les peaux mixtes sont cependant moins sensibles aux variations de température, par contre elles sont difficiles à traiter de par la compétition des deux types de peaux au même endroit telle que le visage. Sur le plan esthétique, les peaux mixtes sont brillantes avec

des pores dilatés conduisant à la formation de points noirs et dans les cas extrêmes à des boutons.

Hormis les peaux normales, grasses sèches et mixtes, d'autres types de peaux ont été identifiées :

- 5           - les peaux sensibles
- et les peaux aux extrêmes de la vie : bébés et personnes âgées.

Plus qu'un type de peau ce sont des états de peaux étant donné qu'une peau grasse peut par exemple être une peau sensible.

10           Dans le cas des peaux sensibles, il est difficile de donner une définition. En effet sur le plan clinique les peaux sensibles ne présentent aucun symptôme particulier apparent. Par contre ce sont des peaux apparaissant comme très réactives vis à vis d'un certain nombre de facteurs tel que :

- 15           - des facteurs intrinsèques : âge, hérédité, hormones, etc...
- des facteurs environnementaux : froid, soleil, pollution
- des facteurs liés à des produits chimiques : savons, parfums, cosmétiques
- et des facteurs liés au styles de vie : régime, alcool, stress,
- 20           etc....

Ainsi, si aucun dérèglement sécrétoire des différentes glandes du derme n'est mis en évidence, les sensations de picotement, démangeaison, brûlure, tiraillement, etc....seraient véhiculées par les fibres neuronales C cutanées présentes au niveau des récepteurs sensoriels de la peau, les nocicepteurs localisés à la base du stratum cornéum. Ce sont des récepteurs polymodaux sensibles aussi bien à la douleur qu'à des températures extrêmes mais aussi à des substances chimiques. (1)

30           Pour certains dermatologues, les peaux sensibles sont des peaux dont leur seuil de tolérance à la douleur est diminué. (3)

Pour d'autres, les vraies peaux sensibles seraient caractérisées par :

- la finesse et la transparence de cette dernière. Les rougeurs seraient quasi permanentes dues à des perturbations de la

micro circulation cutanée

- une peau claire parfois associée à des dermatoses : couperose, dermatite séborrhéique ou atopique, rosacée.

5 Dans ce cas-là, les peaux sensibles seraient sujettes à de l'eczéma, des dartres et dans un cas extrême au psoriasis. Il y aurait altération de la fonction de barrière permettant la pénétration de facteurs irritants.

Cependant il semblerait que les cas de vraies peaux sensibles seraient rares et qu'il serait plus judicieux de parler de :

- 10
- peaux allergiques
  - et de peaux réactives.

Dans le premier cas la peau réagit exagérément à une substance allergène que l'organisme considère comme un envahisseur. Cela entraînerait des rougeurs, des éruptions, de l'eczéma avec démangeaisons. Les substances responsables de ces troubles sont  
15 généralement les parfums, les filtres chimiques, les huiles essentielles, les antiseptiques, les conservateurs chimiques, etc....

Pour les peaux dites réactives, c'est le seuil de tolérance à la douleur qui est mis en cause : diminution de ce dernier. Cette  
20 diminution entraînerait une réaction excessive mais passagère aux agressions extérieures. La cause principale serait le stress. En effet l'angoisse agit sur tous les systèmes physiologiques dont l'épiderme.

Enfin les derniers types de peaux identifiés, sont ceux correspondants aux extrêmes de la vie :

- 25
- la peau de bébé,
  - et la peau des personnes âgées.

Si les peaux de bébés sont morphologiquement peu différentes de celle de l'adulte, en revanche elles sont plus immatures en particulier chez les prématurés, les rendant, de ce fait, plus fragiles.

30 Ainsi sur le plan fonctionnel, la peau de bébé est, entre autre :  
- beaucoup plus fine, en particulier chez le prématuré (20 à 30% plus fine). La couche cornée est plus fragile. Par conséquent la fonction de barrière protectrice est quasi nulle facilitant la pénétration de tout agent infectieux ou allergisant.

- Beaucoup plus perméable dans les premiers jours de la vie, la rendant donc plus sensible aux agressions extérieures. C'est ainsi qu'elle se déshydrate plus vite et certains produits bien tolérés par l'adulte peuvent s'avérer dangereux pour le nouveau-né.
- 5    – Proche de la neutralité en ce qui concerne le pH. Il est de l'ordre de 7 alors que celui de l'adulte est proche de 5,5. Un tel pH peut :
  - modifier la perméabilité de la peau du bébé
  - provoquer des irritations
  - et être source de développement microbien (bactéries)
- 10   – Immature sur le plan des sécrétions sudorales et du sébum. Si dans les premiers jours de la vie la peau du bébé est beaucoup plus grasse que celle de l'adulte, cela se normalise en quelque mois. Il est observé ensuite une absence de sécrétion sudorale et de sébum conduisant à un film hydrolipidique de médiocre qualité. Ceci
- 15   contribue à une perte accrue en eau rendant la peau du bébé sèche. Elle devient ainsi vulnérable aux agressions chimiques (produits mal adaptés), mécaniques (frottement des couches et des vêtements), et climatiques (froid, vent, soleil)
- extrêmement sensible au soleil en raison d'une protection quasi
- 20   inexistante.
 

La peau de bébé devient mature vers l'âge de 3 ans.

Sa fragilité va donc entraîner un certain nombre de problèmes.

Au niveau du cuir chevelu, durant les premiers jours de la vie un excès de sébum est observé suite à une stimulation des glandes

- 25   sébacées lors de la grossesse. Il y a la formation de croûtes, dites croûtes de lait. Cet excès de sébum peut se retrouver aussi au niveau des plis du cou, des aisselles, de l'arrière de l'oreille, du visage et sur la région recouverte par le change. Cela peut conduire à une dermatite séborrhéique qui disparaît généralement toute seule.
- 30   Au niveau du fessier c'est la fragilité de la peau qui est mise en cause car cette partie subit de nombreuses irritations, soit :
  - mécaniques par le frottement de la couche sur les fesses,
  - ou chimiques dû à la stagnation des urines dans la couche ainsi que des selles.

Dans ces conditions il apparaît un érythème fessier (rougeurs des fesses) dû aux couches mouillées et souillées. Ce dernier peut être simple ou à *Candida* (*C. Albicans*, champignon) et se localise principalement sur la région génitale et les fesses

5 Sur l'ensemble du corps peut apparaître :

- un eczéma dû à la sécheresse de la peau en raison de la qualité médiocre du film hydrolipidique rendant la peau plus sèche. Cet eczéma conduit à une peau plus épaisse et écailleuse ou peut provoquer la formation de petites bosses rougeâtres qui progressivement se boursouflent, suintent ou s'infectent provoquant des démangeaisons,
- 10 – ou une dermite de contact dû en particulier aux teintures des vêtements. Elle apparaît dans les zones sur lesquelles la peau frotte ou dans les zones où le bébé transpire. Cela ressemble plus à une allergie.

15 Enfin il sera nécessaire de faire très attention à ne pas appliquer n'importe quoi sur la peau d'un bébé lors de sa toilette car absorption cutanée à cet âge-là, est beaucoup plus importante que celle de l'adulte et certaines molécules pourraient, sans danger pour l'adulte, s'avérer très toxiques.

20 Si la peau de bébé devient mature vers l'âge de 10 ans, celle de l'adulte commence à dégénérer vers 30 ans. La principale dégénérescence observée est une perte de collagène diminuant l'élasticité de la peau. Ceci s'observe au niveau facial : creusement de la ride qui va du coin du nez à la commissure des lèvres.

25 Vers 40 ans les rides d'expression apparaissent dues à un ralentissement du renouvellement des cellules provoquant un relâchement de l'épiderme : apparition de plis au niveau du front et de pattes d'oies à l'extrémité des yeux.

30 A 50 ans le phénomène s'amplifie avec :

- apparition de taches
- augmentation des plis de la bouche et du double menton
- affaissement du coin de la bouche et de la pointe du nez
- augmentation du double menton

- creusement des plis naso-géniens.

A 60 ans, la peau devient de plus en plus fine et flasque surtout au niveau des paupières qui s'affaissent. Les taches deviennent de plus en plus nombreuses.

5 Sur le plan physiologique sont observés entre autre :

- une modification de l'épiderme :
  - diminution de l'hydratation de la couche cornée
  - augmentation du nombre de néo-plastomes (tumeurs cancéreuses) sous l'influence potentielle des rayons ultraviolets par exposition au cours de la vie
  - 10 • aplatissement de l'interligne entre le derme et l'épiderme et voire l'effacement complet des papilles du derme. Ce phénomène conduit à une prédisposition des personnes âgées aux ampoules, éraflures et aux lésions par cisaillement
  - 15 • diminution de 50% du renouvellement des cellules de l'épiderme qui serait sous la dominance d'une exposition trop intense aux rayons ultraviolets
  - diminution des mélanocytes fabriquant la mélanine conduisant à l'apparition des taches sur la peau en particulier sur les mains
  - 20 • augmentation des tumeurs suite à une diminution de la réponse immunitaire de basse des cellules se situant au niveau de la peau.
- une Modification du derme
  - diminution de la vascularisation conduisant à
    - 25 \* une pâleur des personnes âgées,
    - \* une diminution de la température de la peau. Les personnes âgées ont du mal à réguler leur température corporelle,
    - \* une diminution de l'élimination des toxines étrangères, conduisant à l'apparition de dermatoses entre autre de dermites de contact.
    - 30
  - diminution de la quantité de collagène entraînant un amincissement de la peau et ceci dès 20 ans. Chez la personne âgée cela se concrétise par l'apparition de plaies et de déchirures en raison de la perte de souplesse des liens unissant

les cellules dermiques entre elles.

- diminution de la quantité d'acide hyaluronique et du sulfate de dermatame participant aussi à l'élasticité de la peau.
- diminution du nombre et de la qualité des fibres élastiques. Il y a apparition des rides et accentuation des lésions du derme lors d'un léger traumatisme.
- diminution du nombre des glandes sudoripares et de la qualité des sécrétions accentuant le problème de thermorégulation
- augmentation du volume des glandes sébacées mais diminution des sécrétions jouant un rôle sur l'élasticité de la peau.
- diminution du nombre de récepteurs nerveux sensoriels ne permettant plus aux personnes âgées de se prémunir contre certaines agressions cutanées. Ils deviennent moins habiles. L'ensemble de toutes modifications sont à l'origine de fréquentes tumeurs cutanées et de plaies par pression tels que les escarres.

Au cours du temps ces différents paramètres peuvent être influencés par un certain nombre de facteurs :

- génétiques
- climatiques : soleil
- mécaniques : tractions musculaires répétées
- physiques : pesanteur (aviateurs)
- environnementaux : tabac, déficit hormonal, alimentation, stress, etc...

L'ensemble de toutes ces observations serait sous le coup du « stress oxydatif ». En effet pour certains auteurs, le vieillissement de la peau serait dû à un affaiblissement du système immunitaire empêchant le corps de se défendre contre l'attaque des germes. Ces derniers seraient responsables de la formation de radicaux libres créant des dommages aux tissus. En effet les mitochondries présentent dans les cellules, responsables de la destruction de ces derniers, voient leur capacité de phosphorylation oxydative de ces éléments, diminuer. Un déséquilibre s'installe entre les radicaux libres et le manque d'anti

oxydants naturels. Ces éléments très réactifs de par l'absence d'un électron sur leur couche externe vont par tous les moyens en capter un pour se stabiliser. Cette récupération va se faire au détriment d'autres molécules tel que le collagène, l'élastine, les protéines de la matrice extra cellulaire, etc... Ainsi il est observé :

- une cytotoxicité
- une dépolymérisation des macromolécules
- une altération de la structure telle que la matrice extracellulaire
- et une désorganisation structurelle et fonctionnelle de la membrane cellulaire.

Si l'organisme a son propre système de défense pour neutraliser les effets des radicaux libres, celui-ci au cours du temps malheureusement va décliner.

Dans la majorité des cas la littérature sur le vieillissement porte sur les parties visibles du corps, le visage et le décolleté. Mais ce processus se retrouve au niveau de tout le corps.

Ainsi est observé :

- une sécheresse intense de la peau sur tout le corps entraînant des démangeaisons
- une perte de fermeté au niveau du ventre, du cou, de l'intérieur des bras
- un affaissement de l'ensemble des tissus entre autre au niveau mammaire
- une diminution de l'épaisseur de la peau
- et une perte d'élasticité et de souplesse.

Si la fragilité de la peau d'une personne âgée est liée à une dégénérescence progressive de celle-ci, les effets liés à cette dégénérescence sont similaires à ceux rencontrés avec la peau immature du bébé.

C'est ainsi qu'au terme de sa vie une personne âgée alitée sera confrontée à

- un érythème fessier par :
  - un contact prolongé de la peau avec les urines et les selles

- un frottement mécanique dû aux changes et à la position allongée de la personne.

Cet érythème peut être source d'un problème plus grave, l'apparition d'escarres. Ces dernières apparaissent lorsque que 4

5 facteurs sont en cause simultanément :

un point de compression des tissus (irrigation sanguine diminuée),

une fragilité de la peau (amincissement),

10 un cisaillement des différentes couches de la peau par frottement (rupture des capillaires sanguins et des fibres élastiques).

une diminution de la sensibilité cutanée

– des dermites de contacts dues à :

15 • l'usage abusif de crèmes occlusives qui favorise la macération, le développement microbien

• la stagnation de contaminants dans les plis fessiers (selles, urines, produits nettoyants)

20 De plus certains paramètres physiologiques se trouvent perturber tel que le pH (augmentation) et la barrière protectrice de la peau devient plus perméable à certaines molécules et aux bactéries.

25 Ainsi il apparaît que la peau est un organe très complexe sur le plan physiologique et elle joue un rôle essentiel dans la protection du corps humain : barrière protectrice contre les agressions de toute nature et permet de réguler la température du corps. De ce fait sa destruction partielle ou totale va engendrer un certain nombre de problèmes pouvant aller jusqu'à la mort. Quel que soit le type de peau identifié (peau sèche, grasse, mixte, sensible, etc...), celle-ci va au

30 cours du temps évoluer. Du stade immature (peau de bébé) jusqu'à l'âge de 10 ans elle va commencer à dégénérer à partir de 30 ans. Cette dégénérescence apparaît progressivement à travers l'apparition de rides, puis un amincissement de la peau, une pigmentation, etc... et surtout une diminution de la qualité du film hydrolipidique.

En conséquence, quel que soit l'âge il s'avère nécessaire de prendre soin de la peau pour maintenir sa fonction de barrière

protectrice à son optimum. L'un des paramètres important à prendre en considération pour atteindre cet objectif c'est le maintien d'un film hydrolipidique de qualité.

Prendre soin de sa peau est un vaste domaine. Cela va de la simple toilette quotidienne aux traitements de soins de la peau dans le cas de problèmes dermatologiques comme ceux évoqués précédemment.

De façon générale, la toilette quotidienne que pratique le commun des mortels fait appel à des produits « savonneux ».

On entend par « produits savonneux » des produits qui forment de la mousse de façon plus ou moins importante soit par simple contact de ces dites produits avec l'eau (savons liquides) ou après frottement de ceux-ci en présence d'eau (savons solides).

Cette mousse a la propriété d'éliminer aussi bien des impuretés solides que liquides plus ou moins visqueuses qui se sont accumulées au cours de la journée sur la peau et dans les pores de cette dernière. Ces impuretés peuvent avoir un caractère hydrophile (sueur) ou un caractère lipophile, tel qu'un excès de sébum.

Cette mousse est obtenue à partir d'un certain nombre de produits appelés savons, qui vont du simple savon classique aux « syndets » en passant par les savons liquides, bains moussants, pains, etc....

L'apparition du savon classique remonte à la nuit des temps, Il existe sous différentes formes depuis plus de 4500 ans. Les premiers savons ont été développés par les Sumériens. Ils étaient à bases de graisses et de carbonate de potassium. Ils l'utilisaient pour protéger la peau, contre les maladies et pour blanchir les cheveux.

Au IIème siècle avant J.C, les arabes rajoutent des cendres et substituent le carbonate de potassium par de l'hydroxyde de sodium.

Au VIIème siècle l'hydroxyde de sodium est remplacé par de la chaux cuite, appelée aujourd'hui chaux éteinte ou hydroxyde de calcium, conduisant à des savons plus durs.

Du IXème au XVème siècle ce sont les huiles végétales qui

vont prendre la place des graisses, tel est le cas du savon d'Alep constitué d'un mélange d'huile d'olive et de laurier, combinées à de l'hydroxyde de sodium.

5 Au XVIIIème siècle va apparaître un nouvel ingrédient obtenu à partir des huiles végétales et l'oxyde de plomb, la glycérine qui sera introduit ultérieurement dans les savons.

10 Au XXème siècle apparaissent entre 1920-1930, les premiers tensioactifs synthétiques, donnant naissance aux « savons sans savon » ou « syndets » (« syn » pour synthétiques et « det » pour détergents). Un certain engouement pour ces produits fait jour car une polémique apparaît concernant la potentialité que le savon classique serait déshydratant pour la peau, sauf celui contenant de la glycérine. Ainsi apparaissent sur le marché, les shampoings et les gels douches utilisant des tensioactifs de différentes natures. Ces derniers étant plus  
15 au moins agressifs pour la peau.

Ainsi à travers ce court historique il est constaté que le savon est composé de deux ingrédients :

- un alcali
- 20 – et une matière grasse.

Concernant les alcalis, il a été identifié, le carbonate de potassium, des cendres riches en hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de sodium seul et la chaux éteinte (ou hydroxyde de calcium).

25 Concernant la phase grasse, initialement le savon était réalisé à partir de graisses d'origine animale, puis progressivement celles-ci ont été substituées par des huiles végétales, telles que l'huile d'olive et l'huile de laurier. Sont ensuite apparues d'autres huiles telles les huiles de palme, de coco, de noix, de colza, d'œillet, de tournesol, de lin, d'amande douce, de karité, etc... .

30 Certains auteurs ont essayé de classer les savons en fonction de différents critères tels que :

- sa provenance géographique :
  - savon de Marseille à base d'huile de karité, de palme ou de coco. Le savon de Marseille doit contenir minimum 72%

d'acides gras. Le savon est utilisé pour le Nettoyage du linge de Bébé et pour la toilette des personnes présentant des allergies

- 5
  - savon blanc de Suisse, à base d'huile de tournesol, pour la toilette
  - savon d'Alep, à base d'huile d'olive et de laurier
  - savon Azul y Blanco du Portugal pour le nettoyage du linge et des tapis

– son utilisation :

- 10
  - savon au lait : pH proche de celui de la peau conduisant à une utilisation pour peaux sensibles, fragiles (peaux des bébés) et pour certaines maladies de la peau tel que l'eczéma et le psoriasis
- 15
  - savon de toilette à base de suif ou d'huile de coco mais très riche en acides gras (76 à 78%)
  - savon de ménage à base d'huile de palme, de glycérine
  - savon surgras, contenant de l'huile d'amande douce, de karité, en excès
  - 20
    - savon médicinal, contenant des antiseptiques tel que du soufre, du phénol, ichtyol, etc...

– sa forme :

- savon de Marseille liquide à base d'huile d'olive et de coprah dont la teneur en acides gras est beaucoup plus faible que le savon solide : 15 à 20%
- 25
  - savon noir à base d'huile d'olives noir broyées. C'est un savon pour tout type de peaux. Il élimine les impuretés et les peaux mortes
  - savon transparent à base de glycérine et de miel. C'est un savon très doux, nettoyant et hydratant, sans sensation de tiraillement après utilisation. Sa mousse très onctueuse convient parfaitement pour les épidermes délicats
- 30
  - savon antiseptiques contenant des détergents cationiques pour détruire les bactéries à la surface de la peau. Dans la majorité des cas les tensioactifs utilisés, sont des ammoniums

quaternaires

- pain dermatologique ou savon sans savon ou « syndet ». Le pH de ces « savons » est proche de celui de la peau.
- etc.....

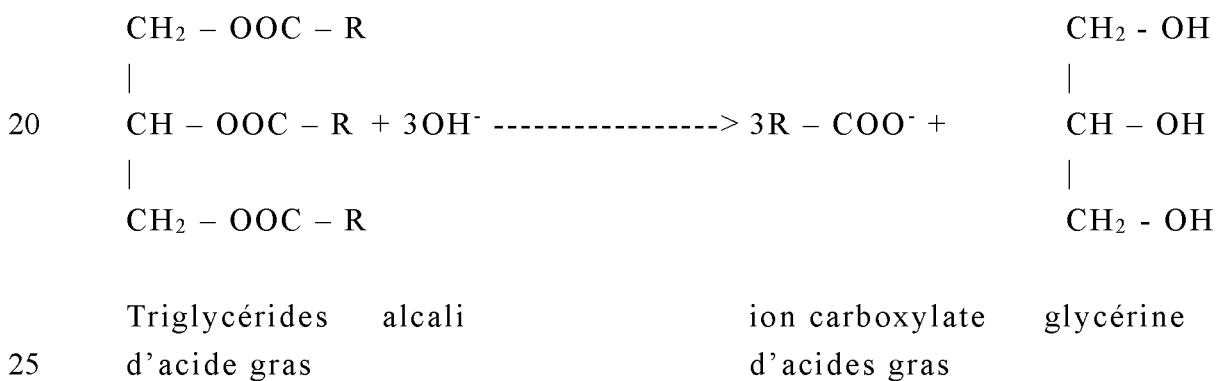
5

Ainsi il apparaît, en fonction du lieu géographique de fabrication, de l'utilisation et de la forme, qu'il existe un grand nombre de savons à propriétés différentes mais dont le principe de fabrication reste le même : réaction de saponification entre une huile et un alcali.

10

Sur le plan chimique il se produit une réaction entre les esters triglycériques d'acides gras insaturés contenus dans les huiles (ou graisses) et un alcali comme l'hydroxyde de sodium ou de potassium, l'hydroxyde de calcium (chaux éteinte), et le carbonate de potassium et ceci selon le principe (1) ci-dessous :

15



où « R » représente un acide gras saturé ou insaturé.

30

Par conséquent au vu du principe réactionnel, le savon présente un pH alcalin de l'ordre de 8 - 9 et si l'alcali lors de la fabrication, n'est pas totalement consommé, le pH évolue vers des valeurs encore plus basiques incompatibles avec le pH de la peau. De ce fait pour limiter ce problème, un excès d'huile est toujours présent lors de la fabrication.

Cependant lors du siècle dernier, pour limiter l'agression de la peau par un savon ne répondant pas à la neutralité de cette dernière, la préférence a été donnée aux tensioactifs chimiques pour la nettoyer.

5 Ces ingrédients ont été utilisés en raison de leur pouvoir moussant similaire à celui du savon, ce pouvoir moussant étant plus ou moins important en fonction de leur structure chimique.

10 Le rôle d'un tensioactif a pour but d'abaisser la tension superficielle entre deux composants non miscibles entre eux (deux phases) tel que l'eau et l'huile ou l'eau et l'air, pour obtenir une phase uniforme après mélange.

Dans le premier cas, le tensioactif donne naissance à des émulsions du type eau dans huile ou huile dans eau, suivant la phase la plus importante.

15 Dans le deuxième cas, il y a formation par agitation, de mousses : dispersion de l'air dans une phase liquide. Une multitude de bulles d'air sont séparées les unes des autres par une fine paroi d'eau savonneuse.

20 Que ce soit pour la mousse ou pour les émulsions, le mécanisme d'action des tensioactifs est le même. Il est dû à sa structure chimique qui présente deux pôles : une tête polaire (hydrophile) et une queue apolaire (lipophile).

25 Les tensioactifs se positionnent donc à l'interface des deux liquides, tête polaire dans la phase hydrophile (eau) et la queue apolaire dans la phase lipophile rendant miscibles les deux phases par simple agitation. Il y a ainsi formation de micelles (vésicules) de la phase de moindre importance dans la phase de plus grande importance.

30 Lorsque l'une des phases est gazeuse, la queue apolaire du tensioactif va se positionner dans cette phase, tel que l'air, et le mélange par simple agitation va donner naissance à des vésicules d'air dans la phase liquide.

Ainsi un tensioactif se caractérise donc par deux pôles, un pôle hydrophile et un pôle lipophile. En fonction de la nature chimique de

ces deux pôles, différents types de tensioactifs sont identifiés :

- les tensioactifs cationiques
- les tensioactifs anioniques
- les tensioactifs non ioniques.
- 5      – les tensioactifs amphotères

Sur le plan chimique, les anioniques sont représentés de la façon suivante :  $R-X^- Y^+$ . On trouve dans cette catégorie les sulfonates et les carboxylates ( $R-SO_3^- Na^+$  et  $R-CO_2^- Na^+$ ). Les plus connus sur le plan commercial sont le laurylsulfate de sodium et le sodium laureth

10      éthoxylate sulfate. Ils ont un fort pouvoir moussant.

Parmi les tensioactifs cationiques ce sont les sels d'ammoniums quaternaires les plus connus et répondent à la formule suivantes :  $R-NH_4^+ Cl^-$ . Parmi ces ammoniums les plus utilisés nous retrouvons le cétrimide et le chlorure de benzalkonium.

15      Le groupe des tensioactifs non ioniques renferme des alcools de type  $R-OH$  dont le pouvoir moussant est moindre et ont la propriété de piéger le calcium.

Le dernier groupe, les amphotères, sont des tensioactifs à la fois anioniques et cationiques et dont leur mode d'action dépend du pH

20      du milieu. Les plus connus sont les dérivés de la bétaine. Ils ont un pouvoir moussant non négligeable et relativement peu irritant.

Concernant le savon, en raison de son pouvoir moussant, celui-ci a été classé, sur le plan chimique, dans la catégorie des tensioactifs

25      et plus précisément, dans le groupe des tensioactifs anioniques.

En effet, la réaction décrite en (1) montre la formation d'un carboxylate ( $R-CO_2^-$ ) associé à un élément chimique appartenant à la classe des alcalins ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) ou des alcalino terreux ( $Ca^{2+}$ ) selon la classification de Mendeleïev.

30      « R » représente la chaîne carbonée de l'acide gras insaturé mise en œuvre dans la réaction de saponification. Cette chaîne carbonée est constituée de plus de 10 atomes de carbones tel est le cas de l'acide palmitique ( $C_{15}H_{31}COO^-$ ) ou de l'acide oléique ( $C_{17}H_{33}COO^-$ ).

Le pôle polaire est donc constitué par la partie  $\text{-COO}^-$  et la partie apolaire par la chaîne carbonée ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}^-$ , ou  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}^-$ ).

Ces différents tensioactifs entrent dans la composition de formulations destinées au nettoyage au sens large du terme, c'est-à-dire de toutes surfaces, aussi bien pour : le nettoyage du corps : toilette et soins des peaux délicates

- le nettoyage des textiles : linges de maison, tapis, etc...
- le nettoyage de toute surface tels les sols des maisons (carrelages), les voitures, etc...
- etc....

et généralement pour éliminer toutes taches de graisses au même titre que les savons classiques et ceci en raison d'une similitude de comportement au contact de l'eau : formation de mousse.

Parmi ces formulations on retrouve en grande majorité, sur le plan de la toilette, les bains moussants, les gels douches et les shampooings.

L'effet moussant, à priori identique à celui du savon, a fait que les tensioactifs ont été utilisés pour le traitement des peaux délicates en raison d'un pH plus maîtrisable. Il est ainsi plus facile d'obtenir des formulations présentant un pH proche de celui de la peau, 4 -5,

On entend par « peaux délicates », tous les types de peaux qui ont été étudiées précédemment, peaux grasses, peaux sèches, peaux sensibles, peaux réactives, peaux de bébés, peaux vieillissantes.

Il est donc apparu sur le marché les pains dermatologiques appelés aussi « syndets » pour le nettoyage des peaux délicates.

Ce sont des produits solides de même forme que les savons classiques, mais dépourvus totalement de savon. Ils contiennent différents tensioactifs contenus dans une base de composition variable mais généralement renfermant un amidon ou dérivé d'amidon tel de l'amidon de blé, de maïs, d'avoine, etc... d'où le nom de « pain ».

Or si le pH du savon classique est responsable d'un potentiel dessèchement de la peau, se concrétisant par un tiraillement de cette dernière, les tensioactifs eux sont irritants, provoquant des réactions de sensibilisation de par la destruction du film hydrolipidique.

L'effet irritant le moins élevé est observé chez les tensioactifs non ioniques, puis viennent ensuite les amphotères, les cationiques et enfin les anioniques.

5 Généralement les pains dermatologiques renferment des tensioactifs amphotériques dont le pouvoir moussant est modéré.

Malheureusement l'action de nettoyage étant lié dans l'esprit du commun des mortels, à la formation de mousse, les pains dermatologiques peuvent aussi renfermer des tensioactifs plus agressifs à fort pouvoir moussant pour compenser l'absence de  
10 formation de mousse.

Ainsi, si aujourd'hui les pains dermatologiques utilisent des tensioactifs amphotériques, il n'en reste pas moins que leur composition est très complexe (environ 20 ingrédients) et peuvent contenir des tensioactifs à fort pouvoir moussant agressifs pour la  
15 peau par destruction du film hydrolipidique. Des formules ont été développées pour compenser cette élimination de la couche hydrolipidique en incorporant des huiles, donnant naissance à des pains surgras.

Cependant la politique environnementale fait que les  
20 tensioactifs chimiques sont dans le collimateur des consommateurs et un retour au « naturel » est de plus en plus apprécié.

Ainsi les savons classiques reviennent à la mode et certains dermatologues préconisent leur utilisation, tels que le savon de Marseille ou le savon d'Alep. Ils contiennent 72% d'huile d'olive, cette dernière étant connue pour ses propriétés nourrissantes,  
25 apaisantes et protectrices et donne sa couleur verte aux savons.

Le savon "blanc" de Marseille est obtenu en substituant l'huile d'olive par de l'huile d'arachide.

En raison de l'absence de tout colorant, parfum et  
30 conservateur, ces savons sont considérés comme hypoallergisants. Contrairement aux savons industriels et aux dres du passé, le savon d'Alep et de Marseille sont doux pour la peau et n'irritent pas cette dernière lorsqu'un bon rinçage après utilisation est respecté. Ils sont en général utilisés pour laver les vêtements des nourrissons car ils

réduisent les risques d'irritations et d'allergie.

Ils conviendraient pour tous types de peau et sont mêmes préconisés dans le cas de dermatoses, d'eczéma et d'acné. Certains dermatologues les préconisent aussi pour les peaux sensibles des  
5 bébés.

Des formes liquides de savons de Marseille ont aussi vu le jour. Ils mettent en œuvre le même procédé de fabrication que pour le savon solide, à savoir le procédé à froid, la dernière étape étant l'addition de glycérine, autre que celle formée durant la réaction de  
10 saponification, pour liquéfier le milieu.

Ce procédé consiste à mélanger l'huile d'olive ou les autres huiles avec l'hydroxyde de sodium ou un autre alcali. Après obtention d'une pâte, celle-ci est coulée dans des moules qui sont fermés pour permettre à la réaction de saponification de se poursuivre pendant  
15 minimum 24 heures. Après démoulage, un temps de séchage de 4 semaines est nécessaire.

Dans le procédé à chaud, l'huile et l'alcali sont portés à 100°C pendant minimum 45 minutes pour accélérer la réaction de saponification. La masse devient très visqueuse (aspect de purée) et  
20 peut être coulée en moule. Les moules sont stockés au frais sans nécessité de les fermer. En fin de refroidissement les savons sont utilisables immédiatement, mais un temps de séchage de quelques jours serait le bienvenu.

Dans ces deux procédés, la totalité de l'huile mise en œuvre se retrouve dans le produit fini ainsi que la glycérine formée lors de l'étape de saponification  
25

Par contre dans le procédé industriel, il est possible d'éliminer l'excès d'huile ainsi que la glycérine formée par un lavage en présence de chlorure de sodium. Dans ces conditions le savon obtenu  
30 est moins doux que le précédent que l'on pourrait qualifier de savon surgras.

Pour l'obtention d'un savon liquide, la pâte obtenue lors du procédé à froid après 24 heures de repos (saponification), est diluée avec de l'eau et de la glycérine est ajoutée augmentant le pouvoir

adoucissant de ce savon.

Par contre, hormis les produits artisanaux ne contenant que des composants naturels (huile d'olive ou mélange d'huiles, hydroxyde de sodium, glycérine, eau), les produits industriels contiennent des conservateurs et des tensioactifs pour accroître le pouvoir moussant du savon liquide, d'où une certaine agressivité de ces derniers. Tel est le cas de la marque "le pur savon liquide®" du "Petit Marseillais". La composition de celui-ci comprend 18 ingrédients dont deux tensioactifs (polysorbate 60 et polysorbate 20), deux conservateurs et des phosphates.

Cependant si nous voulons nous rapprocher le plus possible de la naturalité, il existe sur le marché une autre forme liquide de savon, dont le process de fabrication n'est pas uniquement artisanal, le liniment oléo-calcaire.

Le terme liniment vient du latin "linimentum" de "linire" qui signifie "oindre" en vieux français.

Traduit en Français courant "oindre", signifie "frotter, enduire d'huile ou d'une autre matière grasse".

Ainsi dans sa définition le terme liniment fait appel à une phase grasse, telles que les huiles végétales.

La Pharmacopée Française VIII ème édition définit le liniment comme une "préparation liquide contenant divers principes médicamenteux dissous ou en suspension dans un véhicule approprié. Il est généralement constitué par une huile médicinale ou par un mélange de corps gras, parfois simplement par des liquides alcooliques ou savonneux".

Le terme "oléo-calcaire" amplifie le caractère gras de la préparation (oléo) et la présence d'un autre composant, le calcaire. Or sur le plan chimique, le "calcaire" ne peut être introduit que sous forme aqueuse.

Par conséquent même si à travers toute la littérature concernant les savons en général (liquides ou solides), le terme de liniment oléo-calcaire n'a pas été mentionné ou très peu, il n'en reste pas moins que cette préparation répond parfaitement à la définition d'un savon : une

phase huileuse combinée à une phase alcaline et obtenue par un procédé de fabrication identique à celui des savons: mélange à froid de la phase huileuse et de la phase aqueuse alcaline conduisant à la formation d'une phase savonneuse plus ou moins liquide dispersée au sein de la phase huileuse en excès.

Ainsi nous entendons par "liniment oléo-calcaire", une préparation plus ou moins visqueuse issue d'une réaction de saponification entre une huile et une solution aqueuse alcaline et dont la phase huileuse est en excès par rapport à la phase savonneuse formée, conduisant à l'obtention d'un savon liquide surgras.

Dans le cas du liniment oléo-calcaire la phase huileuse est principalement de l'huile d'olive vierge. Mais des variantes existent en utilisant de l'huile de tournesol, de sésame, d'abricot, d'argan, etc.... ou des mélanges de ces dernières. Dans certaines formulations apparaissent aussi de l'huile de paraffine.

Un autre paramètre définit le liniment oléo-calcaire : la concentration des deux phases. Celle-ci doit être identique pour les deux phases. Sur le plan scientifique cela s'exprime de la façon suivante : "50:50".

Un troisième paramètre qualifiant un liniment oléo-calcaire est la nature de la phase aqueuse.

En effet, si dans la fabrication des savons la phase aqueuse alcaline est constituée par de l'hydroxyde de sodium (soude) ou de l'hydroxyde de potassium (potasse), dans le cas présent cette phase est à base d'hydroxyde de calcium.

Même si la force ionique ( $pK_b = 2,43$ ) et la solubilité dans l'eau de l'hydroxyde de calcium sont faibles comparativement à l'hydroxyde de sodium ( $pK_b = 0,2$ ) et de potassium ( $pK_b = 0,5$ ), au contact de l'huile, une réaction de saponification va avoir lieu donnant naissance à un savon dispersé dans la phase huileuse.

Ainsi il y a formation d'un savon liquide blanchâtre présentant une certaine viscosité, mais dont la partie "savon" est relativement faible par rapport à la phase huileuse. En raison de la faible solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau, la totalité de l'alcali dissous

dans cette phase va être totalement mis en œuvre lors de la réaction de saponification.

Par conséquent ce produit est particulièrement intéressant pour la peau des bébés et des personnes du troisième âge car très peu agressive pour cette dernière.

Pour les bébés, le liniment oléo-calcaire permet d'avoir un film hydrolipidique de bonne qualité de par la présence d'une teneur importante en huile. Le produit est nettoyant en raison de sa phase savonneuse jouant le rôle de tensioactifs éliminant les impuretés. Contrairement aux dires, cette phase savonneuse étant en faible quantité, il n'est pas nécessaire de rincer la peau du bébé car il y aurait diminution du rôle protecteur du film lipidique apporté par l'huile d'olive. De plus le pH de 7 - 8 de cette préparation est en parfaite adéquation avec celui de la peau du bébé (pH 7) d'où son utilisation au niveau des couches pour neutraliser le pH acide des urines.

Dans le cadre des personnes âgées, hormis tous les avantages cités précédemment pour la peau de bébé, il est bon de signaler que l'huile d'olive a un effet cicatrisant très intéressant lors de la présence d'escarres sur les peaux vieillissantes.

Ainsi si l'on se base sur le Formulaire National, le liniment oléo-calcaire répond à la formule suivante :

|    |                                                |     |
|----|------------------------------------------------|-----|
| 25 | - Huile d'olive vierge                         | 100 |
|    | - Eau de chaux (hydroxyde calcium en solution) | 100 |

correspondant après réaction de saponification à la composition ci-dessous:

|    |                                                                    |
|----|--------------------------------------------------------------------|
| 30 | - 0,6% de carboxylate de calcium (phase savonneuse)                |
|    | - 0,7% de glycérine (formée lors de la réaction de saponification) |
|    | - 50% d'eau                                                        |
|    | - 48,7% d'huile d'olive                                            |

sachant que la solution d'eau de chaux contient 1,69 g par litre d'hydroxyde de calcium solubilisé.

Par simple agitation et à froid, il y a formation d'une phase blanchâtre qui au repos se déphase un peu, mettant ainsi en évidence un excès d'huile qui n'a pas réagi lors de la saponification. Malgré la formation d'un savon, carboxylate de calcium, celui-ci ne présente pas de propriétés tensioactives suffisamment puissantes pour former une émulsion stable.

Autrefois fabriqué à l'officine cela ne posait pas de problème et il était indiqué sur le flacon "agitez avant utilisation".

Par contre, vu l'engouement aujourd'hui pour cette préparation 100% naturelle, il n'est plus possible de fabriquer une telle préparation à l'arrière de son officine. Un certain nombre de laboratoires ont donc entrepris de fabriquer industriellement cette préparation. Or sur un plan esthétique, présenter un produit qui se déphase n'est pas signe de qualité pour le consommateur.

Par conséquent les laboratoires ont cherché à stabiliser cette formulation et ont fait appel soit à des épaississants naturels ou non et à des tensioactifs ou à la combinaison des deux.

Parmi les produits naturels nous trouvons la cire d'abeille. Mais à elle seule la stabilité du produit ne semble pas être atteinte.

Par conséquent elle a été associée à d'autres molécules tel que le stéarate de glycérol, ce dernier appartenant à la classe des tensioactifs non ioniques.

Parmi les épaississants naturels utilisés dans le liniment nous pouvons trouver la gomme xanthane. D'autres moins naturels sont cités dans les formulations tels que les esters de sucres, l'acide stéarique, l'alcool cétylique, des cires auto-émulsifiantes, etc....

Ces dernières sont des produits plus complexes, tels que le sorbitane olivate (sorbitol + huile d'olive), le cétéaryl olivate (alcool cétéaryl + huile d'olive) et les Polawax® (cétéaryl alcool + polysorbate 60).

Mais la combinaison la plus rencontrée pour stabiliser le liniment oléo-calcaire fabriqué industriellement est l'association du glycéryl monostéarate avec le stéaralkonium hectorite combiné au propylène carbonate

Même si l'hectorite est d'origine naturelle, smectite (argile), celle utilisée dans les liniments oléo-calcaire, le Bentone<sup>®</sup>, contient des ammoniums quaternaires insérés entre les différentes strates de cette matière ayant une structure lamellaire. Une telle transformation chimique permet ainsi à l'hectorite d'épaissir des milieux huileux, donc de les stabiliser en présence d'une phase aqueuse d'autant plus facilement de par la présence d'un tensioactif réparti de façon homogène au sein de la matière première.

Or si nous nous référons aux données précédentes, il s'avère que ces tensioactifs sont agressifs pour la peau et voir toxique dans certaines conditions d'utilisation. Ils détruisent entre autre le film lipidique provoquant des irritations cutanées.

De tels produits utilisés pour stabiliser le liniment oléo-calcaire à raison de 10% dans la préparation, ne peuvent être employés pour le nettoyage de la peau de bébé ou des personnes âgées sans craindre des risques d'irritations si un rinçage n'est pas effectué après utilisation.

Si la cire d'abeille est utilisée dans les préparations industrielles de liniment oléo calcaire, pour stabiliser ce dernier, ses propriétés épaississantes ne sont pas suffisantes pour obtenir une préparation stable physiquement (absence de déphasage), à faibles concentrations.

L'augmentation de cet ingrédient dans le milieu conduit à une préparation trop épaisse pour être conditionnée en flacon avec ou sans une pompe. Par conséquent nous avons cherché à augmenter la stabilité physique de la préparation sans pour autant augmenter la viscosité du milieu.

Une étude des brevets concernant le domaine des liniments montre que peu de choses ont été protégées concernant la stabilisation de la préparation et ne correspond en rien à la présente invention.

En effet, la majorité des brevets faisant mention du terme liniment à base d'huile d'olive entre autre, correspond à la définition première du liniment citée précédemment : préparations huileuses appliquées par frictions sur le corps.

Parmi ceux-ci nous pouvons citer :

- les brevets chinois protégeant :
  - 5       • CN103479775 : un mélange d'huile d'olive et d'amande douce, d'huile essentielle d'angélique, de vitamine E, d'huile de carthame et autres ingrédients pour traiter les problèmes articulaires
  - CN106728308 : la fabrication d'une pâte à base d'amidon de maïs, d'huile de feuille de thé contenant un certain nombre d'extraits de plantes, pour les traitements de l'eczéma
  - 10       • CN1990003 : une préparation à base d'huile d'olive, d'isopropanol, de moutarde, de camphre et de menthol, destinée aux athlètes
- le brevet Américains US2008175933 protège un mélange à base d'huile d'olive (20%) et d'alcool (49%) et d'autres ingrédients
- 15   – les brevets japonais protégeant :
  - JPH09104623 : un mélange de vitamines dans une base squalène/huile d'olive et myristate d'isopropyle, destiné aux problèmes de peaux
  - JPS5720922 : un antibiotique (nanaomycine) dissous dans
    - 20       une phase huileuse telle que l'huile d'olive, pour le traitement de la trycophytose
- le brevet coréen, KR20030081848 protège une préparation pour la décoloration des cheveux et contenant du persulfate de sodium dispersé dans une huile minérale et une huile végétale telle que
  - 25       l'huile d'olive
- le brevet espagnol ES2281249 protège un mélange à base d'huile d'olive, de camphre, de menthol et de méthyl salicylate
- les brevets philippins PH22017000624 et PH22017000601 protégeant un process de fabrication d'extraction d'une huile de
  - 30       dattier et le mélange constitué par de l'huile d'olive, de l'huile essentielle d'eucalyptus et de l'huile de dattier.
- Le brevet Européen EP3146969 protégeant le mélange calcipotriol et corticoïdes sous forme de liniment constitué d'huile de paraffine

D'autres brevets par contre, mettent en œuvre une réaction de saponification telle que décrite précédemment, mais sans pour autant à chercher à stabiliser la préparation. On retrouve ainsi comme solutions alcalines mises en œuvre :

- 5       – une solution d'ammoniaque tel que cela est décrit dans les brevets suivants et protégeant :
  - GB190925743 : un mélange à base d'huile d'olive, de paraffine, d'ammoniac, d'un demi-œuf et 6 gouttes de lavande destinés aux rhumatismes
  - 10       • GB502083 : un mélange à base d'huile de pied de bœuf avec de l'huile d'olive saponifié par l'ammoniac au laquelle est ajouté des huiles essentielles et du savon liquide
  - GB190406487 : une réaction de saponification de l'huile de colza avec l'ammoniac combiné avec du savon liquide
  - 15       donnant des préparations liquides identiques aux liniments oléo-calcaire en aspect.
  - MXPA01008162 : un mélange d'huiles essentielles et d'huile de paraffine saponifié par une solution d'ammoniaque, ayant des propriétés analgésiques et anti-inflammatoires
- 20       – une solution d'hydroxyde de calcium tel que cela est cité dans les brevets suivants et protégeant :
  - CN106913746 et CN106913745 : une réaction de saponification à chaud entre l'huile de feuille de thé et une solution d'hydroxyde de calcium. Durant cette préparation
  - 25       est ajouté un certain nombre d'autres ingrédients.
  - CN103800401 : une réaction de saponification entre l'huile de sésame et une solution d'hydroxyde de calcium. Après fabrication un certain nombre d'autres ingrédients sont introduits minéraux, vitamine, sucres, etc... Il est fait aussi
  - 30       mention de la présence de monostéarate de glycéryl.
  - CN1839898 : une saponification de l'huile de sésame avec une solution d'hydroxyde de calcium mais différent du précédent en ce que les proportions de chaque phases sont différentes : 30 à 65% (huile) et de 35 à 70% (solution

- alcaline) et ne fait pas mention du monostéarate de glycéryl
- CN103638075 : une composition similaire à la précédente mais se différencie par le fait que la masse de la phase huileuse (huile de sésame) est identique à celle de la phase alcaline et ne contient pas de monostéarate de glycérol
  - CN1616059 : une préparation similaire aux brevets précédents mais fait mention d'un antibiotique ajouté à la préparation. Par contre les concentrations en phase huileuse et alcaline ne sont pas identiques
  - RO121586, RO121672, RO121673 : un mélange à base de lanoline, d'huile de lin, d'huile de foie de requin, de stéarine et de cire d'abeille saponifié par une solution d'hydroxyde de calcium
  - CN101103970, CN101103971, CN101112388 : la formation d'un sel de calcium d'acide gras soit à partir de l'acide linoléique ou de l'acide glycérolinéique, de l'acide stéarique ou glycérostéarique ou de l'acide oléique ou glycérooléique en présence d'une solution d'hydroxyde de calcium
  - KR100837796 : une réaction de saponification entre une huile et l'hydroxyde de calcium, dont ce dernier est obtenu à partir des coquilles d'huîtres
  - KR20080087991 : une réaction de saponification entre une huile végétale ou animale et l'hydroxyde de calcium dans le but d'obtenir des sels de calcium d'acide gras présentant un moindre rancissement comparativement aux huiles elles-mêmes.
  - CN106883955 : une réaction de saponification d'un mélange constitué d'huile d'olive (5-10 parties), d'huile de coprah l'huile (5-15 parties), de feuille de thé (1-5 parties) par une solution alcaline contenant de l'hydroxyde de sodium (2-5 parties) et de l'hydroxyde de calcium (1 partie). Au produit de la réaction est ajouté un extrait d'algues (50-100 parties)
  - CN105851901 et CN105901744 : une réaction de

saponification entre l'huile d'olive (10 à 20%) par une solution à 1% d'hydroxyde de calcium (10%) destinée à la fabrication de substituts de matières grasses pour le domaine alimentaire.

- 5           • RO121763 : une composition cosmétique basée sur la réaction de saponification entre un mélange d'huile de tournesol et d'olive au ratio de 39 à 44 parties et une solution d'hydroxyde de calcium (50 parties). A cette préparation est ajoutée de la glycérine (10 parties)
- 10          • CN102579483 : une réaction de saponification entre l'huile d'olive et une solution d'hydroxyde de calcium dont les proportions respectives sont les suivantes : 2 à 8 parties pour la phase alcaline et 8 à 2 parties pour la phase huileuse
  - Une solution d'hydroxyde de potassium telle qu'utilisée dans
- 15          les brevets suivants et protégeant:
  - CN106118923 : une réaction de saponification entre un mélange constitué d'huile d'avocat, de pépin de raisin, d'olive, de coco, d'abricot et l'hydroxyde de potassium, pour l'obtention d'un savon liquide pour démaquillage
- 20          • PH22015000466 : une réaction de saponification entre un mélange constitué d'huile d'olive et de coco, par une solution d'hydroxyde potassium à laquelle sont ajoutés des extraits de plantes dans le but de faire un savon liquide
- 25          • CN107815366 : une réaction de saponification d'un mélange constitué d'huile de coco (100), de palme (100), de riz (100), d'amande douce (100) et d'olive (100), avec une solution d'hydroxyde de potassium (92). Au produit de cette réaction est ajouté un extrait de jus de fruits, cette préparation étant destinée à soigner l'acné
- 30          • US2016376526 : une réaction de saponification entre un acide gras et de l'hydroxyde de potassium dans le but de former un savon liquide dont la viscosité est régulée par l'addition de chlorure de sodium
- etc....

– une solution d'hydroxyde de sodium telle que citée dans les brevets suivants et protégeant :

- GB191518060 : la fabrication d'un savon à base d'huiles essentielles, d'acide stéarique et d'acide palmitique
- 5      • CN 106867722, CN106434055, CN106467876 : un mélange constitué de plusieurs huiles entre autre de l'huile d'olive, saponifié par une solution d'hydroxyde de sodium
- KR2011004288, KR 20100028984 : une réaction de saponification entre l'huile d'onagre et une solution alcaline
- 10      soit de sodium, de potassium ou de lithium et définissant un taux de saponification, entre 0,001 à 99,9%
- GR1008293 : la fabrication d'un savon à base d'huile d'olive obtenue à partir d'une réaction de saponification en mettant en œuvre de l'hydroxyde de sodium.
- 15      • FR2992216 : un savon exfoliant à base d'huile d'olive obtenu à partir d'un procédé similaire à celui décrit dans le brevet précédent.
- FR2963935 : un savon liquide à base d'huile d'olive obtenu par réaction de saponification à chaud en présence
- 20      d'hydroxyde de sodium, et dilution à chaud par de l'eau, du savon obtenu
- JP2003049199 : un procédé à chaud pour l'obtention d'un savon par réaction de saponification entre de l'huile d'olive ou d'amande douce, ou de palme ou de jojoba et une solution
- 25      d'hydroxyde de sodium.

Ainsi parmi l'étude de tous les brevets cités précédemment, il apparaît que seul le brevet CN102579483 se rapproche le plus de la définition du Formulaire National : Huile d'olive et solution d'hydroxyde de calcium. Seules les masses de

30      chaque phases peuvent varier et sont différentes du rapport « 50:50 » défini précédemment.

Les autres brevets s'éloignent de la définition du formulaire national par le fait que :

– l'huile d'olive se trouve en mélange avec d'autres huiles

- la proportion en masse de chaque phase est différente de celles préconisées par la définition du formulaire national
- et l'agent de saponification (phase alcaline) est différent de celle préconisée par le formulaire National : solution ammoniacale, solution d'hydroxyde de potassium ou solution d'hydroxyde de sodium.

Parmi l'ensemble des brevets cités mettant en œuvre l'hydroxyde de calcium, 3 brevets seulement font mention de l'utilisation de la cire d'abeille (RO121586, RO121672, RO121673) et 1 seul de l'utilisation du stéarate de glycéryl comme stabilisant.

De même dans le cas des brevets mettant en œuvre l'hydroxyde de potassium conduisant à des savons liquides par réaction de saponification, aucun d'entre eux ne fait mention d'un agent stabilisant de la préparation.

Ainsi après une étude approfondie de la littérature dans le domaine des liniments tels que définis au Formulaire National, ou de la fabrication des savons liquides, il n'a pas été permis de mettre en évidence une solution efficace pour éviter le déphasage d'une telle préparation.

Partant de cet état de fait et pour y remédier, l'invention a notamment pour objet des savons liquides surgras, mécaniquement stables, destinés au nettoyage des peaux délicates, obtenus par réaction de saponification à froid, comprenant :

i) une phase huileuse, constituée de matières grasses dont les acides gras sous forme de triglycérides, présentent des chaînes carbonées ayant un nombre d'atome de carbones compris entre 12 et 18 ( $C_{12}$  à  $C_{18}$ )

ii) une phase aqueuse alcaline, constituée par des hydroxydes ou des sels d'ions alcalin ou alcalino terreux dont la concentration en solution aqueuse conduit à un pH compris entre 10 et 13 et un  $pK_b$  compris entre 0,75 et 2,5

iii) un ou plusieurs agents de stabilisation mécanique, à une concentration supérieure à 5% en masse par rapport à la masse totale

du produit fini et appartenant à la famille des amidons natifs ou modifiés insolubles à froid en milieu aqueux, dont la taille des particules est comprise entre 1 et 100µm

5 iv) un ou plusieurs additifs choisis parmi la classe des épaississants naturels, des acides, des systèmes tampons, des conservateurs et des antioxydants, et leurs mélanges,

la proportion de chaque phase étant identique et au maximum représente chacune 50% en masse, de la masse final du produit final,

10 la réaction de saponification étant telle que les carboxylates formés se trouvent dispersés dans la phase huileuse en excès, la viscosité du milieu pouvant aller de 1000 mPa.s (cPs) et 30.000 mPa.s (cPs) mesurée à la température de 20°C, le pH de 4 à 8 et la taille des globules huileux de 5 à 15 µm.

15 Ainsi la présente invention a pour but de développer des préparations liquides constituées d'une phase huileuse représentant au maximum 50 % de la masse finale de la préparation et d'une phase aqueuse alcaline représentant aussi au maximum 50% de la masse du produit fini, le mélange de ces deux phases conduisant à la formation d'un savon par réaction de saponification entre les acides gras de la phase huileuse et l'alcali solubilisé dans la phase aqueuse. La réaction de saponification est réalisée à froid. La quantité d'alcali mise en œuvre est telle que la saponification de la phase huileuse n'est pas complète, conduisant ainsi à la formation de carboxylates d'acides gras (produits de la réaction de saponification) dispersés dans la phase 20 huileuse. La dispersion de ces carboxylates est parfaite par addition dans le milieu d'une substance ayant un rôle de tensioactif mécanique.

25 On entend par « tensioactif mécanique », une substance capable de stabiliser une préparation sans mettre en œuvre des réactions électrophiles, comme cela est observé avec les tensioactifs anioniques, cationiques ou amphotères. Le produit obtenu est 30 mécaniquement stable sous l'effet, à titre d'exemple, d'une centrifugation ou d'un tout autre processus mécanique susceptible de détériorer en temps normal le produit.

Les préparations issues de la présente invention, possèdent des

propriétés :

- nettoyantes de par la présence d'une phase savonneuse (carboxylates)
- et protectrices en raison d'un excès d'huile dans le milieu, permettant de maintenir l'équilibre du film hydrolipidique à la surface de la peau lors du nettoyage.

La préparation ainsi obtenue est considérée comme un savon liquide surgras dont le pH peut être ajusté pour se rapprocher du pH physiologique de la peau, 7-8 pour la peaux des bébés et 4-5 pour les adultes.

Un tel savon peut donc être utilisé pour tous types de peaux et entre autres les « peaux délicates ».

Cette invention est basée sur le fait que certaines substances insolubles en milieu huileux et aqueux, présentent dans un environnement lipophile des propriétés physiques inattendues donnant naissance à des solutions huileuses de viscosité non négligeable (100 à 200 mPa.s (cPs)) alors que leur pouvoir épaississant par gonflement ou gélification, dans ce même environnement est totalement nul et ceci que ce soit à froid ou après chauffage.

Ainsi pour des concentrations définies en ces substances dans la phase huileuse, il est possible de stabiliser des solutions huileuses contenant des carboxylates d'acide gras résultant d'une réaction de saponification. Les solutions ainsi réalisées restent suffisamment liquides pour être conditionnées en flacons munis ou non d'une pompe ou en unidoses.

On entend par « substances stabilisantes » ou « agents stabilisants » tout produit qui évite le déphasage d'une émulsion (apparition de deux phases) ou la sédimentation (formation d'un dépôt) ou le crémage (formation d'une phase solide à la surface du produit) des particules en suspension dans un milieu.

Les substances stabilisantes mises en œuvre dans la présente invention, sont des matières premières d'origine naturelle très utilisées dans le domaine pharmaceutique, cosmétique et diététique et alimentaire.

L'obtention desdites préparations nettoyantes faisant l'objet de la présente invention font appel à des substances dites substances stabilisantes qui en solution huileuse conduisent, après réaction de saponification, à des préparations de faibles viscosité, stables dans le temps.

On entend par «préparations stables dans le temps», des préparations qui après 3 mois de stockage et plus, à température ambiante, ne présentent pas de phénomène de déphasage.

Ces dites substances stabilisantes peuvent être utilisées seules dans la phase huileuse, à une concentration supérieure au égale à 5% par rapport à la masse totale du produit fini, ou en mélange (combinaison de plusieurs substances stabilisantes) à la même concentration dans le produit fini, donnant naissance après réaction de saponification entre la phase huileuse et la phase aqueuse alcaline, à une solution stable de faible viscosité contenant des carboxylate d'acide gras dispersés dans l'excès huile n'ayant pas réagi.

On entend par « viscosités faibles » des viscosités comprises entre 1.000 et 10.000 mPa.s (cPs), déterminées à 20°C à l'aide de la technique du mobile tournant définie à la Pharmacopée Européenne (Pharm. Europ. (2.2.10)).

Ces mêmes substances peuvent être utilisées en association avec d'autres excipients dits de structuration, ayant pour but d'augmenter la viscosité du milieu.

Ainsi ces substances stabilisantes de par leur faible influence sur la viscosité du produit fini, assurent un conditionnement en flacons ou en unidoses et permettent l'emploi facile par le consommateur.

De plus il est observé que le mélange final obtenu présente une certaine thixotropie amplifiant la stabilité physique du produit au cours du temps.

On entend par « thixotropie » la propriété qu'a un mélange à prendre un aspect gélifié au repos et qui par agitation manuelle (retournement du flacon) reprend sa forme liquide.

Les substances stabilisantes permettant d'obtenir lesdites

préparations liquides et jouant le rôle de « tensioactifs mécaniques (ou agents de stabilisation mécanique)», appartiennent à la classe des polymères naturels, les polysaccharides:

5 Les polysaccharides retenus dans le cadre de cette invention sont les amidons et en particulier les amidons natifs.

On entend par « amidon natifs », les amidons tels qu'ils sont contenus dans les céréales, les légumineuses, les tubercules, les racines et les fruits, lors de leur extraction, ces derniers n'ayant subi aucune modification structurelle qu'elle soit physique, chimique ou  
10 enzymatique.

Les amidons natifs sont des polymères de glucose. Les molécules de glucose sont enchaînées soit de façon :

- linéaire : amylose
- ramifiée : amylopectine

15 Généralement les amidons dits natifs, amidons tels qu'ils sont extraits des plantes, sont constitués par le mélange de ces deux structures.

Sur le plan physique, le grain d'amidon est formé de  
20 différentes couches de ces deux molécules et sont positionnées de façon identique à la structure d'un oignon : formation de strates entre l'amylose et l'amylopectine au sein d'un même grain.

En fonction de leur provenance botanique, la proportion de ces deux polymères varie telle que cela est montré dans le tableau I ci-  
25 après.

|                       | AMYLOSE<br>% | AMYLOPECTIN % | TAILLE DES<br>GRAINS (µm) |
|-----------------------|--------------|---------------|---------------------------|
| Maïs                  | 25%          | 75%           | 11                        |
| Maïs cireux           | 1 - 5%       | 95 - 99%      |                           |
| Blé                   | 25%          | 75%           | 22 - 36                   |
| Pomme de terre        | 20%          | 80%           | < 110                     |
| Tapioca               | 17%          | 83%           | 5 - 20                    |
| Maïs riche en amylose | 50 - 70%     | 30 - 50%      |                           |
| Riz                   | 23%          | 77%           | 2 - 8                     |
| Orge                  | 24%          | 76%           | 10 - 25                   |
| Sorgho                | 25%          | 75%           | 8 - 15                    |

Tableau I : caractéristiques physico chimiques de différents types d'amidons

Tels quels les amidons natifs ne présentent pas de propriétés épaississantes

5 Ce n'est qu'en chauffant les grains d'amidons en présence d'eau, que leur propriété épaississante est exaltée.

10 Les grains gonflent jusqu'à une température dite température de gélatinisation, propre à chaque type d'amidon. C'est l'étape de gélification des amidons (voir tableau II). En poursuivant le chauffage en milieu aqueux, l'hydratation des grains d'amidon est maximale. Il y a éclatement de ces derniers (séparation des différentes couches), libérant ainsi l'amylopectine et l'amylose et conduisant à la formation d'une solution colloïdale.

15 Cette hydratation se concrétise sur le plan physique par une augmentation de la viscosité de la solution qui par refroidissement donne naissance au cours du temps à un gel. C'est le phénomène de rétrogradation.

20

25

| TYPE D'AMIDON  | TEMPERATURE DE GELATINISATION |
|----------------|-------------------------------|
| Maïs           | 62-80°C                       |
| Maïs cireux    | 63-72°C                       |
| Blé            | 52-85°C                       |
| Pomme de terre | 58-65°C                       |
| Tapioca        | 60-65°C                       |
| Riz            | 55-59°C                       |

Tableau II : température de gélatinisation de différents amidons natifs

Si en milieu aqueux le comportement des amidons est bien défini, il n'en est pas de même en milieu huileux tel que l'indique Miroslaw M. Kasprzak et All. (Foods hydrocolloids, 81 [2018], pp 409-418, ISSN1873-7137). Peu de choses ont été décrites concernant le comportement des amidons natifs dans de tels milieux et encore moins en tant que stabilisant mécanique de particules (solides ou liquides) en milieux huileux.

Conformément aux commentaires précédents, l'étude des brevets n'a pas conduit à identifier des applications similaires à celle faisant l'objet de la présente invention.

En effet aucun brevet mentionne l'utilisant des amidons à l'état natif, comme agents stabilisants (chimiques ou mécaniques) d'émulsions de type eau dans huile (E/H ou W/O, « W » pour water et « O » pour oil).ou huile dans eau (H/E ou O/W) lors d'une réaction de saponification.

Certains brevets tel que le brevet Américain US2015337120 fait mention d'un système émulsifiant constitué de cellulose, d'hémicellulose et d'amidon sous forme de fibres dispersées dans une phase huileuse et une phase aqueuse dont la phase huileuse représente 60% de la masse totale de la préparation. La viscosité de ce système est telle qu'elle peut conduire à des formes masticables, ou pelliculables (formes solides) donc de viscosité supérieure à celle

définie dans la présente invention. D'autre part il n'est pas fait mention des huiles pouvant être utilisées dans ce système, ni d'une quelconque phase alcaline aqueuse donnant naissance à une réaction de saponification.

5           Un autre brevet Américain US5676994, protège un système émulsifiant obtenu à partir d'une solution d'amidon portée à ébullition et introduit progressivement dans la phase huileuse. Dans le cas présent l'amidon subit une gélatinisation : destruction du grain d'amidon libérant l'amylopectine et l'amylose dans le milieu. Après  
10   refroidissement de l'émulsion obtenue, il y a formation d'un gel qui redevient liquide sous l'effet de la chaleur. La dernière étape décrite dans ce brevet, est l'obtention d'une forme sèche facilement redispersible en milieu aqueux ou huileux. Ainsi ce brevet se différencie de la présente invention par le fait que :

- 15           - aucune phase alcaline aqueuse est mise en œuvre  
              - les proportions des deux phases ne sont pas définies  
              - et il est nécessaire de chauffer la préparation pour atteindre son objectif de stabilisant d'émulsion. Dans le cas présent la stabilisation est obtenue par gonflement de l'amidon jusqu'au  
20   stade de gélification sous l'effet de la chaleur.

              Concernant le brevet WO201208206, si celui-ci met en œuvre des amidons pour stabiliser des émulsions, ces derniers sont des amidons modifiés et en particulier l'octényl succinate d'amidon. Celui-ci est considéré comme un tensioactif chimique tel que les  
25   tensioactifs anioniques, cationiques et amphotères, la partie polaire étant constituée par le groupement octényl succinate.

              De son côté le brevet Américain US2005214432 protège un process de fabrication de sauce blanche utilisée en cuisine, constituée d'une phase huileuse et d'une phase aqueuse stabilisée par l'utilisation  
30   d'amidons natifs, l'amidon de blé, amidon riche en dérivés protéinés. L'émulsion du milieu est réalisée à l'aide d'un système d'ultrasons de fréquence comprise entre 20 et 200 Hz. Par contre, contrairement à la présente invention, la proportion des deux phases est totalement différente. En effet la phase huileuse ne représente que 15% au

maximum, de la masse totale du produit fini et la phase aqueuse pouvant aller jusqu'à 95%. La probabilité d'obtenir une émulsion stable dans de telles conditions est nettement plus importante que dans le cas de la présente invention car même si la température du milieu  
5 est maintenue à 20°C lors du mélange, les ultrasons peuvent engendrer in situ un échauffement des molécules conduisant à une légère hydratation des molécules d'amidon stabilisant plus facilement de telles préparations. D'autre part il n'est nullement pas fait mention de l'utilisation d'une phase aqueuse alcaline et encore moins d'une  
10 réaction de saponification.

Le brevet Japonais JO2007274983 cherche à stabiliser la fabrication de sauces (des roux) par l'utilisation d'amidons sans ajout de tensioactifs chimiques. Mais dans le cas présent, toute la fabrication se fait à chaud et à des températures très élevées proche de  
15 la température de gélification de l'amidon.

De même le brevet HU9603157 met en œuvre une technique similaire à celle décrite dans le brevet précédent, pour la fabrication de beurre allégé en l'absence de tous tensioactifs chimiques, ceux-ci étant substitués par un mélange d'amidon et de pectine, l'amidon  
20 pouvant être un amidon modifié.

Si les brevets précédents ne mettent pas en œuvre la réaction de saponification, le brevet GB305742 décrit la réalisation de solutions à propriétés émulsifiantes destinées aux bitumes des routes et autres types de matériaux de ce genre, par mise en œuvre cette  
25 réaction. Ces solutions sont obtenues à partir d'huiles, de résines oléagineuses et des sous-produits de l'industrie du papier. Ces huiles sont mélangées à de l'amidon de maïs et de l'eau. Le tout est chauffé jusqu'à 50°C, température de gélatinisation de l'amidon. A cette solution est ajoutée de l'hydroxyde de sodium concentré et le tout est  
30 porté à 96°C. Après refroidissement le produit de cette réaction est utilisé comme émulsifiant.

Si ce brevet se rapproche le plus possible de la présente invention, il se différencie par le fait que :

-la proportion des phases aqueuse alcaline et huileuse n'est pas

mentionnée

- l'agent de saponification est l'hydroxyde de sodium concentré
- et un chauffage est nécessaire pour réaliser une telle solution émulsifiante.

5            Parmi les amidons natifs pouvant faire l'objet de la présente invention, les amidons natifs de céréales, de légumineuse, de racines, de tubercules, et de fruits sont retenus, entre autre l'amidon de riz, de maïs, de blé, de pomme de terre, de tapioca.

10           A condition qu'ils restent insolubles en milieu aqueux et huileux à froid, les amidons modifiés de ces différentes origines botaniques peuvent faire l'objet de la présente invention.

15           C'est ainsi que les amidons modifiés retenus, sont obtenus par modifications chimiques, la modification physique et enzymatique étant proscrites en raison de l'obtention d'amidons modifiés solubles à froid en milieu aqueux.

Les réactions chimiques que peuvent subir les amidons natifs sont :

- des réactions de substitution conduisant à des amidons :
  - 20           • réticulés : création de liaisons entre deux chaînes polymériques
  - estérifiés et étherifiés : substitution d'un groupement OH de la chaîne polymérique par des groupements hydroxypropyl, hydroxyéthyl ou acétyl
- 25           -des réactions d'hydrolyse conduisant à des amidons présentant de courtes chaînes polymériques :
  - Les dextrines : amidon ayant subi une dépolymérisation puis recombinaison en polymères ramifiés de courte chaîne. Ces amidons ne présentent pas le phénomène de rétrogradation
  - 30           • Les amidons hydrolysés conduisant à des polymères non ramifiés de courtes chaînes. Ces amidons présentent un fort pouvoir de rétrogradation. Ils peuvent subir par la suite des réactions de substitution comme définies précédemment.
- des réactions d'oxydation conduisent à la substitution des

groupements hydroxyles par des groupements COOH ou CO. Lors des réactions d'oxydation il y a dépolymérisation des amidons donnant naissance à des molécules ayant de courtes chaînes polymériques. Ces amidons ne présentent pas de phénomène de  
 5 rétrogradation de par l'encombrement stérique des groupements COOH et CO, empêchant ainsi la formation de liaisons hydrogène entre les chaînes polymériques.

De quelque origine végétale que soit l'amidon natif ou modifié  
 10 retenu, la taille des grains d'amidon est primordiale pour que ce dernier agisse en tant que « tensioactif mécanique » ou « stabilisant mécanique ».

La figure 1 correspond à une photographie par microscope électronique d'amidon de riz en suspension dans la phase huileuse. On  
 15 observe l'absence de gonflement des grains.

La figure 2 correspond à une photographie par microscope électronique d'amidon de riz en suspension dans le liniment après réaction de saponification, au début du processus d'homogénéisation. On observe la répartition des grains d'amidon à la surface des  
 20 globules d'huiles

En effet les photos microscopiques (Figure 1 et Figure 2) des émulsions obtenues au stade industriel, montrent que les grains d'amidon se positionnent à la surface des globules d'huiles. Plus les particules d'amidon seront petites et plus le rôle de « tensioactif  
 25 mécanique » sera performant. Les grains d'amidons étant par essence hydrophiles, leur positionnement à la surface du globule d'huile rend celui « hydrophile » en périphérie facilitant son intégration dans le milieu aqueux. Il est supposé que ce mécanisme est lié à la composition du grain d'amidon.

En effet étant constitué de strates d'amylopectine (peu soluble dans l'eau) et d'amylose (soluble dans l'eau), le grain se positionnera de telle façon que la partie amylopectine sera en contact avec la phase  
 30 huileuse et la partie amylose sera tournée vers la phase aqueuse, tel un tensioactif classique présentant un pôle hydrophile et un pôle

lipophile.

Même si la préparation n'est pas portée à la chaleur pour hydrater l'amidon, ce dernier progressivement peut absorber de l'eau provoquant son gonflement, stabilisant de surcroît la préparation en lui donnant l'apparence d'une structure thixotrope.

La taille des particules des amidons natifs et des amidons modifiés doit être comprise entre 1 et 100µm et préférentiellement entre 1 et 20 µm.

Etant donné que les concentrations en amylose et amylopectine sont responsables d'une bonne répartition des grains à l'interface huile/eau, le ratio de ces deux composants au sein du grain d'amidon doit être compris entre 1:5,6 et 1,6:5 (amylose:amylopectine).

Suite à des essais de stabilisation de liniments oléo-calcaire obtenu à froid et conformément à la définition du Formulaire National, la concentration en agent(s) de stabilisation mécanique, de préférence en amidon de riz natif, dans le milieu est comprise entre 5 et 30% en masse par rapport à la masse finale du mélange et préférentiellement entre 7 et 15% par rapport à la masse finale du mélange.

Dans de telles conditions les préparations obtenues présentent une taille de globules huileux inférieure à 25µm (Figure 3) et comprise entre 5 et 15 µm.

La figure 3 correspond à une photographie par microscope électronique d'amidon de riz en suspension dans le liniment après 3 heures d'homogénéisation. On observe que les tailles des globules sont comprises entre 5 et 15 microns.

Un essai de centrifugation de telles préparations (N) obtenues à l'échelle industrielle, montre qu'elles sont aussi stables que des préparations (A) contenant des tensioactifs chimiques et un épaississant de phase huileuse (Bentone®), Figure 4.

La figure 4 représente 4 tubes à essais contenant les préparations (N) et (A) telles que définies ci-avant, soumises à centrifugation, 15 minutes à 4000 trs/min ; les préparations (A) représentant l'ancienne formule à base de Bentone®, et les préparations (N) la nouvelle formule à base d'amidon de riz.

Les amidons, natifs ou modifiés, sont introduits dans la phase huileuse avant réaction de saponification à froid.

5 Cette phase huileuse dans le cas du liniment oléo-calcaire, au sens strict de la définition, est constituée par l'huile d'olive.

Différentes huiles d'olive existent sur le marché et sont caractérisées par la teneur en acide oléique (tableau III)

| TYPES D'HUILES D'OLIVE             | TENEUR EN ACIDE OLEIQUE (g/100g) |
|------------------------------------|----------------------------------|
| Huile d'olive vierge extra pure    | 0,8                              |
| Huile d'olive vierge               | 2,0                              |
| Huile d'olive vierge courante      | 3,3                              |
| Huile d'olive raffinée             | 0,3                              |
| Huile d'olive                      | 1                                |
| Huile de grignons d'olive raffinée | 0,3                              |
| Huile de grignons                  | 1                                |

10 Tableau III : différents types d'huiles d'olive

La composition en acides gras, de C14 à C24, est identique quel que soit le type d'huile, mais elles se différencient au niveau des acide gras « trans ». Les valeurs sont reprises dans le tableau IV

15 suivant :

20

25

| ACIDES GRAS                             | POURCENTAGES                 |                                                  |                                                           |
|-----------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| C <sub>14</sub>                         | 0,0-0,05                     |                                                  |                                                           |
| C <sub>16</sub>                         | 7,5-20                       |                                                  |                                                           |
| C <sub>16-1</sub>                       | 0,3-3,5                      |                                                  |                                                           |
| C <sub>17</sub>                         | 0,0-0,3                      |                                                  |                                                           |
| C <sub>17-1</sub>                       | 0,0-0,3                      |                                                  |                                                           |
| C <sub>18</sub>                         | 0,5-5,0                      |                                                  |                                                           |
| C <sub>18-1</sub>                       | 55,0-83,0                    |                                                  |                                                           |
| C <sub>18-2</sub>                       | 3,5-21                       |                                                  |                                                           |
| C <sub>20</sub>                         | 0,0-0,6                      |                                                  |                                                           |
| C <sub>20-1</sub>                       | 0,0-0,4                      |                                                  |                                                           |
| C <sub>22</sub>                         | 0,0-0,2                      |                                                  |                                                           |
| C <sub>24</sub>                         | 0,0-0,2                      |                                                  |                                                           |
|                                         | Huiles<br>d'olive<br>vierges | Huile d'olive<br>et huile<br>d'olive<br>raffinée | Huile de<br>grignon et<br>huile de<br>grignon<br>raffinée |
| Acide trans                             |                              |                                                  |                                                           |
| C <sub>18-1T</sub>                      | 0,0-0,05                     | 0,0-0,2                                          | 0,0-0,4                                                   |
| C <sub>18-2T</sub> + C <sub>18-3T</sub> | 0,0-0,05                     | 0,0-0,3                                          | 0,0-0,35                                                  |

Tableau IV : composition en acides gras des huiles d'olives

Les huiles sont caractérisées par :

- 5 - l'indice de saponification répondant à la définition suivante :  
quantité d'hydroxyde de potassium, exprimée en milligrammes,  
nécessaire à la neutralisation des acides gras libres et à la  
saponification des esters présents dans 1g de substances  
(Pharmacopée Européenne (2.5.1))
- 10 - l'indice d'iode répondant à la définition suivante : quantité  
d'halogène (iode), exprimée en milligrammes, susceptibles d'être  
fixée par 100 g de substances. Cet indice permet de déterminer la  
teneur en acides gras insaturés (Pharmacopée Européenne (2.5.4))
- 15 - l'insaponifiable : taux de substances non volatiles à 100°-105°C,  
exprimé en pourcentage, obtenues par extraction en milieu  
organique (Pharmacopée Européenne (2.5.7))

Dans le cas des huiles d'olive ces trois paramètres sont repris

dans le tableau suivant (tableau V)

| TYPES D'HUILES           | INDICE DE SAPONIFICATION | INDICE D'IODE | INSAPONIFIABLE |
|--------------------------|--------------------------|---------------|----------------|
| Huiles d'olive vierges   | 184-196                  | 75-94         | 15g/kg         |
| Huiles d'olive raffinées | 184-196                  | 75-94         | 15g/kg         |
| Huiles d'olive           | 184-196                  | 75-94         | 15g/kg         |
| Huiles de grignons       | 182-193                  | 75-92         | 30g/kg         |

Tableau V : caractéristiques chimiques des huiles d'olive

5           Chacune de ces huiles peuvent être utilisées pures ou en mélange dans la présente invention.

          A l'état pur la quantité mise en œuvre doit être égale à celle de la phase aqueuse alcaline et représentée au maximum 50% en masse de la masse finale du produit fini ; de préférence comprise entre 40% et  
10       50% en masse, par rapport à la masse finale du produit fini.

          En mélange, la concentration en huile d'olive vierge doit être comprise entre 5% et 95% par rapport à la masse de la phase huileuse.

          Le terme « oléo » dans liniment oléo-calcaire signifie au sens large « gras ». Par conséquent au vue de l'étude bibliographique des  
15       brevets, il est possible d'introduire d'autres matières grasses autres que de l'huile d'olive dans la préparation à condition de respecter la proportion entre la phase aqueuse alcaline et la phase huileuse.

          En effet il n'a pas été mis en évidence lors de l'étude des brevets, une préparation obtenue par réaction de saponification d'une  
20       phase huileuse autre que de l'huile d'olive, par une solution aqueuse alcaline et stabilisée par addition d'un amidon natif ou modifié dans le milieu.

          On entend par « matières grasses » toutes substances renfermant des acides gras saturés, mono et polyinsaturés et/ou sous  
25       forme trans, qu'elles soient sous forme liquide (huile) ou sous forme semi solide (beurres et graisses). Ces matières grasses peuvent être d'origine végétale ou d'origine animale.

          Les matières grasses pouvant faire l'objet de cette présente invention sont nombreuses et sont obtenues à partir de fruits de

certaines arbres. Elles sont définies par une composition en acides gras dont le nombre d'atomes de carbone sur la chaîne carbonée de ces derniers, peut aller de C8 (acide caprylique) à C26 (acide cérotique) et voir plus. Ces huiles sont en fait des mélanges de triglycérides d'acides gras répondant à la structure décrite précédemment à l'équation (1), conduisant ainsi après réaction de saponification à la formation in situ de glycérine.

De préférence, les matières grasses de la phase huileuse sont des huiles et des beurres d'origine végétale.

Dans la présente invention sont retenues les huiles contenant en majorité des triglycérides d'acides gras à chaîne carbonée allant de C12 à C18.

Ces acides gras peuvent être :

- saturés tels que l'acide palmitique (C16), l'acide stéarique (C18), l'acide arachnique (C20)
- mono insaturés tels l'acide palmitoléique (C16-1), l'acide oléique (C18-1)
- et poly insaturé tels que l'acide linoléique (C18-2) et l'acide linolénique (C18-3).

La composition en acides gras des matières grasses autres que les huiles d'olives, et plus particulièrement les huiles retenues pour la présente invention, est la suivante :

- teneur en acides gras saturés de C12 à C18 compris entre 10 à 95% en masse par rapport à la masse totale de l'huile
- teneur en acides gras mono saturés de C12 à C18 compris entre 15 et 95% en masse par rapport à la masse totale de l'huile
- teneur en acide gras poly insaturés de C12 à C18 compris entre 5 et 60% en masse par rapport à la masse totale de l'huile.

Une liste de ces différentes huiles est donnée ci-après dans le tableau VI mais n'est en aucun cas une liste limitative des matières grasses pouvant être utilisées dans la présente invention.

| <b>HUILES<br/>VEGETALES</b> | <b>AC.<br/>SATURES<br/>(%)</b> | <b>AC. MONO<br/>INSATURES<br/>(%)</b> | <b>AC. POLY<br/>INSATURES<br/>(%)</b> |
|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Amande douce                | 6 - 8                          | 65,83                                 | 25                                    |
| Huile palme                 | 45,5                           | 41,6                                  | 8,3                                   |
| Beurre de karité            | 35 - 45                        | 40 - 45                               | 5 - 7                                 |
| Huile de coprah             | 85                             | 6,6                                   | 1,7                                   |
| Huile de lin                | 9,4                            | 20,2                                  | 66                                    |
| Huile de ricin              | 1 - 2                          | 85 - 88                               | 5 - 6                                 |
| Huile de pépin de<br>raisin | 9,6                            | 16,1                                  | 69,9                                  |
| Huile de jojoba             | 1 - 2                          | 95,97                                 | 0                                     |
| Huile d'onagre              | 5 - 7                          | 5 - 11                                | 70 - 75                               |
| Huile de colza              | 7,36                           | 63,27                                 | 28,14                                 |
| Huile de neem               | 28 - 30                        | 45 - 48                               | 11 - 12                               |
| Huile d'avocat              | 11,56                          | 70,55                                 | 13,48                                 |
| Huile d'argan               | 13 - 17                        | 45 - 48                               | 31 - 35                               |
| Huile de bourrache          | 12 - 22                        | 18 - 19                               | 35 - 40                               |
| Huile de chanvre            | 8 - 10                         | 9 - 14                                | 55 - 60                               |
| Huile de nigelle            | 10 - 15                        | 18 - 29                               | 50 - 60                               |
| Huile de coton              | 25,5                           | 21,3                                  | 48,1                                  |
| Huile de germe de blé       | 18,8                           | 15,9                                  | 56,5                                  |
| Huile de soja               | 14,5                           | 23,2                                  | 11,2                                  |
| Huile de maïs               | 12,7                           | 24,7                                  | 63,0                                  |
| Huile de tournesol          | 11,9                           | 20,2                                  | 72,1                                  |

Tableau VI : profil en acides gras de certaines huiles

Ces huiles peuvent amplement substituer l'huile d'olive du liniment oléo-calcaire soit :

- 5 - partiellement et dont la proportion en huile d'olive est comprise entre 5 et 95% en masse, de la masse totale de la phase huileuse
- en totalité, représentant ainsi au maximum 50% en masse de la masse totale du produit fini, cette phase huileuse pouvant être un mélange de différentes huiles autre que de l'huile d'olive, de proportions variables mais respectant le taux maximal final de 50% dans le produit fini.

La saponification à froid de la phase huileuse, qu'elle contienne de l'huile d'olive en totalité, ou un mélange d'huiles d'olive de différents types, ou un mélange d'huile d'olive et d'une autre huile et/ou une autre huile ou mélange d'autres huiles, autre que de l'huile

d'olive, est obtenue par addition dans le milieu d'une solution alcaline.

Dans la présente innovation, et conformément au Formulaire National, cette solution alcaline est obtenue à partir d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium, ou eau de chaux.

La solution saturée d'hydroxyde de calcium conduit à une teneur de 1,69g/litre d'hydroxyde de calcium dissous dans le milieu.

Une telle solution présente un pH de 12,4 et un pKb de 2,43.

Le pKb est une constante qui permet de calculer la force d'une solution alcaline, correspondant au nombre d'ions  $\text{OH}^-$  présent dans le milieu. Plus cette constante est faible est plus la solution alcaline est forte.

Par addition de cette solution à la phase huileuse contenant l'amidon et par simple agitation du milieu il y a formation de carboxylates de calcium (phase savonneuse du liniment) et de glycérine.

L'étude des brevets dans le domaine de la fabrication des savons, qu'ils soient liquides ou solides, ou voire des liniments autres que ceux répondant à la définition du Formulaire National, a montré que cette phase savonneuse ou le savon lui-même, pouvait être obtenue à partir de différentes solutions alcalines autre qu'une solution d'hydroxyde de calcium. Celles-ci peuvent être à base de sodium (hydroxyde ou carbonate de sodium), de potassium (hydroxyde ou carbonate) ou d'ammoniaque. De plus cette étude a montré qu'aucune des préparations issues de ces réactions de saponifications faisaient l'objet d'une stabilisation du produit fini par l'addition d'amidon natifs ou modifiés dans la phase huileuse avant réaction.

Par conséquent, la présente invention peut s'appliquer à la formation d'un liniment « oléo-alcalin » obtenu à partir de solutions aqueuse alcalines qui présentent un pH compris entre 10 et 13 et un pKb compris entre 0,75 et 2,5.

On entend par « oléo-alcalin », un liniment obtenu dans les mêmes conditions que celles décrites dans la présente invention mais dont la solution alcaline est obtenue par dissolution d'une autre

substance autre que le calcium mais appartenant à la classe des alcalins et des alcalino-terreux tels le sodium, le potassium, le lithium (alcalins), le calcium, et le magnésium (alcalino-terreux). Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les ions alcalins ou

5 alcalino-terreux présents dans une phase aqueuse alcaline pour l'obtention d'un savon liquide surgras selon l'invention, se présentent sous forme d'hydroxydes, de carbonates ou de phosphates.

Parmi ces solutions présentant un pH compris entre 10 et 13, nous pouvons citer :

- 10 - les solutions à base d'hydroxyde de magnésium (solution saturée),
- les solutions à base de carbonate de potassium à la concentration de 1,30% m/V  $\pm$  5%
- les solutions à base d'hydroxyde de potassium à la concentration de 0,06% m/V  $\pm$  5%
- 15 - les solutions à base de carbonate de sodium à la concentration de 1,06% m/V  $\pm$  5%
- les solutions à base d'hydroxyde de sodium à la concentration de 0,04% m/V  $\pm$  5%
- les solutions à base de phosphate trisodique à la concentration de
- 20 1,63% m/V  $\pm$  5%

Ainsi les concentrations en substances alcalines de la phase aqueuse sont telles que lors de l'addition de ces solutions en quantité égale à celle de la phase huileuse, il y a formation par simple agitation de carboxylates dispersés dans un excès huile n'ayant pas été

25 saponifiée. Conformément à la définition du Formulaire National, la concentration en solution aqueuse alcaline dans la présente invention, doit donc être égale à celle de la phase huile et représenter au maximum 50% en masse de la masse finale du produit fini ; de préférence comprise entre 40% et 50% en masse, par rapport à la

30 masse finale du produit fini. Même si le pH de la préparation finale après réaction de saponification chute, celui-reste relativement élevé et ne peut être utilisée telle quelle pour le nettoyage de la peau des bébés ou des personnes âgées. Par conséquent il est possible de disperser dans la phase huileuse, soit :

- un acide tel que l'acide sorbique, citrique, malique, lactique, etc....
- ou un système tampon acide de type phosphate disodique/phosphate monosodique monohydraté, acétate de sodium/acide acétique, phosphate monopotassique/phosphate disosique, etc....

5 ramenant le pH de la préparation au pH physiologique de la peau de bébé (7-8) ou de l'adulte (4-5).

La concentration de ces substances dans le milieu est fonction du pH recherché ; le pH étant compris entre 4 et 8.

10 Le produit fini obtenu à partir de cette réaction présente une viscosité de l'ordre de 1100 mPa.s (cPs). Sous cette forme là, le produit peut être utilisé comme lotion traitante pour peaux sensibles.

Par contre pour un nettoyage plus en profondeur des peaux abimées, escarres, ou des peaux de bébés au contact des couches, un produit plus consistant est nécessaire.

15 Ainsi il est possible de rajouter au milieu des substances agissant sur la viscosité du produit fini, et notamment des agents épaississants naturels tels que des cires, cire d'abeille, de carnauba, de jojoba, de candellia, de son de riz etc.... et ceci à de faibles concentrations comprises entre 0,5 et 5% par rapport à la masse finale  
20 du produit fini.

La présence d'eau dans le milieu et de composés naturels tel que l'amidon, impliquent l'introduction dans le milieu de conservateurs de manière à assurer une propreté microbiologique dans le temps.

25 Des conservateurs naturels de type acide sorbique, sorbate de potassium, acide benzoïque, benzoate de sodium, ou des combinaisons caprylyl glycol éthylhexylglycérin peuvent être utilisés.

Pour éviter tout rancissement de la phase huileuse, il est possible d'ajouter au milieu des antioxydants de type tocophérol, ou  
30 de l'acide ascorbique et des sels d'acide ascorbique tel que le palmitate d'ascorbyl, ou l'association des deux ; de préférence le tocophérol et/ou ses dérivés.

Le process de fabrication mis en œuvre pour l'obtention de ces dits liniments oléo-calcaires ou « oléo-alcalin » comprend :

- la dispersion à froid de l'amidon natif ou modifié dans la phase huileuse contenant ou non un acide ou un système tampon dans le but de ramener le pH du produit fini vers des valeurs physiologiques
- 5    - l'introduction sous agitation, de la phase aqueuse alcaline
- et l'homogénéisation du dit liniment pendant une période de temps fixée en fonction de la taille du lot.

10        Dans le cas de la nécessité d'un épaississant du milieu par une cire naturelle, celle-ci est introduite dans la phase huileuse qui est portée à une température correspondant au point de fusion de cette dernière. Après la fonte, la température du milieu est ramenée à une valeur n'excédant pas 60°C.

15        Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'un savon tel que défini précédemment, pour le nettoyage des peaux humaines délicates.

20        Des exemples de liniments oléo-calcaires obtenus à partir de la présente invention sont présentés ci-après mais ne constituent en aucun cas une liste limitative de formulations.

20

**EXEMPLE N°1 :**

|                                                 |       |
|-------------------------------------------------|-------|
| Huile d'olive vierge                            | 200 g |
| Solution saturée d'hydroxyde de calcium filtrée | 200 g |
| Amidon de riz                                   | 20 g  |

25

Dans un bécher d'une capacité de 500 ml, introduire 200g d'huile d'olive vierge et 20g d'amidon de riz.

Soumettre le mélange à une agitation de 3mn à 20.000 trs/mn à l'aide d'un Ultra Turrax

30

Ajouter ensuite progressivement 200g de solution saturée d'hydroxyde de calcium sous agitation.

Parfaire l'agitation pendant 5 pendant.

Le liniment Oléo calcaire obtenu présente un pH de 9,0 et une viscosité de 1100 mPa.s (cPs).

**EXEMPLE N°2 :**

|    |                                                                                                  |          |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
|    | Huile d'olive vierge                                                                             | 445,70 g |
|    | Vitamine E                                                                                       | 0,10 g   |
|    | Solution d'hydroxyde de calcium                                                                  | 444,44 g |
| 5  | Cire d'abeille                                                                                   | 25,00 g  |
|    | Acide sorbique                                                                                   | 1,00 g   |
|    | Amidon de riz                                                                                    | 100,00 g |
|    | Sensiva® SC10                                                                                    | 12,50 g  |
| 10 | Dans un bécher d'une capacité de 1500 ml, introduire :                                           |          |
|    | - 222,85g d'huile d'olive vierge                                                                 |          |
|    | - 25,00 g de cire d'abeille                                                                      |          |
|    | Porter à 75°C le mélange pour faire fondre la cire d'abeille. Stopper le chauffer après la fonte |          |
| 15 | Une fois fondue, sous agitation ajouter :                                                        |          |
|    | - 222,85 g d'huile d'olive                                                                       |          |
|    | - 0,10 g de vitamine E                                                                           |          |
|    | - 100g d'amidon de riz                                                                           |          |
|    | - 1,00 g d'acide sorbique                                                                        |          |
| 20 | Mélanger à 20.000 Trs/mn à l'aide d'un ultra Turrax pendant 5 minutes                            |          |
|    | Introduire sous agitation la solution d'hydroxyde de calcium                                     |          |
|    | Homogénéiser pendant 5 minutes à 20.000 Trs/mn à l'aide d'un ultra Turrax                        |          |
| 25 | Ajouter le Sensiva® SC10 et parfaire l'homogénéisation pendant 3 minutes.                        |          |

Le liniment Oléo calcaire obtenu présente un pH de 7,3 et une viscosité de 12000 mPa.s (cPs).

**EXEMPLE N°3 :**

|    |                                 |          |
|----|---------------------------------|----------|
|    | Huile d'olive vierge            | 222,85 g |
|    | Huile de grignon                | 222,85 g |
| 5  | Vitamine E                      | 0,10 g   |
|    | Solution d'hydroxyde de calcium | 444,44 g |
|    | Cire d'abeille                  | 25,00 g  |
|    | Acide sorbique                  | 1,00 g   |
|    | Amidon de riz                   | 100,00 g |
| 10 | Sensiva® SC10                   | 12,50 g  |

- Dans un bécher d'une capacité de 1500 ml, introduire :
- 222,85g d'huile d'olive vierge
- 15 - 25,00 g de cire d'abeille
- Porter à 75°C le mélange pour faire fondre la cire d'abeille. Stopper le chauffer après la fonte
- Une fois fondue, sous agitation ajouter
- 222,85 g d'huile de grignon
- 20 - 0,10 g de vitamine E
- 100g d'amidon de riz
  - 1,00 g d'acide sorbique
- Mélanger à 20.000 Trs/mn à l'aide d'un ultra Turrax pendant 5 minutes
- 25 Introduire sous agitation la solution d'hydroxyde de calcium
- Homogénéiser pendant 5 minutes à 20.000 Trs/mn à l'aide d'un ultra Turrax
- Ajouter le Sensiva® SC10 et parfaire l'homogénéisation pendant 3 minutes.
- 30
- Le liniment Oléo calcaire obtenu présente un pH de 7,4 et une viscosité de 11000 mPa.s (cPs).

**EXEMPLE N°4 :**

|    |                                                                                                  |          |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
|    | Huile de grignon                                                                                 | 445,70 g |
|    | Vitamine E                                                                                       | 0,10 g   |
|    | Solution d'hydroxyde de calcium                                                                  | 444,44 g |
| 5  | Cire d'abeille                                                                                   | 25,00 g  |
|    | Acide sorbique                                                                                   | 1,00 g   |
|    | Amidon de riz                                                                                    | 100,00 g |
|    | Sensiva® SC10                                                                                    | 12,50 g  |
| 10 | Dans un bécher d'une capacité de 1500 ml, introduire :                                           |          |
|    | - 222,85g d'huile de grignon                                                                     |          |
|    | - 25,00 g de cire d'abeille                                                                      |          |
|    | Porter à 75°C le mélange pour faire fondre la cire d'abeille. Stopper le chauffer après la fonte |          |
| 15 | Une fois fondue, sous agitation ajouter                                                          |          |
|    | - 222,85 g d'huile de grignon                                                                    |          |
|    | - 0,10 g de vitamine E                                                                           |          |
|    | - 100g d'amidon de riz                                                                           |          |
|    | - 1,00 g d'acide sorbique                                                                        |          |
| 20 | Mélanger à 20.000 Trs/mn à l'aide d'un ultra Turrax pendant 5 minutes                            |          |
|    | Introduire sous agitation la solution d'hydroxyde de calcium                                     |          |
|    | Homogénéiser pendant 5 minutes à 20.000 Trs/mn à l'aide d'un ultra Turrax                        |          |
| 25 | Ajouter le Sensiva® SC10 et parfaire l'homogénéisation pendant 3 minutes.                        |          |
|    | Le liniment Oléo calcaire obtenu présente un pH de 7,5 et une viscosité de 9000 mPa.s (cPs).     |          |

## REVENDECATIONS

1° Savons liquides surgras, mécaniquement stables, destinés au nettoyage des peaux délicates, obtenus par réaction de saponification à froid, comprenant :

5            i) une phase huileuse, constituée de matières grasses dont les acides gras sous forme de triglycérides, présentent des chaînes carbonées ayant un nombre d'atome de carbones compris entre 12 et 18 ( $C_{12}$  à  $C_{18}$ )

10           ii) une phase aqueuse alcaline, constituée par des hydroxydes ou des sels d'ions alcalin ou alcalino terreux dont la concentration en solution aqueuse conduit à un pH compris entre 10 et 13 et un pKb compris entre 0,75 et 2,5

15           iii) un ou plusieurs agents de stabilisation mécanique, à une concentration supérieure à 5% en masse par rapport à la masse totale du produit fini et appartenant à la famille des amidons natifs ou modifiés insolubles à froid en milieu aqueux, dont la taille des particules est comprise entre 1 et 100  $\mu m$

20           iv) un ou plusieurs additifs choisis parmi la classe des épaississants naturels, des acides, des systèmes tampons, des conservateurs et des antioxydants, et leurs mélanges,

la proportion de chaque phase étant identique et au maximum représente chacune 50% en masse, de la masse final du produit final,

25           la réaction de saponification étant telle que les carboxylates formés se trouvent dispersés dans la phase huileuse en excès, la viscosité du milieu pouvant aller de 1000 mPa.s (cPs) et 30.000 mPa.s (cPs) mesurée à la température de 20°C, le pH de 4 à 8 et la taille des globules huileux de 5 à 15  $\mu m$ .

30           2° Savons selon la revendication précédente, caractérisés en ce que la proportion de phase huileuse dans le produit fini est comprise entre 40 et 50% en masse par rapport à la masse du produit fini.

3° savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les matières grasses de la phase huileuse sont des huiles et des beurres d'origine végétale.

4° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les matières grasses de la phase huileuse sont constituées par de l'huile d'olive vierge, de l'huile d'olive, de l'huile de grignons d'olive ou un mélange d'au moins deux de ces composants.

5° Savons selon la revendication précédente, caractérisés en ce que la concentration en huiles d'olive vierge est comprise entre 5% et 95% par rapport à la masse totale de la phase huileuse.

6° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les matières grasses autres que les huiles d'olive présentent une composition en acide gras comprenant de 10 à 95% d'acides gras saturés de C<sub>12</sub> à C<sub>18</sub>, de 15 à 95% d'acides gras mono saturés de C<sub>12</sub> à C<sub>18</sub> et de 5 à 60% d'acides gras poly insaturés de C<sub>12</sub> à C<sub>18</sub>.

7° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les matières grasses autres que les huiles d'olive sont utilisées seules au sein de la phase huileuse ou en mélange avec des huiles d'olives ou en mélange entre elles.

8° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les ions alcalins et alcalino-terreux constituant les solutions alcalines aqueuses, sont le sodium, le potassium, le lithium, le calcium et le magnésium.

9° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les ions alcalins ou alcalino-terreux se présentent sous forme d'hydroxydes, de carbonates ou de phosphates.

10° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la proportion de phase aqueuse alcaline dans le produit fini est comprise entre 40 et 50% en masse, par rapport à la masse finale du produit fini.

11° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'agent de stabilisation mécanique est un amidon natif ou modifié insoluble à froid dans la phase aqueuse, obtenu à partir des céréales, des racines, des tubercules, des

fruits et des légumineuses.

12° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que l'agent de stabilisation mécanique est l'amidon de riz natif.

5 13° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la concentration en agent(s) de stabilisation mécanique est comprise entre 5 et 30% de la masse totale du produit fini et préférentiellement entre 7 et 15%.

10 14° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la taille des particules de l'agent de stabilisation mécanique est comprise entre 1 et 20  $\mu\text{m}$ .

15° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la concentration en acides et systèmes tampons conduit à un pH compris entre 4 et 8.

15 16° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les agents épaississants naturels sont des cires telles que la cire d'abeille, de carnauba, de jojoba, de candellia, de son de riz.

20 17° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la concentration en agents épaississant naturels est comprise entre 0,5 et 5% en masse par rapport à la masse totale du produit fini.

25 18° Savons selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les antioxydants sont choisis préférentiellement dans le groupe des tocophérols.

19° Utilisation d'un savon tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, pour le nettoyage des peaux humaines délicates.

FIG. 1

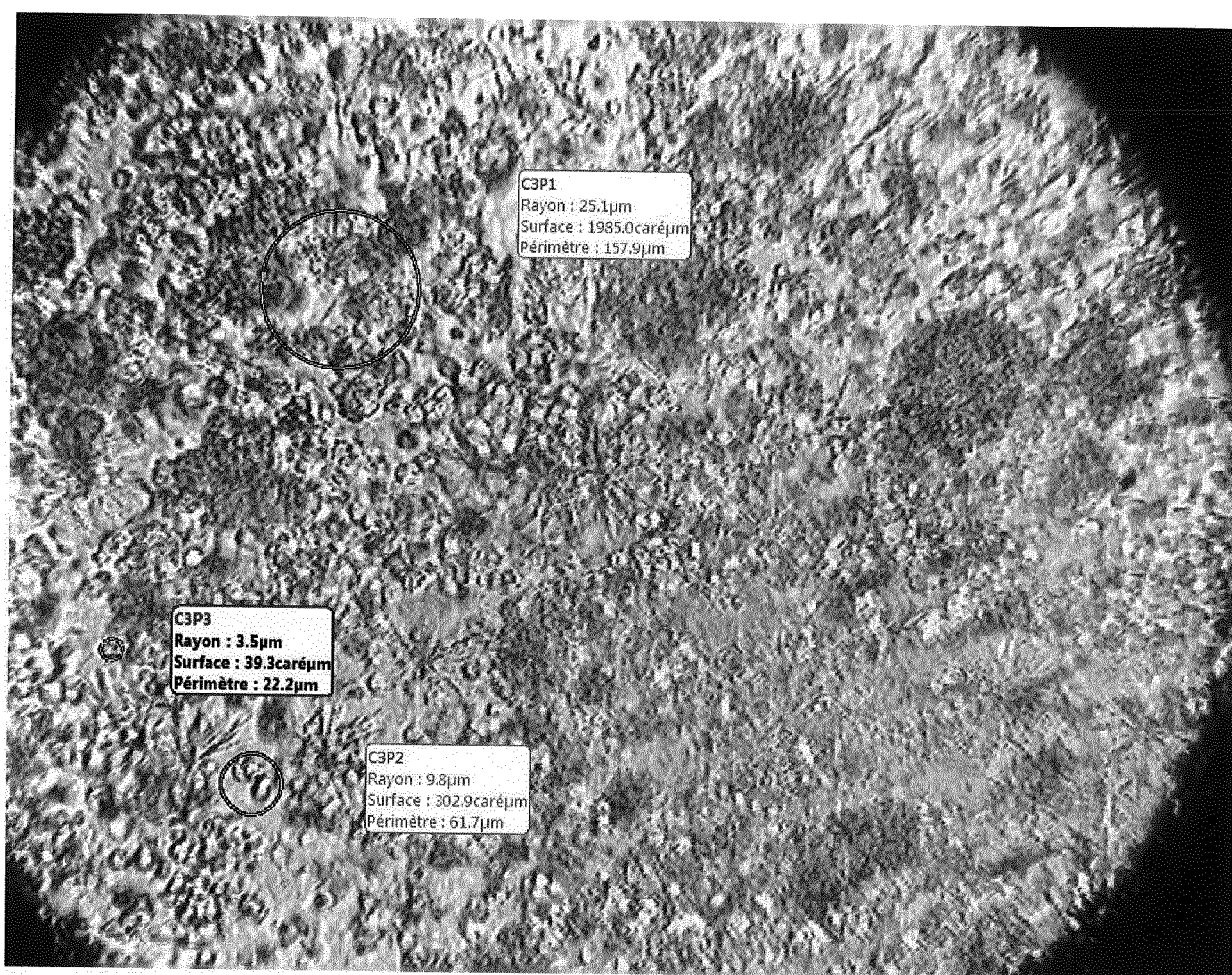


FIG. 2

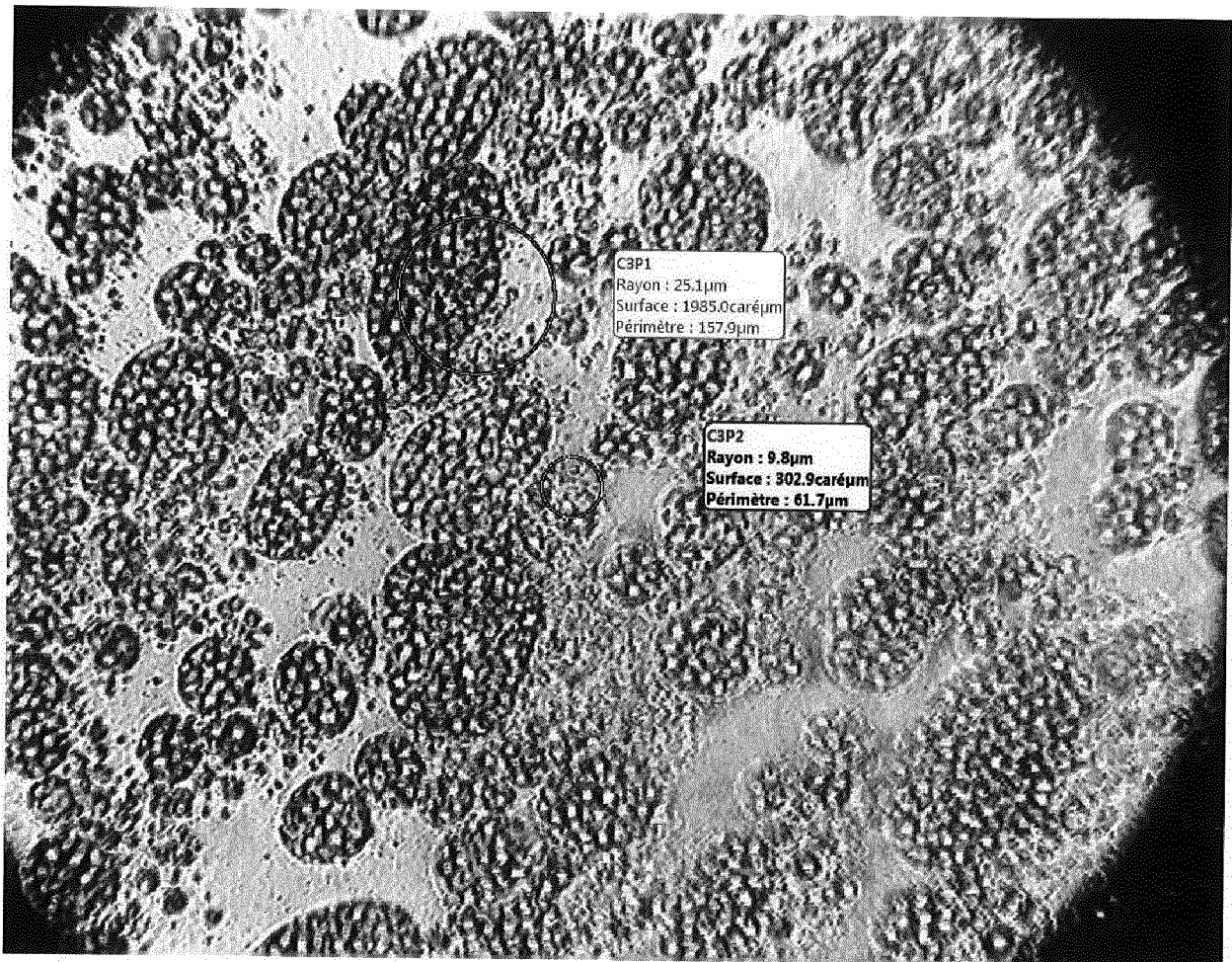


FIG. 3

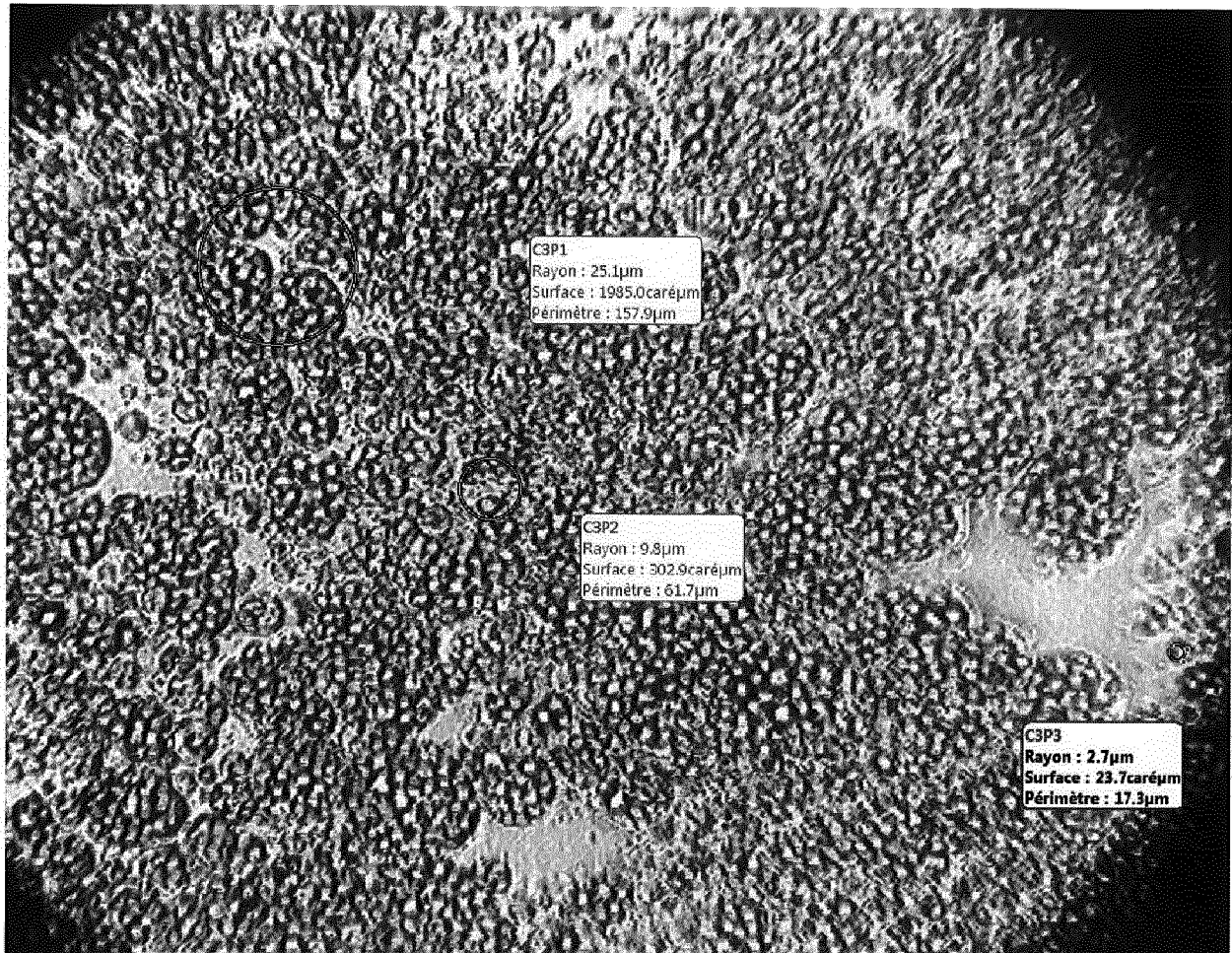
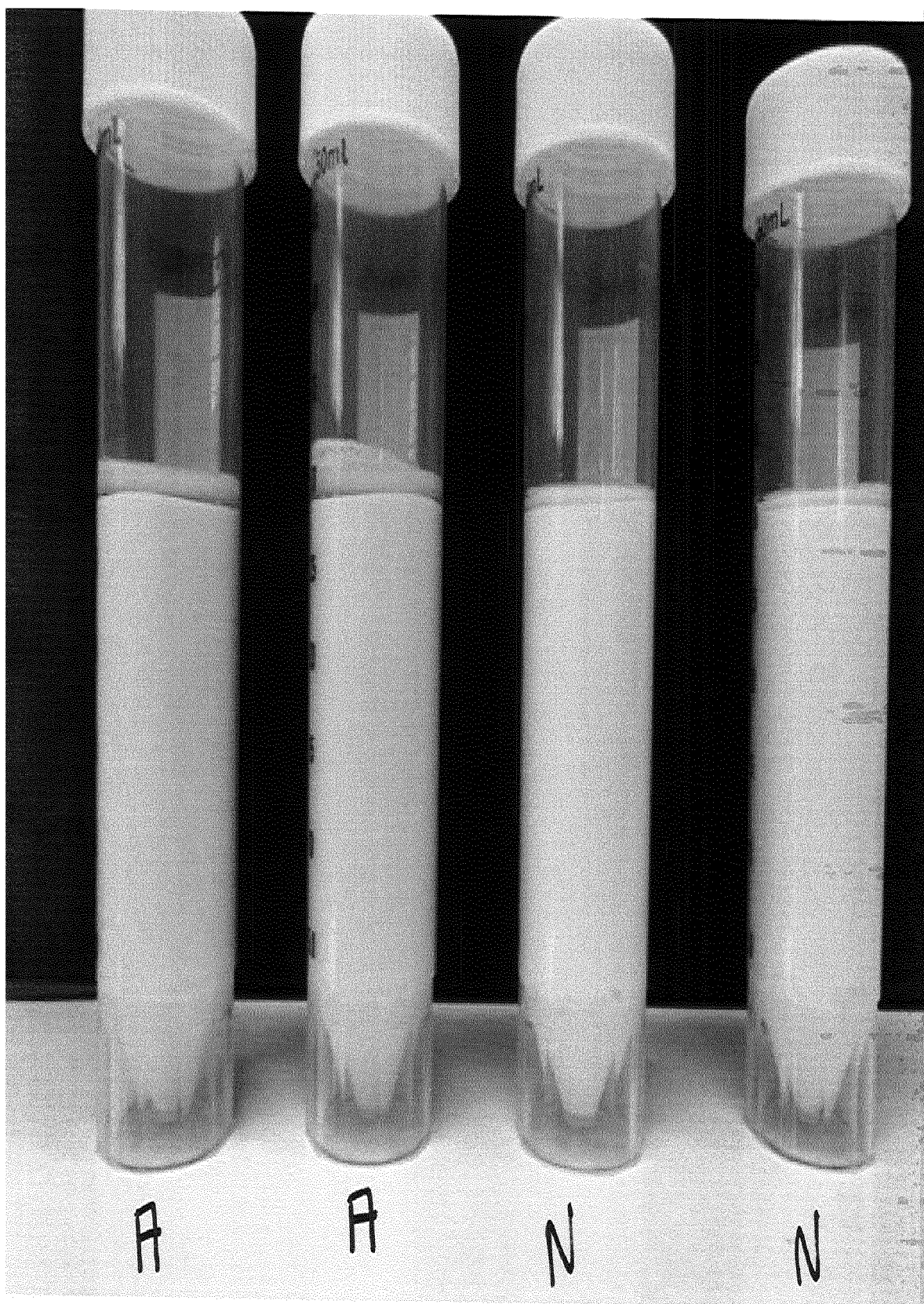


FIG. 4



# RAPPORT DE RECHERCHE

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

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

WO 2017/192109 A1 (BIOARGE BITIKSEL  
KOZMETIK ARASTIRMA GELISTIRME MUHENDISLIK  
LTD STI [TR] 9 novembre 2017 (2017-11-09)

WO 2008/104591 A2 (UNILEVER PLC [GB];  
UNILEVER NV [NL] ET AL.)  
4 septembre 2008 (2008-09-04)

US 2006/258555 A1 (FILIPPINI BRIAN B [US]  
ET AL) 16 novembre 2006 (2006-11-16)

US 2009/232856 A1 (PATEL AMIT [US])  
17 septembre 2009 (2009-09-17)

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

NEANT

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

NEANT