

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.10.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 22.04.94 Bulletin 94/16.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société Anonyme dite: L'OREAL — FR.

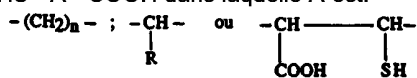
⑦2 Inventeur(s) : Dedieu Michel, Burgaud Hervé, Lapoirie Eric, Gurfein Véronique et Malle Gérard.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Peuscet.

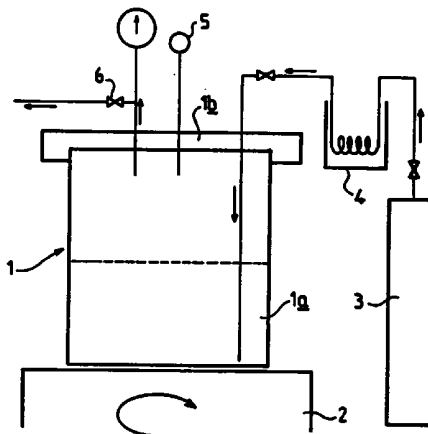
⑤4 Procédé de désodorisation d'un mercaptoacide et produit désodorisé ainsi obtenu.

⑤7 Procédé de désodorisation d'un mercaptoacide de formule HS - A - COOH dans laquelle A est:



dans lequel on extrait la majeure partie des composés malodorants de décomposition du mercaptoacide à l'aide d'un fluide supercritique constitué d'un composé dont la température critique est comprise entre 0 et 135° C et la pression critique entre 10⁶ et 10⁷ pascals, l'extraction étant effectuée en présence d'au moins un solvant polaire du mercaptoacide.

Produit désodorisé obtenu.



PROCEDE DE DESODORISATION D'UN MERCAPTOACIDE ET PRODUIT DESODORISE AINSI OBTENU.

La présente invention concerne un procédé de désodorisation d'un mercaptoacide et le produit désodorisé ainsi
5 obtenu.

Les mercaptoacides sont des dérivés bien connus, qui ont une fonction thiol (-SH) et une fonction acide (-COOH). Ils ont de nombreuses applications. L'acide thioglycolique (ou mercaptoacétique), par exemple, peut être utilisé, sous sa forme acide, comme
10 intermédiaire dans la synthèse de nombreux pesticides et produits pharmaceutiques, ou, sous sa forme acide ou salifiée (en particulier, sel d'ammonium, d'amine, de sodium, de potassium ou de calcium), pour le décapage de surfaces métalliques, le traitement de minerais sulfurés et le traitement des cuirs et peaux ; dans l'industrie cosmétique, il
15 constitue également l'agent réducteur le plus utilisé pour la déformation permanente des cheveux (frisage ou défrisage) et la matière active principale des laits et crèmes dépilatoires. De même, l'acide thiolactique (acide 2-mercaptopropionique) est utilisé comme réducteur pour la déformation permanente des cheveux ou comme constituant des
20 laits et crèmes dépilatoires.

Les mercaptoacides purs ont une légère odeur piquante qui n'est pas vraiment déplaisante. Mais ils contiennent toujours, en pratique, des composés sulfurés, tels que l'hydrogène sulfuré et des mercaptans de faible poids moléculaire, en particulier le méthanethiol
25 ou l'éthanethiol, qui ont une odeur nauséabonde particulièrement désagréable. Il suffit de très faibles quantités de ces composés sulfurés pour que l'on perçoive leur présence à l'odorat, le nez étant dans ce cas le meilleur instrument de détection.

La présence de ces composés malodorants est liée à divers
30 processus de décomposition des mercaptoacides, processus qui sont encore très mal connus mais sont, sans doute, dus à la fois à des mécanismes ioniques et radicalaires pouvant se faire à l'abri de l'air. Cette décomposition et la formation de composés malodorants, qui en résulte, peuvent, d'ailleurs, être suivies au cours du temps par
35 différentes techniques analytiques, en particulier par la méthode dite du "head space" en chromatographie gazeuse.

Dans les différentes applications des mercaptoacides, et plus particulièrement dans leurs applications cosmétiques, l'odeur dégagée par les produits mis en oeuvre constitue une réelle gêne pour les utilisateurs. On a donc essayé de masquer l'odeur des mercaptoacides par des parfums, mais, en général, cette odeur est trop puissante pour pouvoir être masquée de façon satisfaisante.

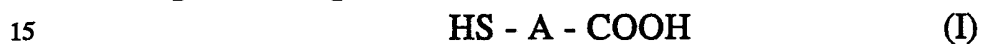
On a également proposé, dans la demande de brevet japonais n° 82-136 280 publiée sous le n° 84/027 866, de désodoriser l'acide thioglycolique, pur ou en mélange avec de l'eau, par extraction par un hydrocarbure non aromatique en C₄-C₈. Mais on a constaté que, si ce procédé d'extraction permet d'extraire les composés malodorants et d'obtenir un acide désodorisé, l'effet de désodorisation obtenu n'est pas durable dans le temps car les composés malodorants se reforment rapidement et annulent le bénéfice obtenu par le traitement ; dans certains cas, l'odeur revient même à un niveau supérieur au niveau initial.

Par ailleurs, il est connu d'utiliser comme fluides d'extraction, des fluides supercritiques. Les fluides supercritiques sont des phases qui sont à une température et une pression supérieures à des valeurs critiques caractéristiques du composé considéré ; dans le domaine supercritique, il n'existe pas de courbe d'équilibre liquide/gaz séparant un domaine, où le composé serait gazeux, d'un domaine, où il serait liquide. Une extraction par un fluide supercritique présente de nombreux avantages ; ceci est particulièrement vrai quand on utilise le dioxyde de carbone : il n'y a pas contamination par un solvant résiduel ; la température critique de CO₂ est proche de la température ambiante, ce qui permet d'effectuer une extraction dans des conditions douces et dans un environnement non oxydant ; CO₂ est un liquide non inflammable et non toxique. De tels procédés d'extraction sont, par exemple, décrits dans P. HUBERT et O. G. VITZHUM *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **17**, 710-715 (1978) ; F. TEMELLI et al, *Food Techn.* **42** (6) 145-150 (1988) . D. A. MOYLER *Supercritical fluids for extract preparation in Distillated Beverage Flavor - Recent developments* J. R. PIGOTT and A. PATERSON, Editions Chichester, England, Ellis HORWOOD Ltd (1989) ; J. W. KING, *Cosmetic and Toiletries*, **106** (8) 61-67 (1991). Dans tous ces procédés, on obtient un extrait gazeux

contenant la substance recherchée et un résidu liquide d'extraction, qui peut être rejeté. D'autre part, comme indiqué dans l'article J. W. KING cité ci-dessus, les produits traités sont des composés non polaires, analogues à des lipides et très hydrophobes.

5 La présente invention concerne un procédé de désodorisation de mercaptoacides par extraction à l'aide d'un fluide supercritique ; un tel procédé permet d'obtenir un produit durablement désodorisé.

La présente invention a donc pour objet un procédé de désodorisation d'un mercaptoacide à l'aide d'un fluide d'extraction, ce
10 procédé consistant à séparer et extraire par ledit fluide la majeure partie des produits de décomposition malodorants contenus dans le mercaptoacide soumis au traitement, caractérisé par le fait que le mercaptoacide a pour formule :



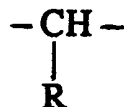
formule dans laquelle A représente

- le radical divalent :



où n est un nombre entier compris entre 1 et 4 ;

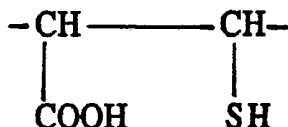
20 - le radical divalent :



où R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃ ;

ou :

- le radical divalent :



25

et que le fluide d'extraction est un fluide supercritique constitué d'un composé dont la température critique est comprise entre 0 et 135° C et la pression critique entre 10⁶ et 10⁷ pascals, le procédé étant mis en oeuvre en présence d'au moins un solvant polaire du mercaptoacide.

30

Le composé à l'état de fluide supercritique, que l'on utilise de préférence, est le dioxyde de carbone (CO₂).

Le mercaptoacide traité est, de préférence, l'acide thioglycolique ou l'acide thiolactique ; on peut cependant citer également l'acide 4-mercaptopropanoïque, l'acide 3-mercaptopropionique et l'acide di-mercaptopropionique.

5 Le solvant polaire est, de préférence, choisi dans le groupe formé par l'eau, les monoalcools linéaires ou ramifiés en C₁-C₅, les diols en C₂-C₆, les polyols en C₃-C₆ et leurs mélanges.

Le monoalcool peut être choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, le 2-propanol, le 1-butanol, le 2-
10 butanol, le 2-méthylpropanol et le 1-pentanol.

Le diol est avantageusement choisi dans le groupe formé par l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,3-butanediol, le 2,3-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol.

Le polyol peut avantageusement être le glycérol.

15 L'eau est le solvant préféré car, dans la plupart des applications du mercaptoacide traité, son élimination ultérieure n'est pas nécessaire.

La présence d'un solvant pour effectuer l'extraction est nécessaire. En effet, des essais ont montré que les mercaptoacides de
20 formule (I), en particulier l'acide thioglycolique, étaient miscibles en toutes proportions avec un fluide supercritique, en particulier avec le CO₂ supercritique, le mélange ne présentant aucune discontinuité : il ne se forme donc qu'une seule phase et il n'est pas possible d'effectuer une extraction. Cela conduisait logiquement l'homme de métier à
25 écarter tout traitement par fluide supercritique pour la désodorisation des mercaptoacides. Selon la présente invention, on a constaté qu'en introduisant dans le milieu d'extraction un solvant polaire, on provoque une démixtion avec formation d'au moins deux phases ; les composés malodorants du mercaptoacide sont extraits par le fluide supercritique
30 et, quand on détend le milieu d'extraction, ils sont entraînés avec le fluide d'extraction ; le résidu est constitué par une solution de mercaptoacide dans le solvant polaire utilisé.

Le procédé selon l'invention permet donc d'obtenir un mercaptoacide, qui est désodorisé et qui a son odeur légèrement
35 piquante propre. Le fait qu'il soit désodorisé ne veut pas obligatoirement dire qu'il soit pur ; en effet, il pourrait contenir des

impuretés n'ayant pas d'odeur. De plus, de façon tout à fait inattendue, on a constaté qu'après au moins deux mois de conservation de la solution de mercaptoacide à température ambiante à l'abri de l'oxygène de l'air, il n'est pas possible de détecter à l'odorat la présence des
5 composés malodorants. Par conséquent, ceux-ci ne se sont pas reformés ou ne sont reformés que dans des proportions très faibles, puisque non perceptibles au nez.

Le solvant est utilisé en quantités comprises entre 1 et 99 % en poids par rapport au mercaptoacide. Il peut être ajouté aussi
10 bien au mercaptoacide qu'au fluide supercritique utilisé. La quantité de solvant, qui peut être introduite, est limitée par la solubilité maximum dudit solvant dans le mercaptoacide et dans le fluide d'extraction.

Lorsque le fluide supercritique est du dioxyde de carbone, on utilise, de préférence, une solution aqueuse de mercaptoacide ayant
15 une concentration comprise entre 0,1 mole par litre et 14 moles par litre, de préférence entre 1 mole par litre et 10 moles par litre.

Selon l'invention, on peut améliorer l'efficacité de l'extraction vis-à-vis de la quantité de fluide supercritique mise en oeuvre en effectuant ladite extraction en présence d'un gaz inerte tel
20 que l'hélium, l'azote ou l'argon ; ce gaz inerte peut être introduit dans le milieu d'extraction séparément ou en mélange avec le fluide supercritique.

Selon l'invention, l'extraction peut être effectuée aussi bien en continu qu'en semi-continu ou en discontinu.

Lorsqu'on opère en discontinu, on introduit, dans le réacteur, le mercaptoacide, le solvant polaire, le fluide d'extraction et, éventuellement, le gaz inerte, on fait en sorte que les conditions de pression et de température critiques soient obtenues dans le réacteur fermé. On laisse en contact, de préférence sous agitation, pendant un
25 cycle de durée comprise entre 5 et 30 minutes, au cours duquel le fluide supercritique se charge en composés malodorants ; on enlève ensuite le fluide d'extraction par décompression. On effectue éventuellement un ou plusieurs cycles dans les mêmes conditions et on recueille une solution de mercaptoacide désodorisé.
30

Lorsqu'on opère en semi-continu, on introduit le mercaptoacide et le solvant polaire, on remplit le réacteur de fluide
35

d'extraction et l'on amène la pression et la température dans le réacteur à des valeurs supérieures à la pression et la température critiques. On assure ensuite un débit de lavage par le fluide supercritique pendant une durée déterminée, débit qui peut être constant ou variable, ce débit étant fonction de l'installation. Dans le cas de CO₂ supercritique, il est généralement compris entre 0,5 et 3 kg/heure ; il est cependant préférable de rapporter ce débit à la quantité du mélange (mercaptoacide-solvant). Dans le cas de l'acide thioglycolique en solution aqueuse et de CO₂ supercritique, le débit de dioxyde de carbone est compris entre 1 et 30 kg/heure et par kg de mélange (acide thioglycolique-solvant). Pour finir, on arrête le débit de fluide supercritique et on recueille la solution de mercaptoacide.

Lorsqu'on opère en continu, on réalise l'extraction du mélange (mercaptoacide/solvant) par un fluide supercritique à courants parallèles ou à contre-courant sur une colonne de séparation. On assure à la fois un débit continu du mélange à extraire et du fluide supercritique. Le rapport des deux débits est fixé en fonction de l'efficacité de séparation, que l'on désire.

Après séparation du dioxyde de carbone, le résidu liquide désodorisé recueilli est constitué par le mercaptoacide et la majeure partie du solvant ; il contient éventuellement de faibles quantités de fluide d'extraction, par exemple de CO₂. La solution de mercaptoacide désodorisé obtenue est, de préférence, soigneusement conditionnée à l'abri de l'oxygène de l'air dans un conteneur connu pour sa compatibilité chimique avec le mercaptoacide, éventuellement sans éliminer le fluide d'extraction résiduel, par exemple le CO₂.

Le solvant peut cependant être éliminé par tout procédé connu avant stockage, en particulier lorsque le solvant est autre que l'eau.

Quel que soit le procédé d'extraction utilisé, le fluide d'extraction peut être recyclé après avoir été débarrassé des composés extraits par purification selon des méthodes connues telles que le passage sur un lit de charbon actif.

La présente invention a également pour objet le produit désodorisé obtenu par le procédé de la présente invention.

Les solutions de mercaptoacide de formule (I) désodorisé peuvent être utilisées dans toutes les applications industrielles connues pour ces produits. Le mercaptoacide est généralement associé avec d'autres ingrédients dans une composition dont la formulation varie
5 selon l'application. L'efficacité de la désodorisation permet de les utiliser, sans donner d'odeur désagréable, dans toute composition qui ne doit pas avoir d'odeur désagréable et dont les autres ingrédients ne possèdent pas d'odeur désagréable. On peut mentionner, à titre d'exemple, la possibilité d'association avec des thiols tels que la
10 cystéine ou la cystéamine qui ne présentent pas d'odeur désagréable.

Lorsque la composition utilisée contient des ingrédients susceptibles de faire perdre le bénéfice de la désodorisation en provoquant la formation de composés malodorants, il peut être
15 avantageux de conditionner séparément la solution de mercaptoacide obtenue et de préparer la quantité de composition nécessaire à l'application au dernier moment.

Les exemples donnés ci-après, à titre illustratif et non limitatif, permettront de mieux comprendre l'invention.

Les exemples 1 à 6 illustrent le procédé de désodorisation
20 selon l'invention.

Les essais des exemples 1 à 3 ont été effectués dans un réacteur d'extraction en discontinu schématisé sur la figure 1. L'installation comporte un réacteur 1 constitué d'une enveloppe d'acier
25 1a résistant à la pression et d'un couvercle 1b. Le réacteur 1 est muni d'un système d'agitation et de chauffage schématisé en 2. Le fluide d'extraction est stocké sous pression dans un réservoir 3 ; il est envoyé dans le réacteur 1 par l'intermédiaire d'un condenseur 4, pour assurer un remplissage du réacteur avec un fluide d'extraction à l'état liquide. Le réacteur 1 est muni d'une soupape de sécurité 5. Il est relié par
30 l'intermédiaire d'une vanne 6 à un restricteur (non représenté) qui assure la décompression lente du réacteur.

EXEMPLE 1

On introduit dans le réacteur 1, qui a une capacité de 100 ml, 35 ml d'une solution aqueuse d'acide thioglycolique à 92 g/l (1M). Le réacteur est alors rempli de dioxyde de carbone liquide à 8° C à partir d'un réservoir 3 constitué par une bouteille de CO₂ à 60 bars et 20° C. Après avoir isolé le réacteur 1, on porte son contenu à 60° C. La pression observée est de 145×10^5 pascals. On laisse le contenu du réacteur 1 sous agitation pendant 20 minutes. On ouvre alors la vanne 6, qui débite sur un restricteur constitué par une tubulure de 30 cm de long et 50 μ m de diamètre intérieur. Lorsque la pression atteint 50 bars, l'appareil est refroidi à 8° C, purgé et l'on effectue un second cycle identique à celui qui vient d'être décrit.

On soutire la solution aqueuse d'acide thioglycolique obtenue qui ne possède plus l'odeur nauséabonde initiale du composé, mais une légère odeur piquante.

EXEMPLE 2

On introduit, dans le réacteur 1, 50 ml de solution aqueuse d'acide thioglycolique à 368 g/l (4M). On remplit le réacteur de CO₂ liquide à 60 bars et 15° C et on chauffe à 41° C jusqu'à ce que la pression atteigne 110×10^5 pascals. Le temps de contact est de 15 minutes. On effectue deux cycles successifs.

La solution d'acide thioglycolique obtenue n'a plus d'odeur nauséabonde.

EXEMPLE 3

On a effectué, comme dans l'exemple 1, deux cycles d'extraction sur 50 ml d'une solution aqueuse d'acide thioglycolique à 92 g/l (1M). Le dioxyde de carbone liquide est introduit à 60 bars et 20° C puis le contenu du réacteur est porté à 35° C, la pression étant ajustée à 130×10^5 pascals à l'aide d'hélium gazeux.

La solution aqueuse d'acide thioglycolique recueillie n'avait plus d'odeur nauséabonde.

Les exemples 4 à 6 donnés ci-après ont été effectués en semi-continu dans l'installation schématisée sur la figure 2. Cette installation comporte un autoclave 21 alimenté par une pompe 22 de circulation et de mise en pression du fluide d'extraction. En amont de la pompe 22 est disposé un condenseur 23 pour liquéfier le fluide

d'extraction. En aval de la pompe 22 est prévu un échangeur de chaleur 24 pour amener le fluide d'extraction dans les conditions de température de l'extraction. Un échangeur de chaleur 25 permet de réguler la température de l'autoclave. A la sortie de l'autoclave 21, le flux de matière est partiellement soutiré par la vanne micrométrique 26 et partiellement recyclé par la vanne micrométrique 27, le réglage relatif de ces deux vannes assurant la régulation de la pression d'extraction. L'alimentation en fluide d'extraction est assurée, à travers un clapet anti-retour 28, à partir d'un container 29 en direction du condenseur 23. La vidange de l'autoclave 21 s'effectue par la vanne 30.

EXEMPLE 4

100 ml d'une solution aqueuse d'acide thioglycolique à 184 g/l (2M) sont chargés dans l'autoclave 21. Après mise sous pression de CO₂ liquide dans la totalité de l'installation, on assure à l'aide de la pompe 22 un débit de CO₂ supercritique dans les conditions d'extraction suivantes :

- pression : 250×10^5 pascals
- température : 40° C
- débit de circulation : 2,4 kg/h

Le temps d'extraction est fixé à 20 minutes. Après décompression et vidange de l'autoclave 21, la solution d'acide thioglycolique ne présente plus l'odeur désagréable initiale.

EXEMPLE 5

100 ml d'une solution hydroalcoolique d'acide thioglycolique à 184 g/l (2M) sont chargés dans l'autoclave 21. Le solvant est composé de 2-propanol en solution dans l'eau, au titre massique de 10 %. On assure à l'aide de la pompe 22 un débit de CO₂ supercritique dans les conditions d'extraction suivantes :

- pression : 200×10^5 pascals
- température : 35° C
- débit de circulation : 2,1 kg/h

Le temps d'extraction est fixé à 20 minutes. Après décompression et vidange, la solution hydralcoolique ne présente plus l'odeur désagréable initiale.

EXEMPLE 6

100 ml d'une solution d'acide thioglycolique à 184 g/l (2M) sont chargés dans l'autoclave 21. Le solvant est composé de glycérine en solution dans l'eau au titre massique de 3 %. Les conditions d'extraction sont :

- pression : 200×10^5 pascals
- température : 35°C
- débit de circulation : 2,1 kg/h

Un temps d'extraction de 20 minutes assure un résultat olfactif très positif : la solution ne présente plus l'odeur désagréable initiale.

Les exemples 7 à 13 concernent des applications de solutions d'acide mercaptoacétique selon l'invention.

EXEMPLE 7

On prépare :

A - Composition réductrice :

Cette préparation se fait à partir de deux solutions stockées dans des flacons différents.

Solution (a) :

- Solution aqueuse d'acide thioglycolique désodorisé
- à 36 % de matière active 25 g

Solution (b) :

- Oxyde de laurylamine commercialisé sous la dénomination "AROMOX DMMCD/W" par la société "AKZO" 2 g
- Acide éthylènediamine tétraacétique 0,15 g
- Monoéthanolamine qsp pH = 9,0
- Eau déminéralisée qsp 75 g

Après mélange de la solution (a) avec la solution (b), on obtient une composition réductrice ayant un pH de 9,0.

On applique cette composition réductrice sur des cheveux mouillés, préalablement enroulés sur des bigoudis, puis on recouvre les cheveux d'un bonnet en matière plastique et on laisse agir pendant 15 minutes à température ambiante. On rince ensuite abondamment les cheveux à l'eau et on applique alors la composition oxydante définie en B.

B - Une composition oxydante

	- Eau oxygénée	2	g
	- Stannate de sodium	0,015	g
	- Lauryl sulfate d'ammonium	1,4	g
5	- Hydrolysate de protéines	0,6	g
	- Acide citrique	0,5	g
	- Parfum	qs	
	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

On laisse agir la composition oxydante pendant 5 minutes
 10 puis on déroule les cheveux et laisse encore agir 3 minutes. On rince
 enfin abondamment à l'eau.

Après séchage sous casque, on constate que les cheveux
 présentent de belles boucles avec un bon degré de frisure.

On a constaté, à l'odorat, qu'au cours de l'opération, il ne
 15 se développe pas d'odeur nauséabonde.

EXEMPLE 8

En utilisant le même mode opératoire que celui décrit dans
 l'exemple 7, on a procédé à une déformation permanente des cheveux à
 l'aide des compositions réductrice et oxydante suivantes :

20 A - Composition réductrice

- Solution (a)

- Solution aqueuse d'acide thioglycolique désodorisé
 à 18 % de matière active 50 g

Solution (b) :

25 - Oxyde de laurylamine commercialisé sous la
 dénomination "AROMOX DMMCD/W"
 par la société "AKZO" 0,9 g
 - Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine 0,15 g
 - Parfum qs
 30 - Ammoniaque (20 % dans l'eau) qsp pH = 7,8
 - Eau déminéralisée qsp 50 g

On obtient par mélange une composition ayant un pH
 de 7,8.

B - Composition oxydante

35 On utilise la même composition oxydante que celle décrite
 dans l'exemple 7.

On a constaté, à l'odorat, qu'au cours de l'opération, il ne se développe pas d'odeur nauséabonde.

EXEMPLE 9

En utilisant le même mode opératoire que celui décrit dans l'exemple 7, on a procédé à une déformation permanente des cheveux, à l'aide des compositions réductrice et oxydante suivantes :

A - Composition réductrice

- Solution (a)

- Solution aqueuse d'acide thiolactique désodorisé
à 22 % de matière active 50 g

Solution (b) :

- Oxyde de laurylamine commercialisé sous la dénomination "AROMOX DMMCD/W" par la société "AKZO" 0,9 g
- Parfum qs
- Ammoniaque (20 % dans l'eau) qsp pH = 8,2
- Eau déminéralisée qsp 50 g

On obtient par mélange une composition ayant un pH de 8,2.

B - Composition oxydante

On utilise la même composition oxydante que celle décrite à l'exemple 7.

On a constaté, à l'odorat, qu'au cours de l'opération, il ne se développe pas d'odeur nauséabonde.

EXEMPLE 10

En utilisant le même mode opératoire que celui décrit dans l'exemple 7, on a procédé à une déformation permanente des cheveux, à l'aide des compositions réductrice et oxydante suivantes :

A - Composition réductrice

- Solution (a)

- Solution aqueuse d'acide thioglycolique désodorisé
à 18 % de matière active 50 g

Solution (b) :

- Cystéine 4,5 g
- Ester stéarique polyoxyéthyléné avec 8 moles d'oxyde d'éthylène commercialisé sous la dénomination

- "MYRJ 45" par la société "ICI" 0,85 g
 - Conservateur 0,35 g
 - Parfum qs
 - Ammoniaque qsp pH = 8,8
 5 - Eau déminéralisée qsp 50 g
- On obtient par mélange une composition ayant un pH de 8,8.

B - Composition oxydante

- Eau oxygénée (20 volumes) 40 g
 10 - Acide citrique qsp pH = 3,2
 - Eau déminéralisée qsp 100 g

On a constaté, à l'odorat, qu'au cours de l'opération, il ne se développe pas d'odeur nauséabonde.

EXEMPLE 11

- 15 En utilisant le même mode opératoire que celui décrit dans l'exemple 7, on a procédé à une déformation permanente des cheveux, à l'aide des compositions réductrice et oxydante suivantes :

A - Composition réductrice

- Solution (a)
 20 - Solution aqueuse d'acide thioglycolique désodorisé à 18 % de matière active 40 g

Solution (b) :

- Chlorhydrate de cystéamine 6,0 g
 - Oxyde de laurylamine commercialisé sous la
 25 dénomination "AROMOX DMMCD/W" par la société "AKZO" 2 g
 - Conservateur 0,15 g
 - Parfum qs
 - Monoéthanolamine qsp pH = 7,8
 30 - Eau déminéralisée qsp 60 g

On obtient par mélange une composition ayant un pH de 7,8.

B - Composition oxydante

- Bromate de sodium 8 g
 35 - Triéthanolamine qsp pH = 8
 - Phosphate monosodique hydraté (12H₂O) 0,3 g

- Phosphate trisodique hydraté 0,5 g
 - Cocoamidopropylbétaine commercialisé sous la
dénomination "TEGOBETAINE HS" par la
société "GOLDSCHMIDT" 1 g
 - 5 - Parfum qs
 - Eau déminéralisée qsp 100 g
- On a constaté, à l'odorat, qu'au cours de l'opération, il ne se développe pas d'odeur nauséabonde.

EXEMPLE 12

10 On a utilisé :

A - Une composition réductrice

stockée dans un seul flacon et ayant la composition suivante :

- Solution aqueuse d'acide thioglycolique désodorisé
à 36 % de matière active 25 g
- 15 - Oxyde de laurylamine commercialisé sous la
dénomination "AROMOX DMMCD/W"
par la société "AKZO" 2 g
- Acide éthylènediamine tétraacétique 0,15 g
- Monoéthanolamine qsp pH = 9
- 20 - Eau déminéralisée qsp 100 g

On applique cette composition réductrice sur des cheveux mouillés, préalablement enroulés sur des bigoudis, puis on recouvre les cheveux d'un bonnet en matière plastique et on laisse ensuite agir pendant 15 minutes à température ambiante. On rince alors
25 abondamment les cheveux à l'eau et on applique la composition oxydante suivante :

B - Composition oxydante

- Eau oxygénée 2 g
- Stannate de sodium 0,015 g
- 30 - Lauryl sulfate d'ammonium 1,4 g
- Hydrolysate de protéines 0,6 g
- Acide citrique 0,5 g
- Parfum qs
- Eau déminéralisée qsp 100 g

35 On a constaté, à l'odorat, qu'au cours de l'opération, il ne se développe pas d'odeur nauséabonde.

EXEMPLE 13

On prépare :

A - Une composition réductrice de défrisage à partir de deux solutions conservées dans des flacons différents :

- 5 - Solution (a)
 - Solution aqueuse d'acide thioglycolique désodorisé
 à 18 % de matière active 50 g

Solution (b) :

- 10 - Acide polyacrylique commercialisé sous
 la dénomination "CARBOPOL 934"
 par la société "GOODRICH" 8 g
 - Ammoniaque (20 % dans l'eau) qsp pH = 8,2
 - Parfum qs
 - Eau déminéralisée qsp 50 g

15 Après mélange de la solution (a) avec la solution (b), on obtient une composition réductrice de défrisage ayant un pH de 8,2.

 On applique cette composition sur des cheveux mouillés, initialement bouclés, et on lisse les cheveux, de façon à les rendre raides, à l'aide d'un peigne. Après un temps de pose de 10 minutes, on
 20 rince abondamment les cheveux à l'eau et on applique la composition oxydante suivante :

B - Composition oxydante

- Eau oxygénée 2 g
 - Stannate de sodium 0,015 g
 25 - Lauryl sulfate d'ammonium 1,4 g
 - Hydrolysate de protéines 0,6 g
 - Acide citrique 0,5 g
 - Parfum qs
 - Eau déminéralisée qsp 100 g

30 On laisse agir la composition oxydante pendant 5 minutes puis on rince abondamment à l'eau.

 On a constaté, à l'odorat, qu'au cours de l'opération, il ne se développe pas d'odeur nauséabonde.

EXEMPLE 14 : Composition dépilatoire

On prépare :

- Solution (a)

- Solution aqueuse d'acide thioglycolique désodorisé
 5 à 18 % de matière active 20 g

Solution (b) :

- Urée 5 g
 - Carbonate de calcium 1 g
 - Alcool cétylstéarylique et cétylstéarylique
 10 oxyéthyléné (mélange 80/20) 10 g
 - Parfum qs
 - Eau déminéralisée qsp 80 g

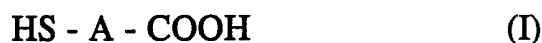
On mélange la solution (a) avec la solution (b) au moment
 de l'emploi et on ajuste le pH à 11,2 par addition d'hydroxyde de
 15 calcium.

On applique cette composition sur la peau et on laisse agir
 10 minutes puis on rince abondamment à l'eau.

On a constaté, à l'odorat, qu'au cours de l'opération, il ne
 se développe pas d'odeur nauséabonde.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de désodorisation d'un mercaptoacide à l'aide d'un fluide d'extraction consistant à séparer et extraire par ledit fluide la majeure partie des produits de décomposition malodorants contenus dans ledit mercaptoacide, caractérisé par le fait que le mercaptoacide a pour formule :



formule dans laquelle A représente

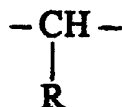
- le radical divalent :



10

où n est un nombre entier compris entre 1 et 4 ;

- le radical divalent :

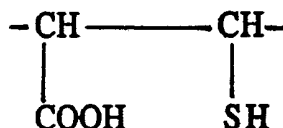


où R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃ ;

15

ou :

- le radical divalent :



20

et que le fluide d'extraction est un fluide supercritique constitué d'un composé dont la température critique est comprise entre 0 et 135° C et la pression critique entre 10⁶ et 10⁷ pascals, le procédé étant mis en oeuvre en présence d'au moins un solvant polaire du mercaptoacide.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composé à l'état de fluide supercritique utilisé est le dioxyde de carbone.

25

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que le mercaptoacide est l'acide thioglycolique ou l'acide thiolactique.

30

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le solvant polaire est choisi dans le groupe formé par l'eau, les monoalcools linéaires ou ramifiés en C₁-C₅, les diols en C₂-C₆, les polyols en C₃-C₆ et leurs mélanges.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le monoalcool est choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, le 2-propanol, le 1-butanol, le 2-butanol, le 2-méthyl propanol ou le 1-pentanol.

5 6 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le diol est choisi dans le groupe formé par l'éthylène glycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,3-butanediol, le 2,3-butanediol, le 1,5-pentanediol et le 1,6-hexanediol.

10 7 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le polyol est le glycérol.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le solvant polaire est utilisé en une quantité comprise entre 1 et 99 % en poids par rapport au mercaptoacide.

15 9 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'on utilise une solution aqueuse de mercaptoacide ayant une concentration comprise entre 0,1 mole par litre et 14 moles par litre.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'on effectue l'extraction en présence d'un composé gazeux inerte.

20 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le composé gazeux inerte est choisi dans le groupe formé par l'hélium, l'azote et l'argon.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel on opère en discontinu, caractérisé par le fait qu'on introduit
25 dans le réacteur, le mercaptoacide, le solvant polaire, le fluide d'extraction et, éventuellement, le gaz inerte, on amène les conditions de pression et de température dans le réacteur fermé à être supercritiques, on laisse en contact les produits placés dans le réacteur pendant 5 à 30 minutes, on enlève le fluide d'extraction par
30 décompression, on effectue éventuellement un ou plusieurs autres cycles dans les mêmes conditions, et on recueille une solution de mercaptoacide désodorisé.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel on opère en semi-continu, caractérisé par le fait qu'on introduit
35 le mercaptoacide et le solvant polaire dans le réacteur, on remplit le réacteur de fluide d'extraction et on amène la pression et la température

dans le réacteur à dépasser la pression et la température critiques, on assure ensuite un débit de lavage par le fluide supercritique pendant un cycle de durée déterminée, on arrête le débit, on assure la décompression du réacteur et on recueille le mercaptoacide désodorisé.

5 14 - Procédé selon les revendications 2 et 13 prises simultanément, caractérisé par le fait que le fluide d'extraction est le dioxyde de carbone et le débit est compris entre 0,5 et 3 kg/heure.

10 15 - Procédé selon la revendication 14, dans lequel le mercaptoacide est l'acide thioglycolique, caractérisé par le fait que le débit de CO₂ est compris entre 1 et 30 kg/heure par kg de mélange (acide thioglycolique-solvant polaire).

 16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait qu'on opère en continu dans une colonne de séparation.

15 17 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé par le fait qu'on débarrasse le fluide d'extraction des impuretés malodorantes et qu'on le recycle.

 18 - Produit désodorisé obtenu selon l'une des revendications 1 à 17.

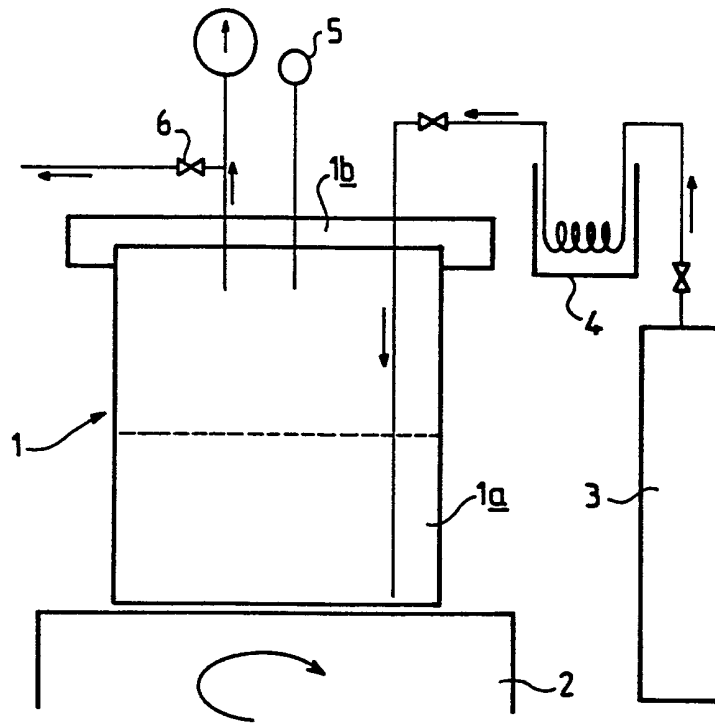


FIG. 1

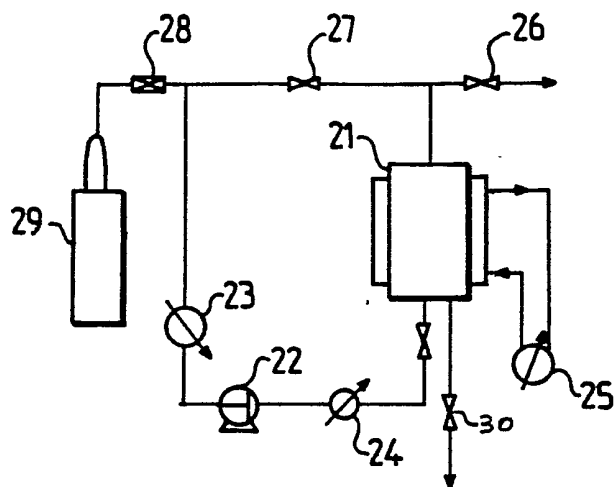


FIG. 2

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9212344
FA 476889

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 114 (C-225)26 Mai 1984 & JP-A-57 027 866 (RAION) 14 Février 1984 * abrégé *	1
D,A	ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION IN ENGLISH, vol. 17, no. 10, Octobre 1978, Weinheim, DE, pages 710 - 715 P. HUBERT, ET AL.: 'The processing of some natural products with carbon dioxide' * page 710 - page 712, colonne de gauche *	1
D,A	FOOD TECHNOLOGY, vol. 42, no. 6, Juin 1988, Chicago, US, pages 145 - 150 F. TEMELLI, ET AL.: 'Supercritical fluid extraction in citrus oil processing' * page 146 - page 148 *	1
D,A	COSMETICS AND TOILETRIES, vol. 106, no. 8, Août 1991, Oak Park, Ill, US, pages 61 - 67 J.W KING: 'Supercritical fluid processing of cosmetic raw materials' * page 64, colonne de droite *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche 28 JUIN 1993		Examineur RUSSELL F. ENGLISH
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		