

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 79 18708

⑤④ Perfectionnement à la peroxydation de matières grasses.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 11 B 3/08; A 61 K 7/00, 35/78.

②② Date de dépôt..... 19 juillet 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

⑦① Déposant : DESJONQUERES Stéphane, résidant en France.

⑦② Invention de : Stéphane Desjonqueres.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Armand Kohn,
5, av. Foch, 92380 Garches.

La présente invention concerne un perfectionnement à la peroxydation de matières grasses au moyen de l'air et plus particulièrement des huiles végétales. Elle se rapporte plus spécialement à la préparation d'huiles peroxydées, utiles en thérapeutique, comme matières alimentaires ou en tant que constituants de produits cosmétiques.

La peroxydation de matières grasses par soufflage de l'air à travers ces matières est connue : elle permet l'obtention de très intéressants produits thérapeutiques, utilisables notamment pour le traitement de dermatoses, ulcères, toxémies, diverses inflammations, etc., comme décrit dans le brevet Spécial de Médicament n° 2 330 M de M. Pierre Baranger. Des huiles peroxydées trouvent également une application en tant que produits alimentaires, décrits dans le BF 1 374 348. Elle vient aussi en cosmétologie. D'après la technique antérieure, cette peroxydation est effectuée à des températures modérées, de préférence supérieures à 20°C, généralement de l'ordre de 40°C, comme indiqué dans les brevets précités et dans les comptes rendus de l'Académie des Sciences du 25 Septembre 1950 ("Préparation et constitution des peroxydes chaulmoogriques" - Note de M. Pierre Baranger et Roger Maréchal, présentée par M. Jacques Tréfouël). D'autre part, le traitement était poursuivi dans le passé jusqu'à ce que l'indice de peroxydation dépasse la valeur de 30 et - selon la matière grasse - atteigne la valeur de 30 à 100 environ : par exemple, la limite supérieure de cet indice ne devait pas dépasser 55 pour l'huile d'arachide, ni 70 pour l'huile d'olive. Les peroxydations suivant l'art antérieur étaient effectuées pratiquement en l'absence de la lumière et de catalyseurs.

Le perfectionnement suivant la présente invention résulte de la constatation que, contrairement à ce que l'on a cru autrefois, les températures plus élevées, notamment de l'ordre de 50 à 100°C et surtout entre 70 et 100°C, sont plus favorables à l'obtention d'une matière grasse peroxydée, thérapeutiquement plus active, tout en permettant de terminer l'opération en un temps plus court. Il est même préférable, avec la plupart des huiles végétales courantes, d'opérer entre 80 et 100°C.

Suivant un autre trait de l'invention, l'indice de peroxydation final doit être supérieur d'au moins 5% à celui

qui était considéré comme limite supérieure dans l'art antérieur ; ainsi, par exemple, alors que le maximum prévu autrefois pour l'huile d'arachide était de 55%, l'indice de peroxydation de cette même huile, conformément à l'invention, doit se situer entre 60 et 90%. Il est entendu que, par l'indice de peroxydation 100%, on comprend celui pour lequel 100 g de matière grasse peroxydée contiennent un équivalent d'oxygène dosable par l'iodure de sodium acétonique.

Une autre caractéristique de l'invention réside dans l'emploi de la lumière ultraviolette pour catalyser la réaction de l'oxygène avec la matière grasse traitée. Bien que l'initiation de réactions par l'U V soit connue en soi, son application à la peroxydation de matière grasse, dans les conditions spécifiques de la présente invention, constitue néanmoins une combinaison nouvelle. Des rayonnements ultraviolets de différentes longueurs d'onde, notamment de 1230 Å - 4 000 Å, conviennent à la réalisation de l'invention ; le moyen pratique, classique, consiste à utiliser les rayons d'une lampe à mercure, c'est-à-dire dans les bandes de 2 537 à 1 849 Å. Contrairement à ce que l'on cherche habituellement dans les opérations avec U V, le procédé suivant l'invention utilise des intensités faibles de rayonnement, de préférence comprises entre 2 et 40 watts, et mieux entre 5 et 20 W par litre de matière traitée. Il n'est donc pas nécessaire d'immerger la lampe à mercure dans le liquide à traiter ou enfermer ce dernier dans un récipient en quartz ou en un verre transparent aux longueurs d'onde sus-indiquées ; on peut au contraire travailler dans un récipient en verre courant qui absorbe une partie de l'ultraviolet, cette pratique présentant l'avantage d'éviter une trop forte irradiation qui pourrait provoquer des réactions secondaires.

Bien entendu, la méthode habituelle, qui consiste à immerger le générateur des UV dans le liquide traité, peut être appliquée, à condition que l'intensité du rayonnement soit convenablement réglée, afin d'éviter trop d'irradiation.

Comme dans les procédés connus, dans celui de l'invention l'oxygène de peroxydation est apporté sous la forme d'un courant d'oxygène, d'air ou d'un mélange d'oxygène avec de l'air ou du CO₂, que l'on fait barboter dans le produit à traiter ; ce gaz est divisé en des bulles aussi fines que possible. Son débit est de préférence réglé de façon à ce que le barbo-

tage produise une agitation suffisante, dispensant de l'emploi d'un agitateur. D'une façon générale, suivant un trait préféré de l'invention, le débit de l'air est réglé entre 5 et 100 litres par litre de liquide traité, par heure, et de préférence de 5 10 à 60 l/l.h.

Tout comme l'art antérieur, le procédé suivant l'invention s'applique aux différents mono-, di- et tri-glycérides d'acides gras, à savoir les différentes huiles végétales, telles que huiles d'olive, d'arachide, de sésame, d'oeillette, de maïs, 10 de soja, de colza, de coprah, de tournesol, d'avocat, etc. De plus, l'invention est applicable aux graisses animales, en particulier au suif, saindoux, blanc de baleine, huiles de poissons, de phoque, vison ; la peroxydation de telles graisses est très utile en cosmétologie. Il est cependant préférable de choisir 15 les matières grasses dont l'indice d'iode se trouve dans la marge de 30 à 150 et, de préférence, entre 50 et 110.

La durée de la peroxydation, suivant l'invention, varie avec la nature de la matière grasse mise en oeuvre, avec la température et avec le débit d'air. Dans les conditions physi- 20 ques, indiquées plus haut, cette durée est de l'ordre de 10 à 24 h pour des huiles à indice d'iode de 80 à 100, mais elle peut demander quelques dizaines d'heures pour certaines autres huiles. Ainsi par exemple, un indice de peroxydation d'environ 80% peut être obtenu en 18 heures dans le cas de l'huile d'ara- 25 chide, alors qu'il demande plus de 40 heures lorsqu'on emploie l'huile de sésame. La durée exacte dans chaque cas particulier est aisément déterminée par l'homme de l'art par la détermination de l'indice de peroxydation à différents moments de l'opération, en fonction du temps.

30 Au sujet de la détermination de l'indice de peroxydation, il y a lieu de noter qu'elle peut être effectuée par la méthode connue qui consiste par exemple à mélanger 0,15 g de la matière grasse traitée avec 10 ml d'une solution de NaI à 10% dans l'acétone, à ajouter quelques 10 gouttes d'acide acétique et, après 10 minutes, titrer l'iode dégagé avec une solution d' 35 hyposulfite N/100. Dans ces conditions, le volume de solution d'hyposulfite, nécessaire à la décoloration de l'iode, est de Vml, l'indice de peroxyde est égal au quotient $V/0,15$. Cela suppose, bien entendu, que la solution d'iode seule, additionnée de 40 10 gouttes d'acide acétique, ne donne aucune coloration ; s'il

n'en est pas ainsi, on doit la titrer également avec le même hyposulfite, et corriger la valeur de V par soustraction du volume vml d'hyposulfite qu'aurait consommé l'essai à blanc de la solution acétonique d'iodure. Il va de soi qu'alors l'indice de peroxyde est $(V-v):0,15$.

A titre d'exemple non limitatif, on décrit, ci-après, un mode opératoire permettant de réaliser l'invention.

Dans une cuve en pyrex de 20 l de capacité, on introduit 14 l de matière grasse à peroxyder. Au moyen d'un appareil de chauffage électrique à thermostat, on porte la température de l'huile à une valeur comprise entre 80 et 100°C. Près d'une paroi latérale de la cuve en verre, on dispose une lampe à UV connue dans le commerce sous le nom "MERCURY LAMP HPK 125" (PHILIPS), de 125 watts, fonctionnant sous 220 volts. Au fond de la cuve, on dispose deux distributeurs longitudinaux en verre fritté pour le barbotage de l'air dans la masse de l'huile ; ces distributeurs divisent l'air en des bulles extra fines ; le débit total de l'air est de 300 l/h.

EXEMPLE 1

Dans l'appareil décrit plus haut, on verse 14 l d'une huile d'arachide exempte de tout additif retardateur de rancissement ; cette huile présente un indice d'acide de 0,8, de saponification de 189 et un indice d'iode de 93.

Le chauffage est réglé à $90 \pm 2^\circ\text{C}$. Le débit d'air est de 300 l/h. La lampe à ultraviolet est alimentée avec un courant de 1,15 A.

Après 18 heures, on atteint l'indice de peroxydation de 86 ; à ce moment, l'huile est redevenue claire, alors qu'elle avait jauni pendant les premières heures de l'opération. On arrête alors le traitement et l'huile ainsi peroxydée est stockée dans des flacons en verre jaune. Elle sert à des essais cliniques décrits ci-après.

EXEMPLE 2

Par application locale biquotidienne de l'huile, suivant l'exemple 1, on a fait les observations cliniques suivantes.

	Sexe	Age	Affection	Durée du traitement	Résultat
	-----	----	-----	-----	-----
5	M	31	tendinite Achille	15 jours	amélioration notable en 3 jours guérison en 15 jours
	F	58	tendinite poignet cheville	1 mois	amélioration importante en 15 jours guérison 1 mois
10	M	52	tendinite coude de- puis 6 mois	1 mois	amélioration en 15 jours guérison après 1 mois
	F	53	névrite cubitale coude	15 jours	guérison
15	F	66	arthrite déformante des doigts et du poignet	1 mois	amélioration moyenne
20	M	22	entorse tibio tarsienne	10 jours	bon effet antalgique et antioedème ; raccour- cissement de l'évolution de 50%
	M	40	parodontose	1 mois	cessation rapide de l'inflammation traite- ment régulier néces- saire, par série
25	F	37	bursite de la pate d'oie	5 jours	amélioration de 30% en 24 h, disparition en 3 jours
	M	43	entorse tibio tarsienne avec hematome	10 jours	effet antalgique rapide. Raccourcissement de l'évolution d'environ 50%.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de peroxydation d'une matière grasse par soufflage de l'air divisé à travers cette matière maintenue à une température supérieure à 20°C, jusqu'à ce que l'indice de peroxydation dépasse la valeur de 30, caractérisé en ce que la matière grasse est maintenue entre 50° et 100°C et de préférence entre 75° et 100°C.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le débit de l'air divisé, soufflé, est de 5 à 100 litres par litre de matière grasse traitée, par heure, et de préférence de 10 à 60 litres par litre, par heure.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, dans lequel la matière grasse, traitée, est soumise en même temps à l'action de la lumière ultraviolette, principalement dans la marge des longueurs d'onde de 1849 à 2537 Å, caractérisé en ce que l'énergie du rayonnement appliqué est de 2 à 40 watts par litre de matière grasse, et de préférence 5 à 20 W/l.
4. Procédé suivant une des revendications 1 à 3, appliqué à l'huile d'arachide, caractérisé en ce que la peroxydation est effectuée à une température de 80° à 100°C et qu'elle est poussée jusqu'à ce que l'indice de peroxydation atteigne une valeur de 60 à 90.
5. Procédé suivant la revendication 3, appliqué à des huiles ou graisses dont l'indice d'iode est de l'ordre de 80 à 100, caractérisé en ce que la peroxydation est effectuée pendant 10 à 24 heures à une température de 80° à 100°C.