



NUMERO DE PUBLICATION : 1000281A6

NUMERO DE DEPOT : 8700174

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: B01F

Date de délivrance : 04 Octobre 1988

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 25 Février 1987 à 10h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : STIEFEL LABORATORIES (Ireland) Limited
Finisklin Industrial Estate, Sligo(IRLANDE)

représenté(e)(s) par : DOPCHIE Jean-Marc, KORTRIJKS OCTROOI EN MERKENBUREAU,
Kennedypark 21c - 8500 KORTRIJK.

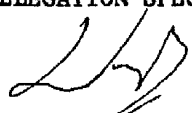
un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MICROEMULSIONS.

INVENTEUR(S) : James Gerard Singleton, 322 Cartron Point, Sligo (IE); Brian O'Rourke, 2 Cartron Court, Sligo (IE); Geoffrey Michael Francis Bourke, 50 Tornhill Sligo (IE)

Priorité(s) 03.02.87 IE IEA 28387

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 04 Octobre 1988
PAR DELEGATION SPECIALE :


WILTS L.
Directeur.

"Microémulsions"

La présente invention concerne des microémulsions huileuses transparentes aptes à être utilisées dans de nombreuses applications telles que parfums, cosmétiques, produits capillaires et de toilette, liquides détergents et désinfectants, peintures et vernis, produits pharmaceutiques et aliments.

Les microémulsions sont des émulsions qui se forment spontanément lorsque les phases qui les composent sont mises en contact. Les dimensions très faibles des gouttelettes dispersées (typiquement 10^{-8} - 10^{-7} m) confèrent à l'émulsion une stabilité désordonnée et la font tout spécialement apprécier dans le secteur des dispersions, des détergents, du conditionnement des produits pharmaceutiques; étant donné qu'elles sont toujours translucides et fréquemment transparentes, les microémulsions possèdent un attrait cosmétique qui augmente leur popularité. Tandis que les macroémulsions sont très instables thermodynamiquement, les microémulsions peuvent se former de manière irréversible. Les microémulsions, parfois appelées "micelles gonflées" représentent la transition entre la macroémulsion à proprement parler et l'état solubilisé qui résulte de l'action détergente.

La restriction principale à la diffusion de l'utilisation des microémulsions dans la technologie de la dispersion réside dans le fait qu'elles sont souvent très difficiles si pas impossibles à produire et, pour leur création potentielle, il faut faire une sélection dans une vaste gamme d'agents tensioactifs. Manifestement, cette recherche exige beaucoup de temps et est coûteuse. Dans la plupart des cas, c'est le hasard qui est à l'origine de la formulation stable.

De nombreux brevets ont été octroyés concernant la préparation de microémulsions stabilisées à l'aide d'agents tensioactifs non ioniques et de mélanges de savons anioniques et de co-solubilisants à base d'alcools gras. Peu de brevets ont été octroyés concernant des microémulsions stabilisées grâce à des systèmes cationiques; moins encore sont ceux qui touchent à des systèmes eau/huile. Tandis

- 2 -

que les agents tensioactifs anioniques et non ioniques sont largement utilisés dans les produits détergents, les agents mouillants, les dispersions etc., en général, les agents tensioactifs cationiques ont de pauvres propriétés détergentes, ils donnent lieu à des surfaces hydrophobes en raison d'une forte adsorption interfaciale et se rencontrent dans les technologies pharmaceutiques et médicales surtout en raison de leurs propriétés antibactériennes.

La présente invention a pour objet la production de microémulsions stables pouvant être produites facilement et économiquement et ayant une vaste série d'applications, comme décrit ici.

Selon l'invention, une microémulsion est produite qui contient une phase huileuse hydrophobe d'au moins 20% en poids, 0,01-20% en poids d'une phase hydrophile et 0,01-20% en poids d'un agent tensioactif cationique et suffisamment d'agent co-tensioactif pour assurer l'homogénéité et la transparence de la microémulsion.

Nous avons découvert que des microémulsions transparentes, souvent incolores peuvent être préparées par incorporation de quantités de faibles à moyennes d'une phase polaire, habituellement de l'eau, dans de grandes quantités d'huile, moyennant stabilisation à l'aide d'un agent tensioactif et co-tensioactif cationique. Ces microémulsions ont de plus l'avantage de rester homogènes lorsqu'elles sont diluées avec des agents de diffusion tels que les esters gras. Lorsque de faibles quantités de dispersants à HLB élevé sont incorporées, les formulations "fleurissent" lorsqu'elles sont ajoutées à de l'eau, produisant une émulsion semi-dispersante huile/eau de fines gouttelettes. En conséquence, en tant que concentrés d'additifs pour le bain, les microémulsions selon l'invention fonctionnent comme des véhicules de débit efficaces d'agents antibactériens à base d'ammonium quaternaire et pour la floculation de gouttelettes d'huile qui adhèrent lentement à la peau.

Les microémulsions de la présente invention peuvent comprendre 30-90% d'une huile, de préférence une paraffine liquide en quantité de 50-60% en poids comme phase huileuse hydrophobe. La phase hydrophile ou polaire peut être de l'eau en quantité de 1-10% en poids. L'agent tensioactif cationique est généralement un agent

- 3 -

tensioactif à base d'ammonium quaternaire en quantité de 1-20% en poids.

Parmi les huiles comprenant la phase huileuse hydrophobe, on peut citer: la paraffine liquide, le squalane ou d'autres huiles hydrocarburées ou minérales, l'huile d'arachide, de soja, de castor, de jujube, d'olive, de graines de coton, de tournesol, d'amandes, de noix de coco ou l'huile fractionnée de noix de coco ou d'autres huiles végétales ou hydrogénées ou d'huiles végétales dérivées d'une autre manière, l'huile de vison ou autres huiles animales ou toute combinaison ou mélange des huiles sus-mentionnées.

Les agents tensioactifs cationiques sont principalement les ammoniums quaternaires mais aussi d'autres tensioactifs aminés et des sulfoniums. Parmi les ammoniums quaternaires, on peut mentionner les suivants sans que cette liste soit limitative: sels de triméthylammonium monoalcoylés, sels de diméthylammonium dialcoylés, sels de méthylammonium trialcoylés, sels de diméthylammonium benzyl-alcoylés, halogénures d'ammonium benzyl-alcoylés, halogénures de pyridinium alcoylés, halogénures d'imidazolidine alcoylés dont le radical alcoylé contient de 6 à 24 atomes de carbone; ce radical alcoylé peut être en particulier un radical caprylique, dodécylique, tétradécylique, hexadécylique, octadécylique, cétylique, stéarylique, cocoylique, dodécylbenzylique, dodécyl-phénylique, isohexadécylique, oléylique ou palmitoylique; il peut aussi être de suif (hydrogéné ou non), de soja ou de coprah.

Les sels d'ammonium quaternaires peuvent être des halogénures (chlorures, bromures, iodures), des sulfates, des perchlorates, des phosphates et d'autres sels. Parmi les composés aminés qui peuvent être mentionnés et qui sont indiqués comme tensioactifs cationiques, citons: les sels d'amines primaires, secondaires, tertiaires dont le groupe alcoylé est identique à celui des ammoniums quaternaires décrits plus haut tels que les amines oxy-éthylées, les diamines oxy-éthylées contenant de 2 à 20 groupes d'oxyde d'éthylène, les groupes alcoylés étant les mêmes que ceux cités plus haut.

Parmi les sels de sulfonium, les suivants peuvent être indiqués: sels de sulfoniums trialcoylés dont au moins un des groupes

- 4 -

alcoylés contient de 12 à 20 atomes de carbone tels que le méthosulfonate de diméthylsulfonium et le sulfate hydrogéné de méthyle-dioc-tadécyle-sulfonium.

L'agent co-tensioactif utilisé dans les microémulsions d'après l'invention peut être choisi parmi ceux connus dans l'art antérieur et en particulier parmi les alcools, les cétones, les aldéhydes, les éthers, les diols; les éthers du glycérol, du mannitol et du sorbitol, les acides organiques et les sels acides, les éther-sulfonates de glycéryl, les alkoamides, les sulfoxydes, les sels aminés et les mono et diesters phosphoriques.

La phase polaire utilisée dans les microémulsions selon l'invention peut être choisie parmi l'eau et les alcanes monohydroxylés dont le méthanol, l'éthanol, le propanol et l'isopropanol, les alcanes dihydroxylés y compris les glycols alcoylés où le groupe alcoylé contient de 2 à 8 atomes de carbone, les alcanes trihydroxylés dont le glycérol et d'autres triols où la chaîne alcoylée contient de 3 à 8 atomes de carbone ou tous isomères structuraux dérivés de ceux-ci, le mannitol, le sorbitol ou d'autres saccharides liquides polyhydriques.

Comme exemples d'utilisations potentielles des microémulsions d'après l'invention, les suivants sont à noter: les systèmes à débit contrôlé dans les produits pharmaceutiques à action locale; les additifs pour bains huileux antibactériens dispersables dans l'eau, les systèmes de débit pour huiles essentielles et les produits pour le conditionnement des cheveux aux ammoniums quaternaires en cosmétique, les produits de dispersion et pour l'application facile de teintures et de pigments et dans l'industrie des peintures.

L'invention est illustrée plus en détail par les exemples suivants:

30	Exemple 1	
	Huile d'arachides	53,00%
	Palmitate d'isopropyle	11,60%
	Chlorure de benzalkonium BP	9,40%
	Alcool oléylique	15,00%
35	Laureth 4	11,00%

- 5 -

La microémulsion se prépare en chauffant les ingrédients à 40°C en remuant, jusqu'à ce qu'elle soit transparente et homogène. La microémulsion ainsi produite peut être utilisée comme additif antibactérien dispersable pour le bain.

5

Exemple 2

A) On a constaté que l'effet stabilisant de l'agent tensioactif cationique est maximum dans ceux à caractère aromatique. Ainsi, par exemple, le chlorure de benzalkonium et le chlorure de benzothénium forment des microémulsions stables à partir de solutions aqueuses à 50%, donnant une composition typique de

10

Paraffine liquide légère	65,90%
Chlorure de benzothénium	5,85%
Eau	5,85%
Alcool oléylique	22,40%

15 La composition ainsi produite est propre à l'emploi comme détergent antibactérien pour les mains.

B) D'un autre côté, les tensioactifs cationiques à caractère aliphatique exigent une forte quantité de co-tensioactif pour stabiliser des quantités relativement faibles d'eau et de tensioactif cationique. Une composition typique est indiquée ci-après:

20

Paraffine liquide légère	78,60%
Monooléate de sorbitan	13,70%
Dilaurate de polyéthylène-glycol 400	6,20%

25

Chlorure de triméthylammonium de lauryle	0,07%
Eau	0,13%

La composition ainsi produite est apte à l'emploi comme additif antibactérien pour le bain, dispersable dans l'eau.

30

Exemple 3

Une microémulsion possédant des propriétés antibactériennes est constituée des composants suivants:

35

Paraffine liquide légère	56,50%
Myristate d'isopropyle	17,00%
Laureth 4	6,50%

- 6 -

Alcool oléylique	8,00%
Chlorure de benzalkonium BP	10,00%
8- Hydroxyquinoline	2,00%

REVENDICATIONS

1. Microémulsion caractérisée en ce qu'elle comprend une phase huileuse hydrophobe d'au moins 20% en poids, 0,01-20% en poids d'une phase hydrophile et 0,01-20% en poids d'un agent tensioactif cationique et une quantité suffisante de co-tensioactif pour assurer l'homogénéité et la transparence de la microémulsion.
2. Microémulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le tensioactif cationique est un sel d'ammonium quaternaire contenant au moins un groupe alcoylé ayant de 6 à 24 atomes de carbone.
- 10 3. Microémulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le tensioactif cationique est un sel de sulfonium contenant un ion de sulfonium trialkoyle dont au moins un des groupes alcoylés possède de 12 à 20 atomes de carbone.
4. Microémulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le tensioactif cationique est un sel d'une amine tertiaire ayant la structure d'une trialkylamine dont au moins une chaîne alcoylée possède de 6 à 24 atomes de carbone.
- 15 5. Microémulsion selon une des revendications 2 - 4, caractérisée en ce que le sel tensioactif cationique est un halogénure, un sulfate, un perchlorate ou un phosphate.
- 20 6. Microémulsion selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase huileuse hydrophobe comprend un ou plusieurs hydrocarbures liquides.
7. Microémulsion selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase hydrophobe comprend un triglycéride d'extraction naturelle.
- 25 8. Microémulsion selon la revendication 7, caractérisée en ce que la phase huileuse hydrophobe contient en outre un triglycéride synthétique, une huile d'hydrocarbure ou une huile naphénique.
- 30 9. Microémulsion selon une des revendications de 1 à 5, caractérisée en ce que la phase hydrophobe comprend une huile de triglycéride fractionnée, hydrogénée ou modifiée chimiquement d'une autre manière.
- 35 10. Microémulsion selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase polaire est choisie parmi: l'eau, un

- 8 -

- alcool dont la chaîne alcoylée contient de 1 à 3 atomes de carbone, un glycol dont la chaîne alcoylée principale contient de 2 à 8 atomes de carbone, un glycérol ou autre alkane trihydroxylé dont la chaîne alcoylée contient de 3 à 8 atomes de carbone ou
- 5 un saccharide liquide polyhydrique.
11. Microémulsion selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la microémulsion contient de 0,1 à 10% en poids d'un agent de dispersion à HLB élevé.
12. Microémulsion selon la revendication 11, caractérisée en ce que
- 10 l'agent de dispersion possède une valeur de HLB supérieure à 9.