



HAL
open science

Microémulsion écocompatible et procédé de fabrication d'une telle microémulsion

Zephirin Z. Mouloungui, Géraldine Giacinti, Gérard Vilarem

► **To cite this version:**

Zephirin Z. Mouloungui, Géraldine Giacinti, Gérard Vilarem. Microémulsion écocompatible et procédé de fabrication d'une telle microémulsion. N° de brevet: WO2011121226; FR2957930. 2010. <hal-02805863>

HAL Id: hal-02805863

<https://hal.inrae.fr/hal-02805863v1>

Submitted on 6 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 957 930**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **10 01265**

51) Int Cl⁸ : **C 09 D 9/04 (2006.01), C 11 D 3/20, 1/66, B 01 F 3/08**

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 29.03.10.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.09.11 Bulletin 11/39.

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) : **LOBIAL — FR, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE — FR et INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE — FR.**

72) Inventeur(s) : **MOULOUNGUI ZEPHIRIN, GIACINTI GERALDINE et VILAREM GERARD.**

73) Titulaire(s) : **LOBIAL, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE.**

74) Mandataire(s) : **CABINET BARRE LAFORGUE ET ASSOCIES.**

54) **MICROEMULSION ECOCOMPATIBLE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UNE TELLE MICROEMULSION.**

57) L'invention concerne une microémulsion comprenant:

a) au moins un ester, dit ester d'acide impair, de formule générale $R_1-CO-O-R_2$ (I), dans laquelle:

o R_1-CO- est un groupement acyle présentant une chaîne principale comprenant un nombre d'atomes de carbone impair et inférieur à 19,

o R_2 est un groupement alcoyle comprenant de 2 à 5 atomes de carbone,

b) au moins un corps gras complémentaire, distinct de chaque ester d'acide impair (I), et choisi dans le groupe formé:

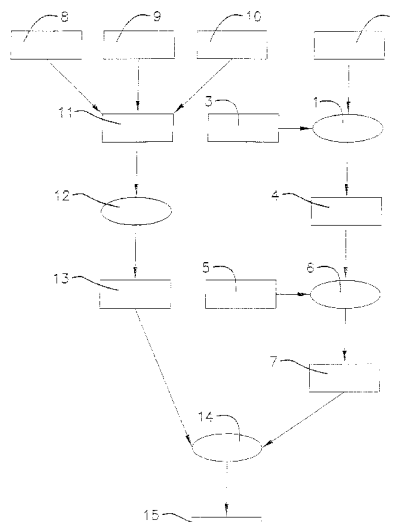
o des acides gras aliphatiques mono-insaturés,
o des esters éthyliques d'acides gras aliphatiques mono-insaturés, o des mono-esters de glycérol et d'acides gras aliphatiques mono-insaturés,

c) au moins un tensioactif non ionique choisi dans le groupe formé des alcoyle-poly-glycosides,

d) au moins un alcool à chaîne courte, dit alcool cotensioactif,

e) au moins un composé, dit cotensioactif multifonctionnel, de formule générale $R_6-CHOH-CHR_7-NR_8R_9$ (II),

f) et de l'eau.



FR 2 957 930 - A1



MICROÉMULSION ÉCOCOMPATIBLE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE TELLE MICROÉMULSION

L'invention concerne une microémulsion d'au moins un corps
5 gras dans l'eau, dite écocpatible, c'est-à-dire non polluante et respectueuse de
l'environnement et de la santé humaine, et en particulier dont la fabrication,
l'utilisation, et l'éventuelle diffusion dans l'environnement naturel soient
compatibles avec les contraintes maintenant imposées en matière de respect de
l'environnement et de développement durable. L'invention concerne également un
10 procédé de fabrication d'une telle microémulsion.

On connaît déjà différentes formulations de microémulsions,
qui peuvent servir en particulier à titre de solvants à large spectre, susceptibles de
solubiliser à la fois des composés lipophiles et des composés hydrophiles.
Cependant, les microémulsions connues incorporent nécessairement des tensioactifs
15 formés de détergents polluants d'origine pétrochimique et/ou dont la fabrication
nécessite la mise en œuvre de réactifs toxiques. En particulier, il est considéré
jusqu'à maintenant que l'utilisation de tensioactifs anioniques est nécessaire pour
obtenir une microémulsion. En outre, certaines microémulsions connues incorporent
des solvants ou autres composés tels que des composés organiques volatils, qui sont
20 eux-mêmes toxiques et polluants et/ou dont la fabrication nécessite l'utilisation de
réactifs toxiques et/ou dangereux.

US 6 821 937 décrit par exemple une microémulsion
comprenant un détergent anionique, un solvant primaire formé d'un ester d'acide
gras carboxylique en C₆-C₂₂ saturé ou insaturé (dans les exemples uniquement un
25 mélange de C₁₀ et de C₁₂) et d'un alcool en C₁-C₄, d'un cotensioactif à courte
chaîne, et d'eau. Le tensioactif anionique est choisi dans le groupe formé des
détergents traditionnels, notamment des sels hydrosolubles de sulfonates, des sels
hydrosolubles de sulfates, des sels hydrosolubles de sulfosuccinates et des sels
hydrosolubles de sulfocarboxylates. Une telle microémulsion contient aussi un
30 détergent anionique moussant qui ne respecte pas l'environnement.

L'invention vise à pallier les inconvénients précédemment évoqués en proposant une microémulsion écocpatible, qui respecte l'environnement, qui n'est pas polluante et qui n'est pas dangereuse pour la santé humaine ou animale.

5 L'invention vise en outre à proposer une microémulsion qui est exempte de composé dont la fabrication nécessite la mise en œuvre de composés et/ou de procédés polluants et/ou dangereux.

En particulier, l'invention vise à proposer une telle microémulsion qui est biodégradable et respectueuse de l'environnement pendant
10 toute sa durée de vie.

L'invention vise en outre à proposer une microémulsion stable adaptée pour faire office de solvant à large spectre apte à solubiliser à la fois des composés hydrophiles et des composés lipophiles.

L'invention vise ainsi à proposer une telle microémulsion
15 pour son usage, à titre de solvant, notamment dans le domaine des peintures, des graffitis et des salissures, ou encore comme nettoyant et détachant, et en particulier pour le traitement d'élimination de salissures d'un support solide.

L'invention vise aussi à proposer une telle microémulsion d'une stabilité et d'une efficacité améliorées par rapport aux compositions de
20 microémulsions connues.

L'invention vise en particulier à proposer une microémulsion présentant une stabilité améliorée à température ambiante.

L'invention vise aussi à proposer une telle microémulsion écocpatible qui soit non-toxique pour l'environnement, notamment à la fois pour
25 les êtres vivants, pour l'air, pour l'eau et pour les sols.

L'invention vise également à proposer une telle microémulsion comprenant principalement des composés issus de la transformation de la biomasse, notamment de la biomasse végétale.

En outre, l'invention vise à proposer une microémulsion
30 quasi-exclusivement constituée de composés de base naturels ou d'origine naturelle,

et par nature renouvelables et éocompatibles.

En particulier, l'invention vise à proposer une microémulsion ne libérant pas de méthanol lors de sa dégradation par voie biologique.

L'invention vise aussi à proposer une telle microémulsion stable, prête à l'emploi, notamment à titre de solvant, ou susceptible d'être diluée avant emploi.

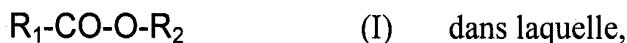
En outre, l'invention vise à proposer une telle microémulsion stable présentant un pouvoir masquant des odeurs, notamment des odeurs désagréables et nauséabondes, en particulier des composés soufrés ou des mercaptans.

L'invention vise également à atteindre tous ces objectifs à moindre coût, en proposant une composition de faible coût de revient, comprenant des composés peu onéreux, naturels ou dérivés de produits naturels, faciles à obtenir.

L'invention vise également à proposer une telle microémulsion qui soit compatible avec les contraintes de fabrication, de conditionnement, de stockage, de transport et de commercialisation, à l'échelle industrielle.

Pour ce faire, l'invention concerne une microémulsion comprenant :

a) une proportion massique comprise entre 1% et 35%, notamment entre 4% et 25%, en particulier entre 10% et 16%, d'au moins un ester, dit ester gras impair, de formule générale (I) :



- R_1-CO- est un groupement acyle présentant une chaîne principale comprenant un nombre d'atomes de carbone impair et inférieur à 19, notamment compris entre 3 et 17,
 - R_2 est un groupement alcoyle comprenant de 2 à 5 atomes de carbone,
- b) une proportion massique comprise entre 0,1% et 20%, notamment entre 5% et 20%, d'au moins un corps gras complémentaire, distinct de

chaque ester d'acide impair (I), et choisi dans le groupe formé :

- des acides gras aliphatiques mono-insaturés,
- des esters éthyliques d'acides gras aliphatiques mono-insaturés,
- des mono-esters de glycérol et d'acides gras aliphatiques mono-insaturés,

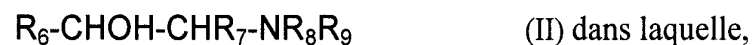
5

c) une proportion massique comprise entre 0,1% et 10% d'au moins un tensioactif non ionique choisi dans le groupe formé des alcoyle-poly-glycosides et des alcényle-poly-glycosides,

d) une proportion massique comprise entre 0,1% et 50% d'au moins un alcool, dit alcool cotensioactif, choisi dans le groupe formé de l'éthanol, du propan-1-ol, de l'isopropanol, du butan-1-ol, de l'isobutanol, de l'alcool amylique, de l'alcool isoamylique, de l'hexan-1-ol, du propylène glycol, du glycérol, de l'alcool furfurylique, de l'alcool tétra-hydro furfurylique,

e) une proportion massique comprise entre 0,5% et 5% d'au moins un composé, dit cotensioactif multifonctionnel, de formule générale (II) :

15



- R_6 est choisi dans le groupe formé d'un H, d'un groupement hydroxyméthyle et d'un groupement alcoyle, en particulier d'un méthyle,
- R_7 est choisi dans le groupe formé d'un H, du groupe carboxyle de formule -COOH et d'un groupement alcoyle, et,
- R_8 et R_9 sont choisis dans le groupe formé d'un H, d'un groupement alcoyle et d'un groupement alcoyle hydroxylé,

20

f) et de l'eau.

25

Dans toute la suite :

- le terme « microémulsion » se réfère à la définition donnée dans les « Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés », J2 157, et désigne ainsi tout système monophasique comprenant un tensioactif rendant possible la coexistence, à l'échelle quasi-moléculaire, d'une phase huileuse et d'une phase aqueuse. De telles microémulsions présentent des micro-domaines qui ne sont

30

pas nécessairement sphériques, de petites dimensions -typiquement de l'ordre de 10 nm à 50 nm- et fluctuant dans le temps et dans l'espace. De telles microémulsions sont thermodynamiquement stables ;

- le terme « chaîne principale » d'un groupement acyle désigne tout sous-ensemble d'atomes dudit groupement incluant la fonction carbonyle et comprenant le plus grand nombre d'atomes liés linéairement entre eux par des liaisons covalentes ;

- la valeur de « HLB » (« Hydrophilic Lipophilic Balance ») au sens de Griffin représente le rapport multiplié par 20 de la masse molaire de la contribution hydrophile de la molécule sur la masse molaire totale de la molécule. Ainsi, un composé dont la contribution hydrophile est négligeable présente une valeur de HLB tendant vers 0, alors qu'une molécule présentant une contribution lipophile négligeable sera affectée d'une valeur de HLB proche de 20 ;

- le terme « groupe alcoyle » (en anglais « alkyl ») désigne tout substituant d'un composé avec lequel il forme une liaison covalente, ledit substituant étant un groupement hydrocarboné d'atomes dérivé d'un alcane.

Les inventeurs ont observé de façon totalement surprenante qu'un ester d'acide impair de formule générale $R_1\text{-CO-O-R}_2$ (I), comprenant une fonction ester formée entre un groupement acyle de formule ($R_1\text{-CO-}$), ledit groupement acyle présentant une chaîne principale comprenant un nombre d'atomes de carbone impair inférieur à 19, permet de former dans l'eau une microémulsion écocompatibile stable. En particulier, les inventeurs ont observé qu'il est possible d'obtenir une telle microémulsion écocompatibile stable en utilisant au moins un ester d'acide impair (I) dans une proportion massique comprise entre 1% et 35%. La proportion massique de l'ester d'acide impair (I) dans la microémulsion est en particulier choisie en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale dudit groupement acyle ($R_1\text{-CO-}$).

Avantageusement et selon l'invention, le nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale du groupement acyle ($R_1\text{-CO-}$) d'au moins un ester d'acide impair (I) est choisi parmi 7, 9 et 11. Les esters d'acides impairs (I) formés

microémulsion écocompatibile stable sans utilisation de détergents anioniques.

Tout ester d'acide impair conforme à la formule (I) peut être utilisé, seul ou en mélange dans une microémulsion selon l'invention. De tels esters d'acides impairs (I) présentant un groupement acyle dont la chaîne principale est à
 5 nombre impair d'atomes de carbone sont pour la plupart des produits commercialement disponibles et qui peuvent aussi être obtenus à partir de ressources végétales renouvelables, par exemple par vapocraquage de l'acide ricinoléique extrait de l'huile de ricin.

Un tel ester d'acide impair (I) peut être formé par
 10 condensation, notamment par estérification, d'un acide gras ($R_1\text{-COOH}$) présentant une chaîne principale à nombre d'atomes de carbone impair et inférieur à 19, et d'un alcool organique ($R_2\text{-OH}$) comprenant entre 2 et 5 atomes de carbone.

Par exemple, le groupement R_1 de l'acide gras ($R_1\text{-COOH}$) peut être choisi de façon que l'acide gras ($R_1\text{-COOH}$) présente une chaîne
 15 principale saturée, pouvant comprendre 3 (acide propanoïque), 5 (acide pentanoïque), 7 (acide heptanoïque ou acide heptylique), 9 (acide nonanoïque ou acide pélargonique), 11 (acide undécanoïque ou acide undécylque), 13 (acide tridécanoïque), 15 (acide pentadécanoïque ou acide pentadécylque), ou 17 (acide heptadécanoïque ou acide margarique) atomes de carbone.

20 Avantageusement dans une microémulsion selon l'invention, le groupement R_1 d'au moins un ester d'acide impair (I) est choisi parmi :

- le n-hexyle de formule $(\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-})$,
- le n-octyle de formule $(\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-})$,
- le n-déca-2-ényle de formule $(\text{CH}_2=\text{CH-(CH}_2)_8\text{-})$,
- 25 - et le n-décyle de formule $(\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-})$.

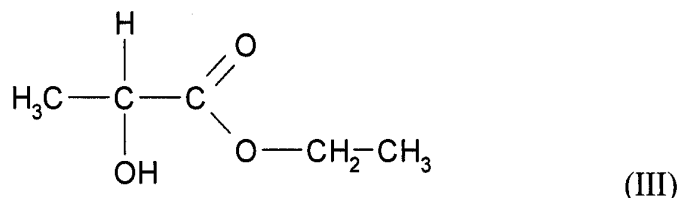
Un tel ester d'acide impair de formule générale (I), est obtenu par estérification d'un acide gras ($R_1\text{-COOH}$) dont la chaîne principale compte un nombre impair d'atomes de carbone choisi parmi :

- l'acide heptanoïque de formule $(\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-COOH})$ (XIII),
- 30 - l'acide nonanoïque de formule $(\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-COOH})$ (XIV),

- l'acide undécylénique de formule $(\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH})$ (XV),
- l'acide undécanoïque de formule $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH})$ (XVI).

Il est possible que la chaîne principale du groupement R_1 d'au moins un ester d'acide impair (I) d'une microémulsion selon l'invention contienne au moins un hétéroatome, notamment un hétéroatome choisi dans le groupe formé de l'oxygène et de l'azote. En particulier, ladite chaîne principale du groupement acyle ($\text{R}_1-\text{CO}-$) de l'ester d'acide impair (I) peut présenter au moins une fonction choisie parmi une fonction hydroxyle et une fonction amine. Quoi qu'il en soit, la chaîne principale du groupement acyle de l'ester d'acide impair (I) comprend un nombre impair d'atomes de carbone.

Une microémulsion selon l'invention peut comprendre à titre d'ester d'acide impair (I), au moins un ester formé par estérification d'un α -hydroxy-acide dont la chaîne principale comprend un nombre impair d'atomes de carbone, par exemple un lactate d'alcoyle. Ainsi, dans un mode de réalisation possible, une microémulsion selon l'invention peut incorporer, à titre d'ester d'acide impair (I), un lactate d'éthyle de formule :



comprenant un groupement acyle α -hydroxylé dont la chaîne principale comprend 3 atomes de carbone et qui est préparé à partir de saccharides d'amidon de blé.

Également, dans une microémulsion selon l'invention, le groupement acyle ($\text{R}_1-\text{CO}-$) d'au moins un ester d'acide impair (I) peut aussi être choisi de façon à présenter une chaîne principale insaturée. Préférentiellement le groupement acyle ($\text{R}_1-\text{CO}-$) d'au moins un ester d'acide impair (I) peut être choisi de façon à présenter une chaîne principale mono-insaturée qui contribue à sa fluidité sans toutefois présenter de toxicité.

Également, dans une microémulsion selon l'invention, le groupement acyle ($\text{R}_1-\text{CO}-$) d'au moins un ester d'acide impair (I) peut être choisi de façon à présenter une chaîne principale présentant au moins une ramification. En



et comprenant une chaîne principale à 17 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation possible, le groupement acyle d'au moins un ester d'acide impair (I) est de la série *anteiso*.

5 Un ester d'acide impair (I) d'une microémulsion selon l'invention comprend par ailleurs un substituant R_2 issu d'un alcool ($R_2\text{-OH}$) et comprenant entre 2 et 5 atomes de carbone. Ledit alcool ($R_2\text{-OH}$) est préférentiellement un alcool d'origine végétale, c'est-à-dire un alcool obtenu par transformation de la biomasse, notamment par transformation biologique de la
10 biomasse. Avantageusement, il s'agit d'éthanol obtenu par fermentation alcoolique d'une ressource glucidique d'origine végétale. L'utilisation de l'éthanol permet non seulement de valoriser ladite ressource végétale pour la production d'esters d'acides impairs éthyliques, non toxiques, en remplacement des esters méthyliques nécessitant une estérification par le méthanol, qui est toxique. Rien n'empêche
15 cependant d'utiliser un groupement R_2 comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 2.

Avantageusement et selon l'invention, le groupement R_2 de d'au moins un ester d'acide impair (I) est un éthyle ($(\text{CH}_3\text{-CH}_2)\text{-}$). On obtient un tel ester d'acide impair (I) par estérification d'un acide gras présentant une chaîne
20 principale à nombre impair d'atome de carbone par l'éthanol qui est issu de la fermentation alcoolique d'un substrat glucidique naturel.

Avantageusement et selon l'invention, le groupement R_2 d'au moins un ester d'acide impair (I) est choisi dans le groupe formé des radicaux R_{11} des alcools de formule générale ($R_{11}\text{-OH}$) obtenus par fermentation alcoolique d'au
25 moins un substrat glucidique, notamment des alcools constitutifs de l'huile de fusel. Les alcools constitutifs de l'huile de fusel sont des composés annexes produits lors de la fermentation éthanolique d'au moins un substrat glucidique, en particulier de la pomme, de la mélasse, du raisin muscat, de la pomme de terre douce et de la betterave.

30 Avantageusement et selon l'invention, le groupement R_2 d'au

moins un ester d'acide impair (I) est choisi dans le groupe formé :

- d'un propyle de formule $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})$ (XVII),
- d'un isobutyle de formule $((\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-})$ (XVIII),
- d'un pentyle de formule $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})$ (XIX),
- 5 - et d'un groupement iso-amylque de formule $((\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})$ (XX).

Ainsi au moins un ester d'acide impair (I) est formé d'un groupement acyle de formule $(\text{R}_1\text{-CO-})$ dont la chaîne principale comprend un nombre impair d'atomes de carbone et d'un groupement $(\text{R}_2\text{-O-})$ dont la chaîne principale comprend aussi un nombre impair d'atomes de carbone. Cependant, il est
10 aussi possible que le groupement R_2 d'au moins un ester d'acide impair (I) soit un groupement iso-amylque de formule $((\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})$ (XX) dont la chaîne principale comprend un nombre pair d'atomes de carbone.

Avantageusement et selon l'invention, au moins un ester d'acide impair (I) est le n-heptanoate d'éthyle, de formule $(\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3)$ (XXI). En particulier, une microémulsion selon l'invention comprend
15 avantageusement le n-heptanoate d'éthyle dans une proportion massique comprise entre 4% et 25%.

Une microémulsion selon l'invention comprend en outre au moins un corps gras complémentaire comprenant un nombre pair ou impair
20 d'atomes de carbone.

Avantageusement, une microémulsion selon l'invention comprend au moins un corps gras complémentaire de formule générale :



dans laquelle,

- 25 ○ R_3 est un groupement hydrocarboné aliphatique mono-insaturé, comprenant un nombre pair ou impair d'atomes de carbone,
- R_4 est choisi dans le groupe formé de l'hydrogène et d'un groupe alcoyle, notamment d'un éthyle.

Avantageusement, la proportion massique de corps gras
30 complémentaire(s) dans la microémulsion est comprise entre 0,1% et 20%. La

proportion de corps gras complémentaire(s) dans la microémulsion est choisie, en particulier, en fonction du nombre d'atomes de carbone de chaque groupement hydrocarboné aliphatique R_3 .

Avantageusement, une microémulsion selon l'invention
5 comprend au moins un corps gras complémentaire comprenant entre 6 et 24 atomes de carbone. De préférence, le nombre d'atomes de carbone de chaque corps gras complémentaire est pair. Un corps gras complémentaire d'une microémulsion selon l'invention peut comprendre un nombre impair d'atomes de carbone, mais est alors différent par nature de chaque ester d'acide impair conforme à la formule (I).
10 Particulièrement, une microémulsion selon l'invention comprend, à titre de corps gras complémentaire, au moins un acide gras mono-insaturé à 18 atomes de carbone ($C_{18:1}$), notamment au moins un acide gras d'origine végétale, en particulier de l'acide oléique. Plus particulièrement, une microémulsion selon l'invention comprend une proportion massique d'acide oléique comprise entre 5% et 20%.

15 En variante ou en combinaison, une microémulsion selon l'invention comprend au moins un corps gras complémentaire d'origine végétale formé d'un ester d'acide gras mono-insaturé. Avantageusement et selon l'invention, au moins un corps gras complémentaire est un ester éthylique d'un acide gras d'origine végétale, notamment un ester éthylique de l'acide oléique végétal.

20 A titre de corps gras complémentaire, une microémulsion écocompatible stable selon l'invention contient au moins un constituant des cires liquides d'origine végétale et extraites du Jojoba (*Simmondsia chinensis*). En particulier, une telle microémulsion selon l'invention contient au moins un corps gras complémentaire extrait du Jojoba et choisi parmi un acide gras en $C_{18:1, n-9}$, un
25 acide gras en $C_{20:1, n-9}$, un acide gras en $C_{22:1, n-9}$, un acide gras en $C_{24:1, n-9}$, un alcool gras en $C_{20:1, n-9}$, un alcool gras en $C_{22:1, n-9}$, un alcool gras en $C_{24:1, n-9}$, une cire formée d'un ester de l'acide gras en $C_{20:1, n-9}$ et de l'alcool gras en $C_{20:1, n-9}$, une cire formée d'un ester de l'acide gras en $C_{22:1, n-9}$ et de l'alcool gras en $C_{20:1, n-9}$ et une cire formée d'un ester de l'acide gras en $C_{20:1, n-9}$ et de l'alcool gras en

C_{22:1,n-9}.

Une microémulsion selon l'invention comprend en outre au moins un tensioactif non ionique, notamment choisi dans le groupe formé des hétérosides amphiphiles comprenant une fraction osidique et polaire par nature et
5 une fraction non-osidique lipophile par nature, en particulier formée d'un groupement alcoyle ou d'un groupement alcényle. Par groupement alcényle (en anglais « alkenyl »), on désigne tout groupement hydrocarboné insaturé, c'est-à-dire dérivé d'un groupement alcoyle (en anglais « alkyl ») et avec au moins une insaturation non aromatique.

10 Avantageusement, une telle microémulsion selon l'invention comprend au moins un tensioactif non ionique choisi dans le groupe formé des alcoyle-poly-glucosides et des alcényle-poly-glucosides, et dans lesquels,

- le groupement poly-glucoside est un enchaînement de motifs de glucose, comprenant entre 1 et 10 motifs de glucose,
- 15 ○ les groupements alcoyle et alcényle présentent une chaîne principale comprenant un nombre d'atomes de carbone compris entre 4 et 20, et éventuellement au moins une insaturation, et forment une liaison covalente de type glycosidique avec le carbone anomérique d'au moins un motif de glucose.

20 Avantageusement, une microémulsion selon l'invention comprend, à titre de tensioactif non ionique, au moins un butyl-1-glucoside dans lequel le radical butyle forme une liaison avec le carbone anomérique du glucose et dans lequel le degré de polymérisation du glucose est de l'ordre de 1,2.

Avantageusement, une microémulsion selon l'invention
25 comprend la composition de Simulsol SL4[®] (LA SEPPIC, Castres, France) à titre de tensioactif non ionique.

Avantageusement et selon l'invention, la proportion massique du tensioactif non ionique est comprise entre 1% et 10%.

Avantageusement et selon l'invention, une microémulsion
30 selon l'invention comprend au moins un tensioactif non ionique dont la valeur de la

HLB est supérieure à 10, notamment comprise entre 15 et 20, en particulier sensiblement de l'ordre de 16.

En outre, une microémulsion selon l'invention est dépourvue de composés poly-éthoxylés qui nécessitent, pour leur synthèse, d'utiliser des réactifs toxiques.

Une microémulsion selon l'invention comprend en outre, à titre d'alcool cotensioactif, au moins un alcool de formule générale R_5-OH (IX), dans laquelle R_5 est un groupement hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone. La proportion massique de l'alcool cotensioactif dans la microémulsion est comprise entre 0,1% et 50%.

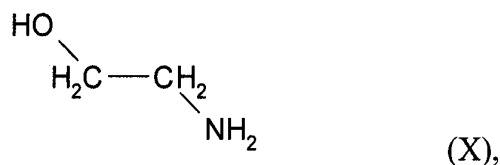
Dans une microémulsion selon l'invention, on adapte la proportion d'alcool cotensioactif en fonction de l'alcool cotensioactif de façon que la microémulsion formée soit stable et écocompatibile. En général, la proportion massique de l'alcool cotensioactif est comprise entre 1% et 15%

En particulier, lorsque l'alcool cotensioactif est le butan-1-ol, sa proportion dans la microémulsion est avantageusement comprise entre 5% et 7,5%, notamment de l'ordre de 7%. En particulier, lorsque l'alcool cotensioactif est l'éthanol, sa proportion dans la microémulsion est avantageusement comprise entre 10% et 50%.

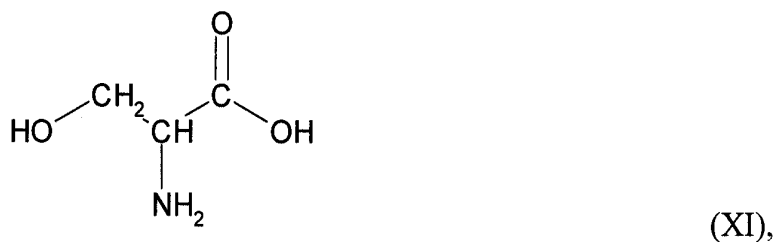
Avantageusement, une microémulsion selon l'invention comprend une proportion massique comprise entre 0,5% et 5% d'au moins un cotensioactif multifonctionnel, selon la formule générale (II) comprenant un *vic*-amino-alcool dans lequel une fonction hydroxyle et un atome d'azote sont portés par deux carbones vicinaux. Les inventeurs ont observé qu'un tel cotensioactif multifonctionnel de formule (II) forme avec chaque corps gras complémentaire, un complexe supramoléculaire adapté pour former une microémulsion stable.

Avantageusement, une microémulsion selon l'invention comprend au moins un cotensioactif multifonctionnel (II) choisi dans le groupe formé des N-(monoalcanol)-1-amino-2-hydroxy-alcanes et des N,N-(dialcanol)-1-amino-2-hydroxy-alcanes.

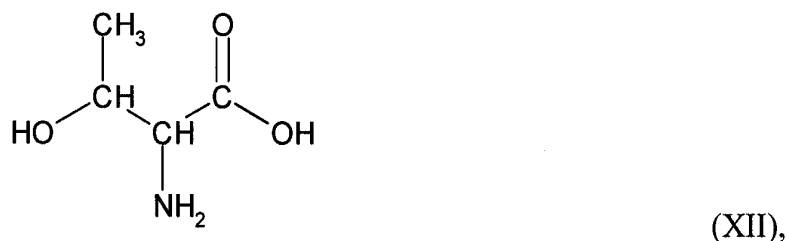
En particulier, au moins un cotensioactif multifonctionnel (II) est choisi dans le groupe formé de la mono-éthanolamine (1-amino-2-hydroxy-éthane) de formule (X) :



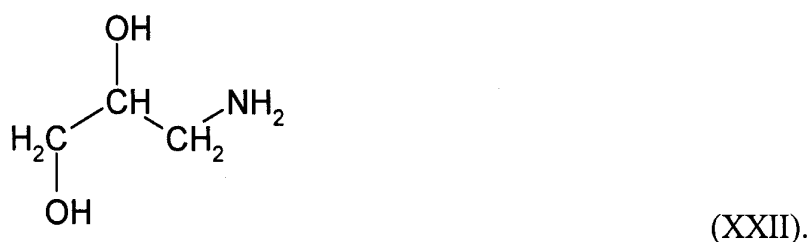
5 de la sérine de formule (XI) :



de la thréonine de formule (XII) :



et de la 2,3-dihydroxy-propylamine de formule (XXII) :



10

Les inventeurs supposent que les propriétés de complexant du cotensioactif multifonctionnel (II) vis-à-vis du corps gras complémentaire et des esters d'acides impairs (I) permettent ainsi la formation d'une suspension colloïdale parfaitement limpide et stable.

15

Avantageusement, une telle microémulsion selon l'invention est constituée uniquement d'au moins un ester d'acide impair (I), d'au moins un corps gras complémentaire, d'au moins un tensioactif non ionique, d'au moins un alcool cotensioactif, d'au moins un cotensioactif multifonctionnel (II) et d'eau, dont

la proportion est alors comprise entre 30% et 75%.

Une telle microémulsion selon l'invention est formée à partir de réactifs non toxiques, biodégradables et quasi-exclusivement issus de la valorisation de la biomasse végétale.

5 Avantageusement et selon l'invention, le corps gras complémentaire est d'origine végétale en cela qu'il provient directement, notamment par extraction, d'une ressource végétale naturelle, ou qu'il provient d'une ressource végétale naturelle, notamment une huile végétale, par un traitement écocompatible de modification chimique de ladite ressource végétale.

10 Avantageusement et selon l'invention, une telle microémulsion est exempte de tensioactif anionique. A l'encontre de l'état de la technique qui enseigne qu'une microémulsion stable d'un corps gras dans l'eau contient nécessairement un tensioactif ionique, les inventeurs ont constaté qu'il est en fait possible d'obtenir une telle microémulsion selon l'invention écocompatible stable,
15 exempte de tensioactif ionique.

En particulier, une microémulsion selon l'invention est exempte de tensioactifs anioniques, en particulier de tensioactifs choisis dans le groupe formé des alkyle-sulfates, des alkyles-phosphates, des alkyle-phosphonates et leurs mélanges de faible biodégradabilité.

20 Une microémulsion selon l'invention peut comprendre un ester d'acide impair (I) unique dont la proportion massique est alors comprise entre 1% et 35%. Il est aussi possible qu'une microémulsion selon l'invention comprenne plusieurs esters d'acides impairs (I), dont la somme des masses représente entre 1% et 35% dans la masse de la microémulsion.

25 Une microémulsion selon l'invention peut comprendre un unique corps gras complémentaire dont la proportion massique est alors comprise entre 0,1% et 20%. Cependant, il est aussi possible qu'une microémulsion selon l'invention comprenne plusieurs corps gras complémentaires dont la somme des masses représente entre 0,1% et 20% de la masse de la microémulsion.

30 Une microémulsion selon l'invention peut comprendre un

unique tensioactif non ionique dont la proportion massique est alors comprise entre 0,1% et 10%. Cependant, il est aussi possible qu'une microémulsion selon l'invention comprenne plusieurs tensioactifs non ioniques dont la somme des masses représente entre 0,1% et 10% de la masse de la microémulsion.

5 Une microémulsion selon l'invention peut comprendre un alcool cotensioactif unique dont la proportion massique est alors comprise entre 0,1% et 50%. Cependant, il est aussi possible qu'une microémulsion selon l'invention comprenne plusieurs alcools cotensioactifs dont la somme des masses représente entre 0,1% et 50% de la masse de la microémulsion.

10 Une microémulsion selon l'invention peut comprendre un cotensioactif multifonctionnel (II) unique dont la proportion massique est alors comprise entre 0,5% et 5%. Cependant, il est aussi possible qu'une microémulsion selon l'invention comprenne plusieurs cotensioactifs multifonctionnels dont la somme des masses représente entre 0,5% et 5% de la masse de la microémulsion.

15 Dans un mode de réalisation préféré, une microémulsion selon l'invention comprend :

- du n-heptanoate d'éthyle (XXI), dans une proportion massique de 14%,
- de l'acide oléique, dans une proportion massique de 7%,
- du butan-1-ol, dans une proportion massique de 7,5%,
- 20 - du 1-amino-2-hydroxy-éthane (X), dans une proportion massique de 1,5%,
- du butyl-1-glucoside de degré de polymérisation sensiblement égal à 1,2, dans une proportion massique de 10% et 60% d'eau.

25 Une telle microémulsion est constituée de composés présentant une biodégradabilité aérobie et anaérobie accrue et compatible avec les contraintes du développement durable.

L'invention s'étend par ailleurs à un procédé de fabrication d'une microémulsion selon l'invention dans lequel :

- on mélange, à température ambiante et à pression atmosphérique,
- 30 une quantité d'au moins un corps gras complémentaire, notamment un corps gras

d'origine végétale, et une quantité d'au moins un cotensioactif multifonctionnel de formule générale (II), puis on ajoute à ce mélange, une quantité d'au moins un ester d'acide impair de formule générale (I), de façon à former une première composition, dite composition lipidique, homogène puis,

5 - on mélange, à la température ambiante et à la pression atmosphérique, une quantité d'au moins un alcool cotensioactif, une quantité d'au moins un tensioactif non ionique et de l'eau, de façon à obtenir une deuxième composition, dite composition aqueuse, homogène et translucide, puis,

10 - on ajoute ladite composition lipidique dans la composition aqueuse en maintenant la composition lipidique sous agitation de façon à provoquer une dispersion immédiate de la composition lipidique dans la composition aqueuse et on maintient cette agitation ultérieurement à l'addition de la composition lipidique, de façon à obtenir une solution colloïdale translucide.

En particulier, les inventeurs ont observé que l'addition d'un
15 cotensioactif multifonctionnel (II), par exemple la mono-éthanolamine (1-amino-2-hydroxy-éthane), à une composition lipidique formée d'un corps gras complémentaire, notamment d'un acide gras mono-insaturé, et d'un ester d'acide impair (I) formé par estérification d'un acide gras à nombre impair d'atome de carbone permet de réaliser un complexe moléculaire préalable du corps gras
20 complémentaire et de l'ester d'acide impair (I) dans la phase lipidique, ladite organisation préalable étant adaptée pour permettre ensuite la formation d'une microémulsion présentant une stabilité améliorée.

Ainsi, dans un tel procédé, on prépare par simple mélange à température ambiante et à pression atmosphérique la composition lipidique
25 comprenant au moins un ester d'acide impair (I), au moins un corps gras complémentaire et au moins un cotensioactif multifonctionnel (II). D'autre part, on prépare la composition aqueuse comprenant au moins un alcool cotensioactif, au moins un tensioactif non ionique et l'eau. On ajoute, toujours à température ambiante et à la pression atmosphérique, la composition lipidique progressivement
30 dans la composition aqueuse en veillant à former une solution colloïdale. Ainsi on

réalise cette microémulsion sans apport énergétique extérieur, notamment sans chauffage.

On réalise de préférence une addition fractionnée de la composition lipidique dans la composition aqueuse de façon que chaque fraction de composition lipidique ajoutée dans la composition aqueuse n'entraîne pas une augmentation du volume de ladite composition aqueuse qui soit supérieure à 5%. Cependant, il est aussi possible d'ajouter la composition lipidique en continu dans la composition aqueuse, mais le débit de la composition lipidique ajoutée à la composition aqueuse doit être de l'ordre de grandeur du débit moyen considéré pour une addition fractionnée.

Un tel procédé d'obtention d'une microémulsion selon l'invention est donc non polluant. Sans apport d'énergie, notamment d'énergie de chauffage, il évite toute vaporisation des composants constitutifs de ladite microémulsion et préserve ainsi l'environnement.

L'invention concerne également une microémulsion et un procédé d'obtention d'une telle microémulsion caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou ci-après.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples et de la description suivante donnés uniquement à titre d'exemple non limitatif et qui se réfère aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 représente un schéma synoptique d'un mode de réalisation préférentiel d'un procédé selon l'invention,
- la figure 2 illustre un mode de réalisation particulier d'une étape d'un procédé selon l'invention.

Dans un procédé de fabrication d'une microémulsion présenté en figure 1, on verse, sous agitation et à température ambiante, une quantité d'au moins un cotensioactif 3 multifonctionnel dans une composition, dite composition de corps 2 gras complémentaire, comprenant au moins un corps 2 gras complémentaire. Dans une étape 1 d'homogénéisation, on forme ainsi un mélange 4

homogène du (des) cotensioactif(s) 3 multifonctionnel(s) et du (des) corps 2 gras complémentaire(s). On ajoute ensuite, toujours sous agitation, une quantité d'au moins un ester 5 d'acide impair de façon à former, par homogénéisation 6, une phase 7 lipidique limpide.

5 En outre, on prépare une solution comprenant au moins un alcool 8 cotensioactif, au moins un tensioactif 9 non ionique et l'eau 10 pour former une préparation 11 aqueuse que l'on homogénéise lors d'une étape 12 par agitation magnétique. On obtient une phase 13 aqueuse homogène et translucide. On maintient la phase 13 aqueuse sous agitation, notamment sous agitation 14 magnétique apte à former un vortex dans la phase 13 aqueuse et on ajoute, par étapes successives dans le vortex 14 de ladite phase 13 aqueuse, c'est-à-dire de façon à maintenir sensiblement la limpidité de ladite phase 13 aqueuse, la phase 7 lipidique. On maintient une agitation jusqu'à obtenir une préparation formée d'une microémulsion 15 parfaitement transparente.

15 EXEMPLE 1 : Fabrication d'une microémulsion écocpatible comprenant 24% d'heptanoate d'éthyle (poids/poids).

On place 7 g d'acide oléique et 1,5 g de monoéthanolamine (1-amino-2-hydroxy-éthane) dans un bécher de 150 mL à la température ambiante et à la pression atmosphérique. On obtient par mélange sous agitation magnétique, 20 une solution à laquelle on ajoute 24 g de n-heptanoate d'éthyle pour former par mélange une composition lipidique limpide et homogène.

En parallèle, on prépare dans un second bécher de 150 mL, une composition aqueuse comprenant 50 mL d'eau, 7,5 g de butan-1-ol et 10 g de Simulsol SL4® (LA SEPPIC, Castres, France) que l'on homogénéise par agitation 25 magnétique.

On ajoute ensuite progressivement par petites quantité la composition lipidique dans la composition aqueuse en maintenant la composition aqueuse sous agitation magnétique vigoureuse, adaptée pour former un vortex, dans la composition aqueuse. On obtient ainsi une microémulsion écocpatible selon 30 l'invention du type « microémulsion d'huile dans l'eau », qui est parfaitement stable

dans le temps et qui est biodégradable. La taille moyenne des micro-domaines de la microémulsion selon l'invention, mesurée par microscopie électronique est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Les inventeurs ont observé ainsi que le corps gras complémentaire formé d'acide oléique et le cotensioactif multifonctionnel (II) formé de 1-amino-2-hydroxy-éthane (monoéthanolamine) forment un mélange homogène favorisant la dispersion du n-heptanoate d'éthyle (XXI) dans la composition aqueuse.

Les inventeurs ont en outre observé que l'utilisation d'une composition de n-heptanoate d'éthyle (XXI) comprenant de l'ordre de 7% en masse d'acide heptanoïque ($C_{7:0}$) saturé, à la place de l'acide oléique, ne permet pas la formation d'une microémulsion stable. En outre, l'utilisation d'acide palmitique ($C_{18:0}$) saturé, à la place de l'acide oléique, ne permet pas non plus la formation d'une microémulsion stable.

EXEMPLE 2 : Fabrication d'une microémulsion écocompatible comprenant 14,7% d'heptanoate d'éthyle, 40,0% d'éthanol (poids/poids).

Selon le procédé de fabrication décrit à l'exemple 1, on forme une microémulsion stable et écocompatible à partir de 4,3 g d'acide oléique, de 0,9 g de monoéthanolamine (1-amino-2-hydroxy-éthane) et de 14,7 g de n-heptanoate d'éthyle. On prépare une composition aqueuse comprenant 38,6 mL d'eau, 40,0 g d'éthanol à 99% et 1,5 g de Simulsol SL4[®] (LA SEPPIC, Castres, France).

EXEMPLE 3 : Fabrication d'une microémulsion écocompatible comprenant 16,6% d'heptanoate d'éthyle, 38,3% d'éthanol (poids/poids).

Selon le procédé de fabrication décrit à l'exemple 1, on forme une microémulsion stable et écocompatible à partir de 4,7 g d'acide oléique, de 1,0 g de monoéthanolamine (1-amino-2-hydroxy-éthane) et de 16,6 g de n-heptanoate d'éthyle. On prépare une composition aqueuse comprenant 33,3 mL d'eau, 38,3 g d'éthanol à 99% et 6,7 g de Simulsol SL4[®] (LA SEPPIC, Castres,

France).

EXEMPLE 4 : Fabrication d'une microémulsion écocompatible comprenant 11,3% d'undécanoate d'éthyle (poids/poids).

Selon le procédé de fabrication décrit à l'exemple 1, on forme
5 une microémulsion stable et écocompatible à partir de 16,5 g d'acide oléique, de
3,5 g de monoéthanolamine (1-amino-2-hydroxy-éthane) et de 11,3 g d'undécanoate
d'éthyle. On prépare une composition aqueuse comprenant 47 mL d'eau, 12,2 g
d'éthanol à 99% et 9,5 g de Simulsol SL4® (LA SEPPIC, Castres, France).

EXEMPLE 5 : Fabrication d'une microémulsion
10 écocompatible comprenant 11,3% d'undécylénate d'éthyle (poids/poids).

Selon un procédé de fabrication décrit à l'exemple 1, on forme
une microémulsion stable et écocompatible à partir de 16,5 g d'acide oléique, de
3,5 g de monoéthanolamine (1-amino-2-hydroxy-éthane) et de 11,3 g
d'undécylénate d'éthyle. On prépare une composition aqueuse comprenant 47 mL
15 d'eau, 12,2 g d'éthanol à 99% et 9,5 g de Simulsol SL4® (LA SEPPIC, Castres,
France).

EXEMPLE 6 : Evaluation visuelle de la performance
antisalissure relative des microémulsions selon l'invention.

On évalue visuellement la performance d'une microémulsion
20 de traitement selon l'invention en comparant les résultats antisalissure obtenus pour
une microémulsion selon l'invention testée avec ceux obtenus, dans les mêmes
conditions, par une composition de dégoudronnage EMD8 (A.M.I., Cormery,
France) de référence. On attribue, suivant l'échelle de Schaeffe, une note
comparative, dite Note de Schaeffe (NS), comprise entre -5 et +5, au résultat du
25 nettoyage obtenu avec la microémulsion selon l'invention testée en comparaison
avec le résultat obtenu avec la composition de dégoudronnage de référence. Une
note positive traduit un résultat de la microémulsion selon l'invention testée qui est
meilleur que le résultat obtenu avec la composition de référence, alors qu'une note
négative traduit un résultat moins bon de la microémulsion selon l'invention que le
30 résultat obtenu avec la composition de référence. On calcule la moyenne des notes

attribuées par cinq juges, hommes et femmes expérimentées dans le domaine de l'évaluation visuelle, pour un produit testé sur un support solide, ainsi que l'écart type de ces résultats.

5 EXEMPLE 7 : Evaluation colorimétrique de la performance antisalissure des microémulsions selon l'invention.

On mesure les coordonnées chromatiques $L^*a^*b^*$ (L^* pour la constante de clarté, a^* pour la balance rouge/vert et b^* pour la balance jaune/bleu) de la lumière réfléchiée par chacune des surfaces traitées avant et après traitement antisalissure au moyen d'un colorimètre tristimulus Chroma Meter, Minolta CR-10 310. On évalue la différence de teinte mesurée entre la surface salie et la surface nettoyée selon la formule :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2},$$

dans laquelle, une valeur élevée de ΔE indique un nettoyage efficace du support, et ou une valeur faible de ΔE indique un nettoyage du support inefficace. On évalue ensuite la performance relative (PR) de la composition à tester en référence à la composition de référence selon la formule :

$$PR_{(\text{composition testée})} = \Delta E_{(\text{composition testée})} - \Delta E_{(\text{référence})}.$$

Une valeur positive de PR indique que la microémulsion selon l'invention testée est plus efficace que la composition de référence, et une valeur négative de PR indique que la microémulsion selon l'invention testée est moins efficace que la composition de référence.

EXEMPLE 8 : Application de la salissure sur la surface solide.

On réalise les tests de performance des microémulsions de traitement selon l'invention et de la composition de référence sur sept types différents de supports à surface solide homogène et délimitée, à savoir sur de la brique, sur du béton, sur des panneaux de marque Trespa® (Neuilly-sur-Seine, France), sur du revêtement stratifié, sur de l'adhésif 3M®, en particulier sur les revêtements colorés des panneaux de signalisation, sur de la tôle d'aluminium et sur du polyéthylène de basse densité (LDPE).

On réalise les tests de performance antisalissure des microémulsions de traitement selon l'invention et de la référence vis-à-vis de quatre types distincts de graffitis, à savoir du marqueur indélébile, de la peinture, de la colle acrylique et du goudron bitumineux. A titre de graffitis de type « marqueur indélébile », on utilise un marqueur à encre bleue de marque Sharpie sur les surfaces du type des panneaux Trespa[®], et un marqueur à encre noire de marque Pentel[®] pour les autres types de surfaces. A titre de graffitis de type « peinture », on utilise une peinture aérosol blanche de marque Auto-K (Auto-K, France) sur les surfaces du type des panneaux Trespa[®], et une peinture aérosol noire de marque Belton pour les autres types de surfaces. A titre de salissure de type « colle acrylique » on utilise une colle acrylique pour moquettes et sols plastiques de marque Casto[®]. A titre de salissure de type « goudron bitumineux » on utilise un goudron bitumineux de marque Spado[®].

Préalablement à l'application des salissures, les surfaces solides sont lavées à l'alcool, puis essuyées de façon à ne laisser subsister sur les surfaces solides aucune souillure, ni trace.

Les graffitis de type « marqueur indélébile » sont réalisés par application successive de deux couches de marqueur indélébile réalisées chacune par juxtaposition de deux séries de traits, les traits de chacune des deux séries étant réalisés selon deux directions sensiblement perpendiculaires.

Les salissures de type « peinture » sont réalisées par application successive par aérosol de deux couches de peinture réalisées chacune par juxtaposition de deux séries de traces, les traces de chacune des deux séries étant réalisées selon deux directions sensiblement perpendiculaires.

Les salissures de type « colle acrylique » et de type « goudron bitumineux » sont réalisées par application au pinceau ou à la brosse d'une unique couche homogène de colle réalisée par juxtaposition de traits de colle.

Pour tous les types de salissures sur tous les types de surface solide, une période de séchage à la température ambiante d'une durée sensiblement de l'ordre de 24 h est observée après l'application de la salissure.

EXEMPLE 9 : Traitement de la surface solide.

On applique au pinceau, sur chaque surface souillée, une quantité d'une composition de traitement à raison de 1,5 g +/-0,2 g de composition sur 100 cm² de surface à nettoyer. On laisse la composition agir pendant une durée de 5 min, puis on procède au récurage de la surface solide selon une procédure décrite dans le tableau 1 ci-dessous :

		Salissures			
		marqueur indélébile	peinture	colle	goudron
Support	Brique ⁽¹⁾	250	350	300	300
	Béton ⁽¹⁾	300	350	300	300
	Tôle	2 x 50 ⁽³⁾	4 x 50 ⁽⁴⁾	4 x 50 ⁽⁴⁾	4 x 50 ⁽⁴⁾
	LdPE ⁽²⁾	50	2 x 50 ⁽³⁾	2 x 50 ⁽³⁾	2 x 50 ⁽³⁾
	3M [®]	2 x 50 ⁽³⁾	4 x 50 ⁽⁴⁾	4 x 50 ⁽⁴⁾	4 x 50 ⁽⁴⁾
	Trespa ^{®(8)}	(4 x 4) + 4 ⁽⁵⁾	(4 x 4) + 4 ⁽⁵⁾	4 x 4 ⁽⁶⁾	4 + 4 + (2 x 50) ⁽⁷⁾
	Stratifié	2 x 50 ⁽³⁾	4 x 50 ⁽⁴⁾	4 x 50 ⁽⁴⁾	4 x 50 ⁽⁴⁾

Le tableau 1 ci-dessus exprime le nombre de passage de récurage qui sont effectués manuellement sur une zone d'un support solide pour l'élimination de diverses salissures au moyen, sauf spécifications contraires, d'un chiffon de coton de dimension 20 cm x 20 cm replié de façon à former 8 épaisseurs superposées,

(1) on utilise, pour le traitement de récurage, une brosse de dimension 20 cm x 6 cm en fibres naturelle,

(2) on utilise pour le traitement de récurage, un chiffon en coton replié de façon à former 32 épaisseurs superposées,

(3) on réalise deux séries de 50 passages de récurage au moyen d'un chiffon en coton de dimension 20 cm x 20 cm,

(4) on réalise quatre séries de 50 passages de récurage au moyen d'un chiffon en coton de dimension 20 cm x 20 cm,

(⁵) on réalise quatre séries de 50 passages de récurage au moyen d'un chiffon en coton de dimension 20 cm x 20 cm, en repliant le chiffon entre les quatre séries de 50 passage, puis 4 passages avec un chiffon sec,

(⁶) on réalise quatre passages, puis quatre passages après avoir changé de chiffon, puis quatre séries de 4 passages de récurage au moyen d'un chiffon en coton de dimension 20 cm x 20 cm, en repliant le chiffon entre les quatre séries de 4 passage,

(⁷) on réalise quatre séries de 4 passages de récurage au moyen d'un chiffon en coton de dimension 20 cm x 20 cm, en repliant le chiffon entre les quatre séries de 4 passage, puis 4 passages avec un chiffon sec,

(⁸) pour ce matériau, un passage représente 10 passages successifs appliqués selon le schéma représenté en figure 2.

A l'issue de ce traitement, on analyse les résultats obtenus selon les deux approches visuelles et colorimétriques.

Microémulsions de traitement selon l'invention et composition de référence.

On prépare trois microémulsions de traitement selon l'invention telles que décrites dans les exemples 3, 4 et 5, comprenant :

- pour la première, de l'heptanoate d'éthyle dans une proportion massique de 16,6%, à titre d'ester d'acide impair unique.

- pour la deuxième, de l'undécanoate d'éthyle dans une proportion massique de 11,3%, à titre d'ester d'acide impair unique,

- pour la troisième, de l'undécylénate d'éthyle dans une proportion massique de 11,3%, à titre d'ester d'acide impair unique.

La composition de dégoudronnage de référence (EMD8, A.M.I., Cormery, France) comprend de l'alcool isopropylique et un alcool gras éthoxylé. Il est à noter qu'une telle composition est toxique pour l'environnement en raison des réactifs nécessairement utilisés pour sa synthèse.

La valeur NS_{moyenne} représente la moyenne des notes obtenues par une composition pour le traitement du type de salissure sur les différents supports testés.

EXEMPLE 10 : Traitement de salissures par application de la microémulsion selon l'invention à base d'heptanoate d'éthyle selon l'exemple 3.

Les résultats des essais d'élimination des salissures par une microémulsion selon l'invention sont portés dans le tableau 2 ci-dessous, par
5 comparaison avec des résultats obtenus avec la composition de dégoudronnage EMD8 antérieure de référence.

		Salissures			
		Marqueur	Peinture	Colle	Goudron
S u p p o r t	Brique	NS= +2,8+/-0,45 PR= +13,26	NS= +3,8+/-0,45 PR= +27,67	NS= +1,2+/-0,45 PR= -2,4	NS= -2+/-0 PR= -8,41
	Béton	NS= -0,6+/-0,55 PR= -0,9	NS= +2,2+/-0,45 PR= +11,34	NS= +2,4+/-0,55 PR= -4,76	NS= +0,2+/-0,45 PR= +8,25
	Tôle	NS= +1,6+/-0,55 PR= -5,44	NS= +3,4+/-0,55 PR= +57,77	NS= +1,6+/-0,55 PR= +0,05	NS= -2,2+/-0,45 PR= -37,85
	LdPE	NS= -1,2+/-0,45 PR= nd	NS= 0+/-0 PR= nd	NS= 0+/-0 PR= nd	NS= -1,8+/-0,45 PR= nd
	3M®	NS= -2,6+/-0,55 PR= -30,34	NS= +2,8+/-0,45 PR= +55,38	NS= +1,2+/-0,45 PR= +5,23	NS= -2,0+/-0 PR= -17,58
	Trespa®	NS= +0,4+/-0,55 PR= +0,77	NS= +2,2+/-0,45 PR= +40,22	NS= +2,6+/-0,55 PR= +0,34	NS= -0,6+/-0,55 PR= nd
	Stratifié	NS= -2,2+/-0,45 PR= -4,06	NS= +2,8+/-0,45 PR= +24,89	NS= +0,8+/-0,45 PR= +2,99	NS= -0,8+/-0,45 PR= -7,87

nd = non déterminé

On observe dans le tableau 2 ci-dessus qu'une microémulsion selon l'invention comprenant de l'heptanoate d'éthyle présente une performance
10 antisalissure améliorée par rapport à un traitement avec la composition de dégoudronnage de référence, en particulier vis-à-vis des peintures ($NS_{moyenne} = +2,46+/-1,22$), de la colle ($NS_{moyenne} = +1,40+/-0,95$). En outre, le traitement selon l'invention avec la composition comprenant l'heptanoate présente une performance améliorée vis-à-vis du goudron, en particulier sur le support béton.

15 EXEMPLE 11 : Traitement de salissures par application de la microémulsion selon l'invention à base d'undécanoate d'éthyle selon l'exemple 4.

Les résultats des essais d'élimination des salissures par une microémulsion de traitement selon l'invention sont portés dans le tableau 3 ci-dessous par comparaison avec des résultats obtenus avec la composition de dégoudronnage AMD8 de référence.

5

		Salissures			
		Marqueur	Peinture	Colle	Goudron
S u p p o r t	Brique	NS= -2,4+/-0,55 PR= nd	NS= -2,0+/-0 PR= -1,83	NS= -0,8+/-0,45 PR= -2,57	NS= -3,4+/-0,55 PR= -15,24
	Béton	NS= +1,4+/-0,55 PR= +2,93	NS= -2,4+/-0,55 PR= -1,92	NS= -0,6+/-0,55 PR= -4,27	NS= -2,4+/-0,55 PR= -3,77
	Tôle	NS= -3+/-0 PR= -36,51	NS= -3,0+/-0 PR= -0,54	NS= -0,6+/-0,55 PR= -3,28	NS= -3,6+/-0,55 PR= -37,54
	LdPE	NS= -3,2+/-0,45 PR= nd	NS= -3,4+/-0,55 PR=nd	NS= -1,4+/-0,55 PR=nd	NS= -3,2+/-0,45 PR= nd
	3M®	NS= -1,4+/-0,55 PR= -9,01	NS= -1,4+/-0,55 PR= +0,16	NS= -1,2+/-0,45 PR= nd	NS= -3,8+/-0,45 PR= -65,63
	Trespa®	NS= 0+/-0 PR= +0,43	NS=-0,2+/-0,45 PR= nd	NS= -1,4+/-0,55 PR= nd	NS= -3,2+/-0,45 PR= nd
	Stratifié	NS= -3+/-0 PR= -6,72	NS= -3,0+/-0 PR= -8,98	NS= -1,8+/-0,45 PR= -1,87	NS= -3,6+/-0,55 PR=-30,12

nd = non déterminé

On observe dans le tableau 3 ci-dessus qu'une microémulsion de traitement selon l'invention comprenant de l'undécanoate d'éthyle présente une performance antisalissure améliorée par rapport un traitement avec la composition de dégoudronnage EMD8 de référence vis-à-vis du marqueur, en particulier sur le support béton.

10

EXEMPLE 12 : Traitement de salissures par application de la microémulsion selon l'invention à base d'undécylénate d'éthyle selon l'exemple 5.

15

Les résultats des essais d'élimination des salissures sont portés dans le tableau 4 ci-dessous par comparaison avec des résultats obtenus avec la composition de dégoudronnage EMD8 de référence.

		Salissures			
		Marqueur	Peinture	Colle	Goudron
S u p p o r t	Brique	NS= -1,6+/-0,55 PR= nd	NS= -1,2+/-0,45 PR= -0,02	NS= -0,6+/-0,55 PR= -0,76	NS= -3,0 PR= -15,02
	Béton	NS= +1,6+/-0,55 PR= +5,73	NS= -2,0 PR= -1,97	NS= +0,8+/-0,45 PR= -5,69	NS= -2,6+/-0,55 PR= -7,87
	Tôle	NS= -2 PR= -29	NS= -0,6+/-0,55 PR= -0,27	NS= -1,2+/-0,45 PR= -4,73	NS= -3,4+/-0,55 PR= -38,03
	LdPE	NS= -2,4+/-0,55 PR= nd	NS= -0,8+/-0,45 PR= nd	NS= -1,2+/-0,45 PR= nd	NS= -3,4+/-0,55 PR= nd
	3M®	NS= -2 PR= -19,24	NS= -1,2+/-0,45 PR= +0,33	NS= -1,2+/-0,45 PR= nd	NS= -3,8+/-0,45 PR= -65,85
	Trespa®	NS= 0,6+/-0,55 PR= nd	NS= -2 PR= nd	NS= -2,4+/-0,55 PR= nd	NS= -3,2+/-0,45 PR= nd
	Stratifié	NS= -2,2+/-0,45 PR= -6,96	NS= -3,6+/-0,55 PR= -10,12	NS= -2,0 PR= -2,78	NS= -3,6+/-0,55 PR= -37,86

nd = non déterminé

On observe dans le tableau 4 ci-dessus qu'une microémulsion de traitement selon l'invention comprenant de l'undécylénate d'éthyle présente une performance antisalissure améliorée par rapport au traitement avec la composition de dégoudronnage de référence vis-à-vis du marqueur et de la colle, en particulier sur le support béton, et vis-à-vis de la peinture notamment sur un support du type support adhésif.

REVENDEICATIONS

1/ Microémulsion comprenant :

a) une proportion massique comprise entre 1% et 35% d'au moins un ester, dit ester d'acide impair, de formule générale (I) :

5 $R_1-CO-O-R_2$ (I) dans laquelle,

- R_1-CO- est un groupement acyle présentant une chaîne principale comprenant un nombre d'atomes de carbone impair et inférieur à 19,
- R_2 est un groupement alcoyle comprenant de 2 à 5 atomes de carbone,

b) une proportion massique comprise entre 0,1% et 20% d'au moins un corps gras complémentaire, distinct de chaque ester d'acide impair (I), et choisi dans le groupe formé :

- des acides gras aliphatiques mono-insaturés,
- des esters éthyliques d'acides gras aliphatiques mono-insaturés,
- des mono-esters de glycérol et d'acides gras aliphatiques mono-insaturés,

c) une proportion massique comprise entre 0,1% et 10% d'au moins un tensioactif non ionique choisi dans le groupe formé des alcoyle-poly-glycosides et des alcényle-poly-glycosides,

d) une proportion massique comprise entre 0,1% et 50% d'au moins un alcool, dit alcool cotensioactif, choisi dans le groupe formé de l'éthanol, du propan-1-ol, de l'isopropanol, du butan-1-ol, de l'isobutanol, de l'alcool amylique, de l'alcool isoamylique, de l'hexan-1-ol, du propylène glycol, du glycérol, de l'alcool furfurylique, de l'alcool tétra-hydro furfurylique,

e) une proportion massique comprise entre 0,5% et 5% d'au moins un composé, dit cotensioactif multifonctionnel, de formule générale (II) :

25 $R_6-CHOH-CHR_7-NR_8R_9$ (II) dans laquelle,

- R_6 est choisi dans le groupe formé d'un H, d'un groupement hydroxyméthyle et d'un groupement alcoyle,
- R_7 est choisi dans le groupe formé d'un H, du groupe carboxyle de formule $-COOH$ et d'un groupement alcoyle, et,

- R_8 et R_9 sont choisis dans le groupe formé d'un H, d'un groupement alcoyle et d'un groupement alcoyle hydroxylé,

f) et de l'eau.

- 2/ Microémulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale du groupement acyle (R_1 -CO-) de l'ester d'acide impair (I) est choisi parmi 7, 9 et 11.

3/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le groupement R_1 de l'ester d'acide impair (I) est choisi parmi :

- 10 - le n-hexyle de formule $CH_3-(CH_2)_5-$,
- le n-octyle de formule $CH_3-(CH_2)_7-$,
- le n-déca-2-ényle de formule $CH_2=CH-(CH_2)_8-$,
- et le n-décyle de formule $CH_3-(CH_2)_9-$.

- 4/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le groupement R_2 de l'ester d'acide impair (I) est un éthyle (CH_3-CH_2-).

- 5/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le groupement R_2 de l'ester d'acide impair (I) est choisi dans le groupe formé des radicaux R_{11} des alcools de formule générale $R_{11}-OH$, notamment des alcools constitutifs de l'huile de fusel obtenus par fermentation alcoolique d'au moins un substrat glucidique.

- 6/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le groupement R_2 de l'ester d'acide impair (I) est choisi dans le groupe formé :

- 25 - d'un propyle de formule $(CH_3-CH_2-CH_2-)$ (XVII),
- d'un isobutyle de formule $((CH_3)_2CH-CH_2-)$ (XVIII),
- d'un pentyle de formule $(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)$ (XIX),
- et d'un groupement iso-amylque de formule $((CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-)$ (XX).

- 7/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'ester d'acide impair (I) est le n-heptanoate d'éthyle de

formule $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ (XXI).

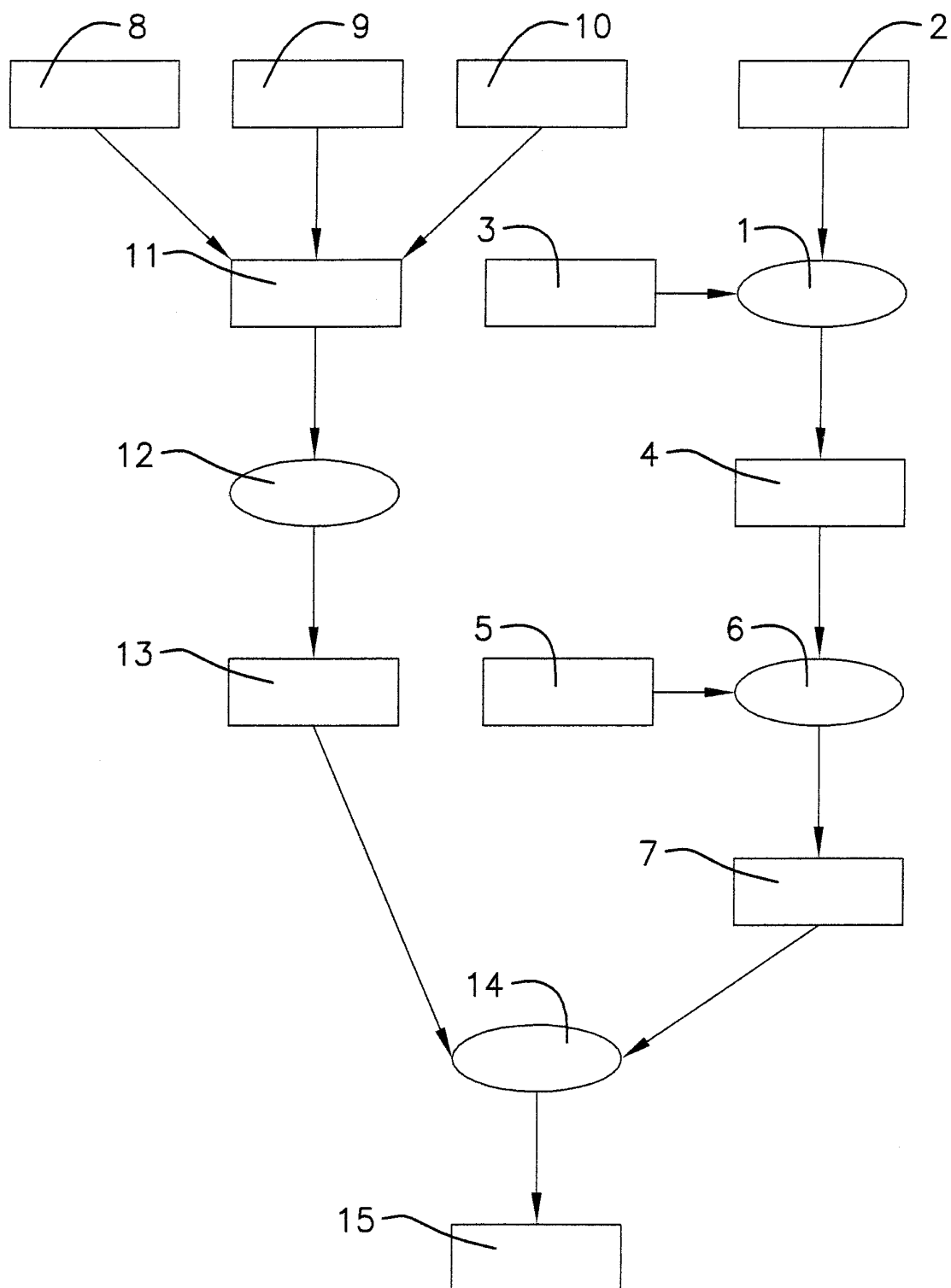
- 8/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la proportion massique de l'ester d'acide impair (I) est comprise entre 4% et 25%.
- 5 9/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le corps gras complémentaire est d'origine végétale.
- 10/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la proportion massique du corps gras complémentaire est comprise entre 5% et 20%.
- 10 11/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la proportion massique de l'alcool cotensioactif est comprise entre 5% et 7,5%.
- 12/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la proportion massique du tensioactif non ionique est comprise entre 1% et 10%.
- 15 13/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que la valeur de la HLB du tensioactif non ionique est supérieure à 10, notamment comprise entre 15 et 20, en particulier de l'ordre de 16.
- 14/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle est exempte de tensioactif anionique.
- 20 15/ Microémulsion selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- du n-heptanoate d'éthyle (XXI), dans une proportion massique de 14%,
 - de l'acide oléique, dans une proportion massique de 7%,
 - 25 - du butan-1-ol, dans une proportion massique de 7,5%,
 - de l' amino-2-éthanol-1, dans une proportion massique de 1,5%,
 - du butyl-glucoside de degré de polymérisation sensiblement égal à 1,2, dans une proportion massique de 10%,
 - et de l'eau.
- 30 16/ Procédé de fabrication d'une microémulsion stable selon

l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que :

- on mélange, à température ambiante et à pression atmosphérique, une quantité d'au moins un corps gras complémentaire et une quantité d'au moins un cotensioactif multifonctionnel de formule générale (II), puis
5 on ajoute à ce mélange, une quantité d'au moins un ester d'acide impair de formule générale (I), de façon à former une première composition, dite composition lipidique, homogène puis,
- on mélange, à la température ambiante et à la pression atmosphérique, une quantité d'au moins un alcool cotensioactif, une quantité d'au
10 moins un tensioactif non ionique et l'eau, de façon à obtenir une deuxième composition, dite composition aqueuse, homogène et translucide, puis,
- on ajoute ladite composition lipidique dans la composition aqueuse en maintenant la composition lipidique sous agitation de façon à provoquer une dispersion immédiate de la composition lipidique dans la composition aqueuse,
15 et on maintient cette agitation ultérieurement à l'addition de la composition lipidique, de façon à obtenir une solution colloïdale translucide.

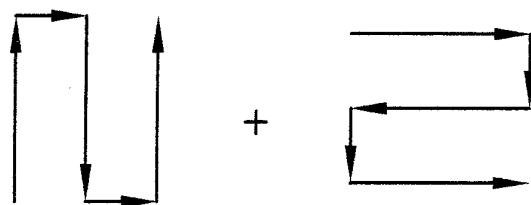
1/2

Fig 1



$2/2$

Fig 2





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 736731
FR 1001265

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 01/21719 A1 (COGNIS CORP [US]) 29 mars 2001 (2001-03-29) * revendications 1-54; exemple 1 * -----	1-16	C09D9/04 C11D3/20 C11D1/66 B01F3/08
X	WO 00/52128 A1 (COGNIS CORP [US]) 8 septembre 2000 (2000-09-08) * revendications 1-52; exemples 1,2 * -----	1-16	C09D9/00 C11D7/26
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09D
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		23 août 2010	Glomm, Bernhard
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1001265 FA 736731**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 23-08-2010

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0121719 A1	29-03-2001	AU 7480300 A	24-04-2001
		EP 1244752 A1	02-10-2002
		US 6824623 B1	30-11-2004
		US 2004058833 A1	25-03-2004

WO 0052128 A1	08-09-2000	EP 1159393 A1	05-12-2001
