

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **89400593.3**

⑤① Int. Cl.4: **C 11 B 9/02**  
**A 61 K 7/00**

㉑ Date de dépôt: **03.03.89**

③⑩ Priorité: **14.03.88 FR 8803264**

④③ Date de publication de la demande:  
**20.09.89 Bulletin 89/38**

⑧④ Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

⑦① Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**  
**25, quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑦② Inventeur: **Coutant, Antoine**  
**137, rue de Tolbiac**  
**F-75013 Paris (FR)**

**Mercieux, Cécile**  
**49, rue Jollois**  
**F-93120 La Courneuve (FR)**

⑦④ Mandataire: **Fabre, Madeleine-France et al**  
**RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets Chimie 25,**  
**quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

⑤④ **Emulsions aqueuses stables d'huiles essentielles.**

⑤⑦ Emulsions aqueuses stables d'huiles essentielles constituées de

- 1 à 45 parties en poids d'une huile essentielle
- 0,01 à 1 partie en poids d'un émulsifiant non-ionique choisi parmi les sucroglycérides et les sucroesters
- 0,2 à 1,5 partie en poids de gomme xanthane
- et du complément à 100 parties en poids d'eau.

Elles sont préparées par mise en solution de gomme xanthane dans l'émulsifiant non-ionique et dispersion de l'huile essentielle avant ou après d'addition de gomme xanthane.

Utilisation à la préparation de concentrats d'aromatization.

## Description

## EMULSIONS AQUEUSES STABLES D'HUILES ESSENTIELLES

La présente invention a pour objet des émulsions aqueuses stables d'huiles essentielles pouvant être utilisées notamment pour la préparation de concentrats d'aromatization de produits alimentaires, en particulier de boissons sans alcools et de confiseries ou de concentrats pour cosmétiques.

Il est connu d'utiliser des sucroglycérides ou des sucroesters pour préparer des émulsions aqueuses d'huiles essentielles.

On peut citer par exemple le brevet français publié sous le numéro 2.523.134 décrivant des émulsions aqueuses stables pouvant contenir jusqu'à 15 à 20 % d'huiles essentielles et un mélange fluide de sucroglycérides et d'une huile fluide de colza par exemple (rapport pondéral sucroglycéride / huile fluide de 30/70 à 50/50) en une quantité exprimée en sucroglycérides représentant de 40 à 60 % du poids de l'huile essentielle ; l'eau est présente en quantité suffisante pour compléter l'émulsion à 100 % en poids.

Le brevet tchèque n° 188.576 vise des poudres de parfums alimentaires préparées à partir d'une émulsion aqueuse d'huile de citron par exemple, obtenue à l'aide d'un sucroester ou d'un monoglycéride et de carboxyméthylcellulose comme stabilisant. La quantité de monoglycéride ou sucroester mise en oeuvre correspond à environ 50 % du poids d'huile.

De telles émulsions présentent l'inconvénient majeur de nécessiter la présence d'une quantité trop importante de sucroglycérides ou de sucroesters.

Les émulsions aqueuses stables d'huiles essentielles faisant l'objet de l'invention sont caractérisées en ce qu'elles sont constituées de :

- 1 à 45 parties en poids, de préférence de 1 à 20 parties en poids d'une huile essentielle
- 0,01 à 1 partie en poids, de préférence de 0,015 à 0,5 partie en poids et tout particulièrement de 0,03 à 0,3 partie en poids d'un émulsifiant non-ionique choisi parmi les sucroglycérides et les sucroesters
- 0,2 à 1,5 partie en poids, de préférence de 0,25 à 1 partie en poids et tout particulièrement de 0,3 à 0,5 partie de gomme xanthane
- et du complément à 100 parties en poids d'eau.

On entend par "huiles essentielles", des mélanges de divers produits plus ou moins volatils issus d'espèces végétales par un procédé physique approprié tel que la distillation effectuée dans un courant de vapeur d'eau, l'enfleurage, la macération, l'extraction aux solvants et l'expression. On les appelle également "essences".

Comme exemples d'huiles essentielles, on peut citer : l'essence de racines d'angélique, l'essence d'anis, l'essence de cannelle, l'essence de citronnelle, l'essence de coriandre, l'essence d'ail, l'essence d'oignon, l'essence d'amande amère, l'essence de genièvre, l'essence de gingembre et toutes les essences d'agrumes comme les citrons, les mandarines, les oranges, les pamplemousses, etc...

Il est connu que par le terme "sucroglycérides", on désigne le mélange de produits obtenus par transesterification du saccharose et de triglycérides naturels ou de synthèse ; ce mélange contient des monoglycérides, des diglycérides, des triglycérides inaltérés (en faibles quantités), des monoesters et des diesters de saccharose.

Par triglycéride, on entend un ou plusieurs triglycérides d'acides gras aliphatiques saturés ou insaturés ayant au moins 12 atomes de préférence 14 à 20 atomes de carbone. On peut évidemment partir d'un triglycéride de synthèse obtenu par réaction du glycérol et d'acides gras mais il est plus intéressant pour des raisons économiques de faire appel aux triglycérides naturels qui sont des mélanges.

Comme triglycérides convenant à l'invention, on peut citer à titre d'exemples, le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graines de coton, l'huile de lin, l'huile de noix de coco, l'huile d'olive, l'huile de palme, l'huile de pépins de raisin, l'huile de poisson, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de coprah.

D'une manière préférentielle, on utilise des triglycérides d'acides gras ne contenant pas plus d'une double liaison et si nécessaire, on les soumet à une hydrogénation afin de réduire le nombre d'insaturations.

Ainsi, on emploie préférentiellement les sucroglycérides d'huile de palme, de saindoux, d'huile de coprah, de suif. Ils se présentent sous forme de pâtes plus ou moins consistantes et se différencient commercialement par leur point de fusion :

- sucroglycérides de saindoux ...	47 à 50° C
- sucroglycérides de suif ...	50 à 55° C
- sucroglycérides d'huile de palme ...	55 à 58° C
- sucroglycérides d'huile de coprah ...	60 à 62° C

Encore plus préférentiellement, on choisit les sucroglycérides d'huile de palme.

Les sucroglycérides peuvent également se présenter sous forme pulvérulente par mise sur un support tel que lait écrémé, lactosérum, saccharose, maltodextrine, amidon, polysaccharides ...

Par "sucroesters", on entend les monoesters et diesters de saccharose obtenus par action du saccharose sur un acide gras pouvant contenir de 12 à 20 atomes de carbone (du même type que celui mis en oeuvre pour préparer des sucroglycérides) ou bien par séparation au sein du mélange (appelé "sucroglycérides") résultant de la transtérification du saccharose et de triglycérides naturels ou de synthèse.

Les sucroesters peuvent se présenter sous forme pâteuse ou sous forme pulvérulente par mise sur support du même type que ceux cités plus haut concernant les sucroglycérides. 5

Les émulsions stables d'huiles essentielles faisant l'objet de l'invention peuvent être préparées par différents procédés.

Un premier mode de préparation consiste à disperser le sucroglycéride ou le sucroester dans de l'eau à une température de l'ordre de 20 à 60° C, à ajouter la gomme xanthane sous agitation jusqu'à obtenir une solution puis à disperser l'huile essentielle dans le mélange aqueux par homogénéisation. 10

Un deuxième mode considéré comme préférentiel consiste  
 - d'une part à disperser le sucroglycéride ou le sucroester dans de l'eau à une température de l'ordre de 20 à 60° C puis à y disperser l'huile essentielle par homogénéisation  
 - d'autre part, à préparer une solution aqueuse de gomme xanthane à une température de l'ordre de 20 à 60° C  
 - à introduire la solution de gomme xanthane obtenue dans la dispersion de sucroglycéride ou sucroester et d'huile essentielle  
 - puis à homogénéiser. 15

Les émulsions aqueuses stables d'huiles essentielles peuvent être utilisées pour la préparation de concentrats d'aromatization de produits alimentaires (boissons sans alcools, confiserie) ou de concentrats pour cosmétiques. 20

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

Mode opératoire n° 1 25

Dans un bécher de 800 ml, on dissout le sucroglycéride ou le sucroester dans de l'eau, à 80° C sous agitation à 700 tours / minute.

La gomme xanthane est ensuite versée en pluie ; l'agitation est laissée pendant 15 minutes à 700 tours / minute. La solution obtenue est conservée pendant au moins 2 heures à température ambiante.

On ajoute de l'huile essentielle d'orange à la solution obtenue, sous agitation à l'ULTRA TURRAX T45N (distribué par LABO-MODERNE) puis l'ensemble est homogénéisé pendant 40 secondes à la vitesse maximale. 30

Mode opératoire n° 2

Dans un bécher de 800 ml, on dissout le sucroglycéride ou le sucroester dans de l'eau, à 80° C sous agitation à 700 tours / minute ; l'agitation est encore maintenue pendant 15 minutes à 700 tours / minutes. 35

Dans un bécher de 500 ml, on verse en pluie de la gomme xanthane dans de l'eau à 80° C sous agitation à 700 tours / minute ; l'agitation est encore maintenue pendant 15 minutes à 700 tours / minute.

La solution formée est laissée reposer à température ambiante pendant au moins 2 heures.

L'huile essentielle d'orange est ajoutée à la solution de sucroglycéride ou de sucroester sous agitation à l'ULTRA TURRAX T45N. 40

Après réhomogénéisation, la solution de gomme xanthane est introduite dans le mélange d'huile essentielle et de sucroglycéride ou sucroester, puis l'ensemble est homogénéisé pendant 40 secondes à l'ULTRA TURRAX T45N à la vitesse maximale. 45

Test de stabilité

Les émulsions préparées sont stockées à différentes températures (ambiante, 4° C et 50° C) dans des éprouvettes graduées de 100 ml.

Leur aspect est examiné après 1 jour, 6 jours et 14 jours de stockage (J + 1 ; J + 6 ; J + 14).

Les codes suivants sont affectés : 50

1 émulsions stables ou présentant un léger anneau crémeux en surface dû à une faible agrégation des globules gras.

2 Apparition de quelques gouttes d'huile à la surface des émulsions, remontée des globules huileux et début de coalescence des globules

3 Anneau d'huile à la surface des émulsions 55

4 Présence d'une phase aqueuse au fond de l'éprouvette

5 Début de rupture d'émulsion

6 Rupture d'émulsion.

On considère les émulsions comme stables lorsque le code qui leur est affecté est 1 ou 2.

Les matières premières mises en oeuvre pour réaliser les exemples 1 à 21 sont les suivantes : 60

. huile essentielle d'orange

. gomme xanthane : RHODIGEL commercialisé par Rhône-Poulenc

. sucroglycéride d'huile de palme de spécifications suivantes :

- sucre combiné  $19 \pm 2\%$

- sucre libre  $\leq 1,5\%$  65

EP 0 333 548 A1

- indice d'acide  $\leq 8$
- indice de saponification  $150 \pm 10$
- densité 0,97 à 66° C
- zone de fusion 50 à 60° C

5 . sucroester d'acide palmitique de spécifications suivantes :

- acide stearique / acide palmitique : 30/70
- monoester / di et triesters : 70/30
- zone de fusion 46 à 52° C

10 Exemples 1 - 21

On prépare selon le mode opératoire n° 1 ou n° 2 des émulsions d'huile essentielle d'orange.

Les quantités des différents constituants ainsi que la stabilité des émulsions obtenues figurent aux tableaux I et II.

15 A titre comparatif sont données au tableau III les stabilités de dispersions aqueuses d'huile essentielle d'orange préparées à l'aide de gomme arabique (dispersant le plus utilisé actuellement mais posant des problèmes d'approvisionnement) d'une part et de gomme xanthane seule d'autre part.

TABLEAU I

EX	MODE OPERA-TOIRE	COMPOSITION			CONSERVATION DES EMULSIONS			
		HUILE ESSEN-TIELLE - %	GOMME XAN-THANE - %	SUCRO GLYCE-RIDE %	TEMPE-RATURE ° C	J+1	J+6	J+14
1	1	1	0,35	0,03	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	5	
2	1	5	0,35	0,03	ambiante	1	2	2
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	6	
3	1	10	0,35	0,03	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	6	
4	2	1	0,35	0,03	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	6	
5	2	5	0,35	0,03	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	6	
6	2	10	0,35	0,03	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	6	
7	2	20	0,35	0,03	ambiante	1	2	2
					+ 4	1	1	2
					+ 50	1	6	
8	2	40	0,35	0,03	ambiante	2	2	2
					+ 4	2	2	2
					+ 50	2	6	
9	1	8	0,4	0,03	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	1	
10	1	8	1	0,03	ambiante	1	1	2
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	1	

TABLEAU II

EX	MODE OPERA-TOIRE	COMPOSITION			CONSERVATION DES EMULSIONS			
		HUILE ESSEN-TIELLE - %	GOMME XAN-THANE - %	SUCRO GLYCE-RIDE %	TEMPE-RATURE ° C	J+1	J+6	J+14
11	2	8	0,4	0,03	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	1	1
12	2	8	1	0,03	ambiante	1	1	2
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	1	1
13	1	8	0,35	0,02	ambiante	1	1	6
					+ 4	1	1	6
					+ 50	1	6	6
14	1	8	0,35	0,07	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	6	1
15	2	8	0,35	0,02	ambiante	1	1	6
					+ 4	1	2	6
					+ 50	1	6	6
16	2	8	0,35	0,07	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	6	1
17	2	8	0,35	0,3	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	2	1
18	1	8	0,35	0,03	ambiante	1	1	2
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	5	1
19	1	8	0,4	0,07	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	1	1
20	2	8	0,4	0,07	ambiante	1	1	1
					+ 4	1	1	1
					+ 50	1	2	1
21	2	8	0,35	SUCRO ES-TER % 0,05	ambiante	1	1	1
				+ 4	1	1	1	
				+ 50	1	5	1	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

EP 0 333 548 A1

TABLEAU III

EX	COMPOSITION			CONSERVATION DES EMULSIONS			
	HUILE ESSEN- TIELLE %	GOMME XAN- THANE %	GOMME ARABI- QUE %	TEMPE- RATURE ° C	CODE A		
					J+1	J+6	J+14
22	8	/	20	ambiante + 4		1	5
23	8	0,2	/	ambiante	3	1	5
24	8	0,35	/	ambiante	3		
25	5	0,4	/	ambiante	3		

Revendications

1/ Emulsions aqueuses stables d'huiles essentielles caractérisées en ce qu'elles sont constituées de :- 1 à 45 parties en poids d'une huile essentielle

- 0,01 à 1 partie en poids d'un émulsifiant non-ionique choisi parmi les sucroglycérides et les sucroesters

- 0,2 à 1,5 partie en poids de gomme xanthane

- et du complément à 100 parties en poids d'eau.

2/ Emulsions aqueuses stables d'huiles essentielles caractérisées en ce qu'elles sont constituées de :

- de 1 à 20 parties en poids d'une huile essentielle

- de 0,015 à 0,5 partie en poids d'un émulsifiant non-ionique choisi parmi les sucroglycérides et les sucroesters

- de 0,25 à 1 partie en poids de gomme xanthane

- et du complément à 100 parties en poids d'eau.

3/ Emulsions aqueuses stables d'huiles essentielles selon la revendication 1 ou 2 caractérisées en que la quantité d'émulsifiant non-ionique va de 0,03 à 0,3 partie en poids et celle de gomme xanthane de 0,3 à 0,5 partie.

4/ Emulsions aqueuses stables d'huiles essentielles selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que l'huile essentielle est une essence d'agrume.

5/ Emulsions aqueuses stables d'huiles essentielles selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que l'émulsifiant non-ionique est un sucroglycéride d'huile de palme, de saindoux, de coprah ou de suif.

6/ Emulsions aqueuses stables d'huiles essentielles selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que l'émulsifiant non-ionique est un sucroester d'acide palmitique.

7/ Procédé de préparation d'émulsions stables d'huiles essentielles par mise en solution de gomme xanthane dans une dispersion aqueuse d'un émulsifiant non-ionique choisi parmi les sucroglycérides et les sucroesters et dispersion d'huiles essentielles dans le milieu avant ou après mise en solution de la gomme xanthane, les quantités des différents constituants mis en oeuvre étant les suivants :

- 1 à 45 parties en poids d'huile essentielle

- 0,01 à 1 partie d'émulsifiant non-ionique - 0,2 à 1,5 partie en poids de gomme xanthane - et le complément à 100 parties d'eau.

8/ Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il consiste à disperser le sucroglycéride ou le sucroester dans de l'eau à une température de l'ordre de 2 à 60° C, à ajouter la gomme xanthane sous agitation jusqu'à obtenir une solution puis à disperser l'huile essentielle dans le mélange aqueux par homogénéisation.

9/ Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il consiste :

- d'une part à disperser le sucroglycéride ou le sucroester dans de l'eau à une température de l'ordre de 20 à 60° C puis à y disperser l'huile essentielle par homogénéisation

- d'autre part, à préparer une solution aqueuse de gomme xanthane à une température de l'ordre de 20 à 60° C

- à introduire la solution de gomme xanthane obtenue dans la dispersion de sucroglycéride ou sucroester et d'huile essentielle

- puis à homogénéiser.

10/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que les quantités des différents constituants sont les suivantes :

- 1 à 20 parties en poids d'huile essentielle

- 0,015 à 0,5 partie en poids d'émulsifiant non-ionique

- 0,25 à 1 partie en poids de gomme xanthane.

**EP 0 333 548 A1**

11/Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10 caractérisé en ce que la quantité d'émulsifiant non-ionique va de 0,03 à 0,3 partie en poids et celle de gomme xanthane de 0,3 à 0,5 partie.

12/Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11 caractérisé en ce que l'huile essentielle est une essence d'agrumes.

13/Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 caractérisé en ce que l'émulsifiant non-ionique est un sucroglycéride d'huile de palme, de saindoux, de coprah ou de suif.

14/Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 13 caractérisé en ce que l'émulsifiant non-ionique est un sucroester d'acide palmitique.

15/Utilisation des émulsions aqueuses stables d'huiles essentielles faisant l'objet des revendications 1 à 16 à la préparation de concentrats d'aromatisation.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X,Y	FR-A-2 483 455 (VOISIN) * Revendications 1-8,10-12; exemple 4 * ---	1-6	C 11 B 9/02 A 61 K 7/00
X,Y	FR-A-2 563 415 (FAUQUE) * Revendications 1,2 * ---	1-6	
D,A	FR-A-2 523 134 (RHONE POULENC) * Revendications 1,2; page 6; page 11, lignes 14-36 * ---	1	
A	FR-A-2 603 459 (E.R.D.) * Revendication 1 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 11 B A 61 K A 23 L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14-06-1989	Examineur VAN MOER A.M.J.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			