

## Epreuve d'un candidat

### Filtres UV-A dérivés du 4,4-diarylbutadiène, leur procédé de préparation et leur utilisation

#### Domaine de l'invention

La présente invention concerne les filtres UV, et plus particulièrement des filtres UV-A pouvant être utilisés dans des écrans solaires.

#### Etat de la technique

Les écrans solaires sont des compositions cosmétiques qui absorbent les rayonnements UV. Pour ce faire, on utilise généralement une combinaison de filtres UV-A et UV-B.

Toutefois, un problème connu avec les écrans solaires conventionnels est que les filtres interagissent les uns avec les autres. Cela rend les compositions d'écrans solaires instables, et a pour conséquence que leurs propriétés protectrices diminuent au cours du temps.

Il serait avantageux de disposer de filtres UV avec une stabilité améliorée.

Ces dernières années, des recherches ont été conduites sur ce domaine. Il a été proposé de substituer des composés à filtres UV connus par des groupes hydrophiles. Cependant, ces composés sont solubles dans l'eau et sont donc facilement enlevés de la peau pendant le bain ou la transpiration.

Le document D2 décrit des composés de type diarylbutadiène avec des substituants particuliers. Notamment, R1 désigne un alkyle en C1 à C4 éventuellement substitué par OH, NH<sub>2</sub> ou COOH. Ces composés présentent l'avantage d'être d'excellents filtres UV-A dotés de propriétés exceptionnelles en termes de photostabilité.

Toutefois, les chercheurs ont constaté que ces composés s'enlèvent facilement au contact de l'eau douce ou de l'eau de mer.

Le document D1 décrit également des composés dérivés du 4,4-diarylbutadiène avec des substituants particuliers. Notamment, R1 représente un cycloalkyle en C3 à C10 ou un phényle.

Cependant, D1 n'appartient pas au domaine technique de l'invention. En effet, D1 s'intéresse à ces composés en tant que monomères utiles à la préparation d'un copolymère avec du styrène utilisable comme caoutchouc dans les pneus de voiture. Il n'est pas décrit que ces composés ont des propriétés d'absorption des UV-A, et peuvent être utilisés dans des compositions cosmétiques. En outre, dans D1, lorsque ces composés sont utilisés pour la fabrication de copolymère, ils sont introduits dans une composition en une teneur supérieure à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

#### Problème technique

Le problème à la base de l'invention est donc de fournir des composés absorbant fortement les UV-A, photochimiquement stables, qui conservent leur stabilité lorsqu'ils sont utilisés en combinaison avec des filtres UV-B, mais qui, dans un même temps, ne sont pas facilement enlevés par contact avec l'eau douce ou l'eau de mer et qui sont résistants sur la peau.

## Description de l'invention

Les inventeurs ont identifié de nouveaux composés qui répondent à ces besoins. Ces nouveaux composés sont tels que décrits dans les revendications 1 et 2. Ces composés sont dotés d'un bon profil de stabilité et absorbent dans la gamme des UV-A.

En outre, les inventeurs ont constaté que les composés selon l'invention (dans lesquels R1 est un alkyle en C6 à C10) sont des liquides huileux qui s'enlèvent très difficilement au contact de l'eau douce ou de l'eau de mer.

L'invention a également pour objet le procédé de préparation de ces composés, tel que décrit dans les revendications 3 à 6.

*Les composés de formule (II) et (III) sont disponibles sur le marché ou sont facilement obtenus par des méthodes connues. La réaction s'effectue en présence d'une base telle que NaH, NaOH ou LiOH. Les solvants préférés pour cette réaction sont les alcools tels que l'éthanol, les éthers tels que l'éther diéthylique, ou les hydrocarbures aromatiques tels que le toluène. Les températures de réaction utilisées de manière préférentielle sont de 0°C à 150°C, en particulier de 10°C à 100°C, et encore plus particulièrement de 20°C à 80°C. On mélange d'abord à 0°C le composé de formule (III) au solvant avant d'ajouter la base. Le composé de formule (II) est ensuite ajouté lentement et le mélange réactionnel est agité pendant une à deux heures à température ambiante. Le composé de formule (I) est extrait de manière conventionnelle. L'utilisation d'éthers comme solvants et/ou du LiOH comme base donne des rendements plus élevés.*

L'invention a également pour objet l'utilisation des composés telle que définie dans la revendication 8.

Enfin, l'invention a pour objet des compositions d'écrans solaires selon les revendications 8 à 14.

Les compositions d'écrans solaires sont des compositions cosmétiques. De préférence, elles peuvent prendre la forme d'huiles, d'émulsions eau-dans-huile et d'émulsions huile-dans-eau.

Les émulsions eau-dans-huile sont préférées car, bien que ce type de composition produise une sensation plus grasse, elles laissent un film plus résistant sur la peau.

*Des émulsifiants particulièrement efficaces sont choisis parmi les sesquioléates, les esters éthoxylés et les polysiloxanes (par exemple le cétyl diméthicone copolyol). L'émulsifiant représente généralement de 0,5% à 20% en poids, de préférence de 2% à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.*

*Les esters ou triglycérides, et en particulier les triglycérides d'acides gras en C8-C12 (par exemple « Miglyol 812 »), sont typiquement employés en tant que phase huileuse. Les compositions doivent également contenir des additifs supplémentaires tels que stabilisants, épaississants et conservateurs. La teneur totale en additifs varie de 1% à 80% en poids, de préférence de 10% à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition. Comme exemples typiques de stabilisants pouvant être utilisés, on peut citer les sels métalliques d'acides gras tels que le stéarate de magnésium, le stéarate d'aluminium ou le stéarate de zinc. Des exemples*

*d'épaississants conventionnels sont les acides polyacryliques réticulés, les polysaccharides, notamment la gomme de xanthane et la gomme de guar, les alcools gras (par exemple l'alcool cétylique), les polyacrylates et la polyvinylpyrrolidone. Des conservateurs appropriés sont choisis parmi une solution de formaldéhyde, les dérivés d'EDTA, ou les parabènes tels que le méthylparabène ou le propylparabène.*

Des compositions peuvent également comprendre d'autres filtres UV-A et/ou UV-B choisis parmi l'acide salicylique, le camphre, la benzophénone ou l'acide p-aminobenzoïque (PABA). L'ajout d'un filtre UV-B résulte en une absorbance totale des rayonnements UV.

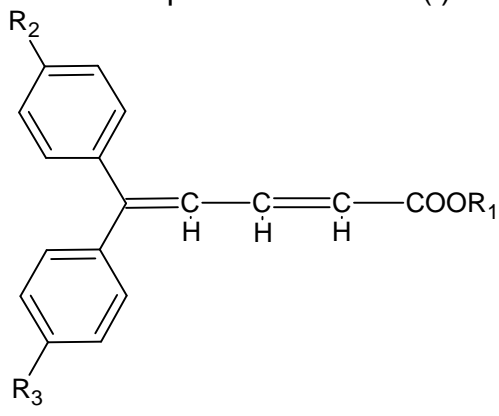
L'invention a également pour objet le procédé de préparation des compositions d'écrans solaires selon l'invention.

*Les compositions peuvent être obtenues par dissolution des composés de formule (I) dans une phase huileuse, ajout des additifs, chauffage, et finalement ajout d'eau sous agitation rapide si la composition est sous la forme d'une émulsion.*

## Exemples

### Revendications

1. Composés de formule (I)



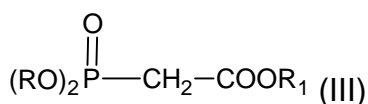
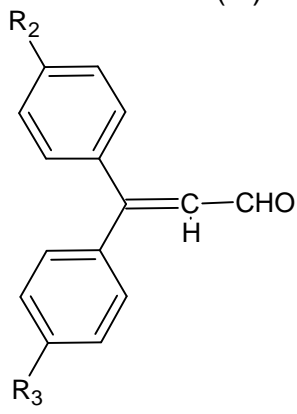
dans laquelle

R1 représente un alkyle en C6 à C10, et

R2 et R3, indépendamment l'un de l'autre, représente H, alkyle, halogène, Si(CH3)3, OH ou NH2,

à la condition qu'au moins l'un de R2 et R3 soit Si(CH3)3.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que R2 et R3 sont Si(CH3)3.
3. Procédé de préparation des composés (I) selon les revendications 1 ou 2, comprenant la réaction d'un composé de formule (II) avec un composé de formule (III)



dans lesquelles

R1, R2 et R3 sont tels que définis dans la revendication 1, et

R est un alkyle en C1 à C10 ou un phényle,

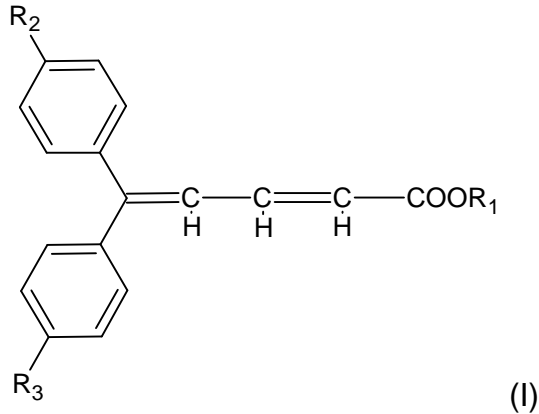
en présence d'une base.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la réaction est faite dans un solvant choisi parmi un alcool, un éther et un hydrocarbure aromatique.
5. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que la température de la réaction est comprise entre 0 et 150°C, plus

préférentiellement entre 10 et 100°C, et encore plus préférentiellement entre 20 et 80°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le solvant est un éther et/ou la base est du LiOH.

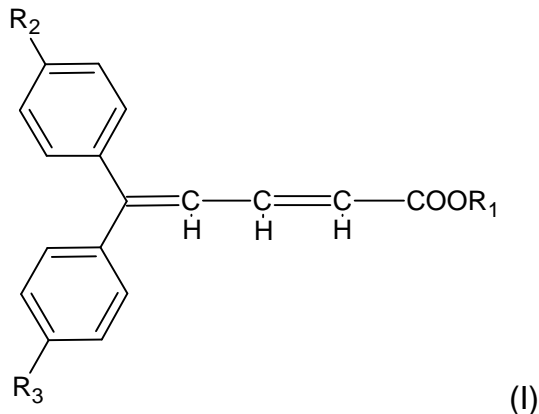
7. Utilisation d'un composé de formule (I)



dans laquelle

$R_1$  représente un alkyle en  $C_6$  à  $C_{10}$ , un cycloalkyle ou un phényle, et  $R_2$  et  $R_3$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent H, alkyle, halogène,  $Si(CH_3)_3$ , OH ou  $NH_2$ , à la condition qu'au moins l'un de  $R_2$  et  $R_3$  soit  $Si(CH_3)_3$ , en tant que filtre UV-A.

8. Composition d'écrans solaires comprenant  
- de 0,01% à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'un composé de formule (I)



dans laquelle

$R_1$  représente un alkyle en  $C_6$  à  $C_{10}$ , un cycloalkyle ou un phényle, et  $R_2$  et  $R_3$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent H, alkyle, halogène,  $Si(CH_3)_3$ , OH ou  $NH_2$ , à la condition qu'au moins l'un de  $R_2$  et  $R_3$  soit  $Si(CH_3)_3$ ,  
- une phase huileuse,  
- de 1% à 80% d'additifs choisis parmi les stabilisants, les épaississants, les conservateurs et leurs mélanges, en poids, par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la teneur en composé de formule (I) est de 0,1 à 10%.
10. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 8 et 9, caractérisée en ce qu'elle est sous la forme d'une huile, d'une émulsion eau-dans-huile ou d'une émulsion huile-dans-eau.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce qu'elle est sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile, la composition comprenant en outre de 0,5 à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'émulsifiants.
12. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que les émulsifiants sont choisis dans le groupe constitué par les sesquioléates, les esters éthoxylés et les polysiloxanes.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un filtre UV-B.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisée en qu'elle consiste en :
  - de 2 à 7% en poids de composé de formule (I)
  - de 2 à 7% en poids de filtre UV-B
  - de 0,05 à 1,0% en poids de conservateurs
  - de 4 à 8% en poids d'émulsifiants
  - de 0,1 à 2% en poids d'épaississants
  - de 40 à 60% en poids de phase huileuse
  - de 15 à 51,85% en poids d'eau.
15. Procédé de préparation des compositions selon l'une quelconque des revendications 8 à 14 comprenant la dissolution des composés de formule (I) dans la phase huileuse, l'ajout des additifs, le chauffage, et dans le cas de la préparation d'une émulsion, l'ajout d'eau sous agitation rapide.

**EXAMINATION COMMITTEE I**

Candidate No.

## Paper A (Chemistry) 2012 - Marking Sheet

Category		Maximum possible	Marks awarded	
			Marker	Marker
Independent claims	Compound	30	25	25
	Compound for use	10	7	7
	Composition	20	15	15
	Process	10	10	10
Dependent claims		15	12	12
Description		15	12	12
Total		100	81	81

Examination Committee I agrees on 81 marks and recommends the following grade to the Examination Board:

PASS  
(50-100)

COMPENSABLE FAIL  
(45-49)

FAIL  
(0-44)

28 June 2012

---

Chairman of Examination Committee I