

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 696 471

②1 N° d'enregistrement national :

92 12174

⑤1 Int Cl⁵ : C 09 K 15/14, C 08 K 5/13

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.10.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 08.04.94 Bulletin 94/14.

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) : *Centre Technique Industriel dit : INSTITUT TEXTILE DE FRANCE — FR et DEBRAS Jean-Pierre — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Chatelin Roger, Gavet Louis, Bourgeois Michel, Caramaro Laurence et Debras Jean-Pierre.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Cabinet Beau de Loménie.*

⑤4 Utilisation de la vanilline et de ses dérivés comme agents de protection anti-UV.

⑤7 La présente invention concerne l'utilisation de la vanilline et de ses dérivés, tels que l'ortho-vanilline ou l'éthyl-vanilline comme agents de protection contre les radiations ultraviolettes, éventuellement en combinaison avec un additif, par exemple un colorant orange, apte à modifier le spectre UV de ladite vanilline ou dudit dérivé, en déplaçant la zone de rupture d'absorption dans le visible.

Dans la réalisation d'un film plastique, notamment en polypropylène, on met en œuvre au moins 0,1%, et par exemple 5% de vanilline ou de l'un de ses dérivés, comme agent anti-UV.

FR 2 696 471 - A1



UTILISATION DE LA VANILLINE ET DE SES DERIVESCOMME AGENTS DE PROTECTION ANTI-UV

La présente invention concerne le domaine de la protection contre les radiations ultraviolettes. Elle concerne plus particulièrement un nouvel agent de protection permettant de lutter contre les effets néfastes de ces radiations.

05 Le terme agent de protection doit être compris dans un sens très général, se rapportant non seulement à la protection du support lui-même, dans lequel est inclus l'agent en question, mais également à la protection d'une zone située au-delà de ce support et bien sûr de tout produit placé dans cette zone. Dans
10 ce dernier cas on peut parler d'un effet de barrière aux U.V. Par simplification, dans la suite du présent texte, on utilisera uniquement le terme agent de protection.

On sait que l'ultraviolet est un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est supérieure à celle du rayonnement violet et que l'oeil humain ne perçoit pas. Son
15 domaine s'étend approximativement entre 400 nm, qui est la limite commune avec le violet visible, et 10 nm qui est la jonction avec les rayons X mous. On distingue l'ultraviolet proche dont la fréquence est comprise entre 400 et 300 nm, l'ultraviolet moyen
20 entre 300 et 200nm et l'ultraviolet lointain entre 200 et 10 nm.

Les radiations ultraviolettes ont un pouvoir ionisant important, du fait de la valeur relativement élevée du quantum d'énergie des photons ultraviolets. Ce pouvoir ionisant explique les actions photo-électriques et photo-chimiques des radiations
25 ultraviolettes, en particulier leurs effets destructeurs sur les molécules organiques complexes des êtres vivants et leur responsabilité dans les altérations physico-chimiques des composants dits photosensibles de nombreux produits.

Les agents anti-UV ont pour but d'assurer une protection
30 contre les effets des radiations ultraviolettes, par exemple contre leur effet catalytique de l'oxydation.

S'agissant du domaine des matériaux plastiques, un agent

anti-UV est un additif qui , étant inclus dans un matériau polymère, utilisé seul ou en combinaison avec d'autres agents est capable d'absorber tout ou partie des radiations ultraviolettes. Ceci concerne plus particulièrement l'utilisation de tels matériaux plastiques comme matériaux d' emballage ou de protection de produits susceptibles d'être dégradés sous l'effet de radiations ultraviolettes provenant de la lumière naturelle ou artificielle. Il s'agit par exemple de produits alimentaires qui sont conditionnés sous emballages plastiques et qui sont exposés à la lumière dès leur production et au cours de leur distribution aux consommateurs.

S'agissant du domaine de la cosmétologie , l'agent anti-UV est un additif qui est inclus dans un mélange de composants par exemple sous forme de pâte, crème ou aérosol et qui est destiné à former une protection et une barrière contre les effets néfastes du soleil sur la peau.

On connaît bon nombre de composés qui sont utilisés comme agents anti-UV. Le document GB.2.206.282 cite un grand nombre de composés connus pour être utilisés dans les écrans solaires pour la protection de la peau en tant qu' agents absorbant les radiations ultraviolettes. On distingue dans ce document des agents ayant plus particulièrement une action vis-à-vis des UV A, c'est-à-dire des radiations ultraviolettes dont la fréquence est comprise entre 400 et 320 nm et ceux qui ont une action vis-à-vis des UV B c'est-à-dire des radiations ultraviolettes dont la fréquence est comprise entre 320 et 270nm.

Le but que s 'étaient fixés les demandeurs était de rechercher un agent anti-UV qui puisse être utilisé, entre autres choses, dans un film plastique pouvant servir de matériau d'emballage pour des produits alimentaires.

Le mérite en revient aux demandeurs d'avoir retenu comme agent anti-UV un produit qui corresponde aux normes alimentaires puisqu'il est déjà très largement utilisé dans le domaine alimentaire et aussi dans le domaine de la parfumerie et de la pharmacie, mais uniquement pour ses propriétés odoriférantes. Il

s'agit de la vanilline ou vanillal ou encore hydroxy 4 méthoxy 3 benzaldéhyde.

05 Les demandeurs ont en effet constaté que ce composé pouvait être utilisé comme agent anti-UV puisqu'il présentait des propriétés d'absorption des radiations ultraviolettes s'étendant sensiblement jusqu'au visible.

10 Des essais complémentaires ont permis de faire la même constatation à partir de dérivés de la vanilline, comme par exemple l'ortho-vanilline ou hydroxy 2 méthoxy 3 benzaldéhyde et, dans une moindre mesure, l'éthyl - vanilline ou éthoxy 3 hydroxy 4 benzaldéhyde.

L'objet de la présente invention est donc de revendiquer l'utilisation de la vanilline et de ses dérivés comme agents anti-UV.

15 C'est un autre objet de l'invention que de revendiquer un matériau plastique comportant de la vanilline ou l'un de ses dérivés comme agent anti-UV.

20 Le document FR.2.641.797 concerne la production d'un mono-filament parfumé dans lequel est incorporé un agent odoriférant avant ou pendant la fusion du polymère. Comme agent odoriférant, il est cité l'utilisation de la vanilline.

25 Cependant dans cette application connue, la vanilline est utilisée pour ses propriétés bien connues par ailleurs dans le domaine alimentaire. L'utilisation de la vanilline et de ses dérivés comme agents anti-UV est une utilisation nouvelle qui n'était pas à la portée de l'homme du métier, quand bien même la présence de vanilline dans le mono-filament du document FR.2.641.797 doit entraîner inévitablement un effet de protection contre les radiations UV.

30 Selon une variante de réalisation, le matériau plastique selon l'invention se présente sous la forme d'un film de polypropylène et comporte au moins 0,1% de vanilline ou de l'un de ses dérivés comme agent anti-UV.

35 Selon un mode préféré, le film plastique ayant une épaisseur comprise entre 0,02 et 0,04mm, est sensiblement

translucide et comporte 5% d'ortho-vanilline. Ainsi , dans son utilisation comme matériau d'emballage pour produit alimentaire, le film plastique présente l'avantage d'être suffisamment transparent pour que le consommateur puisse voir le produit. De
05 manière remarquable la présence de l'ortho-vanilline à hauteur de 5% permet d'obtenir une protection très importante contre les radiations UV proches, y compris jusqu'à l'entrée du visible, sans altérer d'une manière significative la transparence du film.

C'est un autre objet de l'invention que de revendiquer un milieu liquide contenant de la vanilline ou l'un de ses dérivés
10 comme agent anti-UV. Dans ce cas , la vanilline ou l'un de ses dérivés a pour effet d'assurer une bonne conservation du milieu liquide contre les altérations dues aux radiations ultraviolettes. S'agissant d'un milieu liquide du type
15 alimentaire, les altérations en question sont des dégradations physico-chimiques qui peuvent se traduire par une perte de nutriment et/ou l'apparition de mauvais goûts et/ou une modification de la couleur.

C'est un autre objet de l'invention que de revendiquer l'utilisation de la vanilline ou de l'un de ses dérivés comme
20 agent de protection anti-UV en combinaison avec au moins un additif apte à modifier le spectre UV de ladite vanilline ou dudit dérivé, en déplaçant la zone de rupture d'absorption dans le visible.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va être faite d'exemples de réalisation de films plastiques et autres matériaux comportant de la vanilline et plusieurs de ses dérivés comme agents de protection anti-UV, illustrée par le dessin annexé dans lequel les différentes
30 figures montrent sous forme de courbes les variations de la valeur de la réflexion et de la transmission en fonction de la longueur d'onde pour les matériaux réalisés selon les exemples décrits.

Les exemples ci-dessous ont pour but de faire ressortir les propriétés anti-UV de la vanilline et de ses dérivés dont la mise
35

en oeuvre est revendiquée dans la présente demande.

Les premiers exemples visent plus particulièrement la réalisation d'un film plastique destiné notamment à l'emballage de produits alimentaires. Cependant ceci ne doit pas être considéré comme restrictif de l'invention. Les propriétés anti-UV de la vanilline et de ses dérivés peuvent être mises à profit dans toutes sortes d'applications, y compris dans l'alimentaire, la pharmacie, la cosmétologie, l'industrie des produits destinés à l'habitat, l'automobile, l'agriculture, et en particulier dans la production d'écrans solaires. On comprend que la présence de vanilline dans de tels produits va avoir comme effet secondaire de rendre lesdits produits tout-à-fait reconnaissables par leur odeur. Ceci peut être un avantage commercial recherché, puisque la vanilline est un produit qui est bien connu par le consommateur et que son odeur peut être considérée comme agréable.

Il est certain que l'effet d'absorption des photons UV par la vanilline et ses dérivés n'est réellement perceptible qu'à une concentration suffisante de l'ordre de 0,1% en poids dans le milieu dans lequel elle ou ils sont incorporés comme agents anti UV. Il en est différemment de l'utilisation de la vanilline comme agent odoriférant, en effet dans ce cas la présence d'une quantité de vanilline de l'ordre de quelques dizaines de ppm (parties par million) est tout-à-fait perceptible par le consommateur.

Il faut savoir que cette perception olfactive du consommateur reste cependant du même ordre même si la concentration en vanilline est beaucoup plus importante, de l'ordre du pour-cent ou de quelques pour-cent.

Ainsi l'utilisation de la vanilline et de ses dérivés comme agents anti-UV en mélange avec d'autres composants, à des concentrations supérieures au pour-cent, n'a pas de répercussion négative quant à ses propriétés odoriférantes.

ler exemple : On réalise un film de polypropylène contenant 5% en poids de vanilline. Ce film est réalisé suivant les techniques classiques en plasturgie, notamment en mélangeant de

manière homogène les granulés de polypropylène aux cristaux de vanilline , puis en effectuant une compression à chaud du mélange obtenu.

05 Il s'avère que la vanilline est tout-à-fait compatible avec le polypropylène lors de la fusion de celui-ci et n'est pas altérée de façon importante par la température qui est d'au moins 130°C, pendant une courte durée.

10 Des tests ont été réalisés sur un spectrophotomètre pour déterminer la réflexion (A) et la transmission (B) de ce film en fonction des différentes longueurs d'onde. Les résultats obtenus sont visualisés sur la figure 1. A titre de comparaison les mesures ont été effectuées sur un film témoin en polypropylène, de même épaisseur, à savoir de l'ordre de 0,02mm , totalement exempt de vanilline. Les résultats obtenus sont illustrés à la

15 figure 2.

La comparaison de ces résultats permet de constater que la présence de vanilline à 5% permet d'obtenir une absorption très efficace des radiations jusqu'à une longueur d'onde de l'ordre de 400nm, c'est-à-dire jusqu'à la limite du visible. Cette absorption

20 présente une décroissance entre 400 et 450nm environ. Au-delà de cette longueur d'onde , le film n'absorbe plus les radiations.

Le film de polypropylène comportant de la vanilline reste suffisamment translucide pour que le consommateur puisse voir très nettement le produit qui serait présenté dans un emballage

25 plastique qui utiliserait ce film.

2ème exemple : On a réalisé dans les mêmes conditions que ci-dessus un film de polypropylène ayant comme agent anti-UV l'ortho-vanilline, de formule générale :



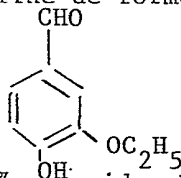
Les figures 3 et 4 montrent les résultats obtenus de réflexion (A) et de transmission (B) avec un film comportant

35 respectivement 1% et 5% en poids d'ortho-vanilline.

De la comparaison de ces deux courbes, il ressort que la concentration en ortho-vanilline a une grande importance quant à l'effet de protection obtenu. A 1% d'ortho-vanilline, l'absorption des radiations UV existe mais dans des proportions faibles. Par contre à 5% l'effet de protection anti UV est très significatif.

Par ailleurs de la comparaison des figures 1 et 4, il ressort que l'efficacité de l'ortho-vanilline est tout-à-fait comparable voire même meilleure que celle de la vanilline, la zone de rupture de l'absorption intervenant plus vers le visible.

3ème exemple : on a réalisé dans les mêmes conditions que ci-dessus, un film thermoplastique en polypropylène avec comme agent anti-UV l'éthyl-vanilline de formule générale :



à une concentration de 5% en poids. De la comparaison de la figure 5, et des figures précédentes, il ressort que ce dérivé de la vanilline présente une absorption des radiations ultraviolettes qui est moins efficace que la vanilline et l'ortho-vanilline. En effet la zone de rupture de cette absorption intervient entre 350 et 400nm, c'est-à-dire que l'effet de protection n'est pas total dans la zone des U.V. proches du visible. Cependant l'avantage de l'éthyl-vanilline réside dans le fait que le film obtenu avec incorporation de cet agent anti UV est plus transparent.

4ème exemple : On a mis 1% en poids de vanilline en solution dans de l'éthanol. La figure 6 illustre les résultats de transmission obtenus en fonction de la longueur d'onde. On constate une absorption très efficace jusqu'à environ 360nm, c'est-à-dire relativement proche du visible. Ceci illustre l'effet de protection anti-UV apporté par la vanilline dans d'autres applications où le support à protéger est un milieu liquide; il peut s'agir par exemple de vernis, de produits pharmaceutiques, alimentaires à l'état de solutions.

5ème exemple : On a mis 1% en poids de vanilline en solution dans de l'éthanol, comme dans l'exemple précédent, mais avec un additif qui est un colorant de teinte orange à une concentration qui est de l'ordre de 0,1%. La comparaison des figures 7, avec cet additif, et 6, sans cet additif, montre clairement que la présence de cet additif améliore l'efficacité de la protection contre les radiations ultraviolettes propre à la vanilline en déplaçant la zone de rupture d'absorption de la courbe de transmission dans le visible.

A cette concentration, la présence de l'additif n'altère pas la transparence de la solution, mais procure l'effet escompté en ce qui concerne l'action complémentaire vis-à-vis des radiations ultraviolettes. S'agissant d'un additif du type colorant, le choix de la teinte orange s'explique par sa complémentarité par rapport au violet.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui sont décrits ci-dessus à titre non exhaustif. Il revient à l'homme du métier de déterminer pour chaque application concernée la concentration ou la quantité de vanilline ou de son dérivé et éventuellement d'additif complémentaire qui est nécessaire pour l'obtention des propriétés anti-UV caractéristiques de cette invention. De même le matériau plastique, auquel est ajouté la vanilline ou ses dérivés, peut être un autre matériau que le polypropylène, par exemple du polyamide, de l'acétate de cellulose, du polychlorure de vinyle, du polyéthylène ou tout autre produit dont la température et le temps de fusion sont tels qu'ils autorisent la mise en oeuvre de la vanilline ou de ses dérivés sans altération significative de leurs propriétés.

Bien sûr l'invention peut également s'appliquer dans d'autres domaines que celui des films destinés à la protection ou l'emballage ; y compris en pharmacie appliquée, en cosmétologie, dans l'agro-alimentaire, dans le textile, les matériaux composites, dans l'industrie des matériaux intéressant l'habitat, l'automobile, voire s'appliquer aussi aux composants des matériaux

entrant dans la fabrication des peintures , des encres, des vernis, des papiers et cartons, pour leur conférer un effet de protection et barrière aux UV. L'invention peut s'appliquer , également, à la protection des solutions et liquides sensibles aux UV.

REVENDICATIONS

1. Utilisation de la vanilline et de ses dérivés comme agents de protection anti-UV.
- 05 2. Utilisation de la vanilline et de ses dérivés comme agents de protection anti-UV, en combinaison avec au moins un additif apte à modifier le spectre UV de ladite vanilline ou dudit dérivé, en déplaçant la zone de rupture d'absorption dans le visible.
3. Utilisation selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'additif est un colorant de teinte orange.
- 10 4. Matériau plastique comportant de la vanilline ou l'un de ses dérivés comme agent de protection anti-UV.
5. Matériau plastique selon la revendication 4 caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un film et comporte au moins 0,1% de vanilline ou de l'un de ses dérivés.
- 15 6. Matériau plastique selon la revendication 5 caractérisé en ce que le film ayant une épaisseur comprise entre 0,02 et 0,04mm il est sensiblement translucide et comporte 5% de vanilline ou d'ortho-vanilline.
7. Milieu liquide comportant de la vanilline ou l'un de ses dérivés comme agent de protection anti-UV.

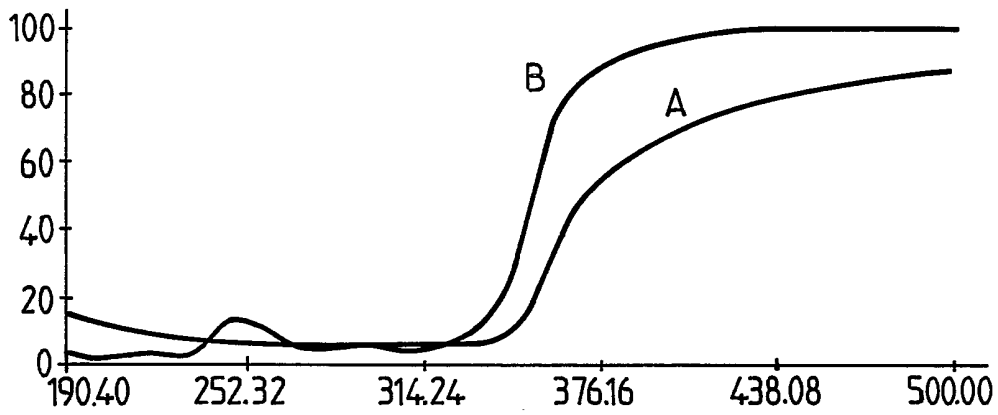


FIG. 1

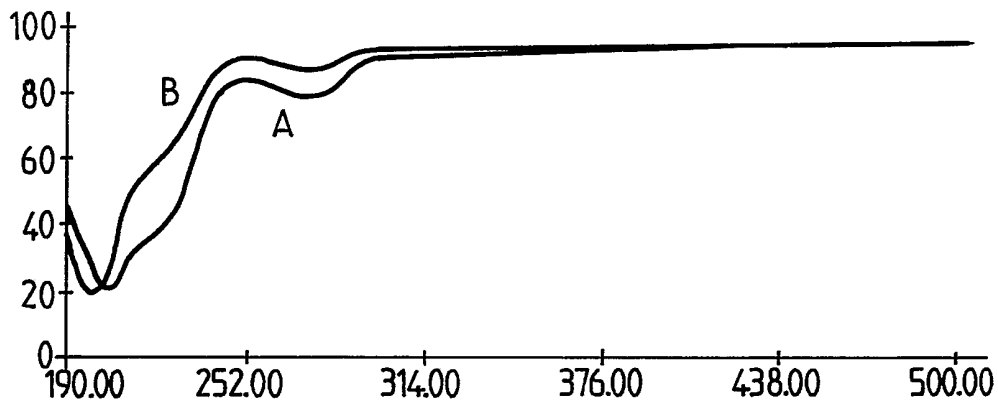


FIG. 2

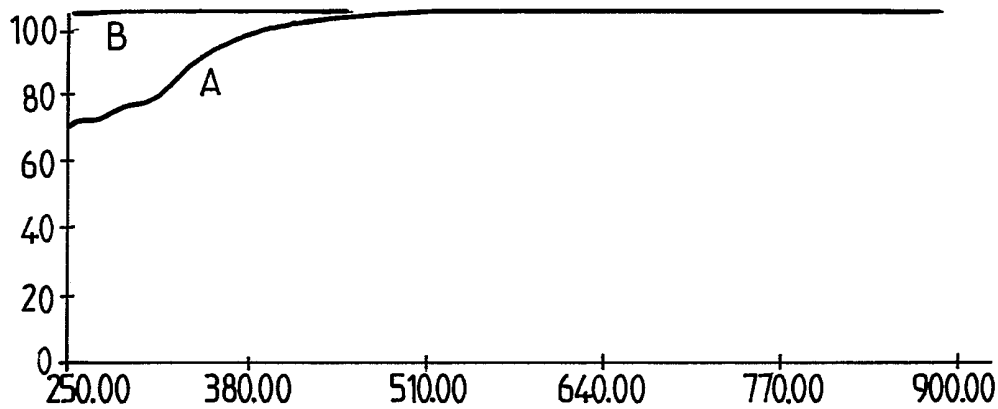


FIG. 3

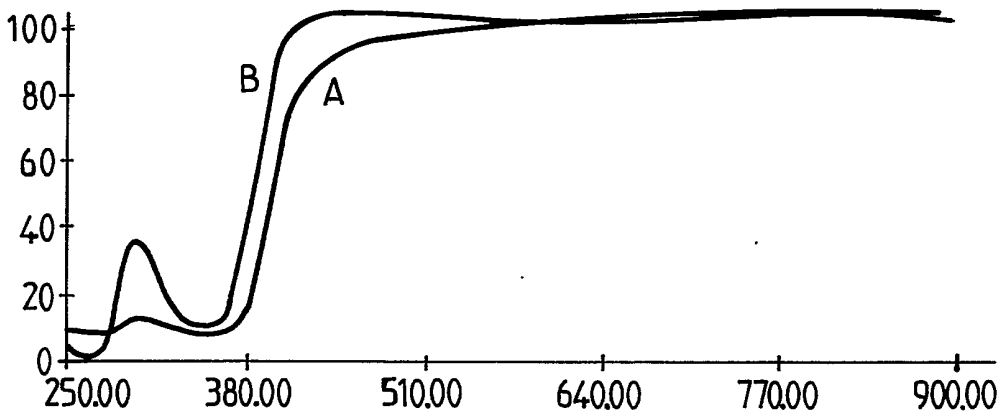


FIG. 4

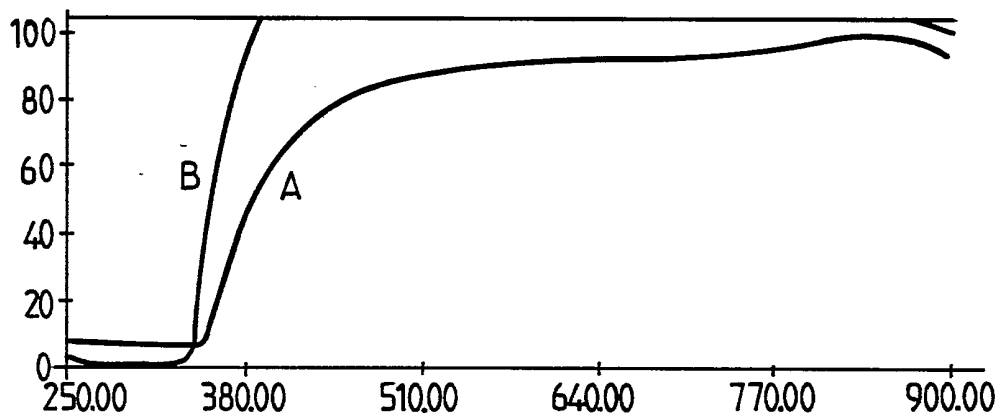


FIG. 5

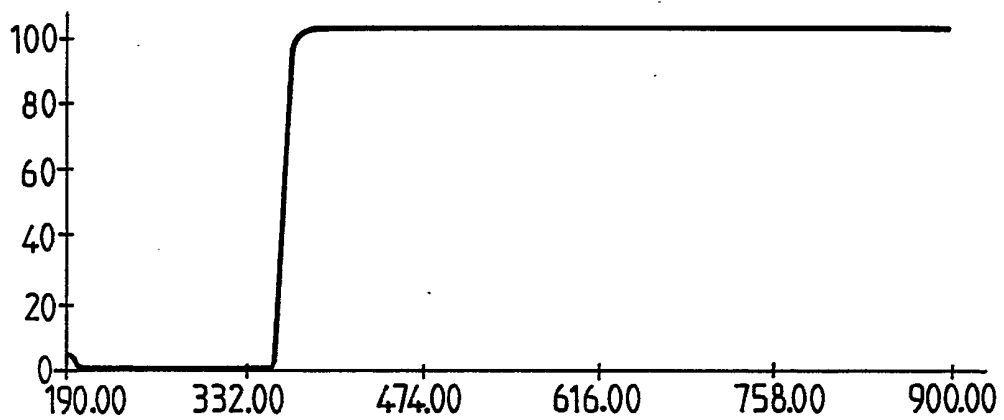


FIG. 6

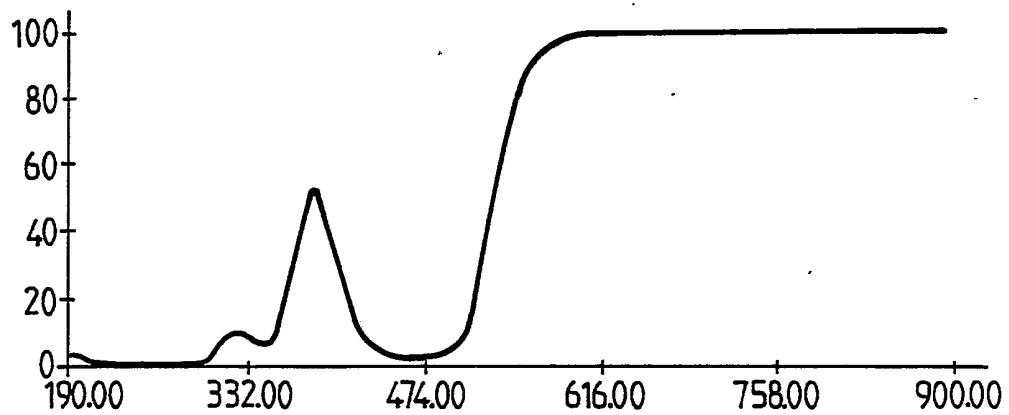


FIG. 7

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9212174
FA 477659

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 074 620 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * page 4, ligne 21 - ligne 29 * * page 7, ligne 27 - ligne 32 * * revendications 1,2,4,5; tableaux 1,12 * ---	1,7
X	US-A-3 505 432 (A. A. NEUWALD) * revendication; exemples 1,3 * ---	4,5
A	US-A-2 393 794 (L.W.A.MEYER, W.M. GEARHART) * le document en entier * ---	4
A	US-A-4 413 078 (E.B.LEWIS, L.L.VALDISERRI) * le document en entier * ---	4
A	EP-A-0 406 169 (CIBA-GEIGY) * page 2, ligne 12 - ligne 26 * * page 3, ligne 51 - ligne 56 * -----	4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C09K C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
16 JUIN 1993		PUETZ C.
<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 : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04E3)