

MONOGRAPHIE

---

**LES SILICONES VOLATILES D4 ET D5**

---

Mélanie Noguera

Présentée le 01/12/2015

Composition du Jury

LIONEL RIPOLL

Professeur invité

Rapporteur

ANDRE PICHETTE

Professeur

Examineur

JEAN LEGAULT

Professeur

Examineur



## TABLE DES MATIERES

<b>Chapitre 1.....</b>	<b>8</b>
<b>1. Définition.....</b>	<b>8</b>
1.1. Généralités sur les silicones .....	8
1.1.1. Synthèse .....	8
1.1.2. Les huiles de silicones volatiles .....	9
1.1.3. Les autres catégories de silicones. ....	9
<b>2. Propriétés et utilisations des silicones D4 et D5 .....</b>	<b>11</b>
2.1. Propriétés physico-chimique.....	11
2.2. Utilisations en cosmétique.....	11
<b>Chapitre 2.....</b>	<b>13</b>
<b>1. Identification et Dosage .....</b>	<b>13</b>
1.1. Extraction et dosage par CPG.....	13
1.1.1. Extraction à partir de lotions et crèmes.....	13
1.2. Conditions de dosage par CPG .....	14
1.2.1. Dosage dans différents produits cosmétiques.....	14
<b>Chapitre 3.....</b>	<b>16</b>
<b>1. Cas d'exposition chez l'homme .....</b>	<b>16</b>
1.1. Par inhalation .....	16
1.2. Par contact et absorption cutanée.....	17
1.3. Par ingestion.....	17
<b>2. Reprotoxicité .....</b>	<b>17</b>
<b>3. Toxicocinétique.....</b>	<b>18</b>
<b>4. Conclusion sur la toxicité des D4 et D5 .....</b>	<b>20</b>
<b>5. Aspect environnemental .....</b>	<b>21</b>
<b>6. Réglementation .....</b>	<b>22</b>
6.1. En Europe .....	22
6.2. Au Canada.....	23
<b>Chapitre 4.....</b>	<b>24</b>
<b>1. Les produits de substitutions.....</b>	<b>24</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>25</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>28</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>28</b>

## TABLE DES FIGURES

<i>Figure 1 Exemple de chlorosilanes</i> .....	8
<i>Figure 2 Formation des silicones par polycondensation de silanols</i> .....	8
<i>Figure 3 Résultats de dosage des D4 et D5 dans différents produits cosmétiques</i> .....	15
<i>Figure 4 Métabolisme de l'octaméthylcyclotétrasiloxane</i> .....	19
<i>Figure 5 Métabolisme du décaméthylcyclopentasiloxane</i> .....	20

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 Récapitulatif des silicones volatiles .....</i>	9
<i>Tableau 2 Récapitulatif des différents groupements R .....</i>	10
<i>Tableau 3 Propriétés des silicones D4 et D5 .....</i>	11
<i>Tableau 4 Exemples commercial de silicones D4 et D5 .....</i>	12
<i>Tableau 5 Conclusion de la SCCS sur la toxicité des D4 et D5.....</i>	21
<i>Tableau 6 Définition des catégories de reprotoxicité .....</i>	22
<i>Tableau 7 Produits de substitutions .....</i>	24

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>BW</b>	Body weight
<b>CPG</b>	Chromatographie phase gazeuse
<b>cstks</b>	centistokes
<b>cVMS</b>	Methyl Siloxanes cycliques Volatils
<b>D3</b>	Hexamethylcyclotrisiloxane
<b>D4</b>	Octamethylcyclotetrasiloxane
<b>D5</b>	Decamethylcyclopentasiloxane
<b>D6</b>	Dodecamethylcyclohexasiloxane
<b>ECHA</b>	European Chemistry Agency
<b>FID</b>	Détecteur à ionisation de flamme
<b>LH</b>	Hormone lutéinisante
<b>LOEL</b>	Lowest Observed Effect Level
<b>MoS</b>	Marge of Safety
<b>NOAEL</b>	No Observed Adverse Effect Level
<b>NOEL</b>	Non Observed Effect Level
<b>PBT</b>	Persistent Bioaccumulable Toxique
<b>PDMS</b>	Polydiméthylsiloxanes
<b>REACH</b>	Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>SCCS</b>	Scientific Committee on Security Consumer
<b>SED</b>	Systemic Exposure Dose

## INTRODUCTION

Les silicones représentent une grande catégorie de produit chimique comportant des éléments ayant chacun des propriétés et des applications larges et variées.

Parmi les secteurs d'activités où elles sont présentes il est possible de citer les industries : cosmétique, pharmaceutique, médicale mais aussi aéronautique, automobile, électrotechnique, alimentaire, les génies chimique et mécanique, l'industrie des élastomères et plastiques, des traitements de papiers et de textiles.

Leurs diverses propriétés, notamment leur facilité d'étalement, leur toucher doux et non collant ainsi que le brillant qu'elles apportent parfois sont très appréciées dans le domaine des cosmétiques, où elles font leur apparition dans les années 1950.

Les silicones volatiles répondent également à ces propriétés en particulier au moment de l'application.

Les silicones sont autorisées par la réglementation mais cela n'empêche pas qu'elles soient décriées sur des sites internet qui mettent en garde le consommateur quant à leurs utilisations. Il est fréquent de lire des propos similaires aux suivants :

*« Bien évidemment leur **origine synthétique** est en ligne de mire. Bien que partant d'une ressource naturelle, le sable, les traitements mis en oeuvre jusqu'à l'obtention du polymère sont décriés: les silicones **ne sont pas autorisées par Ecocert** et la question de leur **biodégradabilité** est souvent mise sur le tapis»[1].*

*« Quand on creuse un peu, on rigole moins quand on lit Dr. Darbre qui nous dit que l'**octaméthylcyclotétrasiloxane**, D4 de son p'tit nom, qu'on retrouve sous le nom de **cyclométhicone** sur nos étiquettes de cosmétiques est autorisé dans les cosmétiques jusqu'à 40-60% en masse. Or la cyclométhicone, sous des dehors bénins, est **toxique** et va **interférer avec le système reproductif** de la femme »[2].*

Cette monographie s'intéresse en particulier aux silicones volatiles **D4** (octaméthylcyclotétrasiloxanes) et **D5** (Décaméthylcyclopentasiloxanes). Elle vise à faire un bilan de l'impact de ces composés sur la santé et l'environnement. Pour cela nous nous intéresserons dans un premier temps aux propriétés, à la synthèse et aux utilisations des silicones, puis à leur caractérisation. La toxicité et la réglementation seront abordées dans une troisième partie et enfin les possibilités de substitutions seront présentées.

# CHAPITRE 1

## *Définition, propriétés et utilisations*

### 1. Définition

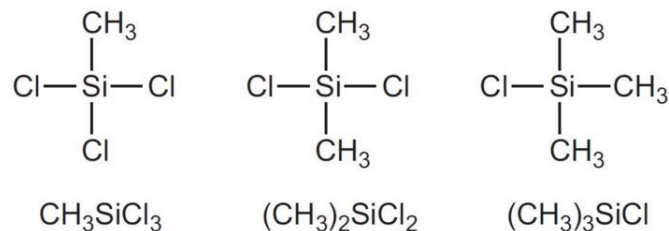
#### 1.1. Généralités sur les silicones

Les silicones sont des composés issus de la chimie. Ce sont des polymères dont la formule générale est  $[\text{Si}-(\text{R})_2-\text{O}]_n$  où **R** est un radical organique (H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,...).  
 Dans le domaine des cosmétiques, R=CH<sub>3</sub> la plus part du temps[3, 4].

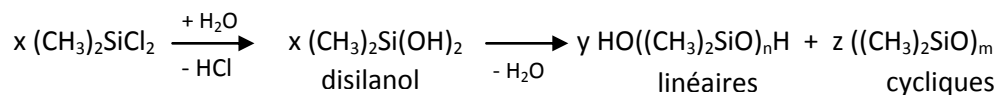
##### 1.1.1. Synthèse

Elles sont obtenues par hydrolyse de composés chlorés : les chlorosilanes (figure 1). Ces composés sont eux même synthétisés à partir d'un élément naturel, la silice.

Ces composés chlorés de formules générales  $\text{R}_{4-x}\text{-Si-Cl}_x$  sont à la base de la synthèse des silicones. Ils réagissent en présence d'eau pour former des silanols. Instables chimiquement, les silanols se condensent et forment une chaîne macromoléculaire : les silicones. La polymérisation se fait par polycondensation (figure 2) [5].



*Figure 1 Exemple de chlorosilanes[5]*



*Figure 2 Formation des silicones par polycondensation de silanols[3]*

En fonction du nombre de fonctionnalité, 4 catégories de silanes se distinguent : Monochloro- (M), Dichloro- (D), Trichloro- (T) et Tétrachlorure de silicium (Q)-. Les silicones qui en découlent sont elles aussi classées suivant ces 4 catégories. Pour exemple, la cyclotétrasiloxane D4 est une silicone Difonctionnelle composée de 4 motifs [3-5].



En général, elles ne sont jamais obtenues pures à 100 %. Les silicones volatiles D4 et D5 sont en général un mélange dans lequel l'une des deux prédomine. Les silicones formées sont ensuite séparées par distillation.

Les silicones volatiles sont également des précurseurs de la synthèse de silicones linéaires à longue chaîne par un mécanisme d'ouverture de cycle. La réaction doit être catalysée en présence d'une base ou d'un acide. La plus connue est le polydiméthylsiloxane (PDMS). Il est donc possible de retrouver des silicones volatiles à l'état de trace lorsque de telles silicones sont présentes dans des produits [5].

Il existe 5 grandes catégories de silicones :

- Les huiles de silicones volatiles
- Les huiles de silicones non volatiles
- Les huiles de silicones modifiées
- Les cires de silicones
- Les gommes de silicones
  
- Les silicones volatiles, sont celles qui font l'objet de cette monographie.

### 1.1.2. Les huiles de silicones volatiles

Ce sont des polymères cycliques à chaînes courtes de formule générale  $[\text{Si}-(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n$  avec  $n=3-7$ . Généralement appelées cyclométhicone quelque soit le nombre de motifs, les plus communes sont les cyclotétrasiloxane (D4) et cyclopentasiloxane (D5) [6].

Elles sont également celles qui suscitent le plus de polémiques dans l'industrie cosmétique.

Leurs propriétés et utilisations seront présentées par la suite.

n	N° CAS	INCI	formule	Molécule
3	541-05-9	Cyclotrisiloxane (D3)	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}_3$	
4	556-67-2	Cyclotétrasiloxane (D4)	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$	
5	541-02-6	Cyclopentasiloxane (D5)	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Si}_5$	
6	540-97-6	Cyclohexasiloxane (D6)	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Si}_6$	
7	107-50-6	Cycloheptasiloxane (D7)	$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{O}_7\text{Si}_7$	

Tableau 1 Récapitulatif des silicones volatiles

### 1.1.3. Les autres catégories de silicones.

Ce sont des polymères linéaires dont la longueur de la chaîne peut être très variable. Elles ont pour formule chimique  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3-[\text{Si}-(\text{R})_2-\text{O}]_n-[\text{Si}-(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . En fonction de la nature du groupement R leurs noms varient. Plus la longueur de la chaîne (n,m) est grande, plus on tend vers une cire ou une gomme de silicone.

Les propriétés de ces silicones sont très variées et liées à la fois à la longueur de la chaîne et à la nature du groupement R. R est en général un groupement alkyl. Les huiles de silicones non volatiles, les cires et

les gommés ont des viscosités très variables mais présentent toutes des propriétés hydrophobes, une forte résistance à la chaleur, au vieillissement ainsi qu'une grande inertie chimique. Leur faible tension superficielle permet d'avoir un bon étalement.

A titre d'exemple, lorsque n=75 la viscosité est autour de 100 cstks et de 1000 cstks pour une chaîne de n=370. Le numéro qui suit le nom commercial indique en général la viscosité de la silicone.

Elles sont souvent utilisées en tant qu'émollient, agents de protection et conditionneurs capillaires en particulier. Ce sont des produits barrières.

Les huiles de silicones modifiées ont des longueurs de chaîne et des propriétés très variables. Elles ont la particularité d'être amphiphile, solubles et stables dans l'eau et les alcools à courtes chaînes. Le groupement R peut être une chaîne éthoxylée.

Elles sont utilisées pour leur propriété émoullente, waterproof et car elles agissent sur la brillance. Elles sont également utilisées en tant que surfactants.

R	INCI	Exemple de molécule
CH <sub>3</sub>	Diméthicone	$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ <p>Exemple commercial : Andisil SF 350</p>
Alkyl	Alkylméthylsiloxane	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_x-\left[\text{Si}(\text{CH}_2)_z-\text{O}\right]_y-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ <p>Exemple commercial : ABIL WAX 9801</p>
Chaîne éthoxylé	Silicone polyethers/Diméthicone copolyol	$\text{Me}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}\right]_x-\left[\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}\right]_y-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{Me}$ $\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right]_z$ $\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}\right]_{12}$ <p>Exemple commercial : Silsoft 880</p>
Chaîne amine	Amodiméthicone	$\text{HO}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_x-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2\right]_y-\text{H}$ <p>Exemple commercial : /</p>

Tableau 2 Récapitulatif des différents groupements R

Par la suite, nous nous intéresserons uniquement aux silicones volatiles D4 et D5 qui sont de plus en plus sujet de controverse dans le monde des cosmétiques.

## 2. Propriétés et utilisations des silicones D4 et D5

### 2.1. Propriétés physico-chimique

Les caractéristiques physiques et chimiques des cyclométhicones D4 et D5, sont récapitulées dans le tableau ci-dessous [7-10].

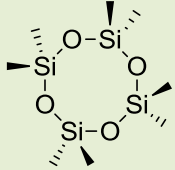
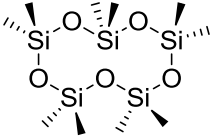
	Structure	Aspect	Point de fusion	Point d'ébullition	Tension superficielle à 25°C ( $\gamma$ )	Pression de vapeur saturante à 25°C	Solubilité à 25 °C dans l'eau	Densité
D4	 $C_8H_{24}O_4Si_4$ $M=296,2 \text{ g.mol}^{-1}$	Liquide peu coloré	17.5°C	175°C	18.80 dyne.cm <sup>-2</sup> (ou 1.88 Pa)	132 Pa	20 $\mu\text{g.l}^{-1}$	0.95
D5	 $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ $M=370,8 \text{ g.mol}^{-1}$	Liquide peu coloré	44.2°C	211°C	18.5 dyne.cm <sup>-2</sup> (ou 1.85 Pa)	33.2 Pa	17-20 $\mu\text{g.l}^{-1}$	0,96

Tableau 3 Propriétés des silicones D4 et D5

De part leurs propriétés volatiles, les cyclométhicones font parties de la sous classe de composés chimiques appelée Methyl Siloxanes cycliques Volatils (cVMS).

Les points de fusion de ces silicones étant élevés, il est possible que leur caractère volatil s'explique à la fois par une tension superficielle basse et une pression de vapeur saturante élevée.

### 2.2. Utilisations en cosmétique

Les silicones volatiles sont très utilisées en cosmétique pour leurs nombreuses propriétés. Ce sont des composés lipophiles chimiquement et thermiquement très stables. Elles sont très appréciées pour leur toucher doux à l'application, leur coté non gras et non collant ainsi que leur grande facilité d'étalement grâce à leur basse tension superficielle. Elles ont également des propriétés lubrifiantes, mais ne sont pas

### *Les silicones volatiles D4 et D5*

responsables du fini doux. Elles jouent un rôle uniquement à l'application à cause de leur volatilité. Contrairement aux autres silicones, le caractère volatil des D4 et D5 les rend non occlusives.

Leurs concentrations varient en général, entre 0.1 et 54 %. Elles ne sont jamais pure, c'est en général un mélange D4, D5 voir D6 [6].

Elles sont présentes dans toutes sortes de conditionneurs capillaires, teinture, shampoing, antiperspirants, écran solaire et autre type de crème, maquillage. En résumé elles sont omniprésentes dans les cosmétiques.

De nombreux fabricants les produisent. A titre d'exemple, quelques silicones commerciales sont présentées ci-dessous.

<b>D4</b>	<b>D5</b>
SF 1173, Miramil CM4, Tetramère D4, Silbione Tetramère D4, Cyclen D4, Oel Z020, KF 994, Baysilone COM 10.0000, Dow Corning 244 Fluid	AEC Cyclopentasiloxane, Botanisil CP-33, Dow Corning 245 Fluid, KF995, Mirasil CM 5, SF 1202, Wacker-Belsil CM 040

***Tableau 4 Exemples commercial de silicones D4 et D5***

## Chapitre 2

### Caractérisation

## 1. Identification et Dosage

Les silicones D4 et D5 sont des composés volatils, elles sont donc analysables par chromatographie en phase gazeuse (CPG) [5, 11].

Il est également possible de déterminer leur structure par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) car ce sont des composés organiques. L'analyse peut être faite à la fois en RMN du proton, du carbone et du silicium ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ou  $^{29}\text{Si}$ ) [5, 12].

Une étape préliminaire d'extraction est nécessaire pour pouvoir doser les D4 et D5 dans des produits cosmétiques. Elle peut se faire en utilisant comme solvant l'hexane [11].

A titre d'exemple, un protocole détaillé d'extraction et de dosage dans des produits cosmétiques est précisé.

### 1.1. Extraction et dosage par CPG

#### 1.1.1. Extraction à partir de lotions et crèmes

L'extraction se fait en utilisant du méthanol et du n-Hexane de grade analytique et environ 1 gramme de produit à analyser. La première étape consiste en l'addition de 3 ml de méthanol et de n-Hexane. La solution est homogénéisée 15 minutes aux ultrasons puis la séparation se fait à la centrifugeuse 15 minutes à 3000 tours/min. Le surnageant est récupéré et les échantillons sont extraits deux fois de plus avec du n-Hexane.

Afin de s'assurer que l'extraction est totale, les échantillons sont ensuite laissés une nuit en présence de 5 ml de n-Hexane et le même protocole d'extraction est ensuite appliqué.

Les fractions récupérées sont concentrées sous un léger courant d'azote jusqu'à avoir un volume d'environ 1-2 ml puis purifiées par chromatographie colonne sur gel de silice (haut degré de pureté, taille des pores 60 Å, maille de 230-400  $\mu\text{m}$ ) pré conditionnée avec du n-Hexane. L'éluant utilisé est un mélange n-Hexane/dichlorométhane (1 :9 V/V). Les fractions purifiées sont ensuite concentrées sous un léger courant d'azote jusqu'à avoir un volume d'environ 0.2 -0.3 ml.

Les fractions concentrées sont transférées dans des vials où un étalon interne est ajouté (45  $\mu\text{l}$  de solution de Biphényl) et analysées par CPG [13].

## 1.2. Conditions de dosage par CPG

Les silicones volatiles sont identifiées et quantifiées par CPG avec détection par spectrométrie de masse (détecteur FID). La colonne utilisée est une HP-5MS (Agilent 19091J-133, longueur 30 m, diamètre 250 µm, épaisseur du film 0.50 µm). Un volume de 1 µl est injecté dans les conditions suivantes :

- Température injecteur : 250°C
- Température initiale du four : 80°C pendant 3 minutes
- Rampe de température initiale : 20°C/min jusqu'à 250°C
- Rampe de température finale : 5°C/min jusqu'à 295°C
- Température finale : 295°C pendant 10 minutes

Le détecteur FID est quant à lui réglé de la sorte :

- Température : 300 °C
- Hydrogène, Gaz combustible : 40.0 ml/min
- Azote, gaz d'appoint : 43.2 ml/min
- Hélium, gaz porteur : 1.0 ml/min

Les débits de gaz sont constants.

Ces réglages permettent également de détecter les silicones D6.

L'identification des différentes silicones se fait par une injection préalable d'un mélange standard des différents composés dans les mêmes conditions. Les temps de rétention sont comparés à ±0.3min [13].

Les D4 sont les premiers à sortir de la colonne suivis des D5 et D6.

La quantification des silicones volatiles se fait grâce au standard interne. Le facteur de réponse K est déterminé par une solution de concentration connue en M4Q et biphényl comme standard interne.

$$K = \frac{[M4Q] * Aire \text{ biphenyl}}{[Biphényl] * Aire M4Q}$$

### 1.2.1. Dosage dans différents produits cosmétiques

A titres d'exemples, les résultats de dosage des composés D4, D5 et D6 dans différents types de produits cosmétiques sont présentés ci-dessous (figure 3). Les quantités dosées peuvent varier fortement d'un produit à l'autre. C'est dans les antiperspirants qu'elles sont le plus présentes.

Product subgroup (n: number of products in the subgroup)	Statistics	Concentration, mg/g wet weight		
		D4	D5	D6
Aftersun cream (n = 1)	Median	0.017	7.2	0.022
	Mean	0.017	7.2	0.022
	Range	NA <sup>a</sup>	NA	NA
Body lotion (n = 4)	Median	<LOQ	15.0	0.34
	Mean	0.0036	15.1	0.90
	Range	<LOQ-0.015	2.3-28.3	<LOQ-2.9
Face cream (n = 7)	Median	<LOQ	24.7	0.58
	Mean	0.31	54.2	5.6
	Range	<LOQ-1.9	<LOQ-214	0.056-70.8
Deo antiperspirant cream (n = 1)	Median	5.0	356	5.5
	Mean	5.0	356	5.5
	Range	NA	NA	NA
Deo antiperspirant roll-on (n = 1)	Median	0.016	9.0	0.15
	Mean	0.016	9.0	0.15
	Range	NA	NA	NA
Deo antiperspirant spray (n = 5)	Median	0.021	58.3	0.96
	Mean	0.086	110	2.2
	Range	0.019-0.20	35.7-285	0.51-5.3
Deo antiperspirant stick (n = 4)	Median	0.066	187	3.1
	Mean	0.065	195	2.6
	Range	0.014-0.12	142-266	<LOQ-4.1
Fixative hair spray (n = 1)	Median	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mean	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Range	NA	NA	NA
Hair conditioner (rinse-off) (n = 5)	Median	<LOQ	6.4	0.12
	Mean	0.0054	5.3	0.11
	Range	<LOQ-0.013	0.013-10.3	0.020-0.21
Hair repair spray (n = 4)	Median	0.056	44.8	1.2
	Mean	0.054	52.4	2.3
	Range	<LOQ-0.11	18.1-102	0.65-6.3
Hand cream (n = 5)	Median	<LOQ	1.4	<LOQ
	Mean	<LOQ	3.8	1.6
	Range	<LOQ	0.54-12.5	<LOQ-7.4
Lipbalm (n = 1)	Median	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mean	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Range	NA	NA	NA
Liquid foundation (n = 4)	Median	0.13	96.5	34.0
	Mean	0.16	107	55.2
	Range	<LOQ-0.39	21.0-213	2.4-151
Sunscreen cream (n = 4)	Median	<LOQ	25.3	0.51
	Mean	<LOQ	30.6	4.5
	Range	<LOQ	5.4-62.8	<LOQ-14.3
Sunscreen spray (n = 3)	Median	0.033	37.4	1.8
	Mean	0.15	61.1	6.8
	Range	0.027-0.39	36.4-110	0.041-18.6
Toothpaste (n = 1)	Median	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mean	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Range	NA	NA	NA
All products (n = 51)	Median	0.011	25.7	0.64
	Mean	0.18	60.5	7.0
	Range	<LOQ-5.0	<LOQ-356	<LOQ-151

Figure 3 Résultats de dosage des D4 et D5 dans différents produits cosmétiques[13]

## Chapitre 3

### *Toxicité et réglementation*

#### **1. Cas d'exposition chez l'homme**

De part leur présence dans tous types de produits cosmétiques (sprays, crème,...), l'homme est exposé aux silicones volatiles par différentes voies, et principalement par voie cutanée et par inhalation. En effet, les cosmétiques contenant des silicones sont principalement destinés à une application sur la peau. La toxicité par ingestion a également été évaluée.

##### **1.1. Par inhalation**

Les silicones D4 et D5 étant des composés volatils, il est très facile d'y être exposé par simple évaporation après application ou encore par leur présence dans des sprays coiffants par exemple.

Des essais cliniques ont été faits afin d'évaluer le risque lié à cette exposition. Différents tests ont été faits sur des rats, avec des taux, des durées et des conditions d'exposition différentes.

Concernant les silicones D4, quelques signes cliniques ont été observés à la fin des traitements. En général une augmentation du poids des poumons ainsi que du foie a été observée dans le cas de la dose d'exposition la plus forte (10.87 mg.l<sup>-1</sup>). L'effet est significatif par rapport au témoin mais est réversible. En effet après une période de récupération de 4 semaines les résultats sur les témoins et les éléments exposés à la plus haute dose sont comparables [6, 10].

Chez les femelles, une atrophie des ovaires, une augmentation du poids des reins et une diminution du poids du thymus ont été observées à la plus haute dose mais la aussi les résultats après une période de récupération sont similaires à ceux du témoin.

En ce qui concerne les silicones D5, les observations sont similaires [9, 14, 15].

D'autres effets ont été observés mais ils ont été considérés comme « sans lien avec l'exposition aux D4 et D5 » [6].

Il a été conclu qu'il n'y a à ce niveau aucun risque pour l'homme.



## 1.2. Par contact et absorption cutanée

Malgré leur caractère volatil, l'homme est exposé à ces silicones par contact au niveau de l'épiderme. Une partie est absorbée par la peau. Des essais cliniques ont été faits afin d'évaluer le taux de silicones susceptibles de se retrouver dans les couches de la peau mais aussi dans le sang. Ces études ont été faites *in vitro*, sur des bouts de peaux humaines cadavériques et *in vivo* à la fois sur des rats et des volontaires. Les silicones D4 et D5 ont été testées pures et dans une formulation antiperspirante [6, 7].

Les résultats des études ont démontré que 0.05 % de la quantité de D5 appliqué est absorbée dans le sang. La valeur retenue pour l'absorption cutanée des D5 est de 0.06 %. L'absorption cutanée des D4 est plus importante, la valeur retenue par le SCCS est de 0.5 %.

Dans les produits cosmétiques, l'indication cyclomethicone traduit un mélange D4 et D5 dont le pourcentage de chaque composant n'est pas réellement connu. La valeur retenue pour l'absorption cutanée des cyclomethicone D4 et D5 est de 0.5% [6].

## 1.3. Par ingestion

La voie par ingestion est moins probable que les deux voies précédentes. En effet, l'ingestion se fait en général via des dentifrices ou autres produits d'hygiène buccale. Or les silicones peuvent être présentes dans ces produits mais elles le sont en général dans des quantités non détectables analytiquement (traces).

Les essais qui ont été faits sur des rats, des lapins et des hamsters par ingestion répétée de doses pendant 14 et 28 jours pour les silicones D4 et D5 n'ont montré aucun signe clinique de toxicité. Une augmentation réversible du poids du foie a été observée chez les rats et les hamsters ainsi qu'une augmentation de l'activité enzymatique [6, 9, 10, 14].

Une NOEL de 960 mg.kg<sup>-1</sup> bw a été fixée pour les D4. En ce qui concerne les D5, leur toxicité a été qualifiée de très faible mais la NOEL n'est pas précisée.

## 2. Reprotoxicité

Une substance est considérée reprotoxique lorsqu'elle cause *une apparition ou augmentation de la fréquence de survenue d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture ou portant atteinte aux fonctions ou capacités reproductives* [16].

Différents essais cliniques ont été menés sur des rats et des lapins afin d'étudier l'effet des silicones D4 à différents stades de la reproduction. La plus part des études ont été faites via une exposition par inhalation sur des rats et des lapins. Une étude par voie orale a également été réalisée sur des lapins [17].

Les études de tératogénicité (étude du développement embryo-foetal) n'ont montré aucun effet néfaste des D4. La NOAEL a été fixée pour les rats comme pour les lapins à 300 ppm (3600 mg.m<sup>-3</sup>).

Deux autres types d'études ont été menées afin de mettre en évidence d'une part l'effet ou non sur la fertilité et la reproduction, et d'autre part sur la toxicité pour la reproduction et la neurotoxicité pour le développement. Les résultats ont montré que les silicones D4 ont un effet sur la fertilité, au moment de l'ovulation, en diminuant le nombre d'œufs, mais rien ne montre qu'elles aient un impact négatif sur la fertilité des males. Les D4 agiraient sur l'ovulation en bloquant les hormones lutéinisantes (LH), hormones stimulatrices de l'ovulation. Il a été montré que les D4 ont une faible activité anti œstrogénique. De plus, des modifications de la longueur du cycle menstruel des femelles ainsi que des changements histopathologique au niveau des ovaires et des glandes mammaires ont été observé, mais ceux-ci sont mineur et similaire à des changements observés dans le groupe de contrôle. Elles ne sont pas non plus neurotoxiques pour le développement [6, 10, 18, 19].

En conclusion ces études, la NOAEL a été fixé à 300 ppm et l'effet des D4 sur la reproduction existe, elles ont été classé reprotoxique de catégorie 3 par le SCCS.

Des études similaires ont été menées pour les D5. Elles n'ont révélé aucune toxicité parentale, aucune influence sur la capacité à se reproduire et aucune toxicité néonatale. La NOAEL a été fixé suite à cela à 160 ppm (2416 mg.m<sup>-3</sup>). Cette valeur correspond à la dose maximale testée [9, 14, 20].

Les D5 ne sont pas classés reprotoxiques malgré une NOAEL plus faible. Des études à plus forte doses devraient être faites pour déterminer plus exactement la valeur de la NOAEL.

### **3. Toxicocinétique**

La toxicocinétique des D4 et D5 a été évalué sur des rats par inhalation, ingestion et intraveineuse. L'évaluation de l'absorption ainsi que de l'élimination des D4 et D5 (marqué au carbone 14) a été suivi par dosage de la radioactivité.

Une étude par voie orale, consistant en l'ingestion de D4 via différents véhicules (huile de tournesol, huile de silicone ou sans véhicule) a démontré que ce dernier a une influence importante sur leur absorption.

L'évaluation par inhalation a été réalisée à la fois sur des rats et des hommes. Elle a montré que l'absorption est plus élevée chez les hommes que chez les animaux (12% contre 5%) et que les D4 ont tendance à s'accumuler plutôt dans les tissus adipeux (cela explique qu'ils passent en faible quantité dans le sang). Les concentrations maximales dans le sang et le plasma sanguin ont été observées entre 0 et 3h après l'exposition et sont dose-dépendantes. Dans les tissus adipeux, la concentration maximale est observée au bout de 12h.

L'élimination des D4 se fait majoritairement par voie urinaire (figure 4) et dans l'air expiré lorsque l'exposition se fait par inhalation et par voie fécale lorsqu'ils sont ingérés. Les temps de demi vie  $t_{1/2}$  sont de 68h pour le sang et le plasma et de 154h pour la peau [6] [21].

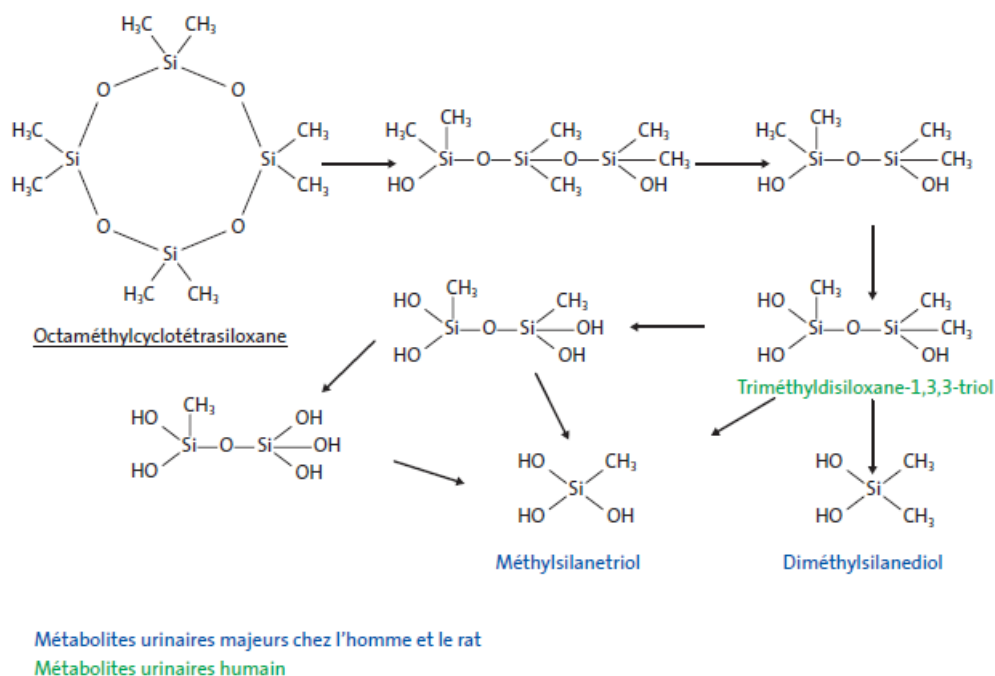


Figure 4 Métabolisme de l'octaméthylcyclotétrasiloxane

De même que la D4, l'absorption des D5 par voie orale dépend du véhicule.

Par inhalation, l'absorption des D5 n'est pas dépendante de la dose d'exposition et est d'environ 2%. Les quantités absorbées sont plus élevées chez les rats mâles que chez les femelles. La concentration maximale dans le sang est atteinte 6h après l'exposition. Dans les tissus adipeux et les organes tels que le foie la concentration maximale est atteinte au bout de 5h.

L'élimination des D5 se fait également par voie urinaire et respiratoire majoritairement. Par voie respiratoire, la molécule mère est directement éliminée alors que dans les urines c'est la forme métabolisée (figure 5) qui est retrouvée [14, 20, 22].

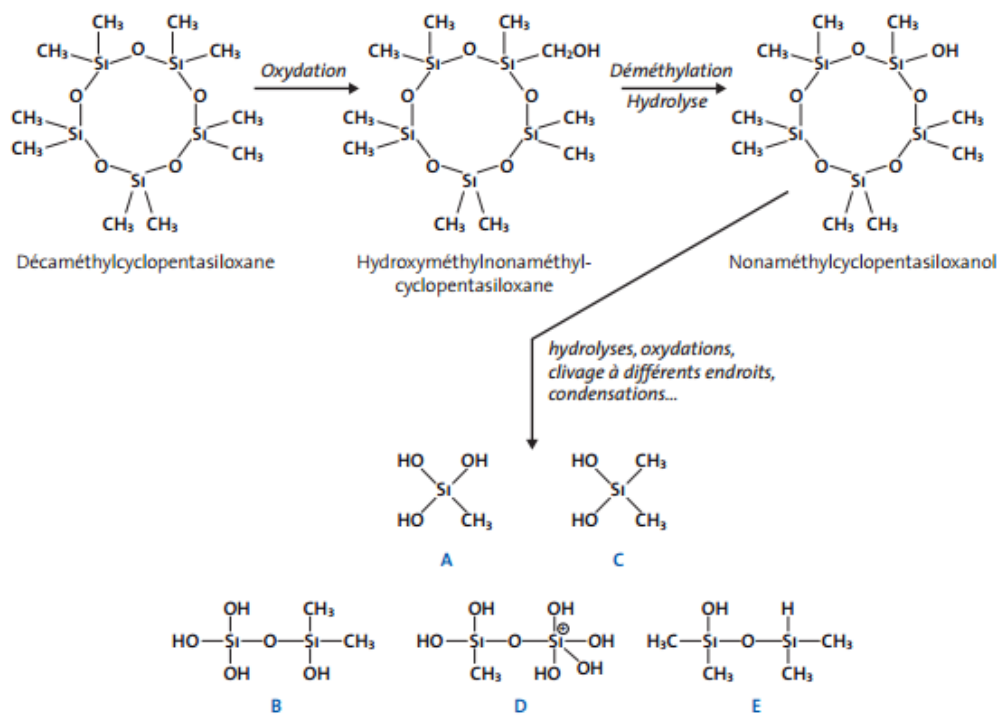


Figure 5 Métabolisme du décaméthylcyclopentasiloxane

#### 4. Conclusion sur la toxicité des D4 et D5

D'autres études ont été faites afin de déterminer si les D4 et D5 sont sensibilisants et irritants pour la peau et les yeux, mutagènes, génotoxiques et carcinogènes.

L'irritation et la sensibilisation oculaire et cutanée ont été évaluées sur la peau et les muqueuses de rats. Les études n'ont montré aucun effet notable.

Lors des tests de carcinogénéité des D5, une étude a montré que les souris développent un cancer de l'utérus (utérine endométriel adenocarcinomatous polyps) et de l'œsophage (adenocarcinomas). Cependant le mode d'action des D5 sur l'utérus des souris ne semble pas être pertinent chez l'homme. Le mode d'action n'est pas encore très clair [6, 14, 21, 22].

Les différents résultats obtenus sont présentés ci-dessous afin de conclure sur la toxicité des D4 et D5 [6].

	Irritant et sensibilisant pour les yeux et la peau	Mutagénocité / Génotoxicité	Toxicité			Reprotoxicité	Carcinogénicité
			Inhalation	Dermique	Orale		
<b>D4</b>	Non irritant pour la peau et les muqueuses	Résultat négatif	Effets considérés comme une adaptation au milieu irritant	Très faible		NOAEL=300 ppm	Effet Treshold considéré comme responsable des effets à hautes doses.
<b>D5</b>	Aucune preuve	Résultat négatif	LC <sub>50</sub> =8.67 mg/l d'air	Aucun effet	LOEL=100 mg/kg bw/day	NOAEL =160 ppm	

Tableau 5 Conclusion de la SCCS sur la toxicité des D4 et D5

Après considération des différentes voies d'exposition, de l'absorption cutanée par rapport aux concentrations présentes dans les cosmétiques, la dose d'exposition systémique (SED) a été évaluée à 0.1 mg/kg bw/day chez l'homme et à 17.8 mg/kg bw/day chez le rat mâle.

La marge de sécurité (MoS), calculée à partir de ces valeurs, est de 178.

La NOAEL a été fixée pour les D4 et D5 à 150 ppm (1800 et 2300 mg.m<sup>-3</sup> resp. D4 et D5) et la LOEL à 100 mg/kg bw/day [6, 14]. La SED évaluée est bien inférieure à la LOEL, les silicones volatiles ne devraient donc pas avoir d'effet sur l'homme.

Les conclusions de Santé Canada sur les D4 et D5 s'appuient sur l'avis de la commission Européenne.

## 5. Aspect environnemental

Les silicones sont des substances réputées accumulatives pour l'environnement et non bio dégradables à cause de leur importante stabilité. Elles sont rejetées dans l'environnement à la fois par les industries qui les utilisent et par les consommateurs. Elles ont été classées potentiellement Persistant Bioaccumulable Toxique (PBT) [23, 24].

Une première approche considère que les D4 et D5, de part leur caractère volatile, ne semblent pas être cumulatives. Elles s'évaporent dans l'air, là où elles sont dégradées selon un mécanisme impliquant des radicaux hydroxyles sous l'effet des UV. La structure chimique de ces silicones ne leur confère pas des propriétés susceptibles de causer la déplétion de la couche d'ozone. Il semble donc que les silicones ne soient pas un danger pour l'environnement au niveau de l'accumulation : elles se dégradent en quelques semaines [5, 9, 10].

Une seconde approche consiste à s'intéresser aux voies par lesquelles les D4 et D5 sont rejetées. Elles peuvent être rejetées dans l'air, les eaux usées ou encore le sol. Lorsqu'elles sont rejetées dans le sol, la

majeure partie s'évapore dans l'air et on se retrouve dans le premier cas. Lorsqu'elles sont rejetées dans l'eau, une faible partie s'évapore. Des études ont donc été faites afin d'évaluer la potentielle toxicité des D4 et D5 sur les organismes aquatiques. Aucune des études n'a démontré un effet toxique significatif aux doses auxquelles les D4 et D5 sont présentes. Cependant, des effets existent et il semble donc que les D4 et D5 soient potentiellement nocive pour l'environnement [9, 10, 25].

Des études ont montré que les D4 et D5 ont un potentiel de bioaccumulation dans les milieux aquatiques [9, 10, 26].

Elles sont également transportables dans l'air ambiant et peuvent donc se retrouver dans des zones comme l'Antarctique.

## 6. Réglementation

### 6.1. En Europe

Les silicones D4 ont été classées reprotoxiques de catégorie 3 par le SCCS. Une substance entre dans cette catégorie lorsque des études sur des animaux ou des hommes ont montré des résultats ayant un effet indésirable sur la fonction sexuelle, la fertilité ou sur le développement.

Ces critères sont définis par le *règlement (CE) n° 1272/2008* du parlement Européen [27, 28].

Catégorie	Définition
<b>1A</b>	Substances dont la toxicité pour la reproduction humaine est avérée.
<b>1B</b>	Substance présumées toxiques pour la reproduction humaine.
<b>2</b>	Substances suspectées d'être toxique pour la reproduction humaine.

*Tableau 6 Définition des catégories de reprotoxicité*

En 2010, le SCCS a considéré que l'utilisation des cyclométhicones dans les produits cosmétiques est sans danger. La SED via les différents produits cosmétiques et la NOAEL retenue donnant une MoS importante (178) [6].

En 2015, le SCCS revient sur sa position concernant les D5. Il considère désormais que leur utilisation dans des lotions pour le corps ainsi que dans des sprays coiffants n'est pas sans risques. Cette conclusion se base sur une concentration maximale en D5 dans ces produits autour de 90%, dose très supérieure à la moyenne.

Elle précise également qu'en considérant les D4 comme reprotoxiques de catégorie 3, la pureté des D5 doit être supérieure à 99% [14].

Dans les cosmétiques, ils devraient être présents à des seuils inférieurs à la NOAEL en considérant 0.5% d'absorption cutanée.

Les silicones D4 et D5 sont soumis à autorisation sous le règlement **REACH** [23, 24].

## **6.2. Au Canada**

Santé Canada se fie à l'avis proposé par le SCCS en ce qui concerne la toxicité pour l'homme.

Les silicones D4 et D5 sont soumises à différentes lois et règlements afin d'assurer la protection de l'environnement et des humains:

- *Loi sur les produits antiparasitaires* (agent de formulation liste 2)
- *Règlement sur le transport des marchandises dangereuses* (liquide inflammable de classe 3)
- *Loi sur les aliments et les drogue* (D4 et D5 interdites en tant qu'additifs alimentaires)

Elles ont été ajoutées à la liste des substances toxiques en vertu de la *loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999)*.

Afin de limiter leur impact environnemental et de s'assurer que leur concentration ne devienne pas un danger, une approche de gestion des risques a été mise en place.

Les mesures consistent en la limitation des concentrations autorisées dans les produits de soins afin de limiter le rejet des D4 et D5 par le consommateur. Cela est contrôlé par le *règlement sur les aliments et les drogues* [8].

## Chapitre 4

### Substitutions

#### 1. Les produits de substitutions

Les silicones volatiles peuvent être substituées par différents composés, cependant il est important de noter qu'il est difficile de trouver un composé unique permettant de reproduire l'ensemble des propriétés appréciées pour les cyclométhicones.

Produit de substitution	N° CAS	Alternative à...	Alternative dans...	Prix / aux cyclométhicones
<b>Isodecylneopentanoate</b>	60209-82-7	Cyclomethicone	Conditionneurs, éventuellement savon crème et shampoing	Environ deux fois plus cher
<b>Glycol distearate</b>	627-83-8	Cyclomethicone et dimethicone	Savon crème	Environ deux fois moins cher
<b>Dicaprylyl carbonate (composant d'huile végétale)</b>	1680-31-5	Cyclomethicone et autres silicones	Crèmes et lotions	Prix similaire
<b>Diethylhexyl carbonate</b>	14858-73-2	D5	Crèmes et lotions	Légèrement moins cher
<b>Hydrogenated polydecen</b>	68037-01-4	Cyclomethicone en présence d'huile de paraffine	Produits non rincés	/

**Tableau 7 Produits de substitutions[29]**

Il est particulièrement difficile de substituer les silicones dans les émulsions tout en ayant les mêmes propriétés. Il est parfois possible de combiner plusieurs composés pour se rapprocher un maximum des propriétés des silicones [8, 29].



## CONCLUSION

Les silicones volatiles D4 et D5 sont des composés organiques issus de la chimie. Elles sont synthétisées à partir de dérivés chlores, les chlorosilanes. Ce sont également des précurseurs de nombreux polymères de silicones linéaires telles que les PDMS, très utilisés dans de nombreuses industries. Leur pureté n'est jamais de 100%, un mélange D4, D5 est en général présent sous le terme de cyclométhicone dans les cosmétiques.

Les silicones volatiles peuvent donc se retrouver à l'état de trace dans de nombreux produits contenant des polymères de silicones.

A la suite de diverses études, les effets des cyclométhicones sur la santé et l'environnement ont été évalués.

A ce jour, les principales préoccupations de toxicité sur la santé se tournent vers l'effet reprotoxique des D4. Il a été démontré qu'elles ont un effet pré-ovulation notamment en agissant sur les LH, stimulatrices de l'ovulation. Elles ont été classées reprotoxique de catégorie 3. Cependant, elles ont été considérées comme non toxique pour l'homme aux doses présentes dans les cosmétiques.

En ce qui concerne les D5, les études de toxicité n'ont pas révélé d'effets néfastes pour l'homme. Cependant, elles ont récemment été considérées comme dangereuses pour l'homme lorsqu'elles sont présentes dans des laits corps ou des sprays capillaires en forte concentration. De plus, leur pureté doit être supérieure à 99% en raison de la reprotoxicité des D4.

Les signes cliniques observés durant les études se manifestaient en général à forte dose et étaient réversibles la plus part du temps. Sauf exception pour les D5, les cyclométhicones aux doses auxquelles elles sont présentes dans les cosmétiques ne présentent pas de danger pour la santé humaine. Le SCCS suggère cependant qu'il est nécessaire de ne pas les introduire à des doses impliquant une absorption supérieure à la NOAEL.

Les principales préoccupations concernant les cyclométhicones sont environnementales. Elles ont été classées PBT, et semblent, à forte concentrations, être toxique pour la biodiversité aquatique. Le caractère persistant et bio accumulable semble cependant discutable au regard des durées de dégradation des molécules de D4 et D5 au contact de l'air et en considérant leur caractère volatil.

Leur origine synthétique fait des silicones des cibles de choix pour les défenseurs du naturel et de l'environnement. Elles ne sont pas autorisées par ECOCERT et n'ont pas toujours bonne réputation auprès des consommateurs. C'est pourquoi les fabricants tentent de les substituer dans les produits cosmétiques. Leur substitution est possible mais il reste difficile de reproduire l'ensemble des propriétés apportées par les silicones. Il est parfois dit « *qu'il n'existe aucun produit qui peut produire les mêmes résultats et prétendre être «naturel».* C'est impossible » [30].

## BIBLIOGRAPHIE

1. La gazette cosmétique. *Silicone par ci, Silicone partout*. 2007 1er octobre 2015, Available from: [http://lagazettecosmetique.typepad.com/la\\_gazette\\_cosmtique/2007/05/silicone\\_par\\_ci.html](http://lagazettecosmetique.typepad.com/la_gazette_cosmtique/2007/05/silicone_par_ci.html).
2. Rachel. *Les silicones en cosmétiques du visage*. 2014 24 Octobre 2015, Available from: <http://boudoir.the-onlooker.com/silicones-cosmetique-visage/>.
3. Cancouët, P. *Synthèses des silicones et polysiloxanes*. 2 novembre 2015, Extrait de thèse. Available from: [http://www.atomer.fr/1/1\\_silicone.html](http://www.atomer.fr/1/1_silicone.html).
4. Michel, J.-M. *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France*. 2 novembre 2015, Available from: [http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/b\\_8\\_000\\_000.vfx\\_sav.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/b_8_000_000.vfx_sav.pdf).
5. Colas, A., *Silicones: Preparation, Properties and Performance*. Dow Corning Life Sciences.
6. Scientific Committee on Consumer Security, *Opinion on cyclomethicone*. 2010.
7. Marina L. Jovanovic, et Al. , *In vitro and In vivo percutaneous absorption of 14C-octamethylcyclotetrasiloxane (14C-D4) and 14C-decamethylcyclopentasiloxane (14C-D5)*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2008. **50**: p. 239–248.
8. Sante Canada, *Approche de gestion des risques proposée pour D4 et D5*. 2009.
9. Santé Canada, E.C., *Évaluation préalable pour le Défi concernant la decaméthylcyclopentasiloxane (D5)*. 2008.
10. Sante Canada, E.C., *Évaluation préalable pour le Défi concernant l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4)*. 2008.
11. California Environmental Contaminant Biomonitoring Program, *Cyclosiloxanes* 2008.
12. Ambati, J., *Studies on silicon NMR characterization and kinetic modeling of the structural evolution of siloxane-based materials and their applications in drug delivery and adsorption*. 2011, University of Kentucky UKnowledge: Kentucky. p. 213.
13. Tatsiana Dudzina, et Al., *Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products: Prerequisite for human and environmental exposure assessment*. Environmental International, 2014. **62**: p. 86-94.
14. Scientific Committee on Consumer Security, *Opinion on decamethylpentasiloxane*. 2015.
15. Paul A. Jean , et Al. , *Chronic toxicity and oncogenicity of decamethylcyclopentasiloxane in the Fischer 344 Rat*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2015: p. 1-10.
16. CNRS. *CMR, identification des dangers*. Novembre 2015, Available from: <http://www.prc.cnrs-gif.fr/spip.php?rubrique11#nb1>.

17. Robert G. Meeks, et Al., *An inhalation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in female rats using multiple and single day exposure regimens*. *Reproductive Toxicology*, 2007. **23**: p. 192–201.
18. Waheed H. Siddiqui, et Al., *A two-generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rats exposed by whole-body vapor inhalation*. *Reproductive Toxicology*, 2007). **23**: p. 202–215.
19. James M. McKim Jr., et Al., *Potential Estrogenic and Antiestrogenic Activity of the Cyclic Siloxane Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and the Linear Siloxane Hexamethyldisiloxane (HMDS) in Immature Rats Using the Uterotrophic Assay*. *Toxicological science*, 2001. **63**: p. 37-46.
20. Wolfgang Dekant, et Al., *Toxicology of decamethylcyclopentasiloxane (D5)*. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2015: p. 1-10.
21. INRS, *Fiche toxicologique Octaméthyltétracyclosiloxane*. 2008.
22. INRS, *Fiche toxicologique Décaméthylcyclopentasiloxane*. 2008.
23. ECHA. *Official extract of PBT information for D5*. 14/10/2014 Novembre 2015, Available from: <http://echa.europa.eu/documents/10162/4f1fabbd-e942-4d6f-ae5f-943138db868e>.
24. ECHA. *Official extract of PBT information for D4*. 14/10/2014 Novembre 2015, Available from: [http://echa.europa.eu/documents/10162/13641/pbt\\_report\\_call\\_for\\_evidence\\_d4\\_en.pdf](http://echa.europa.eu/documents/10162/13641/pbt_report_call_for_evidence_d4_en.pdf).
25. Brooke D N, et Al., *Environmental Risk Assessment Report: Octamethylcyclotetrasiloxane* 2009, Environment agency.
26. Frank A.P.C. GOBAS, et Al., *Bioaccumulation of decamethylpentacyclosiloxane (D5): a review*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2015. **34**: p. 2703–2714.
27. CNRS, *Produits chimiques cancérrogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction: critères de la classification européenne réglementaire, éléments de communication des dangers*. 2011.
28. ANSES. *Substances cancérrogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR)*. 2014 28/04/2014 Novembre 2015, Available from: <https://www.anses.fr/fr/content/substances-canc%C3%A9rog%C3%A8nes-mutag%C3%A8nes-et-toxiques-pour-la-reproduction-cmr>.
29. Danish Environmental Protection Agency. *Siloxanes - Consumption, Toxicity and Alternatives*. 2005 Novembre 2015, Available from: [http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2005/87-7614-756-8/html/kap05\\_eng.htm](http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2005/87-7614-756-8/html/kap05_eng.htm).
30. Plaisirs santé. *La vérité sur les silicones*. Spetembre 2012 Novembre 2015, Available from: <http://www.plaisirssante.ca/beaute/soins/la-verite-sur-les-silicones>.

## Résumé

---

Les silicones volatiles D4 et D5 sont des composés organiques d'origine synthétique. Elles sont très utilisées dans le domaine des cosmétiques pour leurs propriétés d'étalement, lubrifiante, leur coté non gras et non collant et la sensation de douceur à l'application.

Les D4 et D5 sont en général présentes sous forme de mélange et sont identifiables sous le nom Cyclométhicone.

Il a été démontré que les cyclométhicones sont susceptibles d'avoir des effets toxiques, en particulier les D4 qui sont considérées comme reprotoxiques de catégorie 3. Cependant elles sont considérées à ce jour comme sans danger pour l'homme aux concentrations utilisées mis à part pour les D5 dans les laits corps et les sprays coiffant, si elles sont présentes à fortes concentrations (environ 90%).

Les effets des cyclométhicones sur l'environnement semblent moins importants que ce qui peut être dit. Elles sont classées potentiellement PBT, ce qui est discutable au regard de leur capacité à se dégrader.

La tendance des produits naturels n'est pas favorable aux silicones. L'opinion publique influençant grandement les consommateurs, les fabricants tentent de substituer au mieux les silicones. L'obtention des multiples fonctions des silicones est difficile à substituer, en particulier à partir de produits naturels.

## Abstract

---

The volatiles silicones D4 and D5 are organic compounds obtained synthetically. They are widely used in the cosmetic field for their spreadability, lubricity. Furthermore, they are non-greasy and non-sticky with a feeling of softness at the application.

D4 and D5 are present in cosmetics as a mixed of both and identifiable under the name cyclomethicone.

It has been shown that cyclomethicone can have some toxic effects, particularly D4 which are considerate as toxic for reproduction category 3. However, they are considered to this day as safe for humans under the concentrations used except for D5 in body lotions and hair styling sprays, if present at high concentrations (about 90%).

Cyclomethicones effects on the environment seem to be smaller than what can be said. They are classified potentially PBT, which is questionable in terms of their capacity to degrade.

The trend of natural products is unfavorable to silicones. Public opinion greatly influenced consumers, so manufacturers try to replace as best as they can silicones. Multiple functions of silicones are hardly replaceable, particularly with natural products.