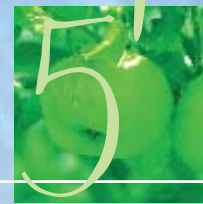
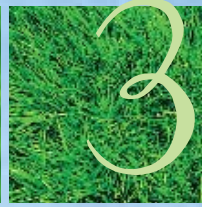




Petite Grammaire de Cosmétique



Gaëtan Milis - www.copaiba.be - août 2003



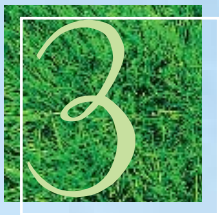
le présent opus-
cule a été large-
ment inspiré de «A
Short Textbook of
Cosmetology, K.F.
De Polo, 1st Edition
1998, Verlag für
chemische Indus-
trie, H. Ziolkowsky
GmbH, Augsburg/
Germany, ISBN
3-87846-193-3



Chapitre 1 : *la peau*



Chapitre 2 : *le cheveu*



Chapitre 3 : *les hydratants*



Chapitre 4 : *les émoullissants*



Chapitre 5 : *les agents de consistance et les épaississants*



Chapitre 6 : *la conservation des cosmétiques*



Chapitre 7 : *les émulsions*

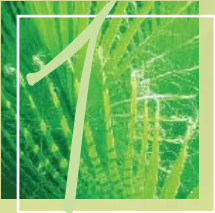


Chapitre 1: *la peau*

1. La peau - anatomie et fonctions

Epiderme, derme et hypoderme sont anatomo-physiologiquement bien distincts, et comprennent une impressionnante quantité de corpuscules aux fonctions diverses.

Couche	Épaisseur	Morphologie et Fonction
manteau hydrolipidique	variable	émulsion W/O (lors d'une forte sudation, cette émulsion devient O/W) constituée de sueur, de sébum, de lipides provenant du stratum corneum et de débris cellulaires, également appelée NMF (natural moisturizing factor).
couche cornée (stratum corneum)	8-15 μm	couche supérieure de l'épiderme, qui détermine et l'apparence et les fonctions de la peau; sous-divisé en stratum disjunctum (constitué de kératinocytes desquamés qui rejoindront le manteau hydrolipidique) et stratum conjunctum.
couche lucide	indéfinie	existe seulement sur les régions plantaires (pieds) et palmaires (mains); elle constitue une très efficace protection aux UV par réflexion/réfraction.
couche granulaire (stratum granulosum)	2-4 μm	présente des granules basophiles de kératohyalin et des corps lamellés chargés de lipides.



couche squameuse ou de Malpighi (stratum spinosum)	20-150 μm	dévolue aux divisions mitotiques, elle est également le siège de la synthèse de lipides en de petits granules nommés corps d'Odland.
couche basale (stratum basale, cylindricum ou germinativum)	5-10 μm	comprend des kératinocytes et les cellules de Langerhans (cellules munie de prolongement dendritiques, immuno-actives, et produisant la mélanine); siège des corpuscules de Merkel (capteurs de pression).
jonction dermo-épidermique (lamina basalis)	0.07-0.14 μm	complexe de mucopolysaccharides immuno-actifs formant une membrane semi-perméable qui permet les échanges de matériel organique et d'oxygène entre le derme et l'épiderme, mais également siège d'ancrage de l'épiderme au derme grâce aux desmosomes (filaments de kératine).
derme (corium), qu'on subdivise en stratum papillaire (partie superficielle) et stratum reticulare (partie profonde)	1000-4000 μm	tissu connectif constitué de fibroblastes qui synthétisent l'élastine, les fibres de collagène et les mucopolysaccharides de la jonction dermo-épidermique; siège des récepteurs tels que réseaux nerveux autour des follicules pileux, corpuscules de Meissner (toucher), thermorécepteurs, ... ; parcouru par la circulation capillaire superficielle et profonde, et le système lymphatique; comprend enfin les glandes sébacées associées aux follicules pileux, les glandes sudoripares apocrines (NMF) , les muscles horripilateurs, et les glandes sudoripares eccrines (sueur).
hypoderme (subcutis)	variable	tissu adipocyteux, thermoprotecteur et amortisseur mécanique; contient les corpuscules de Vater-Pacini (senseurs de vibration et d'accélération).



Une des fonctions principale de l'épiderme est de produire un manteau protecteur, cohésif, relativement étanche, appelé stratum corneum. Cette couche cornée naît dans la stratum basale, où se produit la division des kératinocytes au rythme d'une mitose par 24 heures. En 20-28 jours, ces kératinocytes vont migrer vers la surface de la peau, subir de nombreuses transformations, et devenir des cornéocytes. Ainsi se renouvelle continuellement le stratum corneum, selon un rythme de 14 jours chez le sujet jeune, mais qui atteint 37 jours chez le sujet de plus de 50 ans.

Durant leur migration depuis le stratum basale vers la surface, des modifications biochimiques vont donc affecter les cellules épidermiques. Dans les cellules du stratum spinosum et du stratum granulosum vont se dérouler d'intenses synthèses lipidiques d'une importance capitale.

Ces synthèses lipidiques, où sphingolipides et cholestérol jouent un rôle important, vont stocker leurs produits dans les corps d'Odland (stratum spinosum), qui ne sont que les appareils de Golgi des kératinocytes migrants. Au niveau du stratum granulosum, leur contenu est relâché dans l'espace intercellulaire pour former des bicouches lipidiques avec la phase aqueuse. Ces lipides intercellulaires forment alors un "ciment" pour les cornéocytes qu'on peut comparer à des "briques". Toute la transformation biochimique qui affecte les lipides cutanés au cours de la montée des kératinocytes vers la surface, a pour but de passer d'un système souple et gardant l'eau (glucosylcéramides, phosphatidylcholine, acides gras insaturés) vers un système procurant un maximum de solidité et d'étanchéité au "ciment" (cholestérol, acides gras plus saturés, céramides).

La grande partie de cette protection hydrophobe est constituée de sébum. Les glandes sébacées, stimulées par les androgènes et inhibées par les oestrogènes, sont associées aux follicules pileux. Elles sont dites holocrines, ce qui signifie qu'après accumulation de lipides, elles se désintègrent en amenant leurs débris protéiques à la surface.



Composition des lipides du sébum

glycérides et acides gras libres	60%
esters cireux	25%
squalène	12%
esters de cholestérol	2%
cholestérol	1%

2. La peau - système tampon et régulateur d'humidité

Les lipides intercellulaires du stratum corneum se mêlent en fait avec la couche hydrolipidique, pour former ce que l'on appelle le manteau acide de la peau.

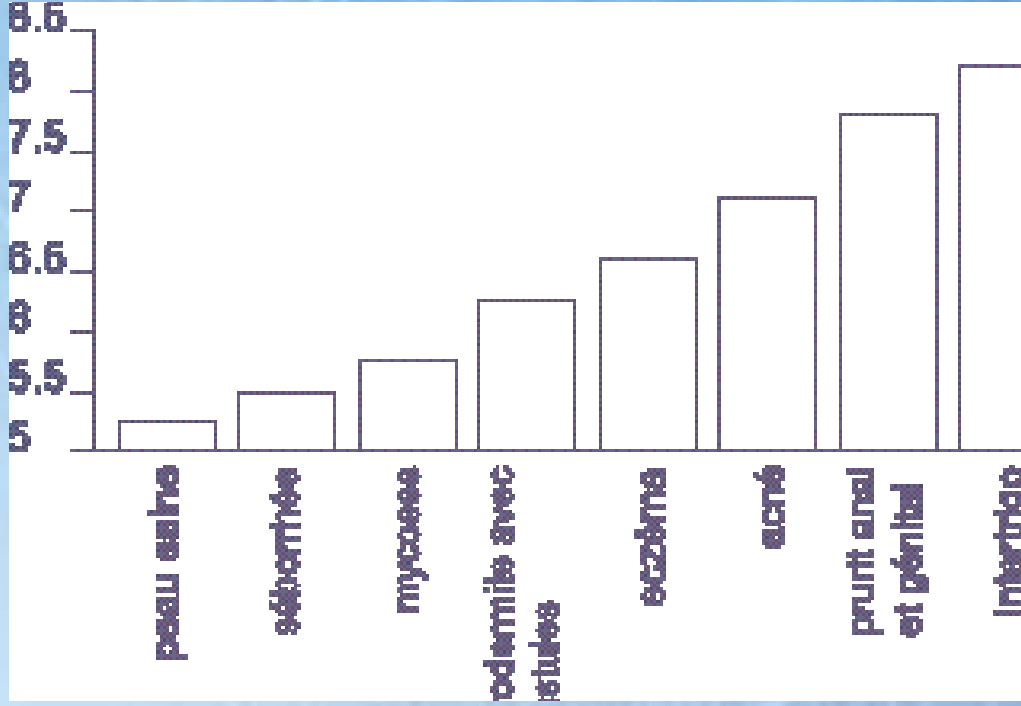
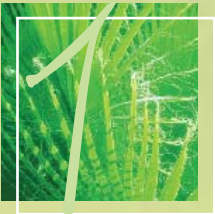
La partie supérieure de l'épiderme présente en effet un pH allant de 5,0 à 5,5. Cette acidité est favorable au développement de bactéries commensales, comme staphylococcus epidermidis, et défavorable aux proliférations bactériennes en général. Grâce aux différentes substances du natural moisturizing factor, le manteau acide a des capacités tampon qui lui permettent de corriger les variations de pH survenant après contact avec des produits acides ou alcalins.



Composants du NMF

acides aminés libres	40%
acide pyrrolidone carboxylique (PCA)	12%
lactates	12%
urée	7%
acide lactique	2%
sels et autres	27%

Des variations durables du pH cutané sont pathologiques; elles sont à la fois causes et conséquences d'un dérèglement au sein de la peau.





Le manteau acide est également un régulateur d'humidité. Grâce à ses propriétés hygroscopiques, il empêche une trop rapide évaporation de l'eau depuis les couches inférieures de la peau. Par la combinaison du NMF et des lipides cutanés, la teneur en eau du stratum corneum se maintient entre 10 et 15%.

3. La peau - le manteau hydrolipidique

Le manteau hydrolipidique de la peau est donc un mélange très efficace de sébum, de lipides et de débris cellulaires provenant de la desquamation de la couche cornée, et de sueur. Il est hydratant, réduit la perte d'eau trans-épidermique (TEWL) et garde la peau douce, souple et brillante.

Une peau sèche est la conséquence d'une production de sébum trop faible, qui peut entre autres être due à une exposition aux ultra-violets, ou d'une abrasion du manteau hydrolipidique par des savons ou détergents mals adaptés.

Quelques molécules particulières constitutives du manteau hydrolipidique:

A. le cholestérol

Evolutivement, le cholestérol présente une relation structure/activité optimale. Avec son alcool polaire, sa chaîne aliphatique branchée et sa structure tétracyclique apolaire rigide, il amène une structure régulière au sein des acides gras intracellulaires, tout en gardant une fluidité raisonnable à la température corporelle, et en empêchant leur cristallisation.

La peau est le site principal de la synthèse du cholestérol, puisqu'un tiers de notre cholestérol total y est fabriqué. Quotidiennement, nous perdons quelques 0.2 g de cholestérol cutané, qui est remplacé de novo



par la stérogenèse cutanée, à partir du squalène.

Les sels de cholestérol (et d'autres acides gras) sont émulsifiants du manteau hydrolipidique de la peau. Et le cholestéryl sulfate est responsable de la cohésion des cornéocytes; dans l'ichtyose liées au chromosome X, le stratum corneum desquame en larges écailles par dérèglement de la synthèse de cholestéryl sulfate.

La cosmétologie utilise le squalène, dérivé commercial saturé et stable du squalane, comme émollient. Il s'étend facilement, ce qui permet les échanges d'oxygène, de vapeur d'eau et de gaz carbonique nécessaires à la peau.

B. Céramides

Chimiquement, ce sont des amides formées par condensation de la sphingosine avec un acide gras. Au niveau de la peau, si le groupement hydroxyle de la sphingosine est glycolysé, on parlera de glycosylcéramides (ce groupe biochimique très important porte des noms selon ses fonctions: cérébrosides du cerveau, globosides des érythrocytes, gangliosides du système nerveux, sphingomyéline des nerfs, ...).

Au niveau des strata basale/spinosum, glycosylcéramides et céramides sont identiquement représentés; arrivé au stratum corneum, il ne subsiste plus que des céramides, beaucoup plus hydrophobes.

La cosmétologie a synthétisé, ou isolé du soja, des dérivés céramidiques qui augmentent la cohésion cellulaire, restructurent l'épiderme, régulent la perte d'eau transepidermale (TEWL - transepidermal water loss). Nombreux produits cosmétiques modernes contiennent des céramides, tels que CERAMIDE EYES TIME COMPLEX®, "a programmed hydratation and restructuration" comme le prétend HYDRA INTEGRAL® de Roc.



C. Les acides gras

Le manteau hydrolipidique de la peau contient majoritairement des acides gras saturés, pour les raisons d'hydrophobicité vues supra.

Acides gras	% en masse
acide palmitique (C16:0)	25
acide 6-hexadécénoïque (C16:1)	22
acide 8-octadécénoïque (C14:0)	9
acide myristique (C14:0)	7
acide pentadécénoïque (C15:1)	4
acide stéarique (C18:0)	3
acide oléique (C18:1)	2
acide heptadécénoïque (C17:0)	1
acide linoléique (C18:2)	0.5
quelques 220 autres ...	26.5



A contrario, le cosmétologue s'intéressera tout particulièrement aux acides gras insaturés, ceux-ci étant d'une importance capitale dans les biosynthèses occurring au sein des strata basale/spinosum. Présents en faibles quantités, ils exercent des fonctions essentielles au sein des glycérides, phosphoglycérides, céramides, esters de cholestérols déterminant la perméabilité de l'épiderme.



Chapitre 2 : Le cheveu

1. Le cheveu - anatomie

Le cheveu humain prend son origine dans les follicules situés à la frontière du derme et de l'épiderme. Au fond des follicules, se situe un tissu connectif, nommé papilla, qui contient les terminaisons nerveuses et les vaisseaux sanguins permettant la croissance du cheveu; elle est entourée de cellules basales et de mélanocytes qui produisent respectivement les cellules pileuses et la mélanine. Au-dessus de la papilla, on trouve le muscle horripilateur, et non loin, les glandes sébacées.

Fonctionnellement, on se trouve en présence de trois zones distinctes:

Zone	Anatomo-physiologie
zone de différenciation	ici sont formées par mitoses les nouvelles cellules pileuses, qui de plus phagocytent la phaelomélanine et l'eumélanine produites par les mélanocytes
zone de kératinisation	durcissement par déshydratation et formation de liens disulfures
zone d'émergence	qui comprend la partie visible du cheveu

Et temporellement, on distingue trois phases de croissance:

Phase	Durée	%	Dynamique
anagène	2-6 ans	80-90	phase de croissance active
catagène	quelques semaines	1-2	phase de transition: l'activité métabolique décroît et la base du bulbe migre vers la surface de la peau
télogène	trois mois	10-20	la base du bulbe s'atrophie, et un nouveau cheveu croît en dessous du précédent; cette étape est hormono-dépendante



L'alopécie se caractérise par une diminution de la période anagène, et donc du nombre de cheveux en croissance.

Une section transversale du cheveu met en évidence 3 zones distinctes, disposées co-axialement en partant du centre:

Zone	Épaisseur	Anatomie
medulla	5 μm	les cellules de la medulla sont lâches, et durant leur formation elles laissent des vacuoles irrégulières le long de l'axe de la fibre; cette partie du cheveu contribue fort peu aux propriétés physicochimiques de l'ensemble.
cortex et matrice	60 μm	de nature bi-composite, le cortex consiste en un assemblage de matière fibrillaire hautement cristalline et hydrophobe (les cellules corticales), et de matière amorphe non fibrillaire et hydrophille (la matrice); l'ensemble ressemble fortement à la section d'une corde avec ses torons enroulés, et détermine les propriétés mécaniques du cheveu. La mélanine y est incluse sous forme de granules de 0.2-0.8 μm de diamètre, constituant quelques 3% de la masse totale du cheveu.
cuticule	10-25 μm	constituée de 5-10 couches de cellules plates disposées comme des tuiles sur un toit attachées du côté proximal du cheveu, la cuticule est une structure résistante qui protège le cortex des agressions chimiques et physiques; elle est entourée d'une fine membrane, appelée épicuticule, de structure protéico-lipidique.

Chaque cellule du cortex et de la cuticule est entourée du complexe cellulo-membranaire, sorte de manteau multicellulaire à fonction d'interconnection et d'ancrage des cellules kératinisées.



2. Le cheveu - physicochimie

Le constituant majeur du cortex, de la matrice et de la cuticule est un polypeptide (363-636 acides aminés) en hélice, nommé kératine. Celle-ci s'organise en fibres de deux ou trois hélices, formant la base des torons qui détermineront la solidité du cheveu. L'ensemble est stabilisé par des liens hydrogènes entre les fonctions -NH- et -CO- d'une part, et par des ponts disulfures d'autre part (la cystine représente en poids quelques 12-30% de l'épicuticule, 21% de la matrice et 6-8% du cortex).

La kératine présente une certaine quantité de fonctions amines libres (correspondant aux acides di-aminés: arginine, lysine, histidine), et une 1.7 fois moins de fonctions acides libres (correspondant aux di-acides aminés: aspartique, glutamique). Ces fonctions acido-basiques libres revêtent une importance particulière en cosmétologie: à pH 3.67, le cheveu humain présente autant de charges positives $[-NH_3]^+$ que de charges négatives $[-COO^-]$; ce qui signifie qu'il sera globalement positif (excès de $-NH_3^+$) à $pH < 3.67$ (domaine de fixation des colorants anioniques), et globalement négatif (excès de $-COO^-$) à $pH > 3.67$ (domaine de fixation des conditionneurs cationiques). Une autre caractéristique pH-dépendante du cheveu est la conformation des cellules cuticulaires, qui se ferment à $pH < 6.0$, rendant ainsi le cheveu lisse, brillant et facile à coiffer.

La teneur en eau du cheveu est grandement affectée par l'humidité environnante. En augmentant l'humidité ambiante de 0 à 100%, le cheveu se charge jusqu'à 32% en eau, et accroît son diamètre de 14% alors que sa longueur ne gagne que 2%. Quand un cheveu chargé en eau est séché sous une certaine forme (technique des bigoudis), il va garder temporairement cette forme qui est due aux liens hydrogène formés entre l'eau et les chaînes latérales hydrophiles des amino-acides.



Les lipides du cheveux sont principalement constitués de sébum, et minoritairement par les lipides du complexe cellulo-membranaire. On distingue en outre les lipides externes, facilement éliminés par les shampoings ou les solvants, et les lipides internes, quasi impossibles à désorber du cheveu. La différence entre cheveu "sec" et "gras" ne dépend pas de la quantité de lipides présente, mais bien d'une répartition dissemblable des corps gras (un cheveu "gras" est plus riche en esters cireux, en acides gras libres insaturés qui sont moins visqueux donc plus étalants, en monoglycérides qui se répandent mieux de par leur tensio-activité, et moins riche en esters de cholestérol).



3. Le cheveu - cosmétochimie

Elément de séduction remarquable, le cheveu se voit soumis à différents traitements en vue de l'embellir, ou de le transformer.

Traitement	Méthode
épilation	l'ingrédient le plus utilisé est le thioglycolate calcique à pH 11-12, en présence d'urée qui augmente l'hydratation des fibres; les liens disulfures de la cystine se voient réduits, et le cheveu perd sa structure et se désintègre.
permanente	la première étape est une réduction de la cystine par le thioglycolate (pH 9-9.5), le glycérylmono-thioglycolate (pH 3-5) ou le sulfite (pH 6.0), suivie par une mise en place qui voit les fibres se réarranger, et réoxydation (H_2O_2) afin de fixer la nouvelle structure; les propriétés tensiles du cheveu diminuent de quelques 20% après ce traitement.
décoloration	on utilise l'eau oxygénée en combinaison avec des persulfates (accélérateurs) et des chélatants (stabilisation du peroxyde d'hydrogène) à pH 9-11 afin d'oxyder la mélanine; ces conditions drastiques ne vont pas sans détruire 15-45% des liens disulfures, entraînant une perte des propriétés tensiles de quelques 60%.
lavage	on utilise des tensides cationiques, comme le laurylsulfates sodique $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3Na$, le laurethsulfate sodique $C_{12}H_{15}(OCH_2CH_2)_{n=1\text{à}4}OSO_3Na$, ... ; ces produits sont généralement associés avec des substances diverses, dont les conditionneurs et les soignants.



conditionnement	sont utilisés les surfactants cationiques (sels d'ammonium quaternaires à longue chaîne qui augmentent la conductivité à la surface du cheveu et dispersent les charges électriques, augmentant coiffabilité et tenue) en association avec les acides gras à longue chaîne (qui lissent le cheveu), les silicones (donnent de la brillance à la chevelure), ...
soin	destinés à lui (re)donner ses propriétés mécaniques, les produits de soin "nourrissent" le cheveu (huiles végétales, beurre de karité, céramides, kératine, ...), lui donnent forme et volume (aloe vera, panthénol, ...), ou encore s'attaquent à des problèmes du cuir chevelu (pellicules, alopecie, ...) ...
teinture	on distingue les colorations permanentes , ou oxydantes (un précurseur de colorant, par exemple la para-phénylènediamine est oxydée par de l'eau oxygénée en ion diiminium, qui condense au sein de la fibre avec un coupleur di-, tri- ou poly-nucléaire riche en e ⁻ tel que le résorcinol ou les fibres électronégatives elles-mêmes, formant par oxydation le colorant polynucléaire final); les semi-permanentes (les colorants sont des amines aromatiques ou des anthraquinones mono-, di-, ou trinuéclaires qui diffusent au sein de la fibre et restent fixées par liaisons de Van der Waals) qui résistent à 4-6 shampoings; et les temporaires ou lavables (sont des mélanges de colorants acides ou anioniques à pH<3.67) qui sont enlevés au premier lavage. On utilise également d'autres classes de colorants, telles que les métalliques (sulfuro-acétate de plomb), les végétaux (2-hydroxy-1,4-naphtoquinone ou lawsone du henné, 4',5',7-trihydroxy-flavone de la camomille), et fibro-réactionnels (dérivés de trichlorotriazine, trichloropyrimidine, ...).

Les effets cumulatifs de l'environnement (soleil, pluie, vent, polluants atmosphériques, bains de mer ou en eau chlorée, ...) affectent le cheveu, et principalement les régions distales.

La fission des liaisons disulfure par photo-oxydation mène à une détérioration de la cuticule, caractérisée une surface abîmée, érodée, craquelée. Cette perte de propriétés mécaniques de la cuticule facilite des



dommages ultérieurs par coiffage, ou des attaques chimiques par shampoings, permanentes, ou (dé)colorations. Il en résulte un aspect rugueux, cassant, et terne, associé avec une décoloration due à l'oxydation de la mélanine.

Les effets du chlore, dès quelques ppm, sont principalement situées sous la cuticule où il dégrade les protéines; les résidus de dégradation ne pouvant sortir au travers de la cuticule, ils attirent par osmose l'eau et forment les sacs d'Allworden. Il en résulte des boursoufflement de la cuticule, avec dégradation des propriétés mécaniques du cheveu.



Chapitre 3 : *les hydratants*

1. Les hydratants - le rôle de l'eau

Il n'est sans doute pas de terme plus utilisé en cosmétologie que celui d'hydratant. Bien que galvaudé, ce terme est lié à une propriété unique de l'eau, qui est de plastiser la couche morte de l'épiderme, donnant douceur et soyeux à la peau.

La teneur en eau de l'épiderme profond est de quelques 70%, contre seulement 12% pour le stratum corneum (l'occlusion de ce dernier sous vaseline fait monter ce taux à 22%). Une perte de seulement 1% de la teneur en eau du stratum corneum mène à des changements significatifs en termes de plasticité, amenant rougeurs, irritations, et fissures de la peau.

L'eau est retenue dans la peau principalement grâce à la bicouche hydrolipidique du stratum corneum. Cette protection peut être endommagée par des causes internes (mauvaise synthèse lipidique par exemple), ou plus souvent, externes (extraction par des détergents ou des solvants); mais également dépassée par des facteurs externes (air trop sec, trop chaud, vent fort et glacé, ...) dont la puissance d'extraction de l'eau est trop forte.

2. Les hydratants - actifs

La régulation de la teneur en eau d'une peau sèche se fait naturellement par deux voies: l'absorption de l'humidité atmosphérique et la sueur. Si ces éléments font défaut, la peau ne pourra combler son déficit en eau. C'est pourquoi les cosmétologues ont sélectionné une série de substances destinées à restaurer l'humidité optimale de la peau.



Catégories	Actifs	Action - Commentaires
filmogènes hydrophobes	huiles non polaires (vaseline, paraffine, ozokérite, ...), huiles végétales, lanolines, silicones.	diminuent la perte d'eau trans-épidermique (Trans Epidermal Water Loss) par étanchéification.
filmogènes hydrophiles	collagène soluble et désaminocollagène hydrolysats d'élastine mucopolysaccharides acide hyaluronique (ht pds moléculaire) glycosaminoglucanes chitosanes ...	les collagènes sont généralement extraits des cuirs de veau, et présentent une grande affinité pour l'eau, sont extrêmement bien tolérés, donnent du satiné à la peau, sont non-pénétrants et cicatrisants (mais ne sont plus employés depuis les récurrents épisodes d'ESB) ; les hydrolysats d'élastine sont employés pour leur pouvoir de rétention d'eau appréciable; les mucopolysaccharides (70% d'acide hyaluronique et 30% de chondroïtine sulfate) sont des composants de la lamina basalis capable de retenir de très grandes quantités d'eau, aux propriétés lubrifiantes (glissement des fibres de collagène); l'acide hyaluronique (PM 3.10 ⁶), telle une éponge, retient l'eau de façon extraordinaire.



humectants	glycérine, sorbitol (moins hygroscopique donc mieux toléré par la peau que le glycérol), propylèneglycols (également antibactériens), polyéthylèneglycols (PM 200-600), sorbeth-30.	substances hygroscopiques qui diminuent les pertes d'eau dans l'air ambiant; souvent incorporées dans les émulsions O/W, elles en diminuent l'évaporation et sont de plus anti-gel (sports d'hiver, ...); les substances très hygroscopiques (glycérol, propylèneglycols) ne sont pas employables si le manteau hydrolipidique est trop faible, car ils absorberaient l'eau de l'épiderme, aggravant la situation.
éléments du Natural Moisturizing Factor	urée, acide lactique et lactates, acide 2-pyrrolidone carboxylique (PCA) acides aminés.	l'urée est hydratante, kératolytique et desquamante (ouvrant la voie aux autres actifs), antimicrobienne et présente un pouvoir tampon; l'acide lactique donne un toucher élastique à la peau, réduit les crevasses, et diminue la friction des peaux écaillées (ichtyose); le PCA, formé durant le stade ultime de la kératinisation, présente une grande affinité pour les couches épidermiques; les acides aminés, utilisés en mélanges obtenus à partir de protéines animales ou de soie, absorbent au moins leur poids d'eau tout en se fixant durablement à l'épiderme.
lipides épidermiques	acides gras insaturés des huiles végétales, céramides, phospholipides, alcools et esters stéroïdiques, lanoline et dérivés.	forment un film hydrophobe plus ou moins continu à la surface de la peau, tout en s'incorporant au ciment intercellulaire.



vésicules	liposomes, niosomes.	spérules microscopiques aux parois bilipidiques formées de phospholipides naturels, ils présentent une triple activité: occlusion du stratum corneum, acheminement des éléments du NMF contenus au sein des vésicules, transport d'éléments très divers (hydratants, anti-acné, après-solaires, autobronzants, ...) au sein des couches profondes de la peau; demandent des émulsions W/O/W pour maintenir leur fragile stabilité; les niosomes sont des liposomes aux parois faites de polyglycéryl éthers au lieu de phospholipides.
-----------	----------------------	--



Chapitre 4 : les émollissants

1. Les émollissants - propriétés

Le terme émollience renvoie à la capacité qu'ont certaines substances de rendre la peau douce et soyeuse. En ce sens, l'eau est un émollient, ce qui explique que la plupart des émollissants possèdent aussi des propriétés hydratantes.

La comédogénéité est le principal obstacle à l'utilisation de certains émollissants, tels que: les isopropyles (myristate, linoléate, palmitate, lanolate, isostéarate) mais également l'isoparaffine C_{9-11} , les acides oléique et lanolique, les alcools oléique et lanolique acétylés, l'octyl palmitate, le myristyl lactate, les huiles de coprah, de pépins de raisin et d'amande douce, les triglycérides caprique/capryliques, le décaoléate de décaglycérile, le squalane, ... Bien entendu, ces caractéristiques sont liées tant à la concentration de ces substances qu'au taux d'impuretés présentes (notamment les peroxydes des huiles végétales, ce qui explique que l'huile d'amande douce, fort fragile soit comédogène mais que celle d'abricot à la composition similaire mais mieux protégée par une plus grande quantité de vitamine E, ne le soit pas). Seuls des tests in vivo (sur oreille de lapin, dos de volontaires de race noire, dos de femmes blanches) permettront de juger de la comédogénéité du soin cosmétique final.



2. Les émoullients - substances et caractéristiques

Catégories	Actifs	Action - Commentaires
hydrophiles	glycérol, sorbitol, propylèneglycol, polyéthylèneglycol, sorbeth-30.	rendent la peau plus lisse par augmentation de sa teneur en eau.
lipophiles	paraffines, triglycérides capric/capryliques, huiles végétales, myristate d'isopropyle, décyloleate, lanoline, C ₁₂ -C ₁₅ alcools benzoates, silicones, ...	plus ou moins occlusifs, ils sont définis par deux paramètres: polarité et émoullience (ce dernier terme reprenant des caractéristiques d'étalement, de toucher, ...).

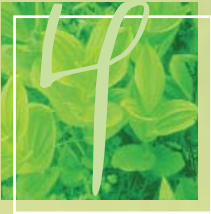
La polarité d'un émoullient détermine grandement ses qualités: les émoullients polaires (triglycérides, esters, huiles végétales, silicones, ...) n'obstruent pas les pores et permettent à la peau de respirer, tandis que les non-polaires (huiles synthétiques, ...) forment une barrière plus imperméable contribuant à l'hydratation de l'épiderme.

Le comportement physique d'un émoullient va également être fonction de sa polarité. Ainsi, les huiles essentielles (très fortement polaires) sont solubles dans les huiles végétales (polaires) mais non dans les huiles synthétiques (non-polaires); l'emploi d'un co-solvant comme le PPG-15 stearyl ether^{INCI} (fort polaire) résoud ce problème.

On exprime la polarité de diverses façons (constante diélectrique, moment dipolaire, ...) mais la plus aisée semble être la tension interfaciale (plus cette tension est grande, moins la substance considérée a de l'affinité pour l'eau, et donc moins elle est polaire).



	Émollient	Polarité [mN/m]
non-polaires	isoparaffine C ₁₂ -C ₁₄	53.0
	squalane	46.2
	paraffine liquide	~40
polaires	diméthicone	26.6
	myristate d'isopropyle	25.2
	octyl dodécanol	24.8
	myristate d'isopropyle	24.2
	triglycéride caprylique/caprique	21.3
	huile de jojoba	20.8
	cyclométhicone	20.6
	huile d'amande douce	20.3
	huile de tournesol	19.3
	décyl oléate	18.7
	huile d'avocat	18.3
	huile de ricin	13.7
	huile de calendula	11.1
huile de germes de blé	8.3	
	PPG-15 stéaryléther	5.7



L'émollience est jugée après application sur l'épiderme selon quatre critères: l'étalement (le produit s'étalet-il aisément sur la peau), le toucher (le produit présente-t-il un toucher gras), la rémanence (après 10 minutes, ce toucher gras est-il toujours perceptible), et la douceur (le produit donne-t-il l'impression de soigner la peau). On peut alors classer les émoullients selon une cote de 1 à 10 pour permettre leur comparaison:

	Étalement	Toucher	Rémanence	Douceur
myristate d'isopropyle	8	3	2	1
décyl oléate	7	4	3	5
huile de jojoba	5	5	3	7
huile d'avocat	2	9	7	6
paraffine liquide	1	8	9	6

Ces tests impliquants un grand nombre de volontaires pour être statistiquement validables, la cosmétologie a également recours à l'étude in vitro: test mécanique du soda pendulum, qui quantifie un émoullient selon sa friction (plus un émoullient est visqueux, plus il ralentira la course du pendule en son sein, et plus son Cw_{rel} sera haut), test de l'étalement sur gélatine (plus un émoullient s'étalet, plus S_{rel} sera élevé). La combinaison de ces deux facteurs avec les données issues des tests in vivo ont permis la quantification selon les valeurs E_{res} (émollience résiduelle) et E_{app} (émollience après application), qui permettent de classer les émoullients en quatre catégories: les gras (hauts E_{res} et $\Delta E_{res} - E_{app}$, donc à la rémanence fort grasse), les protecteurs (haut E_{res} , bas E_{app} ; ce qui signifie qu'ils restent longtemps sur la peau, sans toucher gras à l'application), les secs ($\Delta E_{res} - E_{app}$ entre -10 et +10; donc au toucher rémanent identique à celui ressenti à l'application), et les astringents ($\Delta E_{res} - E_{app}$ inférieurs à -10; autrement dit, ils donnent une rémanence moins grasse qu'à l'application).



	Cw_{rel}	S_{rel}	E_{app}	E_{res}	$\Delta E_{res} - E_{app}$	
huile de ricin	88.6	11.5	37.3	70.8	33.5	gras, très protecteurs
huile de jojoba	77.5	10.4	32.9	62	29.1	moyennement étalants
triglycérides capryliques/capriques	~65	~27	~40	~55	~15	très protecteurs,
squalane	40	8.1	18.8	32.6	13.6	moyennement gras
paraffine liquide	10.8	9.6	10.1	10.5	0.4	secs, non protecteur
décyl oléate	26.8	25.4	26.1	26.5	0.4	mauvais étalement
diméthicone	30.1	96.1	75.1	45.3	-29.8	astringents
myristate d'isopropyle	1	91.5	62.0	21.2	-40.8	

Ces échelles permettent de comparer les émoullients entre eux, en vue d'une substitution pour différentes raisons (stabilité, prix de revient, ...), mais également de choisir un émoullient en fonction de son application (pour les laits corporels: haut étalement, peu gras; pour le contour de l'oeil: faible étalement, gras; pour donner un toucher riche à une crème, sans qu'elle n'ait une rémanence grasse sur la peau: émoullient secs, ...).



Chapitre 5 : les agents de consistance et les épaississants

1. Fonctions

La formulation des cosmétiques modernes s'attache à leur donner du corps, autrement dit un toucher riche. Plus encore, les propriétés pseudoplastiques des fluides de soins vont constituer pour l'acheteur un élément de choix, que ce soit dans l'apparence d'une crème ou dans la viscosité d'un shampoing qui le rendra facile à utiliser.

Mais au delà de ces considérations mercantiles, l'utilisation d'agents de consistance et d'épaississants répond à une obligation technique: la stabilisation des émulsions.

2. Matériaux lipidiques

Cette dénomination reprend des produits comme les cires d'abeille et de carnauba, l'alcool béhénylique, les alcools cétylique, stéarylique et cétéaryliques, les huiles végétales hydrogénées (ricin, palme, arachide, ...), l'ozokérite et la paraffine, ... Ils augmentent la viscosité et l'hydrophobicité des cosmétiques. Cette dernière application est particulièrement intéressante dans la formulation de produits solaires résistants à l'eau.

Ajoutons encore que cette classe comprend également les polyéthylènes de hauts poids moléculaires, capables de gélifier les huiles pour former des gels anhydres.



3. Matériaux d' origine végétale et animale

Dans cette catégorie, les gommes naturelles sont sans doute les plus connues, les plus utilisées, et les plus documentées. Elles sont néanmoins source de soucis - tout comme les autres produits d'origine naturelle - dus à la variabilité inhérente à leur origine, aux toujours possibles contaminations microbiologiques, à leur couleur/odeur parfois indésirable avec certains usages cosmétiques, et à leurs nombreuses incompatibilités avec d'autres ingrédients.

gomme adraganthe	C'est l'exsudat séché de astragalus gummifer, buisson d'Iran, de Syrie et de Turquie. Hydrocolloïde d'une extrême viscosité, elle forme des gels viscoélastiques à 5%, et est utilisée notamment pour la suspension de solides (gommages, paillettes, ...).
gomme guar	C'est le tissu nutritif des graines d'amandes du cyanopsis tetragonolobus, arbrisseau du Pakistan, de l'Inde et des USA. Elle est soluble dans l'eau à température ambiante, et est souvent utilisée dans les soins des cheveux sous forme de dérivés (hydroxypropyl ou hydroxypropyltrimonium chlorure). Sa solvatation augmente à chaud (30-40°C en pratique).
gomme de caroube	Utilisée depuis la nuit des temps (collage des bandelettes des momies égyptiennes), elle est obtenue à partir du tissu nutritif des amandes de ceratonia siliqua, arbre méditerranéen. Elle forme avec la gomme xanthane en proportion 1:1 un gel thermoréversible et est soluble dans l'eau chaude. Incompatible avec les tanins, les solvants et les ions NH_4^+ .
gomme arabique	L'acacia senegal produit un exsudat, qui une fois séché, donnera ce mélange complexe de sels de l'acide arabique et de polysaccharides branchés. La gomme arabique est soluble dans l'eau jusqu'à plus de 50%.



gomme sclérotique	Polysaccharide en triple hélice obtenu par fermentation de <i>Sclerotium rolfsii</i> , elle s'hydrate aussi bien à chaud qu'à froid, pour former des gels très visqueux à la concentration de 1.5%; excellente résistance aux sels (jusque 13% de NaCl), à l'alcool (jusque 20%); est capable de former des gels stables comprenant jusque 20% de phase grasse sans émulateur par formation d'un réseau autour des particules d'huiles.
gomme xanthane	C'est un polysaccharide produit via la fermentation anaérobie de <i>Xanthomonas campestris</i> , soluble dans l'eau, stable dans une large gamme de pH, qui peut en outre accepter 40% d'alcools sans précipiter. Fort apprécié pour son fort pouvoir viscosifiant, sa thixotropie, sa stabilité, son toucher agréable, ...
gomme karaya	Exsudat naturel du <i>Sterculia urens</i> (Inde, Afrique de l'Ouest), elle s'hydrate à température ambiante.
cellulose et dérivés	Le traitement chimique (acide chloracétique, oxyde d'éthylène, chlorure de méthyle, ...) transforme la cellulose totalement insoluble en dérivés plus ou moins hydrosolubles, utilisables comme épaississants à pH 3-12 : carboxyméthylhydroxyéthylcellulose sodique (anionique, hydrosoluble), carboxyméthylcellulose sodique (anionique, hydrosoluble), éthylcellulose (organosoluble, utilisée dans l'industrie des laques, vernis, adhésifs, ...), hydroxyéthylcellulose (non-ionique, hydrosoluble, soluble dans l'éthanol à 30%, forme des gels thixotropes, utilisable avec des tensio-actifs ioniques), hydroxypropylcellulose (hydrosoluble, soluble dans l'éthanol pur), méthylcellulose (non-ionique, hydro-soluble, partiellement organo-soluble, activité surfactante), méthylhydroxyéthylcellulose et hydroxypropylméthylcellulose (non-ioniques, organo-solubles, solubles dans l'eau froide), ...



amidon et dérivés	L'amidon est constitué d'amylose (20%, linéaire, insoluble) et d'amylopectine (80%, branchée, soluble), et l'hydrolyse enzymatique permet de séparer de façon contrôlée ces deux éléments. L'amylose est utilisée dans la fabrication de comprimés où son pouvoir gonflant est fort apprécié (délitage rapide); l'amylum non mucilaginum est un amidon modifié très absorbant qui rentre dans la composition de poudres pour le visage (peau grasse, ...); l'aluminium starch octenylsuccinate ^{INCI} est également un amidon modifié aux propriétés similaires; et la famille des sodium polyacrylate starch regroupe des polymères hydrogélifiants dans une large gamme de pH et de température, diminuant le toucher gras des émulsions et tout en donnant un contact soyeux aux cosmétiques.
pectines	Terme générique pour des polysaccharides mucilagineux partiellement méthylés, les pectines sont obtenues industriellement hors des zestes de citrus, de la pulpe de betterave, ... Elles sont aisément solubles, et donnent des solutions stables et visqueuses; elles sont fort appréciées pour leur habilité à former un film humide et rafraichissant sur la peau. Les dérivés méthoxylés servent à la préparation des confitures et gelées de fruits.
agar-agar	Obtenu à partir d'algues rouges du Pacifique et des mers environnantes, l'agar-agar peut être séparé en agarose (fraction gélifiante neutre) et agaropectine (fraction non-gélifiante sulphatée). L'agarose, en double hélice, forme un filet tridimensionnel qui maintient l'eau dans ses mailles; il n'est soluble que dans l'eau chaude, et présente des capacités gélifiantes dès 0,04%, jusqu'à être rigide à 0,5%. On l'emploie dans les shampoings, les dentifrices et bien sûr comme milieu de culture en microbiologie.
alginates	Les sels de l'acide alginique sont obtenus de différentes algues (<i>laminaria digitalis</i> , <i>laminaria hyperborea</i> , <i>ascophyllum nodosum</i> , <i>macrocystis pyrifera</i>). Ce sont des agents filmogènes, co-émulsifiants et épaississants dont la viscosité peut être régulée par la teneur en ions calcium; après dispersion à 20°C, on les gélifie par addition de CaCl ₂ .



carraghénane	Le carraghénane est un polysaccharide sulphaté extrait d'algues rouges comme condrus crispus, eucheuma ou gigartina stellata, dont le nom provient du Comté de Carragheen en Irlande du Sud. Il est soluble dans l'eau chaude, formant une solution visqueuse qui se gélifie par l'addition de cations, mais est instable en présence d'alcool ou à $\text{pH} < 5$. Il est également à la base du pudding lacté gélifié appelé blanc-mange en Irlande, et est utilisé sous sa forme sodique dans les dentifrices.
gélatine	C'est une protéine colloïdale aux propriétés gélifiantes en phase aqueuse. Elle est obtenue par l'hydrolyse partielle du collagène animal (peau, tissus conjonctifs, os, ...), ce qui en constitue une limitation (maladies à prions).



4. Matériaux d'origine minérale

silice	la silice, sous forme de particules très fines (7-40 μm), est capable de former des gels thixotropes; l'effet est nettement plus marqué avec des huiles apolaires telles que les silicones; cependant, le toucher astringent laissé sur la peau par la silice est peu apprécié; utiliser 2-3%.
bentonite	aussi appelée montmorillonite, la bentonite est un mélange de silicates aluminiques $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et d'impuretés de Fe, Ca et Mg; on l'utilise surtout sous sa forme modifiée (Bentones [®]) qui présente le même pH que la peau; c'est aussi un antiperspirant utilisé dans les déodorants aérosols et roll-on; utiliser 2%.
stéarates d'aluminium	les mono-, di- et tristéarates d'aluminium forment des lipogels avec certaines huiles, et laissent un toucher astringent sur la peau (on les utilise par ailleurs comme poudre astringente); utiliser 10%.
stéarate de zinc	ressemble beaucoup aux stéarates d'aluminium, mais donne un toucher plus gras aux poudres.
Mg-Al silicate	plus cosmétique que les précédents, il améliore le toucher des suspensions, et leur donne une texture appréciable
Mg-Al hydroxystéarate	le complexe $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_4$ est capable de gélifier une variété d'huiles cosmétiques (huiles minérales, IPP, IPM, cyclométhicones, ...), de sorte qu'on le retrouve largement dans des émulsions W/O, poudres, lipsticks, crayons à lèvres, mascaras.



5. Origine synthétique

carbomères	ce sont polymères réticulés d'acide acrylique; ils sont mouillables grâce à leurs fonctions carboxyliques libres mais, une fois neutralisés par une base, ils deviennent beaucoup plus hydrophyles et s'étendent dans le milieu aqueux, augmentant remarquablement la viscosité. Il est à noter qu'une agitation prolongée ou trop violente dégrade irrémédiablement les carbomères. Les gels de carbomères doivent être stabilisés par de l'EDTA et éventuellement des filtres UV. On peut en fabriquer des solutions stock à quelques 5%, non neutralisées, et protégées par des antimicrobiens. On les nomme commercialement Carbopols® [carbomer ^{INCI}], suivi d'un numéro (934 et 974 pour les gels opaques; 2984 pour les gels peu visqueux et 5984 pour les gels très visqueux; 940 et 980 pour les gels transparents aqueux ou hydroalcooliques avec une tolérance ionique faible mais mécanique grande; 941, 951, 981 et EasyToDisperse2050 pour les gels fort transparents; 1342, 1382 et ETD2020 pour des gels au toucher léger sur la peau, aqueux ou fortement alcooliques, avec une tolérance ionique forte mais mécanique faible; ...) ou Pemulen® [acrylates/ C ₁₀₋₃₀ alkylacrylate crosspolymer ^{INCI}] (TR-1, viscosifiant puissant pour les gels jusqu'à 30% de phase huileuse, et TR-2 viscosifiant faible pour les laits/sprays jusqu'à 70% de phase huileuse). On notera encore que les Carbopols® 910, 934, 940, 941, 1342 sont fabriqués dans un solvant benzéné, ce qui les rend toxicologiquement suspects; les autres étant synthétisés sous cyclohexane/éthylacétate.
PVM/MA décadiène crosspolymer ^{INCI}	coPolymère de Vinyl Méthyl éther et d'acide Maléique Anhydre réticulé avec du 1,9-décadiène, il subit l'hydrolyse de l'anneau maléique en moins de 90 minutes dans l'eau à 65°C, pour former une solution stock (usuellement 1-4%); une fois neutralisé par une base, il forme des gels fort visqueux.



sodium acrylate acryloyldimethyl taurate copolymer ^{INCI}	gélifiant à froid présenté sous forme d'une solution dans l'isohexadécane et complété par du polysorbate-80, il forme des gels O/W au toucher frais et crémeux. Sa viscosité diminue avec le pH.
acylates steareth-20 méthacrylates copolymer ^{INCI}	présenté sous forme d'émulsion laiteuse et fluide à 30%, il présente une capacité viscosifiante peu commune une fois neutralisé.
PEG, acides carboxyliques éthoxylés et acides gras éthoxylés	les PEG de hauts poids moléculaires, comme les PEG-1000 ou PEG-20000 sont des viscosifiants; les PEG-150 et PEG-6000 distéarates, et les laureth-2 et -3 possèdent de plus des capacités tensioactives qui les font utiliser dans les shampoings; le stéareth-5 stéarate est un émulsifiant O/W à capacité épaississante; l'extraordinaire talloweth-60-myristyl-glycol, épaississant pour solutions tensio-actives anioniques, cationiques ou non-ioniques, insensible aux électrolytes ou au pH; les PEG-7 glycéryl cocoate ^{INCI} et PEG-200 hydrogenated glyceryl palmate ^{INCI} , classés "épaississants non-ioniques" sont utilisés dans des mélanges tensio-actifs, donnant une viscosité finale remarquablement stable.
cocamidopropylbétaine	co-surfactant utilisé dans les mélanges de tensio-actifs anioniques (laurylsulfate sodique), il déstructure les micelles de LAS et augmente la viscosité; le même phénomène est observé avec NaCl 1-3%.



6. Formulation de gels spéciaux

Les gels, et particulièrement ceux présentant une grande transparence associée à une brillance remarquable, sont fort appréciés des consommateurs.

Plutôt que les carbomers, fragiles au contact des électrolytes, on préférera souvent des épaississants technologiques comme le PVM/PA décadiène crosspolymer^{INCI}, ou le glyceryl polyglyceryl-methacrylate^{INCI}; ce dernier, stabilisé par une petite quantité de propylène glycol, forme un lubrifiant hydrosoluble capable de substituer la paraffine. Plus naturels, et donc plus intéressants au niveau de la communication vers le consommateur, les gels d'aloë vera, émoullissants, cicatrisants, anti-inflammatoires, hydratants, connaissent également un grand succès malgré une formulation plus délicate.

Les gels pour cheveux, outre leur clarté réclamée par le consommateur, doivent présenter des propriétés fixatives, non grasses, tout en étant aisément lavables. On utilise des polymères fixants comme les PVP/PA copolymères, les polyquaternium-11 et -28^{INCI}, associés à des gélifiants de type Carbopols® 980; toute une série d'ingrédients tels que organo-amines neutralisantes, solubilisants (PGs), filtres UV hydrosolubles, diméthicones pour la brillance, EDTA, antimicrobiens, protéines, parfums solubilisés par oleth-20^{INCI} ou PEG-40 hydrogenated castor oil^{INCI} complètent la formule. Le pH final doit être amené au point isoélectrique du cheveu, donc en pratique entre 3,3 et 4,1.

Les gels au carbomère sont également utilisés pour la formulation de protections solaires, avec des filtres hydrosolubles de type phénylbenzylimidazole sulfonique, ou des filtres liposolubles en faible proportion émulsionnés dans le gel. Les grandes quantités d'émulsionnants nécessaires pour garder au gel sa clarté le



rendent fort peu résistant au lavage par la transpiration, et coûteux à la fabrication. Il en est de même si on utilise de l'alcool pour améliorer la solubilité des filtres liposolubles (de plus, l'évaporation rapide de l'alcool doit être diminuée par l'emploi de compliquées résines peu appréciées au niveau du visage). Aussi l'indice de protection d'un gel sera-t-il toujours relativement faible.



Chapitre 6 :

la conservation des cosmétiques

1. Utilisation des antimicrobiens

La protection des cosmétiques contre la prolifération microbienne est capitale, car les micro-organismes se développent de façon exponentielle, détériorent les produits finis, forment des métabolites irritants ou allergéniques, et sont dangereux par eux-mêmes. De plus, la recherche actuelle de substances cosmétiques plus douces et plus bio-dégradables entraîne la formulation de soins présentant des conditions plus favorables aux bio-développements.

Les substances anti-microbiennes utilisées peuvent néanmoins être source de problèmes pour le consommateur, principalement via les allergies. Aussi faudra-t-il toujours évaluer le bénéfice amené par l'utilisation d'antimicrobiens en regard de ces inconvénients. Et en tout état de cause, leur emploi ne peut se substituer au respect d'une rigoureuse hygiène de fabrication.

En pratique, on utilise donc les conservateurs en quantités minimales pour prévenir les problèmes cutanés et réduire les coûts, mais suffisantes pour éviter le développement des micro-organismes. Une vérification de l'inhibition des bio-développements sera effectuée par échantillonnage sur le produit fini, notamment grâce à un fort simple test de croissance in vitro.

Les conservateurs antimicrobiens, comme leur nom l'indique, sont destinés à conserver la qualité microbiologique du produit final, et non à détruire les germes introduits par une préparation malhabile.



2. Micro-organismes rencontrés

bactéries	acinetobacter, bacillus, enterobacter, enterococcus, escherichia, klebsiella, micrococcus, pseudomonas, staphymococcus, streptococcus,... Le problème de la conservation est plus marqué avec les bactéries Gram-, plus résistantes aux conservateurs lipophiles grâce à leur enveloppe externe constituée de protéines, de phospholipides et de lipopolysaccharides; on utilise l'EDTA comme adjuvant antimicrobien parce qu'il complexe les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} qui sont responsables de la stabilisation de cette enveloppe externe, par neutralisation des fonctions phosphates des phospholipides. Pseudomonas aeruginosa est source de bien des soucis, car capable de résister à de hautes concentrations de conservateurs antimicrobiens; il contamine généralement les shampoings et autres produits lavants, causant des dommages oculaires; les lipases et autres enzymes relachés par les cellules pseudomonas mortes dégradent les lipides et amènent la détérioration des émulsions.
levures	candida, aspergillus, fusarium, penicillium, ... leur capacité de former des spores et/ou des filaments les rend particulièrement contaminantes une fois installées à la surface des produits cosmétiques.
algues	cyanophyta, chlorophyta, ... la contamination des cosmétiques par les algues provient généralement des résines échangeuses d'ions qui sont utilisées dans la purification de l'eau.

Les contaminations proviennent tant des matières premières et des emballages, que du préparateur ou de l'utilisateur lui-même. A chaque stade de la production, il conviendra donc de s'assurer de toutes les précautions utiles pour les éviter.



3. Substances antimicrobiennes utilisées

A côté des antimicrobiens exclusivement dédiés à cet effet, on trouve quelques substances ou techniques intéressantes, et notamment dans la formulation de produits à connotation naturelle, sans conservateurs.

stérilisation	communes à l'industrie alimentaire, à la pharmacie et à la cosmétique, les techniques de pasteurisation (basse: 30 min. à 61.5°C ou haute: 80-85°C), d'autoclavage (5-15 min. à 100-134°C) ou de stérilisation aux rayons X ou UV-C nécessitent un appareillage important et sont donc coûteuses; elles sont néanmoins nécessaires pour certains produits d'origine naturelle; exclues d'utilisation pour nombre de matériaux sensibles, elles nécessitent en outre la stérilisation de l'emballage final, sans pour autant exclure le risque de contamination par le consommateur.
émulsions W/O ultrafines	de telles émulsions, où les gouttelettes aqueuses de la phase dispersée sont plus petites que la taille des micro-organismes, empêchent le bio-développement par simple manque d'espace.
éthanol	on considère que dès 15%, l'éthanol est un conservateur antimicrobien efficace.
lactates	l'acide lactique et ses sels possèdent des propriétés bactéricides.
ammonium quaternaire	certaines ammoniums quaternaires utilisés comme surfactants, par exemple le cetrimonium bromide ^{INCI} sont bactéricides.
diminution de l'eau disponible	la combinaison d'éthanol, de propylèneglycol, de sorbitol et de glycérol dans des proportions adéquates mène à des soins appréciables tant au point de vue de leurs propriétés cosmétiques que de leur pouvoir conservant. Il est à noter que le propylèneglycol, généralement utilisé comme hydratant, est également bactériostatique.



acides gras	les chaînes moyennes d'acides gras, l'acide linoléique et le ricinoléate sodique sont antibactériens et antifongiques.
glyceryl monolaurate ^{INCI}	c'est un émulsifiant non-ionique doté de propriétés antimicrobiennes.
parfums et huiles essentielles	les huiles essentielles extraites des eucalyptus, lavandes, menthes, origans, romarins, thym, laurier, mélaleuques, ... ont des propriétés antibactériennes marquées, mais sont peu employées pour des raisons de coût, d'odeur et de compatibilité dermatologique.
EDTA et dérivés	on compte trois agents chélatants principaux en cosmétique: EDTA ^{INCI} (acide éthylènediaminetétraacétique), HEDTA ^{INCI} (acide hydroxyéthylènediamine-triacétique) et DTPA ^{INCI} (acide diéthylène triaminepentaacétique), plus leurs sels sodiques; leur activité antimicrobienne, cfr supra, est synergistique dans la lutte contre les Gram- responsables de 98% des contaminations cosmétiques.
emballage	l'emploi de petites doses, stériles, jetables et scellées permet la conservation des cosmétiques à l'abri de toute contamination, mais se révèlent particulièrement onéreuses.



Les antimicrobiens classiques, dont le nombre est limité par leur efficacité et leur innocuité, ne comptent guère plus de vingt molécules.

Dénomination			Caractéristiques				Concentrations utiles		
INCI	nom	nom commercial	aspect	pH optimal	solubilité dans H ₂ O à 25°C	spectre d'activité	crèmes et lotions	présence de protéines	présence de tensio-actifs
methylparaben	methyl p-hydroxybenzoate	Nipagin M	solide	4-8	0.25%	G±, L, ↑ par PG	0.05-0.2%	0.05-0.2%	0.05-0.15%
ethylparaben	ethyl p-hydroxybenzoate	Nipagin A	solide	4-8	0.11%	G±, L, ↑ par PG	0.02-0.06%	0.02-0.06%	0.05-0.15%
propylparaben	propyl p-hydroxybenzoate	Nipasol M	solide	4-8	0.04%	G±, L, ↑ par PG	0.05-0.1%	0.05-0.1%	0.05-0.15%
butylparaben	butyl p-hydroxybenzoate	Nipabutyl	solide	4-8	0.02%	G±, L, ↑ par PG	0.02-0.06%	0.02-0.06%	0.01-0.4%
benzalkonium chloride	chlorure d'alkyl-diméthylbenzylammonium	Empigen BAC50, Preventol R50	poudre blanche	4-10	soluble	G±, L, ↑ par EDTA, incompatible avec anioniques et protéines			
benzoic acid	acide benzoïque	Benzoic acid		2-5	0.29%	G±, L, incompatible avec non-ioniques et protéines	0.1-0.2%		0.1-0.3%



2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol	2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol	Bronopol	poudre blanche cristalline	4-8	soluble	G±, Pseudomonas, donneur de formaldéhyde, peut former des nitrosamines	0.01-0.1%	0.01-0.1%	0.02-0.04%
diazolidinyl urea	N-(hydroxyméthyl)-N-(dihydroxyméthyl)-1,3-dioxo-2,5-imidazolidinyl-4)-N'-hydroxyméthyl) urée	Germall II	poudre hygroscopique		soluble	G±, L, ↑ par Nipagine, donneur de formaldéhyde,	0.1-0.5%	0.1-0.5%	
DMDM hydantoin	1,3-bis(hydroxyméthyl)-5,5-diméthylimidazolidine-2,4-dione)	Nipaguard DMDMH, Glydant XL-1000	liquide	3.5-9	soluble	G±, L, donneur de formaldéhyde	0.15-0.4%	0.15-0.4%	0.15-0.4%
phenoxyethanol	2-phenoxy-éthanol	Phenoxetol, Sepicide LD, Dowlon EPh	liquide	fort large	2.67%		0.5-1%	0.5-1%	0.3-0.7%
quaternium-15	méthénamine 3-chloroallylochlorure	Dowicil 200		4-10	soluble	donneur de formaldéhyde	0.02-0.2%		
salicylic acid	acide salicylique		poudre cristalline	4-6	0.21%	L, ne pas utiliser chez l'enfant	0.025-0.2%		0.1-0.3%



formic acid	acide formique	Formic acid	liquide	3-5	soluble	G±, L, irritant pur, odeur prenante			
imidazolidinyl urea	3,3'-bis(1-hydroxyméthyl-2,5-dioxoimidazolidin-4-yl) 1,1'-méthylène diurée	Biopure 100, Germall 115, Sepicide	poudre hygroscopique	fort large	soluble	G±, donneur de formaldéhyde	0.2-0.5%		0.2-0.5%
sorbic acid	acide 2,4-hexadiénoïque et ses sels	Sorbic acid	poudre cristalline	>6.5	0.25%	éviter les non-ioniques	0.05-0.5%		0.1-0.35%
triclosan	2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydipenyléther	Irgasan DP300	poudre cristalline	4-8	0.001%	G±, L	0.1-0.3%		

On les utilise souvent en synergie, dans des mélanges commerciaux particulièrement faciles à employer. Quelques exemples:

Dénomination		Caractéristiques				Concentrations Utiles			
INCI	nom commercial	aspect	pH optimal	solubilité dans H2O	spectre d'activité	crèmes et lotions	présence de protéines	présence de tensio-actifs	produits vrac
phenoxyethanol/ methylparaben/ propylparaben/ 2-bromo-2-nitropropane- 1,3-diol	Nipaguard BPX	liquide	4.5-8.5	0.5%	soluble dans l'eau	0.3-0.6%	0.3-0.6%	0.25-0.5%	0.25-0.5%



propylenglycol/ methylparaben/ propylparaben	Nipaguard MPS	liquide	4.5-8.5	0.5%	G±, L, pour serviettes humides				
methylparaben/ butylparaben/ ethylparaben/ propylparaben	Nipastat	solide			G±, L, ↑ avec glycols	0.05- 0.3%	0.3%		
phenoxyethanol/ methylparaben/ butylparaben/ ethylparaben/ propylparaben	Phenonip Phenochem	liquide	3-8		G±, L	0.25- 0.75%	0.25-0.75%	0.25-0.75%	
methylchloroiso- thiazolinone/ methylisothiazol- inone	Kathon CG	liquide	4-8		donneur de for- maldéhyde, disponible en solutions à 1.5%	0.02- 0.1%			



Chapitre 7 : les émulsions

1. Stabilisation

La notion de cosmétique est liée de façon inhérente à celle d'émulsion. Par leurs propriétés tactiles, leur grande pénétration cutanée et leur variabilité infinie, les émulsions sont des produits incontournables.

Autrefois, seul l'emploi de produits naturels comme les lécithines, les cires animales ou les mucilages végétaux permettait la fabrication de tels produits. Et récemment encore, les émulsifiants disponibles étaient source de bien des soucis pour le formulateur: incompatibilités, instabilités, difficultés de fabrication étaient choses courantes. Mais ces dernières années, de nombreuses substances permettant la fabrication plus aisée, plus rapide d'émulsions à la fois plus douces, plus stables, plus écologiques et cosmétiquement plus actives ont vu le jour.

Les connaissances théoriques ont également fortement évolué, permettant une meilleure de compréhension des mécanismes menant à la stabilisation de l'impossible: un mélange d'huile et d'eau.

Cette stabilisation passe en pratique par la réduction de la taille des gouttelettes de la phase dispersée et l'augmentation de la viscosité du système.



la réduction de la taille des gouttelettes dispersées	on utilise fréquemment la technique d'inversion de phase lors de la fabrication d'émulsion O/W car cette méthode permet l'obtention de gouttelettes plus fines; dans le cas des émulsions W/O, seul un homogénéisateur permet l'obtention d'une phase aqueuse suffisamment dispersée pour garantir la stabilité à long terme.
l'augmentation de la viscosité du système	<ul style="list-style-type: none">- la viscosité d'une émulsion est liée à sa teneur en phase interne: plus celle-ci est grande, moins la phase continue dispose d'espace pour se mouvoir, et plus la viscosité du système augmente.- l'emploi de viscosifiants, tels les carbomères ou les gommes permet d'augmenter la viscosité d'émulsions présentant une phase interne de volume trop faible.- l'addition d'ingrédients favorisant la formation de cristaux liquides (cristaux parce que les molécules sont organisées de façon cristalline, liquides parce que néanmoins fluides) est une technique remarquable d'efficacité. Dans les émulsions O/W, l'emploi de petites quantités d'alcools gras, tels les alcools cétéarylique ou cétylique, entraîne une très importante augmentation de la viscosité par formation d'un réseau cristallin liquide.



2. Tension de surface des liquides

La tension de surface d'un liquide, généralement exprimée en dyne/cm (ou mN/m) est mesurée avec un appareil dérivé de la balance de Lecomte de Nouy. Elle correspond au couple qu'il faut appliquer à un axe pour arracher au liquide un anneau métallique disposé à sa surface. Intrinsèquement, la tension de surface est l'expression physique de la tendance qu'ont les molécules d'un liquide à s'attirer mutuellement. Et si deux liquides sont immiscibles, c'est parce qu'au sein de chacun, cette attraction se manifeste, empêchant tout vagabondage des molécules respectives vers l'autre liquide.

Les tensio-actifs, ou SURFace ACTive AgeNTS, réduisent considérablement la tension de surface d'un liquide, et ce de manière grossièrement proportionnelle à leur concentration, jusqu'à atteindre leur concentration micellaire critique (CMC). A ce stade, les molécules de surfactants s'organisent en micelles, et l'augmentation de concentration ne mène quasi plus à une diminution de la tension de surface.

3. Echelle de HLB

Le plus vieux système de classification des surfactants, et celui le plus largement utilisé, reste celui mis au point par William Griffin en 1949: l'Hydrophilic-Lipophylic Balance.

Il décrit, pour chaque émulsifiant, le "pourcentage" (l'échelle va de 1 à 20) du poids moléculaire de la partie hydrophile de la molécule par rapport à son poids moléculaire total (cette échelle, établie par Griffin pour les surfactants non-ioniques, peut atteindre la valeur expérimentale de 40 pour des surfactants ioniques, tels le



sodium lauryl sulfate^(INCI)). Plus le HLB d'un tensio-actif est grand, plus il aura tendance à former des émulsions O/W. Malgré les limites de ce classement (il reste très approximatif pour les tensio-actifs ioniques, il n'indique pas combien de tensio-actif utiliser, ne tient pas compte de la co-émulsification par les acides gras qui forment une structure cristalline, ...), il est l'un des seuls permettant de reprendre en une seule échelle l'ensemble des surfactants.

Complémentairement, il est possible de décrire expérimentalement une échelle du HLB requis pour les composants huileux. On procède par essais et erreurs, en utilisant un ratio variable de deux émulsifiants non-ioniques, l'un avec un bas HLB et l'autre avec un haut HLB. La moyenne pondérée $p.HLB_1 + (1-p).HLB_2$ selon le ratio de tensio-actifs nécessaires pour solubiliser l'huile considérée fixera le HLB du composant huileux étudié.

En possession des tables reprenant les HLB des tensio-actifs et des composants huileux, le formulateur peut sélectionner, pour un mélange d'huiles donné (ayant un HLB calculable par la moyenne des HLB de chaque composants pondérée par leur ratio respectif dans la phase grasse), un mélange de surfactants ayant le même HLB que celui du mélange d'huiles (toujours selon une moyenne pondérée des HLB respectifs). Cette méthode se révèle néanmoins, en dépit de sa grande simplicité, peu pratique, ne fut-ce parce qu'elle ne détermine pas la quantité de surfactants à employer. Elle reste cependant d'un grand secours pour une première approche dans le choix des tensio-actifs nécessaires à l'émulsification.



4. Emplois des surfactants

Les tensio-actifs connaissent une infinité d'applications, qu'on peut reprendre ainsi :

émulsifiants	ce sont les éléments essentiels de la fabrication des émulsions; leur efficacité dépend de leur capacité à diminuer la tension de surface, à former une barrière électro-répulsive à la surface des gouttelettes de phase interne pour empêcher la coalescence, et à former un réseau cristallin liquide dans la phase continue.
détergents	ce sont des agents nettoyants, aptes à émulsionner une large variété de mélanges plus ou moins gras dans une eau plus ou moins dure ou chargée en particules diverses.
moussants	ils augmentent la mousse produite par les agents nettoyants, que ce soit dans un but esthétique/commercial (shampoings, bains moussants) ou technologique (mousses à raser, sprays aérosols moussants).
hydrotropes	recrutés dans les alkyl aryl sulfonates, sulfosuccinates ou autres surfactants non-ioniques à courte chaîne, ils augmentent l'hydrosolubilité des autres tensio-actifs.
agents mouillants	ils favorisent l'élimination de l'air de la surface des particules solides, augmentant ainsi le contact solide/eau.
solubilisants	ce sont des surfactants à haut HLB qui sont utilisés dans la dissolution des parfums, huiles essentielles, filtres UV, ... ; ils permettent la formation de micro-émulsions (la taille des gouttelettes de phase interne atteint 10-80 nm, et rendent l'émulsion optiquement transparente) avec les mélanges eau-(alcool) ou les gels hydro-(alcooliques).
agents de suspension	ils améliorent la suspension d'un liquide insoluble dans une autre phase liquide.



5. Catégories de surfactants

Ce sont des molécules associant une structure polaire hydrophile et un groupe apolaire, qu'on les classe généralement selon leur nature ionique

5.1. amphotères: ils portent une charge positive en milieu acide, et négative en milieu basique, et forment des espèces bi-charges appelées zwitterion à pHs intermédiaires: $RN^+H_2CH_2CH_2COO^-$

5.2. anioniques Ils portent une charge négative; on distingue:

5.2.1. LES SAVONS:

Sels des acides carboxyliques $R-COO^-M^+$, appelés savons avec $M^+=Na^+, K^+, NH_4^+, \dots$ et $R=C_{11-17}$, provenant du suif, de l'huile de coco, ... ; ils sont fortement alcalins, irritants pour la peau et les yeux et forment des sels de Mg/Ca insolubles avec l'eau dure; ce problème est contourné par l'emploi de complexes 1:1 acides gras/sels neutres de triéthanolamine (TEA), largement utilisés en cosmétique (la neutralisation de l'acide gras a lieu in situ durant l'émulsification, menant à la formation de savons moins basiques).

5.2.2. LES SYNDETS (SYNTHETIC DETERGENTS):

- alkylsulfates $R-(OSO_3^-)M^+$, avec comme exemple typique le sodium lauryl sulfate;
- dans les années '50, les alkylbenzène sulfonates $R-(C_6H_4)(SO_3^-)M^+$ comme le tétrapropylène benzène sulfonate (TPS) ont complètement supplanté les savons alcalins, pour être à leur tour remplacés par les alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS), plus biodégradables, tels le sodium dodécyl-benzène sulfonate;
- les alcanes sulfonates (AS) $R-CH(OSO_3^-)M^+R'$ et les sels des acides méthyl ester sulfonate (ES) $R-CH(SO_3^-)COO^-$ sont compatibles avec l'eau dure et fort bien tolérés par la peau; un exemple-type est le sodium C12-C16 olefin sulfonate^{INCI};



- les alkyl éther sulfates $R-(OCH_2CH_2)_n(OSO_3^-)$ sont à la base des shampoings, bains mousse et dentifrices actuels; biodégradables, ils sont moins stables et nécessitent l'emploi de conservateurs adéquats (EDTA); le sodium laureth sulfate^{INCI} (SLS) en est le représentant majeur;
- les sulfosuccinates sont les sels des acides sulfosucciniques substitués $R-OCOCH_2-CH(SO_3^-)M^+COOR'$;
- les acyl isethionates $R-COOCH_2CH_2(SO_3^-)Na^+$ sont des surfactants particulièrement doux (Tahiti®);
- il existe encore des alkanolamide sulfates $R-CONHCH_2CH_2O(SO_3^-)$, taurines $R-CONHCH_2CH_2(SO_3^-)$, méthyl taurines $R-CON(CH_3)CH_2CH_2(SO_3^-)$, ...

5.2.3. ET LES ALKYL PHOSPHATES:

Ils sont dérivés des phosphoglycérides naturels, dont la lécithine (phosphatidyl choline) $[CH_3-O-CO-R_1]-[CH-O-CO-R_2]-[CH_2-O-(PO\rightarrow O)-OH-CH_2CH_2-N(CH_3)_3]^+$ et synthétisés via l'estérification de l'acide orthophosphorique par des acides gras, formant des mono-, di- et tri-esters comme le DEA cetyl phosphate^{INCI} maintenant remplacé pour des raisons de toxicité par le potassium cetyl phosphate^{INCI} par l'acid cetyl phosphate^{INCI} qui est neutralisé in situ par une base au choix (NaOH, KOH, TEA, ...); ils sont bien tolérés par la peau, sont ion-compatibles et acido-résistants, et sont lipo- comme hydro-solubles.

5.3. cationiques

Ce sont les alkylamines, alkylimidazolines, amines éthoxylées porteurs d'une charge positive à pH acide, et les ammoniums quaternaires, positifs à tout pH; l'exemple-type est le stearalkonium chloride^{INCI}.

5.4. non-ioniques

5.4.1. LES SURFACTANTS ANIONIQUES CLASSIQUES SONT:

- les produits de la réaction entre les alcools gras et l'oxyde d'éthylène: $R-OH + n [CH_2-CH_2]O \rightarrow R-(OCH_2-CH_2)_n-OH$; les produits commerciaux sont les laneth^{INCI}, laureth^{INCI}, octoxynol^{INCI}, nonoxynol^{INCI}, ...; par sulfonation de ces produits éthoxylés, on obtient les alkyléther sulfates;
- le sorbitol et le sorbitane, modifiés par acylation (fixation du radical RCO-) et éthoxylés qui sont à la base d'une grande variété de surfactants non-ioniques : polysorbates-60^{INCI}, sorbitan sesquisostéarate^{INCI}, PEG-10 sorbitan laurate^{INCI}, ...



- les alkanolamides $R\text{-CO-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ comme l'acylamide DEA (moussant et viscosifiant des shampoings) et les amides éthoxylés $R\text{-CO-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$ comme les PEG-n acylamides (émulsifiants pour antiperspirants et neutralisants de l'acidité sudorale);
- les oxydes d'amines $R\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ qui sont des antistatiques utilisés comme conditionneurs pour cheveux employés dans les colorations;
- les acides carboxyliques éthoxylés ou esters de PEG comme les PEG-n acylates $R\text{-CO-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ sont des substances couvrant un large HLB, avec une variété d'emplois (émulsifiants, solubilisants, viscosifiants, ...);
- les polyglycéryl esters de structure $\text{CH}_2\text{OR-CHOR-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{-CHOR-CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_2\text{-CHOR-CH}_2\text{OR}$;
- les diméthicone copolyols $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-[Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O]}_x\text{-[Si}(\text{CH}_3)\text{R-O]}_y\text{-Si}(\text{CH}_3)$ sont des copolymères silicone/oxyde de polyéthylène avec $\text{R}=\text{-(CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{-O)}_2\text{H}$ ou des copolymères silicone/glycol avec $\text{R}=\text{-(CH}_2)_3\text{-O-[(CH}_2)_2\text{-O]}_m\text{[CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O]}_n\text{H}$; le cetyl diméthicone copolyol^{INCI} est un émulateur W/O utilisable à froid;
- les meroxapols^{INCI} sont des polymères blocs de polyoxypropylène et polyoxyéthylène $\text{OH-[CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O]}_z\text{-[CH}_2\text{CH}_2\text{-O]}_y\text{-[CH}_2\text{(CH}_3)\text{CH-O]}_x\text{H}$ et les poloxamers^{INCI} sont des polymères blocs de polyoxyéthylène et polyoxypropylène $\text{OH-[CH}_2\text{CH}_2\text{-O]}_x\text{-[CH}(\text{CH}_3)\text{-O]}_y\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{-O]}_z\text{H}$; leur HLB va de 1 à 30 et ils sont bien tolérés.

5.4.2. LES PLUS MODERNES SONT REPRÉSENTÉS PAR :

- le glucose et le sucrose sont le point de départ d'émulsifiants modernes, sans oxyde d'éthylène, répondant à la demande de produits "naturels": cetearylglucoside^{INCI}, sucrose cocoate^{INCI}, ...
- les monoglycérides, généralement mélangés aux 1,2- ou 1,3-diglycérides sont des émulsifiants W/O puissants;
- les dérivés d'inuline, comme l'extraordinaire lauramidoylinuline^{INCI} qui permet la réalisation à froid de très fines émulsions O/W acceptant un très haut pourcentage de phase huileuse;

5.5. bases d'absorption

Ce sont des mélanges de substances lipophiles comme des paraffines, huiles végétales ou animales, glycérides synthétiques, cires ou polyalkylsiloxanes dans lesquels sont incorporées des agents émulsifiants W/O tels que la graisse de laine, les esters de sorbitane, les monoglycérides et les alcools gras. Ils peuvent absorber plusieurs fois leur poids en eau.



5.6. cires auto-émulsives

Nées dans les années '40 en tant que "pré-formulation" pour les magistrales en pharmacie, elles associent un composant lipophile (alcool gras, cire) avec un savon potassique ou sodique comme surfactant et constituent maintenant une large gamme de produits répondant plus ou moins à cette définition chimique. Ce sont le commercialement connus Arlacel 165 (glycéryl stéarate/PEG-100 stéarate^{INCI}, HLB11 O/W), Arlacel 1689 (sorbitan oleate/polyglyceryl-3 ricinoleate^{INCI}, HLB 3.5 W/O à 3-4%), Arlatone 2121 (sorbitan stéarate/sucrose cocoate^{INCI}, HLB 6 O/W structure cristalline liquide à 5-6%), Cire au Cétomacrogol (cetearyl alcohol/ceteh-20^{INCI}), Emulgade F (cetearyl alcohol/PEG-40 castor oil/sodium cetearyl sulfate^{INCI} 1-2% laits O/W pH4-10), Lanette N (cetearyl alcohol/sodium cetearyl sulfate^{INCI}, agent de consistance O/W), ... La formulation d'un cosmétique passe par l'ajout d'émollients, d'actifs, de conservateurs et d'eau.



6. Types d'émulsions cosmétiques

Les émulsions peuvent être classées selon la position et la nature des différentes phases qui y sont réunies.

6.1. O/W

On peut facilement les identifier par leur dispersibilité dans l'eau, leur coloration aisée par des colorants solubles (bleu de méthylène, ...) ou leur conductivité électrique. Elles sont non-grasses, rafraîchissantes, hydratantes et pénètrent rapidement dans la peau; de plus, elles requièrent un matériel simple, sont rapides et facile à préparer.

6.2. W/O

Contrairement aux O/W, elles ne sont pas dispersibles dans l'eau, ne sont colorables que par des colorants lipophiles (rouge Soudan, ...), et ne conduisent pas l'électricité. Elles réduisent le TEWL par occlusion. Comme il n'est pas possible de former une couche électro-répulsive à la surface des gouttelettes dispersées (on est dans l'huile), les émulsions W/O sont moins stables, ce qui rend le choix des HLB des surfactants est plus étroit (seuls quelques émulsifiants du type glyceryl sorbitan oleostearate^{INCI}, glyceryl sorbitan isostearate^{INCI}, sorbitan oleate/polyglycerol-3-ricinoleate^{INCI}, cetyl dimethicone copolyol^{INCI}, ou le sucroesters modernes donnent des résultats stables à long terme). L'addition de 0.5-0.8% de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ou de sels métalliques d'acides gras (Mg/Al stéarate) augmentent nettement la stabilité à chaud mais tendent à libérer des hydroxydes qui alcaliniseront la phase interne, tandis que les propylèneglycols et glycérols apportent la stabilité à froid; le NaCl 0.5% est un adjuvant utile et non alcalinisant dans le cas d'émulsions W/O avec cetyl dimethicone copolyol^{INCI}; l'emploi de silice colloïdale (0.5%) amène un comportement thixotrope améliorant la tenue à long terme. Malgré leur intérêt, surtout en galénique pharmaceutique, dans la formulation de crèmes plus occlusives, les émulsions W/O sont non seulement infiniment plus délicates à stabiliser, mais également à contrôler (les fréquentes et importantes dérives alcalines de pH de la phase interne sont impossible à mesurer, sauf techniques très spéciales).



6.3. cold creams

Décrite par Galien dans sa Methodus Medendi vel de Morbis Curandis comme l'ungentum refrigerans comprenant 12.5% cera flava, 50% oleum olivarum et 37,5% aqua rosae, la première cold cream n'était stable qu'un court moment. L'addition, au 19^e siècle de stabilisants tels que le borax (formant un savon avec les acides gras libres de la cire d'abeille) a amélioré la stabilité. Actuellement, une variété de cold creams sont présentes dans les pharmacopées, et sont de type W/O, O/W ou W/O/W.

6.4. W/Si - Si/W

Caractérisées par leur effet frais (surtout les Si/W), leur excellent étalement et leur toucher léger, elles sont à base de diméthicone^{INCI} ou cyclométhicone^{INCI} souvent émulsionnés par des surfactants de type cyclométhicone/diméthicone copolyol^{INCI}. Les W/Si sont utilisées dans des lotions de protection solaire.

6.5. quick break carbomers

Les carbomères modifiés de type Pemulen[®] [acrylates/ C₁₀₋₃₀ alkylacrylate crosspolymer^{INCI}] sont à la base d'émulsions O/W s'inversant en W/O en quelques minutes au contact des électrolytes de la peau. En combinaison avec le potassium cetyl phosphate^{INCI}, il est possible de formuler des émulsions quick-break au toucher riche.

6.6. micro-émulsions

Les micro-émulsions, basées sur une formulation émulsifiants non-ioniques (laneths, oleths, laureths, isoceteths) et esters phosphatés (laureths phosphates et oleth phosphates) 15-20%, huiles minérales 10-20%, glycols 5-10%, eau 40-60% et alcools gras 0-3%, sont complètement transparentes. On les appelle aussi ringing gels pour leur caractéristique à "bourdonner" quand on heurte leur récipient. Leur beauté est au prix de l'emploi de hautes concentrations de surfactant, ce qui peut poser des problèmes d'irritation cutanée (contour des yeux), bien que des formulations moins agressives (oleth-3^{INCI}, oleth-5^{INCI}, poloxamers^{INCI}) aient été proposées. Le choix et la quantité des actifs qu'on peut y intégrer sont extrêmement réduits.



6.7. perfluoro polyéthérés Les perfluoro polymethyl isopropyl ethers^{INCI} sont des agents filmogènes non étanches à l'air, soyeux et non gras, insolubles tant dans l'eau que dans les huiles et pouvant dissoudre de grandes quantités d'oxygène. Une fois incorporés dans des systèmes W/O ou O/W, ils composent une troisième phase, amenant une bonne protection cutanée. Ce sont des additifs assurant la longue persistance des actifs (filtres UV, ...), tout en permettant à la peau de respirer. Le très technologique Time Zone Eyes® d'Estée Lauder comprend un gel aqueux dans une micro-émulsion W/Si, une troisième phase perfluoro polyéthérée, le tout maintenu par un système cristallin thermotrope.

6.8. $W_1/O/W_2 - O_1/W/O_2$ Elles sont fabriquées par l'ajout d'une troisième phase contenant un émulsifiant, à une émulsion primaire. Leur intérêt réside dans la possibilité d'encapsuler et de protéger des actifs, d'amener un relargage progressif des composants dans l'épiderme, et de prolonger l'hydratation.

Devant ces merveilles technologiques - on arrive même à fabriquer des émulsions $W_1/O_A/W_2/O_B/W_3$! - il faut raison garder et bien séparer l'aspect marketing, passant par la présentation de produits de plus en plus technologiques et naturels (malgré l'opposition de facto à réunir ces deux tendances), du véritable but d'un cosmétique: amener dans la peau en toute innocuité un maximum d'actifs, grâce à un véhicule aux propriétés cosmétiques (aspect, toucher, parfum, stabilité, étalement, ...). Il n'est pas acquis que les soins les plus élaborés laissent encore de la place, entre les dizaines de substances nécessaires à leur seule formulation, pour une quantité réellement efficace d'actifs ...



7. Technique de stabilisation par les structures cristallines

Les cristaux liquides constituent un état mésomorphe entre les cristaux solides et les liquides isotropes. Ils présentent les caractéristiques du milieu solide (anisotropie optique, biréfringence) associées aux propriétés mécaniques des liquides (fluidité). L'exemple naturel en est la double membrane lipidique des cellules, où les phospholipides et le cholestérol sont des molécules amphiphiles organisant la structure cristalline des lipides associés avec l'eau.

Des émulsions O/W basées sur steareth-2^{INCI}, steareth-21^{INCI}, Arlatone 2121 ont été à la base de la compréhension de la stabilisation des émulsions par les cristaux liquides: à température ambiante, ces systèmes contiennent des «oléosomes», gouttelettes dispersées d'huiles entourées par de multiples bi-couches lipidiques cristallines. Ces couches empêchent la coalescence entre les gouttelettes de la phase interne, et forment un réseau qui s'étend dans toute la phase continue, amenant une thixotropie stabilisatrice. De plus, ces émulsions s'étendent plus facilement, hydratent beaucoup plus longtemps, ressemblent fortement aux structures cutanées et y pénètrent mieux, ...

Malgré leur technologie qui peut sembler inabordable, les émulsions O/W stabilisées par une structure cristalline sont très aisées à fabriquer avec des mélanges émulsifiants modernes tels que steareth-2/steareth-21^{INCI}/cetearyl alcohol/PPG-15 stearyl ether^{INCI}, sorbitan stearate/sucrose cocoate^{INCI}, cetearylglucoside/cetearyl alcohol^{INCI} ...