

Hygiène et beauté de la chevelure

Les shampoings conditionneurs

Claude Dubief et Véronique Nardello-Rataj

Résumé Les shampoings sont les produits d'hygiène capillaire les plus importants en nombre. Formulés à partir de systèmes tensioactifs, souvent épaissis et nacrés, leur rôle premier est de débarrasser la chevelure et le cuir chevelu des salissures qui y sont présentes. Vers 1970 sont apparus sur le marché les premiers shampoings conditionneurs. Formulés avec des polyélectrolytes cationiques, ils apportaient une valence supplémentaire en améliorant sensiblement le démêlage et la douceur des cheveux abîmés. Il a fallu attendre les années 80 pour assister au lancement commercial d'une seconde génération de shampoings conditionneurs. Incorporant des silicones, ils permettent d'atteindre un haut niveau de démêlage et de douceur en particulier sur cheveux naturels. Ce sont des systèmes très complexes qui nécessitent une grande connaissance et une grande maîtrise des matières premières, de leur formulation et des procédés de fabrication industrielle.

Mots-clés **Shampooing, conditionneur, tensioactif, polyélectrolyte cationique, silicone.**

Abstract **Hygiene and beauty of hair: conditioning shampoos**
Shampoos are the most important hair care products in terms of unit volume. Based on surfactants systems, often containing thickeners and pearlescents, their primary function is to clean the scalp and hair. The first conditioning shampoos were launched around 1970. These formulae contained a cationic polyelectrolyte, and in addition to cleansing, they provided improved combing and softness to damaged hair. In the 1980's, a second generation of conditioning shampoos appeared on the market. These shampoos contain silicone that enable them to achieve good combing and softness, especially on natural hair. Difficult to manufacture, they require good knowledge of raw materials, formulation and industrial manufacturing procedures.

Key-words **Shampoo, conditioning, surfactant, cationic polyelectrolyte, silicone.**

Quelques pas dans un lieu animé suffisent pour être frappé par l'incroyable diversité de la nature et de l'état des cheveux des passants que l'on y rencontre. Si l'on considère la diversité des habitudes d'hygiène et de soin des individus, leurs problèmes capillaires spécifiques, leurs préférences et inclinaisons personnelles en termes de perception sensorielle, on imagine les difficultés auxquelles sont confrontés les

formulateurs chargés de créer les nouveaux produits destinés au soin et à l'hygiène de la chevelure.

Parmi ces produits, les shampoings occupent une place particulière. Ce sont depuis de nombreuses années des produits d'usage courant dont les qualités sont régulièrement améliorées et qui ne cessent de se diversifier.

L'objet de cet article est d'aborder les différentes technologies utilisées pour mettre au point les shampoings conditionneurs dont la fonction est non seulement de nettoyer, mais aussi d'embellir la chevelure (*encadré 1*).

Encadré 1

Shampooing et soin conditionneur

- Un **shampooing** peut être défini comme un produit, sous forme liquide, gel, crème ou poudre, formulé à partir de substances tensioactives aux propriétés détergentes, mouillantes, émulsionnantes et moussantes, permettant de nettoyer les cheveux.
- Un « conditionneur », ou soin embellisseur, est un produit qui confère aux cheveux trois qualités essentielles attendues par les consommateurs : démêlage, douceur et non-alourdissement de la chevelure.
- Le **soin conditionneur** peut se faire soit à l'aide d'un **après-shampooing** (deux opérations), soit à l'aide d'un shampooing contenant un **système conditionneur** agissant au moment du rinçage (une étape), il s'agit alors d'un **shampooing conditionneur**.

Le marché des shampoings

Se laver les cheveux est un acte d'hygiène naturel, mais un acte qui s'effectue de manière bien différente d'un continent à l'autre. On se lave plus fréquemment là où l'eau est abondante et dans les populations pour lesquelles le lavage représente un symbole de pureté, comme au Japon ou en Corée (*encadré 2*).

Mondialement présents, les shampoings représentent, en nombre, les plus importants produits d'hygiène et d'entretien de la chevelure. Le marché européen est de l'ordre de 1 milliard d'unités. Dans le monde, plus de 4 milliards

Encadré 2

Fréquence d'utilisation des shampoings

- En Europe, un shampoing est utilisé en moyenne 3 fois par semaine et un quart de la population l'utilise quotidiennement.
- Aux États-Unis, 80 % de la population l'utilise 2 fois par jour en moyenne, de même que 90 % des Japonais.

de flacons sont annuellement vendus et plusieurs centaines de sociétés fabriquent et commercialisent ces produits. C'est un marché saturé dans les pays fortement industrialisés, mais qui est en pleine expansion dans les pays émergents. Ces derniers points ont d'importantes conséquences et nécessitent :

- une innovation continue pour conquérir des parts de marché dans les pays industrialisés,
- des efforts permanents en recherche et développement,
- une forte activité dans le domaine de la protection industrielle,
- la mondialisation des marques et des produits pour optimiser les coûts,
- une meilleure connaissance des habitudes et des besoins des consommateurs dans le monde,
- la rationalisation des processus de fabrication.

Cette stratégie ne peut être menée que par quelques grandes sociétés disposant des moyens techniques et financiers nécessaires. Un rapide coup d'œil au classement des marques, en France, (tableau 1), fait apparaître la forte présence de trois grands groupes : L'Oréal, Procter & Gamble et Unilever.

Les fonctions d'un shampoing

La fonction primaire du shampoing est de nettoyer la chevelure et le cuir chevelu (encadré 3) ; cet acte d'hygiène de base doit être assuré en respectant un certain nombre de contraintes :

- débarrasser rapidement et efficacement la chevelure de ses salissures, sans irriter les yeux, ni le cuir chevelu, ni les mains ;
- nettoyer correctement, avec des quantités souvent très variables d'un utilisateur à l'autre (quelques grammes à quelques dizaines de grammes), à une température proche de l'ambiante, quel que soit le degré et la nature de la

Tableau 1 - Top 15 des marques de shampoings les plus vendues en France en 2002 (en volume). Le marché total représente environ 180 M.U.

Marques	Sociétés
Elsève Fructis Ultra Doux Dop Familial Jacques Dessange P'tit Dop Jean-Louis David	Groupe L'Oréal
Timotei Organics Dove	Unilever
Palmolive	Colgate
Marques de distributeurs	Carrefour, Auchan...
Pantène Head and Shoulders	Procter & Gamble
Pétrole Hahn	Eugène Perma

Encadré 3

La chevelure, ses salissures et son nettoyage

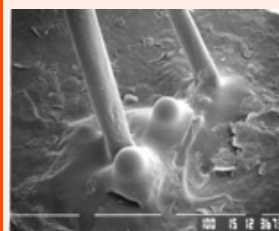
Le cheveu est une fibre complexe constituée d'environ 85 % de protéines majoritairement riches en soufre (les kératines), d'environ 10 % d'eau dans les conditions normales d'hygrométrie et de température, de divers lipides liés aux protéines (les lipides constitutifs) et de nombreux éléments métalliques à l'état de traces (calcium, fer, cuivre, zinc, silicium...) ingérés par l'organisme et restitués au cheveu par le bulbe ou captés par le cheveu dans son environnement (pollution).

Hydrophobe par la présence sur sa surface (cuticule) de lipides constitutifs spécifiques lorsqu'il est vierge, le cheveu devient hydrophile par disparition de ces lipides et oxydation des protéines sous-jacentes par exemple sous l'effet de l'exposition solaire.

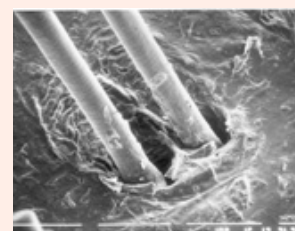
Fortement polaire, le cœur du cheveu (cortex) peut absorber jusqu'à 30 % de sa masse en eau.

100 000 à 120 000 cheveux d'un diamètre moyen compris entre 50 et 100 µm constituent une chevelure normale. Avec une longueur moyenne de 10 à 25 cm, leur surface totale est de l'ordre de 4 à 8 m², soit environ 1 000 fois celle du cuir chevelu.

Les salissures présentes à la surface du cuir chevelu et dans les cheveux sont de nature et d'origine variées. Le sébum et ses produits d'oxydation en constituent généralement la fraction dominante, mais sont également présents des débris kératiniques provenant de la desquamation du cuir chevelu, des protéines, des composés organiques et minéraux apportés par la sueur, des particules ou poussières minérales et organiques déposées par l'air ambiant, des restes de produits de coiffage ou de soin capillaire non rincé...



Cheveux et cuir chevelu avant shampoing



Cheveux et cuir chevelu après shampoing

salissure, la qualité de la chevelure (abondante ou pauvre, longue ou courte, lisse ou crépue) et le degré de dureté de l'eau ;

- développer une quantité de mousse suffisante, ce qui est perçu comme un synonyme d'efficacité.

Cependant, il suffit de questionner quelques consommateurs pour s'apercevoir qu'aujourd'hui leurs attentes dépassent largement cette fonction de lavage. D'une part, elle doit être assurée de la façon la plus agréable possible :

- en proposant un produit d'aspect esthétique, qui s'écoule facilement de son conditionnement et soit aisément applicable sur la chevelure,
 - en générant une mousse abondante et crémeuse, correctement parfumée, mais qui s'élimine facilement au rinçage,
 - en conférant un toucher agréable aux cheveux pendant le massage dans la mousse et pendant le rinçage.
- Mais avant tout, on attend aujourd'hui d'un shampoing qu'il embellisse la chevelure et lui confère un certain nombre de propriétés :
- faciliter le passage du peigne pour démêler les cheveux mouillés,
 - améliorer le toucher des cheveux humides,
 - faciliter le coiffage de la chevelure une fois séchée,
 - apporter du volume, de la discipline, de la brillance aux cheveux séchés, lutter contre l'électricité statique et améliorer le toucher soyeux,

- ne générer aucun inconvénient lors de l'utilisation répétée du produit,

- répondre à des attentes spécifiques comme éliminer les pellicules, assainir le cuir chevelu, préserver la nuance des cheveux colorés, apporter du maintien à la chevelure...

Autrement dit, un shampoing moderne doit être attrayant, bien parfumé, agréable d'emploi et laver efficacement, mais aussi répondre aux attentes spécifiques des utilisateurs en apportant à la chevelure des valeurs d'embellissement nettement perceptibles et adaptées à la nature des cheveux. Tout ceci justifie la grande diversité des types de shampoings existants, différents par le type de formulation et les actifs qu'ils renferment.

Dans cet univers complexe, les **shampoings « conditionneurs »**, destinés à satisfaire les attentes toujours plus fortes des consommateurs en termes de confort et d'embellissement, sont historiquement, techniquement et commercialement des produits importants. Ils sont devenus un standard du marché vers les performances duquel tous les autres types de shampoings convergent.

Les solutions techniques

Elles s'appuient sur l'utilisation de matières premières spécifiques, sélectionnées pour leur niveau de performance, leurs propriétés chimiques, la qualité de leur fabrication et leur innocuité. La **fonction primaire** des shampoings repose sur l'utilisation de **détergents synthétiques**. Leur choix est essentiel car ils fixent le *pouvoir lavant*, contribuent pour une large part à la qualité de la mousse, et déterminent le niveau de tolérance oculaire et cutanée des compositions. Ils pré-déterminent aussi la nature des additifs qui seront utilisés pour obtenir les propriétés secondaires recherchées. On utilise à ce jour presque exclusivement, en tant que détergent principal, des *solutions aqueuses de sels de sodium de sulfate d'alcools gras végétaux*. Ces dérivés d'alcools gras linéaires et saturés, oxyéthylénés ou non, assurent une bonne biodégradabilité à ces molécules, choisies pour leurs excellentes propriétés moussantes et détergentes. On associe souvent au détergent principal un *tensioactif amphotère* du type *cocoamidopropyl bétaine* ou *cocoamphodiacétate*, ou parfois un *tensioactif non ionique* comme les *alkylpolyglucosides*, ou un *sel d'acide alkyléthercarboxylique* dont le rôle principal est, comme nous le verrons, d'optimiser les propriétés de certains additifs cosmétiques (*encadré 4*).

Les qualités d'usage, d'embellissement et de soin, reposent sur l'emploi d'une grande variété d'ingrédients spécifiques [1-3], avec entre autres :

Les épaississants

Pour être facilement manipulables, les solutions sont épaissies de manière à ce qu'elles s'écoulent facilement de leur contenant, ne collent pas, se répartissent sur l'ensemble

des cheveux et n'inhibent pas la mousse. On utilise le plus souvent des *amides d'acides gras* comme les *mono* ou *diéthanolamides lauriques*, ou des *polymères* comme les *acides polyacryliques réticulés*, ou certains *polysaccharides* ou des sels comme le *chlorure de sodium*. Les tensioactifs possèdent la propriété de s'auto-assembler pour former des micelles ; les sels et les amides modifient ces assemblages et conduisent à des organisations plus volumineuses douées des propriétés rhéologiques recherchées [4]. Les acides polyacryliques réticulés neutralisés sont ajoutés en solution aqueuse sous forme de microgels qui par contact forment un réseau. Les amides d'acides gras sont des adjuvants précieux car leur rôle est multiple. Suivant la nature de la chaîne grasse et de l'amine ayant servi à amidifier l'acide gras, ils peuvent modifier considérablement les propriétés ou la rhéologie des compositions. Les mono et diéthanolamides lauriques sont des épaississants ; ce sont aussi des synergistes de mousse et de détergence pour les sulfates d'alcool gras. Ils donnent une mousse plus ferme, un toucher crémeux et plus de stabilité.

Les nacrants

Un grand nombre de shampoings sont présentés aujourd'hui sous forme nacrée. Cet effet est obtenu à l'aide de certains corps gras dont la cristallisation dans la composition conduit à des cristaux se présentant sous forme de plaquettes de taille micrométrique. Ce sont les dimensions géométriques de ces plaquettes, leur densité et leur organisation dans le milieu qui donnent l'**aspect nacré**. Le *distéarate d'éthylèneglycol* est l'agent nacrant type.

Les parfums

Le parfumage est une phase délicate de la formulation. Il ne doit pas entraîner de modification dans l'aspect du produit (fluidification, coloration), ne pas virer dans le temps et, bien entendu, satisfaire la population ciblée.

Les agents de protection bactériologique

Leur rôle est d'inhiber toute contamination bactérienne pendant la fabrication, le stockage et l'utilisation du produit. On utilise par exemple des *esters d'alcools en C₁ à C₄ d'acide para-hydroxybenzoïque*.

Les agents « conditionneurs »

Ce sont, nous l'avons vu, des composés incontournables destinés à améliorer le démêlage de la chevelure après le shampoing, à lui apporter de la brillance, de la douceur au toucher et à lutter contre l'électricité statique. Ces qualités cosmétiques sont obtenues par :

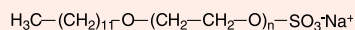
- des alcools gras comme les alcools cétylique ou stéarylique,
- des esters gras de glycol ou de glycérol,
- la lanoline et ses dérivés comme l'alcool de lanoline, les dérivés acétylés, les lanolines oxyéthylénées,
- les huiles minérales comme l'huile de vaseline,
- des huiles végétales comme les huiles de calophyllum, de ricin, de soja,
- des hydrolysats de protéines.

Doués de performances limitées, ces composés ont néanmoins été utilisés pendant de nombreuses années par les formulateurs (*tableau II*).

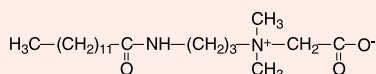
Une **première rupture** s'est produite dans les années 70 avec l'arrivée sur le marché des **polyélectrolytes cationiques**. Un de ces polymères, une hydroxyéthylcellulose quaternisée avec le chlorure 2-3 époxypropyltriméthyl

Encadré 4

Combinaison la plus couramment utilisée dans les shampoings



Lauryl éther sulfate de sodium (LES)



Cocoamidopropyl bétaine (CAPB)

Tableau II - Exemple de **formule type** d'un shampooing conditionneur [5].

Constituants	% massique
LES de Na	15
Cocoamidopropyl bétaine	3
Amide	2
Distéarate d'éthylène glycol	2
Polyélectrolyte cationique	0,2
Polydiméthylsiloxane	1
Parfum	0,5
Conservateur (qsp protection)	
Eau	qsp 100
pH ajusté à 7	

ammonium, le JR 400, commercialisé aujourd'hui par la société Amerchol, est à mentionner car il a permis un réel gain technique [6]. Ses performances sont telles qu'il reste encore aujourd'hui l'un des polymères cationiques les plus utilisés dans la profession, notamment pour le toucher et la facilité de démêlage qu'il apporte aux cheveux. Une autre famille, celle des gommes de guar quaternisées avec le chlorure de 2-3-époxypropyltriméthyl ammonium, est également très employée. Elle est commercialisée sous la marque Jaguar par la société Rhodia (*encadré 5*). De nombreux polyélectrolytes cationiques sont aujourd'hui proposés par les **grands fabricants** de spécialités chimiques. Citons, à titre d'exemple : les poly(vinylpyrrolidone-co-chlorure de vinylimidazolium) (Luviquats de BASF), les poly(vinylpyrrolidone-co-chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium) (Gafquats d'ISP), les poly(chlorure de diméthylallyl ammonium) (Merquats d'Ondéo) qui, tous, trouvent leur utilisation dans diverses gammes de shampooings. Les polyélectrolytes cationiques possèdent un fort pouvoir traitant et conviennent donc à tous les types de cheveux.

Les polyélectrolytes cationiques sont des composés qui, en solution dans l'eau, sont chargés positivement. Ils interagissent électrostatiquement avec les substrats ou molécules possédant, dans le même milieu, une charge négative. C'est le cas des cheveux dont la charge est apportée par les acides aminés présents dans les protéines qui les constituent. Dans l'eau, un polyélectrolyte cationique s'adsorbera à la surface des cheveux. Le fin dépôt qu'il y formera en modifiera les propriétés tribologiques.

Ce phénomène est d'autant plus marqué que les cheveux sont abîmés car la majorité des altérations qu'ils subissent ont pour effet d'accroître leur hydrophilie et leur caractère anionique en faisant apparaître de nouveaux sites carboxyliques et sulfoniques.

Dans une composition aqueuse contenant un tensioactif anionique, les mécanismes sont très différents [7]. Les polyélectrolytes cationiques réagissent, principalement au travers de forces électrostatiques et hydrophobes, avec ces tensioactifs et avec leurs micelles pour former des associations ou complexes. La solubilité de ces organisations sera fonction de l'énergie d'interaction électrostatique entre le polymère et l'amphiphile, de leur hydrophobie, du rapport de charges cationiques et anioniques des deux espèces en présence. Il est souvent possible, en jouant sur les concentrations du tensioactif et du polymère, d'obtenir des compositions contenant un complexe soluble de ces deux types de composés.

Dans le cas d'un shampooing, l'introduction d'un tensioactif secondaire, non ionique ou amphotère, permettant la formation de micelles mixtes avec le détergent principal, réduira

leur charge globale et diminuera l'énergie d'interaction électrostatique avec le polymère [8]. Ces mécanismes ont deux effets : les polyélectrolytes cationiques auront tendance à donner plus facilement des complexes hydrosolubles avec les micelles mixtes. A la dilution, ces complexes auront la faculté de se réarranger, la variation (diminution) d'entropie de configuration entraînant une séparation de phase associative (coacervation). Il s'ensuit la formation de deux phases liquides, l'une riche en polymère et en tensioactifs, l'autre pauvre en ces constituants [9-10]. C'est à la formation de ces complexes, de leurs réarrangements conduisant à des séparations de phases, de ces coacervats, que l'on attribue l'adsorption du polymère sur les cheveux (*encadré 6*).

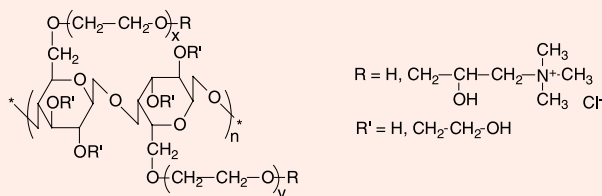
Vers 1985, on a assisté à une **seconde rupture technologique** correspondant à l'utilisation en tant qu'agent conditionneur des **silicones** de type *polydiméthylsiloxane* (*encadré 7*). Les silicones ont été pour la première fois considérées comme des additifs cosmétiques dans les années 50. Douées d'une grande inertie chimique, possédant une faible tension de surface, une faible température de transition vitreuse, de faibles forces cohésives et insolubles dans l'eau, elles mouillent facilement de nombreux matériaux en les recouvrant d'un film fin, hydrophobe et lubrifiant.

Tout d'abord utilisées pour le toucher soyeux qu'elles confèrent à la peau, les silicones n'ont vu leur développement réellement démarrer dans les shampooings que dans le milieu des années 80. C'est la découverte des moyens permettant d'obtenir des dispersions homogènes et stables de silicones de forte masse molaire au sein d'une composition tensioactive sans en perturber les propriétés moussantes et détergentes qui en est la cause essentielle. L'introduction des silicones insolubles dans une base aqueuse de shampooings a donc marqué véritablement la naissance des shampooings « 2 en 1 ». Il va sans dire que de nombreux brevets ont été déposés sur ce sujet par les principaux acteurs du marché leur permettant de détenir, chacun, un « domaine de formulation ».

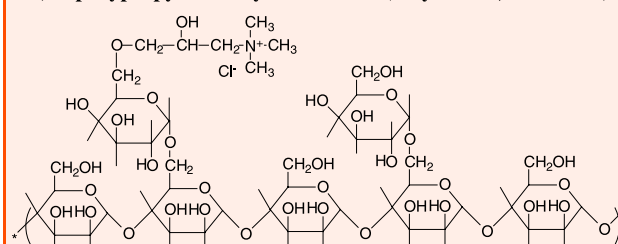
Plusieurs solutions ont été envisagées pour stabiliser une dispersion de silicone au sein d'un shampooing. Une seule est réellement satisfaisante et industriellement employée et

Encadré 5

Formules chimiques des polyélectrolytes cationiques les plus utilisés



Hydroxyéthylcellulose quaternisée avec le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (PolymerJR, Amerchol)



Gomme de Guar quaternisée avec le chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium (Jaguar, Rhodia)

Encadré 6

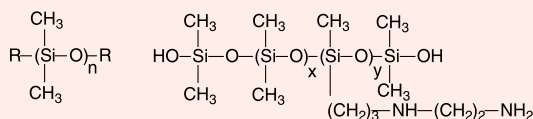
L'action d'un shampoing repose sur une succession de phénomènes hors équilibres. Celui-ci s'applique sur cheveux mouillés ; la petite quantité de produit que l'on met au contact de la chevelure est donc en premier lieu diluée par l'eau de mouillage. En jouant sur la densité de charge, la masse molaire, l'hydrophobie du polycation, la nature des détergents, la présence d'un sel qui masquera les charges ioniques des espèces en présence, il est possible de formuler des compositions qui, à ce stade, conduiront déjà à une séparation de phase.

Le *massage des cheveux et du cuir chevelu*, nécessaire pour en extraire les salissures, génère une mousse abondante qui mobilise une fraction importante des constituants de la formule ainsi que les salissures. Un coacervat présent pourra donc, en fonction de sa composition et de ses propriétés tensioactives, se retrouver plus spécifiquement dans le liquide interstitiel des parois constituant la mousse ou à l'interface air/liquide [11]. Le drainage du liquide interstitiel pourra provoquer l'adsorption sur les cheveux du coacervat qu'il contient.

Le *rinçage* casse la mousse, la dilue et l'élimine en entraînant les salissures, les tensioactifs en excès, la fraction non ou mal fixée des complexes du polyélectrolyte et des amphiphiles. Il peut également provoquer une coacervation tardive peu propice à l'adsorption sur la chevelure de la phase riche en polymère, mais permet le dépôt sur les fibres du coacervat adsorbé à la surface air/liquide de la mousse.

Encadré 7

Exemples de silicones rencontrés dans les shampoings conditionneurs



Polydiméthylsiloxanes

Amodiméthicone

repose sur les *propriétés suspensoides de certains agents nacrant*s. Des molécules comme le *distéarate d'éthylène glycol*, le *distéaryléther* ou le *1-hexadécyloxy 2-octadécanol* introduites dans des solutions tensioactives épaissies à l'aide d'amides, de sels ou de polymères jouent ce rôle. Plusieurs mécanismes, pas encore tous clairement identifiés, semblent régir ce phénomène. Ils dépendent de la *nature des nacrant*s, de leur *concentration d'utilisation*, de la *taille* et de la *forme des cristaux* qu'ils engendrent, de la *nature et de la concentration des autres constituants de la formule* et de son *mode opératoire de fabrication*. L'accroissement de la viscosité au repos des compositions, le piégeage des gouttelettes de silicone dans le milieu structuré par le réseau constitué par les cristaux de nacrant, leur présence à l'interface silicone/phase aqueuse et qui n'est pas sans rappeler la formation des émulsions de Pickering [12] – en engendrant une modification de la rhéologie de la région interfaciale et/ou en gênant stériquement la coalescence des gouttes de silicone [13-14] – sont des mécanismes qui interviennent à des degrés divers dans la stabilisation de ces systèmes.

La qualité des matières premières et le parfait contrôle du mode opératoire de fabrication des formules, en particulier de l'agitation nécessaire pour disperser la silicone et de laquelle dépendra la granulométrie de la dispersion, les cinétiques de montée en température et de refroidissement qui déterminent la taille des cristaux de nacrant, sont les facteurs clés régissant la bonne reproductibilité des fabrications industrielles.

Lors de l'utilisation de ces formules, la dilution provoquée par l'application du shampoing sur les cheveux mouillés et la diminution de viscosité à laquelle elle conduit ne sont toujours pas suffisantes pour induire le dépôt de la silicone. C'est principalement lors du rinçage de la mousse générée par le massage du shampoing dilué au contact des cheveux, mousse contenant la quasi-totalité de la silicone présente, que ce phénomène se produit et permet l'obtention des effets recherchés.

Les effets sont optimaux lorsque les cheveux sont peu ou pas sensibilisés, c'est-à-dire lorsqu'ils possèdent pleinement leur caractère hydrophobe. Ce résultat est directement lié à la quantité de silicone qui s'adsorbe préférentiellement sur ce type de cheveux [15].

Les axes actuels de formulation : la 3^e rupture

Les formulateurs se sont rapidement rendu compte qu'il était possible d'optimiser les propriétés d'embellissement des shampoings en cumulant, au sein d'une même formule, la technologie des polyélectrolytes cationiques et celle des silicones. Le cas de formules contenant l'*association de polysaccharides cationiques* et d'un *polydiméthylsiloxane* de masse molaire élevée a plus particulièrement été étudié [16-18]. Il a été ainsi constaté, sans que l'on puisse en expliquer les mécanismes, que :

- l'adsorption d'une silicone sur les cheveux est d'autant plus importante que la masse molaire du polyélectrolyte cationique est élevée ;
 - tous les polyélectrolytes cationiques considérés inhibent l'accroissement du dépôt de silicone lié à la répétition des shampoings ;
 - la présence de silicone uniformise la topologie du dépôt du polyélectrolyte cationique à la surface du cheveu.
- Ces résultats mettent en évidence la forte interdépendance existant entre les polyélectrolytes cationiques et les silicones. Elle est aujourd'hui mise à profit dans de nombreux produits qui constituent les shampoings les plus performants du marché. Dans ce domaine également, les brevets déposés par les laboratoires de formulation capillaire limitent l'accès de cette technologie aux seules sociétés déposantes.

Conclusion

Depuis plus de trente ans, trois innovations majeures ont marqué la formulation des shampoings. La première, au début des années 70, correspond à l'utilisation des *polyélectrolytes cationiques*. La seconde, au milieu des années 80, concerne l'emploi des silicones de forte masse molaire. La dernière, à partir des années 90, repose sur les *associations de ces deux familles* d'agents conditionneurs. Chacune de ces innovations a fait et continue de faire l'objet d'une activité méthodique de protection industrielle de la part des principaux acteurs du marché. Outre la liberté d'exploitation, le développement de shampoings reposant sur la technologie des silicones de type polydiméthylsiloxane nécessite une parfaite maîtrise de la formulation et des procédés de fabrication industrielle, ce qui implique des investissements de recherche importants et limite l'exploitation de ces produits. Les tendances futures du marché des shampoings sont tributaires de nombreux critères, parfois interdépendants, où se mêlent :

- les habitudes d'hygiène et de soin des populations des pays émergents ainsi que leur accès à un réseau d'eau,

- leurs attentes en termes de performances sur les fonctions des produits ainsi que sur les propriétés spécifiques qu'ils doivent traiter,

- la nécessité de proposer des produits bien tolérés,

- le respect de la protection de l'environnement,

- la législation sur l'emploi des substances chimiques.

Parmi ces critères, il est prévisible que ceux relevant des propriétés environnementales et sanitaires des substances chimiques prennent, d'année en année, un poids encore plus important. L'application du projet de réglementation européen connu sous le titre « Livre blanc de la chimie » qui, pratiquement, revient à réviser globalement l'ensemble des procédures de contrôle des produits chimiques, aura un impact sur les programmes de recherche. Par ailleurs, on peut espérer que les efforts entrepris dans le domaine de la synthèse de tensioactifs à partir de matières premières issues d'agroressources renouvelables génèreront de nouvelles molécules à la fois économiques, performantes et sans impact sur l'environnement, qui trouveront alors tout naturellement leur place dans les formulations. Enfin, l'identification de nouvelles technologies conférant les performances de confort et d'embellissement attendues par les consommateurs, tout en permettant d'être encore plus efficace sur une propriété spécifique (brillance, maintien et volume de la coiffure...) reste un souci permanent des laboratoires.

Autant de défis qui constituent de magnifiques champs d'investigations ouverts aux chercheurs tant pour mieux comprendre ces systèmes que pour les améliorer et en créer de nouveaux.

Références

- [1] Zviak C., *Science des traitements capillaires*, Masson, 1988.
- [2] Bouillon C., *Clinics in Dermatology*, 1996, 14, p. 113.
- [3] Vérité C., *L'Act. Chim.*, nov. 1999, p. 5.
- [4] Larson R.G., *Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, 1999.
- [5] Ho Tan Tai L., *Formulating detergents and personal care products, a complete guide to product development*, AOCs Press, 2000.

- [6] US 3,816,616 accordé le 11 juin 1974 à Warner-Lambert de Morris Plains, New Jersey.
- [7] Goddard E.D., *Polymers/Surfactant Interaction in Applied Systems, Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*, E.D. Goddard, J.V. Grubber (eds), Marcel Dekker, New York, 1999.
- [8] Dubin P.L., Oteri R., *J. of Colloid and Interface Science*, 1983, 95, p. 453.
- [9] Veis A. et al., *Biopolymers*, 1967, 5, p. 37.
- [10] Tainaka K., *Biopolymers*, 1980, 19, p. 1289.
- [11] Gamez-Garcia M., *IFSCC Magazine*, 2001, 4/2, p. 99.
- [12] Pickering S.U., *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, p. 2001.
- [13] Tambe D.E., Sharma .M.M., *J. of Colloid and Interface Science*, 1993, 157, p. 244.
- [14] Tambe D.E., Sharma M.M., *J. of Colloid and Interface Science*, 1994, 162, p. 1.
- [15] Watanabe S., Yahagi K., *Nihon Keshôhin Gijutsushakai-Shi*, 1995, 29(1), p. 64.
- [16] Gruber J.V., Lamoureux B.R., Jochi N., Moral L., *Colloids and Interfaces B: Biointerfaces*, 2000, 19(2), p. 127.
- [17] Gamez-Garcia M., Gruber J.V., Winnik F., Lamoureux B.R., *XXIst IFSCC International Congress*, 2000, Berlin-Processing, p. 176.
- [18] Larrey M.D., Quaglino V., Ricca J.M., *Cosmetics News XXI*, janv./fév. 1998, 118, p. 40.



C. Dubief

Claude Dubief

est ingénieur de recherche dans les laboratoires de RAD capillaire de L'Oréal Recherche, Clichy France*.



V. Nardello-Rataj

Véronique Nardello-Rataj

est maître de conférence à l'université de Lille**.

* Centre Eugène Schueller, 66 rue Henri Barbusse, 92117 Clichy Cedex.
Courriel : cdubief@rd.loreal.com

** Laboratoire d'oxydation et de formulation, LCOM, UMR CNRS 8009, bât. C6, 59655 Villeneuve d'Ascq.
Tél./fax : 03 20 33 63 69.
Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr

