

Tensioactifs basés sur des sucres

Synthèses et exemples d'utilisation en cosmétique

Sébastien Kerverdo et Bernard Brancq

Résumé Cet article s'intéresse à la fabrication et à la formulation des tensioactifs utilisés pour la préparation de produits cosmétiques. Il met l'accent sur les tensioactifs dérivés de matières premières renouvelables, et notamment les sucres.

Mots-clés Tensioactif, cosmétique, formulation, alkylpolyglycoside (APG), alkylpolyglucoside, sorbitan, saccharose, ester.

Abstract **Surfactants based on carbohydrate: synthesis and examples of use in cosmetics**
This article covers the manufacturing and the formulation of surfactants used in the cosmetic business. It emphasizes on the surfactants based on renewable raw materials, and more specifically on carbohydrate materials.

Keywords Surfactant, cosmetics, formulation, alkylpolyglycoside (APG), alkylpolyglucoside, sorbitan, saccharose, ester.

Un produit cosmétique est une préparation qui a pour fonction d'améliorer l'aspect esthétique ou la propreté de l'utilisateur. Des produits comme le savon d'Alep, inventé il y a plus de 3 000 ans en Syrie, ou les huiles parfumées et le khôl utilisés dans l'Égypte antique nous montrent que la cosmétique est une discipline d'un âge respectable. Les produits cosmétiques n'ont cessé depuis d'évoluer pour devenir plus sûrs et plus faciles à utiliser. Ainsi, pour lutter aujourd'hui contre la sécheresse de la peau, de nombreuses crèmes hydratantes efficaces sont disponibles sur le marché. Des crèmes qui, à la différence des célèbres bains de lait d'ânesse de Cléopâtre, sont également compatibles avec les modes de vie et de consommation actuels, notamment pour ce qui concerne les temps d'utilisation et la surface de la salle de bain. Le besoin en nouvelles matières premières innovantes permettant de fabriquer de nouveaux produits adaptés aux attentes des consommateurs ne s'est jamais démenti depuis.

Le marché européen des cosmétiques représentait environ 70 milliards d'euros en produits finis pour l'année 2006 (environ 30 % du marché mondial). En considérant le vieillissement des populations occidentales, et leur souhait de garder une allure plus jeune, ainsi que les pays en développement qui s'ouvrent à la consommation de masse, il est raisonnable d'être confiant sur les perspectives de croissance de ce marché.

Il existe aujourd'hui un très large éventail d'ingrédients à la disposition du formulateur cosmétique pour créer sa formule. Parmi ces ingrédients, les tensioactifs occupent une place de choix. Le propos de cet article est de décrire la synthèse des tensioactifs basés sur des sucres, et leur utilisation en formulation.

Quelques généralités sur les tensioactifs

Un tensioactif est une molécule qui présente la propriété de diminuer l'énergie de surface entre deux phases (par

exemple, air/eau ou eau/huile). Il possède une structure amphiphile, c'est-à-dire composée de deux parties : l'une hydrophobe (ou lipophile), la « queue », et l'autre hydrophile, la « tête » (figure 1). Le caractère plus ou moins hydrophile d'un tensioactif peut être apprécié à l'aide de l'échelle HLB (« hydrophile lipophile balance »). Cette échelle semi-empirique va de 0 à 20 et permet d'estimer rapidement l'hydrophilie d'un tensioactif, ainsi que ses propriétés (tableau I).

Il existe quatre familles de tensioactifs : les anioniques, cationiques, amphotères et non-ioniques (tableau II). Les noms des molécules sont indiqués selon la terminologie INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients). C'est la terminologie utilisée sur les emballages des produits cosmétiques pour indiquer leur composition au consommateur. Cette liste est loin d'être exhaustive et vise juste à illustrer la diversité des ingrédients couramment

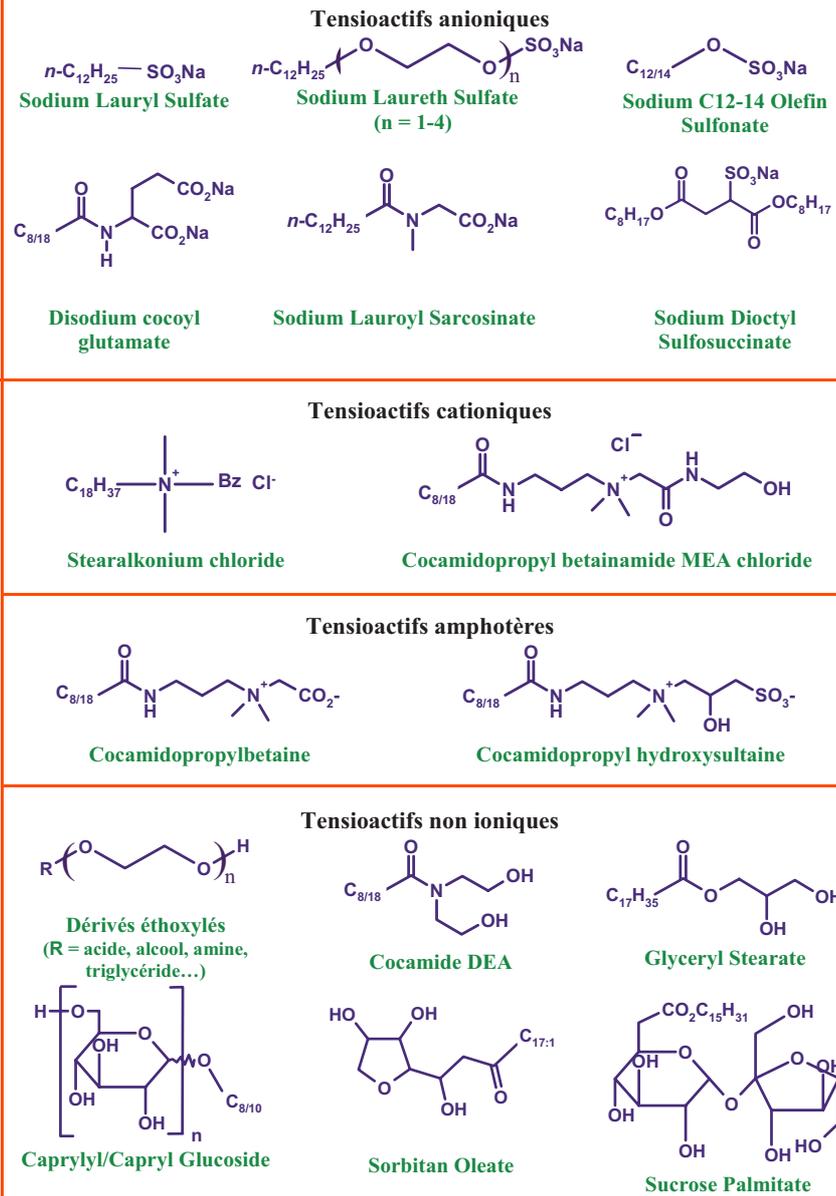


Figure 1 - Structure amphiphile d'un tensioactif.

Tableau I - Échelle de HLB (« hydrophile lipophile balance »).

HLB	Solubilité du tensioactif	Utilisations
0-3	Soluble dans l'huile	Antimoussant
2-6	Dispersible à soluble dans l'huile	Émulsifiant E/H
6-9	Dispersible dans l'eau	Mouillant
9-20	Soluble dans l'eau	Émulsifiant H/E
13-20	Soluble dans l'eau	Détergent, moussant
17-20	Soluble dans l'eau	Solubilisant, hydrotrope

Tableau II - Exemples de tensioactifs ioniques, non ioniques et amphotères.



rencontrés dans une salle de bain. Les structures indiquées peuvent prêter à confusion en laissant croire qu'il s'agit de produits purs. En pratique, les tensioactifs se présentent souvent sous forme de mélanges plus ou moins complexes, notamment pour la partie grasse qui est le plus souvent issue de l'oléochimie et qui existe sous forme de coupes comportant des chaînes hydrocarbonées de différentes longueurs [1].

• Les alkylsulfates et sulfonates sont utilisés pour leur pouvoir détergent dans des formulations d'hygiène (shampoings ou gels douches). Plusieurs millions de tonnes par an de ces **tensioactifs anioniques** sont fabriquées dans le monde. Ils sont performants et bon marché, ce qui explique qu'on les retrouve dans la majeure partie des formulations nettoyantes. En cosmétique, ils sont donc généralement utilisés en association avec d'autres tensioactifs comme par exemple les acylats d'acides aminés (acide glutamique, taurine, sarcosine) ou d'hydrolysats de protéines.

• Les **dérivés cationiques** sont surtout utilisés pour les produits capillaires. Leur charge positive leur permet de se fixer sur les cheveux par interaction avec les protéines chargées

négativement au pH d'utilisation. Ce phénomène rend les cheveux plus lisses et faciles à coiffer. Les dérivés cationiques ont également des propriétés antibactériennes. La principale utilisation des tensioactifs cationiques concerne des applications textiles comme agent adoucissant.

• Parmi les **tensioactifs amphotères**, le plus couramment utilisé est la cocamidopropyl-bétaine (ou CAPB). Ce produit est un détergent très doux qui conduit à une grande quantité de mousse possédant de bonnes propriétés sensorielles. Il est donc logiquement utilisé dans un grand nombre de formulations d'hygiène.

• Les tensioactifs **non ioniques** sont par définition non chargés. Ils sont donc moins sensibles à la présence d'électrolytes et sont compatibles avec les tensioactifs anioniques et cationiques. Ils sont également moins irritants. Ces avantages expliquent qu'ils sont préférentiellement utilisés dans les émulsions de soin. On peut les classer en trois sous-familles : les dérivés éthoxylés, les dérivés du glycérol et les dérivés de sucres.

Les dérivés éthoxylés sont préparés par réaction d'oxyde d'éthylène sur des substrats tels que les acides, alcools et amines grasses, ou encore des triglycérides. La réaction d'éthoxylation ne conduit pas à un produit de structure définie, mais plutôt à un mélange. Par exemple, la réaction d'une mole d'alcool laurique avec 4 moles d'oxyde d'éthylène conduit au laureth-4. Ce produit correspond en réalité à un mélange de différents adduits avec un degré de polymérisation moyen de 4. Il faut signaler que la répartition entre les adduits dépend également du procédé de fabricant. Les dérivés éthoxylés de haut HLB sont solubles dans l'eau à température ambiante. Lorsque la solution est chauffée, les liaisons hydrogène entre la chaîne polyoxyéthylène et l'eau se rompent, le tensioactif devient insoluble et précipite. La température à laquelle se produit le phénomène correspond au *point de trouble*. Ce phénomène est très utile pour caractériser l'hydrophilie des tensioactifs éthoxylés. Les dérivés éthoxylés sont des tensioactifs bon marché et performants. Ils subissent cependant la désaffection des consommateurs, et donc des formulateurs, à cause de l'origine pétrolière de la tête hydrophile. La tendance actuelle du marché est une demande de tensioactifs issus de substances renouvelables. Celle-ci va dans le bon sens, notamment pour répondre aux attentes sociétales pour un développement plus durable, mais cela ne signifie pas que les « vieux » tensioactifs issus de la pétrochimie sont nocifs ou toxiques comme cela est parfois écrit abusivement.

Les dérivés de glycérol sont probablement les tensioactifs d'origine renouvelables les plus simples. Les monoesters de glycérol, comme le monostéarate de glycérol (MSG), sont facilement obtenus par transestérification d'une huile végétale par deux équivalents de glycérol. Le MSG est un co-émulsifiant (ou émulsifiant secondaire) efficace et bon marché qui est utilisé dans de nombreuses crèmes ou lotions. Il existe également des esters de polyglycérol synthétisés par réaction d'un acide gras avec du

polyglycérol, lui-même obtenu par condensation alcaline du glycérol à haute température.

Nous allons maintenant découvrir les tensioactifs d'origine renouvelable dérivés de sucres.

Les tensioactifs dérivés de sucres

Les alkylpolyglucosides

La synthèse d'un alkylpolyglucoside (APG) par une réaction de glucosylation entre un sucre réducteur et des alcools relativement hydrophiles a été décrite par Fischer en 1893 [2] (figure 2). Le glucose étant le sucre le moins cher et le plus abondant, il est donc majoritairement utilisé et conduit à un alkylpolyglucoside. D'autres sucres tels le xylose ou des pentoses sont également utilisés pour former des alkylpolyxylosides (APX) ou alkylpolypentosides (APP).

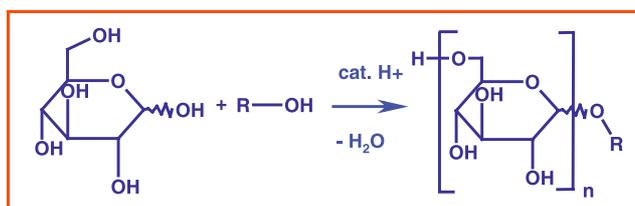


Figure 2 - La réaction de Fischer : synthèse d'un alkylpolyglucoside.

La réaction de Fischer n'a pas connu de développement industriel pendant quelques dizaines d'années. Les premiers brevets protégeant un procédé viable ont été déposés à la fin des années 60. Les premiers glucosides (sur chaînes C8/10) ont été lancés dans les années 70. Les procédés ont par la suite été améliorés pour permettre la synthèse d'APG avec des chaînes grasses plus longues. Les travaux de recherche pour améliorer ces procédés se poursuivent encore aujourd'hui avec notamment l'utilisation de catalyseurs supportés [3], de liquides ioniques [4] ou des micro-ondes [5]. On estime la consommation mondiale annuelle d'APG à environ 100 000 tonnes.

Les grandes lignes du procédé industriel de synthèse d'un APG sont indiquées dans la figure 3. La première étape est la mise en suspension du glucose dans un excès d'alcool. La réaction d'éthérification est conduite sans solvant, en milieu hétérogène et en évacuant sous vide l'eau formée. L'excès d'alcool minimise la formation de polydextrose par condensation du glucose sur lui-même. Ce coproduit est retiré par une simple filtration. La suite du procédé dépend de la solubilité de l'APG dans l'eau. Si celui-ci est soluble, il sera mis en solution après évaporation de l'alcool en excès. S'il est insoluble, le mélange APG/alcool sera conservé et mis sous forme d'écaillés ou de pastilles.

Il est également possible de réaliser la synthèse

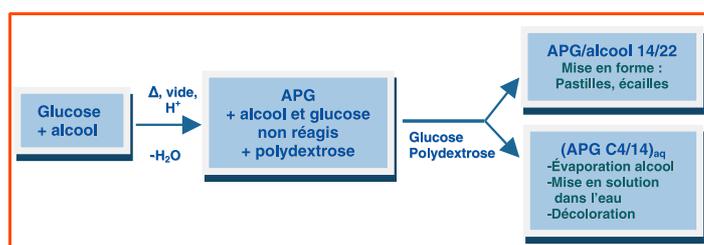


Figure 3 - Procédés industriels de fabrication des APG.

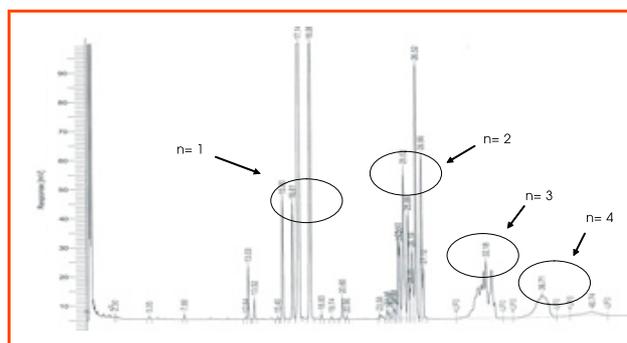


Figure 4 - Chromatogramme en phase gaz d'un butylglucoside.

d'APG selon un procédé en deux étapes : synthèse d'un APG avec un alcool court (habituellement du butanol), puis trans-acétalisation avec un alcool plus long.

Si ces procédés paraissent relativement simples sur le papier, ils demandent en réalité un certain savoir-faire pour obtenir les APG de façon reproductible et exempts d'impuretés. La couleur induite par la dégradation du sucre ou l'odeur piquante des alcools résiduels (principalement de C4 à C10) sont des critères qui permettent de juger de la qualité d'un APG. Les APG solubles dans l'eau (de C4 à C14), à HLB élevée donc, sont utilisés dans différents domaines d'application comme l'hygiène cosmétique, la détergence ou d'autres applications industrielles. Ils représentent la majeure partie du volume consommé d'APG. Les APG à chaînes longues (de C14 à C22) sont utilisés comme émulsifiants dans le soin cosmétique et représentent des volumes plus modestes.

On peut remarquer que la synthèse d'APG respecte les grands principes de la chimie verte. Celle-ci a lieu sans solvant, ne produit quasiment aucun rejet ou déchet (économie d'atomes), et les matières premières utilisées sont d'origine renouvelable.

Les APG peuvent être analysés par chromatographie en phase gaz après dérivation des fonctions hydroxyle (figure 4). On remarque rapidement que le terme APG ne correspond pas à une structure univoque telle qu'obtenue avec les réactions de protection/déprotection habituellement réalisées en chimie des sucres [6], mais plutôt à un mélange complexe. Les quatre isomères correspondant au monoglucoside se présentent sous la forme d'anomères α ou β des configurations furanoside ou pyranoside (figure 5).

Les monoglucosides peuvent continuer à réagir avec le glucose pour conduire aux di-, tri- et polyglucosides. Le nombre moyen d'unité de sucre greffée par chaîne grasse est un paramètre important pour les propriétés applicatives d'un APG. Celui-ci est défini par le degré de polymérisation (DP) qui est estimé par la formule :

$$DP = \sum (\% * n), \text{ avec } n = 1 \text{ à } \infty.$$

Les DP des APG présents sur le marché sont compris entre 1,2 et 2 [7].

La chimie des APG fait toujours l'objet de développements industriels, et de nouvelles structures ont récemment vu le jour. Dans la figure 6 est indiquée la réaction de glycosylation d'un alcool de Guerbet (l'octyldodécanol) avec du xylose. Un alcool de Guerbet est obtenu par la réaction éponyme qui consiste à dimériser un alcool linéaire à haute température et en milieu alcalin [8]. Ces alcools ramifiés présentent des points de fusion beaucoup plus faibles que leurs

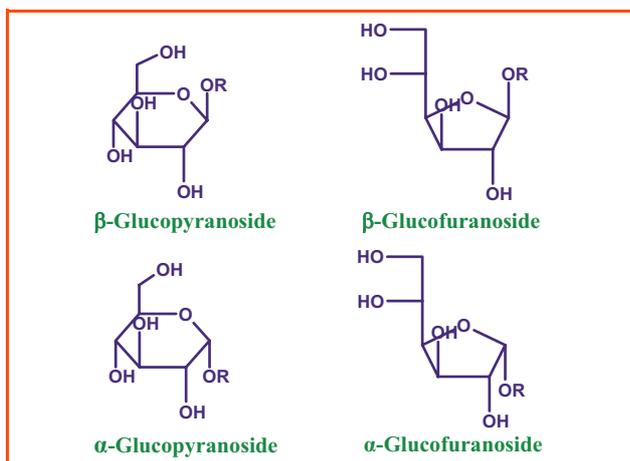


Figure 5 - Isomères d'un alkylmonoglucoside.

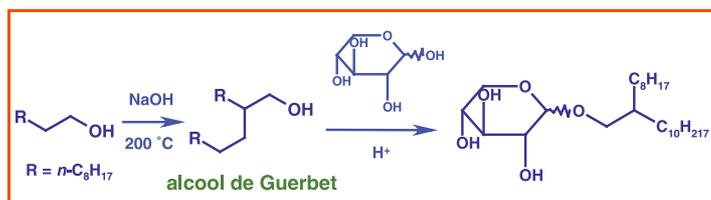


Figure 6 - Synthèse et glycosylation d'un alcool de Guerbet.

homologues linéaires. Par exemple, l'octyldodécanol a un Pf de - 1 °C tandis que l'eicosanol a un Pf de 63 °C. Le mélange octyldodécylxyloside et octyldodécanol ainsi obtenu est liquide à température ambiante, et donc beaucoup plus facile à manipuler industriellement.

La réaction de glycosylation peut également être réalisée entre un sucre et un polyol (glycérol, sorbitol, xylitol...). Les produits issus de cette synthèse ne sont plus des tensioactifs, mais sont plutôt utilisés pour leurs activités biologiques. La figure 7 indique la synthèse du xylitylglucoside qui est utilisé comme actif hydratant et anti-âge. Une famille de molécules relativement similaire et possédant également une activité anti-âge est récemment apparue sur le marché (figure 8). Ces actifs sont obtenus par la réaction de C-glycosylation entre la 1,3-pentanedione et du xylose, puis élimination simultanée d'un acétate par un mécanisme de type rétro-aldolisation, et enfin par une réduction énantiosélective de la fonction cétone. Cette réaction mise au point dans le laboratoire de Pr. Lubineau a lieu dans l'eau [9].

D'autres développements ont été entrepris par les fabricants pour fonctionnaliser des APG par différents

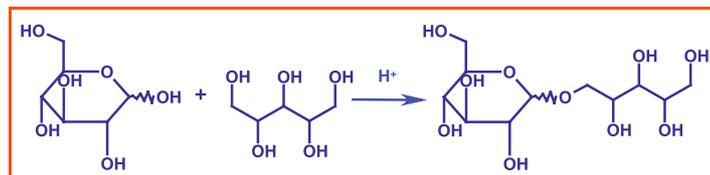


Figure 7 - Glucosylation du xylitol.

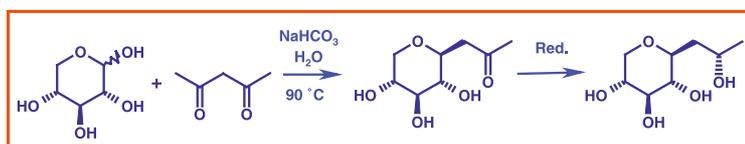


Figure 8 - C-glycosylation du xylose par la 2,4-pentanedione.

groupements anionique, cationique, polyoxyéthylène... Ces produits présentent des propriétés intéressantes, mais à notre connaissance, seuls les dérivés estérifiés et/ou éthoxylés sont présents sur le marché. Les autres sont restés au stade du développement.

Finalement, les propriétés toxicologiques, écotoxicologiques et dermatologiques des APG sont sûrement celles qui présentent le plus d'intérêt [10]. La détermination de ces propriétés se fait à l'aide de tests normalisés OCDE (Organisation de coopération et de développement économiques). Les APG ne sont pas toxiques par ingestion ou par contact avec la peau et ont une très bonne tolérance dermatologique. Cette tolérance est évaluée par des tests d'irritation sur volontaires puis par cosmétovigilance. Celle-ci consiste à suivre et recueillir les éventuels effets indésirables de tous les produits finis mis sur marché qui contiennent la matière première étudiée. Le dernier point concerne les propriétés environnementales. Les APG sont facilement biodégradables et peu toxiques vis-à-vis de l'environnement terrestre ou aquatique (algues, poissons et daphnies).

Les esters de sorbitan

Historiquement, les esters de sorbitan sont les premiers tensioactifs basés sur un dérivé de sucre. Ils sont obtenus selon un procédé impliquant deux réactions : la première est la déshydratation du sorbitol en sorbitan, puis en isosorbide (le sorbitol étant obtenu par hydrogénation du glucose) ; la deuxième est l'estérification des polyols déshydratés. Ce procédé a lieu sans solvant à haute température et en présence d'une catalyse basique (figure 9). La réaction peut également être réalisée par transestérification avec un ester méthylique. Les longueurs de chaînes grasses sont habituellement comprises entre C12 (acide laurique) et C18:1 (acide oléique).

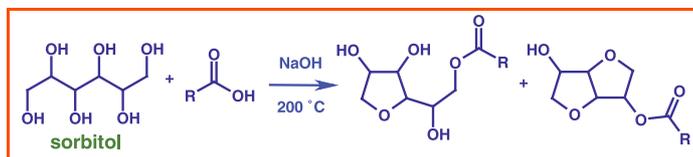


Figure 9 - Synthèse d'un ester de sorbitan.

Les esters de sorbitan se présentent sous la forme de mélanges complexes de mono, di ou triesters de sorbitol, sorbitan ou isosorbide et de leurs régioisomères [11]. Les propriétés du tensioactif étant dépendantes de la composition du mélange et donc du procédé dont il est issu, elles peuvent donc varier notablement d'un fabricant à un autre. Les esters de sorbitan ont un HLB compris entre 4 et 8, ce sont des tensioactifs plutôt lipophiles. Cette famille de produits est donc utilisée en cosmétique surtout comme émulsifiant secondaire pour la réalisation d'émulsion eau/huile. Une majeure partie des volumes fabriqués d'esters de sorbitan est utilisée par ailleurs comme matière première pour la fabrication des polysorbates. Ceux-ci sont obtenus par la réaction de l'ester avec 20 équivalents molaires d'oxyde d'éthylène. Les polysorbates sont des tensioactifs hydrophiles performants mais qui ne peuvent plus revendiquer une origine 100 % renouvelable. Généralement, les esters de sorbitan et polysorbates sont utilisés en couple, ce qui permet de moduler facilement le HLB du mélange émulsifiant selon les caractéristiques recherchées.

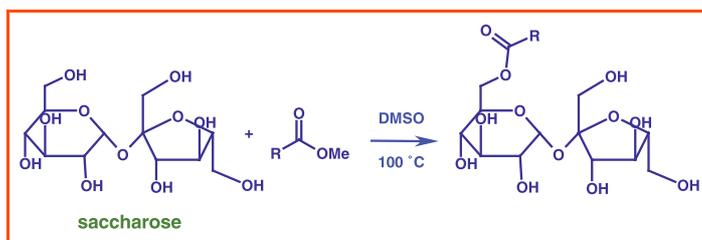


Figure 10 - Synthèse d'un ester de saccharose par transestérification.

Les esters de saccharose ou sucroesters

Les sucroesters sont une famille de tensioactifs apparue relativement récemment sur le marché. Les volumes fabriqués annuellement sont estimés à quelques milliers de tonnes. Ils sont obtenus industriellement par transestérification d'esters gras méthyliques par du saccharose (figure 10). Ils existent sous forme de mélange de différents HLB selon leur proportion respective de mono-, di- et polyesters. Ces tensioactifs sont particulièrement intéressants pour leurs très bonnes propriétés toxicologiques et environnementales et sont très bien tolérés par la peau. En cosmétique, les sucroesters hydrophiles de haut HLB sont les plus utilisés, principalement pour la réalisation d'émulsion huile/eau, crème et lait de soin notamment. Ils restent cependant relativement peu présents dans les produits cosmétiques et sont aujourd'hui majoritairement utilisés dans le domaine alimentaire.

La synthèse des sucroesters a fait l'objet de nombreuses études académiques décrivant des séquences de protection/déprotection dans un solvant, d'acylation dans l'eau ou encore par catalyse enzymatique [12]. Les difficultés du procédé proviennent d'une relative fragilité du saccharose non protégé à des températures élevées, et particulièrement en milieu basique ou acide, ainsi que d'une tendance à favoriser la polysubstitution. Industriellement, l'utilisation de sucre protégé n'est pas viable. Le point clé du procédé est donc le contrôle de la stœchiométrie d'addition en essayant de favoriser l'obtention de monoester à partir du saccharose non protégé. La transestérification a lieu dans le DMSO avec évaporation en continu du méthanol formé. En fin de réaction, la majeure partie DMSO est distillée. Pour finir, l'ester obtenu est lavé avec de l'acétate d'éthyle pour enlever le DMSO résiduel, puis séché. Ce procédé est relativement lourd à mettre en œuvre en comparaison de ceux des tensioactifs précédents.

Les alkylméthylglucamides

Les alkylméthylglucamides ont été développés dans les années 90. Ils n'ont pas eu le succès attendu sur les marchés cosmétiques et ne sont actuellement que peu ou pas utilisés. Ils seront cependant brièvement développés dans ce paragraphe car la chimie mise en œuvre paraissait réellement séduisante pour le domaine des tensioactifs basés sur des sucres.

Les alkylméthylglucamides sont obtenus par une réaction en deux étapes (figure 11). La première implique l'amination réductrice dans l'eau d'un sirop de glucose par la méthylamine. L'amine secondaire ainsi obtenue est ensuite acylée par un ester gras méthylique en milieu fondu, sans solvant additionnel.

Il y a plusieurs raisons qui expliquent l'échec de cette

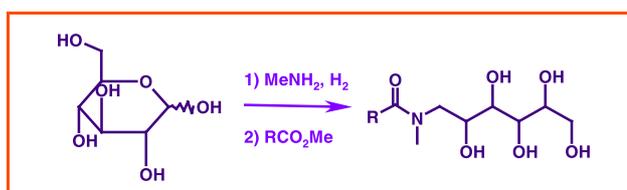


Figure 11 - Synthèse d'alkylméthylglucamide.

famille de tensioactifs. La principale est probablement la teneur résiduelle en amines libres qui posait des problèmes d'odeur et qui pouvait potentiellement générer des nitrosamines (cancérogènes) dans le produit fini. Une autre raison est la difficulté de réaliser la seconde étape du procédé. La réaction sans solvant est conduite à des températures élevées où une déshydratation partielle de la chaîne polyol en dérivés cycliques (furane et pyrane) est observée. Les tensioactifs obtenus étaient donc moins hydrophiles qu'espérés.

Exemples de mise en œuvre

Formulation d'un shampoing

On pourrait croire à tort l'unique fonction d'un shampoing est de laver les cheveux. Si c'était le cas, la taille des linéaires de supermarché serait probablement beaucoup plus réduite. En pratique, si le rôle premier du shampoing est effectivement de laver, il doit également, et surtout, donner un petit moment de plaisir à l'utilisateur. Le toucher et le volume de mousse, l'aspect du shampoing et son parfum seront donc des critères déterminants pour l'achat du produit.

Le tableau III reprend une liste de matières premières largement utilisées pour la formulation d'un shampoing en indiquant la principale fonction de celle-ci. Le détergent principal utilisé dans la majeure partie des produits du marché est le lauryl éther sulfate de sodium (ou LesNa), obtenu par sulfatation d'un alcool C12 éthyloxy avec 3 moles d'oxyde d'éthylène. Ce tensioactif possède une très bonne efficacité détergente et son prix est peu élevé. Mais son premier inconvénient est qu'il conduit à une faible quantité de mousse dotée de mauvaises propriétés sensorielles. Le second est qu'il est relativement irritant pour la peau et les yeux. Ces inconvénients peuvent être surmontés en associant ce tensioactif anionique avec un tensioactif non ionique comme un APG ou avec un tensioactif amphotère comme la cocamidopropyl bêtaine. L'augmentation du volume de mousse se mesure en suivant le protocole normalisé de Ross-Miles (ISO 696-1975). L'association avec un APG comme le décylglucoside conduit à une amélioration

Tableau III - Composition type d'un shampoing.

Fonction	Matières premières
Détergent principal	Sodium laureth sulfate
Détergent secondaire	Caprylyl/capryl glucoside, coco-glucoside, cocoamidopropyl bêtaine
Tensioactif moussant	Cocamide DEA, cocamide MEA
Épaississant	NaCl, acrylates copolymer, xanthan gum
Actifs	Piroctone olamine, xylityl glucoside, polyquaternium
Conservateurs	Methylparaben, ethylparaben, phenoxyethanol

du volume, de la texture et du toucher de la mousse. La diminution de l'irritation oculaire est mesurée par la méthode *in vitro* dite HET-CAM. Elle permet de visualiser l'effet irritant d'une substance mise en contact avec la membrane chorioallantoïque d'un œuf de poule embryonné par l'apparition de phénomènes d'hémorragie ou de coagulation sur celle-ci. L'association d'un APG avec le LesNa permet au global d'avoir un mélange moins irritant. Pour améliorer encore le volume, et surtout la stabilité de la mousse, il est possible d'ajouter un troisième tensioactif de type cocamide DEA qui est un amide obtenu entre un acide gras et de la diéthanolamine (DEA). Ce dernier tensioactif permet d'améliorer encore la texture de la mousse qui doit être douce et onctueuse, et d'augmenter sa stabilité. L'évaluation de cette texture (appelée également évaluation hédonique) est réalisée par des panels d'utilisateurs avec des méthodologies minimisant la subjectivité de l'analyse. Les paramètres de mousse (volume, stabilité et toucher) sont très importants car dans l'esprit du consommateur, et même si ce n'est pas tout à fait exact, ils sont directement corrélés à l'efficacité du produit.

Un autre paramètre important, lui aussi synonyme d'efficacité pour le consommateur, est l'épaisseur (la viscosité) du shampoing. Pour les formulations contenant du lauryl ether sulfate de sodium et de la cocamidopropyl betaine, la viscosité est simplement augmentée par ajout de chlorure de sodium. Dans les autres cas, il est possible d'utiliser des polymères synthétiques épaississants dérivés de monomères acryliques désignés sous le nom générique de polyacrylate ou un polysaccharide d'origine végétale comme la gomme de xanthane.

La présence d'un composé possédant une activité antipelliculaire (piroctone olamine), qui facilite le démêlage (polyquaternium) ou qui améliore l'aspect du cheveu (xylityl glucoside) est un critère supplémentaire de différenciation. Ce dernier actif obtenu à partir du glucose et du xylitol (*figure 7*) permet d'augmenter l'hydratation du cheveu et de renforcer sa structure. L'effet de son action peut être visualisé simplement par un agrandissement de cheveux lavés par un shampoing contenant 1,5 % de xylityl glucoside ou par un shampoing n'en contenant pas (*figure 12*).

Un shampoing est composé d'environ 20 % de matière active, dont une majeure partie de tensioactifs, et d'environ 80 % d'eau. Il est donc indispensable d'ajouter un conservateur pour éviter l'apparition de germes, bactéries ou moisissures. Les parabens (esters d'acide *para*-hydroxybenzoïque) sont des conservateurs encore largement utilisés, mais qui font actuellement l'objet d'un fort rejet de la part du consommateur suite à un soupçon infondé de caractère cancérigène [13]. Actuellement, de nombreux développements sont consacrés à la mise au point d'un conservateur « vert ».

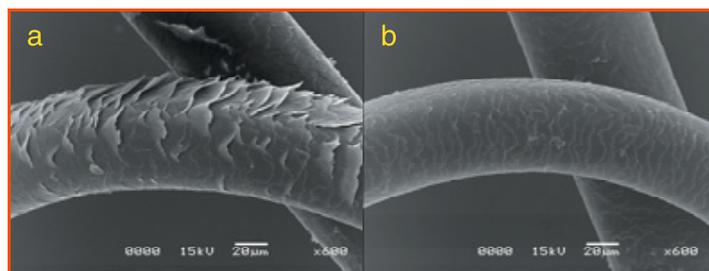


Figure 12 - Influence du xylitylglucoside sur l'aspect du cheveu après lavage : (a) Lavage avec un shampoing sans actif ; (b) Lavage avec le même shampoing contenant 1,5 % d'actif.

La préparation d'un shampoing ne demande pas d'outils de production très sophistiqués. En pratique, une cuve dotée d'une agitation correcte est souvent suffisante, la plupart des matières premières étant liquides ou solubles dans l'eau à température ambiante.

Formulation d'un produit de soin

On entend par produits de soin, ceux destinés à protéger ou à corriger l'aspect de la peau du visage ou du corps. Ils se présentent généralement sous la forme d'un mélange de deux phases grasse et aqueuse dispersées l'une dans l'autre et stabilisées par plusieurs excipients. La mise au point d'une formulation de soin est relativement plus complexe qu'un shampoing. La base de matières premières utilisables est notamment plus fournie, ce qui rend plus difficile les généralisations sur la nature des excipients présents.

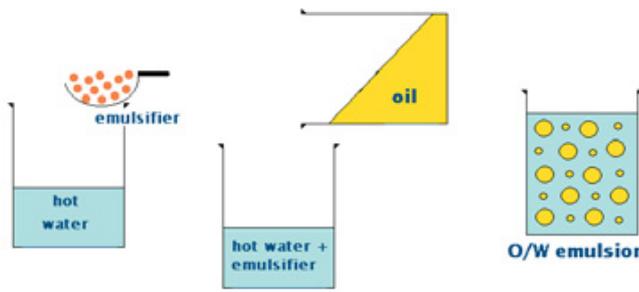
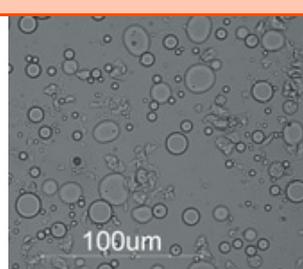
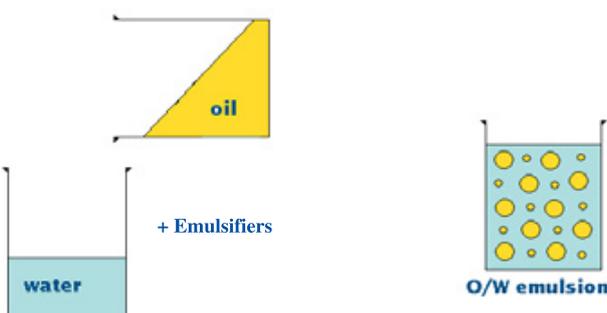
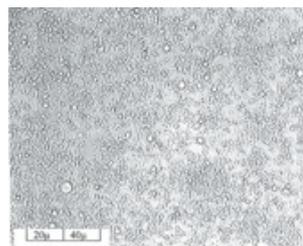
Nous avons indiqué précédemment que les APG émulsifiants se présentent généralement sous forme d'un mélange d'alcools gras et de glucosides. Ce mélange est assimilé à une base auto-émulsifiable car il contient un tensioactif (l'APG) et un épaississant de phase grasse (l'alcool gras) auxquels il suffit d'ajouter de l'eau et de l'huile pour obtenir une émulsion après agitation. Selon ce schéma très simple, 5 % de cetearyl alcohol et cetearylglucoside (nom INCI du mélange APG + alcool C16/18), 20 % d'isononyl isononanoate, un conservateur et le complément d'eau à 100 % conduisent, après agitation, à une belle crème blanche hydratante. Les propriétés hydratantes de cette formule proviennent de l'organisation de l'émulsifiant en cristaux liquides de forme lamellaire qui agissent comme barrière cutanée en diminuant les pertes en eau de la peau (*figure 13*). L'hydratation, qui est souvent la première propriété recherchée par le consommateur, est mesurée par différentes techniques *in vivo*. Par exemple, la cornéométrie mesure la capacité électrique de l'épiderme, elle-même fonction de sa teneur en eau. Il est également possible de mesurer directement la perte insensible en eau (PIE) à l'aide d'un évaporimètre.



Figure 13 - Visualisation par diffractométrie de cristaux liquides d'APG et d'alcools gras dans une émulsion.

Le procédé de fabrication a une certaine influence sur l'aspect final de la formulation. Le *tableau IV* montre deux façons de réaliser un lait corporel de même composition. La modification de l'ordre d'introduction des matières premières et du mode d'agitation conduit à des formulations dont la viscosité diffère notablement. Un cisaillement plus rapide conduit à une dispersion de gouttelettes plus fines, et donc à une viscosité plus élevée. Pour le procédé 1, avec un cisaillement faible, il est nécessaire de solubiliser au préalable les différents excipients dans la phase aqueuse à 80 °C. La phase grasse à 80 °C est ensuite ajoutée et dispersée dans la phase continue. Si le cisaillement est plus efficace (procédé 2), il est possible d'ajouter toutes

Tableau IV - Influence du procédé sur l'aspect de la formule.

Lait corporel hydratant			
Procédé 1			
			Défloculeuse Faible cisaillement Viscosité 1000 mPa.s
Procédé 2			
			Rotor-Stator Fort cisaillement Viscosité 14000 mPa.s
Composition : <ul style="list-style-type: none"> - Émulsifiants : cetearyl alcohol et cetearylglucoside (1 %), glyceryl stearate (1 %), PEG-100 stearate (1 %) - Épaississant : hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer (0,2 %) - Phase grasse : isononyl isononanoate (3 %), isohexadecane (3 %), diméthicone (1 %) - Phase aqueuse : glycérine (5 %), conservateur (0,5 %), eau (ajustement à 100 %) 			

les matières premières en « one pot ». Les textures des laits obtenus sont douces et leurs aspects blancs et brillants. Ces propriétés sensorielles sont représentatives de celles obtenues habituellement avec les glucosides émulsifiants.

Les difficultés de formulation surviennent généralement lorsqu'un actif doit être incorporé dans la formule. Celui-ci peut avoir un effet déstabilisateur (filtres chimiques ou minéraux utilisés pour les crèmes solaires), nécessiter un pH extrême (α -hydroxyacide tel que l'acide glycolique), ou encore conduire à l'apparition d'une coloration jaunasse avec le temps (dihydroxyacétone ou DHA). Les APG sont des émulsifiants efficaces qui permettent souvent de surmonter ces difficultés, parfois avec l'aide d'un polymère épaississant, et de conduire à des formulations stables et possédant un bon toucher.

Conclusion

Les tensioactifs dérivés de sucres sont des ingrédients de choix pour le formulateur cosmétique. Ils sont performants et présentent de bonnes propriétés dermatologiques et toxicologiques. Leur origine verte répond également aux attentes des consommateurs pour des produits ayant un impact réduit sur l'environnement.

Le défi à surmonter pour le développement de nouveaux tensioactifs verts basés sur des sucres ou d'autres substances renouvelables est la mise au point de produits au moins aussi performants que ceux existant, avec des coûts de fabrication du même ordre de grandeur, voire inférieurs. À la difficulté de ce cahier des charges s'ajoute actuellement la mise en place de la réglementation REACH.

Difficile ne signifiant pas impossible, la recherche de nouvelles molécules tensio-actives dédiées à la cosmétique

ou à d'autres marchés fait toujours l'objet de nombreux travaux aussi bien chez les industriels que dans le monde académique.

Références

- [1] Pel A., *OCL*, **2001**, 8(2), p. 145.
- [2] Fischer E., *Ber.*, **1893**, 26, p. 2400.
- [3] Roy B., Mukhopadhyay B., *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, p. 3783.
- [4] Park T.-J., Weiwer M., Yuan X., Baytas S.N., Munoz E.M., Murugesan S., Linhardt R.J., *Carbohydr. Res.*, **2007**, 342, p. 614.
- [5] Bornaghi L.F., Poulsen S.-A., *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, p. 3485.
- [6] a) Nicolau K.C., Mitchell H.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, p. 1576 ;
b) Jensen K.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, p. 2219.
- [7] Rodriguez V.B., Alameda E.J., Requana A.R., Garcia Lopez A.I., Bailon-Moreno R., Aranda M.C., *J. Surf. Det.*, **2005**, 8(4), p. 341.
- [8] O'Lenick Jr A.J., *J. Surf. Det.*, **2001**, 4(3), p. 311.
- [9] Rodrigues F., Canac Y., Lubineau A., *Chem. Comm.*, **2000**, p. 2049.
- [10] Uppgard L., Sjöström M., Wold S., *Tenside Surf. Det.*, **2000**, 37, p. 131.
- [11] Corma A., Hamid S.B.A., Iborra S., Vely A., *ChemSusChem*, **2008**, 1, p. 85.
- [12] Queneau Y., Fitremann J., *Sucrochimie, La chimie verte, Tec & Doc Lavoisier*, **2006**, p. 243.
- [13] Avis du Comité scientifique de la Commission européenne SCCP/0873/05 et SCCP/1017/06 consultables sur <http://europa.eu>.



S. Kerverdo

Sébastien Kerverdo (auteur correspondant) est coordinateur Chimie des sucres chez SEPPIC*.

Bernard Brancq est responsable Recherche, Développement et Marketing*. Il est également président du CESIO (European Committee of Organic Surfactants and their Intermediates) et de l'EFFCI (European Federation for Cosmetic Ingredients).



B. Brancq

* SEPPIC (Société d'Exploitation des Produits pour l'Industrie Chimique), filiale d'Air Liquide, Tour Kupka C, 7 bd Franck Kupka, 92039 La Défense.
Courriel : sebastien.kerverdo@airliquide.com