

Quelques « astuces » de la formulation moderne dans le maquillage

Jean-Claude Le Joliff

- Résumé** La formulation des produits cosmétiques s'accompagne de plus en plus souvent de difficultés associées à la nécessité d'utiliser des substances actives dans des milieux divers tels que des milieux anhydres à base de corps gras ou de pulvérulents, ou encore des émulsions de types et de natures différents : lipophiles, hydrophiles ou siliphyles (à base de silicones). Les formulateurs disposent de moyens assez sophistiqués pour atteindre ces objectifs. Cet article passe en revue quelques solutions techniques permettant la vectorisation de ces substances actives dans différents systèmes de formulation, décrits en termes de composition, et donne quelques exemples d'utilisation.
- Mots-clés** **Cosmétiques, maquillage, substances actives, formulation, vectorisation.**
- Abstract** **Some artfulnesses in modern formulation of make up products**
The cosmetic products formulation is more and more often linked by difficulties associated with the need of using active substances in various mediums such as anhydrous mediums, oily based or containing dry powders, or emulsions of various type and nature such as lipophilic, hydrophilic or siliphyl (containing silicones). The formulators have rather sophisticated answers to achieve these goals. This article reviews some technical solutions allowing loading of these active substances in various systems of formulation described in terms of composition. Examples of use are also described.
- Keywords** **Cosmetics, make up, active substances, formulation, vectorization.**

L'industrie cosmétique évolue en permanence et tend à généraliser certaines démarches, comme celle qui consiste à proposer des revendications de plus en plus précises sur toutes les catégories de produits, incluant par exemple le maquillage qui était jusque là tenu en dehors de ces pratiques.

Il n'est pas dans mon propos ici de discuter cette tendance, mais plutôt de faire valoir le point de vue du formulateur qui doit faire face en permanence à de nouvelles problématiques sur le plan de la formulation et de la galénique, et en particulier en tenant compte des spécificités des produits de maquillage. En effet, on peut considérer que les milieux dans lesquels sont incorporés les différents actifs communément utilisés dans les produits de soin ou de toilette sont relativement simples, car souvent basés sur des systèmes biphasiques ou des solutions simples. Et même si je dois ici faire hurler certains formulateurs, il est justice de dire qu'il n'en va pas de même pour les produits de maquillage.

Leurs milieux sont souvent très différents, allant de systèmes émulsionnés classiques ou plus compliqués comme les émulsions eau-dans-silicone, en passant par des mélanges de systèmes anhydres à base de corps gras, de mélanges anhydres à base de poudres, ou encore de systèmes à base de solvants. Ces milieux peuvent également être très différents les uns des autres à l'intérieur même d'une gamme. C'est ainsi le cas de produits pour le teint d'une marque de distribution sélective qui présente dans la même gamme une émulsion huile-dans-eau (H/E), une version eau-dans-huile (E/H), un produit formulé sur une base anhydre d'un mélange de corps gras et pour finir, une poudre compacte.

Il existe toutefois des solutions pour faire face à ce type de complications. La vectorisation est l'une de ces solutions,

voire probablement celle la plus à même d'apporter une solution satisfaisante à ces questions. Cet aspect de la formulation du maquillage sera illustré à travers trois exemples, assez souvent mis en œuvre dans ce type de situation pour résoudre ces difficultés techniques : la formulation d'actifs hydrosolubles sous forme de capsules actives ou liposomes solides, la formulation d'actifs sous forme de poudres actives, et l'utilisation de sphères de comblement pour un effet de lissage. Ces exemples s'appuieront sur des résultats de tests d'efficacité de façon à bien mettre en évidence l'intérêt de ces approches technologiques.

Formulation d'actifs hydrosolubles sous forme de capsules actives ou « liposomes solides »

Ce concept de formulation repose sur l'utilisation d'une technologie développée sur la base d'un procédé proposé initialement par le CNRS et connu sous le nom de Sphérulites®. Ces sphérulites sont des microvésicules d'environ 1 µm de diamètre constituées de tensioactifs en phases lamellaires. Ces structures encapsulent avec un très bon rendement les actifs hydrophiles (extraits végétaux hydrophiles, biopeptides, solution d'acide hyaluronique) ou lipophiles (vitamines liposolubles comme la vitamine A ou encore des huiles riches en acides gras polyinsaturés) pour les protéger, afin d'améliorer leur performance par une action ciblée, une libération lente ou encore une absorption favorisée. Constituées principalement de tensioactifs de type alkylpolyglucosides, les sphérulites corrigent par leurs propriétés les défauts des liposomes, comme l'instabilité

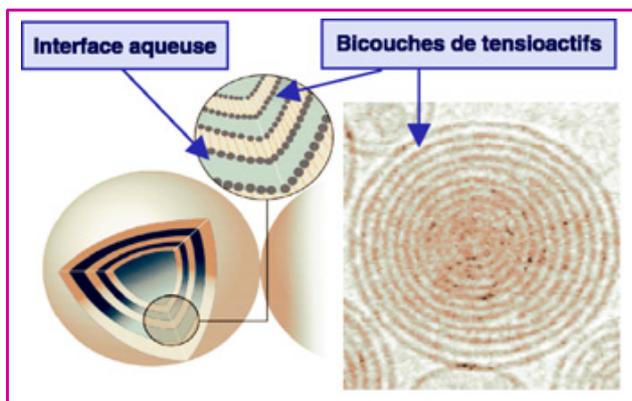


Figure 1 - Structure de Sphérolites® (Soliance).

ou la sensibilité aux tensioactifs. Elles sont notamment de structure uniforme, reproductible et de fabrication industrielle aisée. Il s'agit de microvésicules concentriques multilamellaires de tensioactifs dont l'espace interstitiel renferme les actifs. On dénombre de 10 à 1 000 couches de tensioactifs entre lesquelles sont intégrés les principes actifs encapsulés. Les actifs liposolubles se distribuent dans la phase lamellaire de tensioactifs tandis que les actifs hydrosolubles se distribuent dans la phase aqueuse (figure 1).

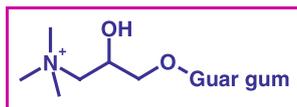


Figure 2.

Ces vésicules peuvent également être chargées de tensioactifs cationiques, comme le guar hydroxypropyltrimonium qui est un ammonium quaternaire (figure 2), ce qui leur confère un caractère substantif, c'est-à-dire qu'ils se

fixent de façon rémanente aux fibres de kératine de la peau ou des phanères.

Le mode d'action consiste en la délivrance du contenu des vésicules au contact de la peau, soit par biomimétisme avec les bicouches lipidiques de l'épiderme dans le cas des sphérolites non ioniques (figure 3a), soit par fixation aux couches superficielles de la peau ou des phanères (poils, cheveux, ongles) dans le cas des variétés substantives (figure 3b).

Les premiers produits incorporant cette technologie ont été commercialisés en 1997 dans le domaine vétérinaire. En médecine vétérinaire ou en aquariophilie, des spécialités contiennent des principes actifs incorporés dans des Sphérolites® chargées positivement afin d'adhérer efficacement aux poils des animaux et aux mucus des

poissons qui sont anioniques. En cosmétique, cette technologie est très intéressante puisqu'elle permet de mélanger des matières premières incompatibles avec l'huile et l'eau, en introduisant des sphérolites chargées avec un ingrédient spécifique dans une matrice, comme une émulsion ou un mélange de corps gras.

Pour les applications cosmétiques, plusieurs spécialités sont disponibles :

- une variété à base de glycérine (figure 4), qui permet d'ajouter des doses significatives de ce principe hydratant et hydrosoluble dans des formules de rouge à lèvres qui sont des mélanges de corps gras ;
- une variété à base d'une solution

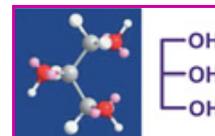


Figure 4 - La glycérine.

- d'acide hyaluronique, qui permet la formulation de produits hydratants ayant un effet longue durée, comme par exemple des rouges à lèvres ou des brillants à lèvres hydratants ;
- des applications spécifiques par préparation de principes actifs spécifiques à partir des spécialités des utilisateurs. Dans ce cas, des sphérolites sont préparées à partir des préparations ou des molécules spécifiques de l'utilisateur (voir encadré 1).

Des produits à base de Sphérolites® sont présents sur les marchés cosmétiques, dermo-capillaires et plus récemment cosméto-textiles. On peut citer par exemple une gamme récente de produits proposée par une marque spécialisée en médecine esthétique, les Laboratoires Filorga (encadré 1).

Un exemple de formulation de produit de maquillage est donné dans le tableau 1. Il s'agit d'un brillant à lèvres à effet hydratant, cet effet étant obtenu par ajout de Lipshères® incorporant de la glycérine.

Encadré 1

Un exemple d'utilisation de sphérolites



Cette gamme des Laboratoires Filorga utilise des sphérolites chargées d'une association d'acide hyaluronique, de vitamines et de microminéraux, proposée par ailleurs par cette société sous forme d'injections lors de séances de mésothérapie. Les sphérolites permettent de reproduire partiellement la technique d'injection au sein du tissu.

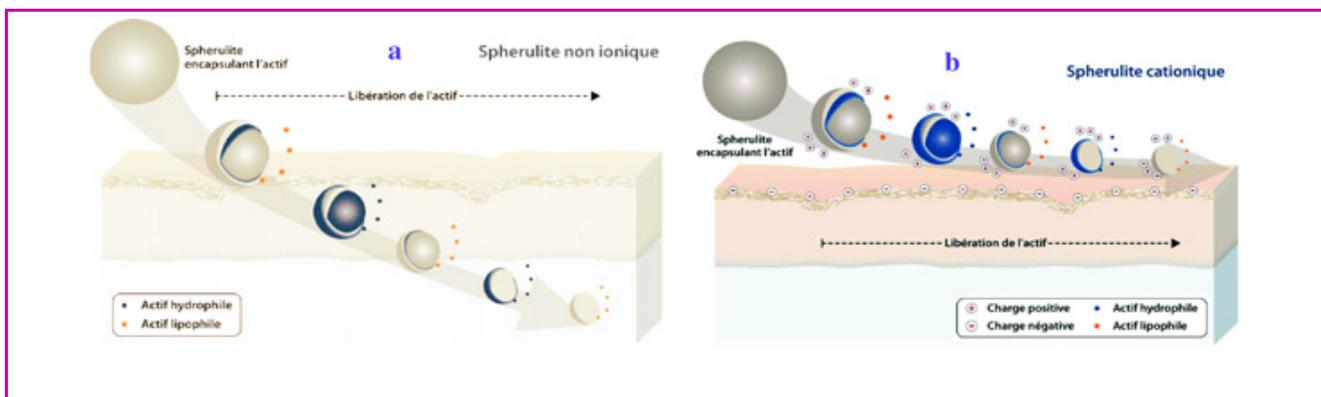


Figure 3 - Mode d'action des sphérolites non ioniques (a) et des sphérolites cationiques (b) (Soliance).

Tableau I - Exemple de formulation d'un brillant à lèvres à effet hydratant.

| Nom commercial | Nom INCI | (%) | Fonction |
|-------------------------------|--|----------|----------------------|
| Salacos 43 V | polyglyceryl 2 triisostearate | 28,75 | Émollient |
| Castor oil | ricinus communis | 15 | Émollient |
| Viamerine WH36 | hydroxystearic/linoleic/oleic polyglycerides | 10 | Émollient |
| Lipex shea | butyrospermum parkii ou Beurre de karité | 2 | Adoucissant |
| Jojoba oil | simmondsia chinensis oil | 8 | Émollient |
| Paracera C40 | cera carnauba | 4 | Agent de consistance |
| Candellila wax PS | candellila cera | 4 | Agent de consistance |
| Cire d'abeille | cera alba | 4 | Agent de consistance |
| Dermosoft octiol | caprylyl glycol | 0,25 | Antimicrobien |
| Salacos 43V | polyglyceryl 2 triisostearate | 6 | Émollient |
| eusolex T2000 | titanium dioxide + alumina+ simethicone | 4 | Photoprotecteur |
| Dispersion pigmentaire à 40 % | Pigments | 4 | Pigments |
| Timiron supersheen M10001 | mica + CI 77891(titanium dioxide) | 4,5 | Pigment nacrant |
| Tocopherol acetate | tocopherol acetate | 0,5 | Antioxydant |
| Lipsières G | Glycerin + Alkylglucoside | 5 | Hydratant |

Formulation d'actifs sous forme de poudres actives

Ce procédé de formulation, appelé Active Powders® [1], a été proposé par une société française, les Laboratoires Sérobiologiques, filiale de Cognis. Il consiste en la vectorisation sous forme d'une poudre d'actifs se présentant habituellement sous forme de liquides ou de pâtes. Ce système breveté [1-2] permet la réalisation de micropoudres hydrophobiques incorporant ces principes actifs. Ces actifs deviennent alors très faciles à incorporer dans les différents milieux de formulation – mélanges de corps gras, émulsion, poudres, etc. – dans lesquels il est nécessaire d'incorporer ces actifs. Le procédé de fabrication de ces capsules est décrit dans l'encadré 2.

Ces poudres permettent l'incorporation de plus de 60 % de matière active, comme par exemple un extrait de miel aux propriétés hydratantes et émoullientes. Elles sont d'une taille de 20 à 40 µm et sont totalement impalpables (figure 7).

Plusieurs qualités de ces micropoudres sont disponibles en fonction du type d'activité recherché. On pourra ainsi utiliser un actif spécifique selon les propriétés voulues : poudre hydratante à base de miel ou de *Cassia angustifolia* (plante médicinale riche en mucilage hydratant), poudre matifiante à base d'extraits d'algues et de levures, poudre à base d'un peptide issu du pois pour l'amélioration de la fermeté de la peau, poudre à effet volumateur des lèvres ou poudre permettant de diminuer les rides autour du contour de l'œil, à base de ruscus (plante médicinale riche en ruscogénine) améliorant la microcirculation, d'extraits de marron d'Indes

Encadré 2

Le procédé Active Powders®

La substance à encapsuler est dissoute ou dispersée dans une solution aqueuse du polymère constituant la matrice. La nature de la matrice polymère dans laquelle est imprégnée la substance active est variable en fonction de l'actif à encapsuler ; il s'agit par exemple de l'agar-agar (appelé E406), un polymère de galactose qui est un gélifiant issu d'algues rouges ou de dérivés de méthacrylates tels que des copolymères de diméthacrylate de glycol (figure 5). Cette solution est dispersée dans un composant huileux permettant le chauffage à une température supérieure au point de gel de la solution aqueuse du polymère matriciel. La dispersion de cette solution aqueuse dans la phase huileuse est réalisée en présence d'un émulsifiant eau-dans-huile. Par refroidissement rapide de la dispersion à une température inférieure au point de gel du polymère, il se forme spontanément des microcapsules incorporant la phase dispersée, c'est-à-dire la phase aqueuse de polymère matriciel et la substance active. Un procédé spécifique permet de séparer les capsules du milieu réactionnel pour obtenir la matière active sous forme de poudre. Cette poudre est ensuite hydrophobée par enrobage avec une substance lipophile telle que des esters de polyglycérols et d'acide hydroxystéarique (figure 6).

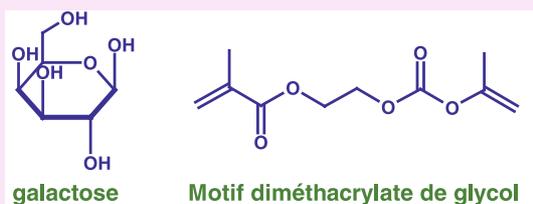


Figure 5 - Le galactose, motifs de base de l'agar-agar.

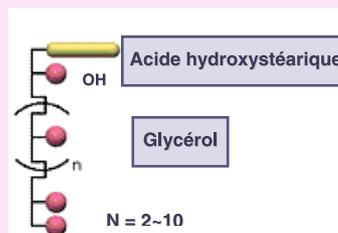


Figure 6 - Hydroxystéarate de polyglycérile.

Tableau II - Exemple de formulation d'une poudre compacte visage nacrée hydratante.

| Ingrédients | Nom INCI | Fonction | % |
|-------------------------------------|--|---------------------------------|-----------------|
| Talc Extra Superiore DEC | Talc | Excipient | Ajuster à 100 % |
| Dry Flow PC | Aluminum Starch Octenylsuccinate | Excipient | 4,00 |
| Magnesium Stearate® | Magnesium Stearate | Additif de compactage | 4,00 |
| Microna Matte White | Mica (and) Titanium Dioxide (and) Zinc Oxide | Pigment opacifiant | 4,00 |
| Timiron Supersilk MP 100 | Mica (and) Titanium Dioxide | Pigment nacrant | 400 |
| Colorona Red Gold | Mica (and) Iron Oxide | Pigment nacrant | 3,00 |
| Chroma-Lite Brown 4509 | Mica(and) Bismuth Oxychloride (and) Iron Oxide | Pigment opacifiant | 2,00 |
| Active Powder Purity LS 9695 | Upon request | Principe actif hydratant | 5,00 |
| Myritol® 318 | Caprylic Capric Triglycerides | Liant de compactage | 2,50 |
| Isopropyl Palmitate | Isopropyl Palmitate | Liant de compactage | 2,50 |
| Vestan A 80 B | Mineral oil | Liant de compactage | 1,00 |



Figure 7 - Active Powders® hydratantes.

vasotoniques et de *Centella asiatica* (plante médicinale cicatrisante)... Des études spécifiques ont permis de montrer que ces spécialités sont susceptibles de libérer le contenu hydrophile des capsules comme le montre la figure 8.

Enfin, d'autres études spécifiques permettant de démontrer l'efficacité de ces préparations ont été menées pour supporter les revendications spécifiques. La figure 9 illustre par exemple l'étude de l'effet volumateur sur les lèvres d'une formulation dans un système anhydre.

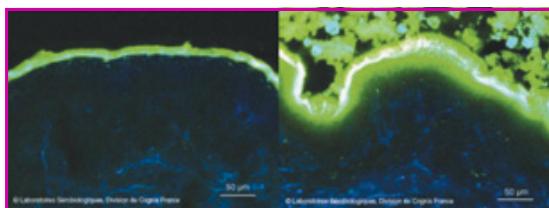


Figure 8 - Diffusion des actifs incorporés dans des Active Powders®. (Photo : Laboratoires Sérobiologiques).



Figure 9 - Étude de l'effet volumateur sur les lèvres. (Photo : Laboratoires Sérobiologiques).

Sphères de comblement

La démarche suivie ici pour le développement de cette spécialité repose sur l'apport de la chirurgie esthétique qui pratique depuis de nombreuses années des techniques d'injection, dites « de fillers » ou « filling » avec des biomatériaux permettant de compenser la perte de substance que la peau connaît au cours du vieillissement. Ces techniques permettent d'agir sur les signes du vieillissement cutané que sont les rides et les ridules.

En s'inspirant de ces techniques, de nouvelles spécialités ont été proposées sous la forme d'une technique non invasive brevetée, utilisant des biomatériaux d'origine biotechnologique parfaitement biocompatibles. Ces biomatériaux sont soit du collagène réticulé, soit de l'acide hyaluronique de bas et de haut poids moléculaire.

Le principe de fonctionnement est simple : ces sphères sous formes anhydres et donc déshydratées sont incorporées dans la phase huileuse de la composition. Lors de leur application sur la peau, elles se logent facilement dans les dépressions du microrelief cutané ou encore entre les micro-infractuosités intercornéocytaires où elles vont progressivement se réhydrater en captant l'eau constitutive du tissu cutané qui s'en échappe en permanence (perte insensible en eau) (figure 10). Grâce à cette action physique de changement de volume au sein de l'épiderme ou au niveau de la lèvre, les sphères de comblement permettent de lisser le microrelief cutané tout en augmentant de façon durable le niveau d'hydratation du tissu cutané.

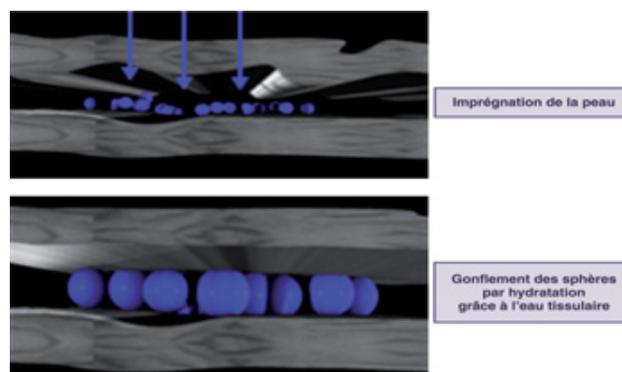


Figure 10 - Fonctionnement des sphères de comblement (BASF).

Encadré 3**Des sphères de comblement
pour un fond de teint repulpant****Ingrédients (les sphères de comblement sont en gras) :**

Aqua (water) – Dimethicone – Propylene glycol – Cyclopentasiloxane – Polyglyceryl-3 Polydimethylsiloxyethyl Dimethicone – Titanium Dioxide – Dimethicone/Polyglycerin-3 Crosspolymer – PEG-10 Dimethicone – Aluminium Hydroxide – Alumina – Phenoxyethanol – Tocopheryl Acetate – Sodium Chloride – Talc – Chlorphenesin – Sodium Citrate – Pentaerythrityl Tetraistearate – Disodium Stearoyl Glutamate – Methicone – Parfum (Fragrance) – Dipropylene glycol – Silica Dimethyl siloxysilicate – Butylene glycol – Tocopherol – **Sodium Chondroitine Sulfate** – **Atelocollagen** – Methylparaben – Ethylparaben – Butylparaben – Isobutylparaben - +:- May Contain – CI 77491 CI 77492 CI77499 (Iron oxides) – CI 77891 Titanium Dioxide – Mica.



Un exemple de formulation est donné dans l'encadré 3 qui présente un fond de teint sous forme d'une émulsion silicone continue incorporant ces sphères de comblement pour supporter les propriétés lissantes.

Conclusions

Ces quelques exemples démontrent certaines approches qui, mises à la disposition des formulateurs, leur permettent de faire évoluer significativement la spécificité des systèmes formulaires, y compris dans des milieux soit complexes (mélanges de corps gras ou pulvérulents), soit très différents les uns des autres mais pour lesquels une certaine homogénéité est recherchée.

Remerciements

L'auteur remercie les sociétés Capsulis et Soliance, le Laboratoire Sérobiologique-Cognis, ainsi que BASF Engelhard.

Références

- [1] Brevet français FR2814380.
- [2] Brevet USP 7067153.
- [3] Guillon V., A new technology to bring efficacy to make up formulations, *Nutracos*, nov.-déc. 2004.
- [4] Brochure LS Cognis.
- [5] Brochure BASF.
- [6] Brevets FR2642329, 2678624, 268842, 22766090.
- [7] Antiaging: from physiology to formulation, *Cosmetics & Toiletries, Formulator's Resource*, 2006.
- [8] Martini M.-C., Sellier M., *Actifs et additifs en cosmétologie*, 3^e ed., Lavoisier, 2006.

**Jean-Claude Le Joliff**

est professeur associé à l'Université de Versailles-Saint-Quentin*.

* 14 rue de l'Hippodrome, 92150 Suresnes.
Courriel : jclj@wanadoo.fr

**FORMATIONS CHIMIE
2008-2009****Stages**

- Spectrochimie organique-
Introduction à la spectrométrie de masse
organique et bioorganique26 au 30 janvier 2009
- Outils de caractérisation de particules
colloïdales en suspension.....10 au 13 mars 2009
.....16 au 19 juin 2009
- RMN et modélisation des biopolymères
.....16 au 20 mars 2009
- Microfluidique et microfabrication
pour la biologie.....23 mars 2009
- Adhésion d'objets mous
.....24 mars 2009
- Le mouillage
.....25 mars 2009
- Colloïdes et nanoparticules
.....26 mars 2009
- Rhéologie pratique
.....25 au 27 mars 2009
- Chromatographie en phase gazeuse
(colonnes capillaires).....12 mai 2009

Contact :
Anne-Christine Pinchemel
01 53 10 43 20

**Services personnalisés
d'accompagnement
à la reprise d'études et à la VAE**

Contact : fc.revaf@upmc.fr

www.fc.upmc.fr



Formation continue

Contact
01 53 10 43 20