

Académie d'Orléans – Tours

Université de Tours

FACULTÉ DE PHARMACIE Philippe-Maupas

Année 2021

N°40

THÈSE D'EXERCICE

pour le

DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE

Par

DEQUENNE Marie

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 04/06/2021

**Vers la substitution des polymères
filmogènes de synthèse par des polymères
d'origine naturelle : exemple de la démarche
de LVMH Recherche**

Confidentiel

JURY

Président :

Mme Cécile ENGUEHARD-GUEIFFIER Professeur des universités, Faculté Philippe
Maupas – TOURS

Membres :

Mme Ludivine LAURENT Responsable Pôle Polymères, LVMH Recherche – SAINT
JEAN DE BRAYE

Mme Emilie MUNNIER Maître de conférences, Faculté de Pharmacie – TOURS

Mme Audrey OUDIN Maître de conférences, Faculté de Pharmacie – TOURS

ANNEE : 2020 - 2021

Directrice : Pr Véronique MAUPOIL

Directeur Adjoint : M. Hervé MARCHAIS

Assesseurs : Pr Daniel ANTIER, M. Matthieu JUSTE, Pr Karine MAHEO, Mme Audrey OUDIN

ENSEIGNANTS

10 PROFESSEURS D'UNIVERSITÉ

ALLOUCHI	Hassan	CHIMIE PHYSIQUE
BRAND	Denys	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
CHEVALIER	Stéphane	BIOCHIMIE GENERALE & BIOTHERAPIE
CHOURPA	Igor	CHIMIE ANALYTIQUE & HYDROLOGIE
CLASTRE	Marc	BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
DIMIER-POISSON	Isabelle	IMMUNOLOGIE PARASITAIRE
ENGUEHARD-GUEIFFIER	Cécile	CHIMIE THERAPEUTIQUE
MAHEO	Karine	PHYSIOLOGIE
MAUPOIL-DAVID	Veronique	PHARMACOLOGIE
VIAUD-MASSUARD	Marie-Claude	CHIMIE ORGANIQUE

6 PROFESSEURS D'UNIVERSITÉ ET PRATICIENS HOSPITALIERS

ANTIER	Daniel	PHARMACIE CLINIQUE
EMOND	Patrick	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
GIRAudeau	Bruno	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
LANOTTE	Philippe	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
POUPLARD	Claire	HEMATOLOGIE
THIBAUT	Gilles	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE

2 PROFESSEURS ÉMERITES

GUILLOTEAU	Denis	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
BARIN	Francis	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE

35 MAITRES DE CONFÉRENCES

ALLARD-VANNIER	Emilie	PHARMACIE GALENIQUE
AUBREY	Nicolas	BIOCHIMIE GENERALE & BIOTHERAPIE
BAKRI	Françoise	HYGIENE SANTE PUBLIQUE & TOXICOLOGIE
BESSON	Pierre	PHYSIOLOGIE
BIRER-WILLIAMS	Caroline	BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
BONNIER	Franck	CHIMIE ANALYTIQUE & HYDROLOGIE
BORDY	Romain	PHARMACOLOGIE
BOUDESOCQUE-DELAJE	Leslie	PHARMACOGNOSIE
BOUVIN-PLY	Mélanie	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
BRAIBANT	Martine	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE
BREDELOUX	Pierre	PHARMACOLOGIE
DAVID	Stéphanie	PHARMACIE GALENIQUE
DEBIERRE-GROCKIEGO	Françoise	IMMUNOLOGIE PARASITAIRE
DELAJE	Pierre-Olivier	CHIMIE THERAPEUTIQUE
DENEVAULT	Caroline	CHIMIE THERAPEUTIQUE
DOUZIECH-EYROLLES	Laurence	AFFAIRE REGLEMENTAIRE ET MANAGEMENT DE LA
DUMAS	Jean-François	BIOCHIMIE GENERALE ET BIOTHERAPIE
GERMON	Stéphanie	IMMUNOLOGIE PARASITAIRE
GLEVAREC	Gaëlle	BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
HERVE-AUBERT	Katel	CHIMIE ANALYTIQUE & HYDROLOGIE
JUSTE	Matthieu	IMMUNOLOGIE PARASITAIRE
LAJOIE	Laurie	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE

Mise à jour du 05/01/2020

LANOUE	Arnaud	BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
MARC	Jillian	BIOMOLECULES ET BIOTECHNOLOGIES VEGETALES
MARCHAIS	Hervé	PHARMACIE GALENIQUE
MAVEL	Sylvie	CHIMIE THERAPEUTIQUE
MUNNIER	Emilie	PHARMACIE GALENIQUE
OMBETTA-GOKA	Jean-Edouard	CHIMIE ORGANIQUE
ODIN	Audrey	BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
PASQUALIN	Côme	PHARMACOLOGIE
PRIE	Gildas	CHIMIE ORGANIQUE
SOUCE	Martin	CHIMIE ANALYTIQUE & HYDROLOGIE
TAUBER	Clovis	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
VELGE-ROUSSEL	Florence	IMMUNOLOGIE PARASITAIRE
VERCOILLIE	Johnny	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
VERGOTE	Jackie	AFFAIRE REGLEMENTAIRE ET MANAGEMENT DE LA
VIERRON	Emilie	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
ZHANG	Bei-Li	PHARMACOLOGIE

3 MAITRES DE CONFÉRENCES ET PRATICIENS HOSPITALIERS

ARLICOT	Nicolas	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
FOUCAULT-FRUCHARD	Laura	PHARMACIE CLINIQUE
RESPAUD	Renaud	CHIMIE ANALYTIQUE & HYDROLOGIE

1 CONTRAT D'ENSEIGNEMENT

VANIER	Antoine	BIOPHYSIQUE & MATHEMATIQUES
--------	---------	-----------------------------

1 PRAG

WALTERS-GALOPIN	Susan	ANGLAIS
-----------------	-------	---------

2 CHARGÉS DE RECHERCHE

MEVELEC	Marie-Noëlle	INRAE
MOIRE	Nathalie	INRAE

1 PHARMACIEN D'OFFICINE – PAST (Enseignant Associé)

JOYEUX	VINCENT	Filière Pharmacie
--------	---------	-------------------

2 AHU (Assistant Hospitalier Universitaire)

FOUCAULT	Amélie	HEMATOLOGIE
MARLET	Julien	MICROBIOLOGIE-IMMUNOLOGIE-BIOEPIDEMIOLOGIE

1 ATER (Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche)

HEREDIA-MARQUEZ	Arturo Vladimir	BIOLOGIE CELLULAIRE & BIOCHIMIE VEGETALE
-----------------	-----------------	--



SERMENT DE GALIEN

En présence des Maîtres de la Faculté, je fais le serment :

D'honorer ceux qui m'ont instruit(e) dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle aux principes qui m'ont été enseignés et d'actualiser mes connaissances ;

D'exercer, dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de Déontologie, de l'honneur, de la probité et du désintéressement ;

De ne jamais oublier ma responsabilité et mes devoirs envers la personne humaine et sa dignité ;

En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser des actes criminels ;

De ne dévoiler à personne les secrets qui m'auraient été confiés ou dont j'aurais eu connaissance dans l'exercice de ma profession ;

De faire preuve de loyauté et de solidarité envers mes collègues pharmaciens ;

De coopérer avec les autres professionnels de santé ;

Que les Hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses. Que je sois couvert(e) d'opprobre et méprisé(e) de mes confrères si j'y manque.

Date : 04/06/2021

L'étudiant

Marie Dequenne

Le Doyen de la Faculté

Professeur Véronique Maupoil

A ma directrice de thèse, Madame Ludivine LAURENT, responsable du Pôle Polymères chez LVMH Recherche

Pour toute la richesse que cela apporte de travailler à tes côtés, tant sur l'aspect scientifique que sur l'aspect humain. Je ne te remercierai jamais assez de m'avoir fait confiance ces deux dernières années de collaboration.

A ma co-directrice de thèse Madame Emilie MUNNIER, maître de conférences en pharmacie galénique à la faculté de pharmacie de Tours

Pour avoir accepté de représenter ce travail de recherche, merci pour votre disponibilité, vos précieux conseils et votre expertise avisée qui ont grandement contribué à la réalisation de ce manuscrit.

A ma présidente de thèse Madame Cécile ENGUEHARD-GUEIFFIER, professeur responsable en chimie thérapeutique à la faculté de pharmacie de Tours

Pour l'honneur que vous me faites de présider cette thèse, veuillez trouver ici le témoignage de ma reconnaissance et mes sincères remerciements.

A ma juge Madame Audrey OUDIN, maître de conférences en biologie cellulaire et biochimie végétale à la faculté de pharmacie de Tours

Pour l'honneur que vous me faites d'avoir accepté de siéger parmi les membres du jury, pour le temps que vous m'avez accordé en lisant et évaluant cette thèse.

A Valérie ALARD, responsable du Département Innovation Matériaux de LVMH recherche, pour toute ta bienveillance, ton accueil chaleureux et ta confiance qui m'a permis d'effectuer ma thèse au sein de l'équipe du Pôle Polymères.

A Anne-Sophie RATTINA, technicienne de laboratoire au Pôle Polymères chez LVMH Recherche
Pour tes formations et l'encadrement enrichissant que tu as su m'apporter, pour ton aide constante et ta disponibilité. Merci de m'avoir associée à ce projet de recherche.

A Laurent NEAU, technicien au Pôle Polymères chez LVMH Recherche

Pour tous tes conseils et tes nombreuses formations aux différents appareillages du DIM et l'aide que tu as su m'offrir sur de nombreux aspects de mon projet.

A l'ensemble de l'équipe du laboratoire d'Innovation Matériaux, merci pour votre accueil et votre bonne humeur au quotidien qui ont fait de ces deux dernières années, une expérience inoubliable.

A Florence, merci pour ta patience sans faille face à ces longues heures de relecture, ta gentillesse et ton immense soutien tout au long de cette thèse.

A Claire, Pierre, Philippe et Valérie. Je vous dois tout.

Table des matières

REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	7
TABLES DES FIGURES	9
TABLES DES TABLEAUX	10
TABLES DES EQUATIONS	11
GLOSSAIRE	12
LISTE DES ABREVIATIONS ET DES ACRONYMES	13
INTRODUCTION	14
PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	16
I. Définition d'un produit cosmétique.....	16
II. La formulation.....	16
III. L'objectivation.....	17
IV. Généralités sur les polymères	17
IV.A. Structures et propriétés des polymères.....	17
IV.B. L'origine des polymères au cœur du marché cosmétique au fil du temps.....	22
IV.C. Les différentes fonctions des polymères dans les formulations cosmétiques	25
V. Généralités sur les propriétés des polymères filmogènes	25
V.A. Structures moléculaires et propriétés filmogènes	25
V.B. Impact des plastifiants sur les propriétés du film de polymère	26
VI. Les grandes applications des polymères filmogènes dans les formulations cosmétiques	27
VI.A. Les produits de maquillage	27
VI.B. Les produits de soin anti-âge	30
VII. Les polymères filmogènes naturels utilisés dans les formulations cosmétiques	33
VII.A. Naturalité des polymères filmogènes	33
VII.B. L'amidon et ses dérivés	34
VII.C. La cellulose et ses dérivés	36
VII.D. Les résines.....	38
VII.E. Autres polysaccharides d'origine fermentaire.....	43
VIII. Conclusions.....	44
PARTIE II : CARACTERISATION DES POLYMERES FILMOGENES D'ORIGINE NATURELLE	46
I. Un projet de recherche initié par LVMH Recherche	46
II. Matériel et méthode pour l'évaluation des propriétés physico-chimiques des polymères au DIM....	47
II.A. Rôle du DIM dans l'évaluation des propriétés des polymères	47
II.B. Préparation des polymères pour l'étude des propriétés des films.....	48
II.C. Réalisation des films adaptés aux méthodes de caractérisation	49

II.D. Aspect des films	50
II.E. L'adhérence du film sur carte de contraste	51
II.F. La résistance à l'eau et au sébum	53
II.G. Les propriétés mécaniques	54
III. Les polymères filmogènes étudiés.....	55
III.A. Les amidons modifiés	55
III.B. Le peptide : le polyglutamate de sodium	56
III.C. Copolymère de gomme végétale, d'extrait d'algues et de ferment bactérien	56
III.D. Les celluloses.....	57
III.E. La résine.....	58
IV. Etude des propriétés physico chimiques des polymères seuls.....	59
IV.A. Caractérisation des amidons.....	59
IV.B. Caractérisation du peptide.....	62
IV.C. Caractérisation des associations de polysaccharides	64
IV.D. Caractérisation des celluloses	66
IV.E. Caractérisation de la résine	69
V. Conclusion	70
PARTIE III : FORMULATION DES POLYMERES D'ORIGINE NATURELLE DANS UNE FORMULE SIMPLIFIEE DE FOND DE TEINT.....	73
I. Généralités sur les fonds de teint	73
II. Les méthodes de caractérisation des fonds de teint	73
II.A. Préparation et évaluation des films de fond de teint sur carte de contraste.....	73
II.B. Préparation et évaluation des films de fond de teint sur support de peau artificielle : le non-transfert	74
III. Conception d'une formule simplifiée de fond teint	76
IV. Polymères testés dans la formule simplifiée de fond de teint.....	77
V. Résultats des tests.....	78
VI. Discussions et conclusions.....	83
PARTIE IV : FORMULATION DES POLYMERES D'ORIGINE NATURELLE DANS UNE FORMULE SIMPLIFIEE DE PRODUIT DE SOIN ANTI-AGE	85
I. Intérêts des polymères filmogènes dans les soins anti-âge	85
II. Méthodes d'objectivation des polymères dans une formule simplifiée de soin	85
II.A. Caractérisation de l'effet optique	85
II.B. Caractérisation de la tenue	86
III. Matériaux utilisés.....	87
III.A. Polymères étudiés dans la formule simplifiée de sérum.....	87
III.B. Intérêts des amidons natifs dans une formule de soin.....	88
III.C. Utilisation d'une formule simplifiée de sérum naturel.....	89
IV. Résultats de caractérisation.....	89
V. Perspectives pour la mise en place de nouvelles méthodes de caractérisation des effets filmogènes tenseurs in vitro	94
V.A. Objectivation du lissage mécanique du produit de soin : mesure de l'effet tenseur	95

V.B. Objectivation du lissage optique du produit de soin.....	97
V.C. Objectivation du pouvoir hygroscopique du filmogène	97
VI. Conclusions et perspectives.....	98
CONCLUSION	98
BIBLIOGRAPHIE	101

Tables des figures

Figure 1 - Polymères ramifiés (8) (a : homopolymère ramifié ; b : copolymère ramifié)	19
Figure 2 - Polymères réticulés en réseau, avec en noir, les nœuds de réticulation (11)	21
Figure 3 - Exemple d'une représentation des différents ordres possibles des polymères au sein d'un grain d'amidon. Cohabitation de chaînes cristallisées (a) et de chaînes amorphes (b) dans une phase semi-cristalline. (Adapté de Gallant et al.(12))	22
Figure 4 - Formation d'un film de polymère sur support après évaporation des solvants	26
Figure 5 - Plastification d'un polymère (18)	26
Figure 6 – Représentation de l'amylose (a) de structure linéaire et de l'amylopectine (b) de structure ramifiée (33)	35
Figure 7 - Structure générale des celluloses naturelles (n correspond au degré de polymérisation) (15)	37
Figure 8 - Structure générale des éthers de celluloses naturelles (n correspond au degré de polymérisation) (15)	37
Figure 9 – Exemple d'un ester de cellulose : la nitrocellulose, filmogène historique des vernis à ongles (n correspond au degré de polymérisation) (10).....	38
Figure 10 - Structures des principaux sucres de la gomme arabique	39
Figure 11 – Structure générale du galactomannane (15)	40
Figure 12 - Structure générale des carraghénanes (15)	40
Figure 13 – Les deux saccharides des alginates : l'acide mannuronique M (a) et l'acide guluronique G (b)	41
Figure 14 - Structure de la gomme Shellac (10)	42
Figure 15 - Structure chimique de la gomme xanthane (n correspond au degré de polymérisation) (15)	42
Figure 16 - Structure de la gomme gellane native hautement acétylée (a) et de la gomme gellane utilisée en industrie, faiblement acétylée (b). M^+ représente un ion ; n correspond au degré de polymérisation.....	43
Figure 17 - Structure du pullulan (n correspond au degré de polymérisation)	44
Figure 18 - Structure du Scléroglycane (15)	44
Figure 19 - Les différentes conditions de dispersion des polymères mises en œuvre	49
Figure 20 – Résumé des conditions d'obtention des films de polymère adaptées aux méthodes de caractérisation	50
Figure 21 - Griffures en forme de quadrillage réalisées à la surface du film	51
Figure 22 – Les différentes interprétations visuelles de l'adhérence des films de polymère.....	52
Figure 23 - Exemple d'une photographie obtenue avec l'analyseur d'angle de goutte, après le dépôt d'une goutte d'eau sur un film de fond de teint. (Crédit : photographie prise par LVMH Recherche)	53
Figure 24 - Caractérisation de l'affinité eau/sébum par mesure d'angle de contact	54
Figure 25 - Arbre de flexibilité (Crédit : photographie prise par LVMH Recherche)	55
Figure 26 - Réaction d'éthérisation de l'amylose conduisant à la formation de l'hydroxypropylamidon	56
Figure 27 - Structure du sodium polyglutamate.....	56

Figure 28 - Structure du sorbitol	57
Figure 29 - Structure du tréhalose.....	57
Figure 30 - Structure de hydroxypropylmethylcellulose stearoxy éther	57
Figure 31 - Structure de la cyclodextrine.....	58
Figure 32 - Structure de l'ethylcellulose, avec ajout des groupements éthyles encadrés.....	58
Figure 33 - Structure générale d'un triterpène	58
Figure 34 - a. Photographie représentant le coton blanc de départ face à b. une photographie d'un coton après la méthode d'évaluation du transfert d'un fond de teint au DIM	75
Figure 35 - Conditions d'obtention des films de fond de teint adaptées aux méthodes de caractérisation	76
Figure 36 - Structure du copolymère d'huile de ricin hydrogénée et d'acide sébacique (n correspond au degré de polymérisation)	77
Figure 37 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint témoin.....	79
Figure 38 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec le pullulan.....	79
Figure 39 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec la résine de candéilla.....	79
Figure 40 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec le copolymère d'huile de ricin hydrogénée et acide sébacique	80
Figure 41 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec l'ethylcellulose	80
Figure 42 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec l'amidon de maïs modifié.....	80
Figure 43 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec l'hydroxypropylamidon	80
Figure 44 – Méthodes de caractérisation des polymères adaptées aux produits de soin.....	87

Tables des tableaux

Tableau I - Tableau récapitulatif des différentes technologies étudiées.....	59
Tableau II - Préparation des échantillons des amidons et leurs références à TA	60
Tableau III - Résultats associés à la caractérisation physico-chimique des amidons.....	61
Tableau IV - Préparation des échantillons du peptide et ses références à TA.....	63
Tableau V - Résultats associés à la caractérisation physico-chimique du peptide	64
Tableau VI - Préparation des échantillons des associations de polysaccharides et leurs références à TA	65
Tableau VII - Résultats associés à la caractérisation physico-chimique du copolymère.....	66
Tableau VIII - Préparation des échantillons de cellulose et ses références à TA	67
Tableau IX - Résultats associés à la caractérisation physico-chimique des celluloses.....	68
Tableau X - Préparation des échantillons de la résine et sa référence à TA.....	69
Tableau XI - Résultats associés à la caractérisation physico-chimique de la résine	70
Tableau XII – Intérêts et perspectives des polymères filmogènes à fort indice de naturalité	72
Tableau XIII - Polymères filmogènes naturels testés dans la formule simplifiée fond de teint	78
Tableau XIV - Résultats des évaluations des films de fond de teint associés aux polymères filmogènes testés	79
Tableau XV – Rappel des intérêts des polymères et leurs conditions de préparation dans la formule simplifiée sérum	88
Tableau XVI - Résultats des évaluations des films de sérum associés aux polymères testés	91

Tables des équations

Équation 1 – Calcul de la masse du polymère à peser pour obtenir un film d’une épaisseur souhaitée	50
Équation 2 - Calcul du module de Young	54
Équation 3 - Calcul de l'épaisseur initiale de film.....	54
Équation 4 - Mesure de Haze.....	86
Équation 5 - Calcul du pourcentage de rétractation du film sur support	96

Démouillage : processus spontané réduisant l'espace de contact entre le support et le film de mouillage.

Épaississant : en cosmétique, un agent épaississant est utilisé pour augmenter la viscosité d'une solution.

Formulation : ensemble des savoir-faire nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial caractérisé par sa valeur d'usage et répondant à un cahier des charges préétabli.

Gélifiant : il s'agit d'un composé apportant de la consistance à une solution par la formation d'un gel. A l'inverse de l'épaississant, le gélifiant établit d'importantes interactions intermoléculaires en solution.

Haze : il s'agit d'un score calculé par le rapport entre la transmission diffusée et la transmission totale. Ce score permet de quantifier l'« effet de flou » ou l'« effet de soft focus ». Il s'agit d'un phénomène qui camoufle les microreliefs de la peau et atténue par un effet optique les imperfections de relief, de couleur telles que les rides, pores et taches pigmentaires.

Indice de naturalité : la norme ISO 16128 définit l'indice de naturalité des ingrédients cosmétiques par le moyen d'un calcul permettant de distinguer les ingrédients naturels, synthétiques et d'origine naturelle. Il s'agit d'un score allant de 0, pour les ingrédients synthétiques, à 1, pour les ingrédients naturels. Un ingrédient est considéré d'origine naturelle si son indice de naturalité est supérieur à 0,5.

Plastifiant : molécule ajoutée à un matériau afin d'apporter plus de flexibilité à ce dernier.

Polymère : macromolécules constituées de la répétition de nombreuses sous unités monomériques. On distingue les polymères synthétiques obtenus de la chimie de synthèse, les polymères naturels issus de la nature et les polymères artificiels qui sont des polymères naturels modifiés.

Screening : filtrage d'une idée à partir de check-lists détaillées pour en analyser la valeur et apprécier s'il est judicieux de lancer un programme de Recherche & Développement à son sujet.

Synérèse : processus au cours duquel un gel gonflé expulse son solvant.

Transfert : en cosmétique, ce terme fait référence à la quantité de produit maquillage transféré de la peau à un tissu ou un objet.

Liste des abréviations et des acronymes

AGU : D-anhydroglucopyranose

DIM : Département Innovation Matériaux

FDT : Fond De Teint

GV : Glycérol Végétal

HPMC : Hydroxypropylmethylcellulose

IDD : Isododécane

INCI : International Nomenclature of Cosmetic Ingredients

LVMH : Louis Vuitton Moët Hennessy

QSP : Quantité Suffisante Pour

TA : Température Ambiante

Ub : Unité de brillant

Dès la préhistoire, l'Homme a introduit dans son quotidien les produits cosmétiques pour parer et embellir son corps. Véritable codification des sociétés, la cosmétologie a évolué avec les époques et les mœurs permettant aux hommes et aux femmes de modifier leur apparence à des fins guerrières, religieuses ou esthétiques. Aussi loin que remonte l'utilisation des cosmétiques, les polymères, omniprésents dans la nature, ont fait partie intégrante des formulations. Largement représentées en cosmétique, ces macromolécules ont un rôle d'adjuvant essentiel pour modifier, améliorer ou contrôler les propriétés des produits formulés telles que leur performance de tenue, leur sensorialité ou leurs propriétés mécaniques.

Au cours du temps, les polymères naturels ont peu à peu été modifiés afin d'améliorer leurs propriétés conduisant à l'introduction des polymères semi-synthétiques en cosmétique. Dans les années 1950, la chimie de synthèse introduit massivement les polymères de synthèse remplaçant peu à peu les polymères naturels. Les avancées en science des polymères synthétiques ont participé à la conception de nouveaux types de produits avec des formulations toujours plus complexes et novatrices. En effet, avec les polymères de synthèse, les produits de maquillage ont notamment gagné en performance en termes de tenue, devenue la propriété essentielle d'un cosmétique teinté réussi.

Aujourd'hui, dans un contexte où les produits de soin et de maquillages naturels sont plébiscités par les consommateurs, la naturalité est souvent associée, à tort ou à raison, à une notion d'innocuité et aux bienfaits pour la santé. Les polymères de synthèses, depuis longtemps au cœur des performances des produits cosmétiques, font désormais partie des substances rejetées par une part grandissante des consommateurs en raison de problèmes réels ou suspectés sur la santé et l'environnement. C'est pourquoi les polymères d'origine naturelle, pour leur origine et leur biocompatibilité, sont devenus les candidats principaux dans le remplacement de leurs homologues synthétiques. L'objectif étant de proposer des produits de qualité alliant écoresponsabilité et performance tout en réduisant l'utilisation et la synthèse de substances décriées.

Très peu de propositions performantes ont été faites pour substituer les polymères de tenue synthétiques. Ceci est particulièrement vrai pour les polymères en phase grasse. Un des enjeux actuels de l'industrie cosmétique est donc d'identifier des polymères filmogènes naturels très performants en termes de tenue afin de mettre à disposition des alternatives aux polymères filmogènes synthétiques de référence. Pour cela, l'enjeu est d'appréhender la relation entre la chimie des polymères naturels et leurs propriétés filmogènes.

Ce manuscrit comprendra une première partie bibliographique sur les polymères, en particulier les polymères filmogènes et leur utilisation dans la formulation des produits cosmétiques.

Ensuite, une deuxième partie présentera l'étude *in vitro* dans des dispersions simples des différentes technologies de polymères filmogènes proposées par les fournisseurs de matières premières cosmétiques. Cette étude des polymères purs a permis de mettre en évidence leurs propriétés physico-chimiques et leur potentiel vis-à-vis de leurs références naturelles et synthétiques sur le marché.

La troisième partie sera consacrée aux polymères possédant les propriétés de tenue les plus remarquables qui ont été sélectionnés afin de les étudier dans une formulation simplifiée de fond de teint.

Enfin, une quatrième partie permettra de tester les polymères aux qualités recherchées dans le domaine du soin pour leur propriétés mécaniques, optiques et d'hydratation. Ces tests seront effectués dans une formule modèle de soin.

Partie I : Étude bibliographique

I. Définition d'un produit cosmétique

Le cosmétique est défini à la fin du Règlement Cosmétiques N°1223/2009 du 30 Novembre 2009 (par l'article L5131-1 du code de la santé publique en France) comme suit : « On entend par produit cosmétique toute substance ou mélange destiné à être mis en contact avec les diverses parties superficielles du corps humain, notamment l'épiderme, les systèmes pileux et capillaires, les ongles, les lèvres et les organes génitaux externes, ou avec les dents et les muqueuses buccales, en vue, exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, de les protéger, de les maintenir en bon état ou de corriger les odeurs corporelles. » (1)

Les produits cosmétiques sont donc très variés. Ils incluent les parfums, les produits d'hygiène et de toilette, le maquillage, les produits de soin de la peau et des cheveux, les produits de protection solaire au sens de ce Règlement Cosmétiques. Il peut être difficile d'identifier si un produit particulier relève de la réglementation cosmétiques ou d'autres législations sectorielles. (2)

II. La formulation

L'utilisation des produits cosmétiques est aussi ancienne que les premières traces de l'Homme de Neandertal. En effet, l'homme a rapidement pris conscience que l'association judicieuse de certaines matières naturelles qui l'entouraient permettait d'obtenir un produit plus satisfaisant que l'ensemble des ingrédients pris isolément. Ainsi la formulation est sûrement aussi ancienne que l'humanité. Elle n'a cessé d'évoluer au cours de l'Histoire et au gré des progrès, avec l'évolution des modes et des innovations.

La formulation peut être définie comme l'ensemble des connaissances et du savoir-faire permettant d'élaborer un produit par le mélange de diverses matières premières possiblement incompatibles entre elles. Le produit formulé est défini par sa fonction (hydrater les cheveux, maquiller les lèvres, etc...) et répond à un cahier des charges. Ainsi la formulation débute par une étude de ce cahier des charges et de la relation entre une fonction et une sélection d'ingrédients. Le formulateur étudie le produit en éléments simples qu'il devra associer en tenant compte des incompatibilités de chacun et de leurs contraintes de procédé.

La sélection des ingrédients prend en compte les paramètres physico-chimiques des matières premières, leurs origines synthétiques ou naturelles. (3)

III. L'objectivation

La réglementation n°1223/2009 (1) encadrant les produits cosmétiques dans l'Union Européenne n'encadre pas les recherches sur l'être humain réalisées dans le domaine des cosmétiques mais établit « des règles auxquelles doit satisfaire un produit cosmétique mis sur le marché, afin de garantir le fonctionnement du marché intérieur et d'assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine ». Ainsi, la Commission européenne a établi une liste de critères auxquels les revendications ou allégations des produits doivent répondre. Les effets revendiqués doivent être appuyés par l'évaluation des produits qui passe par différentes approches méthodologiques et peuvent répondre à différents objectifs. Ces données recueillies sont incluses dans le dossier d'informations du produit tenu à disposition des autorités nationales compétentes.

Aussi, il est stipulé dans ce même règlement, que le produit mis sur le marché doit être sûr pour la santé humaine dans les conditions normales d'utilisation du produit. Cette sécurité débute dès la sélection des ingrédients qui doit être documentée puis des essais sont réalisés pour évaluer la tolérance et l'innocuité après avoir effectué une évaluation de la sécurité de l'utilisation chez l'Homme. Ces résultats figurent dans le rapport de sécurité du produit exigé dans le cadre du règlement cosmétiques.

IV. Généralités sur les polymères

IV.A. Structures et propriétés des polymères

Ingrédients phares des produits cosmétiques, les polymères représentent la deuxième classe des ingrédients les plus utilisés en cosmétique après les émollients. L'engouement observé ces dernières années pour ces molécules vient de la très grande diversité de fonctions qu'elles peuvent jouer dans les préparations cosmétiques. Il s'agit de macromolécules organiques ou inorganiques, lorsqu'elles ne comportent pas d'atome de carbone dans leur structure, formées par la répétition de nombreuses unités appelées monomères.

L'organisation structurelle et la nature des unités monomériques des chaînes formées permettent d'établir une classification des polymères.

Ainsi les **homopolymères** sont constitués de l'assemblage et de la répétition d'un seul motif monomérique alors que les **copolymères** sont formés à partir de deux ou plusieurs espèces monomères. L'agencement des monomères qui composent les copolymères peut être très simple, avec une seule unité de répétition de motifs monomères. A l'inverse, l'agencement peut être complexe et varié, caractérisé par une grande variété de structures : statique ou aléatoire, alterné, séquencé en diblocs, triblocs ou greffés. (4)

Les chaînes macromoléculaires des polymères ont une large variété de structures, permettant de distinguer les polymères linéaires, ramifiés ou réticulés.

IV.A.1. Les polymères linéaires et ramifiés

Les **polymères linéaires** sont des grandes chaînes de monomères reliés par des liaisons covalentes. On peut aussi retrouver des liaisons secondaires au sein de ces molécules à l'origine de leur stabilité, de type liaisons hydrogènes ou liaisons de Van der Waals. Ces liaisons secondaires ont la particularité d'apporter de la rigidité au polymère et un comportement de solide. Ces liaisons sont réversibles et peuvent se rompre sous l'effet d'une hausse de température. L'agitation moléculaire qui en résulte rompt peu à peu les liaisons secondaires, jusqu'à donner au matériau un comportement de liquide ou de caoutchouc.

La température à laquelle se déroule le phénomène de transition entre ces deux états s'appelle la **température de transition vitreuse**. Cette température conditionne toutes les propriétés physiques des systèmes non cristallisés aux alentours de la transition vitreuse. (5)

La longueur des chaînes linéaires influence les propriétés des polymères linéaires puisque des chaînes courtes lui donneront une rigidité plus importante que ceux à longues chaînes.

Lorsque deux extrémités d'une macromolécule linéaire sont connectées, le polymère formé est cyclique. Une grande variété de polymères linéaires existe. Parmi eux, on retrouve l'**homopolymère** (a.) résultant de la polymérisation d'un seul type de monomère. (6)

Les **copolymères** résultent de la polymérisation de plusieurs monomères A, B, C... appelés comonomères. Les copolymères désignent usuellement les polymères ayant 2 comonomères dans leurs structures, les terpolymères ceux issus de 3 comonomères, etc.

Selon la disposition des comonomères, on distingue plusieurs types de copolymères (7) :

- Le **copolymère statistique** qui est formé d'unités monomériques A et B dont l'ordre d'enchaînement obéit à des lois statistiques déterminées par la composition du mélange initial en monomères et par les valeurs des rapports de réactivité du couple de monomères :



- Pour le **copolymère aléatoire**, la répartition de ses comonomères dépend uniquement de la concentration relative des comonomères. On obtient alors un motif de répartition aléatoire des motifs monomériques selon la loi statistique de Bernouilli.
- Le copolymère alterné possède le motif suivant :



Avec n, le nombre de répétitions. Il s'agit d'une alternance régulière des monomères A et B.

- Le **copolymère séquencé** ou copolymère à blocs, où chaque bloc est composé d'un seul type de monomère. Ce polymère présente des blocs de monomères à motifs A et de monomères à motifs B connectés entre eux de façon linéaire :



Au cours de la polymérisation, des chaînes secondaires peuvent se greffer le long d'une chaîne principale et créer des points de branchement. Les polymères formés au cours de ce processus sont des **polymères ramifiés**, la figure 1 illustre deux exemples de polymères ramifiés. Ainsi, un homopolymère ramifié présente une même unité monomérique aussi bien sur sa chaîne principale que sur ses branches secondaires alors qu'un copolymère ramifié est composé de plusieurs entités monomériques différentes.

Au-dessus de la température de transition vitreuse, les polymères ramifiés présentent un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

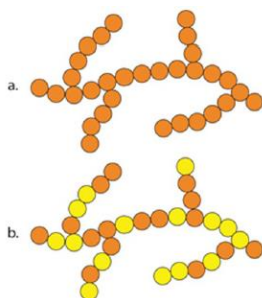


Figure 1 - Polymères ramifiés (8) (a : homopolymère ramifié ; b : copolymère ramifié)

Les polymères linéaires et ramifiés sont thermoplastiques : avec certains solvants et au-dessus de leur température de transition vitreuse, ils se ramollissent. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, de certains polyesters. (5)

Les polymères linéaires simples ou ramifiés sont capables d'interagir entre eux par enchevêtrement de leurs chaînes. Plus la concentration de polymères augmente dans la solution, plus sa viscosité augmente car l'espace est occupé par de plus en plus de chaînes polymériques. L'augmentation de la masse molaire de ces polymères favorise cet enchevêtrement.

En cosmétique, l'étude de l'influence de ces conditions sur le comportement des polymères est intéressante pour adapter la rhéologie des produits.

IV.A.2. Les polymères réticulés

Lors de la polymérisation, les chaînes moléculaires peuvent s'interconnecter en réseau. Il s'agit du phénomène de réticulation au cours duquel les molécules d'un milieu s'assemblent par l'intermédiaire d'une multitude de liaisons pour former un **polymère réticulé** (figure 2). La structure de ce type de polymère est reliée d'une part via des réseaux chimiques suivant différentes directions. Il s'agit de liaisons covalentes, de ponts disulfures ou de liaisons secondaires (hydrogènes, de Van der Waals, hydrophobes, ioniques ou salines). D'autre part, des réseaux physiques peuvent également se former, sous la forme d'agrégats d'ions, de cristallites qui sont des organisations de monocristaux attachés les uns aux autres, de microphases (lorsque des blocs différents, et incompatibles entre eux, entrent dans la composition d'un même copolymère provoquant une séparation de phase de l'ordre de 10 à 100nm du fait de l'existence de liaisons covalentes entre ces blocs). (9)

Les jonctions physiques sont généralement dissoutes dans les solvants contrairement aux réseaux chimiques. (4)

- Les **propriétés chimiques** des réseaux de polymères telles que leur solubilité dans différents types de solvants sont dépendantes des structures des chaînes et de la nature des liaisons intermoléculaires.
- Les **propriétés mécaniques** sont conditionnées par la réticulation et la mobilité de la ramification des chaînes. Ainsi les réseaux polymériques peuvent être souples, élastiques, durs ou cassants comme du verre.

Des réseaux initialement indépendants les uns des autres peuvent s'enchâsser les uns dans les autres pour créer des réseaux interpénétrés.

Ces polymères présentent un intérêt en cosmétique puisqu'ils ont la particularité de former des gels au cours de leur réticulation. Pour améliorer la tenue des vernis, la technologie des vernis-gels a fait son apparition dans les années 80. Elle repose sur la capacité des polymères réticulés à former des mailles polymériques cohésives alliant propriété de tenue et texture gel pour une application facilitée du cosmétique. (10)

Tout comme les thermoplastiques, les polymères réticulés thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification. Cependant leur comportement est différent puisqu'au-dessus de leur température de transition vitreuse, ces polymères durcissent. (5)

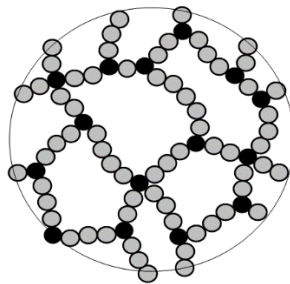


Figure 2 - Polymères réticulés en réseau, avec en noir, les nœuds de réticulation (11)

IV.A.3. Les polymères amorphes et cristallisés

L'arrangement des chaînes les unes par rapport aux autres ont un impact sur les propriétés des polymères. Ainsi, si les chaînes de polymères adoptent une conformation aléatoire dans l'espace, la phase est dite **amorphe**. Dans ces conditions, les polymères présentent un comportement vitreux. (5)

Au contraire, si les chaînes sont alignées avec la constitution d'un ordre dans certaines zones, on parle de domaine semi-cristallin avec des polymères qui seront opaques.

Certains polymères linéaires ont la capacité d'obtenir une cristallinité très importante. Ce matériel est alors capable de diffracter les rayons X selon des angles définis.

Grâce à leur capacité de diffusion lumineuse, les **polymères cristallisés** peuvent être utilisés dans des produits cosmétiques pour apporter un effet lissant optique dit effet « blur ». Il s'agit de la capacité d'un produit à cacher les imperfections en les floutant par la diffusion de la lumière à la surface de la peau. La figure 3 montre un exemple d'ordre possible que le polymère est capable d'adopter au sein d'un même grain d'amidon.

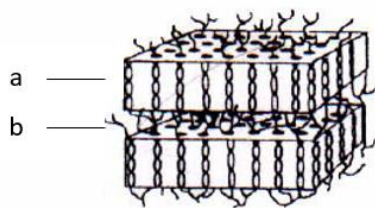


Figure 3 - Exemple d'une représentation des différents ordres possibles des polymères au sein d'un grain d'amidon. Cohabitation de chaînes cristallisées (a) et de chaînes amorphes (b) dans une phase semi-cristalline. (Adapté de Gallant et al.(12))

IV.B. L'origine des polymères au cœur du marché cosmétique au fil du temps

Les polymères peuvent être naturels, synthétiques ou semi-synthétiques.

IV.B.1. Les polymères naturels

L'utilisation des polymères naturels ou « biopolymères », dans les produits cosmétiques s'inscrit dans la période des formulations naturelles qui s'étend de la préhistoire jusqu'au milieu du 19^{ème} siècle. Les ressources naturelles permettant d'obtenir de tels matériaux sont très vastes. Elles peuvent être d'origine botanique terrestre ou marine, d'origine microbienne, animale ou minérale. La nature permet de fournir un nombre considérable de molécules pouvant jouer des rôles très divers au sein des formulations cosmétiques. Ils sont notamment utilisés comme agents rhéologiques, liants hydrosolubles et agents filmogènes.

Cependant, les polymères isolés à partir de sources naturelles ont présenté des inconvénients tels que des problèmes de stabilité ou des problèmes de variation de pureté et/ou de qualité. De plus, ils peuvent être relativement coûteux. Le manque d'assurance quant à un approvisionnement stable de certains de ces produits a contraint les industriels à les substituer par des polymères synthétiques ou semi-synthétiques.

Ces dernières années, un retour vers les matières premières naturelles est observé dans le but de concevoir des produits et des procédés permettant de limiter ou de supprimer l'utilisation et la synthèse de substances potentiellement nocives pour la santé ou l'environnement. Leurs origines naturelles et leurs caractères biodégradables et biocompatibles sont des qualités particulièrement recherchées à l'heure actuelle. C'est dans les années 1990 que le marché des cosmétiques naturels commence peu à peu à prendre de l'importance. Selon une étude du cabinet Kline en 2014, la hausse du marché mondial du cosmétique à base de produits naturels était de 10% par an. (13)

En 2018, selon les chiffres d'Ecovia Intelligence, la vente de produits cosmétiques naturels et biologiques a connu une croissance de 18,7% par rapport à 2017 (14). Il s'agit donc d'un enjeu majeur pour les laboratoires de suivre cette tendance en proposant des alternatives aux matériaux synthétiques.

Les polymères étant des matières premières très utilisées dans les cosmétiques, des études sont menées sur les biopolymères afin de substituer les polymères de synthèse. Ceux-ci, il y a quelques décennies, ont eux-mêmes remplacé les biopolymères et sont devenus bien plus performants. Ce dernier point est la problématique centrale du cosmétique naturel, car peu de matières naturelles se montrent aussi performantes que les molécules de synthèse.

Les polymères naturels peuvent être plus ou moins modifiés à l'aide de procédés chimiques. Ces procédés présentent le plus souvent moins de risque que les procédés de synthèse pour l'environnement et la santé du consommateur. En effet, lors de certains procédés de polymérisation, des monomères ou des molécules de petits poids moléculaires peuvent être produits. Il y a alors un risque que ces matériaux persistent sous forme d'impureté dans la matière première utilisée pour formuler le produit et ainsi de pénétrer la barrière cutanée. (15)

IV.B.2. Les polymères semi-synthétiques

Les polymères semi-synthétiques sont des polymères naturels modifiés conçus pour améliorer les propriétés des biopolymères dont ils sont issus et répondre à leurs potentiels problèmes de stabilité. La masse moléculaire ou l'affinité pour un solvant, entre autres, sont modifiées mais la structure principale du polymère naturel reste inchangée.

On peut citer comme exemple les dérivés de cellulose conçus pour contourner les contraintes de la cellulose naturelle. Étant insoluble dans l'eau, cet homopolymère est difficilement utilisable dans les applications cosmétiques. Différents mécanismes de modification de la cellulose peuvent être employés pour augmenter l'hydrophilie de la molécule tels que des procédés d'éthérification : des réactions d'oxyde d'éthylène avec la cellulose pour obtenir de l'hydroxyéthylcellulose. Ces dérivés de cellulose sont notamment utilisés dans des formules de mascaras, de savons liquides, de produits capillaires ou d'eye-liner en tant que stabilisateurs des dispersions, liants et épaississants.

IV.B.3. Les polymères synthétiques

Les polymères de synthèse ont été développés dans les années 1950 pour deux types d'applications. D'une part, en vue de remplacer les matériaux et fibres naturels pour modifier leur aspect, adapter leurs propriétés mécaniques et résoudre leur problème de stabilité. D'autre part, la synthèse de nouveaux polymères réactifs et fonctionnels ont permis de révolutionner de nombreux secteurs industriels avec des composés filmogènes et adhésifs offrant aux formulateurs la possibilité de réaliser des formules avec une large gamme de nouveaux additifs. (3)

L'intérêt des polymères synthétiques par rapport aux polymères naturels est leur homogénéité de structure. Ces matériaux ont vu leur conformation évoluer au fil des années. Les polymères synthétiques les plus anciennement connus et utilisés sont les carbomères, développés dans les années 1970. Ils occupent encore une place importante en tant qu'agents stabilisants, épaississants et gélifiants dans des formules gels, crèmes et lotions.

Dans les années 1990, l'industrie cosmétique a développé des carbomères aux propriétés hydrophiles modifiées : des copolymères d'acide acrylique et d'acide méthacrylique auxquels ont été greffées des chaînes alkyles. Ils ont été conçus pour combiner les fonctions de stabilisateurs, émulsifiants et gélifiants. Les technologies innovantes ont permis de développer des matériaux constamment optimisés dans le but de répondre aux enjeux et problématiques du moment. (16)

Les polymères synthétiques sont obtenus à partir d'unité élémentaire monomère et de plusieurs voies de polymérisation :

- **La voie radicalaire** : il s'agit d'une réaction en chaîne faisant intervenir des radicaux. Elle est composée de plusieurs étapes, dont l'amorçage, la propagation, la terminaison et le transfert (7). Cette voie permet de synthétiser les polymères vinyliques ou acryliques par exemple.
- **La polycondensation** qui est une réaction par étape permettant de condenser deux molécules aux groupements fonctionnels différents. Cette voie de synthèse permet de fournir notamment les polyesters et les polyamides. (4)
- **La polyaddition** est une réaction en chaîne avec comme étape l'amorçage, la propagation et la rupture sans étape d'élimination. Cette voie fait intervenir des monomères insaturés comme les résines époxydes polyuréthanes. (4)

IV.C. Les différentes fonctions des polymères dans les formulations cosmétiques

Ce projet de recherche s'intéresse essentiellement aux polymères filmogènes. Il est tout de même important de savoir que les polymères, par leur grande variété de structures, de charges, de poids moléculaires et de tailles, détiennent de multiples propriétés et fonctions d'usage au sein des produits cosmétiques.

En effet, les polymères sont ajoutés dans des formules cosmétiques pour :

- Modifier la texture en jouant le rôle d'agent rhéologique ;
- Stabiliser les émulsions ;
- Apporter de l'hydratation à la peau grâce à des matériaux hygroscopiques et/ou occlusifs pour le maintien de l'hydratation ;
- Former un gel grâce à leurs propriétés de gélification ;
- Former des films : adhésifs, contractiles, résistants à l'eau, ...
- Stabiliser les émulsions ;
- Jouer le rôle de conditionneur, dispersant, émollient ...

Certains polymères sont capables de remplir nombre de ces fonctions à la fois.

V. Généralités sur les propriétés des polymères filmogènes

V.A. Structures moléculaires et propriétés filmogènes

Les polymères dit filmogènes sont des matériaux capables de former des films après l'évaporation des matières volatiles du milieu (figure 4). La formation du film dépend de certains critères tels que la température du milieu de séchage, la température utilisée lors du travail du polymère, les variations de pH, les caractéristiques intrinsèques du polymère, la synergie du polymère avec les autres matériaux du milieu comme les tensio-actifs par exemple ou le type de pigments utilisés, la présence ou non de plastifiants.

La nature des films dépend des forces intermoléculaires créées par les groupes fonctionnels des polymères capables de former des **liaisons intermoléculaires** physiques ou chimiques et des **liaisons intramoléculaires** primaires reliant les polymères entre eux ou avec d'autres matières du milieu. Il s'agit de ponts disulfures ou de liaisons secondaires telles que les liaisons hydrogènes, de Van der Waal, hydrophobes, ioniques ou salines. Ces liaisons sont notamment responsables de l'adhérence, de la cohésion du film et de ses propriétés mécaniques.

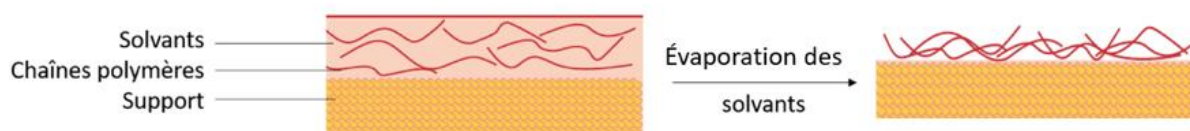


Figure 4 - Formation d'un film de polymère sur support après évaporation des solvants

V.B. Impact des plastifiants sur les propriétés du film de polymère

Cependant, les propriétés mécaniques des films formés peuvent ne pas répondre aux cahiers des charges. Comme vu précédemment, la structure des polymères est susceptible de rendre le film trop cassant, fragile et insuffisamment souple. Pour améliorer les propriétés mécaniques du film, l'emploi de matières premières plastifiantes est possible.

Le **plastifiant** est défini dans la norme ISO 472 (1988) comme étant une « substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, à faciliter sa mise en œuvre et à augmenter sa flexibilité ou son extensibilité ». (17)

En effet, l'objectif de l'utilisation d'un plastifiant est de diminuer la température de transition vitreuse du polymère, ou du mélange de polymères, en augmentant la mobilité des chaînes polymériques. Ceci est possible grâce à la petite taille des matières plastifiantes alors capables de s'insérer dans l'espace intermoléculaire du polymère et de réaliser ainsi des interactions entre les chaînes en diminuant le nombre de liaisons intermoléculaires qui les lient. Le film est plus souple, la mise en œuvre améliorée, sa tenue aux chocs et aux basses températures également. Ce phénomène est illustré par la figure 5. Les plastifiants peuvent être ajoutés dans la solution du polymère par dispersion ou après évaporation des solvants par absorption.

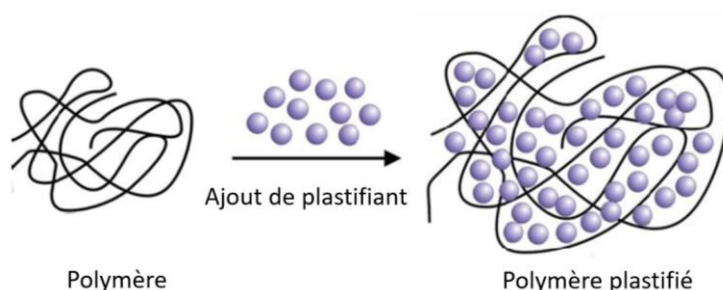


Figure 5 - Plastification d'un polymère (18)

La qualité et la nature du plastifiant utilisé ont un impact très important sur les propriétés du film et le choix d'un plastifiant dépend essentiellement des fonctions d'usage attendues du produit cosmétique.

On attend principalement du plastifiant les propriétés suivantes :

- Une compatibilité avec le polymère ;
- Une bonne solubilité dans le milieu ;
- Une stabilité suffisante pour assurer la longévité du produit cosmétique ;
- Une bonne rémanence du plastifiant, c'est-à-dire, la capacité du matériau à rester au sein du polymère de façon à maintenir les propriétés désirées pendant la durée de vie du produit. Ceci passe, entre autres, par un juste dosage de plastifiant.

D'autres propriétés seront appréciées et exigées en fonction de la nature du produit formulé, telles qu'une bonne perméabilité, une facilité de mise en œuvre, une odeur acceptable.

Pour répondre aux exigences et aux objectifs de formulation, un grand nombre de plastifiants existent. Ainsi, l'eau est le principal plastifiant des polymères naturels, tout comme les sucres comme le glucose ou les glycols employés avec des polysaccharides tels que les celluloses, les amidons ou les alginates par exemple. Le glycérol est un plastifiant très répandu dans les formulations des cosmétiques. (15,19–21)

VI. Les grandes applications des polymères filmogènes dans les formulations cosmétiques

L'application des polymères en tant qu'agents filmogènes est diverse. Cette partie abordera certaines catégories de cosmétiques au sein desquelles les différentes technologies de polymères filmogènes occupent une place primordiale pour la performance du produit dans divers domaines tels que les produits de maquillage, les produits de soin ou encore les produits capillaires. Ces derniers ne seront pas abordés dans cette partie mais les polymères fixants y ont un rôle essentiel puisqu'ils sont les constituants principaux des laques capillaires. Nous focaliserons ce chapitre uniquement sur le rôle des filmogènes au sein des produits de maquillage et de soin.

VI.A. Les produits de maquillage

Les filmogènes de synthèse utilisés dans des formulations pour des produits teintés servent principalement à apporter de la tenue aux films. A chaque produit teinté formulé correspond son polymère historique de prédilection, qui remplira le cahier des charges attendu du film à former.

VI.A.1. Les vernis à ongles

Un vernis à ongles est avant tout un revêtement qui vient recouvrir la partie principale de l'ongle, généralement appliqué à l'aide d'un pinceau. Il s'agit d'une formulation, composée d'un système filmogène, diluée dans des solvants volatiles. Elle exige des agents filmogènes plus durs que ceux utilisés dans d'autres produits cosmétiques. Le film attendu doit être rigide et adhérent avec une relative flexibilité. Les deux grandes familles de filmogènes utilisées sont les celluloses et les acryliques, des polymères filmogènes de synthèse.

La nitrocellulose, polymère naturel modifié, est l'agent filmogène le plus retrouvé dans les compositions de vernis mais ses principales limites sont ses problèmes de stabilité (inflammable, explosif) qui font de lui un ingrédient compliqué à utiliser dans les phases initiales du procédé de formulation (10). Le produit fini présente toutefois les sécurités d'usage adéquates dans les conditions raisonnables d'utilisation. De nombreuses tentatives ont été faites pour substituer ce polymère qui reste cependant l'ingrédient filmogène le plus utilisé dans la formulation des vernis à ongles pour ses performances filmogènes. (22)

VI.A.2. Les fonds de teint

L'utilisation de polymères filmogènes dans des formules de fond de teint a permis de développer des axes d'innovation autour du maquillage ultra haute tenue. Les principales revendications des fonds de teint sur le marché sont la tenue, la résistance à l'eau ou « waterproof », la résistance à la sueur et le non-transfert. Ces revendications peuvent être atteintes grâce à des polymères filmogènes qui permettent d'améliorer l'adhésion du produit à la surface de la peau tout en résistant à l'eau et à la sueur. Le filmogène est capable d'apporter de la souplesse et de l'élasticité au maquillage, sans le rendre collant afin qu'il suive les mouvements de la peau en évitant qu'il ne se déchire ou ne laisse une sensation de tiraillement, améliorant ainsi son confort et sa tenue.

L'arrivée de la génération de produits non-transferts aux hautes propriétés de tenue a été amorcée par l'utilisation des filmogènes de synthèse tels que les systèmes siliconés, généralement retrouvés sous la forme d'émulsions eau dans silicone mais aussi des émulsions à base de silicone et d'une phase externe généralement aqueuse. Ces émulsions siliconées utilisent une vaste gamme de différents types de silicones. On y retrouve notamment le diméthicone largement présent dans ces associations de polymères. (23)

Ces différentes gammes de polymères synthétiques ont permis d'obtenir des produits aux remarquables propriétés de tenue mais dont l'indice de naturalité est à améliorer dans un contexte où le naturel est de plus en plus demandé par le consommateur.

VI.A.3. Les rouges à lèvres

Introduits de façon récente et massive dans la formulation des rouges à lèvres, les polymères filmogènes sont devenus des matières premières essentielles apportant brillance et tenue au produit. Composé d'une base et d'une partie pigmentaire, le rouge à lèvres classique est constitué en grande majorité de corps gras, cire et huile.

Après application du produit, les corps gras qui subsistent après séchage du produit ont pour fonction principale d'apporter du confort au maquillage mais diminuent les propriétés de tenue du film. Ainsi, pour augmenter la tenue du produit, il est d'usage de diminuer la quantité de corps gras rémanente à la surface de la peau. Un tel procédé conduit à une sensation d'inconfort du film de maquillage et à une application difficile et incomplète. Plusieurs stratégies alternatives ont été adoptées par les laboratoires pour améliorer la tenue sans diminuer le confort.

Une de ces alternatives a été d'ajouter des polymères filmogènes aux formules composées de mélanges d'huiles volatiles et non volatiles pour fixer les huiles non volatiles et apporter de la brillance aux films tandis que les huiles non volatiles apportent la tenue. (24)

En parallèle, cette problématique a permis l'introduction des silicones volatiles qui, associés à des polymères filmogènes dans la formulation, permettent une application aisée et, à la suite de l'évaporation des silicones, une fixation du film. Associé à des résines siliconées comme le triméthylsiloxysilicate, le film peut tenir plusieurs heures.

On retrouve également les résines « tackifiantes » utilisées dans le domaine des adhésifs, qui permettent d'améliorer la tenue. Les résines de synthèse peuvent être issues de la polymérisation des coupes pétrolières, ou alors être des polymères thermoplastiques comme le polybutylène qui permet la création de textures très filmogènes et tenaces. (23)

VI.A.4. Les mascaras

Il s'agit d'un produit enrichi en cire, pour gainer les cils, associé à un pigment responsable de leur coloration. Les polymères filmogènes assurent à la fois la fixation du maquillage mais peuvent aussi apporter un pouvoir tenseur au film pour recourber le cil. On retrouve un grand nombre de polymères de synthèse comme les dérivés de PVP (PolyVinylPyrrolidone), des

silicones (Diméthicone), les copolymères d'acrylates comme l'Acrylates/Octylacrylamide Copolymer, l'alcool polyvinylique. (25)

VI.B. Les produits de soin anti-âge

Le vaste monde du soin cosmétique propose un large spectre de technologie de formulation pour l'obtention de produits aux multiples fonctions d'usage. Les produits de soin anti-âge occupent une place importante de cette catégorie. En effet, selon l'estimation du marché mondial cosmétique de l'année 2019 par L'Oréal, la part de soin anti-âge est la catégorie la plus importante en termes de chiffre d'affaire : le soin de la peau représente 40% du marché de la beauté, et près de 60% de la croissance du marché cosmétique mondial. (26)

VI.B.1. Physiologie du vieillissement cutané

Le vieillissement cutané est un processus physiologique qui définit l'altération globale de la peau survenant au fil du temps. Ce phénomène complexe suit un rythme déterminé par l'organisme en fonction du capital génétique de chacun et influencé par des facteurs externes tels que l'exposition aux rayonnements UV ; le tabagisme et autres addictions ; l'environnement ; la nutrition ; l'hygiène de vie.

D'un point de vue clinique, une peau sénescence perd en élasticité et tonicité, elle est marquée par des ridules et des rides qui vont s'accroître au cours du temps. Une dépigmentation et l'apparition de tâches pigmentaires sont également observées. La peau s'amincit principalement dû à une diminution de la capacité de prolifération des kératinocytes et la couche cornée s'épaissit. Le phénomène de déshydratation de la peau associée à l'âge est multifactoriel, plusieurs études ont démontré par exemple l'implication de la diminution de certains lipides de l'épiderme. La substance fondamentale et l'acide hyaluronique dont les rôles sont de fixer l'eau et maintenir l'état d'hydratation sont également impactés, puisque des modifications qualitatives et quantitatives sont observées lors du mécanisme de vieillissement. (27)

VI.B.2. Le rôle des filmogènes au cœur des formulations anti-âge

Dans la problématique de soin anti-âge, plusieurs objectifs sont recherchés tels que la diminution de l'aspect des rides du visage et l'amélioration de l'état général de la peau en agissant sur son élasticité, son hydratation ou sa carence lipidique par exemple.

L'effet peut ainsi être apporté par l'utilisation d'actifs agissant spécifiquement sur une problématique liée à la sénescence de la peau.

Les effets qui nous intéressent plus particulièrement sont ceux des polymères filmogènes qui peuvent détenir plusieurs mécanismes d'action tels que des effets mécaniques tenseurs ou optiques. Ceux-ci permettent d'estomper les rides et de gommer les imperfections, ou encore d'agir sur l'état d'hydratation de la peau en renforçant le film hydrolipidique de la peau afin de limiter la perte en eau.

VI.B.2.a. L'effet tenseur

En cosmétique, le terme tenseur est utilisé pour désigner un ensemble de substances et de technologies ayant la capacité de tendre la surface de la peau. Concernant les polymères filmogènes, certains d'entre eux, se contractent lors de la formation du film et exercent ainsi un effet de traction sur la peau.

Ces polymères sont particulièrement intéressants lorsqu'ils sont utilisés dans des produits de soin pour corriger de façon immédiate les rides et ridules causées par un relâchement cutané dû au processus de vieillissement. On parle d'effets de lissage mécanique.

De nombreux polymères tenseurs sont utilisés à ces fins, tels que les polymères siliconés greffés acryliques ou les polymères aux réseaux interpénétrés. Ces effets sont limités dans le temps et dépendent des propriétés mécaniques du film. En effet, plus celui-ci sera souple et capable de suivre les mouvements du visage sans se fissurer, plus la rémanence de l'effet tenseur sera améliorée. (28)

VI.B.2.b. Le lissage optique

Le lissage optique, « blur » en anglais ou encore « soft focus », désigne le pouvoir « floutant » de matériaux ou de technologies ayant la capacité d'agir sur la réflexion lumineuse à la surface de la peau et ainsi de modifier la diffraction de la lumière.

Les produits utilisant cet effet sont désignés comme des produits perfecteurs. Leur rôle est de diminuer, d'une part, la perception des imperfections et des irrégularités de la peau sur les effets lumineux et, d'autre part, les ombres que les imperfections créent à la surface de la peau. Ceci a été initialement permis avec l'utilisation de substances de forme sphérique comme certaines poudres d'amidon, de poudres de mica, de nacres ou de billes de silices, permettant d'accentuer la diffusion de la lumière par diffraction. L'effet floutant du maquillage dépend grandement de la composition du film après l'application sur la peau. La

technique s'est ainsi complexifiée et l'effet floutant peut-être obtenu avec des élastomères de silicones (23) ou par des polymères filmogènes comme certains amidons modifiés par exemple.

VI.B.2.c. L'hydratation

L'émollient est l'ingrédient le plus utilisé pour agir sur l'état d'hydratation de la peau dont les fonctions physiologiques impliquées sont altérées lors du phénomène de vieillissement. D'autres molécules et extraits actifs sont également capables d'agir sur l'hydratation de la peau selon différents mécanismes d'action. Il est courant d'associer plusieurs matériaux pour optimiser l'effet hydratant.

La conséquence commune de ces matériaux est de renforcer la fonction de barrière cutanée, de ralentir les pertes d'eau transépidermiques et de normaliser la concentration en eau de l'épiderme. (29)

La première stratégie utilisée est d'agir en freinant la déshydratation par la formation d'un film barrière à la surface de la peau ayant pour rôle de diminuer l'évaporation naturelle de l'eau. L'effet est permis par l'utilisation de polymères filmogènes qui peuvent être de natures hydrophobes ou hydrophiles :

- Les **filmogènes hydrophobes** peuvent être des huiles minérales, des silicones, des cires. Ils ont l'inconvénient de ne pas laisser la peau respirer. Ils sont aussi appelés agents occlusifs.
- Les **filmogènes hydrophiles**, sont des molécules ayant la capacité de former des hydrogels à la surface de la peau, en captant de l'eau dans leur structure. Ils permettent de freiner l'évaporation de l'eau tout en laissant la peau respirer. (15)

A ces filmogènes sont souvent associés des agents humectants ou hygroscopiques qui permettent de maintenir l'état d'hydratation par captation de l'eau. Cela peut être des polysaccharides extraits de végétaux, des glycols, des peptides ou protéines... Ces matériaux sont largement employés dans des crèmes de soin hydratantes comme les crèmes de nuit.

Les propriétés hydratantes des polymères sont essentiellement permises grâce aux interactions entre les polymères et les molécules d'eau. Ceci tient compte de l'humidité de l'environnement du polymère, de la cristallinité de la molécule ou encore de la structure chimique des molécules telle que les groupements polaires neutres ou ioniques qui permettent d'augmenter l'hydrophilie du polymère. En effet, les molécules fortement

cristallisées sont moins accessibles aux molécules d'eau que les phases désordonnées amorphes. (15)

Ces matériaux agissent en surface mais n'ont pas une action durable. Pour cela, il faut travailler sur le maintien de la qualité et la cohésion de la structure de la peau en protégeant les lipides cutanés qui ont un rôle primordial dans la régulation de ce flux hydrique. Ces lipides sont, entre autres, les céramides, cholestérols, acides gras. Pour consolider ce ciment lipidique, il est possible de les compléter en les intégrant dans les formules cosmétiques avec des sources végétales, comme des huiles par exemple. (30)

VI.B.2.d. Bénéfice durable de tenue

Les propriétés de rémanence du film de soin dépendent de ses propriétés de tenue. Celles-ci peuvent être améliorées par l'ajout de polymères filmogènes de tenue dans ces produits. Ainsi, des polymères aux propriétés mécaniques permettent de rendre le film souple et élastique afin qu'il s'adapte aux mimiques du visage sans craqueler. Une bonne adhérence et des capacités de résistance à l'eau et au sébum seront également des propriétés permettant d'améliorer significativement la persistance du film et donc les différents effets apportés par le soin.

VII. Les polymères filmogènes naturels utilisés dans les formulations cosmétiques

VII.A. Naturalité des polymères filmogènes

Les polymères filmogènes naturels sont essentiellement des polysaccharides. Présents dans tous les règnes, ces derniers sont composés d'un enchainement d'unités osidiques reliées par des liaisons covalentes glycosidiques. Parmi cette grande famille, on retrouve des polyosides homogènes formés d'un seul type d'ose tels que les celluloses, ou les amidons. On retrouve également les polyosides hétérogènes composés de différents types d'oses comme les gommes, les agaroses ou les carraghénanes par exemple. D'autres types de polymères sont présents dans la nature comme les peptides.

En fonction de l'origine de la ressource naturelle, on peut distinguer quatre catégories de polymères filmogènes :

- **Les polymères d'origine végétale** n'ayant subi aucune modification moléculaire. Ils peuvent provenir :

- D'extraits de plantes comme des amidons, celluloses, carraghénanes, agars, alginates...
- D'exsudats comme certaines gommes
- De graines comme des gommes ou des amidons.
- **Les polymères d'origine microbienne et bactérienne** issus de la fermentation pouvant produire des peptides.
- **Les polymères d'origine animale** qui peuvent provenir de sécrétion d'insectes pour les gommes, de poissons pour le collagène ou la gélatine, de crustacé pour le chitosane ou du lait avec la caséine par exemple.
- **Les polymères d'origine naturelle modifiés (ou polymères artificiels)** : la structure des biopolymères peut être plus ou moins modifiée par des traitements physiques ou chimiques. Ainsi le motif monosaccharidique peut être substitué par des groupements organiques (acétate, lactate, pyruvate, succinate, ...) ou inorganiques (phosphate, sulfate, ...) offrant une très large diversité de structure possible associée à des propriétés fonctionnelles propres à chaque polymère. (16)

Les biopolymères nécessitent d'être extraits de leur source d'origine par des méthodes d'extraction qui peuvent conduire à une modification de la molécule. L'extraction des polymères de réserve comme les amidons ou galactomannanes par broyage engendre très peu de dégradation. Pour des polymères de structure, la méthode d'extraction a recours à des solvants acides ou alcalins pouvant altérer leur structure, comme leur masse moléculaire, ou apporter des degrés de méthylation variables se répercutant sur les propriétés physico-chimiques des polymères. D'où l'importance de connaître la source, la méthode d'extraction employée par le fournisseur ainsi que le rendement de la molécule extraite. (31)

VII.B. L'amidon et ses dérivés

VII.B.1. La chimie de l'amidon

L'amidon est un homopolyoside de réserve des organismes végétaux. Tel qu'il se présente dans la plante, il est sous forme de grain. Les amidons sont constitués, pour la plupart, d'un mélange d'amylose, un polymère linéaire constitué d'unité glucose assemblée par des liaisons α (1 $\rightarrow$ 4) (figure 6.a.) et d'amylopectine, un polymère ramifié constitué d'unités α -D-glucopyranose reliées par des liaisons α (1 $\rightarrow$ 6) et des liaisons α (1 $\rightarrow$ 4) (figure 6.b.), intégrés dans un granule. Le ratio de ces deux composants dépend de la nature de la plante d'origine.

Le grain d'amidon est formé d'anneaux concentriques amorphes et semi-cristallins. La structure cristalline est formée par les chaînes d'amylopectine alors que les chaînes d'amylose constituent principalement les anneaux amorphes. (32)

Deux types d'amidons existent : les amidons natifs et les amidons modifiés, se présentant généralement sous la forme de poudre blanche.

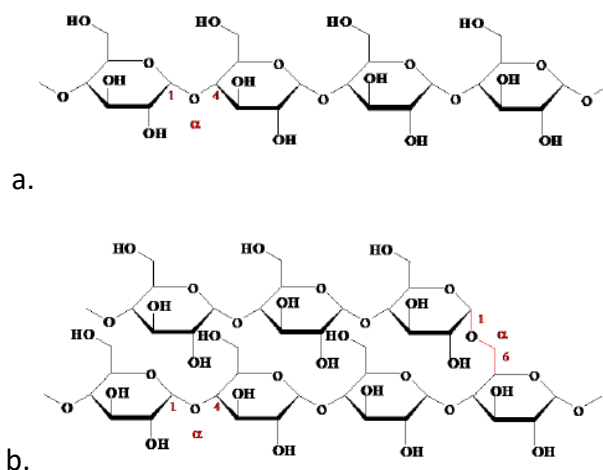


Figure 6 – Représentation de l'amylose (a) de structure linéaire et de l'amylopectine (b) de structure ramifiée (33)

VII.B.1.a. Les amidons natifs

Les amidons natifs correspondent aux produits tels qu'ils se présentent dans la plante, n'ayant subi aucune modification moléculaire. Ces amidons sont sensibles aux variations de pH, à certaines actions mécaniques de cisaillement et sont insolubles dans l'eau à température ambiante. Ces conditions de dispersion entraînent une cristallisation du réseau avec formation de synérèses. Leur dispersion nécessite un chauffage entre 80°C et 90°C, qui aura pour effet de dilater les grains d'amidon, ce qui favorisera la gélification du réseau et surtout la formation d'un film après évaporation du solvant de dispersion.

Grâce à sa structure en réseau, c'est l'amylopectine qui est responsable du maintien de la stabilité des amidons natifs. Un ratio amylose/amylopectine faible, dépendant de l'origine de l'amidon, permettra ainsi de limiter les synérèses, d'augmenter la viscosité de la dispersion tout en apportant de la souplesse au film. (33)

VII.B.1.b. Les amidons modifiés

Les amidons modifiés ont été développés pour répondre aux contraintes liées aux instabilités des amidons natifs. Leur modification permet de baisser la température de gélification des amidons, de les rendre plus stables à certains paramètres tels que les variations de pH tout en

introduisant des fonctionnalités spécifiques. Ces amidons peuvent subir différents types de traitements :

- Les **traitements chimiques** par des solvants telles que les réactions de substitution qui permettent de produire des amidons étherifiés ou de l'hydroxypropylamidon par exemple. Les traitements chimiques permettent également de produire des dextrines ou de réaliser des réactions d'oxydation de l'amidon.
- Les **traitements physiques** par la chaleur par exemple, entraînant une hydrolyse de l'amidon.
- Les **traitements enzymatiques** par différentes espèces d'amylase. (23)

VII.B.2. L'amidon dans les cosmétiques

En cosmétique, l'amidon est multifonctionnel. Il est particulièrement retrouvé dans les poudres. Il peut à lui seul remplir plusieurs fonctions, comme apporter du volume aux poudres en tant qu'agent de charge ou diluant, permettre leur écoulement en tant que lubrifiant ou encore faciliter leur agglomération comme agent liant. Dans d'autres applications, il peut servir d'agent de texture en gélifiant les solutions. (23)

Dans certaines conditions de préparation, l'amidon est capable de former des films apportant matité, couvrance et permet un étalement facilité à la surface de la peau dans des produits maquillage ou de soin.

VII.C. La cellulose et ses dérivés

VII.C.1. La cellulose

La cellulose est le constituant principal de la paroi cellulaire des plantes. Il s'agit d'un homopolymère composé de très nombreuses unités de D-anhydroglucopyranoses (AGU) reliés par des liaisons β -1, 4. L'unité élémentaire étant le dimère cellobiose représenté par la figure 7. La cellulose est insoluble dans l'eau ainsi que les solvants organiques, elle n'est pas utilisable directement en formulation comme agent filmogène et fait donc l'objet de modifications au préalable.

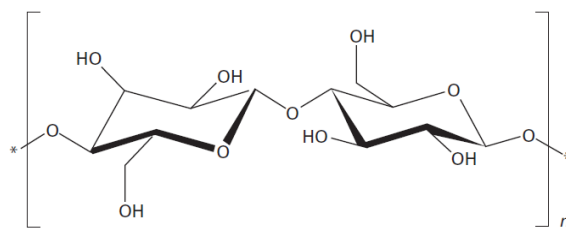


Figure 7 - Structure générale des celluloses naturelles
(n correspond au degré de polymérisation) (15)

VII.C.2. Les dérivés de la cellulose

Les celluloses modifiées proviennent de la transformation de la pulpe de bois. Cette transformation modifie la structure de la cellulose et élimine les impuretés. Ainsi on retrouve différentes structures de cellulose modifiées dont les **éthers de cellulose** majoritairement représentés dans l'industrie cosmétique.

L'éthérification de la cellulose est largement employée dans l'industrie cosmétique en tant qu'agent de rétention d'eau, d'agent filmogène, d'épaississant, d'agent de suspension ou encore de liant. Leur structure générale est représentée par la figure 8.

Les éthers de cellulose sont caractérisés par leur degré de substitution correspondant au nombre moyen de groupements hydroxyles modifiés par AGU et par le degré de substitution molaire qui est le nombre moyen de moles de réactif fixé par AGU. Ils ont pour avantage principal d'être solubles dans l'eau ou les solvants organiques.

Les éthers de cellulose principalement retrouvés dans les formulations cosmétiques sont l'hydroxyéthylcellulose (HEC) très utilisé comme agent modificateur de rhéologie ; la méthylcellulose (MC) retrouvée dans les produits de soin comme épaississant, liant et stabilisant ; l'éthylcellulose (EC) insoluble dans l'eau, souvent retrouvée dans les rouges à lèvres pour augmenter leur viscosité et apporter de la tenue au film de maquillage grâce à leur propriété filmogène ; la carboxyméthylcellulose (CMC) et les éthers de cellulose modifiés par des chaînes grasses comme l'hydroxypropylmethylcellulose, un agent filmogène. (15,34)

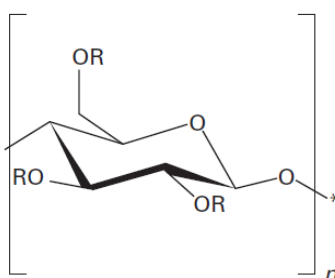


Figure 8 - Structure générale des éthers de celluloses naturelles
(n correspond au degré de polymérisation) (15)

Les **esters de cellulose** sont, quant à eux, des produits de l'estérification des hydroxyles de la cellulose par des acides carboxyliques d'origine organique ou minérale. Parmi eux, la nitrocellulose (figure 9) est l'agent filmogène historique des vernis à ongles. Largement retrouvée dans ce type de formulation, la nitrocellulose est fabriquée à partir de cellulose de coton. Cet ingrédient possède la qualité principale d'être à la fois transparent, adhérent et semi-occlusif. Ses limites résident dans sa grande instabilité : il s'agit d'un matériau inflammable et explosif. (10)

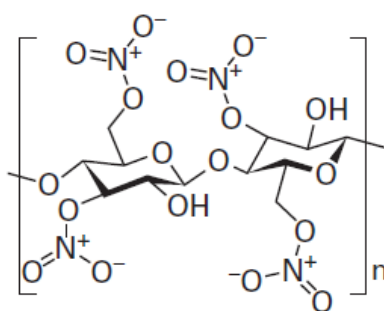


Figure 9 – Exemple d'un ester de cellulose : la nitrocellulose, filmogène historique des vernis à ongles (n correspond au degré de polymérisation) (10)

VII.D. Les résines

Les résines naturelles sont des produits complexes issus presque exclusivement de sécrétions végétales. La gomme laque ou gomme Shellac en est une exception du fait de son origine animale. Certaines sécrétions bactériennes sont parfois appelées « gommes » en raison de leur nature riche en polysaccharides.

VII.D.1. Les résines végétales

Chimiquement, les résines naturelles sont des mélanges complexes de composés très variés. Principalement, on retrouve des huiles essentielles, des constituants acides comme des acides aliphatiques, aromatiques ou terpéniques combinés sous forme d'ester à des alcools résiniques et phénoliques. Les résines fossiles sont des substances dures très anciennes, pouvant dater de quelques millénaires. Les résines de récolte sont plus récentes et issues de végétaux vivants. Parmi elles, on retrouve les oléorésines qui sont des solutions de résines dans une huile essentielle ; les baumes caractérisés par une forte concentration en acides benzoïques et cinnamiques ; les gommes, résines essentiellement composées de polysaccharides ; les gommes-résines qui sont des mélanges de gommes et de résines

hydrophiles et enfin les latex, qui sont des compositions laiteuses de matières organiques, dispersés dans un milieu aqueux. (35,36)

De nombreuses gommages végétales telles que la gomme d'acacia, la gomme guar ou la gomme arabique sont utilisées depuis très longtemps en alimentaire en tant que gélifiants naturels. Dans ce paragraphe, quelques exemples de gommages les plus retrouvées dans les formulations cosmétiques seront présentées en fonction de leur origine.

VII.D.1.a. Les gommages issues d'exsudat d'arbres et d'arbustes

- **La gomme arabique**

Cette gomme est constituée de polymères d'oses et d'acides uroniques. Les gommages arabiques proviennent de certaines espèces d'*Acacia*. Elles sont composées d'arabinogalactanes protéines ramifiées avec une forte proportion de sucres (90%) principalement représentés par la galactopyranose, l'arabinofuranose, le rhamnose, l'acide glucuronique, associés à une petite portion protéique (environ 1-3%) et de minéraux (37). La figure 10 représente la structure de différents sucres les plus retrouvés dans la gomme arabique.

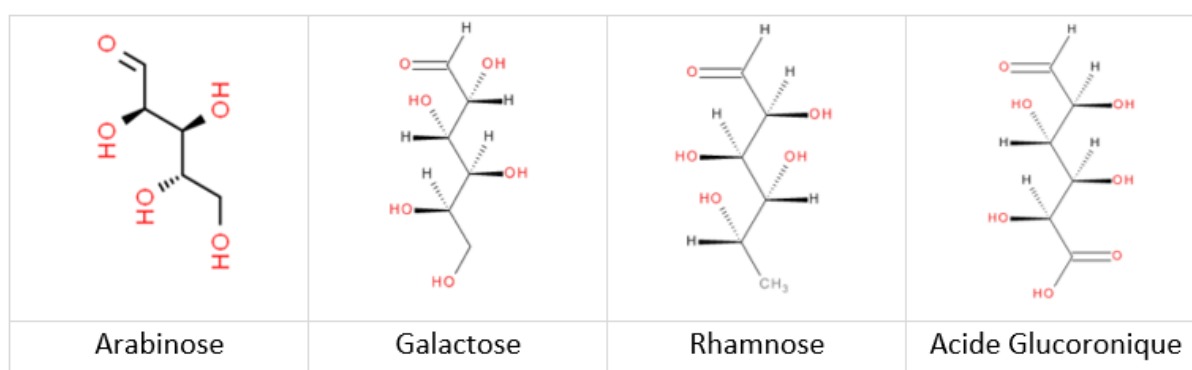


Figure 10 - Structures des principaux sucres de la gomme arabique

La gomme d'acacia a la particularité de former un film adhérent et tenseur, utilisée pour améliorer la tenue des produits comme le fond de teint ou le mascara.

VII.D.1.b. Les gommages extraites de graines

- **Les galactomannanes**

Dans le même rôle de gélifiant, la gomme caroube peut être retrouvée dans les formules de soin cosmétique. Cette gomme fait partie des galactomannanes (figure 11), une famille de polymères linéaires dont la chaîne principale est formée par un enchainement de motifs

constitués de deux unités mannoses (1,4)- β -D-mannopyranose sur lesquelles est greffée une unité galactose par une liaison 1,6. (15)

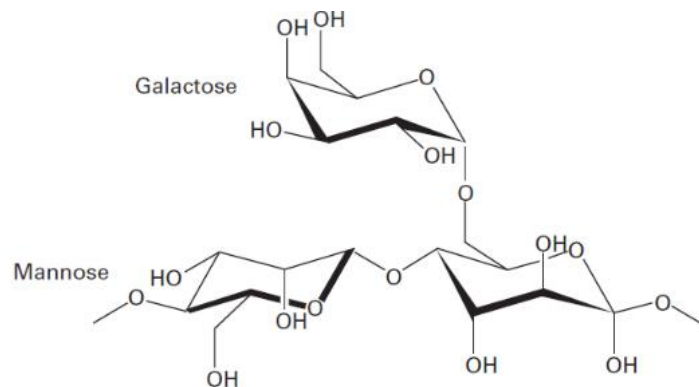


Figure 11 – Structure générale du galactomannane (15)

De même, la gomme tara, aussi composée de galactomannanes, permet d'améliorer l'aspect des gels crème en apportant un effet lissant et de la consistance au produit.

VII.D.1.c. Les gommes issues d'algues

- **Les carraghénanes**

Issues d'algues et utilisées comme gélifiant en formulation, les carraghénanes (figure 12) sont des polysaccharides (galactanes) extraits des algues par cuisson dans l'eau en milieu basique. Dérivés de l'agarose, ces polymères sont constitués d'un enchaînement d'unités D-galactopyranose plus ou moins substituées. La chaîne est constituée de sous unités de disaccharides appelées carrabioses reliés entre eux par une liaison α -1,3. Les carrabioses sont reliés dans la chaîne par des liaisons β -1,4. Ces unités se distinguent par leur degré de sulfatation et par la présence ou non d'un pont 3,6-anhydro sur l'unité galactose liée en β -1,4. Il existe différents types de carrabioses dépendant de la position du groupement sulfate sur l'unité D-galactose liée en β -1,4 :

- Les familles lambda (λ), kappa (κ) et omega (ω)
- La famille bêta (β) est non sulfatée
- La iota (ι) et la famille kappa possèdent un pont anhydrogalactose. (15)

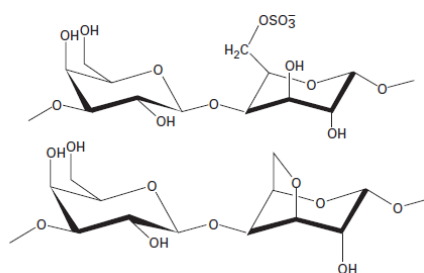


Figure 12 - Structure générale des carraghénanes (15)

- **Les alginates**

Les alginates sont extraits de la paroi cellulaire des algues brunes de la famille de Phaeophyceae et peuvent être produits par biofermentation. Il s'agit de copolymères linéaires en blocs dont les unités saccharidiques sont l'acide β -D-mannuronique, appelé M (figure 13-a.) et l'acide α -L-guluronique, appelé G (figure 13-b.). Les propriétés physico-chimiques du polymère dépendent de :

- la répartition des blocs d'acides mannuroniques et d'acides guluroniques,
- la proportion de ces deux unités qui est conditionnée par la nature de l'algue productrice.

C'est notamment l'acide guluronique qui est responsable de la gélification du polymère en présence d'ions calcium.

Les alginates sont très utilisés en tant que gélifiant, filmogène et agent suspensif dans des formulations diverses comme des masques pour le visage, des dentifrices, des gels translucides et encapsulés des pigments.

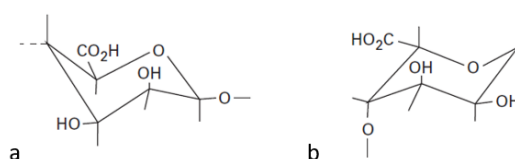


Figure 13 – Les deux saccharides des alginates : l'acide mannuronique M (a) et l'acide guluronique G (b)

VII.D.2. Les résines animales

La gomme Shellac (figure 14) est une des résines animales les plus utilisées par l'industrie cosmétique. Il s'agit d'une résine obtenue à partir des cochenilles, insectes utilisés par l'homme depuis l'antiquité pour produire du carmin. La gomme Shellac est produite en particulier par la cochenille asiatique, *Kerria lacca*. Elle présente des propriétés filmogènes et d'adhésion intéressantes, faisant de cet ingrédient un bon candidat pour remplacer la nitrocellulose des vernis à ongles, permettant ainsi d'obtenir une formule plus naturelle.

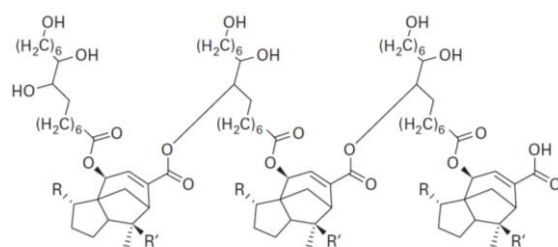


Figure 14 - Structure de la gomme Shellac (10)

VII.D.3. Les gommages bactériennes

VII.D.3.a. La gomme xanthane

La gomme xanthane dont la structure est représentée dans la figure 15, est le produit de la fermentation de sucre par la bactérie *Xanthomonas campestris*. Sa structure est semblable à la cellulose car elle possède un enchainement d'unités β -D-glucopyranose. Il s'agit d'un épaississant soluble à froid très hydrophile, utilisé dans un grand nombre de produits comme les crèmes, laits et produits moussants cosmétiques. L'un des intérêts majeurs de cette gomme est son grand pouvoir épaississant, puisqu'elle agit à faible concentration (0,1%). Cependant, à forte concentration, elle peut provoquer des phénomènes de peluchage. Elle a également un rôle dans les cosmétiques de stabilisant d'émulsion, de liant et d'agent filmogène. (23)

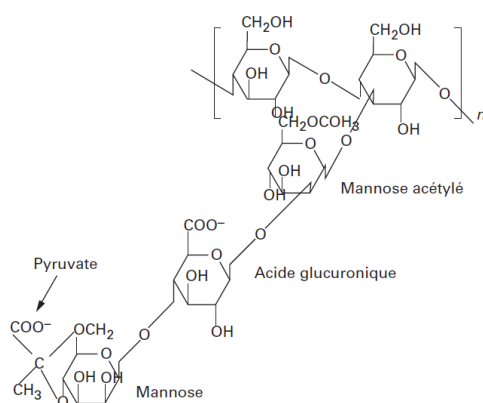


Figure 15 - Structure chimique de la gomme xanthane (n correspond au degré de polymérisation) (15)

VII.D.3.b. La gomme gellane

La gomme gellane (figure 16) est un hétéropolysaccharide linéaire anionique produite par un microorganisme, le *Sphingomonas elodea*, découverte sur une plante aquatique Elodea. Les monomères entrant dans la structure de la gomme gellane sont le glucose, l'acide glucuronique et le rhamnose dans des proportions respectives 2/1/1. Ce polysaccharide contient des groupements acyles sous sa forme native alors que sa forme commerciale est

désacétylée. Ainsi, l'industrie cosmétique l'utilise en solution aqueuse pour son pouvoir gélifiant comme dans les produits de soin. Il agit en formant des réseaux tridimensionnels en présence de cations et s'emploie en faible concentration. Ce polymère est également utilisé comme agent filmogène. (38)

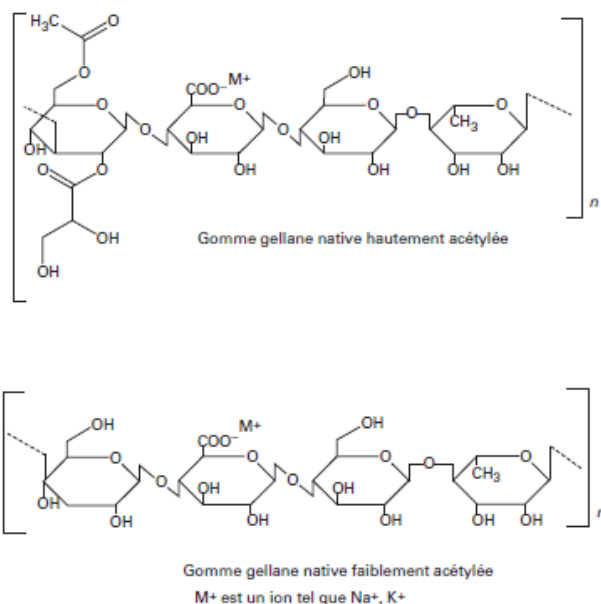


Figure 16 - Structure de la gomme gellane native hautement acétylée (a) et de la gomme gellane utilisée en industrie, faiblement acétylée (b). M^+ représente un ion ; n correspond au degré de polymérisation (15)

VII.E. Autres polysaccharides d'origine fermentaire

VII.E.1. Le pullulan

Le pullulan est un polysaccharide hydrophile produit par fermentation par la levure *Aureobacidium pullulans* à partir de l'amidon. Il est constitué d'unités de maltotriose, un triholoside composé de D-glucose reliés par des liaisons α -1,4. Les unités maltotriose sont connectées par des liaisons chimiques α -1,6. La structure chimique est présentée sur la figure 17. Le pullulan est utilisé à la fois comme gélifiant dans les lotions par exemple et agent filmogène dans des fonds de teint, mascaras ou rouges à lèvres. Il a la particularité d'apporter de la brillance au film, une propriété recherchée dans certains produits lèvres, ainsi qu'une bonne tenue et un film élastique.

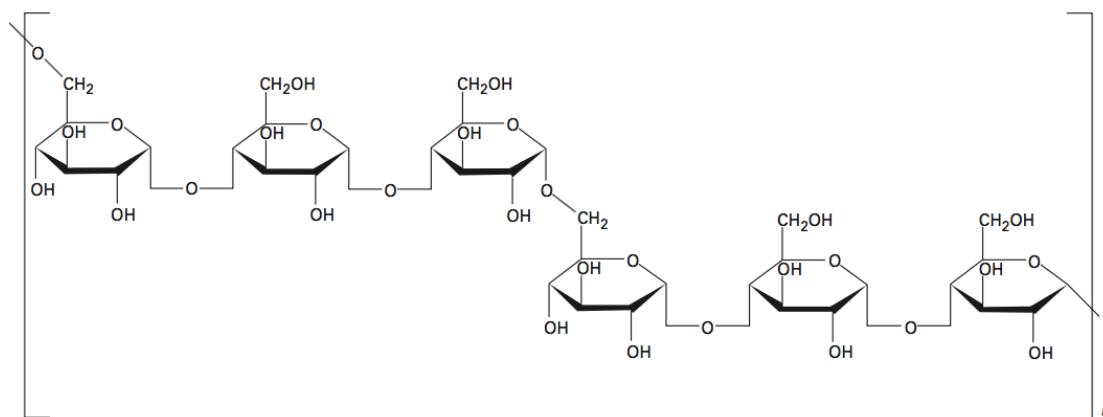


Figure 17 - Structure du pullulan (n correspond au degré de polymérisation) (15)

VII.E.2. Le scléroglycane

Le scléroglycane est un homopolysaccharide ramifié dont la chaîne principale est formée par la répétition du motif D-glucose lié par des liaisons β -1,3. Toutes les trois unités, une autre unité de D-glucose est greffée par une liaison β -1,6 (figure 18). Ce polymère est obtenu par fermentation du milieu contenant des hydrates de carbone initiés par des champignons Sclerotium.

En solution, le scléroglycane prend une conformation en triple hélice rigide formant un gel au pouvoir viscosifiant élevé et aux propriétés élastiques importantes. Bien que ce polymère ait la capacité de former des films, il est davantage utilisé en cosmétique pour son pouvoir épaississant en formant des gels naturels à la texture douce en alternative à la gomme xanthane. (15)

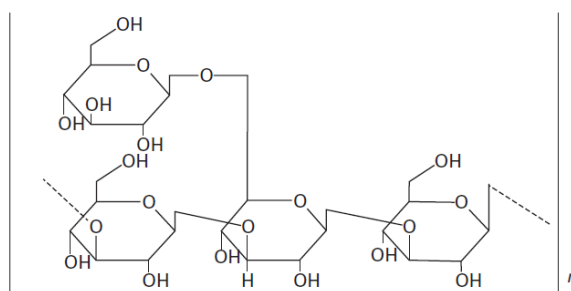


Figure 18 - Structure du Scléroglycane (15)

VIII. Conclusions

Alors que la pression médiatique est de plus en plus exigeante pour un retour aux cosmétiques naturels respectant la santé et l'environnement, les laboratoires cosmétiques souhaitent remplacer les polymères filmogènes de leur produits, améliorés depuis de nombreuses années par la chimie de synthèse. Ces matériaux ont un rôle essentiel dans bon nombre de

produits de maquillage et de soin. Il paraît alors primordial pour les laboratoires cosmétiques de mettre en œuvre des moyens pour remplacer efficacement les acteurs clés de la performance de leurs produits sans que celle-ci n'en pâtisse. Il existe une vaste gamme de polymères naturels issus des grands règnes du vivant ou encore des polymères d'origine naturelle qui pourraient être des alternatives prometteuses à leurs homologues de synthèse. Leurs propriétés nécessitent d'être évaluées pour les comparer entre eux et à leurs références synthétiques. Nous verrons ainsi, un exemple de méthode mise en place par un laboratoire de recherche cosmétique dans le screening et l'évaluation des polymères de tenue.

Partie II : Caractérisation des polymères filmogènes d'origine naturelle

I. Un projet de recherche initié par LVMH Recherche

Groupe français d'entreprises créé en 1987, aujourd'hui leader mondial du luxe, LVMH Louis Vuitton Moët Hennessy compte 75 Maisons au sein de 6 secteurs d'activité.

L'activité Parfums et Cosmétiques regroupe 13 Maisons, réparties entre grandes Maisons historiques et jeunes marques à fort potentiel, toutes animées par des identités fortes totalement indépendantes les unes des autres. Elles ont néanmoins des valeurs communes, telle que la quête de l'excellence, de la créativité et de l'innovation, clés du dynamisme de ce secteur d'activité.

C'est au sein du pôle industriel Parfums Christian Dior, implanté à Saint Jean de Braye, que se trouve Hélios, centre de recherche du groupe LVMH. Ce centre entièrement dédié à l'innovation est organisé autour de grandes expertises techniques nécessaires à l'élaboration des produits cosmétiques d'aujourd'hui et de demain. Parmi eux, nous pouvons retrouver le Département Innovation des Matériaux (DIM), organisé en 3 pôles :

- Le Pôle Optique
- L'Open Innovation Matériaux
- Le Pôle Polymères.

Ainsi, aux travers de ses différentes compétences, le DIM contribue aux innovations matières premières en proposant de nouveaux matériaux et prototypes de formules aux marques et aux différents laboratoires de développement de soins et de maquillages. Ces propositions sont accompagnées de preuves d'efficacité issues de méthodes prédictives *in vitro*, développées et optimisées par le laboratoire.

Grâce aux différentes techniques de caractérisation physique dont dispose le service, l'équipe aide les collaborateurs de LVMH Recherche dans le cadre de résolutions de problèmes liés aux matières premières et aux formules jusqu'au stade industriel.

Ce projet de recherche repose sur la caractérisation de propriétés mécaniques et physico-chimiques des polymères naturels filmogènes qui permettront d'identifier des matériaux hautement performants capables de substituer les polymères filmogènes de synthèse. L'objectif final de ce projet est de proposer aux Maisons du groupe LVMH des polymères

filmogènes naturels ou d'origine naturelle qui seront la clé de conception de nouveaux produits cosmétiques naturels longue tenue.

II. Matériel et méthode pour l'évaluation des propriétés physico-chimiques des polymères au DIM

II.A. Rôle du DIM dans l'évaluation des propriétés des polymères

L'objectivation des produits et des matières premières doit être appuyée par des preuves de tolérance, d'innocuité et d'efficacité. Ce dernier point passe par des évaluations scientifiques aux différents stades du développement du produit, de la matière première testée aux laboratoires par des tests *in vitro* jusqu'aux tests d'utilisation *in vivo*.

Le Département Innovation Matériaux s'occupe de la première partie d'objectivation *in vitro* des matières premières seules et incorporées en formule cosmétique.

Lorsqu'on évoque la tenue d'un produit maquillage, le consommateur attend que le film appliqué ne change pas d'apparence, qu'il ne devienne pas brillant et moins homogène avec le temps. Celui-ci ne doit pas transférer sur les vêtements et doit pouvoir rester en place tout au long de la journée malgré les différentes contraintes imposées par une vie active (humidité, sébum, sueur, frottement...).

L'objectif du DIM est de traduire ces phénomènes en termes de propriétés mécaniques et physico-chimiques afin de caractériser la tenue. Le département a mis en place des mesures instrumentales pour évaluer les propriétés des films de polymères seuls sur des supports afin d'évaluer l'aspect du film, son adhérence, sa résistance à l'eau et au sébum et enfin ses propriétés mécaniques.

Cependant, ces méthodes de caractérisation présentent des limites. En effet, l'étude des différents paramètres se fait séparément alors que dans les conditions réelles d'utilisation d'un produit galénique, les phénomènes se produisent simultanément.

De plus, les supports utilisés sont plus ou moins éloignés des propriétés mécaniques de la peau en termes d'élasticité, de texture, ou encore de tension de surface nécessitant d'adapter les méthodes pour être au plus proche des conditions de vie réelle du produit sur la peau.

Le dernier inconvénient de ces méthodes d'évaluation réside dans leur incapacité à évaluer des films dans lesquels les extraits secs non volatiles du produit sont gras et/ou huileux et non secs. Ainsi il est possible uniquement de caractériser des films rendus secs après l'évaporation des solvants volatiles mais il sera plus difficile de caractériser certains films de polymères

lipophiles qui, associés à des huiles en tant que solvants de dispersion, forment des films non secs car très huileux et/ou collants, incompatibles avec les conditions d'utilisation des différents appareillages du DIM. Ces polymères sont alors testés dans des formules dites simplifiées avec un minimum de matières premières retrouvées le plus couramment dans les formules testées. Ceci permettra d'utiliser des méthodes adaptées à l'évaluation des films non secs des produits cosmétiques.

II.B. Préparation des polymères pour l'étude des propriétés des films

L'objectif de cette première partie est d'étudier les propriétés des films des polymères seuls dans une dispersion simple pour étudier leurs comportements sans interaction avec d'autres matières premières qui interviennent dans les formulations cosmétiques. Ceci dans le but d'éviter tout biais d'interprétation des résultats.

Pour caractériser la propriété des différents films, les polymères doivent être dispersés dans un solvant selon des conditions déterminées adaptées à chacun des polymères en fonction de leurs affinités avec le solvant et leur capacité à former des films.

Ainsi, le choix du solvant dépend de la polarité du polymère. Dans cette étude, les polymères lipophiles formant un film sec sont mis en solution dans l'éthanol ou l'isododécane (IDD), une huile volatile. Pour les polymères hydrophiles, le solvant est de l'eau purifiée cosmétique.

La concentration de polymères étudiés varie entre 5 et 20%, elle dépend du comportement du polymère en solution. Certains polymères, comme les amidons, forment des mélanges épais à partir d'une certaine concentration. Il s'agit alors de déterminer, aux cours de différents essais, la concentration idéale pour obtenir une solution suffisamment fluide afin de réaliser son étalement sur un support pour former un film.

Tous les polymères étudiés au cours de cette première partie d'étude sont dispersibles à température ambiante.

Les polymères ont été étudiés seuls et/ou en association avec un plastifiant, le glycérol végétal (GV). Ce dernier étant parfois nécessaire pour la formation d'un film homogène ou pour étudier les propriétés du polymère une fois que sa température de transition vitreuse est abaissée. Les conditions de préparation des polymères pour l'étude de leur film ont été résumées dans la figure 19.

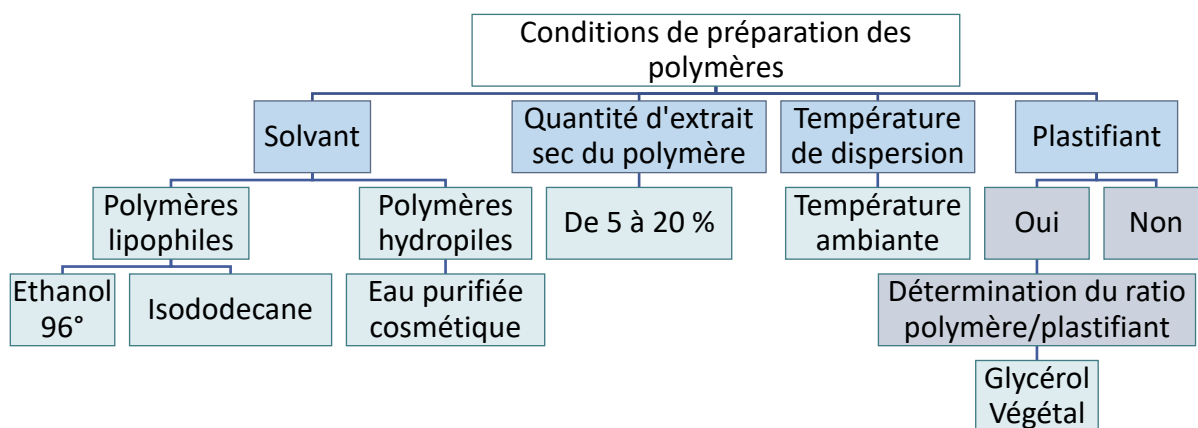


Figure 19 - Les différentes conditions de dispersion des polymères mises en œuvre

II.C. Réalisation des films adaptés aux méthodes de caractérisation

Pour obtenir un film du polymère étudié, la dispersion est étalée sur un support à l'aide d'un applicateur de film automatique (Coatmaster 510 ERICHSEN®, Valence, France) et d'une barre d'application calibrée permettant de déposer le produit à une épaisseur constante et reproductible. Le film mouillé peut être réalisé à plusieurs épaisseurs différentes allant de quelques micromètres à quelques millimètres. Ces épaisseurs sont représentées par les différentes ouvertures de la barre d'application.

Ces films ainsi formés vont permettre d'étudier l'aspect du film, sa brillance, son adhérence au support et sa résistance à l'eau et au sébum.

L'étaleur automatique permet de réaliser des films d'épaisseur contrôlée, déposés à une vitesse constante de 10mm.s^{-1} .

Les conditions d'obtention des films sont définies par quatre paramètres :

- **Le support** : une carte de contraste LENETA 2A®.
- **L'épaisseur de l'étalement** : fixée à $150\mu\text{m}$ d'épaisseur pour les films mouillés de polymères, permettant d'obtenir des films homogènes et comparables entre eux.
- **Les conditions de séchage** : avec l'évaporation du solvant, le polymère filmogène forme un film. Pour cela, le film est placé dans une étuve à 25°C durant 24H.

L'évaluation des propriétés mécaniques des films nécessite de travailler avec des films décollables de leur support pour être manipulés. Les conditions sont les suivantes :

- **Le support** : un moule en téflon

- **L'épaisseur de l'étalement** : le film doit être plus épais que sur les cartes de contraste, défini à 400µm sec. La masse du polymère à déposer dans le moule de téflon est calculé en fonction de son extrait sec de façon à obtenir 400µm de film sec. Le calcul suivant est réalisé (équation 1) :

Équation 1 – Calcul de la masse du polymère à peser pour obtenir un film d'une épaisseur souhaitée

$$m = \frac{E \times l \times L}{10^4} \times \frac{100}{Es}$$

m : masse de solution à peser (g)

E : épaisseur du film souhaitée (µm)

l : largeur de la plaque de téflon (cm)

L : longueur de la plaque de téflon (cm)

Es : extrait sec de l'échantillon (%)

- **Les conditions de séchage** : le film est mis à sécher dans une étuve à 25°C durant 24H minimum.

Les conditions d'obtention des films de polymère pour l'étude de leur film ont été résumées dans la figure 20.

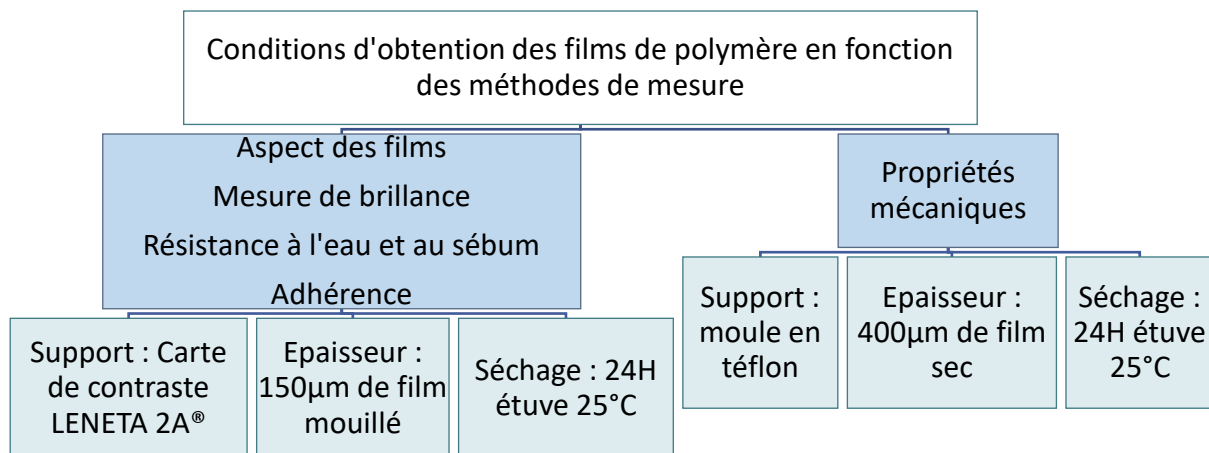


Figure 20 – Résumé des conditions d'obtention des films de polymère adaptées aux méthodes de caractérisation

II.D. Aspect des films

II.D.1. Apparence des films

L'apparence visuelle repose sur plusieurs critères principaux :

- **Homogénéité** : homogène ou hétérogène, démouillage sur support ou non. On entend par démouillage, le processus spontané réduisant l'espace de contact entre le support et le film.
- **Aspect** : brillant ou mat, film contracté ou non
- **Toucher** : sec ou non sec, collant ou non collant
- **Souplesse** : flexible ou cassant.

L'obtention d'un film sec étant un critère limitant pour la suite des mesures *in vitro*, il est important que l'ensemble des films soit sec après 24h dans l'étuve à 25°C.

II.D.2. Mesure de brillance

La brillance du film est un critère important de l'apparence visuelle. Elle est mesurée à l'aide d'un brillancemètre (micro-gloss 60° BYK®, Geretsried, Allemagne). Cette méthode repose sur la comparaison de la quantité de lumière réfléchie par le film dans une direction donnée à celle d'un étalon de référence de type verre noir poli. La brillance d'un film est quantifiée en unité de brillant (ub) allant de 0 (aspect mat) à 100 (aspect brillant). Il existe trois angles de mesure normalisés possibles : 20° pour les films très brillants, 60° pour les films brillants et 85° pour les films mats. Généralement brillants, les films formés par les polymères filmogènes sont mesurés sous un angle de 60°. La prise de mesure se fait sur 5 zones différentes de l'étalement. C'est la moyenne donnée par l'appareil qui est ensuite retenue.

II.E. L'adhérence du film sur carte de contraste

Avec cette méthode venant du domaine de la peinture, il s'agit d'évaluer la capacité d'un film à adhérer à son support. Pour évaluer l'adhérence d'un film, des griffures perpendiculaires sont réalisées à l'aide d'un outil spécifique (Elcometer® 1542, Manchester, Angleterre) formant des treillis quadrillés selon l'illustration de la figure 21. Une bande adhésive est ensuite appliquée avec une pression de lissage de 250 g à chaque angle. Le ruban est ensuite retiré d'un geste rapide à 60°.



Figure 21 - Griffures en forme de quadrillage réalisées à la surface du film

Pour des films de polymère très peu adhérents par nature, l'évaluation se fait visuellement selon la quantité de film restant sur la carte de contraste.

L'évaluation est visuelle et s'inspire du modèle d'évaluation de l'adhérence des peintures. Une note est attribuée sur une échelle de 0 à 5 en fonction de la quantité de film restant sur la carte de contraste après détachement du ruban adhésif du treillis (figure 22) :

- Note 0 : le film n'est pas adhérent, chaque carré du treillis est détaché du support.
- Note 1 : le film s'écaille en large bande, l'aire de la zone détachée est comprise entre 15% et 35%.
- Note 2 : le film s'écaille partiellement ou totalement le long des bords de coupe, et quelques carrés du treillis sont totalement détachés. L'aire de la zone détachée est comprise entre 15% et 35%.
- Note 3 : le film s'écaille le long des bords de coupe et/ou aux intersections, l'aire de la zone détachée est significativement supérieure à 5% mais inférieure à 15%.
- Note 4 : le film s'écaille en petits morceaux aux intersections des lignes de coupe, l'aire de la zone détachée ne dépasse pas 5%.
- Note 5 : le film est fortement adhérent, aucun carré du treillis n'est détaché par le ruban adhésif.

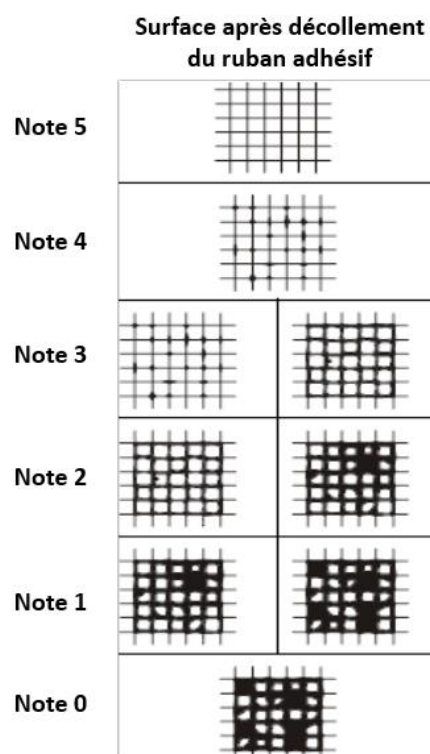


Figure 22 – Les différentes interprétations visuelles de l'adhérence des films de polymère

II.F. La résistance à l'eau et au sébum

La mesure d'angle de contact permet d'évaluer la capacité d'un fluide à s'étaler sur la surface d'un film par mouillabilité. Pour cette méthode, on a recours à un analyseur de forme de goutte (DSA100 Krüss®, Hambourg, Allemagne). Une goutte de liquide est déposée à la surface du film. Celle-ci est rétroéclairée par une source lumineuse et filmée pendant tout le processus de dépôt de la goutte. Un exemple d'image qu'il est possible d'obtenir avec un tel appareil est illustré par la figure 23.

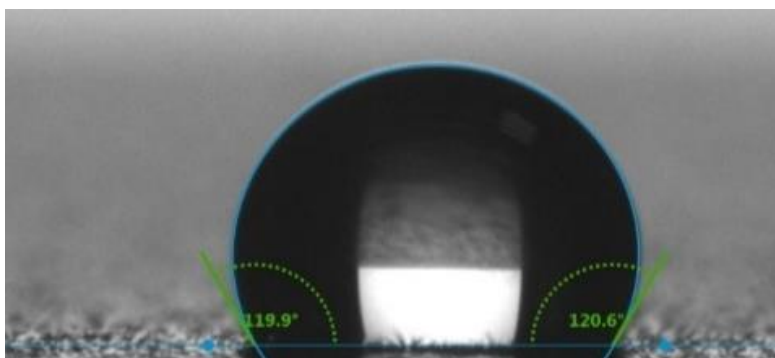


Figure 23 - Exemple d'une photographie obtenue avec l'analyseur d'angle de goutte, après le dépôt d'une goutte d'eau sur un film de fond de teint. (Crédit : photographie prise par LVMH Recherche)

L'angle obtenu entre la tangente au pied de la goutte et la surface mouillée par le liquide est appelé angle de contact. Plusieurs fluides sont ainsi testés : l'eau et le sébum. Ils vont permettre d'estimer *in vitro* le risque de solubilisation et de détérioration du film une fois soumis à des contraintes extérieures comme la sueur, le sébum excrété et l'eau.

L'évaluation se fait sur une moyenne de 10 gouttes par liquide testé. On relève la moyenne des valeurs des angles de contact à T0 et T5 minutes. La mesure de l'angle de contact après 5 minutes permet d'estimer l'évolution de l'affinité du solvant avec le film de produit. On estime que plus la valeur de l'angle de contact est importante, meilleure sera la résistance du film aux différents fluides.

On estime que plus la valeur de l'angle de contact sera importante, meilleure sera la tenue du film, comme illustré dans la figure 24. Lorsque :

- **L'angle de contact de l'eau est supérieur à 90°**, on estime que le produit est **hydrophobe**. A l'inverse, si l'angle est inférieur à 90°, alors le produit est considéré comme hydrophile et mouillable.

- L'angle de contact du sébum est supérieur à 90°, on estime que le produit est **lipophobe**. A l'inverse, si l'angle est inférieur à 90°, alors le produit est considéré comme lipophile.

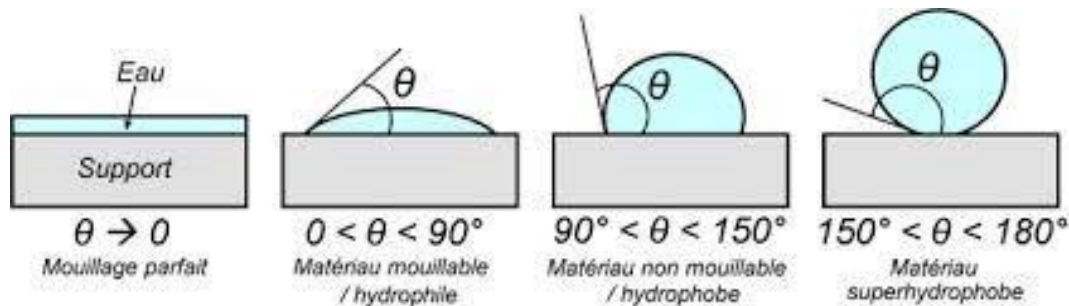


Figure 24 - Caractérisation de l'affinité eau/sébum par mesure d'angle de contact

II.G. Les propriétés mécaniques

II.G.1. L'étirabilité

Le film cosmétique subit différentes contraintes au quotidien. Après son application il est déformé et étiré en suivant le mouvement du visage. Ces contraintes sont modélisées par une méthode d'analyse des propriétés mécaniques des polymères à l'aide d'un texturomètre (TA.XT plus Stable Micro Systems®, Godalming, Royaume Uni).

Pour la caractérisation des propriétés mécaniques du polymère filmogène, les mesures *in vitro* sont réalisées sur un film homogène et décollable de son support tout en restant intact et entier.

Ces méthodes permettent de caractériser le film de polymère par le **module de Young**, qui est la force nécessaire pour étirer le film. Plus le module de Young sera faible, plus le film sera facilement étirable et confortable.

Le calcul du module de Young fait intervenir la formule suivante (équation 2) :

Équation 2 - Calcul du module de Young

$$mdY \text{ (MPa)} = 0,3 \times \frac{\text{Force(fin de zone élastique)}}{\text{Section initiale} \times 10^{-6} \times \text{Elongation} \times 10^3}$$

La section initiale du film est calculée par la formule suivante (équation 3) :

Équation 3 - Calcul de l'épaisseur initiale de film

$$\text{Calcul de l'épaisseur initiale de film (mm)} = \frac{\text{Épaisseur initiale (mm)} \times \text{largeur initiale (mm)}}{\text{Surface initiale}}$$

La valeur 0,3 utilisée dans la formule correspond au coefficient de Poisson.

On considère qu'un film ayant une valeur inférieure à 100 MPa sera potentiellement confortable sur la peau. Si le film fait plus de 100 MPa, il sera plus difficilement étirable une fois appliqué sur la peau, pouvant entraîner une sensation d'inconfort.

II.G.2. La flexibilité

La flexibilité du film de polymère est mesurée à l'aide d'un arbre de flexibilité, représenté par la figure 25, ayant pour branche des cylindres de différents diamètres : 50mm, 40mm, 30mm, 10mm, 5mm. Le film obtenu sur support téflon est décollé du moule et est enroulé autour de chaque diamètre dans un ordre décroissant. On note la valeur du diamètre minimal pour lequel le film reste intact, sans se déchirer ou craquer.

Plus le film sera flexible, plus il sera résistant et confortable une fois appliqué sur la peau.

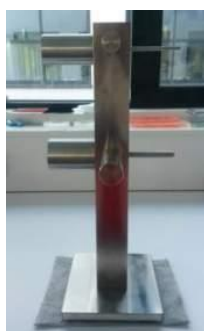


Figure 25 - Arbre de flexibilité (Crédit : photographie prise par LVMH Recherche)

III. Les polymères filmogènes étudiés

Cette partie aborde les différents polymères étudiés au cours de la première partie d'étude des polymères seuls dans une dispersion simple. Les polymères dont les films n'ont pas pu être analysés dans ce cadre seront présentés plus tard.

III.A. Les amidons modifiés

Deux amidons modifiés ont été étudiés :

- L'amidon de maïs modifié.
- L'hydroxypropylamidon ayant subi une réaction d'éthérification au cours de laquelle le groupement hydroxypropyl substitue l'hydrogène de l'alcool branché au carbone 2 de l'amylose, donnant la réaction illustrée par la figure 26.

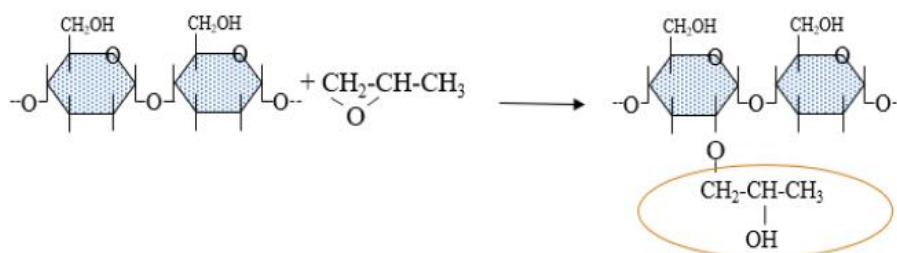


Figure 26 - Réaction d'éthérification de l'amylose conduisant à la formation de l'hydroxypropylamidon

III.B. Le peptide : le polyglutamate de sodium

Le peptide étudié porte le nom INCI de SODIUM POLYGLUTAMATE (figure 27). Il est produit naturellement par l'archéobactérie halophile *Natrialba egyptiaca*. Comme son nom l'indique, cette bactérie est capable de survivre dans des marais salants où la concentration saline est proche de la saturation. Afin de se protéger de la déshydratation due à des conditions de vie aussi extrêmes, la bactérie est capable de produire un polymère d'acide aminé dont la réticulation lui confère un fort pouvoir hygroscopique.

L'espèce sauvage produit naturellement un mélange de D et L isomères d'acide polyglutamique alors que le fournisseur fait produire par fermentation bactérienne uniquement l'isomère L d'acide glutamique. Capable de former un film, ce polymère pourrait présenter un intérêt pour ses propriétés hydratantes dans des produits de soin.

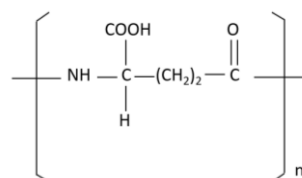


Figure 27 - Structure du sodium polyglutamate

III.C. Copolymère de gomme végétale, d'extrait d'algues et de ferment bactérien

Un copolymère a été caractérisé avec pour nom INCI : ACACIA PULLULAN SORBITOL TREHALOSE. Il est d'origines naturelles variées puisqu'il est issu d'extrait de plantes, d'algues et de biofermentation. Il s'agit d'un filmogène à base de dérivés de sucres enrobés par de la gomme d'acacia pour améliorer la souplesse et la flexibilité du film de Pullulan. Les sucres entrant dans la composition de ce mélange de polysaccharides sont le sorbitol et le tréhalose.

Le **sorbitol** (figure 28) est un polyol produit au cours de la photosynthèse des espèces ligneuses de la famille des Rosaceae. Il se compose d'une chaîne carbonée à 6 atomes de carbone et 6 fonctions alcool.

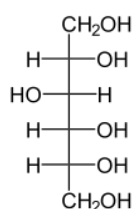


Figure 28 - Structure du sorbitol

Le **tréhalose** (figure 29) est un diholoside α -D-glucopyranosyl- α -D-glucopyranoside retrouvé chez certaines espèces de plantes, champignons et insectes.

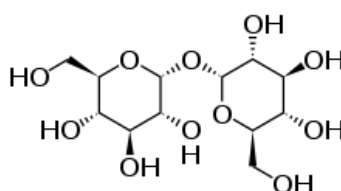


Figure 29 - Structure du tréhalose

III.D. Les celluloses

III.D.1. L'HPMC stearoxy éther et cyclodextrine

La cellulose de nom INCI : HPMC STEAROXY ETHER (AND) CYCLODEXTRIN est un éther de cellulose modifié. Un groupement stéaryle hydrophobe a été greffé sur l'Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) de la figure 30. Cette chimie crée un polymère aux propriétés épaississantes et d'activation de surface lui permettant de former des gels. Le groupement stéaryle apporte un effet lissant exploité dans certains produits capillaires.

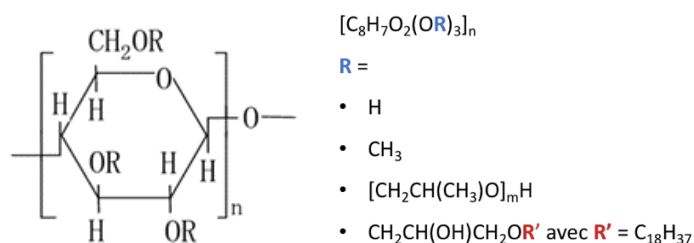


Figure 30 - Structure de hydroxypropylmethylcellulose stearoxy éther

La molécule subit un écrantage de ses chaînes grasses avec de la cyclodextrine (figure 31). L'objectif étant d'optimiser ses propriétés de gélifiant dans l'eau. Une cyclodextrine est un oligomère cyclique composé de n chaînons de glucopyranose $C_6H_{10}O_5$. D'origine bactérienne, les cyclodextrines sont principalement produites par dégradation enzymatique de l'amylose.

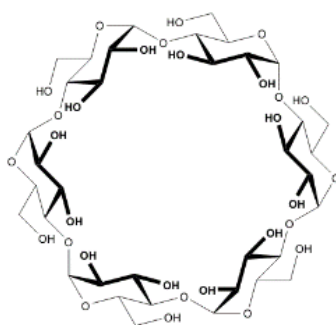


Figure 31 - Structure de la cyclodextrine

III.D.2. L'ethylcellulose

La deuxième cellulose étudiée est une ethylcellulose provenant de cellulose naturelle de bois modifiée par l'ajout de groupement éthyle (figure 32). Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche.

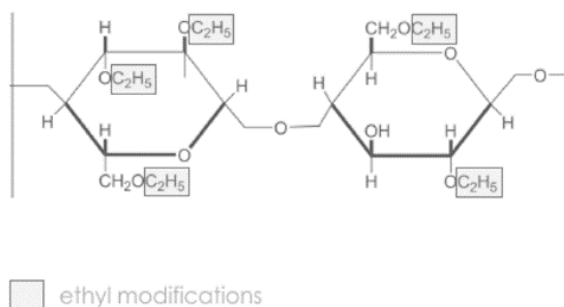


Figure 32 - Structure de l'ethylcellulose, avec ajout des groupements éthyles encadrés

III.E. La résine

La résine étudiée porte le nom INCI : EUPHORBIA CERIFERA (CANDELILLA) WAX EXTRACT. Il s'agit d'un extrait de cire de l'*Euphorbia cerifera* dérivé des feuilles de cet arbuste originaire du Mexique et du sud des Etats-Unis. La cire est constituée majoritairement d'hydrocarbures, d'esters, d'alcools aromatiques pour la plupart phénoliques, et enfin de résines constituées majoritairement d'ester triterpénique. Elle se présente sous l'aspect d'une masse vitreuse jaune pâle à marron-rouge, transparente à l'odeur caractéristique. La figure 33 illustre la structure générale d'un triterpène.

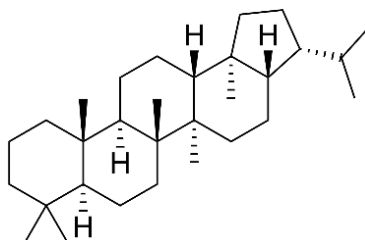


Figure 33 - Structure générale d'un triterpène

Le tableau I permet de résumer les informations principales des différents polymères analysés au cours de cette première partie d'étude.

Tableau I - Tableau récapitulatif des différentes technologies étudiées

Polymères	Polarité	Nom INCI	Nom	Origine	Composition
Amidons	Hydrophile	CORN STARCH MODIFIED	Amidon de maïs modifié	Végétale (maïs)	Amylose Amylopectine
		HYDROXYPROPYL STARCH	Hydroxypropyl amidon	Végétale (pois)	Amylose Amylopectine
Peptide	Hydrophile	SODIUM POLYGLUTAMATE	Polyglutamate de Sodium	Archéobactérie halophile Natrialba egyptiaca	Chainon de L-acide polyglutamique Ion sodium
Cellulose	Hydrophile	HYDROXYPROPYLMET HYLCELLULOSE STEAROXY ETHER (AND) CYCLODEXTRIN	HPMC stearoxyether et cyclodextrine	Végétale Bactérienne	HPMC greffé par un groupement stéaryle Cyclodextrine (oligomère cyclique de n glucopyranose)
	Lipophile	ETHYLCELLULOSE	Ethylcellulose	Végétale	Ethylcellulose
Copolymère de polysaccharides	Hydrophile	ACACIA PULLULAN SORBITOL TREHALOSE	Gomme arabique Pullulan Sorbitol Tréhalose	Mélange de composés dont extrait d' <i>Acacia</i> , produit de fermentation d' <i>Aureobacidiu m pullulans</i> , extrait végétal de <i>Rosaceae</i>	Pullulan (polymère formé par la répétition d'unités de maltotriose) Sorbitol Tréhalose (α -D-glucopyranosyl- α -D-glucopyranoside)
Résine	Lipophile	L'EUPHORBIA CERIFERA (CANDELILLA) WAX EXTRACT	Cire de feuilles de Candelilla (<i>Euphorbia cerifera</i>)	Masse vitreuse jaune pâle à marron-rouge, transparente	Résine d' <i>Euphorbia cerifera</i> (dont ester de triterpène)

IV. Etude des propriétés physico chimiques des polymères seuls

IV.A. Caractérisation des amidons

IV.A.1. Préparation des échantillons

Pour évaluer les propriétés physicochimiques des deux amidons modifiés, l'amidon de maïs modifié et l'hydroxypropylamidon, les deux polymères sont dissous dans l'eau en présence ou non d'un plastifiant.

Ainsi, trois solutions aqueuses d'amidon de maïs modifié sont préparées :

- la première solution est concentrée à 10% sans plastifiant,

- la seconde, concentrée à 10% de polymère, est associée à du glycérol végétal dans le rôle de plastifiant avec un rapport polymère/plastifiant de 4/1,
- enfin, le polymère est plastifié à un taux plus important dans la troisième solution, avec un rapport polymère/plastifiant de 3/2.

Deux solutions aqueuses d'hydroxypropylamidon sont préparées :

- la première à une concentration de 20% en polymère sans plastifiant,
- la seconde à une concentration de 20% en polymère associé à du glycérol végétal en tant que plastifiant avec un rapport polymère/plastifiant de 2/1.

Les différentes Maisons du groupe LVMH utilisent actuellement le pullulan en tant que polymère filmogène naturel dans ses formules. Il sert de référence naturelle pour la comparaison des deux amidons modifiés dans cette étude. Deux solutions du polymère sont préparées :

- la première à une concentration de 20% en polymère sans plastifiant,
- la seconde à une concentration de 20% en polymère associée à du glycérol végétal en tant que plastifiant avec un rapport polymère/plastifiant de 2/1.

Le tableau II regroupe les différentes conditions de préparation des solutions de polymères évalués.

Tableau II - Préparation des échantillons des amidons et leurs références à TA

Polymères	Préparation
Amidon de maïs modifié	10% dans l'eau
	10% dans l'eau + 2.5% GV
	10% dans l'eau + 6,67% GV
Hydroxypropylamidon	20% dans l'eau
	20% dans l'eau + 10% GV
Référence Naturelle	20% dans l'eau
Pullulan	20% dans l'eau + 10% GV

IV.A.2. Résultats

Les résultats de l'évaluation des amidons sont présentés dans le tableau III. L'aspect des solutions, l'aspect des films étalés sur carte de contraste, la résistance aux fluides et les propriétés mécaniques des deux polymères ont été évalués.

Tableau III - Résultats associés à la caractérisation physico-chimique des amidons

Polymères INCI		Amidon de maïs modifié			Hydroxypropylamidon		Référence Naturelle Pullulan	
Quantité		10 %	10% + 2.5% GV	10% + 6,67% GV	20%	20% + 10% GV	20%	20% + 10% GV
Aspect des mélanges		Gel blanc visqueux	Gel blanc visqueux	Gel blanc visqueux	Gel légèrement visqueux et transparent	Gel légèrement visqueux et transparent	Gel visqueux transparent	Gel visqueux transparent
Aspect des films								
Apparence visuelle		Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, cassant, tenseur	Film sec, homogène, flexible, tenseur	Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, flexible
Brillance 60° brillancemètre		40	19	23	90	88	97	90
Adhésion Cut Kit Elcometer®		Adhésion moyenne	Adhésion moyenne	Bonne adhésion	Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion
Collant Toucher		Non	Non	Oui	Non	Légèrement	Non	Non
Résistances chimiques								
Quantité		10 %	10% + 2.5% GV	10% + 6,67% GV	20%	20% + 10% GV	20%	20% + 10% GV
Eau	T0	100	120	100	90	80	75	65
	T5	80	70	60	45	25	60	30
Sébum	T0	35	35	35	40	40	45	35
	T5	Non	Non	Non	Non	15	25	35
Propriétés mécaniques								
Polymères INCI		Amidon de maïs modifié			Hydroxypropylamidon		Référence Naturelle Pullulan	
Quantité		10 %	10% + 2.5% GV	10% + 6,67% GV	20%	20% + 10% GV	20%	20% + 10% GV
Module de Young (Mpa)		17626	3330	12	Non mesurable	12	6280	2
Flexibilité %		100	100	100	20	100	80	100

L'amidon de maïs modifié forme un film sec, homogène et flexible. Le film présente une hydrophobicité élevée pour un polymère naturel et une adhésion moyenne sur carte de contraste. Il présente également un module de Young très élevé, il est donc potentiellement très inconfortable une fois appliqué sur la peau.

Plastifié avec du glycérol, le film devient plus adhérent et élastique avec un module de Young nettement abaissé, la valeur étant à 12 Mpa. La plastification permet de rendre le film de cet amidon confortable sur la peau. Elle diminue également la brillance du film et permet de former un film irisé et mat très recherché dans certains produits de maquillage tels que les fonds de teint, les rouges à lèvres ou des formules de soins par exemple.

Sa résilience au sébum est mauvaise, qu'il soit plastifié ou non, les angles restent à 35° à T0 et le film devient mouillable après 5 minutes. Son hydrophobie est très haute juste après le dépôt de la goutte, elle est même améliorée lorsque le film est légèrement plastifié en passant de 100° à 120°. Mais fait notable, plus le ratio plastifiant/polymère augmente, plus l'angle à l'eau diminue après 5 minutes.

Pour ces propriétés optiques, d'adhésion et de résistance à l'eau intéressantes, l'amidon de maïs a été sélectionné pour la suite de l'étude dans les formulations simplifiées de fond de teint et soin.

L'hydroxypropylamidon forme un film proche de celui du pullulan, la référence naturelle. Il est brillant, homogène et cassant sans plastifiant. Il a la particularité d'exercer une force de contraction sur la carte de contraste. Il possède une bonne hydrophobie, située entre celle de l'amidon de maïs et celle du pullulan, mais elle n'est pas durable dans le temps : elle passe d'un angle de 90° à 45° pour le film non plastifié en 5 minutes. Plastifié avec du glycérol, le film devient plus souple et plus flexible sans être élastique, avec un bon module de Young, donc potentiellement confortable. Cependant, tout comme l'amidon de maïs modifié, la plastification a un impact négatif sur son hydrophobie. Il n'apporte pas de plus-value en termes de lipophobie.

Pour ses propriétés hydrophobes intéressantes, l'hydroxypropylamidon sera également testé en formule simplifiée de fond de teint. Pour ses propriétés mécaniques contractiles, il sera également intéressant de le tester dans une formule de soin lissant.

IV.B. Caractérisation du peptide

IV.B.1. Préparation des échantillons

Pour évaluer les propriétés physicochimiques du peptide, le polyglutamate de sodium a été dissous dans l'eau en présence ou non d'un plastifiant. Ainsi, deux solutions aqueuses ont été préparées :

- la première solution est concentrée à 10% sans plastifiant,
- la seconde, concentrée à 10% de polymère, est associée à du glycérol végétal dans le rôle de plastifiant avec un rapport polymère/plastifiant de 2/1.

Deux solutions aqueuses d'hydroxypropylamidon ont été préparées :

- la première à une concentration de 20% en polymère sans plastifiant,
- la seconde à une concentration de 20% en polymère associée à du glycérol végétal en tant que plastifiant avec un rapport polymère/plastifiant de 2/1.

Deux solutions aqueuses de pullulan ont servi de référence de comparaison naturelle des propriétés du polyglutamate de sodium : une concentrée à 20% sans plastifiant et la deuxième à 20% associée à du glycérol végétal à 10%.

Le tableau IV regroupe les différentes conditions de préparation des solutions de polymères évalués.

Tableau IV - Préparation des échantillons du peptide et ses références à TA

Polymères INCI	Préparation
Polyglutamate de sodium	10% dans l'eau
	10% dans l'eau + 5% GV
Référence Naturelle Pullulan	20% dans l'eau
	20% dans l'eau + 10% GV

IV.B.2. Résultats

Le résultat de l'évaluation du polyglutamate de sodium est présenté dans le tableau V. L'aspect des solutions, l'aspect des films étalés sur carte de contraste, la résistance aux fluides et les propriétés mécaniques des deux polymères ont été évalués.

Le **polyglutamate de sodium** présente des propriétés mécaniques très intéressantes grâce à un module de Young faible, prometteur en termes de confort du film et grâce à une élasticité élevée garant de la durabilité du film. Ses performances mécaniques, quand le film est non plastifié, sont bien plus performantes que la référence naturelle non plastifiée. Celle-ci nécessite d'être en présence d'un plastifiant pour abaisser le module de Yong et devenir flexible. Quant à ses propriétés filmogènes, le polyglutamate de sodium est peu performant comparé à la référence naturelle en termes de résilience à l'eau dans le temps. Il n'est pas non plus lipophile et possède une mauvaise adhérence sur la carte de contraste.

Malgré ce dernier point, ce polymère a été sélectionné pour être étudié dans une formule simplifiée de soin afin d'analyser son impact sur les propriétés mécaniques des films de soin. De plus, connaissant son potentiel hygroscopique, il pourrait apporter des propriétés d'hydratation très recherchées dans les produits de soin.

Tableau V - Résultats associés à la caractérisation physico-chimique du peptide

Polymères INCI		Polyglutamate de sodium		Référence Naturelle Pullulan	
Quantité		10%	10% + 5% GV	20%	20% + 10% GV
Aspect des mélanges		Gel incolore transparent	Gel incolore transparent	Gel visqueux transparent	Gel visqueux transparent
Aspect des films					
Apparence visuelle		Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, flexible
Brillance 60° brillancemètre		92	91	97	90
Adhésion Cut Kit Elcometer®		Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion
Collant Toucher		Non	Non	Non	Non
Résistances chimiques					
Eau	T0	85	70	75	65
	T5	20	25	60	30
Sébum	T0	35	35	45	35
	T5	0	15	25	35
Propriétés mécaniques					
Module de Young (Mpa)		12	Non mesurable	6280	2
Flexibilité (%)		100	100	80	100

IV.C. Caractérisation des associations de polysaccharides

IV.C.1. Préparation des échantillons

Afin d'évaluer les propriétés du copolymère d'acacia pullulan sorbitol tréhalose, deux solutions aqueuses sont préparées :

- la première à une concentration de 30% en polymère sans plastifiant,
- la seconde à une concentration de 30% en polymère associée à du glycérol végétal en tant que plastifiant avec un rapport polymère/plastifiant de 3/1.

Pour étudier la plus-value de cette association de polysaccharides par rapport aux propriétés des polysaccharides pris isolément, ses propriétés sont comparées au pullulan et à la gomme arabique avec :

- deux solutions aqueuses de pullulan, une concentrée à 20% sans plastifiant et la deuxième à 20% associée à du glycérol végétal à 10% ;
- une solution aqueuse de gomme arabique concentrée à 20%.

Le tableau VI regroupe les différentes conditions de préparation des solutions de polymères évalués.

Tableau VI - Préparation des échantillons des associations de polysaccharides et leurs références à TA

Polymères	Préparation
Acacia pullulan sorbitol tréhalose	30% dans l'eau
	30% dans l'eau + 10% GV
Référence Naturelle Pullulan	20% dans l'eau
	20% dans l'eau + 10% GV
Référence Naturelle Gomme arabique	20% dans l'eau

IV.C.2. Résultats

Le résultat de l'évaluation du copolymère d'acacia pullulan sorbitol tréhalose est présenté dans le tableau VII. L'aspect des solutions, l'aspect des films étalés sur carte de contraste, la résistance aux fluides et les propriétés mécaniques des deux polymères ont été évalués.

Le **copolymère d'acacia pullulan sorbitol trehalose** forme un film flexible, brillant et homogène. Ses propriétés d'adhésion sont faibles, son hydrophobicité est inférieure à celle du pullulan et à la gomme arabique de référence. La résistance au sébum du film est comparable aux propriétés du pullulan et est légèrement améliorée sur le long terme par rapport à la gomme arabique. Les propriétés mécaniques du film de ce copolymère une fois plastifié sont également très proches des propriétés du pullulan, en formant un film flexible et potentiellement confortable, modélisé par un module de Young faible. Pour ces propriétés mécaniques intéressantes, il sera testé dans une formule simplex de soin.

Tableau VII - Résultats associés à la caractérisation physico-chimique du copolymère

Polymères INCI		Copolymère d’acacia pullulan sorbitol tréhalose		Référence Naturelle Pullulan		Gomme arabique
Quantité		30%	30% + 10% GV	20%	20% + 10% GV	20%
Aspect des mélanges		Liquide fluide incolore transparent	Liquide fluide incolore transparent	Gel visqueux transparent	Gel visqueux transparent	Liquide fluide incolore transparent
Aspect des films						
Apparence visuelle		Film sec, homogène, démouillage, flexible	Film sec, homogène, démouillage, flexible	Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, cassant
Brillance 60° brillancemètre		92	91	97	90	93
Adhésion Cut Kit Elcometer®		Mauvais adhésion	Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion
Collant Toucher		Non	Oui	Non	Non	Non
Résistances chimiques						
Eau	T0	50	40	75	65	75
	T5	30	30	60	30	30
Sébum	T0	35	35	45	35	35
	T5	20	20	25	35	5
Propriétés mécaniques						
Module de Young (Mpa)		Non mesurable	2	6280	2	Non mesurable
Flexibilité (%)		100	100	80	100	5

IV.D. Caractérisation des celluloses

IV.D.1. Préparation des échantillons

Pour évaluer les propriétés physicochimiques des deux celluloses modifiées, le HPMC stearoxy ether et cyclodextrine et l'éthylcellulose, les deux polymères, ont été dissous en solution, en présence ou non d'un plastifiant. Ainsi, deux solutions aqueuses de HPMC stearoxy ether et cyclodextrine ont été préparées :

- la première solution est concentrée à 8% sans plastifiant,
- la seconde, concentrée à 8% de polymère, est associée à du glycérol végétal dans le rôle de plastifiant avec un rapport polymère/plastifiant de 2/1.

L'ethylcellulose ayant une polarité restreinte à certaines huiles et solutions alcooliques, elle a été préparée à 10% dans de l'alcool cosmétique à 96°.

Les deux solutions aqueuses de pullulan servent de référence naturelle dans la comparaison des différents films :

- la première à 20% de polymère sans plastifiant,
- la seconde à 20% de polymère associée à du glycérol végétal en tant que plastifiant avec un rapport polymère/plastifiant de 2/1.

Un autre polymère ayant également le même nom INCI « ethylcellulose » est référencé dans le groupe mais est issu entièrement de la chimie de synthèse. Il servira à comparer les propriétés des celluloses. Par opposition à son homonyme d'origine naturelle, il est hydrophile et a été dissous dans l'eau à hauteur de 10%.

Le tableau VIII regroupe les différentes conditions de préparation des solutions de polymères évalués.

Tableau VIII - Préparation des échantillons de cellulose et ses références à TA

Polymères INCI	Préparation
Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) stearoxy ether et cyclodextrine	8% dans eau
	8% dans eau + 4% GV
Ethylcellulose	10% dans alcool à 96°
Référence naturelle Pullulan	20% dans eau
	20% dans l'eau + 10% GV
Référence synthétique Ethylcellulose	10% dans eau

IV.D.2. Résultats

Le résultat de l'évaluation des celluloses modifiées est présenté dans le tableau IX. L'aspect des solutions, l'aspect des films étalés sur carte de contraste, la résistance aux fluides et les propriétés mécaniques des deux polymères ont été évalués.

Tableau IX - Résultats associés à la caractérisation physico-chimique des celluloses

Polymères		HPMC stearoxy ether et cyclodextrine		Ethylcellulose	Référence Naturelle Pullulan		Référence Synthétique Ethylcellulose
Quantité		8%	8% + 4% GV	10%	20%	20% + 10% GV	10% dans eau
Aspect des mélanges		Gel très épais blanc	Gel épais blanc	Gel semi-opaque visqueux	Gel visqueux transparent	Gel visqueux transparent	Fluide transparent
Aspect des films							
Apparence visuelle		Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, flexible	Film sec homogène, très dur	Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, flexible	Film sec, homogène, flexible
Brillance 60° brillancemètre		59	44	75	97	90	61
Adhésion Cut Kit Elcometer®		Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion	Bonne adhésion	Mauvaise adhésion	Mauvaise adhésion	Bonne adhésion
Collant Toucher		Non	Non	Non	Non	Non	Non
Résistances chimiques							
Eau	T0	85	85	75	75	65	80
	T5	70	75	70	60	30	70
Sébum	T0	30	35	40	45	35	30
	T5	15	25	30	25	35	5
Propriétés mécaniques							
Module de Young (Mpa)		Non mesurable	3476	Non mesurable	6280	2	Non mesurable
Flexibilité (%)		100	100	80	80	100	80

L'HPMC stearoxy éther et cyclodextrine forme un film sec, homogène et mat. Ses propriétés de résistance à l'eau sont légèrement améliorées par rapport aux références synthétiques et naturelles mais identiques pour la résilience au sébum. L'adhésion de l'éthylcellulose synthétique est très bonne et n'est pas égalée par l'HPMC stearoxy éther et cyclodextrine. Ce dernier, une fois plastifié avec du glycérol végétal au ratio 60/40, est étirable mais non élastique. Son module de Young est très élevé et par conséquent potentiellement inconfortable même lorsqu'il est plastifié. N'apportant pas de plus-value par rapport à la référence naturelle, l'étude sur cette cellulose est non poursuivie.

L'éthylcellulose forme un film plus brillant que son prédécesseur et est aussi flexible que la référence naturelle non plastifiée et que l'éthylcellulose synthétique. Sa résistance au sébum est comparable au pullulan. Il possède des propriétés de résilience à l'eau aussi performantes

que son homologue de synthèse mais surtout une très bonne adhésion, comparable à cette dernière. Pour cette raison, l'étude sur cette cellulose est poursuivie pour analyser l'impact qu'elle possède sur la tenue dans une formule simplifiée de fond de teint.

IV.E. Caractérisation de la résine

IV.E.1. Préparation des échantillons

Au sein du groupe, il n'existe pas encore de référence naturelle lipophile capable de former un film sec sur carte de contraste, une propriété essentielle pour les méthodes d'évaluation du DIM. C'est pourquoi seul le triméthylsiloxysilicate peut servir de référence synthétique lipophile pour comparer les propriétés de la résine de candelilla. Il s'agit d'un silicone utilisé notamment pour apporter de la tenue dans les formules de fond de teint.

- la résine de candelilla a été dissoute à 50% dans de l'isododécane,
- le triméthylsiloxysilicate a été dissous à 40% dans de l'idododécane.

Le tableau X regroupe les différentes conditions de préparation des solutions de polymères testés.

Tableau X - Préparation des échantillons de la résine et sa référence à TA

Polymères	Préparation
Résine de candelilla	50% dans IDD
Référence Naturelle Triméthylsiloxysilicate	40% dans IDD

IV.E.2. Résultats

Le résultat de l'évaluation de la résine est présenté dans le tableau XI. L'aspect des solutions, l'aspect des films étalés sur carte de contraste, la résistance aux fluides et les propriétés mécaniques des deux polymères ont été évalués.

Tableau XI - Résultats associés à la caractérisation physico-chimique de la résine

Polymères		Résine de candelilla	Référence Synthétique Trimethylsiloxysilicate
Quantité		50%	40%
Aspect des mélanges		Liquide fluide jaunâtre	Fluide liquide blanc opaque
Aspect des films			
Apparence visuelle		Film sec, homogène, très dur	Film sec, homogène, flexible
Brillance 60° brillancemètre		95	74
Adhésion Cut Kit Elcometer®		Mauvaise adhésion	Bonne adhésion
Collant Toucher		Non	Non
Résistances chimiques			
Eau	T0	100	111
	T5	85	110
Sébum	T0	40	55
	T5	5	25
Propriétés mécaniques			
Flexibilité (%)		5	100

La **résine de Candelilla** forme un film brillant et homogène, très dur mais ne permettant pas de réaliser des essais pour étudier ses propriétés mécaniques. Il a une mauvaise adhésion comparée au silicone mais possède des propriétés de résistance à l'eau très intéressantes et prometteuses pour l'amélioration de la tenue des fonds de teint. Cette résine sera donc évaluée dans une formule simplifiée de fond de teint.

V. Conclusion

Sur la trentaine de molécules de départ proposées par les fournisseurs de matières premières, sept polymères ont été sélectionnés et ont pu être étudiés séparément. Ce qui a permis d'orienter la suite de l'étude en fonction de leurs performances révélées au cours de cette première étape. Ainsi, les polymères ayant démontré un fort potentiel de tenue seront valorisés dans des formules de fond de teint.

Des qualités recherchées dans le domaine du soin ont également été mises en évidence. Ainsi, des polymères formant des films aux propriétés de lissage optique, hygroscopique ou encore aux propriétés mécaniques particulières telles que la souplesse, l'élasticité, un module de Young faible ont été sélectionnés pour être testés dans des formules de soin. Dans l'objectif d'obtenir de la durabilité aux effets prodigués par les produits de soin, l'idée a été d'apporter

de la tenue au film par l'utilisation de polymère filmogène. C'est pourquoi les polymères hydrophiles de tenue ont également été sélectionnés pour être formulés dans ce type de produit.

Un résumé des conclusions de cette première étape de caractérisation des polymères à fort indice de naturalité est retranscrit dans le tableau XII.

Tableau XII – Intérêts et perspectives des polymères filmogènes à fort indice de naturalité

	Chimies	Polymères	Résultats	Suite de l'étude
Polymères hydrophiles	Amidons modifiés	Amidon de maïs modifié	Hydrophobicité élevée mais diminuée avec la plastification Film irisé mat Adhérent	Propriétés filmogènes de tenue Formulation dans formule simplifiée FOND DE TEINT et de SOIN
		Hydroxypropyl amidon	Bonne hydrophobie mais diminuée avec la plastification Flexible et étirable plastifié Film brillant Aspect proche du pullulan	
	Peptide	Polyglutamate de sodium	Module de Young faible Élasticité élevée Hygroscopie élevée	Propriété hygroscopique et mécaniques Formulation dans une formule simplifiée de SOIN
	Association de polysaccharides	Acacia Pullulan Sorbitol Trehalose	Flexible Brillant Élastique Plastifié : faible module de Young	Propriété mécanique Formulation dans une formule simplifiée de SOIN
Polymères lipophiles	Cellulose	Ethylcellulose	Résistance à l'eau et au sébum Adhésion élevée comparable à l'ethylcellulose synthétique Flexible Brillant	Propriétés filmogènes de tenue Formulation dans une formule simplifiée de FOND DE TEINT
	Résine	Résine de candelilla	Résistance à l'eau Brillant	Propriétés filmogènes de tenue Formulation dans une formule simplifiée de FOND DE TEINT

Partie III : Formulation des polymères d'origine naturelle dans une formule simplifiée de fond de teint

I. Généralités sur les fonds de teint

Le fond de teint moderne est une préparation cosmétique destinée à unifier la teinte de la peau, la colorer ou corriger des imperfections. Son contact prolongé avec la peau en fait un produit aux multiples exigences, à la limite du produit de soin.

Cette famille de produits cosmétiques propose un très vaste spectre de technologie de formulations possibles, en voici plusieurs exemples :

- **Les systèmes olé-hydrophiles** qui peuvent être des émulsions huile/eau ou des émulsions eau/huile.
- **Les systèmes siliphyles** qui sont des émulsions utilisant de larges proportions de différents types de silicone.
- **Les systèmes anhydres**, très anciens ; il s'agit de formules mélangeant des corps gras et des charges pigmentaires.
- **Les fonds de teint aqueux**, plus rares ; il s'agit de produits dont la phase grasse est très faible voire inexistante.
- **Les fonds de teint BB cream et CC cream** qui sont des produits dits « deux en un » possédant la double action de soin d'une part et de correction teintée de couvrance d'autre part.

Afin d'évaluer les propriétés des polymères de polarité variable, le choix d'une formule simplifiée se tournera vers un système olé-hydrophiles de type eau dans huile. Pour rappel, une émulsion est une dispersion de gouttelettes liquides (appelée « phase dispersée »), dans un autre liquide (appelé « phase continue » ou « phase dispersante »). Ces deux liquides ne sont pas miscibles entre eux. Dans le cas de ce fond de teint naturel simplifié, la phase dispersée est l'eau et la phase continue est l'huile.

II. Les méthodes de caractérisation des fonds de teint

II.A. Préparation et évaluation des films de fond de teint sur carte de contraste

Le DIM a adapté ses méthodes de caractérisation des polymères purs aux fonds de teint. Ainsi, l'aspect du film, sa brillance, sa résistance au sébum et l'évaluation de son adhérence sont

réalisés sur un film préparé sur le même support utilisé pour la caractérisation des films de polymère, la carte de contraste LENETA 2A®.

L'épaisseur initiale de film déposé a été abaissée par rapport à celle du film de polymère simple pour se rapprocher de l'épaisseur appliquée en conditions réelles d'un fond de teint. Elle est fixée à 30µm de film non sec, avec une vitesse d'étalement de 10mm.s⁻¹. Les conditions de séchage sont fixées à 24H dans une étuve à 25°C.

Une fois sec, l'aspect des films est évalué visuellement et la brillance du film est mesurée à l'aide du brillancemètre. La résistance à l'eau et au sébum est réalisée par la méthode des angles de contact.

Au cours de l'étude, la méthode des scratch tests s'est révélée peu adaptée à l'évaluation de l'adhésion des films de fond de teint, pour deux raisons :

- Premièrement, la carte de contraste reste assez éloignée des propriétés de surface de la peau ;
- Deuxièmement, le test ne permet pas de discriminer la cohésion de l'adhésion.

Pour rappel, la cohésion d'un film résulte de l'attractivité interne des unités moléculaires des polymères entre eux alors que l'adhésion est le résultat des interactions moléculaires des polymères avec le support. Par exemple, un film ayant une cohésion supérieure à son adhésion pour la carte de contraste sera complètement décollé par le ruban adhésif du scratch test et cela malgré son adhésion. Il n'est donc pas possible de savoir si le film a été décollé de son support en raison de sa trop forte cohésion ou de son manque d'adhésion. Dans une optique d'amélioration de méthode, l'une des pistes envisagées est de quantifier la cohésion du film en parallèle du scratch test, apportant ainsi une indication sur l'adhésion en croisant les résultats des deux méthodes.

II.B. Préparation et évaluation des films de fond de teint sur support de peau artificielle : le non-transfert

La capacité des films de fond de teint à ne pas transférer sur un vêtement ou un objet est évaluée par la méthode dite de non-transfert. Par opposition, le transfert désigne la quantité de produit de maquillage transféré de la peau à un tissu ou un objet. Le non-transfert est un critère très important dans l'évaluation de la tenue des produits colorés, surtout à l'heure actuelle où le port du masque obligatoire dans de nombreux pays exerce une contrainte de

frottement constante sur le film de fond de teint, exigeant que ce dernier ne transfère pas sur le masque.

Pour évaluer le non-transfert au DIM, un film précis de fond de teint est appliqué sur un support de peau artificielle selon les conditions d'application et de séchage suivantes :

- 3,9 mg.cm⁻² de fond de teint est appliqué sur le support de peau artificielle
- 2 min d'étalement au doigt de sorte que le film soit homogène sur toute la surface
- Le film est ensuite mis à sécher à l'étuve à 25°C pendant une heure.

Après séchage du film, le support de peau artificielle est fixé sur le texturomètre (TA.XT plus Stable Micro Systems®, Godalming, Royaume Uni) grâce au support multi-positions. Un coton blanc rond est fixé sur le bras de l'appareil qui va venir appliquer une force de frottement sur le film avec une force de 100g (soit une pression de 3123 Pa) pendant 12sec. Pendant ce laps de temps, l'opérateur va effectuer 4 allers-retours avec le support multi-positions. La quantité de produit transféré sur le coton est ensuite quantifiée visuellement en comparant les formules entre elles et avec le coton blanc de départ (figure 34).

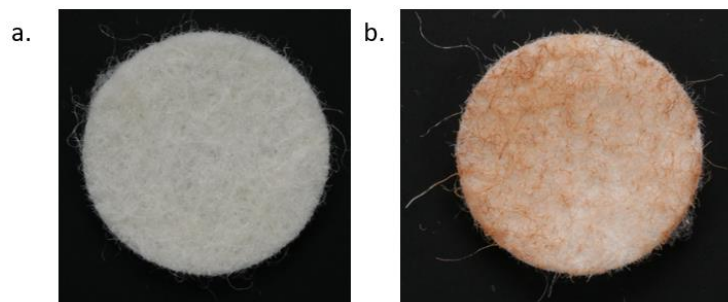


Figure 34 - a. Photographie représentant le coton blanc de départ face à b. une photographie d'un coton après la méthode d'évaluation du transfert d'un fond de teint au DIM

Toutes les conditions d'obtention des films de fond de teint adaptées aux méthodes de mesures sont résumées dans la figure 35.

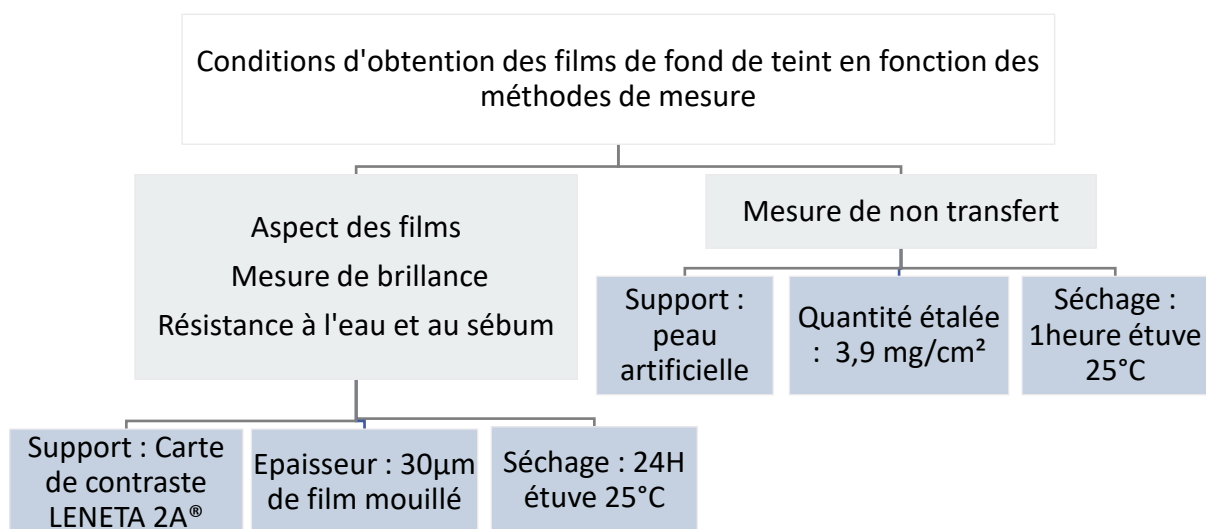


Figure 35 - Conditions d'obtention des films de fond de teint adaptées aux méthodes de caractérisation

III. Conception d'une formule simplifiée de fond teint

L'objectif de cette étape de conception de fond de teint à fort indice de naturalité est d'établir une formule simplifiée permettant de comparer les performances de tenue des polymères. Le châssis de la formule est simplifié, n'y figurent que les matières premières essentielles à la bonne formulation du produit ; n'y figurent pas certaines matières premières qui n'ont pas un rôle primordial dans les propriétés de tenue du fond de teint (filtres UV, parfums...). Ceci permet d'étudier l'influence des matières premières essentielles à la conception du fond de teint sur les propriétés physico-chimiques du polymère.

Il s'agit alors de réaliser une formule aux performances de tenue perfectibles, qui restera assez fluide pour être sensoriellement acceptable, une fois que les polymères seront ajoutés. La formule simplifiée choisie est un fond de teint naturel simplifié de type émulsion eau dans huile.

La nature et la quantité de matières premières sélectionnées lors de la mise en œuvre de la formule ont été pensées pour évaluer les polymères filmogènes dans les conditions optimales du produit. Par exemple, les matières à fort pouvoir de réfraction sont généralement évitées pour ne pas apporter de la brillance au film de fond de teint. Certains polymères de l'étude étant très brillants, une poudre matifiante a été ajoutée dans la formule simplifiée pour compenser. Cela permet ainsi d'observer le comportement du polymère lorsqu'il est associé à une charge, cette dernière étant un ingrédient largement retrouvé dans les fonds de teint.

IV. Polymères testés dans la formule simplifiée de fond de teint

La première étape de caractérisation des polymères a permis de sélectionner quatre polymères, intéressants pour leur propriété de tenue, à tester dans cette formule de fond de teint : **la résine de candelilla, l'amidon modifié de maïs, l'hydroxypropylamidon et l'ethylcellulose.**

Un cinquième polymère lipophile qui n'avait pas pu être testé au cours de cette première étape d'évaluation, car il ne formait pas de film sec sur la carte de contrate, a été étudié directement dans la formule. Il s'agit d'un copolymère d'huile de ricin hydrogénée et d'acide sébacique (HYDROGENATED CASTOR OIL/SEBACIC ACID COPOLYMER) dont la structure chimique est illustrée par la figure 36.

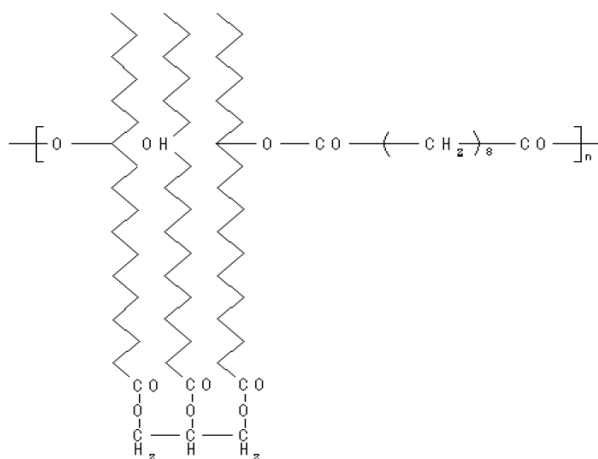


Figure 36 - Structure du copolymère d'huile de ricin hydrogénée et d'acide sébacique (n correspond au degré de polymérisation)

L'huile de ricin est une huile végétale obtenue à partir des graines de ricin. Elle est dénommée *Castor oil* car elle a remplacé « l'huile de castor », le castoréum, sécrété par les glandes de castor. 90 % des acides gras qui la composent sont des triglycérides dont l'acide ricinoléique, un acide gras C18, oméga 9 hydroxylé.

Dans le cas de ce copolymère, l'acide sébacique a subi une hydrogénation dans l'objectif d'obtenir des points de fusion et de cristallisation bien précis et ainsi d'améliorer leur conservation. L'huile complètement hydrogénée, mentionnée par l'INCI « Hydrogenated Castor Oil » est considérée comme une cire.

L'acide sébacique est obtenu à partir de l'acide ricinoléique de l'huile de ricin. Il s'agit d'un acide dicarboxylique aliphatique à C8.

Ces cinq polymères sont comparés au polymère filmogène naturel de référence, le pullulan, utilisé fréquemment par les Maisons du groupe dans les fonds de teint naturels. L'ensemble des polymères évalués en fonction de leurs propriétés attendues et de leur concentration dans le fond de teint simplifié sont répertoriés dans le tableau XIII.

Tableau XIII - Polymères filmogènes naturels testés dans la formule simplifiée fond de teint

Polymères - INCI	Affinité	Propriété attendue	Quantité
Pullulan <i>Polymère naturel de référence</i>	Hydrophile	Non-transfert Brillance Résistance à l'eau	4%
Résine de candelilla	Lipophile	Résistance à l'eau Adhérence Non-transfert	2%
Ethylcellulose	Lipophile	Résistance à l'eau Adhérence Non-transfert	2%
Amidon de maïs modifié	Hydrophile	Résistance à l'eau très marquée Film mat	4%
Hydroxypropylamidon	Hydrophile	Résistance à l'eau Brillance	4%
Copolymère d'huile de ricin hydrogénée et acide sébacique	Lipophile	<i>A étudier</i>	2%

V. Résultats des tests

Les résultats de l'évaluation des polymères en fond de teint reposant sur l'aspect des films, la résistance aux frottements et aux fluides sont répertoriés dans le tableau XIV.

Sept formules ont été réalisées dont deux témoins :

- le premier témoin est le fond de teint sans polymère. Il permet de mettre en lumière les propriétés des polymères une fois ajoutés dans ce corps de formule.
- le second témoin est le fond de teint avec 4% de pullulan. Cette formule est un moyen de comparaison permettant d'analyser la plus-value des polymères de l'étude par rapport au polymère déjà référencé.

Les cinq polymères ont été évalués séparément dans cinq formules de fond de teint :

- la résine de candelilla solubilisée à hauteur de 2% dans la phase grasse,
- le copolymère d'huile de ricin hydrogénée et l'acide sébacique solubilisé à hauteur de 2% dans la phase grasse,

- l'éthylcellulose solubilisée à hauteur de 2% dans la phase grasse,
- l'amidon de maïs modifié solubilisé à hauteur de 4% dans la phase aqueuse,
- l'hydroxypropylamidon solubilisé à hauteur de 4% dans la phase aqueuse.

Tableau XIV - Résultats des évaluations des films de fond de teint associés aux polymères filmogènes testés

Polymères	Aspect des films		Résistance aux frottements	Résistances chimiques			
	Apparence visuelle et toucher	Brillance 60° brillancemètre	Non-transfert Photos des cotons après tests	Angle de contact Eau		Angle de contact Sébum	
				T0	T5	T0	T5
Simplex témoin sans polymère	Sec, homogène, mat, collant	20	 Figure 37 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint témoin	85	55	40	10
Polymère naturel de référence PULLULAN	Sec, homogène, mat, non collant	2	 Figure 38 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec le pullulan	90	65	35	10
Résine de candelilla	Sec, homogène, adhérent au toucher, satiné	26	 Figure 39 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec la résine de candelilla	80	65	35	10

Tableau XIV - Résultats des évaluations des films de fond de teint associés aux polymères filmogènes testés

Polymères	Aspect des films		Résistance aux frottements	Résistances chimiques			
	Apparence visuelle et toucher	Brillance 60° brillancemètre	Non-transfert Photos des cotons après tests	Angle de contact Eau		Angle de contact Sébum	
				T0	T5	T0	T5
Copolymère d'huile de ricin hydrogénée et acide sébacique	Sec, hétérogène : écailles, non collant	27	 Figure 40 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec le copolymère d'huile de ricin hydrogénée et acide sébacique	80	55	45	15
Ethylcellulose	Sec, homogène, mat, légèrement collant et cohésif	18	 Figure 41 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec l'ethylcellulose	75	40	40	15
Amidon de maïs modifié	Sec, homogène, mat, non collant	2	 Figure 42 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec l'amidon de maïs modifié	90	35	35	10
Hydroxypropyl amidon	Sec, homogène, mat, non collant	2	 Figure 43 - Coton après le test de non-transfert : fond de teint avec l'hydroxypropylamidon	90	55	35	10

La formule simplifiée de fond teint naturel sans filmogène forme un film mat d'un score de 20 au brillancemètre. La formule transfère sur coton blanc. Les mesures d'angle à l'eau sont perfectibles mais l'hydrophobie à T0 est déjà élevée puisqu'on considère qu'un film de produit est hydrophobe lorsque la mesure d'angle à l'eau est supérieure à 90°. Dans le temps, l'hydrophobie se détériore en descendant de 85° (à T0) à 55° (après 5 minutes). L'angle de contact au sébum est peu élevé : 40° à T0 et s'effondre après 5 minutes. La lipophobie du film est donc perfectible.

La formule de fond de teint associée à la référence naturelle, le **pullulan**, à hauteur de 4%, forme un film très mat et présente des propriétés de non-transfert améliorées par rapport à la formule témoin. L'hydrophobie du film est améliorée par la présence du pullulan avec un résultat de 90° à T0 et un angle de 65° à T5, ce qui est légèrement plus élevé que les valeurs du témoin. La lipophobie est sensiblement diminuée passant de 40° pour le témoin à T0, à 35° pour la référence naturelle.

La **résine de candelilla**, un polymère lipophile, forme un film homogène, sec, non collant. Il adhère bien au support lorsqu'on passe le doigt dessus et a la particularité d'être très doux au toucher. Au test du non-transfert, le film transfère légèrement plus sur coton que la formule témoin sans filmogène. Comme attendu après l'évaluation du polymère isolé, la résine de candelilla améliore l'hydrophobie du film dans le temps. Son hydrophobie et la douceur qu'il apporte au film sur carte de contraste en fait un candidat intéressant. Il sera étudié en synergie avec un autre polymère comme la référence naturelle, le pullulan, pour améliorer le non-transfert du fond de teint.

Le **copolymère d'huile de ricin hydrogéné et d'acide sébacique** forme un film peu homogène et irrégulier en écailles. Le film possède de mauvaises propriétés de tenue au test du non-transfert et au doigt. Le polymère n'a pas amélioré les propriétés de résistance à l'eau du film mais il l'a rendu légèrement plus lipophile. Parce qu'il détériore l'homogénéité du film et n'apporte pas de plus-value par rapport au polymère de référence, l'étude n'est pas poursuivie avec ce copolymère lipophile.

L'ethylcellulose est le troisième et dernier polymère lipophile étudié lors de cette étape de caractérisation en formule de teint. Son procédé de formulation est délicat et nécessite de chauffer la phase grasse pour être dissous. Cette cellulose modifiée forme un film aussi brillant que le témoin, mais surtout, il s'agit du polymère améliorant le plus significativement les propriétés de non-transfert de l'étude. Il ne modifie pas l'aspect visuel du simplex en donnant un film homogène et mat. Cependant, il est légèrement plus hydrophile que le témoin et n'a pas d'impact sur les mesures d'angle au sébum.

Lorsqu'il a été évalué à hauteur de 11% dans une solution d'éthanol, le film avait des propriétés de résistance à l'eau intéressantes sur le long terme avec des mesures d'angle de gouttes à 75° à T0 qui se maintenaient à 70° après 5 minutes. Ces résultats sont étonnants lorsqu'ils sont confrontés aux valeurs d'angle à l'eau du film de fond de teint avec l'ethylcellulose. On aurait pu s'attendre à une légère augmentation des angles après 5 minutes avec le film de fond de teint, ou aucune amélioration due à la faible concentration en ethylcellulose dans la formule. Cet écart entre les résultats peut sûrement s'expliquer par les différentes natures de solvants de dispersion dans lesquels ont été dissous le polymère. En effet, seul, il a été préparé avec l'éthanol comme solvant à température ambiante ; ici il a été dissous dans les huiles de la phase grasse du fond de teint à 80°C. Les différents protocoles de préparation de l'ethylcellulose sont certainement la raison qui explique l'écart observé dans ses propriétés de résistance à l'eau.

L'avantage notable de ce polymère est son utilisation et son efficacité à un très faible pourcentage, puisqu'il est capable d'améliorer significativement le transfert du témoin dès 2%. Des essais sont à poursuivre en l'évaluant avec un polymère hydrophile tel que le pullulan, pour améliorer les résistances aux fluides tout en conservant les propriétés de non-transfert de l'ethylcellulose. D'autres essais pourront également être réalisés en ajoutant le polymère préalablement dissous dans de l'éthanol pour observer l'impact que cela aura sur ses mesures d'angle à l'eau.

L'amidon de maïs modifié forme un film très mat comme lors de son évaluation seul. Le film est visuellement proche de la référence naturelle. L'amidon améliore significativement les propriétés de non-transfert par rapport au pullulan. Il apporte également une légère amélioration de la résistance à l'eau par rapport au témoin à T0, en étant aussi performant que le pullulan. Mais le film est rapidement mouillable avec une valeur d'angle passant de 90°

à 35° en 5 minutes. Ces résultats concordent avec ceux de l'évaluation de l'amidon de maïs seul et en présence de glycol. En effet, lorsque le ratio de glycol augmente par rapport au polymère, les angles de gouttes à l'eau diminuent 5 minutes après avoir été déposées. La formule de fond de teint a une concentration en glycol de 5% dans la phase aqueuse pour 4% d'amidon modifié, ainsi le rapport plastifiant/polymère est très élevé, ce qui explique la mauvaise résistance à l'eau du film dans le temps.

Cet amidon modifié a été retenu pour être proposé en formule pour ses qualités de non-transfert très intéressantes.

L'hydroxypropylamidon apporte de la tenue au film de fond de teint avec des résultats de non-transfert aussi performants que ceux obtenus avec le pullulan. Le film possède une résistance à l'eau proche du pullulan à T0 mais qui ne résiste pas aussi bien que le témoin dans le temps. Tout comme l'amidon de maïs modifié, lors de la première étape de caractérisation, cet amidon devient plus hydrophile une fois plastifié.

Ainsi, l'hydroxypropylamidon est retenu pour être proposé comme alternative au pullulan dans les formules de fond de teint pour ses qualités de non transfert.

Fait intéressant pour ces deux amidons modifiés hydrophiles, la tenue en termes de transfert du fond de teint est significativement améliorée alors qu'ils sont dans la phase externe de la formule qui est, pour rappel, une émulsion eau dans huile.

VI. Discussions et conclusions

Cette partie du projet a permis de concevoir une formule simplifiée de fond de teint à 99,1 % d'origine naturelle, adaptée à l'évaluation des performances des polymères. Dans les formules de fond de teint de type émulsion eau dans huile, le taux d'humectant est usuellement compris entre 4 et 7%. Afin de mieux prédire le comportement du polymère en formule, il serait préférable d'étudier ce taux de plastification en amont lors de la caractérisation des polymères seuls.

La première étape d'évaluation des polymères seuls ou en présence de leur plastifiant apporte une valeur prédictive du comportement des polymères en formule, permettant de réaliser une pré-sélection rapide des polymères filmogènes les plus intéressants en termes d'aspect du film tel que la brillance qu'il apportera en formule, l'adhérence et la résilience aux fluides

avec et sans plastifiant. Il est cependant difficile de prédire la synergie et le comportement de certains polymères avec les matières premières de la formule comme nous l'avons vu avec l'éthylcellulose.

Certaines méthodes d'évaluation connaissent des limites, comme la méthode d'évaluation de non-transfert qui se rapproche des méthodes effectuées par le laboratoire d'objectivation cutanée *in vivo* de LVMH Recherche. Les résultats sont des valeurs prédictives des effets qui seront obtenus *in vivo*, mais parce que les résultats du niveau de transfert reposent sur l'évaluation visuelle de la quantité de maquillage présent sur le coton, il existe des biais liés aux perceptions visuelles propres aux expérimentateurs. De plus, bien que la quantité de fond de teint étalée et les conditions de séchage soient fixées, d'autres paramètres tels que la méthode d'étalement du fond de teint sur le support sont dépendants de l'expérimentateur. Au cours de cette étude, la méthode d'évaluation des non-transferts a été optimisée dans ce sens avec un logiciel d'analyse d'images qui permet de calculer l'écart colorimétrique entre le coton blanc de référence et le coton où le fond de teint a transféré. Pour que cette nouvelle méthode d'analyse soit optimale et reproductible, des évaluations statistiques sont à réaliser avec plusieurs expérimentateurs.

Cette étape d'évaluation des propriétés des polymères filmogènes d'origine naturelle en formule de fond de teint a permis de sélectionner deux polymères hydrophiles (l'amidon de maïs modifié et l'hydroxypropyl amidon) et deux polymères lipophiles (l'éthylcellulose et la résine de candelilla) pour leur performance de tenue, notamment par leur impact positif sur le non-transfert. Des études seront donc à poursuivre pour adapter les quantités optimales des polymères et analyser leur comportement avec d'autres composants de la formule.

Partie IV : Formulation des polymères d'origine naturelle dans une formule simplifiée de produit de soin anti-âge

I. Intérêts des polymères filmogènes dans les soins anti-âge

Le produit de soin anti-âge est appliqué sur la peau en vue de corriger les marques du temps telles que les rides, les ridules et les tâches mais aussi d'améliorer l'état général de la peau en agissant sur son élasticité et son état d'hydratation par exemple.

L'utilisation des polymères filmogènes dans une formule simplifiée de soin a pour objectif d'apporter :

- Des bénéfices immédiats comprenant des effets tenseurs pour réduire mécaniquement la ride, des actions hygroscopiques pour le maintien de l'état d'hydratation de la peau et enfin des propriétés de lissage optique souvent apportés par des filmogènes aux effets floutants qui vont permettre de réduire l'apparence des imperfections par leur action de diffraction de la lumière.
- Des bénéfices durables grâce aux performances de tenue de certains filmogènes permettant aux effets du film de soin de perdurer dans le temps.

Il s'agit alors de mettre en évidence ces propriétés chez les polymères d'origine naturelle à disposition.

II. Méthodes d'objectivation des polymères dans une formule simplifiée de soin

Jusqu'à présent, le DIM évaluait les propriétés des polymères prometteurs pour le soin de façon isolée. Leur objectivation dans une formule de soin est un axe d'innovation pour le laboratoire. La mise en place d'une routine de test a été réalisée avec des méthodes de caractérisation préexistantes, d'autres ont été adaptées au soin et enfin de nouvelles mesures sont en perspective pour mettre en évidence certains aspects des thématiques anti-âge dans le modèle *in vitro*.

II.A. Caractérisation de l'effet optique

Tout d'abord, les effets optiques incontournables en soin sont objectivés en pratique courante au DIM par des méthodes *in vitro* :

- L'évaluation de l'aspect visuel des films
- La mesure de brillance au brillancemètre

- L'effet de lissage optique par la mesure de Haze qui évalue la capacité d'un produit à contrôler la diffusion lumineuse à la surface de la peau. Cette valeur de Haze est obtenue avec un spectrophotomètre dans le visible (Color i5, X-Rite®, Grand Rapids, États-Unis). Le Haze est le rapport, exprimé en pourcentage, entre la transmission diffuse et la transmission totale de la lumière. Il est calculé selon l'équation 4. Généralement, on considère qu'il y a présence d'effet floutant (effet « blur ») significatif pour des valeurs de Haze supérieures à 70%.

Équation 4 - Mesure de Haze

$$Haze = 100 \times \frac{Transmission\ diffuse}{Transmission\ totale}$$

L'étaleur automatique permet de réaliser des films d'épaisseur contrôlée pour la réalisation de mesures de Haze, déposés à une vitesse constante de 10mm.s⁻¹.

Les conditions d'obtention des films sont définies par quatre paramètres :

- **Le support** : une carte transparente FP100.
- **L'épaisseur de l'étalement** : fixée à 30 µm d'épaisseur pour les films mouillés de polymères, permettant d'obtenir des films homogènes et comparables entre eux.
- **Les conditions de séchage** : le film est placé dans une étuve à 25°C durant 24H.

II.B. Caractérisation de la tenue

Certaines méthodes de caractérisation de tenue du DIM ont été adaptées aux produits de soin pour prédire la durabilité des effets des formules de soin. En effet, comme pour l'évaluation de l'adhérence du film de fond de teint à son support avec la méthode du scratch test, la méthode s'est révélée peu adaptée aux films de soin pour les mêmes raisons. Le film de sérum naturel étant plus sec après séchage que celui du fond de teint, l'évaluation de l'adhésion a pu se faire au toucher, en comparant l'ensemble des films de l'essai. Une note de 0 à 5 est attribuée : 0 pour une mauvaise adhésion, 5 pour les films très adhérents.

L'évaluation de la tenue passe également par une évaluation de la résistance du film à l'eau et au sébum par la mesure des angles de contact.

Toutes les conditions d'obtention des films de sérum adaptées aux méthodes de mesure sont résumées dans la figure 44.

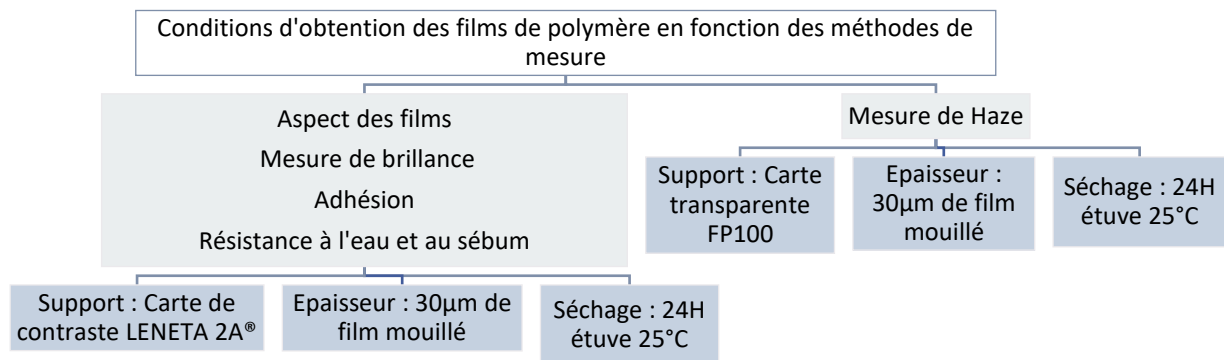


Figure 44 – Méthodes de caractérisation des polymères adaptées aux produits de soin

III. Matériaux utilisés

III.A. Polymères étudiés dans la formule simplifiée de sérum

Deux amidons natifs proposés par des fournisseurs n'ont pas pu être évalués au cours de la première étape de caractérisation des polymères seuls. En effet, en raison d'une très mauvaise affinité avec la carte de contraste utilisée pour réaliser les films de polymère, ces deux amidons démoillaient fortement sur le support. Il s'agit de l'amidon de tapioca (TAPIOCA STARCH) issu d'un extrait des racines de manioc amer (*Manihot utilissima*) cultivés en Thaïlande ; et l'amidon de riz (ORYZA SATIVA RICE STARCH) issu de l'*Oryza sativa*. Ils contiennent tous deux un ratio amylose/amylopectine d'environ 17/83.

En raison de leur origine naturelle et de leurs propriétés filmogènes probablement moins performantes que les autres polymères sélectionnés pour la caractérisation au sein des formules de fond de teint, ces deux amidons ont été sélectionnés pour être évalués en formule de soin.

Dans le tableau XV, sont répertoriés les différents polymères testés dans les formules de soin. Y sont renseignés leur concentration dans la formule, leurs différentes conditions de dispersion, avec un rappel des résultats obtenus lors du premier test de caractérisation des polymères seuls.

Tableau XV – Rappel des intérêts des polymères et leurs conditions de préparation dans la formule simplifiée
sérum

Chimies	Polymères	Résultats	Quantité	Conditions de dispersion
Amidons natifs	Amidon de tapioca	Non évalués isolement	5%	Température ambiante
				85°C
				½ ajouté à température ambiante ½ ajouté à 85°C
	Amidon de riz		5%	Température ambiante
				85°C
				½ ajouté à température ambiante ½ ajouté à 85°C
Amidons modifiés	Amidon de maïs modifié	Hydrophobicité élevée mais diminuée avec la plastification Film irisé mat	5%	Température ambiante
	Hydroxypropyl amidon	Bonne hydrophobie mais diminuée avec la plastification Flexible et étirable une fois plastifié Film brillant Aspect proche du Pullulan	5%	Température ambiante
Peptide	Polyglutamate de sodium	Hydrophobie médiocre Film brillant Module de Young faible Élasticité élevée Performances mécaniques comparables au pullulan Hygroscopie élevée	5%	Température ambiante
Association de polysaccharides	Acacia Pullulan Sorbitol Trehalose	Film flexible, brillant Élastique Plastifié : faible module de Young	5%	Température ambiante

III.B. Intérêts des amidons natifs dans une formule de soin

Deux phénomènes bien connus lors de la formulation des amidons natifs ont été exploités au cours de cette partie. En effet, les amidons natifs ne peuvent être dissous qu'une fois

incorporés à chaud en solution (souvent entre 80°C et 90°C), ce qui aura pour effet de dilater les grains d'amidon, de favoriser la gélification du réseau et surtout de permettre la formation d'un film après évaporation du solvant de dispersion.

Lorsque les amidons natifs sont ajoutés à froid dans une solution, ils sont en suspension en restant sous forme particulaire sphérique. Sous cette forme, les amidons natifs jouent un rôle de charges matifiantes avec un effet floutant. Leur propriété de diffusion est permise par leur nature sphérique.

Ainsi, ces deux amidons natifs, l'amidon de tapioca et l'amidon de riz, ont été choisis pour tenter de combiner les deux propriétés de l'amidon natif dans une seule formule de soin : à savoir, les propriétés filmogènes et les propriétés de lissage optique.

Pour chacun des amidons, un essai sera réalisé dans lequel la moitié de la quantité de l'amidon sera dispersée à chaud pour l'effet filmogène, et l'autre moitié sera dispersée à froid pour la propriété de soft focus. De plus, ces amidons étant de nature peu stables, l'utilisation d'un même matériau permettra de limiter les problèmes de compatibilité du matériau.

III.C. Utilisation d'une formule simplifiée de sérum naturel

Pour tester les polymères sélectionnés, une formule simplifiée de sérum naturel a été élaborée pour permettre l'étude comparative des performances des polymères. Il s'agit d'une émulsion de type huile dans eau pour le contour des yeux. Les quantités des matières premières de la formule ont été travaillées afin d'obtenir une formule assez fluide pour permettre l'ajout de polymères.

IV. Résultats de caractérisation

Les résultats de l'évaluation des polymères en formule de soin reposant sur l'aspect des films, l'adhésion sur carte de contraste et la résistance aux fluides sont répertoriés dans le tableau XVI.

Onze formules ont été réalisées dont un témoin :

- le témoin est le sérum sans polymère. Il permet de mettre en lumière les propriétés des polymères une fois ajoutés dans ce corps de formule.

Trois formules d'amidon de tapioca sont réalisées :

- la première où l'amidon est dispersé à température ambiante (TA) à hauteur de 5%,
- la seconde où l'amidon est solubilisé à chaud (85°C) dans la formule à hauteur de 5%,

- la troisième où 2,5% d'amidon est introduit à température ambiante et 2,5% est introduit à chaud dans la formule.

Trois formules d'amidon de riz sont réalisées :

- la première où l'amidon est dispersé à température ambiante à hauteur de 5%,
- la seconde où l'amidon est solubilisé à chaud (85°C) dans la formule à hauteur de 5%,
- la troisième où 2,5% d'amidon est introduit à température ambiante et 2,5% est introduit à chaud dans la formule.

Enfin, les quatre autres polymères testés sont dispersés séparément dans quatre sérums différents :

- l'amidon de maïs modifié à hauteur de 5%,
- l'hydroxypropylamidon solubilisé à hauteur de 5%,
- l'acacia pullulan sorbitol trehalose à hauteur de 5%,
- et enfin, le polyglutamate de sodium à hauteur de 5%.

Tableau XVI - Résultats des évaluations des films de sérum associés aux polymères testés

Formules	Conditions de dispersion des polymères	Aspect des films			Propriétés d'adhésion	Résistances chimiques				
		Apparence visuelle et toucher	Brillance 60° brillancemètre	Haze (%)		Évaluation au toucher (Note de 0 à 5)	Angle de contact Eau		Angle de contact Sébum	
							T0	T5	T0	T5
Sérum témoin sans polymère	/	Film homogène, sec, non collant	10	46	3	20	0	80	60	
Amidon de tapioca	TA	Film homogène, sec, mat, non collant	7	83	1	25	15	65	65	
	85°C	Film homogène, sec, mat, non collant	26	19	5	25	15	70	70	
	TA - 85°C	Film homogène, sec, mat, non collant	7	72	5	25	10	60	60	
Amidon de riz	TA	Film homogène, sec, mat, non collant	9	89	1	25	15	65	65	
	85°C	Film homogène, sec, mat, non collant	9	51	5	35	30	70	60	
	TA - 85°C	Film homogène, sec, mat, non collant	6	74	5	30	20	70	60	
Amidon de maïs modifié	TA	Film homogène, sec, mat, non collant	12	35	2	25	0	70	65	
Hydroxypropyl amidon	TA	Film homogène, sec, mat, légèrement collant	13	36	4	25	15	60	60	
Acacia pullulan sorbitol trehalose	TA	Film homogène, sec, légèrement brillant, légèrement collant	40	9	4	25	15	65	65	
Polyglutamate de sodium	TA	Film homogène, sec, légèrement brillant, légèrement collant	39	14	3	40	20	60	60	

Le **sérum témoin** sans polymère est mat, d'une brillance de 10, avec une mesure de Haze médiocre à 46%. Cette valeur de Haze est inférieure à 70%, le seuil à partir duquel on considère qu'un effet de lissage optique est observé. L'adhérence du film est moyenne et perfectible avec un score de 3. Le film est hydrophile, avec une mesure de 20 à T0 qui devient mouillable après 5 minutes. Les mesures d'angle de résistance au sébum sont plus élevées avec une mesure de 80° à T0 passant à 60° après 5 minutes.

Concernant les **amidons natifs**, les premiers essais ont mis en évidence les deux phénomènes attendus. En effet, le film de sérum avec 5% d'**amidon de tapioca** ajouté à 85°C forme un film plus brillant que le témoin avec une mesure de Haze très basse, à 19% : il n'y a pas d'effet de lissage optique. L'adhérence est nettement améliorée par rapport au témoin avec un score de 5. Lorsque l'amidon de tapioca est ajouté à température ambiante dans la formule, le film est plus mat : le score au brillancemètre passe de 26 (formulé à chaud) à 7 (formulé à température ambiante). De plus, on observe un effet de lissage optique avec un score passant à 83%. L'adhérence du film devient plus mauvaise que le témoin avec un score de 1.

Lorsque la moitié de la quantité d'amidon de tapioca est dispersée à 85°C (pour l'effet contractile et d'adhésion) et l'autre moitié à température ambiante (pour l'effet optique), l'objectif de départ est atteint. En effet, l'effet optique de la formule a été améliorée par rapport à la valeur de Haze du sérum à chaud, passant de 19% à 72%, le résultat étant supérieur à 70% pour observer un effet de lissage optique. Les propriétés de tenue sont toujours aussi performantes que l'adhérence du film après chauffage de l'amidon, avec un score à 5.

Il n'y a pas d'écarts notables sur la résistance aux fluides avec les différentes conditions de dispersion de l'amidon dans la formule. Les angles de contact au sébum sont légèrement plus bas que le témoin.

Concernant le film **d'amidon de riz** dispersé à 85°C dans la formule, le film est plus mat que son prédécesseur, avec une mesure de Haze plus haute également, de 51%, mais non suffisante pour observer un effet de lissage optique. On remarque une légère augmentation de l'hydrophobie de l'amidon de riz par rapport au témoin et à l'amidon dispersé à température ambiante et surtout une très bonne adhésion du film avec un score de 5.

La dispersion à température ambiante permet d'obtenir un effet floutant important avec une mesure de Haze élevée, de 89%. Cependant, une perte de l'adhésion est remarquée par rapport à la dispersion à chaud avec un score de 1, ainsi qu'une diminution de l'hydrophobie du film par rapport aux valeurs du film à chaud.

L'objectif est également atteint avec l'amidon de riz lorsque la moitié est dispersée à chaud et l'autre à température ambiante, puisque l'effet optique est amélioré avec une valeur de Haze supérieure au sérum à chaud, en passant de 51% à 74%, suffisant pour observer l'effet de lissage optique. La tenue est également plus performante que le sérum à TA avec une meilleure résistance à l'eau et une adhérence nettement améliorée.

Les deux amidons natifs, pour leur effet de lissage optique et de tenue, sont sélectionnés pour la suite des études et pourront potentiellement être proposés pour les différentes marques du groupe dans des formules de soin dans lesquelles des effets floutants seraient recherchés. Ces amidons natifs seront également évalués en formule de teint à chaud pour étudier leur impact sur les propriétés de tenue des fonds de teint.

L'amidon de maïs modifié forme un film mat, homogène mais sans effet de lissage optique avec une mesure de Haze inférieure au témoin. La concentration en humectant étant de 17% dans la phase aqueuse de la formule, l'amidon de maïs est fortement plastifié, ce qui expliquerait sa mauvaise résistance aux fluides et sa mauvaise tenue sur le support. En effet, en formule de fond de teint avec un taux de plastifiant plus faible, ses propriétés de tenue sont plus performantes. Ce polymère n'est donc pas sélectionné pour ses propriétés de tenue dans les produits de soin.

L'hydroxypropylamidon forme un film mat et homogène mais sans effet de lissage optique avec une mesure de Haze inférieure au témoin. L'hydroxypropylamidon possède de bonnes propriétés d'adhésion, avec un score de 4. Sa résistance à l'eau n'est pas améliorée par rapport au témoin et il a une plus mauvaise résistance au sébum. Pour ses propriétés d'adhérence, le polymère sera testé dans d'autres types d'expérimentations avec des formules contenant moins de plastifiant pour apporter de la tenue aux films de soin.

Le sérum avec de **l'acacia pullulan sorbitol trehalose** et celui avec du **polyglutamate de sodium** ont tous deux des textures très collantes, formant des films également collants et légèrement brillants après séchage. Leurs propriétés sensorielles et optiques sont très mauvaises avec des scores de Haze diminués par rapport au témoin et des niveaux de brillance

élevés. Ces premiers essais avec **l'acacia pullulan sorbitol trehalose** sont peu intéressants, mais tout comme l'amidon de maïs modifié, il sera testé avec les nouvelles méthodes du DIM avant de l'exclure totalement de ce type de produit.

Le film de sérum avec le **polyglutamate de sodium** est brillant et ne possède pas de propriété de lissage optique. Son adhésion est moyenne. Cependant ce polymère se distingue par son comportement particulier avec l'eau. En effet le film sur carte de contraste est le plus hydrophobe de l'étude lors de l'évaluation des angles de contact. En parallèle, de nouveaux tests mis en place au cours de l'étude ont permis de mettre en évidence les propriétés hygroscopiques remarquables de ce polymère, par un suivi gravimétrique du film de polyglutamate de sodium. Cette première étude a mis en évidence la capacité de ce polymère à gagner ou perdre de la masse en fonction de l'hygrométrie du milieu. Cette dualité hydrophobe et hygroscopique paraît contradictoire, elle pourrait venir des conditions de préparation différentes lors des deux évaluations. Lors de la mesure des angles de contact, le polymère interagit avec les molécules du milieu et avec la carte de contraste. L'hypothèse serait que les groupements hydrophiles du polymère soient masqués dans cette condition. Alors que dans le second test, le polyglutamate de sodium a été testé seul et sans support, conditions dans lesquelles les groupements hydrophiles seraient plus accessibles et permettraient de capter l'eau de l'environnement. Des essais complémentaires seront à prévoir pour comprendre et pouvoir exploiter au mieux cette dualité hydrophobe / hygroscopique du polyglutamate de sodium en fonction de ses conditions de préparation.

V. Perspectives pour la mise en place de nouvelles méthodes de caractérisation des effets filmogènes tenseurs *in vitro*

Actuellement, le DIM manque de méthodes *in vitro* pour modéliser et prédire l'effet anti-âge que pourrait avoir un produit de soin sur la peau. Il existe donc un réel besoin de développer ces méthodes qui permettraient d'objectiver cet effet à la fois sur les polymères seuls mais également en formule. Trois nouvelles thématiques anti-âge pourraient ainsi être mises en évidence sur un support *in vitro* : le lissage mécanique, le lissage optique et le pouvoir hygroscopique.

V.A. Objectivation du lissage mécanique du produit de soin : mesure de l'effet tenseur

Le vieillissement de la peau est causé par des modifications cellulaires et moléculaires qui engendrent un aplatissement de la jonction dermo-épidermique et une atrophie du tissu de soutien responsable d'un relâchement cutané. La peau perd en fermeté et les rides apparaissent peu à peu.

Certains produits de soin antirides peuvent avoir une action de lissage immédiat en laissant un film tenseur sur la peau qui pourrait être apporté par les polymères filmogènes étudiés au cours de ce projet. Cette faculté a été observée au cours du séchage du film du polymère sur un support, ce dernier était déformé par la force de tension exercée par le polymère après séchage.

L'objectif est de pouvoir mesurer cet effet tenseur d'un film en laboratoire une fois appliqué sur un support de peau artificielle.

Plusieurs méthodes de caractérisation sont envisagées. La première piste est d'adapter à un support une méthode instrumentale existante dans l'évaluation *in vivo*. Ces méthodes reposent sur la mesure du comportement cutané lorsque la peau est soumise à une contrainte. La méthode préférentielle car utilisée en pratique courante *in vivo* chez LVMH Recherche, serait la méthode du cutomètre (par exemple Cutometer MPA 580-CK Electronic GmbH®, Cologne, Allemagne).

V.A.1. Adaptation du principe du cutomètre aux mesures in vitro

Le cutomètre est un appareil permettant d'évaluer l'effet des produits cosmétiques sur les propriétés viscoélastiques de la peau. Il est muni d'une sonde dans laquelle une dépression constante est appliquée sur une zone cutanée. L'appareil est capable de mesurer la déformation de la zone de peau soumise à cette contrainte mécanique de succion et son pouvoir de récupération.

De cette contrainte, découle l'évaluation de différents paramètres biomécaniques. Ainsi, en appliquant un cosmétique ayant un effet raffermissant, on observe une diminution de l'extensibilité de la peau. De même, la tonicité est liée à la capacité de la peau à revenir au plus tôt à son état d'origine. La résistance à la déformation est également analysable à l'aide de cette technique.

L'étape suivante serait de choisir un support de peau artificielle au plus proche des propriétés viscoélastiques de la peau. Une première étude de corrélation entre le support choisi et les paramètres biomécaniques des peaux des sujets ciblés sera effectuée.

Viendra ensuite la validation de la quantité de produit à étaler sur une surface précise du support, ainsi que le temps et la condition de séchage avant la prise de mesure.

La méthode devra être validée par des tests statistiques pour avoir des résultats de tests optimaux et reproductibles.

V.A.2. Mesure de l'effet tenseur sur support nitrile

Une autre méthode est envisagée pour quantifier les propriétés tenseurs des polymères. Elle s'inspire d'une technique utilisée dans un des brevets de L'Oréal. (39) Pour mesurer la force de rétraction d'un film de polymère par son effet tenseur, l'inventeur dépose un film d'épaisseur contrôlée de solution ou de mélange contenant des polymères tenseurs sur un support nitrile. L'humidité et la température de l'atmosphère sont fixées respectivement à 41% et 25°C. Des mesures sont réalisées à intervalles de temps précis à l'aide d'une analyse d'images de la surface de support.

Le pourcentage de rétractation est ainsi déterminé par l'équation suivante :

Équation 5 - Calcul du pourcentage de rétractation du film sur support

$$R = \left(1 - \frac{A_{int}}{A_{tot}}\right) \times 100$$

Avec :

- R : la rétractation du film (exprimée en pourcentage).
- A_{int} : l'aire de la surface du support nitrile après le dépôt (exprimée en unité de surface).
- A_{tot} : l'aire de la surface du support nitrile avant le dépôt (exprimée en unité de surface).

Dans ce brevet, l'inventeur estime que la composition présente un effet tenseur significatif lorsque le pourcentage de rétractation est supérieur ou égal à 20 %.

V.B. Objectivation du lissage optique du produit de soin

La surface de la peau possède des reliefs et des imperfections plus ou moins prononcés en fonction du stade de vieillissement cutané. En effet, avec l'âge, les reliefs présents à la surface de la peau s'accroissent, les rides et ridules sont plus marquées, les tâches pigmentaires sont plus présentes.

Ce relief peut être évalué de façon instrumentale par le contraste qu'il produit en fonction de la source lumineuse. Lorsque la surface de la peau est marquée de sillons et ridules, la lumière est réfléchiée en de nombreuses directions et est moins bien absorbée qu'une surface de peau plus lisse. Il existe des méthodes courantes en mesure *in vivo* capables de reproduire numériquement la surface de la peau et ses imperfections après son évaluation topographique en temps réel. Cette méthode est la projection de frange. Il est ensuite possible d'analyser les images en niveau de gris pour évaluer les paramètres des reliefs cutanés (rides, pores, comédons, ridules, ...).

L'objectif serait de pouvoir se servir d'un tel appareil pour évaluer la perception visuelle d'un effet de flou optique utilisé en soin pour diminuer visuellement les rides. Il existe également des supports de peau artificielle se rapprochant des paramètres de la peau, fabriqués à partir de moule de rides sur lequel figurent plusieurs types d'imperfections. L'idée serait de mesurer avec une analyse d'images les niveaux de gris avant et après application du produit sur le support. (40)

V.C. Objectivation du pouvoir hygroscopique du filmogène

Les propriétés hydratantes des polymères sont essentiellement permises par ses interactions avec les molécules d'eau. Ceci tient compte, entre autres, de l'humidité de l'environnement du polymère et de sa structure chimique. Pour mesurer la capacité hygroscopique d'un polymère présent dans une formule de soin, il serait envisageable de mettre en place un protocole pour réaliser un suivi gravimétrique du matériau, permettant d'étudier son gain massique en fonction de l'hygrométrie.

Une première tentative est réalisée avec un protocole qui se doit d'être très précis pour éviter tout biais de mesure. Le polymère est préparé sous forme de film, après séchage, une masse précise est déposée sur une balance de précision installée dans une étuve à atmosphère contrôlée.

Durant un laps de temps déterminé, l'étuve réalise des cycles d'hygrométrie allant d'un extrême à l'autre. Tout le long de ces cycles, le matériau est pesé en continu permettant de corrélérer l'évolution de la masse du film avec le taux d'humidité de l'air. On pourra ainsi étudier le comportement du polymère face aux variations de l'humidité, s'il est capable ou non de capter l'eau plus ou moins longtemps.

VI. Conclusions et perspectives

Cette étape a permis de concevoir une formule simplifiée de sérum capable de révéler les propriétés optiques et de tenue des polymères. Certaines méthodes qui étaient utilisées en pratique courante au DIM ne sont pas adaptées pour évaluer les films de soin. Par exemple, la méthode actuelle pour évaluer l'adhésion du film présente des limites et de nombreux biais possibles car elle est évaluée au toucher et à l'appréciation visuelle de l'expérimentateur. À la suite de cette étude, l'équipe de caractérisation du DIM met en place une nouvelle méthode plus fiable et reproductible pour évaluer cette adhérence. De plus, pour développer de nouvelles méthodes, le DIM s'inspire des moyens de caractérisations *in vivo*, ou de ce qui existe déjà, qui servent de socle d'évaluation des effets anti-âge revendiqués dans les produits concernés.

L'ensemble des polymères fera l'objet d'analyses complémentaires au travers de ces nouvelles méthodes mises en place par le DIM au cours de cette partie d'étude. Ces méthodes permettront d'établir de nouvelles thématiques en lien avec le soin anti-âge.

Conclusion

Ce projet de caractérisations et formulations des polymères de tenue d'origine naturelle a permis d'étudier et d'identifier de nouveaux matériaux utilisables en phase aqueuse mais aussi en phase grasse.

Dans un premier temps, la méthode de screening des polymères seuls a permis d'évaluer les polymères hydrophiles les plus performants en termes de propriété de tenue. Certains polymères ont révélé des propriétés optiques, mécaniques et hygroscopiques très recherchées en soin, ce qui a permis d'orienter la suite du projet vers une formulation dans un sérum naturel.

Dans un second temps, la formulation dans un produit teinté des polymères les plus prometteurs en termes de tenue a permis d'élaborer une formule simplifiée de fond de teint naturel adaptée à la caractérisation de ces matériaux. Cela nécessitera des ajustements pour optimiser l'évaluation des polymères. Les différents essais de formulation ont abouti à la sélection de deux amidons modifiés hydrophiles : l'amidon de maïs modifié et l'hydroxypropylamidon. Ils ont tous deux des propriétés de non-transfert plus performantes que le polymère naturel de référence et des propriétés matifiantes, pour l'amidon de maïs modifié, apportant une valeur ajoutée à la formule. Alors que les filmogènes lipophiles plus naturels sont actuellement très demandés, cette étape a permis d'identifier une ethylcellulose d'origine naturelle, aux propriétés de non-transfert remarquables. Toutefois, il reste des études à réaliser afin d'identifier les conditions d'utilisation idéales de ce polymère. Pour cela, des essais dans des formules plus complexes vont permettre d'affiner les connaissances sur les comportements physico-chimiques des ingrédients tels que les synergies entre les matières premières ou avec d'autres composants de la formule qui seront ajoutés pour aboutir à un fond de teint haute tenue naturel. La tenue des polymères devra alors être validée par le laboratoire d'objectivation cutanée par l'intermédiaire de mesures instrumentales *in vivo*. Le confort et la tenue seront ensuite validés par le Centre d'Évaluation Cosmétique. Les polymères pourront, à terme, être utilisés dans d'autres galéniques en alliant tenue, texture et confort.

En parallèle, l'étude menée autour de la valeur ajoutée des polymères filmogènes dans des formules de soin, a permis d'évaluer leur bénéfice vis-à-vis de la durabilité de l'activité du produit. Des propriétés de tenue ont été mises en évidence pour des amidons natifs notamment l'amidon de tapioca qui apporte à la fois un effet de lissage optique et une tenue du film. L'hydroxypropylamidon s'est quant à lui démarqué pour ses propriétés de tenue, gage de durabilité de l'activité du produit de soin.

Les autres polymères testés, aux propriétés filmogènes moins remarquables, ont présenté des propriétés de tenseurs ou hygroscopiques qui feront l'objet d'études complémentaires.

Les méthodes *in vitro* utilisées pour ce projet ont montré des faiblesses, bien qu'elles soient indispensables pour étudier plus rapidement et sélectionner avec efficacité les polymères filmogènes les plus intéressants d'une étude. Parmi les problèmes rencontrés avec ces méthodes *in vitro*, la principale lacune a été le support utilisé pour modéliser la peau. Ses

propriétés, étant très éloignées de celles de la peau, certaines interprétations de mesure ont manqué de précision et de fiabilité. Il existe sur le marché, des supports de peau artificielle usant des technologies qui permettent de reproduire la structure naturelle de la peau. Pour le laboratoire du DIM, l'enjeu sera d'adapter ses méthodes à de nouveaux supports pour gagner en efficacité dans l'évaluation de ces polymères.

Bibliographie

1. Règlement (CE) no 1223/2009 du Parlement européen et du Conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques. p. 151.
2. Pensé-Lhéritier A-M. Évaluation des produits cosmétiques: l'objectivation. Chartres: Cosmetic Valley; 2019.
3. Aubry J-M, Schorsch G. Formulation - Présentation générale. Ed TI. 1999;TIB489DUO(j2110):25.
4. Neindre BL, Cancouët P. Formulation des polymères synthétiques en cosmétique. Ed TI. 2011;TIB634DUO(j2190):26.
5. Boudet AM. Voyage au cœur de la matière plastique: les microstructures des polymères. Paris: CNRS Editions; 2003. 196 p.
6. Hamaide T. Polymérisations en chaîne - Mécanismes. Ed TI. 2017;base documentaire : TIB139DUO.(ref. article : j5830):24.
7. Fontanille M, Gnanou Y. Structure moléculaire des polymères. Ed TI. 2008;TIB139DUO(am3037):17.
8. WEISS P. La chimie des polymères [Internet]. Université Médicale Virtuelle Francophone; 2009 [cité 1 sept 2020]. Disponible sur: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiGuvuiktHwAhXjBmMBHX7XCNEQFjAAegQIAxAD&url=http%3A%2F%2Fcampus.cerimes.fr%2Fodontologie%2Fenseignement%2Fchap3%2Fsite%2Fhtml%2Fcours.pdf&usg=AOvVaw2chWauTZF5fFkDawEvsLch>
9. Cloitre M. MATERIAUX POLYMERES STRUCTURES : Mélanges, alliages, copolymères à blocs [Internet]. Laboratoire Matière Molle et Chimie – UMR 7167 ESPCI - Paris Tech; [cité 1 févr 2021]. Disponible sur: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwibpb2GidHwAhU68uAKHfRaDNiQFjABegQIAxAD&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffile.PostFileLoader.html%3Fid%3D55c20aea6307d980148b456a%26assetKey%3DAS%253A273825663520773%25401442296533643&usg=AOvVaw06FEiwC7epN1CyLMjUL4ay>
10. Laubé F, Nardello-Rataj V. Vernis à ongles: caractéristiques du substrat, physicochimie et formulation. Ed TI. 10 mai 2020;V1(J2314):37.
11. Nœuds de réticulation [Internet]. 2020. Disponible sur: https://fr.wiktionary.org/wiki/nœud_de_réticulation
12. Gallant DJ, Bouchet B, Baldwin PM. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. Carbohydr Polym. mars 1997;32(3-4):177-91.
13. Kline Team. 50 Years Old and Still Looking Fabulous - Kline's Cosmetics & Toiletries USA Study Celebrates a Golden Jubilee. 7 nov 2013 [cité 10 déc 2020]; Disponible sur: <https://klinegroup.com/50-years-old-and-still-looking-fabulous-klines-cosmetics-toiletries-usa-study-celebrates-a-golden-jubilee/>
14. Global Data, Ecovia Intelligence and Beauty Kitchen presented at the Marketing Trends presentations at in-cosmetics Global [Internet]. 2018 avr 17 [cité 1 nov 2020]. Disponible sur: www.in-cosmetics.com/MarketingTrends
15. Tranchant J-F, Desbrieres J. Formulation des polymères naturels en cosmétique. Ed TI.

2016;TIB634DUO(j2192):28.

16. Grisel M, Savary G, Pensé-Lhéritier A-M, Masson C. Matières premières cosmétiques: ingrédients sensoriels. Chartres: Tec & Doc Lavoisier; 2017. 400 p.
17. ISO 472:1988 Plastiques — Vocabulaire. 01.040.83 Industries des élastomères et des plastiques (Vocabulaires) 83.080.01 Plastiques en général déc, 1988.
18. Schmeling N, Konietzny R, Sieffert D, Rölling P, Staudt C. Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures. *Beilstein J Org Chem*. 12 août 2010;6:789-800.
19. Budi Santosa FX, Padua GW. Tensile Properties and Water Absorption of Zein Sheets Plasticized with Oleic and Linoleic Acids. *J Agric Food Chem*. mai 1999;47(5):2070-4.
20. INRS. Les additifs [1-3] [Internet]. 2019. Disponible sur: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiHuZeFktHwAhVx5eAKHdTeAeIQFjAAegQIAxAD&url=http%3A%2F%2Fwww.inrs.fr%2Fdms%2Fplastiques%2FDocumentCompagnonPlastiques%2FPLASTIQUES_DocCompagnon_11-1%2F3%2520Additifs%2520avril%25202019.pdf&usg=AOvVaw27xXneugnLSJai7qyCAi-i
21. Verrier P. Plastifiants. Ed TI [Internet]. 1992;TIB138DUO(a3231). Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/adjuvants-des-plastiques-42138210/plastifiants-a3231/>
22. Le Joliff J. Formulation des produits de maquillage. In: Conception des produits cosmétiques : la formulation. Céline Poiteaux. Tec & Doc Lavoisier; 2015. p. 375.
23. Pensé-Lhéritier A-M. Conception des produits cosmétiques: la formulation. Chartres: Cosmetic Valley; 2019.
24. de Clermont-Gallerande H. Évolution des corps gras utilisés dans la formulation des rouges à lèvres au cours des quinze dernières années. *Ol Corps Gras Lipides*. sept 2006;13(5):322-5.
25. Neindre BL, Cancouët P. Liste des polymères synthétiques utilisés en cosmétique. Ed TI. 2011;TIB634DUO(j2191):25.
26. L'Oréal. Rapport Annuel 2019: Marché Cosmétique [Internet]. 2019. Disponible sur: <https://www.loreal-finance.com/fr/rapport-annuel-2019/marche-cosmetique-2-1-0/>
27. Beylot C. Vieillesse cutané: aspects cliniques, histologiques et physiopathologiques. *Ann Dermatol Vénéréologie*. oct 2009;136:S263-9.
28. Cassin G. Composition cosmétique contenant un polymère tenseur et des particules hybrides. EP 1 944 065 A1, 2008.
29. Mengeaud V. Evaluation de l'effet hydratant. In: Evaluation des produits cosmétiques : l'objectivation. Chartres: Cosmetic Valley Editions; 2019. p. 234.
30. Beylot G. L'hydratation du visage. *Actual Pharm*. févr 2011;50(503):51-4.
31. Michon C, Bosc V, Cuvelier G. Gels de biopolymères naturels pour formulation agroalimentaire. Ed TI. 2010;TIB489DUO(j2220):20.
32. Jenkins PJ, Donald AM. The influence of amylose on starch granule structure. *Int J Biol Macromol*. janv 1995;17(6):315-21.
33. Cargill Beauty. Starches technology : A review of properties and applications for personal care. 2020.
34. ZECHER D, GERRISH T. Cellulose derivatives. In: Thickening and Gelling Agents for Food

- [Internet]. Aspen Publishers Inc.,U.S. 1997 [cité 1 mai 2021]. Disponible sur: <http://public.ebookcentral.proquest.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3079999>
35. Delmond B. Résines naturelles. Ed TI. 10 mai 2002;base documentaire : TIB337DUO(ref. article : k340):16.
36. Bouchet P. Résines naturelles [Internet]. Universalis Edu. [cité 28 juin 2020]. Disponible sur: <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/resines-naturelles/>
37. Renard D, Lepvrier E, Garnier C, Roblin P, Nigen M, Sanchez C. Structure of glycoproteins from Acacia gum: An assembly of ring-like glycoproteins modules. *Carbohydr Polym.* janv 2014;99:736-47.
38. Jansson P-E, Lindberg B, Sandford PA. Structural studies of gellan gum, an extracellular polysaccharide elaborated by *Pseudomonas elodea*. *Carbohydr Res.* déc 1983;124(1):135-9.
39. Liebard Bruno. Cosmetic use of a composition comprising at least one specifi filler and at least one specific tightening polymer for providing the skin with a tightening effect. WO2019207131A1, 2019.
40. Humbert P, Jeudy A, Lihoreau T. Evaluation de l'éclat de la peau. In: *Evaluation des produits cosmétiques : l'objectivation*. Chartres: Cosmetic Valley Editions; 2019. p. 234.

ENGAGEMENT DE NON-PLAGIAT

Je, soussignée Marie DEQUENNE

Déclare être pleinement conscient(e) que le plagiat de documents ou d'une partie d'un document publiés constitue une violation des droits d'auteur ainsi qu'une fraude caractérisée.

(Décret n°92-657 du 13 juillet 1992)

En conséquence, je m'engage à citer toutes les sources que j'ai utilisées pour écrire ce mémoire.

Signature :



SIGNATURES DU DIRECTEUR DE THESE ET DU DOYEN

N° Étudiant : 21300943

N° Thèse : 40

Nom et Prénom : DEQUENNE Marie

Sujet : Vers la substitution des polymères filmogènes de synthèse
par des polymères d'origine naturelle : exemple de la démarche de LVMH Recherche

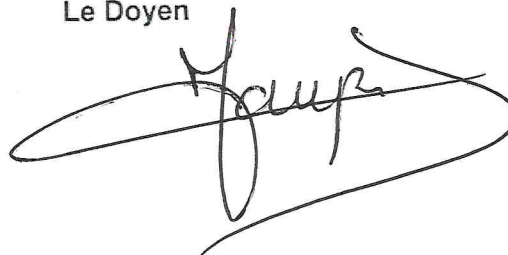
Tours, le : 04/06/2021

Le(s) Directeur(s) de Thèse :


Ludvine AURENT

 Emilie NUNNIE

Vu et Transmis :
Le Doyen



DEQUENNE Marie	N°40
VERS LA SUBSTITUTION DES POLYMÈRES FILMOGÈNES DE SYNTHÈSE PAR DES POLYMÈRES FILMOGÈNES D'ORIGINE NATURELLE : EXEMPLE DE LA DÉMARCHE DE LVMH RECHERCHE	
RÉSUMÉ DE LA THÈSE La cosmétologie est une science en constante évolution employant des ingrédients, des technologies et des savoir-faire toujours plus performants pour satisfaire le consommateur. Depuis plusieurs années, la volonté d'un retour à des matières premières plus simples et naturelles s'affirme au sein d'une partie du public, pour qui les substances issues de la chimie de synthèse sont souvent associées à des problèmes de santé ou environnementaux avérés ou suspectés. Il est alors devenu crucial pour les laboratoires de proposer des alternatives plus écoresponsables à leurs ingrédients de synthèse, qui sont les éléments clés de la performance de leurs produits. C'est dans ce contexte que les polymères filmogènes de synthèse, acteurs principaux d'un maquillage « longue tenue », « non-transfert », « waterproof » ou encore d'un soin « lissant », sont les ingrédients au cœur de la problématique de substitution des matières premières de synthèse par des ingrédients naturels, écoresponsables et performants. Pour atteindre cet objectif, le Pôle Polymères du groupe LVMH Recherche a développé des méthodes de caractérisation <i>in vitro</i>. Celles-ci sont capables de traduire les phénomènes propres à la tenue d'un maquillage et aux effets observés dans un soin anti-âge par des propriétés physico-chimiques et mécaniques des polymères filmogènes seuls ou en formulation. L'évaluation des polymères filmogènes d'origine naturelle a permis d'identifier des matériaux aux performances variables en lien étroit avec leurs natures chimiques, les méthodes de formulation utilisées et leurs interactions avec leur environnement. Ces matériaux sont des candidats intéressants pour substituer les polymères filmogènes de synthèse. Ils pourraient être la clé de nouveaux produits cosmétiques plus écoresponsables et performants.	
Mots-clés : Polymères d'origine naturelle, filmogènes, tenue, non-transfert, fond de teint, soin anti-âge, polymères tenseurs	
<u>JURY</u> Président : Mme Cécile ENGUEHARD-GUEIFFIER Professeur, Faculté Philippe Maupas – TOURS Membres : Mme Ludivine LAURENT Responsable Pôle Polymères, LVMH Recherche – ST JEAN DE BRAYE Mme Emilie MUNNIER Maître de conférences, Faculté de Pharmacie – TOURS Mme Audrey OUDIN Maître de conférences, Faculté de Pharmacie – TOURS	