

LES CAHIERS DE FORMULATION VOL. 12



FORMULATION COSMÉTIQUE

Matières premières,
concepts et procédés innovants

COORDONNÉ PAR JEAN-MARIE AUBRY ET HENRI SEBAG



Groupe Formulation



Société Française
de Cosmétologie

Extrait de la publication

Formulation cosmétique

Formulation cosmétique

Matières premières, concepts
et procédés innovants

Ouvrage coordonné par
Jean-Marie Aubry et Henri Sebag



sfc
Groupe Formulation



Société Française
de Cosmétologie

17 avenue de Hoggar
Parc d'activités de Courtaboeuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

ISBN : 2-86883-743-X

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© 2005, EDP Sciences

Extrait de la publication

Préface

Depuis la plus haute antiquité, l'Homme a travaillé en permanence à l'amélioration de son image. Religion, magie et beauté ont largement été confondues et se sont illustrées par l'usage de poudres, de fards, de senteurs, mais aussi de peintures souvent guerrières. L'amélioration de l'aspect, l'embellissement, l'odeur sont, ne l'oublions pas, des éléments clés de la séduction et, quelle que soit la mode en vigueur, une fantastique diversité s'est exprimée tout au long de notre évolution. Dans les folies les plus meurtrières, les rares instants de paix relative ont souvent été consacrés à la toilette, à la coiffure, au rasage et à l'application « d'eau de Cologne », ces moments simples et privilégiés, où l'on peut se consacrer à soi, ont permis pendant quelques instants d'oublier l'horreur environnante et souvent de retrouver la sérénité. L'objectif d'un produit cosmétique peut paraître futile; la beauté, le confort, le bien être qu'il confère et le plaisir sont souvent considérés à tort comme des éléments superflus; pourtant, la recherche du plaisir, quelle que soit la façon dont il s'exprime, est l'une des quêtes de l'Humanité.

L'immense chance pour un scientifique de travailler actuellement dans un domaine phare comme celui de la Cosmétologie, mis à part la douce satisfaction d'apporter un peu de plaisir à ses contemporains, réside principalement dans la variété des nombreuses technologies qui sont utilisées pour concevoir, fabriquer et conditionner un produit cosmétique. L'imagination est au pouvoir, même si parfois les débordements créatifs des « gens de marketing » semblent nous éloigner de notre démarche scientifique. Le produit cosmétique est issu d'une harmonieuse association entre : des éléments fondamentaux de physiologie et de biologie, des ingrédients, naturels ou synthétiques, la mise en œuvre des technologies les plus modernes et les plus performantes, des matériaux de conditionnement allant du verre aux métaux en passant par d'innombrables polymères de synthèse.

La Société Française de Chimie et la Société Française de Cosmétologie se sont associées dans le cadre des 11^{èmes} Journées de Formulation pour présenter les "Matières Premières, Concepts et Procédés Innovants en Formulation Cosmétique". Ces divers éléments, qui sont souvent encore dans les laboratoires de recherche, seront demain la source de notre travail quotidien. Ce thème ne peut nous laisser indifférent, la chimie, la technologie et la biologie se retrouvent avec un même objectif, créer des produits innovants, performants et parfaitement tolérés par l'organisme pour la satisfaction et le plaisir des consommateurs.

Je remercie particulièrement le Professeur Jean-Marie Aubry, Président du Groupe Formulation de la Société Française de Chimie et Monsieur Henri Sebag, Président en exercice de la Société Française de Cosmétologie d'avoir initié cette rencontre, l'ensemble des organisateurs pour leur logistique irréprochable et l'ensemble des participants et conférenciers, qui par leurs nombreux échanges et débats nous ont permis d'approfondir nos connaissances, de tisser des liens entre nos disciplines, de mieux comprendre nos préoccupations réciproques et de partager un immense moment de convivialité. Un grand merci à tous.

Professeur Jean-Paul MARTY
Président du Comité Scientifique des 11^{èmes} Journées de Formulation
Président de la Société Française de Cosmétologie

Sommaire

Emulsions innovantes

➤ <i>Emulsions sèches : nouveaux développements</i> S. DEROO	3
➤ <i>Développement d'émulsions sèches par lyophilisation d'émulsions H/E déposées sur un support</i> S. DECLOMESNIL, A. FRUCTUS	11
➤ <i>Les émulsions de Pickering</i> V. SCHMITT, S. ARDITTY, J. GIEMANSKA-KAHN, F. LEAL-CALDERON	17
➤ <i>Procédés de préparation d'émulsions multiples en une seule étape</i> L. CHOPLIN, E. TYRODE, J. ALLOUCHE, V. SADTLER, J.L. SALAGER	31
➤ <i>Inversion ou déstabilisation d'émulsions à l'aide d'émulsifiants photo-stimulables</i> S. KHOUKH, P. PERRIN, C. TRIBET	41
➤ <i>Apport de l'IRTF et de la rhéologie à l'étude de la stabilité d'émulsions cosmétiques H/E</i> H. MASMOUDI, L. DOUIFI, Y. LE DREAU, P. PICCERELLE, J. KISTER	49

Vectorisation des actifs

➤ <i>Les vésicules comme modèles du transport cellulaire : rôle des pores et des tubes</i> F. BROCHARD-WYART, N. BORGHI	59
➤ <i>Archaeosomes: conception et application en vectorisation</i> T. BENVENU, M. BRARD, G. RETHORE, D. PLUSQUELLEC	66
➤ <i>Libération contrôlée des molécules de parfum à partir de précurseurs</i> V. RATAJ, F. RUYFFELAERE, J.M. AUBRY	82
➤ <i>Nouveaux surfactifs végétaux, vecteurs de molécules parfumées : monoesters succiniques et azélaïques</i> N. CHAILLOUX, V. NARDELLO-RATAJ, J.M. AUBRY	97
➤ <i>Les vésicules catanioniques : paramètres de formation</i> A. RENONCOURT, P. BAUDUIN, D. TOURAUD, W. KUNZ	107
➤ <i>Microencapsulation d'Ibuprofène par émulsion-évaporation de solvant</i> P. VALOT, N. ZYDOWICZ	117

Formulation, caractérisation et performances des produits cosmétiques

➤ <i>Maîtrise de la texture: de la physico-chimie au procédé</i> J.F. TRANCHANT, T. POUGET	127
➤ <i>Le maquillage de l'ongle : évolution de la formulation des vernis</i> A. DESWARTVAEGHER	137
➤ <i>La polysensorialité du futur : quelles sont les grandes tendances cosmétiques qui se dessinent ?</i> P. BELLON	146
➤ <i>Pearlized shampoo and sensory analysis : link appearance of EGDS crystal to analytical methods</i> S. FRANTZ, A.F. LERON, J.N. BOUSSEAU, S. CHIRON	157
➤ <i>Tribologie de la surface cutanée</i> H. ZAHOUANI	165

Index alphabétique des mots clés	173
---	-----

Emulsions sèches : nouveaux développements

S. DEROO

RHODIA RECHERCHES ET TECHNOLOGIES, 52 rue de la Haie Coq, F-93308 Aubervilliers Cedex, France, sophie.deroo@eu.rhodia.com

RESUMÉ

Une émulsion sèche est une formulation solide, encapsulant des gouttes d'huile dans une matrice polymère hydrosoluble, et capable de régénérer une émulsion après réhydratation. La compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors du séchage a permis à Rhodia de mettre au point un nouveau polymère, le Géropon EGPM, présentant des propriétés d'encapsulation et de redispersion supérieures aux systèmes actuels.

MOTS-CLÉS

émulsion sèche, séchage, encapsulation, polymère, poudre, granulés, stabilité au stockage, réhydratation

1. INTRODUCTION

Qu'est-ce qu'une émulsion sèche et quels sont les intérêts présentés par ce type de formulations? Il s'agit simplement d'une émulsion transformée en formulation sèche par élimination de l'eau, sous forme poudre ou granulés, et capable de régénérer une émulsion à la réhydratation. Un premier intérêt de ces systèmes est de s'affranchir des problèmes de stockage liés à la présence de l'eau : dégradation des matières actives sensibles à l'hydrolyse, transport et stockage de volumes d'eau importants, ainsi que des éternels problèmes de stabilité des émulsions. Un avantage important des émulsions sèches est aussi bien évidemment de pouvoir incorporer des liquides dans des formules poudres.

Ce concept très attrayant n'est cependant pas simple à mettre en œuvre, le séchage étant le plus souvent fatal pour l'émulsion si la formulation n'est pas judicieusement adaptée. Le but de cet article est de présenter les travaux réalisés par Rhodia pour élaborer un nouveau système d'émulsion sèche, plus performant que les technologies actuellement disponibles.

2. CONCEPT D'EMULSION SECHE ET TECHNOLOGIES ACTUELLES

Réaliser une émulsion sèche consiste à encapsuler des gouttelettes d'huile dans une matrice polymère solide et hydrosoluble (figure 1). Pour ce faire, on procède tout d'abord à l'émulsification de l'huile par un tensioactif, dans une solution aqueuse du polymère choisi comme matrice. L'eau est ensuite éliminée par un procédé de séchage adapté, et les gouttes d'huile sont ainsi encapsulées dans une matrice pour former des particules solides appelées « émulsion sèche ». La forme et la taille des particules obtenues dépendent du procédé de séchage utilisé. Lorsque cette émulsion sèche est réhydratée, le polymère se solubilise et les gouttes d'huile sont libérées, pour former à nouveau une émulsion dans l'eau.

Ce type de technologie est bien connu dans des domaines tels que l'agroalimentaire : c'est ainsi qu'est réalisé le lait en poudre, la matrice polymère étant constituée de protéines du lait [1, 2].

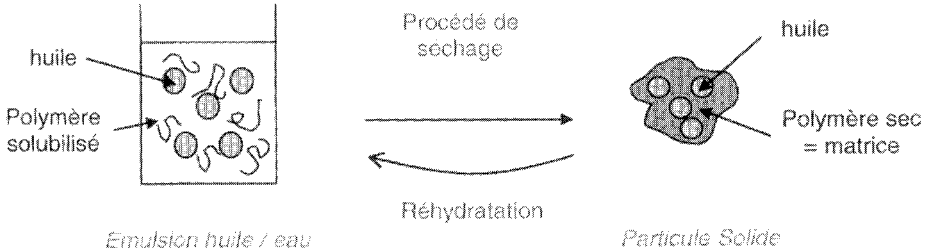


Figure 1. Principe d'une émulsion sèche.

Quelles sont les qualités essentielles que l'applicateur attend de ces émulsions sèches? Cela dépend bien entendu du domaine d'application. On listera donc ici des caractéristiques dont l'importance peut varier selon l'utilisation finale :

- la qualité de la forme sèche (absence de mottage, coulabilité, absence de particules fines...),
- le taux d'encapsulation huile/(huile + matrice) le plus élevé possible,
- la cinétique de redispersion de l'émulsion sèche, la plus rapide possible généralement,
- la restitution, après hydratation de l'émulsion sèche, d'une émulsion huile/eau dont la taille des gouttelettes est identique à celle de l'émulsion initiale,
-

Les matrices polymères actuellement disponibles sont essentiellement les maltodextrines, les amidons naturels ou modifiés, l'alcool polyvinylique [3, 4]. Les limitations principales de ces matrices sont un taux d'encapsulation maximum de 50% et généralement voisin de 30%, ainsi qu'une redispersion lente dans l'eau. Le défi est donc d'élaborer une nouvelle matrice, permettant une encapsulation plus élevée et une redispersion plus rapide.

3. MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE MATRICE POLYMÉRIQUE

Pour mettre au point une nouvelle matrice plus performante, les chercheurs de Rhodia se sont tout d'abord attachés à comprendre les divers phénomènes qui accompagnent le séchage d'une émulsion.

Si l'on ne choisit pas judicieusement la nature du polymère matrice, l'émulsion directe évolue très rapidement, lors de l'élimination de l'eau, vers une séparation de phases, avec d'un côté les gouttes d'huile stabilisées par le tensioactif et de l'autre la solution de polymère (figure 2, à gauche). Les gouttes d'huiles n'étant alors plus protégées que par le tensioactif, l'élimination progressive de l'eau entraîne leur coalescence, et l'on obtient, après séchage total, d'une part des particules de polymère et d'autre part de l'huile.

Nous avons observé qu'un tel phénomène est associé à l'existence d'un large domaine de séparation de phases dans le diagramme ternaire eau / polymère / tensioactif (figure 2, à droite). Raisonner sur ce système ternaire simplifié revient à faire abstraction de l'huile dans le système précédent. En partant d'une solution diluée en tensioactif et polymère, située dans la zone riche en eau, le séchage déplace la composition du système le long d'une droite (flèche indiquée sur le diagramme ternaire) et la fait rapidement entrer dans un domaine de séparation de phases ségrégative, entre une phase riche en tensioactif et une phase riche en polymère.

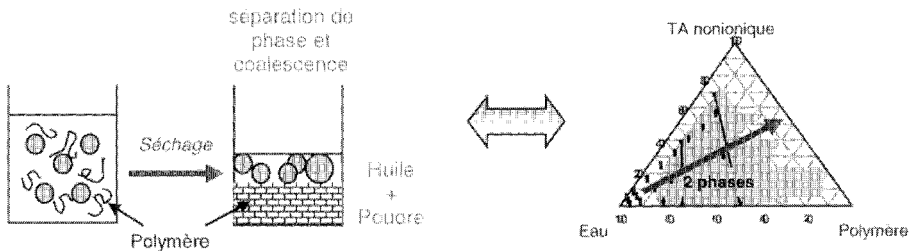


Figure 2. Corrélation entre coalescence au séchage et séparation de phase polymère/tensioactif.

Pour éviter cette séparation de phases lors du séchage, deux voies sont envisageables :

- une voie « cinétique » : on agit au niveau du procédé pour réaliser un séchage très rapide qui ne permet pas à la séparation de phase de se faire quand le milieu est fluide et qui « gèle » ensuite le système à l'état sec.
- une voie « thermodynamique » basée sur une démarche physico-chimique : on choisit un polymère capable d'avoir une interaction suffisante avec le tensioactif et l'huile pour éviter la ségrégation [5] ; on parle alors d'un polymère « associatif ».

Cependant, l'accélération du séchage n'est généralement pas suffisante pour lutter efficacement contre la thermodynamique et éviter la séparation de phases.

Il est donc nécessaire de jouer sur la matrice polymère pour contrôler la physico-chimie du système et contrer cette ségrégation. Il faut donc disposer d'un polymère associatif, capable d'interagir avec le tensioactif et l'huile, mais ce polymère doit par ailleurs être bien soluble dans l'eau pour être rapidement redispersé, et il ne doit pas être trop viscosant pour que le système puisse être transféré par des pompes et convenir à certains équipements de séchage.

Les chercheurs de Rhodia ont ainsi conçu la structure du Géropon EGPM (figure 3). Ce polymère est composé d'un squelette hydrophile, lui assurant une parfaite solubilité dans l'eau, et de greffons hydrophobes, susceptibles de lui conférer un caractère associatif. Sa masse molaire est inférieure à $50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de manière à limiter sa viscosité dans l'eau.



Figure 3. Structure du Géropon EGPM.

Nous avons analysé le comportement de ce nouveau polymère en présence de tensioactif. Le diagramme ternaire eau / Géropon EGPM / tensioactif (figure 4) présente un domaine de séparation de phases beaucoup plus restreint que dans le cas précédent, ce qui est une preuve de son caractère associatif avec le tensioactif. Le Géropon EGPM semble donc être un bon candidat en tant que matrice d'émulsion sèche.

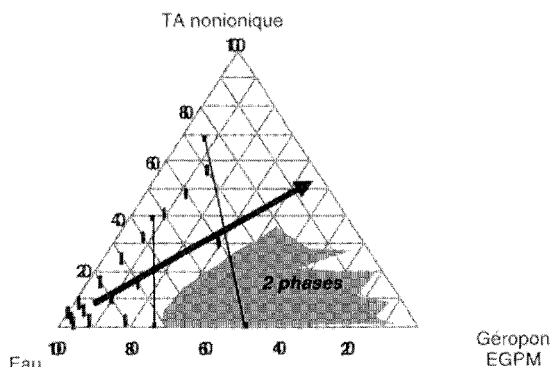


Figure 4. Diagramme de phase eau / Géropon EGPM / tensioactif nonionique.

4. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES ÉMULSIONS SÈCHES À BASE DE GÉROPON EGPM

De nombreux essais d'encapsulation ont été réalisés en utilisant le polymère Géropon EGPM. L'émulsion est réalisée sous cisaillement en présence de tensioactif dans une solution de polymère. Elle peut ensuite être séchée par différents procédés en fonction de la forme souhaitée : un séchage en couche mince en étuve fournira des écailles, tandis qu'un séchage en atomiseur ou en granulateur nous mènera à une poudre ou à des granulés, selon la géométrie de l'appareil et les paramètres procédé.

Le Géropon EGPM nous a permis d'atteindre des taux d'encapsulation de 65%, tout en conservant une poudre non collante et de bonne coulabilité. Un tel taux est nettement supérieur à ceux obtenus avec les matrices concurrentes actuellement disponibles. Cette augmentation de la capacité d'encapsulation s'explique vraisemblablement par l'interaction du polymère avec l'huile et le tensioactif,

permettant d'éviter la ségrégation durant le séchage et de protéger les gouttes d'huile face à la coalescence.

La qualité de la réhydratation de l'émulsion sèche est illustrée sur la figure 5 : la poudre se redispense spontanément et rapidement dans l'eau, et régénère l'émulsion sans qu'il soit nécessaire d'apporter un cisaillement.

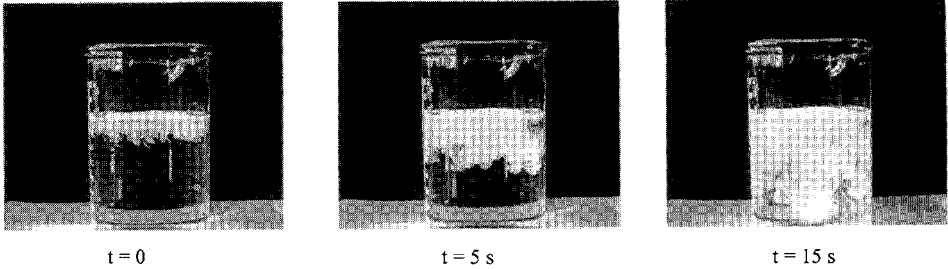


Figure 5. Redispersion spontanée d'une émulsion sèche à base de Géropon EGPM.

De plus, la taille des gouttes d'huile, de l'ordre du micromètre, est préservée pendant les processus de séchage et de réhydratation : à titre d'exemple, une émulsion de diamètre médian initial $0,5\mu\text{m}$ donne après séchage et réhydratation un diamètre médian de $0,9\mu\text{m}$. Les phénomènes de mûrissement et de coalescence au séchage sont donc bien contrôlés.

Une autre caractéristique importante de ces émulsions sèches est leur stabilité au stockage : après 15 jours à 54°C , la coulabilité de la poudre est préservée et le diamètre médian après réhydratation est toujours de $0,9\mu\text{m}$. Aucun phénomène de mottage n'apparaît.

Par ailleurs, un avantage supplémentaire du Géropon EGPM est que son association avec certains additifs permet de moduler la cinétique de redispersion de l'émulsion sèche. A titre d'exemple, la figure 6 montre que l'introduction de certains agents complexants permet de ralentir la redispersion de l'émulsion.

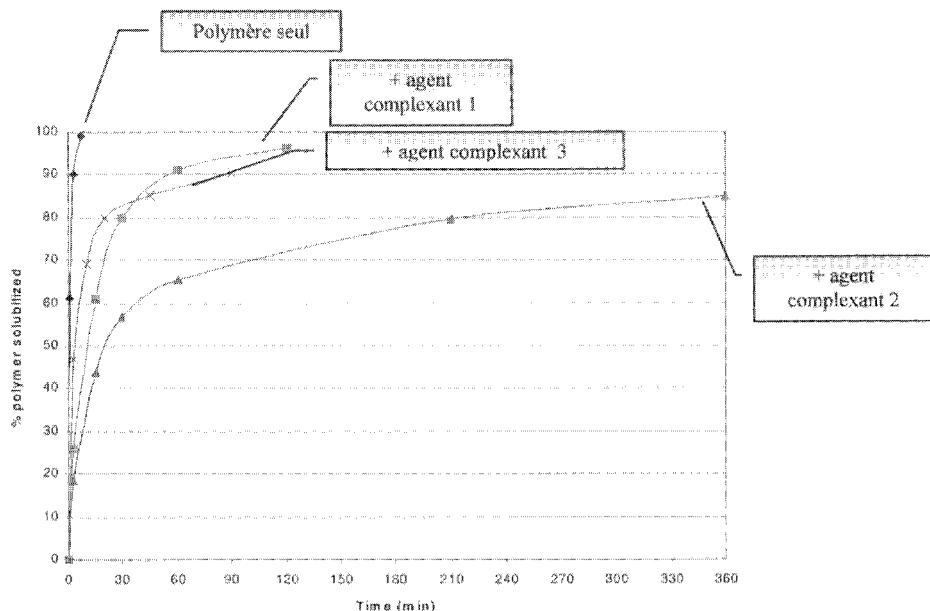


Figure 6. Modulation de la cinétique de redispersion d'une émulsion sèche à base de Géropon EGPM.

5. APPLICATIONS DES ÉMULSIONS SÈCHES À BASE DE GÉROPON EGPM

Le Géropon EGPM a été initialement développé pour des formulations agrochimiques. La démarche décrite jusqu'ici et les propriétés physico-chimiques obtenues avec cette nouvelle matrice nous ont permis de répondre au cahier des charges des formulateurs de pesticides.

En terme d'application, les propriétés intéressantes de nos émulsions sèches sont mises en évidence par des tests ou analyses « métier » spécifiques de l'agrochimie :

- taux d'encapsulation : nous atteignons entre 60 et 65% pour différentes matières actives agrochimiques,
- dispersibilité : mesurée en introduisant dans une éprouvette remplie d'eau une quantité définie de granulés, et en comptant le nombre de retournements nécessaires à la dispersion totale des granulés, moins de 15 inversions sont nécessaires dans notre cas, ce qui est tout à fait correct,
- crémage : aucun crémage n'est observé après un stockage de 2h à 30°C de l'émulsion réhydratée, ceci grâce à la taille des émulsions de l'ordre du micromètre,
- stabilité au stockage pendant 2 semaines (54°C ou cycles de -5 à 45°C).

Au-delà de l'agrochimie, d'autres domaines d'application tels que la détergence, la cosmétique, ... peuvent tirer profit de ces émulsions sèches. En effet, le tableau 1 montre que des émulsions sèches ont pu être réalisées avec des huiles de natures très variées en termes de polarité (végétale ou minérale) et en terme de nature

chimique (hydrocarbonée ou siliconée). Toutes ces huiles peuvent être formulées en émulsions sèches à des taux dépassant 50% et généralement entre 60 et 65%. Par ailleurs, le Géropon EGPM présente l'avantage de pouvoir formuler des tensioactifs nonioniques sous forme sèche, ce qui n'est pas réalisable avec les autres matrices actuellement disponibles.

Produit	Nature	Taux d'encapsulation accessible
Triazole	fongicide	65%
Acétanilide	herbicide	60%
Huile de colza	Huile végétale	65%
Ester méthylique de colza	Huile végétale	65%
Paraffine	Huile minérale	60%
Rhodorsil	Antimousse silicone	50%
Rhodasurf 860P	Tensioactif nonionique	50%

Tableau 1. Variétés des huiles encapsulables sous forme d'émulsion sèche utilisant le Géropon EGPM.

Ces performances positionnent le Géropon EGPM comme une matrice polymère présentant des propriétés d'application nettement différenciantes, et Rhodia a ainsi pu prendre un solide portefeuille de brevets dans le domaine des émulsions sèches [6].

Pour envisager d'autres applications potentielles, le concept d'émulsion sèche a été élargi aux systèmes plus complexes que sont les émulsions multiples eau / huile / eau. Ainsi, partant d'une émulsion multiple réalisée dans une solution de Géropon EGPM, il est possible d'éliminer l'eau par séchage et de réaliser une poudre, capable de se redisperser en une émulsion multiple après réhydratation (figure 7).

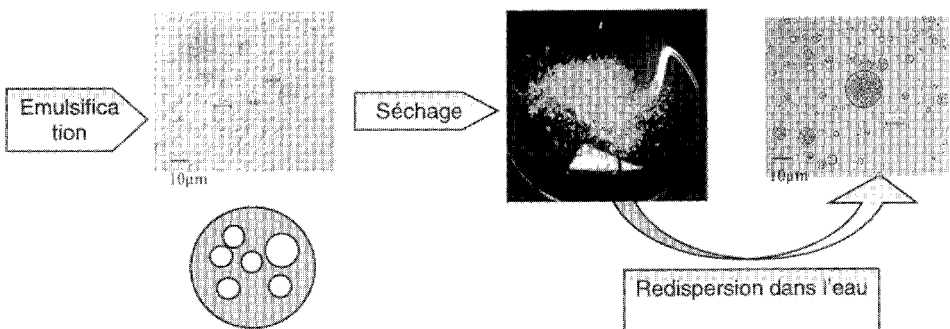


Figure 7. Séchage et régénération d'émulsion multiple.

6. CONCLUSIONS

La matrice Géropon EGPM élaborée par Rhodia permet de réaliser des formules d'émulsions sèches de qualité, tant au niveau de la forme sèche qu'au niveau des émulsions reconstituées après réhydratation. Ces émulsions sèches atteignent des taux d'encapsulation de 60-65%, supérieurs à ceux des matrices actuelles, et présentent de bonnes propriétés de coulabilité et de stabilité au stockage. A la réhydratation, ces émulsions sèches ont également des cinétiques de redispersion plus rapides et modulables, la taille initiale de l'émulsion étant restituée sans faire appel à aucun cisaillement.

D'autre part, cette matrice Géropon EGPM permet d'encapsuler non seulement une grande variété d'huiles, mais également des liquides hydrophiles dans des émulsions multiples, ainsi que des tensioactifs liquides : ces performances donnent ainsi accès à une large gamme d'applications.

Le Géropon EGPM se positionne donc comme une matrice polymère présentant des propriétés d'application innovantes dans le domaine de l'encapsulation sous forme d'émulsion sèche.

Cette avancée résulte de la bonne prise en compte et de la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui accompagnent le séchage, pour définir un polymère bien adapté et augmenter la capacité d'encapsulation. Nos travaux actuels devraient nous permettre de proposer bientôt de nouvelles matrices, permettant d'atteindre des teneurs en huile encore plus élevées.

REMERCIEMENTS

Ces résultats sont issus de la collaboration au sein de Rhodia de différentes équipes :

- de physico-chimie : S. Deroo, AG Dréno, G. Guérin, H. Lannibois, M. Morvan, P. Taquet,
- de procédé : P. Ferlin, A. Giraud, JC Kiefer, JM Mercier, E. Périn, E. Vallier,
- d'application agrochimie, détergence, agro-alimentaire : A. Chiovato, JP Hecaen, D. Joubert, N. Malézieux, C. Phan, L. Taisne, S. Vaslin, K. Wong.

RÉFÉRENCES

- [1] C. Thies and G.A. Reineccius, *Microencapsulation of food ingredients*, Ed. Per Vilstrup, Leatherhead publishing (2001)
- [2] J.E. Vandegear, *Proceeding of the ACS Symposium on microencapsulation, Chicago, 1973* Plenum Press, New York (1974) See Introduction
- [3] G. Reineccius, *Food technology* **46(3)** (1991) 144
- [4] M. Ré and Y. Liu, *Proc. 10th International Drying Symposium A* (1996) 541
- [5] P. Hanson and B. Lindman, *Curr.Opin. Colloid Interface Sci.*, **1** (1996) 604
- [6] Brevets: WO9715385, WO9715386, WO0026280, WO0064571, WO0232563, WO03006148, ...

Développement d'émulsions sèches par lyophilisation d'émulsions H/E déposées sur un support

S. DECLOMESNIL^a, A. FRUCTUS^b

^a Lyofal, Service Recherche et Développement, ZI La Gandonne, Rue du Rémoulaire, 13300 Salon de Provence

^b AF Consulting, 15 Rue Carle Hébert, 92400 Courbevoie

RESUME

La lyophilisation est un procédé de séchage dans lequel l'eau (ou un autre solvant) est extraite d'un produit préalablement congelé et placé sous vide. Dans ces conditions, la glace passe directement de la forme solide à l'état vapeur, sans passer par une phase liquide. Le procédé comporte trois phases : congélation, sublimation, désorption. L'exposition à une température qui reste toujours douce et le maintien sous vide permettent de préserver les molécules les plus sensibles de l'oxydation et de la dégradation thermique. Le produit obtenu a une humidité résiduelle très faible et garde ainsi ses propriétés pendant toute sa durée de vie. De même, la structure des molécules est conservée. Dans le domaine cosmétique, cette technique a été utilisée pour conditionner certaines matières premières actives et pour produire des gels à réhydrater au moment de l'application sur la peau. Des émulsions lyophilisables, conduisant à des « émulsions sèches » structurées ont été développées.

MOTS CLES

lyophilisation, émulsion sèche, stabilité chimique, thermodynamique, microbienne, réhydratation

La lyophilisation est une technique bien connue qui a de nombreuses applications dans les industries agro-alimentaires et pharmaceutiques. C'est un procédé de séchage dans lequel l'eau (ou un autre solvant) est extraite d'un produit, préalablement congelé et placé sous vide, permettant à la glace un passage direct de la forme solide à l'état vapeur, sans passer par une phase liquide. Il y aura changement d'état si la pression partielle de vapeur d'eau est inférieure à la tension de vapeur pour une température donnée (Figure 1). Le procédé comporte trois phases : la congélation, la sublimation ou dessiccation primaire et la désorption ou dessiccation secondaire. Il est important de connaître au préalable les températures critiques d'un produit à lyophiliser : la température de congélation, la température de fusion commençante et la température de dénaturation du produit sec (Figure 2). Il est également important de savoir sous quelle structure (cristalline ou amorphe) le produit se solidifie. Une structure cristalline sera stable tout au long de la sublimation (si la température du produit reste inférieure à la température de fusion commençante), une structure amorphe pourra évoluer vers un état vitreux instable préjudiciable au procédé de séchage et à la stabilité du produit à l'état déshydraté (Figure 3)

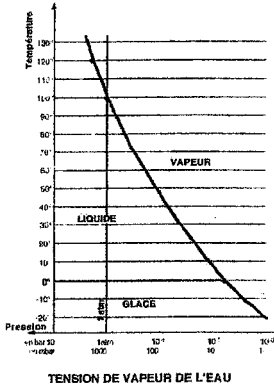


Figure 1. Diagramme de tension de vapeur de l'eau.

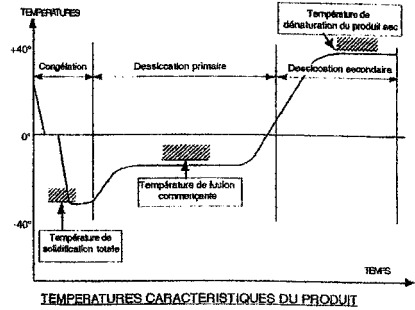


Figure 2. Températures caractéristiques du produit.

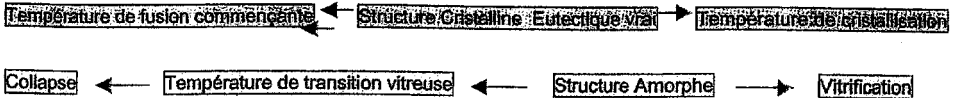


Figure 3. Etat cristallin et état vitreux d'un produit.

La lyophilisation est donc une technique douce de séchage qui apporte de nombreux avantages :

- conservation des substances fragiles (sensibles à l'eau, à la température, à l'oxygène)
- stabilité chimique, microbienne
- stabilité thermodynamique : pas de synérèse ni de floculation
- dosage facilité
- augmentation de la solubilité (réhydratation instantanée)
- extraction de solvants
- mémoire de forme (figée par la congélation)
- nouvelle forme galénique.

Le produit obtenu a une humidité résiduelle très faible sans être hygroscopique grâce à la phase grasse dispersée et garde ainsi ses propriétés pendant toute sa durée de vie. De même, la structure des molécules est conservée, ce qui est un immense avantage pour beaucoup d'actifs pharmaceutiques.

Dans le domaine cosmétique, cette technique permet d'envisager une cosmétique sans conservateurs ajoutés (activité de l'eau très faible), en dose unitaire (produit nomade), présentant une forme galénique très innovante (mémoire de forme) et conservant au mieux les principes actifs présents. La lyophilisation est déjà classiquement utilisée, dans le domaine cosmétique, pour stabiliser certaines matières premières actives et pour produire des gels à réhydrater au moment de l'application sur la peau. Les produits cosmétiques se présentant beaucoup plus souvent sous forme d'émulsion que sous forme de gel, l'objet de nos travaux de recherches est orienté vers le développement des émulsions lyophilisables,

L'exemple de la figure 7 montre des évolutions importantes du son émis durant le frottement à la suite de l'application d'une formulation cosmétique très hydratante : -9 dB à 2 heures et -2,5 dB à 4 heures, ce qui permet de suivre dans le temps l'impact du film cosmétique durant quatre heures.

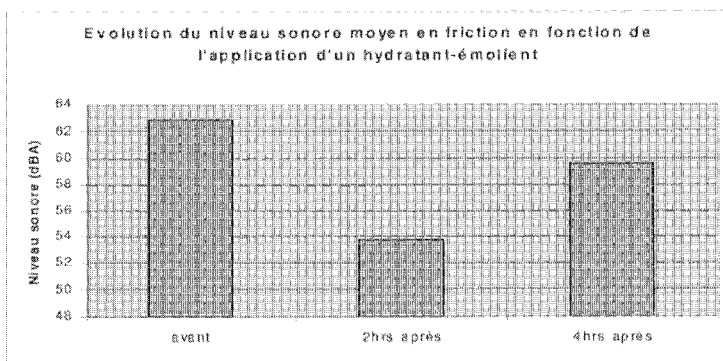


Figure 7. Evaluation de l'effet d'un hydratant - émoullient

4. CONCLUSION

Les possibilités qu'offrent ces nouveaux outils de bioingénierie cutanées qui combinent les réponses mécaniques et vibratoires de la surface cutanée, sont particulièrement intéressantes dans un contexte dermo-cosmétique. En effet, ces nouvelles approches permettent une véritable caractérisation du comportement global de la peau *in vivo* et ce de manière non-invasive.

Bien que ces méthodes expérimentales permettent aujourd'hui de mesurer des grandeurs physiques riches en informations, il reste un long chemin à parcourir pour s'approcher de la vraie perception à travers des mesures physiques.

5. REFERENCES

- [1] DC. Valsbloom, Skin elasticity. PhD Thesis. University of UTRECH, Hollande 1967.
- [2] MS. Christensen, CW Hargens, S. Nacht, EH Gaus. Viscoelastic properties of intact human skin, instrumentation, hydration effect and the contribution of the stratum corneum. J. Invest. Dermatol. 1977, 69 :282-286
- [3] P. Agache, C. Monneur, JL. Leveque, de Rigal. Mechanical properties and Young modulus of human skin *In vivo*. Arch. Dermat. Res, 1980, 269 : 221-231
- [4] J. de Rigal. *In vivo* assessment of skin ageing and photoageing. A multiparametric approach. 20 th Anniversary symposium. Int. Soc. For Bioengineering and the skin. Miami 15-17 feb 1996.
- [5] JL. Leveque, J. de Rigal,. *In vivo* measurement of the stratum corneum elasticity. Bioeng. Skin, 1985, 1 : 13-23.

- [6] H. Zahouani, C. Pailler-Mattei, R. Vargiolu M.A Abellan, Assessment of the elasticity and tactile properties of the human skin surface by tribological tests. 22 ND IFSCC Congress (Proceeding 14 pages) . 23 – 26 Seotember 2002 . EDINBURGH

- [7] C.M. Pailler, Zahouani, Study of adhesion forces and mechanical properties of human skin in vivo . J. Adhesion Sci technol., Vol. 18 , N° 15-16, pp. 1739-1758. 2004.

- [8] A. Mavon H. Zahouani, D. Redoules, P. Agache, PH, Humbert, Sebum and Statum Corneum Lipids Increase Human Skin Surface free Energy as Determined from Contact Angle Measurements. A Study on Two Anatomical Sites Colloids and Surfaces. Vol 8 pp 147-155, 1997.

- [9] Brevet : Sonde tribo-acoustique pour l'évaluation de l'état de surface de la peau et des phanères. N° d'enregistrement FR 04 02283, déposé le 04 mars 2004. Au nom de CENTRE NATIONALE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE – CNRS.