

Cosmétique et nanomatériaux

Jean-François Hochepped (responsable du laboratoire Systèmes Colloïdaux dans les Procédés Industriels, de l'Ecole des Mines de Paris, Centre d'Energétique).

Véronique Guyot-Ferréol (LVMH Parfums et cosmétiques, Laboratoire de physico-chimie)

Afin de pouvoir satisfaire des clients de plus en plus avides de nouveauté et qualité, et respecter des normes toxicologiques de plus en plus strictes qui limitent le choix de ses matières premières, l'industrie cosmétique s'efforce de développer de nouveaux produits en s'appuyant sur des connaissances sophistiquées en chimie (synthèse ou transformation de molécules ou particules), physico-chimie (dispersions), physique (propriétés psycho sensorielles) et même biologie (interaction produit/peau ...).

Tout en préservant des propriétés d'usage des matériaux telles que :

- matifier l'épiderme pour l'empêcher de briller,
- atténuer les imperfections du visage,
- protéger l'épiderme des agents extérieur,
- velouter l'épiderme,

et en offrant des propriétés plus fonctionnelles telles que :

- une bonne couvrance,
- un bon pouvoir adhérent,
- un bon pouvoir absorbant mais sans déshydrater.

Dans ce contexte, les propriétés originales des nanomatériaux ont suscité énormément d'attention pour de nouvelles applications cosmétiques. Nous en décrivons ici brièvement quelques-unes, choisies dans le domaine des nanoparticules minérales, dont la faible toxicité est un atout majeur par rapport à des molécules organiques remplissant potentiellement des fonctions analogues. Nous montrons ici notamment comment les nanotechnologies permettent d'obtenir des propriétés optiques sophistiquées, et passons rapidement en revue les autres propriétés qu'elles peuvent améliorer.

I) Propriétés optiques des nanomatériaux :

- Transparence dans le visible et filtration des UV.

Les nanoparticules (ordre de grandeur : quelques dizaines de nanomètres de diamètre) de matériaux absorbant les UV (oxyde de titane, de cérium ou de zinc, par exemple) présentent l'avantage, par rapport aux particules plus grosses (micrométriques) de ne pratiquement pas diffuser la lumière visible en accord avec la théorie de Mie, ce qui les rend transparentes et évite le blanchissement après application de crèmes solaires. Toutefois il ne suffit pas de fabriquer des particules de diamètre inférieur à une taille donnée, effectivement outre l'absorption dans l'UV il est intéressant de diffuser ces longueurs d'onde, tout en ne diffusant pas le visible. La notion d'optimisation de la taille des objets apparaît alors, surtout que des particules trop petites ont un spectre d'absorption qui risquerait d'être trop décalé vers l'UV par effet quantique de taille. Enfin, il ne suffit pas de fabriquer les particules : il faut aussi trouver les moyens d'éviter leur agglomération dans les formulations, ce qui ruinerait tous les efforts précédents : en effet optiquement un agglomérat de petites particules diffuse comme une grosse particule...

Les particules idéales sont néanmoins suffisamment petites pour présenter une surface spécifique élevée. Or il est connu que l'oxyde de titane et l'oxyde de cérium présentent des propriétés photocatalytiques d'autant plus marquées que cette surface spécifique est élevée. A la différence du domaine de la catalyse qui cherche à exacerber cette propriété, la cosmétique

doit l'inhiber. Ainsi les chimistes ont dû améliorer la qualité de leurs produits en augmentant la photostabilité soit en modifiant leur structure (dopage de l'oxyde de cérium au zinc ou au calcium par exemple, Kosé) soit en passivant leur surface (coating par de la silice ou alumine). Il est intéressant de noter que les buts poursuivis par les chercheurs en catalyse et en cosmétique sont antagonistes, mais que les connaissances et concepts requis sont identiques. Une approche récente consiste à fabriquer des particules micrométriques hybrides nanocomposites (par exemple dioxyde de titane-silice par sol-gel chez Kosé) : dans ce cas et contrairement aux agglomérats les propriétés optiques sont celles des particules séparées, alors que les propriétés de toucher sont celles de particules micrométriques ce qui permet d'imaginer une optimisation simultanée de propriétés qui sembleraient incompatibles par d'autres voies.

- **Adaptation à l'environnement: exemple de l'effet photochromique.**

Le noircissement réversible des pigments utilisés dans les fonds de teint, selon la longueur d'onde et / ou l'intensité de l'illuminant, est une propriété intéressante. En effet, grâce à l'utilisation de telles particules, que le fond de teint soit exposé à une lumière naturelle ou à une lumière artificielle, le résultat maquillage reste identique. Certaines nanoparticules (par exemple de dioxyde de titane dopé au fer par Shiseido) possèdent cette propriété. Néanmoins l'optimisation du matériau reste à faire pour que l'effet soit satisfaisant dans les formulations usuelles. Outre la compréhension des causes de cet effet qui fait appel à l'optique et à la physique des solides, c'est un véritable travail de chimiste et de céramiste qui est requis.

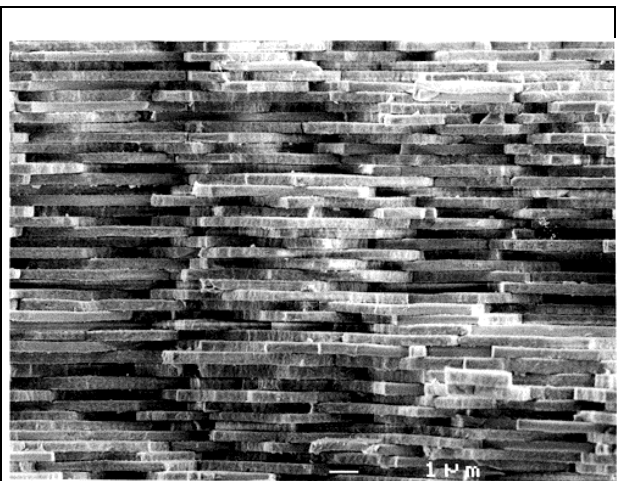
- **A la recherche de nouveaux effets visuels.**

A la confluence de la recherche en matériaux hybrides et biomimétisme des chercheurs ont créé des structures dont la périodicité induit des interférences lumineuses produisant des effets colorés d'iridescence, à l'instar des plumes de papillons ou de la nacre par exemple. Voir par exemple le cours de J. Livage librement téléchargeable sur le site du collège de France, dont sont issues les illustrations suivantes

(http://www.ccr.jussieu.fr/lcmc/livage/cours_college.html)

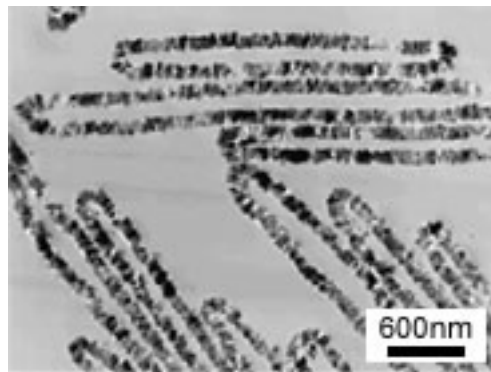


Nacre



Structure microscopique de la nacre

On peut citer l'exemple des nanoparticules d'oxyde de titane allongés et creuses de chez Kao. De manière plus générale, les effets visuels font appel à des considérations morphologiques, qui viennent donc s'ajouter aux considérations sur l'optimisation de la taille des objets : par exemple des particules d'un même matériau peuvent avoir un effet soit brillant soit matifiant uniquement selon leur morphologie (cas des micas ovales ou rectangulaires par exemple, chez Shue Uemura).



nanoparticules creuses d'oxyde de titane à effet interférentiel

source : Kao (http://www.kao.co.jp/rd/eng/products/cosmetics/cosmetics_03.html)

II) Autres propriétés recherchées.

Pour les produits cosmétiques l'aspect visuel est en général le plus important, néanmoins les consommateurs sont de plus en plus exigeants sur d'autres propriétés (non-toxicité, bonne tenue, soin de la peau, sensation agréable au toucher, rétention de la transpiration, facilité d'application et de lavage etc....) pour lesquelles les nanomatériaux ou nanotechnologies ont aussi leur intérêt. Nous l'illustrons par quelques exemples

- Tenue des crèmes solaires à l'eau : l'inspiration biomimétique.

Les nanotechnologies s'inspirent de plus en plus de processus biologiques pour créer de nouvelles structures ou fonctions. Une formulation de crème solaire a ainsi pu être optimisée (Kanebo) pour que lors du séchage de la crème les nanoparticules d'oxyde de zinc s'agglomèrent de sorte à former un réseau de plots rappelant la surface d'une feuille de lotus, ce qui confère à la peau des propriétés hydrophobes (s'ajoutant à la filtration des UV solaires du matériau) et augmente considérablement la tenue de la crème lors de l'exposition à l'eau. L'idée de mimer la surface de feuilles de lotus pour rendre une surface hydrophobe a déjà été aussi considérée dans d'autres domaines technologiques (vitrages...) mais ici l'exploit consistait à obtenir une structure par autoorganisation après un geste naturel d'application de crème sur la peau ... par un utilisateur n'ayant aucune conscience des phénomènes physiques complexes qui ont lieu pendant qu'il bronze mollement sur la plage.

- Anti-vieillessement de la peau

Nous avons déjà vu qu'un grand soin était porté à éviter tout effet photocatalytique des nanoparticules. Mais la recherche va nettement au-delà et développe des produits permettant de lutter contre les phénomènes physico-chimiques et biologiques associés au vieillissement : des surfaces minérales de particules d'oxydes de silicium et de zinc captent des enzymes

desséchant la peau, tandis que les radicaux libres pourraient être efficacement éliminés par des fullerènes, nanoparticules en forme de ballon de football composées uniquement de carbone, à condition toutefois que les producteurs potentiels (Mitsubishi) en proposent en quantité satisfaisante à des coûts non prohibitifs.

- **la non-toxicité des nanomatériaux :**

Le devenir sur la peau des produits est une préoccupation de plus en plus forte dans l'industrie cosmétique. D'un point de vue réglementaire, les études toxicologiques sur les ingrédients, sur la tolérance des produits finis etc... sont de plus en plus nombreuses et donc plus coûteuses. Cette réglementation sur les matières premières en cosmétique fait que l'innovation sur les molécules organiques est très faible.

Or parallèlement, il a été démontré que les nanomatériaux, tels que l'oxyde de titane, de zinc..., sont non-toxiques et chimiquement inertes. Ainsi, l'utilisation de ces nanomatériaux, notamment dans les produits solaires, est de plus en plus étendue. De plus, à la différence de certains filtres solaires de type organique, il n'y a pas de perméation cutanée des nanoparticules : celles-ci restent à la surface de la peau.

Conclusion :

Les nanotechnologies proposent pour la cosmétique de nouveaux produits avec des fonctions et des propriétés très originales. La technologie mise en œuvre pour obtenir ces produits est d'une grande complexité et fait appel aux avancées récentes du domaine des nanomatériaux à la croisée des chemins entre chimie, physique et biologie. Les propriétés induites par des variations de taille, morphologie et composition de particules minérales ainsi que leur organisation au sein de nanostructures (matériaux hybrides ou auto-organisation) ouvre un large éventail de possibilités pour obtenir de nouveaux effets physiques et donc sensoriels pour satisfaire une clientèle exigeante.

Pour en savoir plus :

<http://www.2100.org/Nanos/cosmnanosjap.pdf> : dépêche de l'ambassade de France au Japon sur la cosmétique et les nanotechnologies

<http://www.basf.de/en/corporate/innovationen/presentiert/nanotechnologie/> : site web de BASF, avec notamment des documents téléchargeables dont une présentation de l'effet feuille de lotus.

http://www.kao.co.jp/rd/index_e.html : le site web de Kao.

<http://gibert.rachel.free.fr/nano/cosmetiques.html> : site web en français sur les nanotechnologies avec une partie sur les applications en cosmétique.

http://www.ccr.jussieu.fr/lcmc/livage/cours_college.html les cours de Jacques Livage déjà mentionnés pour l'aspect effets colorés.