

Évolution des corps gras utilisés dans la formulation des rouges à lèvres au cours des quinze dernières années

Hélène de CLERMONT-GALLERANDE

Chanel PB – Laboratoire Cosmétique R & D
Maquillage,
40, rue Delizy,
93694 Pantin, France
<helene.declermontgallerande@chanel-
corp.com>

Abstract: Cosmetic companies all consider the lipstick as an attractive product. It has indeed a strong image for trademarks and represents at the same time a product that customers can easily afford. Women have been attracted by lipsticks for years, even though they have not noticed the chemical changes of its consistence over the times. The main country regulations, toxicological and industrial laws are presented, as well as their consequences towards the chemical conception of the lipstick. A quick review of the evolution of the chemical formulas over the last 15 years is presented through examples that illustrate the biggest changes. To finish with, the most recent cosmetical formulas are mentioned.

Key words: lipsticks, formula evolution, oils, waxes, esters, silicones

Introduction

Les rouges à lèvres sont parmi les produits cosmétiques les plus utilisés et sont souvent, pour la femme, les produits de maquillage les plus abordables d'une marque. Malgré ce succès, les différentes évolutions de formulation ne sont pas toujours ressenties par la consommatrice. Pourtant, les formules de rouge à lèvres ont été profondément modifiées par des contraintes médiatiques, toxicologiques, réglementaires ou simplement pour s'adapter aux tendances de la mode.

Nous présenterons les principales évolutions de la formulation des rouges à lèvres au cours des quinze dernières années.

Formulation et fabrication classiques d'un rouge à lèvres

Un rouge à lèvres est un produit typiquement anhydre dont la composition classique est présentée dans le *tableau 1*.

Les cires les plus fréquemment utilisées sont les cires végétales de candelilla et de carnauba, la cire d'abeille et les cires minérales ozokérites. Les corps gras pâteux sont généralement des beurres végétaux type beurre de karité ou d'origine animale type lanoline.

Tableau 1. Composition d'un rouge à lèvres classique.

Matières premières	Pourcentages moyens
Cires	20
Corps gras pâteux	10
Huiles	50
Actifs / filtres / poudres / parfum	10
Pigments / nacres	10

Parmi les huiles traditionnelles, on trouve des huiles végétales et des paraffines liquides. Ces dernières sont particulièrement appréciées pour leur inertie à l'oxydation.

L'huile végétale préférentiellement utilisée est l'huile de ricin.

En effet, l'acide ricinoléique présente des doubles liaisons et des fonctions carboxyliques qui facilitent le mouillage des pigments (*figure 1*).

De plus, la forte viscosité de cette huile permet aux industriels de maintenir en suspension les pigments lorsque le procédé de fabrication fait intervenir une phase de monochromatiques.

Les monochromatiques sont des prédispersions d'huile(s) et de pigment. Certaines sociétés réalisent déjà de véritables préformulations en incorporant des cires ou des corps gras pâteux dans ce prémélange.

Comme son nom l'indique, un seul pigment est introduit dans le monochromatique et ceci à une concentration variant en fonction de sa prise d'huile. La prise d'huile d'un pulvérulent – ou d'un pigment – est déterminée en mesurant la quantité d'huile de lin nécessaire pour mouiller le pulvérulent. Elle s'exprime en mL/g. Le pigment est prédispersé, broyé dans les huiles puis le mélange obtenu est stocké. Il est ensuite réintroduit sous forme de pâte humide

monochromatique dans un rouge à lèvres afin de participer à la coloration du corps blanc réalisé séparément.

Le procédé de fabrication classique généralement adopté par l'industrie est représenté *figure 2*.

Bien qu'il existe des règles basiques de formulation et de fabrication, tout l'art du formulateur consiste à jouer avec les ratios classiquement connus afin d'apporter au produit fini des caractéristiques variables tout en restant dans des critères d'acceptation qualité.

Ainsi, la proportion respective de cires et d'huiles incorporées dans la formulation apporte au rouge à lèvres des propriétés bien spécifiques. Par exemple, plus le pourcentage de cires est élevé, plus le rouge à lèvres aura une tenue optimisée.

Plus le pourcentage d'huile est élevé, plus le rouge à lèvres aura une brillance importante. On peut donc déjà entrevoir certaines difficultés de formulation : un rouge à lèvres brillant et longue tenue est une véritable gageure.

Évolution de la nature des corps gras introduits dans les formules en fonction des contraintes

La nature exacte des corps gras entrant dans la composition d'un rouge à lèvres peut varier en

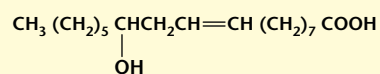


Figure 1. Acide ricinoléique.

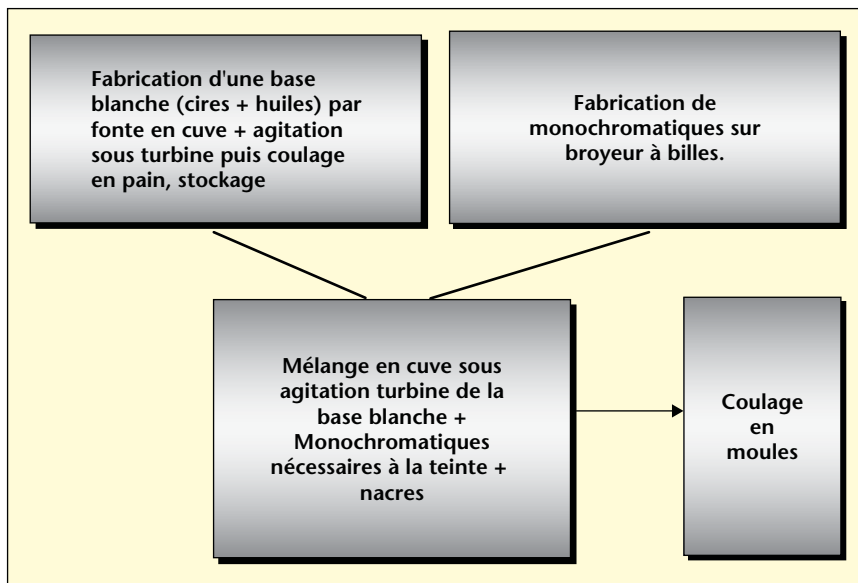


Figure 2. Procédé de fabrication classique d'un rouge à lèvres.

raison d'obligations externes. Ces changements imposés mènent souvent à l'abandon de la revendication initiale et à l'apparition d'un nouveau positionnement du produit fini lorsqu'on trouve un succédané intéressant à une matière première bannie. En effet, remplacer une matière première et retrouver exactement les mêmes propriétés physico-chimiques et organoleptiques est très difficile.

Par exemple, l'interdiction du blanc de baleine et son remplacement par l'alcool cétylique n'a pas permis de préserver l'onctuosité qu'apportait la matière première animale au bâton de rouge à lèvres.

Les corps gras utilisés peuvent également varier en fonction des tendances ou de l'introduction des matières premières nouvellement mises au point. Il s'agit alors de tirer le meilleur parti cosmétique et marketing d'une innovation.

Dans ce cas, les changements de formulation ne sont pas imposés mais permettent de proposer un rouge à lèvres qui corresponde aux tendances du moment (mat, brillance, transparence, couvrance...) ou d'avoir la primeur d'une revendication en lançant un produit fini avant la concurrence.

Matières premières d'origine végétale

Les rouges à lèvres ont toujours été formulés à base de cires et huiles végétales.

Les cires sont destinées à donner une consistance suffisante au corps blanc, à éviter qu'il ne se ramollisse trop rapidement à la chaleur, qu'il s'écrase trop facilement ou ne fonde exagérément lors de l'application sur les lèvres.

La cire de Candelilla (*Euphorbia Cerifera*) Wax est extraite après ébullition des plants d'Euphorbiacées du Mexique. Sa composition

chimique est caractérisée par la forte proportion d'hydrocarbonés (50 %) ce qui est inhabituel dans les cires commerciales. La cire de Carnauba (*Copernicia Cerifera*) Wax est extraite de feuilles d'un palmier brésilien. De toutes les cires naturelles, c'est la plus dure et celle qui a le plus haut point de fusion (78-85 °C). Ces cires apportent dureté et brillance au bâton [1].

Les beurres végétaux sont destinés à lier les cires et les corps gras fluides en donnant de l'onctuosité. Ils fondent à la température de la peau ce qui favorise l'application du produit sur les lèvres. On retrouve très souvent les beurres de karité (Shea Butter), de mangue, d'avocat. On les utilise pour leur effet lubrifiant et pour donner de l'onctuosité à l'application.

Les huiles sont les constituants pondéralement les plus importants. Elles permettent une application aisée, communiquent un reflet brillant au film déposé, aident au mouillage et à la dispersion des pigments, permettent de neutraliser l'effet collant de certains constituants de la formule, assouplissent les lèvres. L'huile incontournable dans les rouges à lèvres classiques est l'huile de ricin mais on trouve aussi des huiles d'amande douce Sweet Almond (*Prunus Amygdalus Dulcis*) Oil, de tournesol Sunflower (*Helianthus Annuus*) Seed Oil, de son de riz Rice (*Oriza Sativa*) Bran Oil. Cette liste est bien sûr loin d'être exhaustive. La nature des chaînes grasses est importante pour le toucher cosmétique [2]. Les chaînes linéaires insaturées ont un toucher riche, onctueux, émouillent. L'exemple typique est l'huile de tournesol [3]. L'huile de son de riz a la particularité de présenter une excellente stabilité à l'oxydation due à un système naturel antioxydant multicomposants. En addition aux habituels tocophérols naturels,

l'huile de son de riz contient de petites quantités d'ester d'acide férulique qui contribuent à la protection contre l'oxydation [4].

Aujourd'hui encore, une grande majorité des rouges à lèvres mis sur le marché est formulée à base de matières premières d'origine végétale.

Matières premières d'origine animale

Les grands groupes cosmétiques ne formulent plus avec des matières premières d'origine animale pour des raisons de mauvaise presse évidentes. La revendication « sans matières premières d'origine animale » est très bien perçue par les consommateurs. La cire de cachalot n'est donc plus qu'une légende et on utilise en remplacement de l'alcool cétylique.

Suite aux problèmes rencontrés lors de la crise de la vache folle et de l'encéphalopathie spongiforme bovine, tous les produits contenant des collagènes, des élastines ou tous dérivés bovins, ovins ou caprins ont été reformulés. Une directive européenne a d'ailleurs entériné ce problème [5]. Aucune protéine de substitution n'a redonné aux lèvres le pulpeux qu'apportait le collagène et bien des clientes regrettent toujours la disparition de cet actif.

La cire d'abeille pose un problème délicat car elle est d'origine animale mais n'engendre pas la destruction des animaux qui la produisent. Cette cire est une référence pour la formulation de rouges à lèvres. Elle est exsudée par une glande située sous l'abdomen de l'abeille. Elle contient entre 70 et 80 % d'esters à longues chaînes qui ont entre 36 et 54 carbones [1]. La cire d'abeille apporte de l'élasticité au bâton et de l'adhérence au film déposé. Il n'y a pas de consensus sur l'utilisation ou la suppression de la cire d'abeille et la plupart des sociétés continuent à l'utiliser.

La lanoline n'est pratiquement plus incorporée dans les formules en raison des traces de pesticides rencontrées par le passé et pouvant être à l'origine de réactions allergiques. Cependant, aujourd'hui, tous les fournisseurs garantissent des teneurs minimales de résidus en pesticides.

La liste d'ingrédients est obligatoirement inscrite sur le packaging depuis 1998 et l'huile de ricin y apparaît sous la dénomination INCI (International Nomenclature for Cosmetic Ingredient) Ricinus Communis (Castor) Seed Oil. Cette matière première suscite régulièrement des interrogations de la part de consommatrices anxieuses à l'idée d'utiliser des produits cosmétiques qui détruiraient certaines espèces animales.

Enfin, pour un nom chimique identique, l'origine de la matière première peut être différente. C'est typiquement le cas du squalane qui peut être d'origine animale mais aussi d'origine synthétique tel que le Perhydrosqualène ou végétal tel que le Cosbiol®.

Les silicones

À partir de 1995, la revendication transfert-résistant a conduit à une large utilisation des silicones volatiles (jusqu'à plus de 40 % dans une formule) en remplacement des huiles végétales et des paraffines liquides classiques [6].

La revendication transfert-résistant se caractérise par l'absence de trace de rouge sur un support qui rentre en contact avec les lèvres : un verre, une tasse, la peau, un vêtement. On quantifie cette notion par mesure colorimétrique ou pondérale du support mis en contact avec les lèvres.

Cette revendication est à distinguer de la revendication longue tenue qui est caractérisée par le fait que le film déposé sur les lèvres perdure dans le temps. Dans ce cas, on quantifie la longue tenue par une mesure colorimétrique des lèvres. Un rouge à lèvres longue tenue n'est pas forcément transfert-résistant et vice versa.

Pour la revendication transfert-résistant, les premiers silicones utilisés sont les Cyclootrasiloxanes car ils sont très volatils. Cependant, une étude toxicologique menée par les producteurs de silicones eux-mêmes en 1998 [7] a montré un effet toxique des tétramères de silicone utilisés à fortes concentrations. Les formulateurs ont donc dû revoir les formules existantes pour les adapter aux nouvelles directives réglementaires et remplacer le tétramère de silicone par son homologue moins volatile, le Pentacyclosiloxane ou par du Diméthicone de faible viscosité (0,65 mPa. s). Afin de faciliter l'incorporation des silicones volatiles dans le corps blanc, on y introduit de plus en plus fréquemment des cires de silicone et du Phényltriméthicone, silicone non volatile mais dont le groupement cyclique accroît la compatibilité avec les milieux cireux non siliconés. Peu de cires traditionnelles sont compatibles avec les silicones : carnauba et candelilla ne peuvent plus être majoritairement utilisées. On leur préfère la cire d'abeille ou les cires synthétiques qui sont plus facilement dissoutes dans les milieux siliconés. Dans tous les cas, les rouges à lèvres à base de silicone volatile sont mats, friables et présentent un confort tout à fait relatif. Ils exigent un packaging étanche pour limiter l'évaporation des silicones qui induirait un rétrécissement du diamètre du raisin. À long terme, ces rouges ne vieillissent pas très bien car une petite perte en silicone rend encore plus inconfortable et déshydratant le rouge à lèvres. De plus, la rupture du stick à la base de la cupule est alors facilitée.

Les chaînes carbonées courtes et volatiles

Les chaînes carbonées courtes et volatiles telles que Isododécane, Isohexadécane sont égale-

ment utilisées pour optimiser la non transférabilité du rouge et éviter les trop grandes incompatibilités de formulation liées aux silicones volatiles.

Quelle que soit la nature des composés volatils, leur incorporation dans une formule pose des problèmes de sécurité lors de la fabrication des produits. En effet, les rouges à lèvres sont fabriqués à chaud pour permettre la fonte des cires. L'ajout de substances volatiles siliconées ou minérales se fait au dernier moment de la fabrication, à une température aussi basse que possible pour éviter une trop grande évaporation de ces solvants. Un équipement anti-déflagrant est souhaitable pour diminuer les risques de manipulation.

Les huiles fluorées

Les huiles fluorées à la fois hydrophobes et lipophobes permettent de renforcer la revendication non-transfert.

Elles facilitent également l'étalement uniforme du rouge sur la lèvre en baissant les tensions de surface. Étant donné le coût élevé de ces matières premières, elles sont peu utilisées et on les retrouve indirectement dans certaines formules lorsqu'un composé fluoré est utilisé en traitement de surface d'une charge pulvérulente ou d'un pigment.

Les dérivés du pétrole

Comme les silicones volatiles, les dérivés du pétrole ont fait l'objet d'une étude toxicologique coordonnée par le COLIPA (The European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association) en 1998. Ce travail a mis en évidence des risques liés à l'ingestion chronique de résidus de dérivés du pétrole. La recommandation [8] issue de cette étude est d'éviter certaines catégories de cires et huiles dérivées du pétrole en fonction de leur poids moléculaire, du nombre de carbonés... Ceci a eu pour conséquence de modifier les habitudes de formulation. Les cires ozokérites et les paraffines liquides ont généralement été substituées. Le remplacement de ces deux matières premières a été très problématique. L'ozokérite a une certaine plasticité qui permet de durcir un raisin sans détériorer le contact et l'étalement sur les lèvres. La paraffine liquide n'a pas d'odeur et ne s'oxyde pas dans le temps ce qui en fait un élément difficilement contournable car un rouge à lèvres qui présente un défaut d'odeur ou de goût est immédiatement rejeté.

De plus, les corps gras dérivés du pétrole sont compatibles avec la plupart des autres matières premières utilisées dans les formules de rouges à lèvres y compris celles sur base siliconée ou volatile. Leur suppression a fait ressurgir certains problèmes d'exsudation, de cristallisation ou plus simplement de mesure de Rancimat.

Les esters fortement ramifiés

Les esters fortement ramifiés ont fait une entrée remarquée en cosmétique lorsque le premier rouge à lèvres sans huile de ricin a été mis sur le marché en 1998.

L'huile de ricin était jusque-là une huile classiquement employée de façon massive dans tous les rouges à lèvres, hormis dans les versions siliconées sans transfert proposées deux ou trois ans auparavant. Malgré les qualités intrinsèques de l'huile de ricin et son utilisation légitime, celle-ci présente pour caractéristiques cosmétiques de donner un résultat maquillage opaque et laisse un produit très présent, épais sur les lèvres. Le fait d'avoir osé la supprimer pour la remplacer par des esters ramifiés a permis d'obtenir un stick qui procure un fini lumineux et une sensation au contact des lèvres totalement différente. C'est ce qu'on surnomme la technologie du film fin. Ces chaînes ramifiées donnent un toucher plus fin, moins gras, dû à la géométrie des chaînes dans l'espace : encombrantes pour un poids moléculaire donné.

L'étiquetage INCI [9] de cette formule présente trois esters : Isostearyl Isononanoate, Triisononanoate, Octyldodecyl Neopentanoate. Les cires compatibles avec ces esters que l'on retrouve dans le labelling INCI sont : Polyéthylène, Microcristalline Wax. Les cires végétales ont, elles aussi disparu et sont remplacées par des cires carbonées telles que les polyéthylènes et les cires synthétiques [10].

Suite à la vogue des produits basés sur la technologie du film fin, la tendance s'est engouffrée dans cette direction et la revendication « wet look » a vu le jour en 2000. L'effet mouillé d'un rouge à lèvres est caractérisé par sa brillance et sa transparence. Plusieurs voies de formulation sont envisageables. Une d'entre elle consiste à optimiser les indices de réfraction des huiles afin d'obtenir le rouge à lèvres le plus brillant possible.

Nous sommes à l'opposé des rouges à lèvres sans transfert mats et inconfortables des années 1995. Cependant, la tenue des produits wet look est très discutable et ne peut pas se comparer à celle d'un rouge à lèvres non-transfert ni même à celle d'un rouge à lèvres classique.

Dans ces formules, l'huile de ricin est remplacée par des esters ramifiés et par du silicone phénylé.

L'étiquetage INCI précise : Octyl Dodecanol, Diisostearyl Malate, Tridecyl Trimellitate et Phényltriméthicone.

Là encore, les cires traditionnelles sont bannies et on retrouve en INCI Microcristalline Wax et Polyéthylène.

Nom	Classique	Sans-transfert	Film fin	Wet-look	Fusion
Année	1990	1995	1998	2000	2004
Aspect	satiné opaque	mat opaque	satiné lumineux	brillant lumineux	brillant lumineux
Tenue	moyenne	longue	moyenne	médiocre	bonne
Confort	bon	médiocre	bon	bon	bonne

Figure 3. Evolution schématique des tendances des rouges à lèvres.

Les polymères

Les polymères ont été introduits plus récemment de façon massive en formulation de rouges à lèvres. Jusque-là, on les trouvait principalement comme additifs afin d'ajuster la tenue d'un rouge ou sa brillance mais jamais en matière première essentielle à l'excipient. Devant l'évolution des tendances de la mode, les consommatrices sont arrivées à demander des rouges à lèvres qui combinent brillance et longue tenue.

Or, ceci est difficilement réalisable avec les matières premières classiques.

Pour contourner la difficulté, les laboratoires ont dans un premier temps mis au point des formules bicomposants : on applique d'abord la couleur qui est assez inconfortable mais qui est non transférable, puis on la recouvre avec un gloss qui apporte brillance et confort. Ce double geste n'a pas rencontré un franc succès auprès des consommatrices. Dans un second temps, les laboratoires ont réalisé des rouges à lèvres qui s'appliquent en une seule étape. Pour cela, les formulateurs ont ajouté des polymères aux formules composées de mélanges d'huiles volatiles et d'huiles non volatiles. Les polymères ont alors pour rôle de fixer les huiles non volatiles qui apportent brillance et confort. Les huiles volatiles optimisent la tenue.

Le concept d'incorporation des polymères a été poussé à son apogée en 2004, avec un rouge à lèvres qui revendique d'être un bâton de rouge à lèvres sans cires. On obtient alors une sensation de fondant assez caractéristique mise en avant par l'expression de « fusion » et

qui rappelle la texture des gloss en flaconnettes, ces derniers ne comportant pas de cire.

Les cires classiques sont exclues et remplacées par une série de polymères qui apparaissent selon le labelling INCI sous les dénominations suivantes : VP/Hexadecene Copolymer, Polyvinyl Laurate, Acrylates Copolymer, Allyl Stearate/VA Copolymer. Les huiles citées sont : Diisosteryl Malate, Isodecyl Neopentanoate, Phenyltrimethicone.

Ainsi, au cours des quinze dernières années, le rouge à lèvres classique, satiné épais, de tenue moyenne, de bon confort a évolué vers un produit non-transfert, mat, longue tenue, plutôt inconfortable sur les lèvres puis vers un stick très léger, satiné, de tenue moyenne, très naturel en résultat et très confortable, pour arriver à un rouge brillant, confortable, de tenue médiocre et enfin proposer aujourd'hui sur un rouge à lèvres très fondant, brillant, confortable et de tenue correcte (figure 3).

Conclusion

On voit nettement que les rouges à lèvres proposés aujourd'hui n'ont plus grand-chose à voir avec leurs aînés qui étaient vendus il y a seulement quinze ans. Silicones et esters ont remplacé les huiles végétales et minérales.

Cires synthétiques, polyéthylènes et polymères ont remplacé les cires végétales de carnauba et de candelilla et les dérivés de lanoline. Les caractéristiques cosmétiques et organoleptiques sont également très différentes tant à la sensation lors de l'application, que dans le résultat maquillage et sa tenue dans le temps.

Ainsi, au travers de ces exemples, il apparaît que la formulation n'est pas statique mais s'adapte continuellement aux exigences légales, toxicologiques, technologiques ou plus simplement aux fluctuations de la mode.

RÉFÉRENCES

- HAMILTON R. Commercial Waxes : their composition and applications. In : Hamilton R, ed. *Waxes : chemistry, molecular biology and functions*. Scotland : The Oily Press Ltd, vol. 6, chap. 7, 1995 : 258-309.
- DE POLO KF. *À short textbook of cosmetology*. Verlag für chemische Industrie. Augsburg : H. Ziolkowsky GmbH, 1998.
- SONNTAG NOV. Composition and characteristics of individual fats and oils. In : Swern D, ed. *Bailey's industrial oils and fat products*. New York : Wiley Interscience Publication, 1979 : 289-478 ; (vol. 1, chap. 6).
- OLLIVON M, PERRON R. In : *Manuel des Corps Gras*. Paris : Technique et Documentation Lavoisier. Karleskind, 1992 : 433-69 ; (A, vol.1).
- COMMISSION DIRECTIVE 97/1/EC, ANNEX II. Ban bovine, ovine et caprine tissues and fluids from encephalon, spinal cord and eyes and derivatives. In : *Journal officiel du 18/01/1997 n°L 16*. 20^{ème} directive de la commission de la CEE, 1997.
- CASTRIGIOVANNI A, BARONE S, KROG A, MC CULLEY M, CALLELO J. *Cosmetic composition with improved transfer resistance*. US patent 5 505937. New York : Revlon Consumer Product Corporation, 1996.
- DOW CORNING. Summary of health data for octamethylcyclsiloxane (D4). In : *Dow Corning International Report*, 1998.
- COLIPA. 99/297. *Use of mineral hydrocarbons in oral and lip care products*. Action paper 290. The European Cosmetic Toiletry And Perfumery Association, 1999.
- THE COSMETIC, TOILETRY, AND FRAGRANCE ASSOCIATION. In : Gottschalck TE, McEwen GN, eds. *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook*. Washington : The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, 2004.
- L'OREAL PARIS. In : *New Rouge Virtuale*. *Cosmetic research USA News*. Cosmetic research Int. Nov-December, 1998 : 15-9.