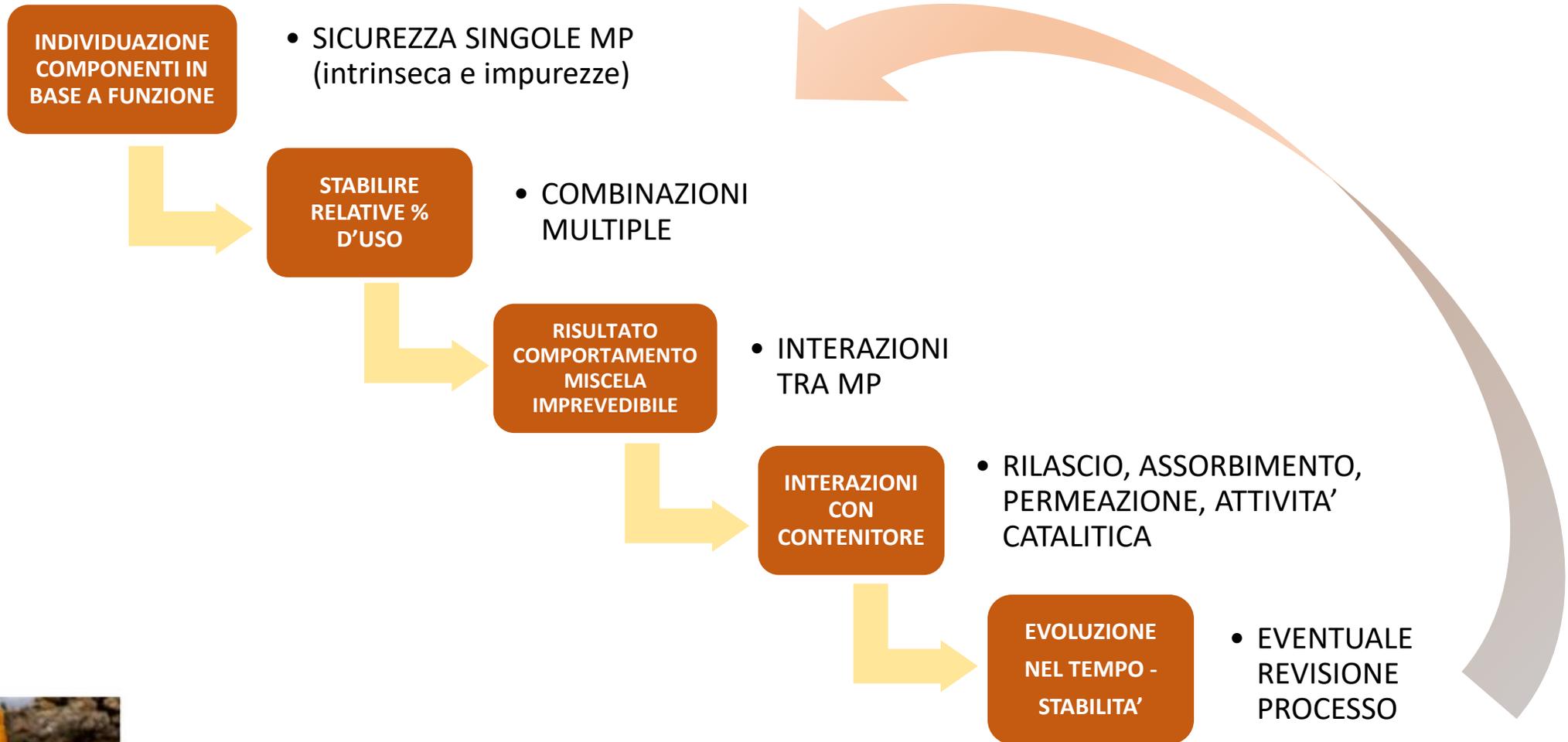


# Le Sfide Tecniche e del Mercato nella Formulazione di Prodotti Solari

*Nicola Lionetti*

*nicola.lionetti@labanalysis.it*

# SCIENZA FORMULATIVA, SICUREZZA e STABILITA'

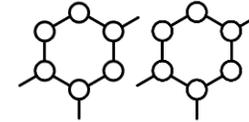


# REQUISITI DEI PRODOTTI SOLARI



# METODI DI MIGLIORAMENTO EFFICACIA SOLARE

SINERGIE TRA FILTRI



SPF & UVA BOOSTERS



OMOGENEITA' FILM E ADESIONE  
ALLA PELLE

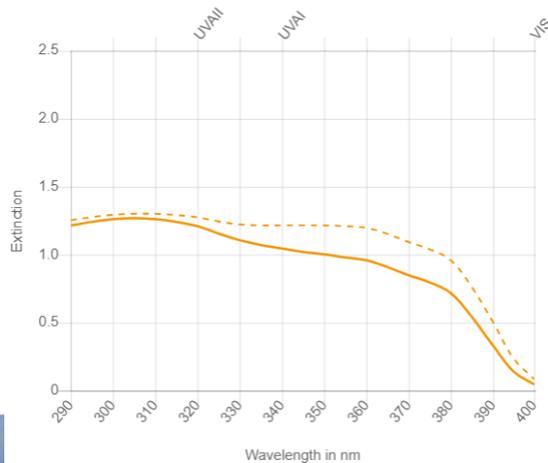


OTTIMIZZAZIONE EMULSIONI



# SIMULATORI vs TEST IN VIVO

PROGETTO 1: FILTRI	%
OCTOCRYLENE	9
AVOBENZONE	3
ETILESILSALICILATO	4
SPF ATTESO	18



CORRISPONDENZA TRA VALORI  
SOTTOSTIMA (sinergie)  
SOVRASTIMA (formula, pelle)



**OBIETTIVI:**

1. STRATO PROTETTIVO SPESSO e UNIFORME SULLA PELLE
2. PENETRAZIONE DEI FILTRI TRANSDERMICA MINIMA



*In-vivo DETERMINATION OF  
THE SUN PROTECTION FACTOR  
ISO 24444:2019/Amd1:2022*



# SIMULATORI vs TEST IN VIVO

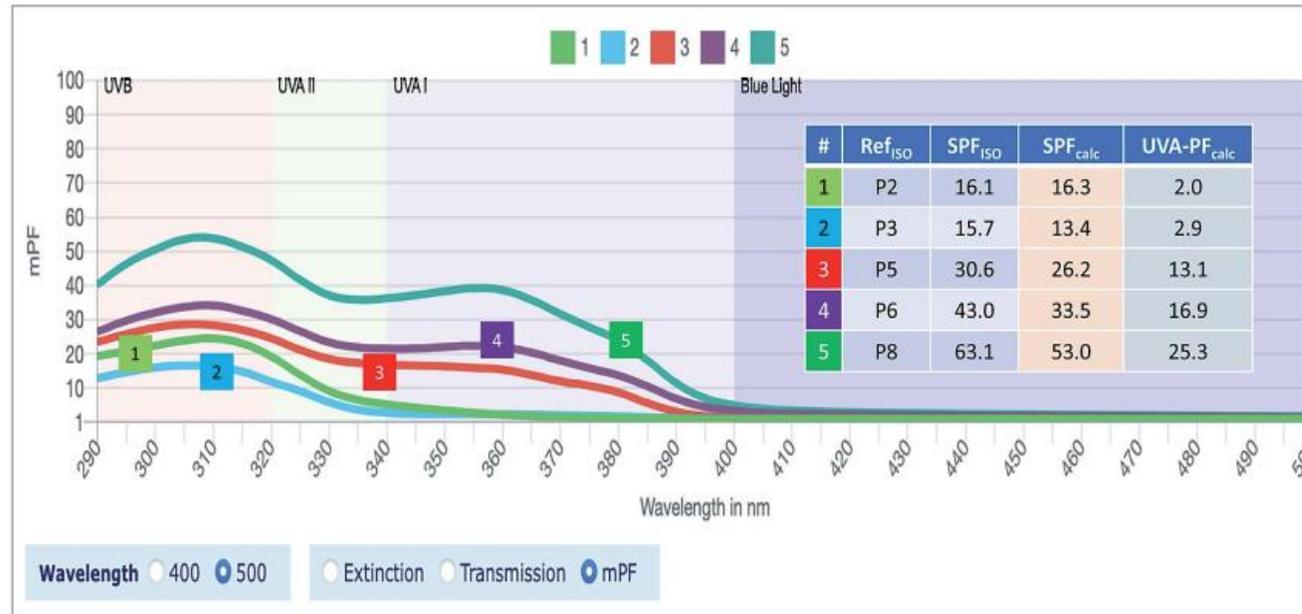


Figure 3: Calculated mPF values from 290 to 500 nm (monochromatic Protection Factor, DSM Sunscreen Optimizer™) [35, 36].

The composition of the reference samples can be found in [3].

Osterwalder U., Surber C., *Characterization of Sunscreen Performance: Quo Vadis?*, IFSCC Magazine, Vol.25 (2), 2022, 87-94.



# METODI DI MIGLIORAMENTO EFFICACIA SOLARE OMOGENEITA' FILM – ADESIONE PELLE

SINERGIE TRA FILTRI

SPF & UVA BOOSTERS

**OMOGENEITA' FILM E  
ADESIONE ALLA PELLE**

OTTIMIZZAZIONE  
EMULSIONI

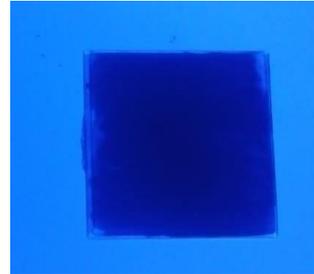
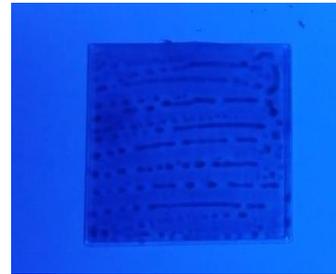
## MOLECOLE ANFIFILICHE CON EFFETTO BAGNANTE

*Aumento dell'adesione alla pelle*

*Per texture acquose - emulsioni fluide O/A*

Es. Sorbitan stearato, Gliceril stearato

1<sup>a</sup> stesura

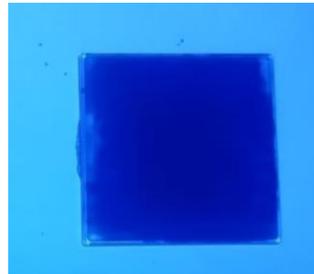
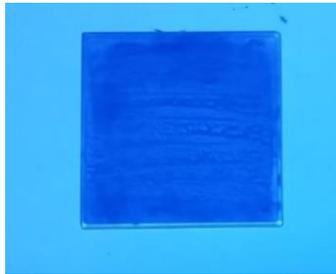


O/A



A/O

2<sup>a</sup> stesura



# METODI DI MIGLIORAMENTO EFFICACIA SOLARE OMOGENEITA' FILM – ADESIONE PELLE

1. SINERGIE TRA FILTRI

2. SPF & UVA BOOSTERS

**3. OMOGENEITA' FILM E  
ADESIONE ALLA PELLE**

4. OTTIMIZZAZIONE  
EMULSIONI

## Come migliorare l'UNIFORMITÀ del FILM PROTETTIVO SULLA PELLE? ALCUNI CONSIGLI...



### 1. FILMOGENI: POLIMERI E CERE

*creazione di una superficie idrofoba che distribuisce omogeneamente i filtri sulla pelle riducendone l'assorbimento cutaneo.*

POLIMERI CLASSICI A BASE DI PVP, ACRILATI, ACRILAMIDI, POLIURETANI...  
NUOVI POLIESTERI DI DERIVAZIONE NATURALE  
PICCOLE % DI INGREDIENTI CEROSI



↑ RESISTENZA ALL'ACQUA



# METODI DI MIGLIORAMENTO EFFICACIA SOLARE OMOGENEITA' FILM – ADESIONE PELLE

SINERGIE TRA FILTRI

SPF & UVA BOOSTERS

**OMOGENEITA' FILM E  
ADESIONE ALLA PELLE**

OTTIMIZZAZIONE  
EMULSIONI

## Come migliorare l'UNIFORMITÀ del FILM PROTETTIVO SULLA PELLE?

### 2. VISCOSIZZANTI FASE ESTERNA

*Creazione di uno strato omogeneo / rete tridimensionale con effetto strutturante e uniformante + sospensione filtri UV minerali*

ES. ARGILLE SMECTITI

ETTORITE IDROFILA/ORGANOFILA QUATERNARIZZATA

MAGNESIO ALLUMINIO SILICATO

BENTONITE

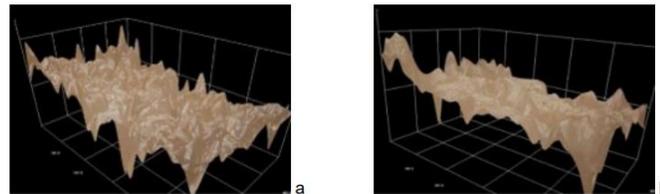
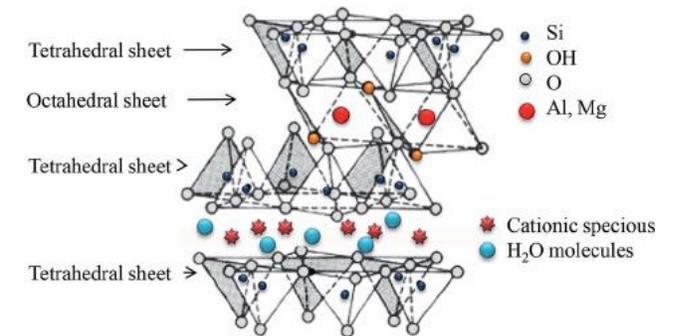


Figure 6. Roughness of the bioskin surface: (a) without treatment and (b) after application of a formulation based on hectorite gel

Natural cosmetic paradigm: rethinking formulation design when simple substitution is not the solution. Hectorite: from RM investigation to performant prototypes. O. Biganska, R. Agnaou, C. Marion, A. Magnan, 33rd IFSCC Congress, Barcelona, 4-7 September 2023



# METODI DI MIGLIORAMENTO EFFICACIA SOLARE SINERGIE TRA FILTRI

## SINERGIE TRA FILTRI

SPF & UVA BOOSTERS

OMOGENEITA' FILM E  
ADESIONE ALLA PELLE

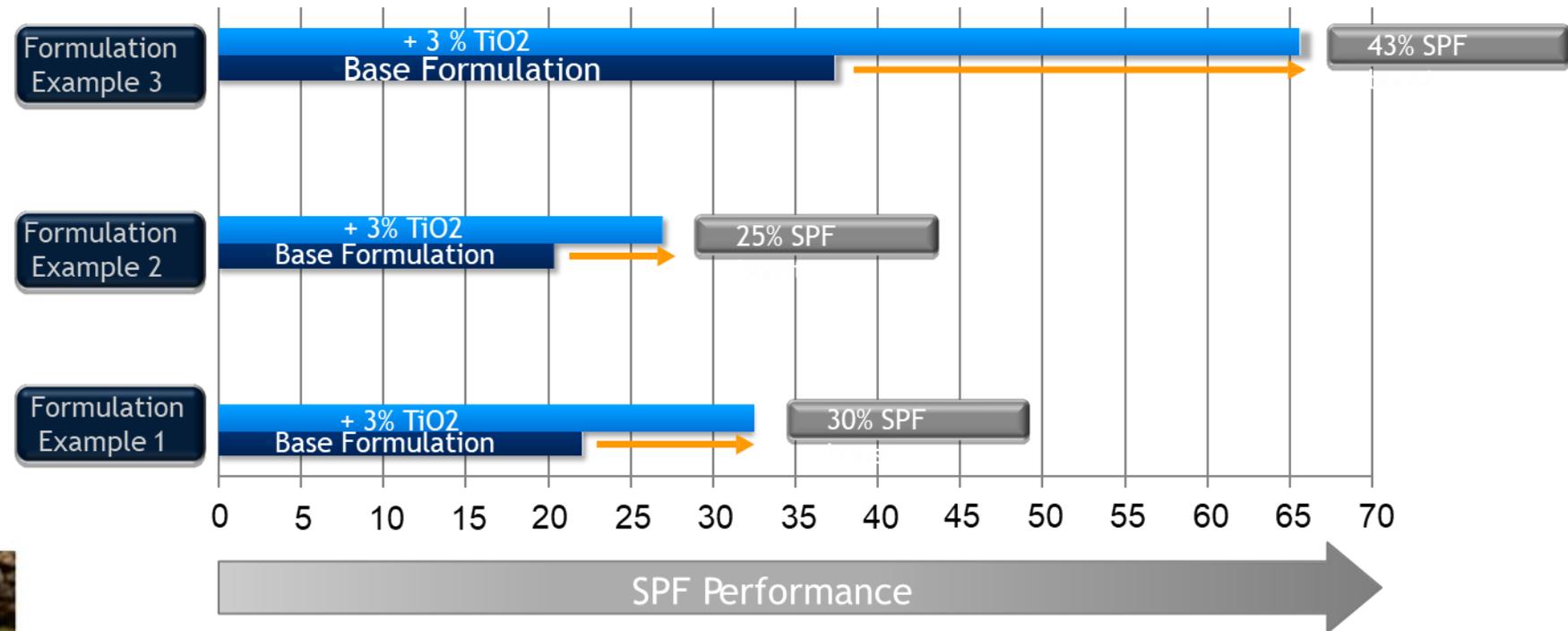
OTTIMIZZAZIONE  
EMULSIONI

## FILTRI ORGANICI + INORGANICI o NANO-PARTICELLE

### Protocollo del test:

3%  $\text{TiO}_2$  aggiunto a diversi tipi di emulsione a SPF noto contenenti diversi filtri UV organici.

Test SPF in-vivo confronto a placebo (senza  $\text{TiO}_2$ )



# METODI DI MIGLIORAMENTO EFFICACIA SOLARE SINERGIE TRA FILTRI

## SINERGIE TRA FILTRI

SPF & UVA BOOSTERS

OMOGENEITA' FILM E  
ADESIONE ALLA PELLE

OTTIMIZZAZIONE  
EMULSIONI

## ALCUNE COMBINAZIONI

SPF 30

DIETHYLAMINO  
HYDROXYBENZOYL HEXYL  
BENZOATE 4-5%  
+  
ETHYLHEXYL TRIAZONE  
1-3%  
+  
BEMOTRIZINOL 1-2%  
+  
TRIS BIPHENYL TRIAZINE  
2-3%

SPF 25

OCTOCRYLENE 3-5%  
+  
AVOBENZONE 3-4%  
+  
POLYSILICONE-15 1-2%  
+  
PHENYLBENZIMIDAZOL  
SULFONIC ACID 2-3%

SPF 50

OCTOCRYLENE 7-9%  
+  
AVOBENZONE 4-5%  
+  
BEMOTRIZINOL 2-3%  
+  
DIETHYLHEXYL  
BUTAMIDO TRIAZONE  
3-4%

SPF 50+

OCTOCRYLENE 7-9%  
+  
AVOBENZONE 4-5%  
+  
BEMOTRIZINOL 3-4%  
+  
TITANIUM DIOXIDE 2-3%



# METODI DI MIGLIORAMENTO EFFICACIA SOLARE SPF & UVA BOOSTERS

SINERGIE TRA FILTRI

**SPF & UVA BOOSTERS**

OMOGENEITA' FILM E  
ADESIONE ALLA PELLE

OTTIMIZZAZIONE  
EMULSIONI

## ALTERNATIVE ECO-FRIENDLY PER RIDURRE % FILTRI

- + **SOSTENIBILITA'**
- + **BIODEGRADABILITA'**
- **IMPATTO AMBIENTALE**
- **MODIFICATORI SENSORIALI**



- ✓ MICRO-PARTICELLE O BLEND DI CERE VEGETALI  
ES. CARNAUBA, RISO
- ✓ DERIVATI DELLA CELLULOSA QUALI SFERE DI CELLULOSA  
MICROCRISTALLINA
- ✓ FILMOGENI DI ORIGINE VEGETALE (ANCHE PER WR)  
Maleated Soybean Oil Glycerol/Octyldodecanol Esters  
Polyglyceryl-3 Stearate/Sebacate Crosspolymer



# METODI DI MIGLIORAMENTO EFFICACIA SOLARE SPF & UVA BOOSTERS

SINERGIE TRA FILTRI

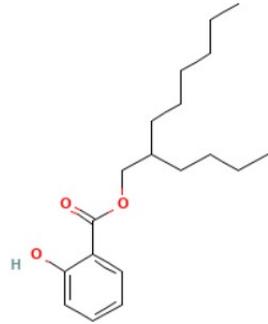
**SPF & UVA BOOSTERS**

OMOGENEITA' FILM E  
ADESIONE ALLA PELLE

OTTIMIZZAZIONE  
EMULSIONI

## MOLECOLE MULTITASKING

**BUTYLOCTYL  
SALICYLATE**



Solubilizzante filtri  
solidi

Foto-stabilizzante  
(Avobenzone) –  
effetto su polarità

**TRIMETHOXYBENZYLIDENE  
PENTANEDIONE**

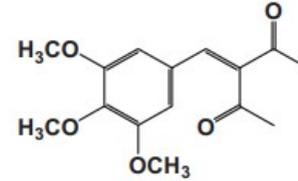
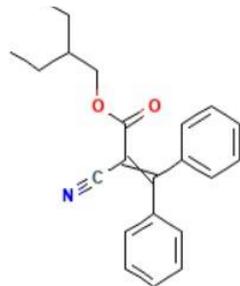


Foto-stabilizzante  
filtri  
Antiossidante

**ETHYLHEXYL  
METHOXYCRILENE**



•Solubilizzante  
filtri solidi

•Foto-  
stabilizzante  
•filtri

•Antiossidante

**DIETHYLHEXYL  
SYRINGYLIDENEMALONATE**

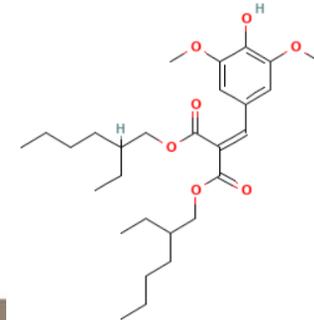


Foto-stabilizzante  
filtri  
Antiossidante



# METODI DI MIGLIORAMENTO EFFICACIA SOLARE OTTIMIZZAZIONE EMULSIONI

SINERGIE TRA FILTRI

SPF & UVA BOOSTERS

OMOGENEITA' FILM E  
ADESIONE ALLA PELLE

**OTTIMIZZAZIONE  
EMULSIONI**

## **MIGLIORARE EMULSIONE: DIMENSIONI E OMOGENEITÀ GOCCIOLINE (ANALISI MICROSCOPIO OTTICO)**

### **1. REVISIONE FORMULA**

ADDIZIONE STABILIZZANTI

CO-EMULSIONANTI

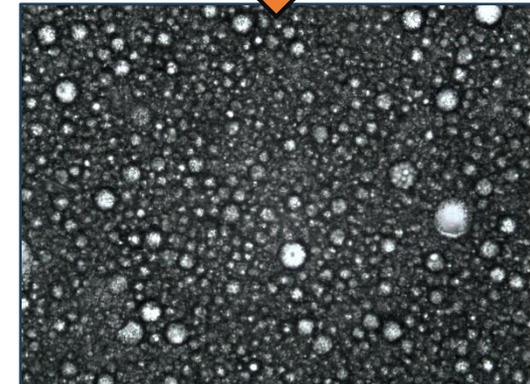
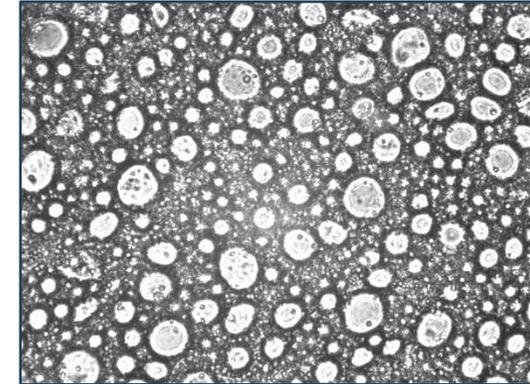
AUMENTO EMULSIONANTE (ATTENZIONE PER WR)

### **2. REVISIONE METODO DI PRODUZIONE**

ORDINE DI AGGIUNTA DELLE FASI

TEMPI E VELOCITÀ OMOGENEIZZAZIONE

CORRETTA APPLICAZIONE DEL VUOTO



Emulsione solare al microscopio ottico  
Optika M-699, ingrandimento 600x



# STABILITÀ CHIMICO-FISICA DEL PRODOTTO

## Come predirla?

- Test in centrifuga per emulsioni (solo O/A)
- Stabilità accelerata T°C (ambiente, 45°C, 4°C)
- Test combinato alta T°C + umidità
- Cicli termici
- Compatibilità con contenitori finali e sampling

## Analisi

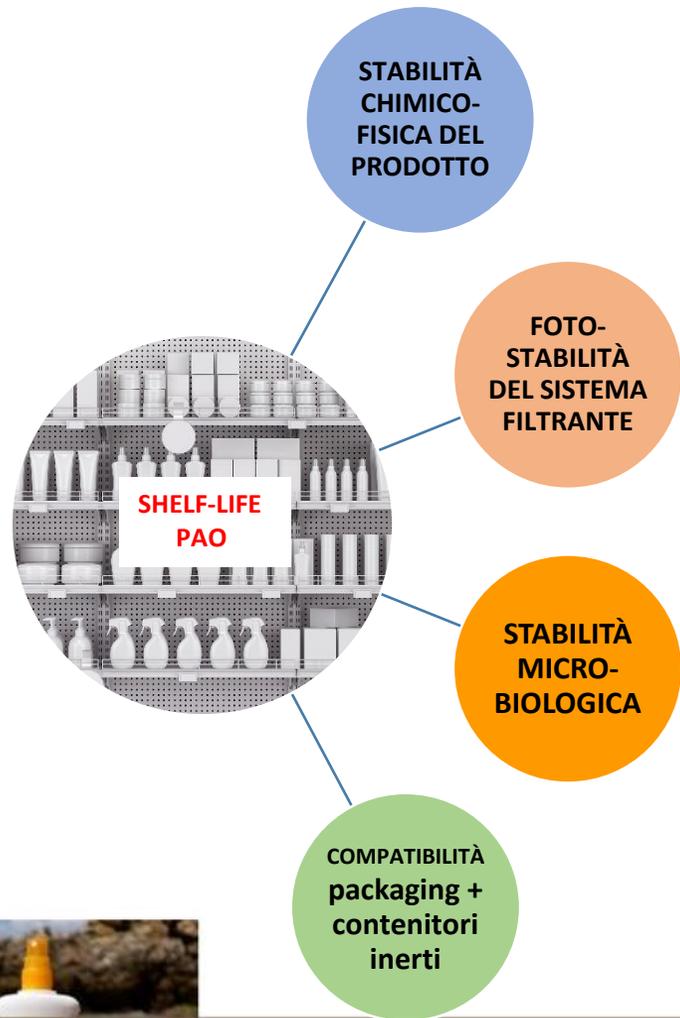
- Proprietà organolettiche – microscopio ottico
- pH e viscosità
- % filtri e controllo impurezze
- Separazione di fasi, sedimentazioni, trasudazioni, evaporazioni
- Fenomeni di insolubilizzazione/cristallizzazione



Impurezza di un filtro liposolubile  
in soluzione solare oleosa  
conferisce opacità nel tempo



# VALUTAZIONE DELLA STABILITA'



## TEST CONSIGLIATI PER SOLARI CON DURATA SUPERIORE A 30 MESI:

Dopo 12 mesi dalla produzione

- **SPF in vivo 5 soggetti**
- **UVA in vitro**
- Patch test
- Analisi % filtri
- (Challenge test)



# SOLUBILIZZAZIONE DEI FILTRI SOLIDI

## ✓ TABELLE SOLUBILITA' SINGOLI FILTRI

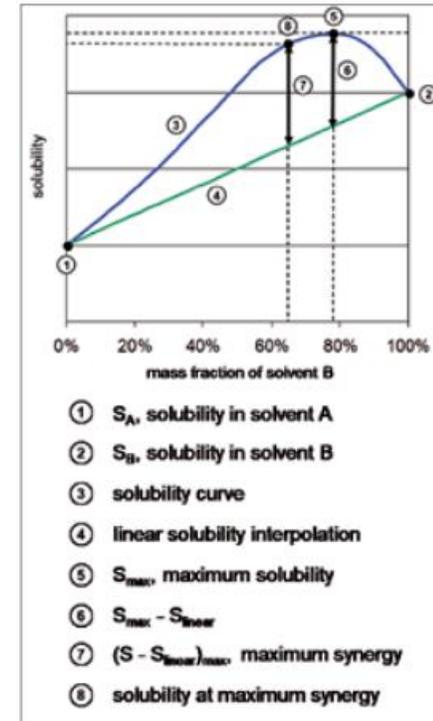
elevata con esteri quali Etilsil benzoato, Dibutil Adipato, Diisopropil Sebacato...MA:

## ✓ EFFETTO SINERGICO: solubilità del soluto in miscela binaria di solventi è $>$ della interpolazione lineare tra le solubilità nei solventi puri



## ✓ SISTEMI PREDITTIVI COMPUTERIZZATI

## ✓ PROVA PRATICA DELLA FASE GRASSA A $T = 4^{\circ}\text{C}$ e AMBIENTE



Insights into Sunscreen UVAbsorber Solubility from Theory and Experiment  
B. Herzog, A. Schäfer, M. Sohn, J. Giesinger  
IFSCC Magazine, Volume 25 (2), 2022

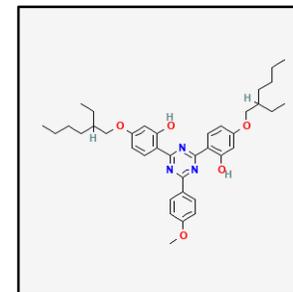
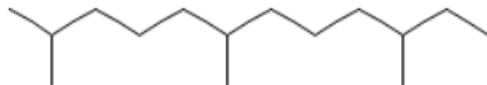


# SOLUBILIZZAZIONE DEI FILTRI SOLIDI - ESEMPIO DI SINERGIA

## BIS-ETHYLHEXYLOXYPHENOL METHOXYPHENYL TRIAZINE (BEMT)

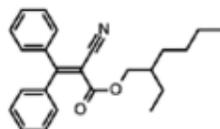
Con IDROCARBURI ALIFATICI SATURI

es. HEMISQUALANE



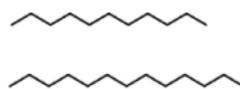
Solubilità in miscela:

OCTOCRYLENE (6%)



+

UNDECANE/TRIDECANE (1%)



→11%\*

Complementarietà in termini di interazione tra parti polari e apolari della molecola di soluto

- Effetto anti-sinergico con molecole troppo polari es. ETANOLO
- Effetti sinergici anche **tra filtri**

\*Effetto sinergico massimo a una frazione in massa dello 0,3 di Undecane/Tridecane.  
Insights into Sunscreen UV Absorber Solubility from Theory and Experiment, B. Herzog, A. Schäfer, M. Sohn, J. Giesinger, IFSCC Magazine, Volume 25 (2), 2022



# SOLUBILIZZAZIONE FILTRI SOLIDI – IMPORTANZA DEI VEICOLO

**SISTEMA FILTRANTE IDENTICO**

**PROVA DI SOLUBILITA' SUPERATA**

**IN 2 VEICOLI DIVERSI (EMULSIONE A/O CON  $\neq$  EMULSIONANTI)**

**PUO' DARE O MENO FORMAZIONE DI CRISTALLI**



Cristallo insolubile al microscopio ottico (600x),  
emulsione mantenuta a 4°C

Emulsione mantenuta a 4°C con cristalli di filtri visibili e percepibili al tatto



# STABILITA' SISTEMA FILTRANTE

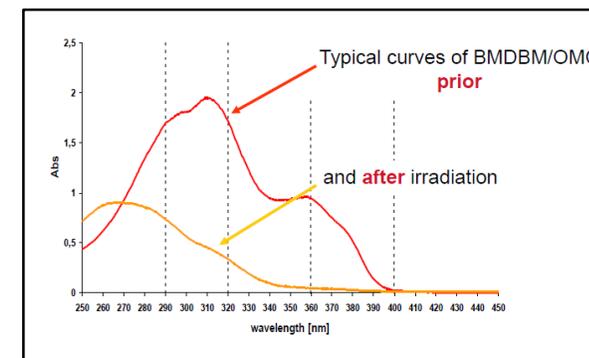
## FOTO- REAZIONI IRREVERSIBILI

- **EFFICACIA** → Riduzione assorbimento dei raggi UV per perdita del sistema coniugato o scissione molecole
- **INNOCUITA'** → I prodotti di degradazione possono generare ROS biologicamente dannose

## ESEMPI:

- Scissione di Norrish tipo I (Butyl Methoxy Dibenzoylmethane, BMDBM)
- 2+2-omo-fotocicloaddizione (Octyl Methoxycinnamate, OMC)
- 2+2-etero-fotocicloaddizione (OMC + BMDBM)

La foto-stabilità della combinazione  
BMDBM + OMC  
è peggiore dei singoli filtri:  
**INCAPSULAZIONE**



# FORMULAZIONE DI UN SISTEMA FILTRANTE STABILE

## FILTRI UV AMPIO SPETTRO ELEVATA FOTO-STABILITÀ

- Bis-ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (BEMT)
- Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (MBBT)
- Tris-Biphenyl Triazine
- COSTI
- DIFFICOLTA' FORMULATIVE
- TENSIOATTIVI x WR



## AVOBENZONE METODI STABILIZZAZIONE

- **FILTRI UV** (Octocrylene, Polysilicone-15, BEMT, MBBT...)
- **ANTIOSSIDANTI** (Diethylhexyl Syringylidenemalonate, Ethylhexyl Methoxycrilene...)
- **SOLVENTI POLARI**
- **INCAPSULAZIONE**

## RIVESTIMENTO SUPERFICIALE

- **PIGMENTI**
- **TiO<sub>2</sub>**
- **ZnO**



Emulsione con ossido di Cromo non rivestito e filtri solari varia colore rapidamente



**Grazie!**



*Per qualsiasi domanda... TEAM LABANALYSIS DIVISIONE COSMETICA*

