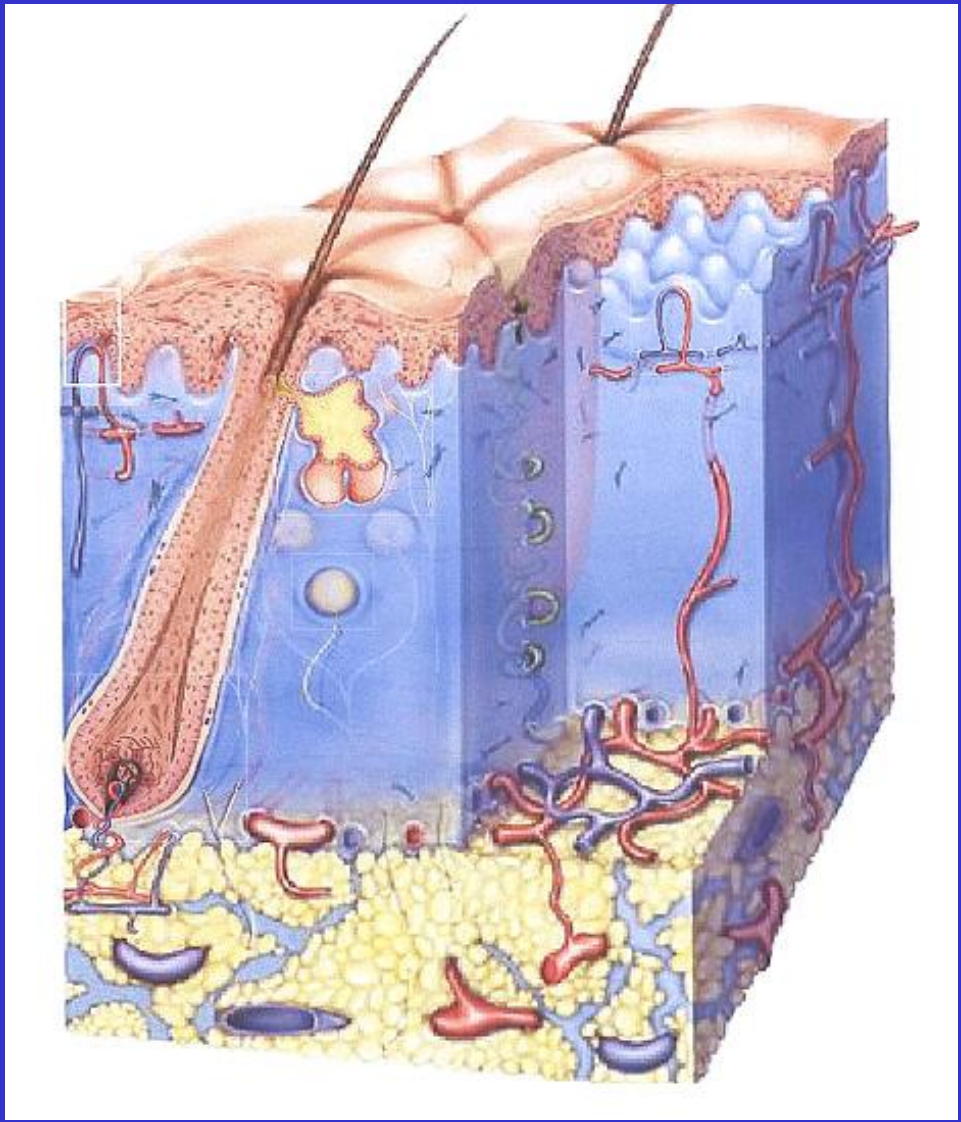
Università di Padova
Dipartimento di Scienze del Farmaco
Centro di Cosmetologia Chimica C.A. Benassi

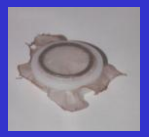
La centralità della pelle come presupposto essenziale di conoscenza

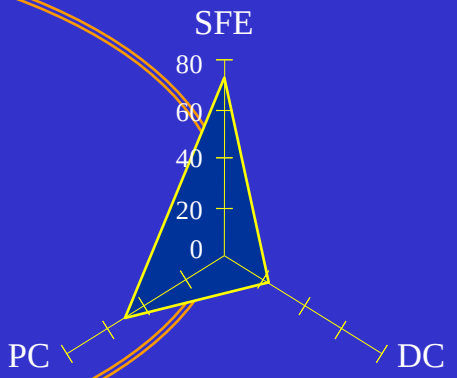
Dr. Camilla Dal Bosco



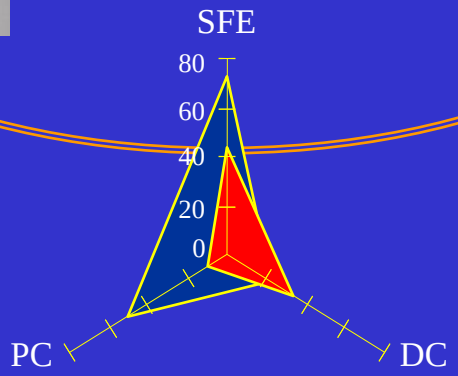
Bioadhesive topical design TVS

1. Design





2. Tensiometricprint



3. Bioadesivity

4. Evaluation

© ab/cdb 2004

1. Design

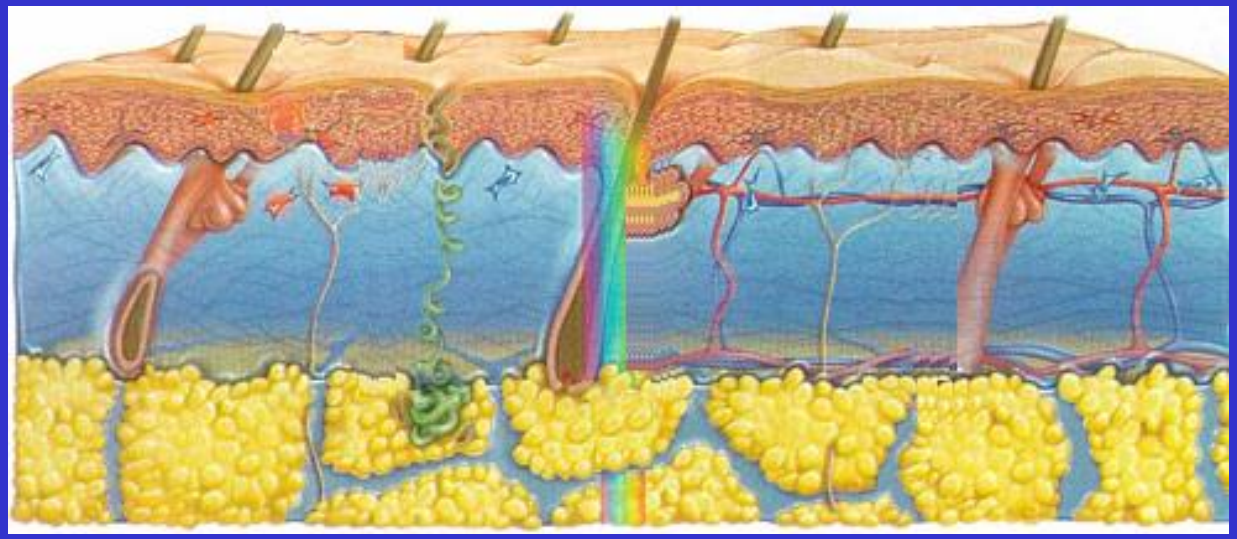
Variabili oggettive

Topical
- active

technical form →

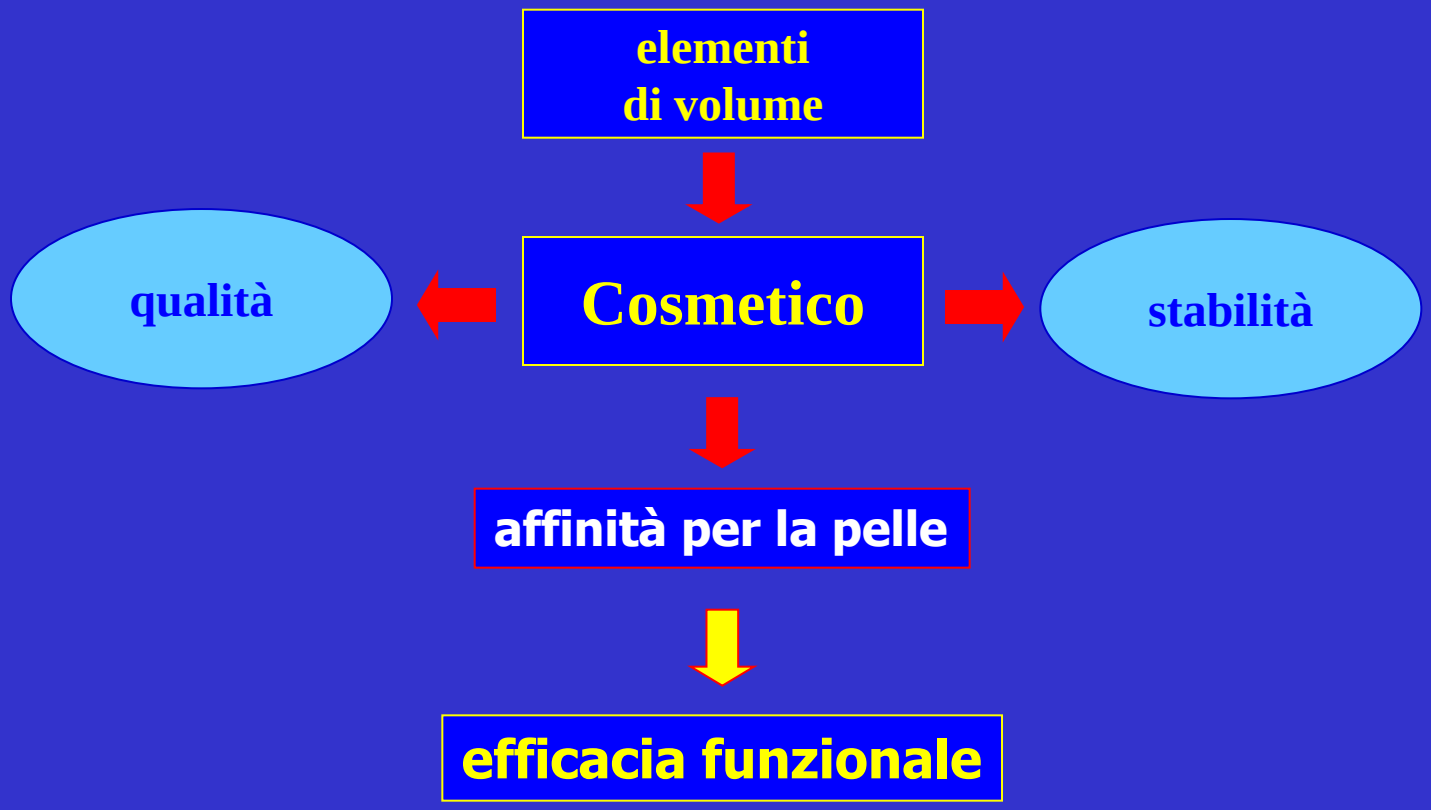
Gel
Cream o/a
Cream a/o

Variabili soggettive



Sesso, età, fototipo, tipo di pelle, limite critico di invecchiamento cutaneo
Agenti fisici, chimici, comportamenti anomali

Razionale cosmetico



Cosmetico

Insieme di

- **principi attivi**
- e di **ausiliari formulativi e tecnologici** (eccipienti)

che devono coesistere
in condizioni di stabilità (termodinamica)
al fine di svolgere un'azione
prevalentemente non terapeutica

Legge 713/86

Art. 1.

1. Ai fini della presente legge si intendono per prodotti cosmetici le sostanze e le preparazioni, diverse dai medicinali, destinate ad essere applicate sulle superfici esterne del corpo umano (epidermide, sistema pilifero e capelli, unghie, labbra, organi genitali esterni) oppure sui denti e sulle mucose della bocca allo scopo, esclusivo o prevalente, di pulirli, profumarli, modificarne l'aspetto, correggere gli odori corporei, proteggerli o mantenerli in buono stato.

2. I prodotti cosmetici non hanno finalita' terapeutica e non possono vantare attivita' terapeutiche.

Il cosmetico

- Aspetti generali e normativi.
- Finalità e funzioni.
- Le materie prime cosmetiche.
- Qualità e sicurezza.
- Metodi di valutazione e controllo.
- Principi attivi.
- Ausiliari tecnologici e formulativi.
- Materiali di confezionamento.
- Standard puri e commerciali.
- Criteri di scelta.
- Riproducibilità di lotto.
- Forme tecniche cosmetiche.
- Tipologia e classificazione.

AUSILIARI FORMULATIVI E TECNOLOGICI

Classificazioni dei cosmetici

- Soluzioni (acquose, idroalcoliche, oleose)
- Tensioliti detergenti (solidi, semisolidi, fluidi)
- Geli (acquosi, idroalcolici, solidi, semisolidi, fluidi)
- Paste acquose e idrogliceriche
- Emulsioni
- Unguenti, lipogeli, paste lipidiche anidre e stick
- Polveri e sali

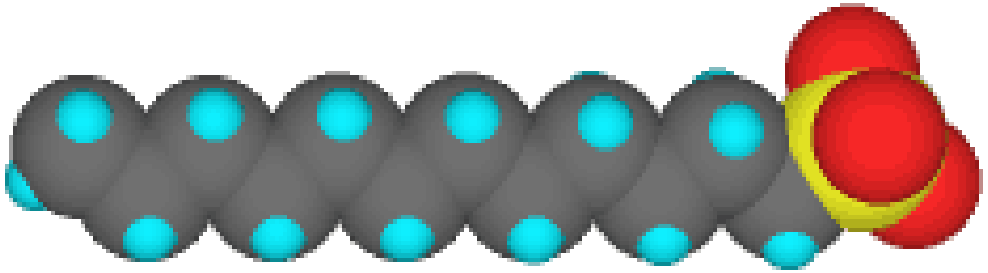
Sostanze funzionali

- Derivati vegetali
- Derivati animali
- Idratanti
- Vitaminici
- Deodoranti e antitraspiranti
- Fotoprotettori, pigmentanti e depigmentanti
- Seboregolatori
- Eutrofici, antirughe, rassodanti
- Vasoprotettori, vasomotori
- tricofili

Sostanze di base

- Tensioattivi detergenti
- Emulsionanti e solubilizzanti
- Lipidi
- Additivi reologici
- Umettanti
- antiossidanti
- sequestranti
- Conservanti
- Coloranti
- Sostanze ausiliarie
- Composizioni profumate

Struttura dei tensioattivi



- La parte lipofila della molecola, comune a tutte le classi, è costituita da una catena idrocarburica da **C10** a **C20** di origine naturale o sintetica
- La parte idrofila varia secondo il genere di tensioattivo

Tensioattivi

$CH_3-CH_2-CH_2-COO^-\ Na^+$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

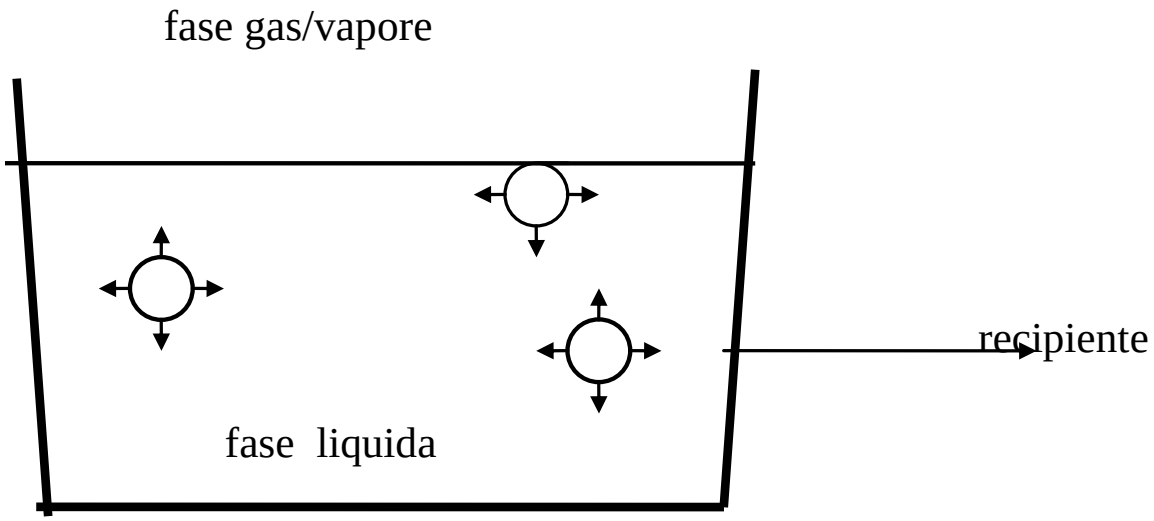
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO^-Na^+$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OSO_3^-Na^+$

l' optimum per la detergenza è C12-C14

Funzione tensioattivi



Se noi aggiungiamo un tensioattivo ad esempio nell'acqua, questo tende a **saturare la superficie** disponendosi in modo da orientare le teste polari verso l'interno del recipiente e le code idrofobe verso la superficie. In questo modo le molecole d'acqua in superficie interagiscono con il tensioattivo.
Ne consegue un **abbassamento della tensione superficiale**.

- L’acqua ha una tensione superficiale di circa 72 dine/cm a 20℃. Aggiungendo piccole quantità di tensioattivo , ad esempio 0,01% la tensione superficiale può scendere fino a 20 dine/cm. L’aggiunta del tensioattivo infatti diminuisce la forza di attrazione intermolecolare e , nel caso di una goccia d’acqua la struttura sferica si allunga occupando una superficie di contatto maggiore. Ne consegue un aumento della “bagnabilità” del liquido nei confronti delle superfici

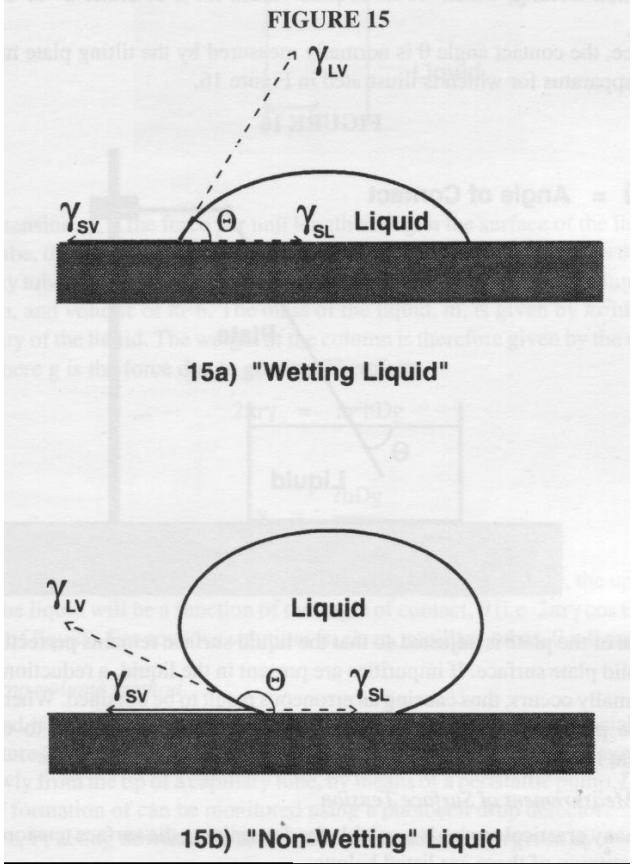
Tensione interfacciale

Mettendo a contatto due liquidi tra loro **immiscibili** oppure due fasi, una solida e una liquida, **all'interfaccia** la tensione che si verifica viene definita **interfacciale.**

La tensione interfacciale è la risultante di due forze tra loro contrapposte, le forze **adesive** (che fanno in modo che le molecole di **due fasi diverse** si attraggano) e le forze **coesive** (che tengono unite fra loro le molecole della **stessa fase**).

La bagnabilità di un liquido rispetto ad una superficie dipende pertanto dal **bilancio di queste due forze**,

Potere bagnante

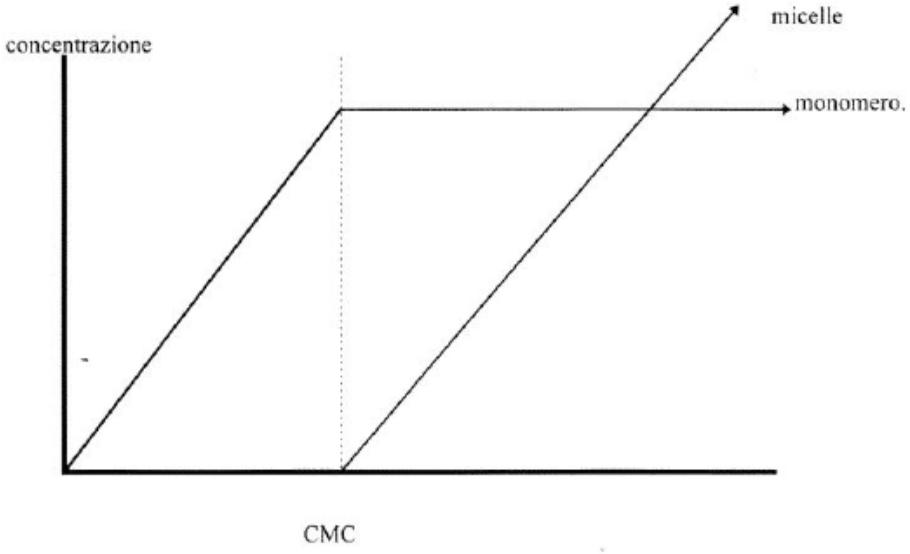


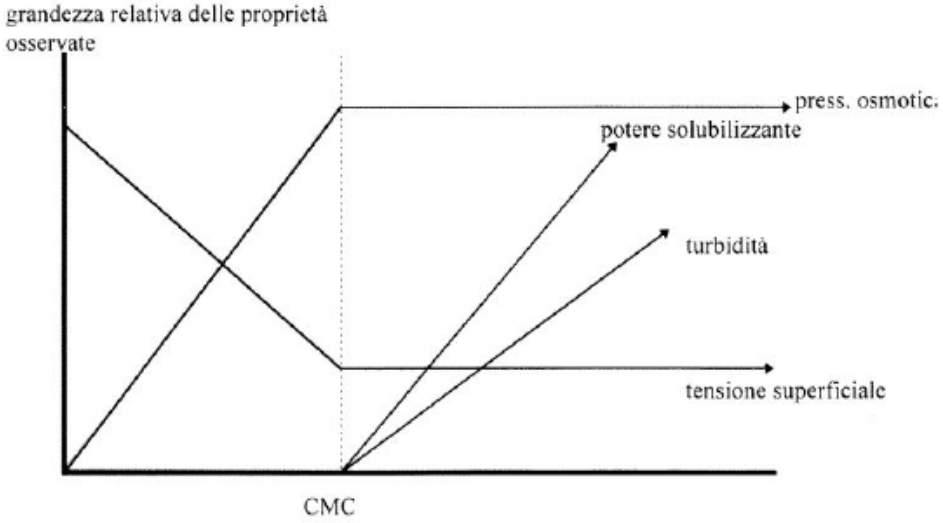
- α<90°: il liquido bagna il solido
  (le forze adesive superano le coesive)
- α>90°: il liquido non bagna il solido

I tensioattivi diminuiscono l'angolo di contatto acqua/solido

- Dipendenza lineare tra TS e la concentrazione del tensioattivo fino alla CMC (conc.micellare cririca)
- Formazione di aggregati detti MICELLE formati dagli stessi tensiottivi
- La micellizzazione che si raggiunge a tale concentraz. determina un sistema energeticamente stabile in quanto l'aggregazione delle molecole di tensioattivo comporta una diminuzione della superficie interfacciale.

Gli anfifilici ionici e non ionici si comportano come normali elettroliti mentre a valori superiori della cmc si comportano con aumento della sostanza micelizzata



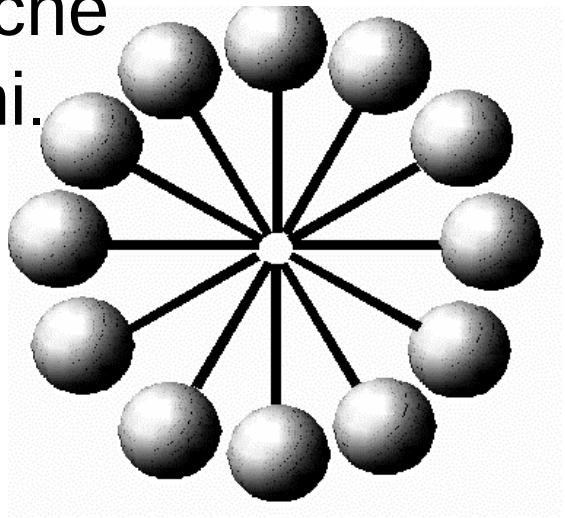


In particolare, a seconda che il liquido sia polare o apolare, le strutture micellari si organizzano diversamente:

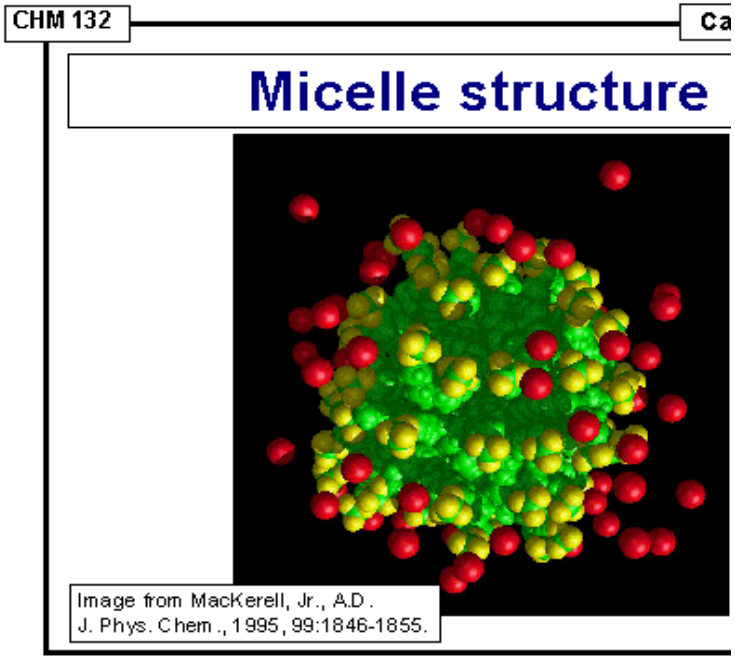
nel primo caso, alla superficie della micella si presentano le teste polari;

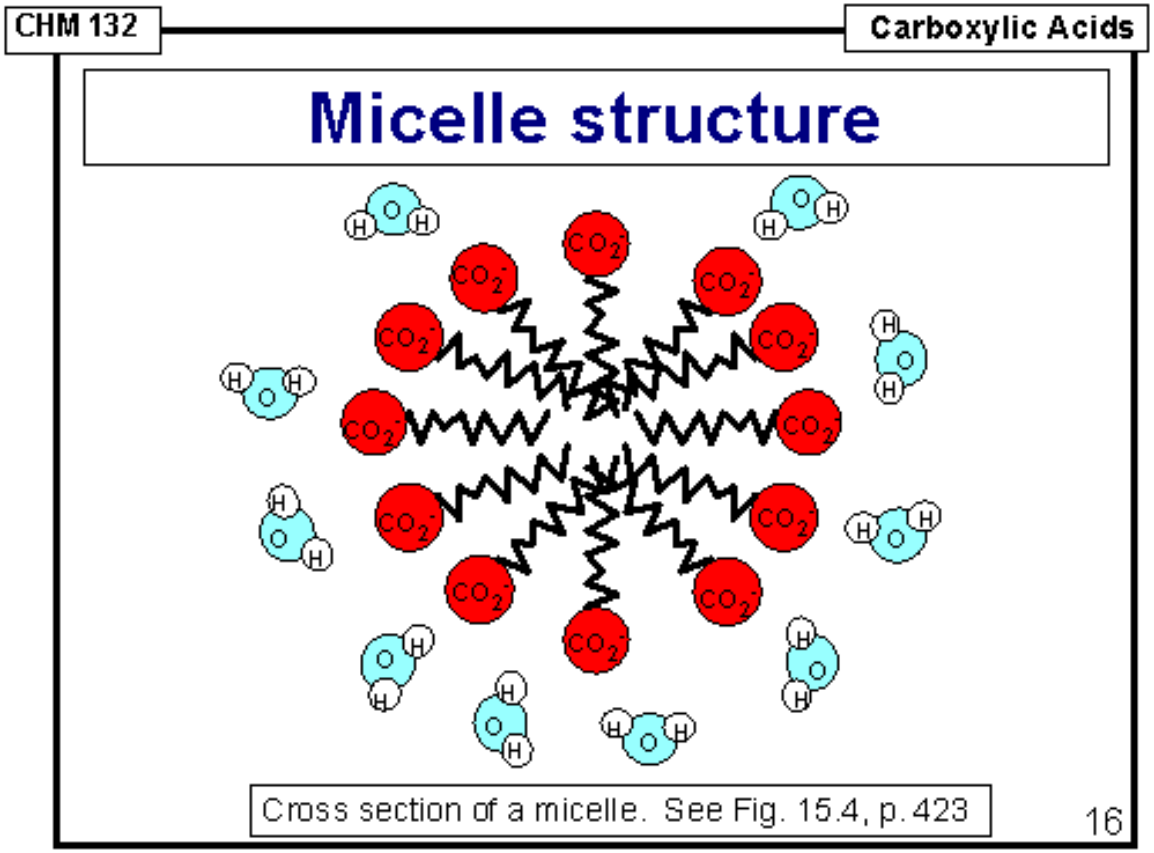
nel secondo caso, le catene apolari

Queste micelle assumono conformazioni generalmente di tipo **sferico**, ma anche **laminari** nel caso di > concentrazioni.



micelle



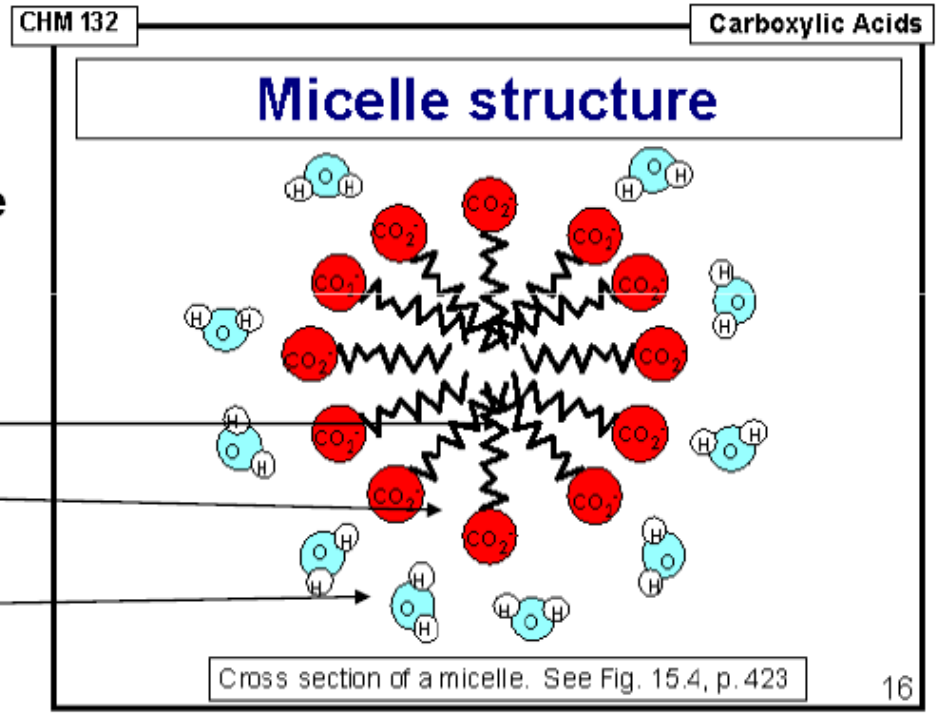


Le micelle possono ospitare nel loro interno molecole monomeriche e polimeriche idrofobiche;

Questa possibilità può essere sfruttata per incorporare **molecole farmacologicamente attive** ,altri principi attivi e non solo..

Struttura micelle

HARTLEY 1935
50-200 monomeri,
PM compreso tra 5000 e 1 milione



core

Strato di Stern

Strato di Gouy- Chapman

Core: parte interna, idrofobica
Stern: una parte gruppi idrofili esterni associati ai contro-ioni
Gouy: la > parte gruppi idrofilici.

Micelle

- Ad alte concentrazioni , come si verifica nei tensioliti cosmetici, le micelle non assumono più forma sferica, ma, impaccandosi, assumono una struttura stratificata o lamellare. In questo modo si verifica il tipico aumento di viscosità.

Classificazione

Il sistema più tradizionale per classificarli è la suddivisione in classi:

1. Anionici
2. Cationici
3. Anfoteri
4. Non ionici

La parte lipofila è in genere comune a tutte le classi ed è costituita da catene alchiliche di derivazione sintetica o petrolchimica o da derivati naturali da grassi vegetali o animali (gliceridi, acidi grassi, alcoli grassi)

La parte idrofila ha diversa natura e caratterizza le varie classi

Struttura dei tensioattivi

Anionici: in cui la parte idrofila in soluzione acquosa si carica negativamente per la presenza di gruppi polari

- $R\text{-}COO^{-}\ Me^{+}$
- $R\text{-}O\text{-}SO_3^{-}\ \ Me^{+}$
- $R\text{-}SO_3^{-}\ \ Me^{+}$

Me^{+} = Na+, K+, NH_4+, TEA+

Alcuni emulsionanti anionici possiedono un terminale fosfato che però trova scarse applicazioni nella detergenza

Tensioattivi

- Cationici:contengono uno o più atomi dell'azoto quaternario e si caricano positivamente in soluzione acquosa
- Anfoteri: contengono nella molecola entrambe le cariche
- Non ionici: la parte idrofila della molecola contiene più gruppi privi di carica in genere catene poliossietileniche in cui l'ossigeno etereo ha carattere idrofilo oppure gruppi -OH come quelli presenti negli zuccheri o nella glicerina (alchilglucosidi, esteri del poliglicerolo)

Tensioattivi anionici, cationici e non ionici

$R\text{-}O\text{-}SO_3^-$

$R\text{-}\ SO_3^-$

$R\text{-}\ COO^-$

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ R - N^+ - R \\ | \\ R \end{array}$$

$R\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n\text{-}H$

R-O- Glu-Glu

Proprietà dei tensioattivi

- Schiumogene
- Bagnanti
- Detergenti
- Emulsionanti
- Solubilizzanti

Azioni dei tensioattivi

I tensioattivi grazie alla loro duplice natura, tendono a disporsi o ad adsorbirsi all'interfaccia tra le varie superfici quali acqua-aria o acqua-olio.

Questa posizione determina due meccanismi:

- abbassamento della tensione superficiale;
- e/o stabilizzazione della(o delle) interfaccia, grazie alla formazione di strati adsorbiti.

- L'effetto bagnante e schiumogeno dipendono principalmente dal primo meccanismo,
- l'effetto emulsionante e solubilizzante dal secondo.
- L'effetto detergente è invece il risultato di entrambi.

Detergenza

- Adsorbimento del tensioattivo sul sudiciume (affinità delle catene lipofile)
- Avvolgimento delle particelle lipidiche in strutture micellari
- Asportazione per risciacquo (processo meccanico)

La detergenza è un fondamentale atto cosmetico

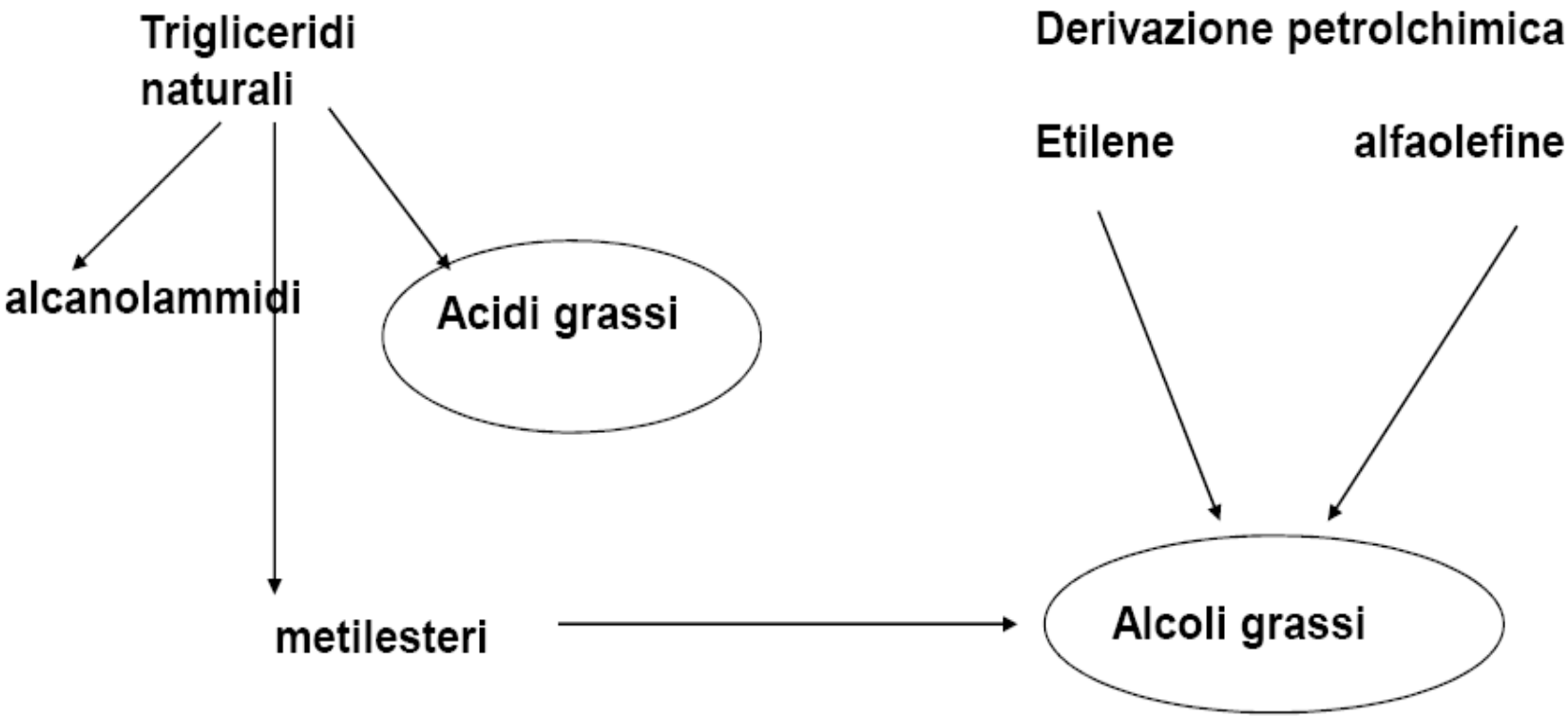
Nel mercato si trovano tre tipi di prodotti detergenti:

- Saponi classici in forma solida
- Sapone non sapone in forma solida (syndet)
- Detergenti fluidi

Tensioattivi anionici

- Saponi tradizionali
- Anionici primari : alchilsolfati, alchileteri solfati
- Anionici delicati : solfosuccinati, alcoilpolipeptidi, lipoaminoacidi (acilglutamati), taurati, isetionati, derivati acido citrico e tartarico (Eucarol) , alchileteri carbossilati

Materie prime di partenza



ACIDI GRASSI

- C6 CAPROICO
- C8 CAPRILICO
- C10 CAPRICO
- C12 LAURICO
- C14 MIRISTICO
- C16 PALMITICO
- C16:1 PALMITOLEICO
- C18 STEARICO
- C18:1 OLEICO
- C18:2 LINOLEICO
- C18:3 LINOLENICO
- C20 ARACHIDICO
- C20:1 GADOLEICO
- C22 BEENICO
- C22:1 ERUCICO
- C24 LIGNOCERICO
- C26 CEROTICO

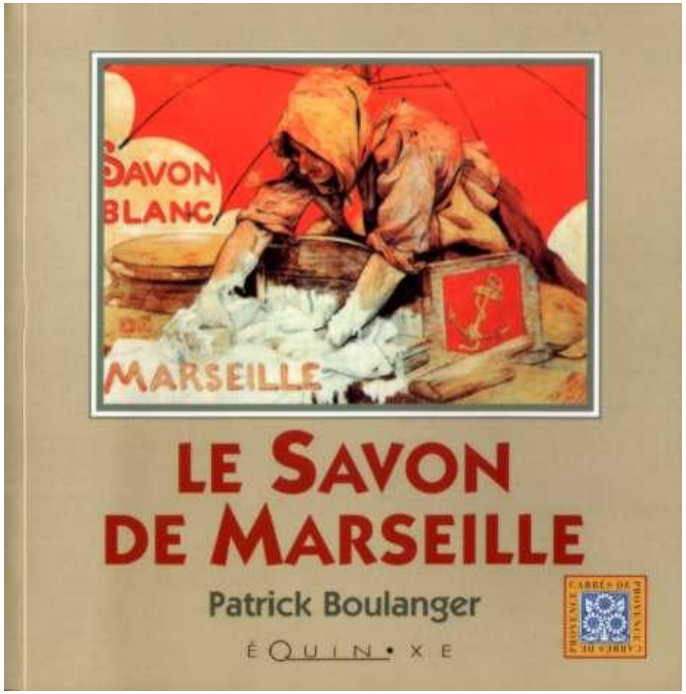
- Primo sapone :marsiglia quando si scoprì che unendo grasso con una sostanza alcalina si otteneva un prodottto che detergeva bene.
- Shampoo 1930 (Gattefossè):

Olio di cocco	14
olio di oliva	7
potassa caustica 50	10
acqua, colore, profumo	a 100

- 1940-1945 inizio di impiego degli alchilsolfati

sapone

$$\begin{array}{l} H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}R \\ | \\ H\,C\text{-}O\text{-}CO\text{-}R \\ | \\ H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}R \end{array} + 3\ NaOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\ R\text{-}COO^-\ Na^+$$



Primo sapone :marsiglia quando si scoprì che unendo grasso con una sostanza alcalina

Ottenuto per idrolisi alcalina, il sale Na dell'acido aveva proprietà detergenti

Anionici: Alchilsolfati e alchileteri solfati

- Sono i tensioattivi più impiegati
- La catena alchilica può essere naturale o sintetica
- In grado di etossilazione è in genere 2 (derivati naturali) o 3 (sintetici)
- Il controione è Na, NH_4, TEA, Mg

Alchil solfati ed eteresolfati

- Sono i più economici
- I più schiumogeni
- I più facili da viscosizzare
- Incolori, effetto brillante
- Sono i più irritanti perché eccessivamente delipidizzanti
- La tendenza attuale è di ridurne la % nei tensioliti e di affiancarli o sostituirli con tensioattivi più delicati

Alchil solfati e alchil eteri solfati

CH_3-$(CH_2)_{11}$O-SO_3^- Na^+

Sodio laurilsolfato

Sodium lauryl sulphate

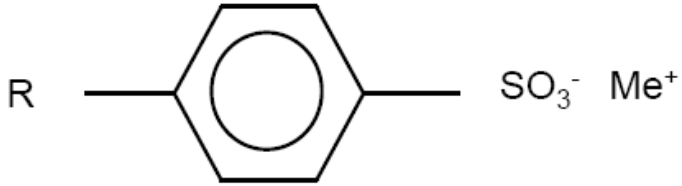
CH_3- $(CH_2)_{11}$- $(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)n\text{-}O\text{-}SO_3^-$ Na^+

n= 2 - 3

Sodio lauriletere solfato

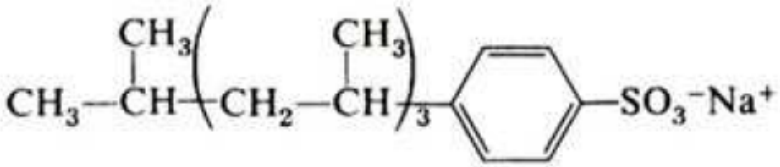
Sodium laureth sulphate

Alchilarilsolfonati e alfaolefinsolfonati



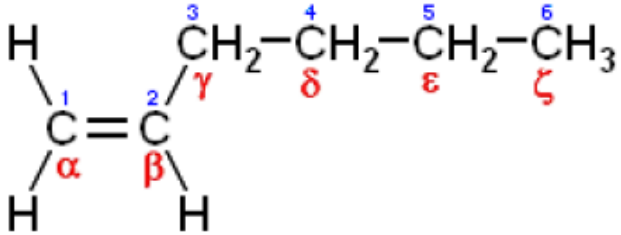
$R\text{-}SO_3^-\ Me^+$

- Fortemente agressivi (detergenza industriale), poco biodegradabili
- Gli alfa olefin solfonati possono avere impurezze tossiche (sultoni)



Alchilbenzensolfonato (ABS)

Alfa olefinsulfonati



$CnH2n\text{-}1\ SO_3Na$
Dove n= 14 – 16

Sodium C14-c16 olefin sulfonate considerato sicuro in cosmetica perché non contiene sultoni (impurezze irritanti)

si ottengono per solfonazione e successiva idrolisi alcalina di alfa olefine. Il prodotto finito è in realtà una miscela di alcheni e di idrossialcani solfonati.

Abbastanza impiegati in America hanno caratteristiche tecnologiche simili a quelle degli alchilsolfati.

Problemi dermatologici

- Effetto delipidizzante
- Effetto solvente sulle proteine
- Effetto denaturante su alcune proteine
- Interazione con gli enzimi cutanei
- Dermatiti iterative da contatto

Tensioattivi anionici delicati

Solfosuccinati

Alcoilpolipeptidi

Acilglutamati

Taurati

Isetionati

Derivati dell'acido citrico e tartarico

Alchileteri carbossilati

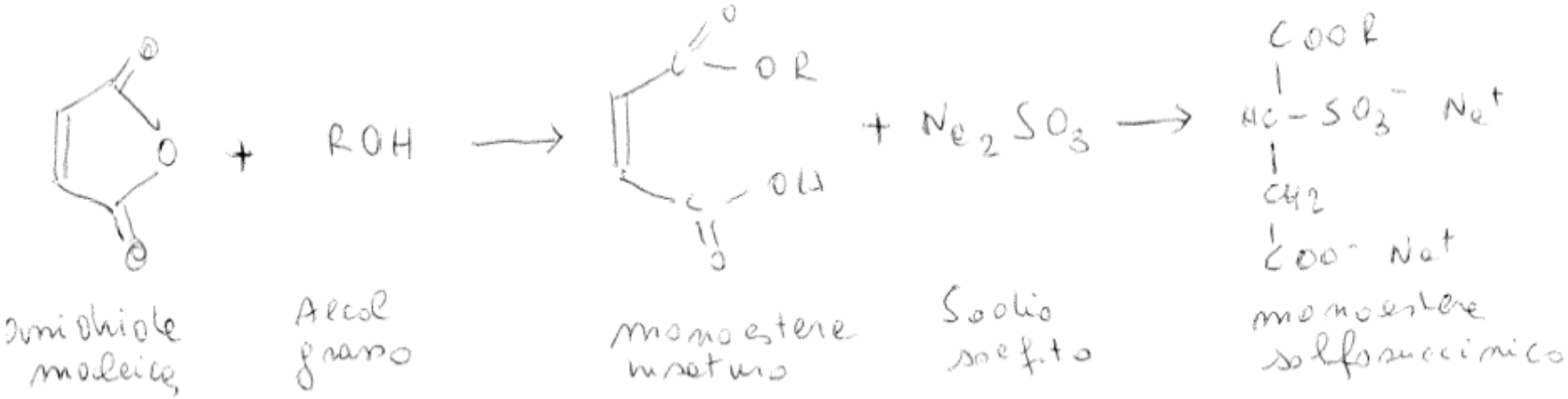
Solfosuccinati

$SO_3^-\ Na^+$
|
CH_2-COO- Na^+
|
CH_2-COO-R

es. Sodium lauryl sulfosuccinate R = $CH_3(CH_2)_{11}$-O-

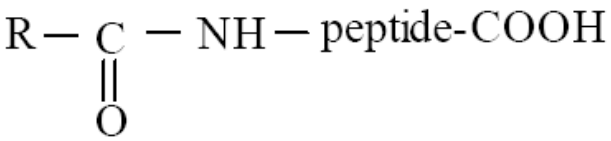
- Si dividono i monoesteri (più usati) e diesteri (detergenza industriale)
- Si preparano facendo reagire l'anidride maleica con un alcol grasso (alcolsolfosuccinati) o con una idrossiamide di un acido grasso (amidosolfosuccinati)

Sintesi dei solfosuccinati



Impurezze: sale bisodico dell'acido succinico, sale trisodico dell'acido solfosuccinico,sodio solfito, generalmente anche i derivati etossilati non contengono diossano , perché la solfonazione non avviene in ambiente acido

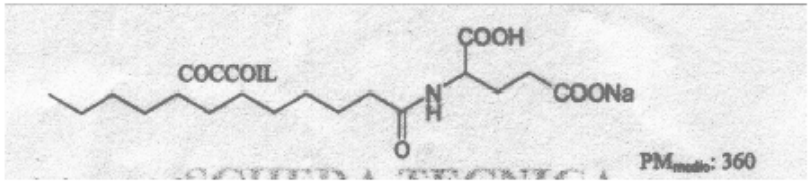
Condensati tra acidi grassi e proteine (alcoilpolipeptidi)



Es. Potassium cocoyl hydrolized collagen

- Costituiti da un acido grasso (vegetale) ed un idrolizzato proteico o singoli amminoacidi (lipoaminoacidi o acilglutamati)
- Il radicale acilico dell'acido grasso si lega all'ammina libera del peptide (o amminoacido). Il terminale carbossilico è neutralizzato con sodio o potassio
- Si preferiscono proteine vegetali (grano, soia…)
- Sono molto ben tollerati e biodegradabili
- Hanno costi elevati, colore scuro e odore di "brodo", scarsa schiumogenesi

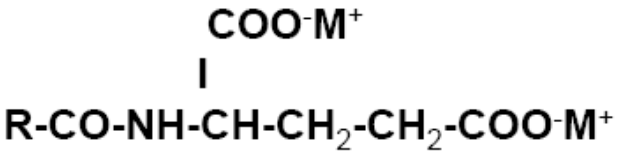
Condensati tra acidi grassi e proteine (alcoilpolipeptidi)



Cocoglutamate S30
Materia prima di base: vegetale (olio di cocco)
Componente: sodio coccoil glutammato, sostanza attiva 25-35%
Altri componenti: acqua (65-75%), sodio cloruro (3,0-4,5%), azoto proteico (1-1,5%).
Cocoglutamate S 30 è un tensioattivo anonico di particolare delicatezza a struttura lipoamminoacidica. Di ottima compatibilità cutanea, rappresentala base ideale per formulazioni delicate di shampoo, bagni schiuma, saponi con buon potere detergente ed elvato skin feeling.
Cocoglutamate S 30 ha un eccelente potere detergente, disperdente e schiumogeno. La sua detergenza fisiologica, priva di irritazione cutanea, il colore e l'odore neutro lo rendono unico nella preparazione di cosmetici moderni.

ACILGLUTAMATI

Si ottengono condensando un acido grasso col gruppo aminico dell'acido glutamico.



Sono tensioattivi con un buon potere detergente e buona compatibilità cutanea, ma con modesto potere schiumogeno. In soluzione acquosa sviluppano un pH compreso tra 5 e 7 perfettamente compatibile con la pelle e gli occhi; conferiscono inoltre alla pelle sensazioni di sofficità e levigatezza che si mantengono per parecchio tempo dopo il bagno

Disodium cocoyl glutamate

Let Nature Guide You

PROTELAN AGL 95 (Sodium Lauroyl Glutamate) is a mild surfactant based on vegetable amino acids and on coconut oil fatty acids. When used either in detergent or in emulsion systems for personal care it improves significantly the dermatological properties of the formulation.

The major benefits and applications are:

Imparts a perceivable smooth feel to the skin and improves moisture levels of skin and hair.

Helps to generate a creamy and persistent foam in rinse-off products.

It is non irritating and reduces significantly the irritation potential of ether sulphate based formulations.

It can be used for the cold emulsification of stable, mild and non-EO sytems such as body lotions, skin cleansers, after shave moisturisers, etc.

In vitro tests have shown that **PROTELAN AGL 95** is an extremely mild natural derived surfactant and is measurably more effective than Disodium Laureth Sulphosuccinate, Cocoamidopropyl Betaine and Coco Glucoside.

ZSCHIMMER & SCHWARZ ITALIANA S.p.A.

I-13038 Tricerro (Vercelli), Italy - Casella Postale N.1
Fon: +39 - 0161 - 80 81 11 - Fax: +39 - 0161 - 80 73 35 - www.zsi.it

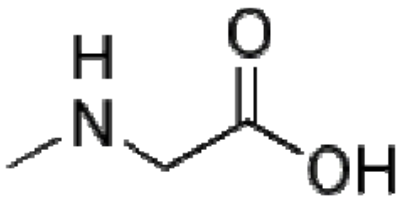
Altri anionici delicati

- Alchilisetionati
- Taurati e sarcosinati
- Alchilsolfoacetati (laurilsolfoacetato di sodio)
- Derivati dell'acido citrico e tartarico (esteri tra ac. Grassi POE e idrossacidi policarbossilici)

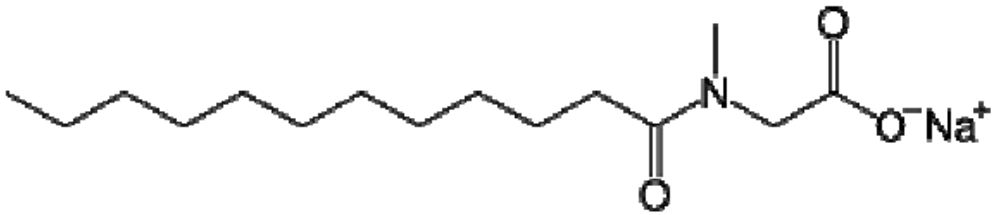
Acil sarcosinati

$$R\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}\text{-}CH_2\text{-}COO^- \; M^+$$

Si preparano facendo reagire i cloruri degli acidi grassi con sarcosina (N metil glicina. Molto delicati, non troppo adatti in acque dure, discreti schiumogeni , tendono a diminuire la viscosità dei tensioliti



Acil sarcosinati



Es. sodio lauroyl sarcosinate
Detergente per tensioliti dosaggio medio impiegato: 5–20%
appartiene alla classe degli acil sarcosinati, tensioattivi anionici molto delicati sulla cute e sul cuoio capelluto.
Chimicamente si tratta di un derivato acilato della metil glicina (amminoacido) Possiede una buona solubilità in acqua e un elevata stabilità in un ampio range di pH grazie al legame amidico, insieme ad un buon potere schiumogeno.
La sarcosina nota anche come metil glicole è un amminoacido che si trova come intermedio nel metabolismo della colina e della glicina. La sarcosina disponibile commercialmente come prodotto di sintesi.
A differenza di altri tensioattivi anionici aggressivi il sodio lauril sarcosinato è indicato in tutte le formulazioni delicate dal momento che deriva da un amminoacido è molto delicato e non produce un eccessiva delipidizzazione cutanea.
La schiuma è ricca, stabile e dura a lungo. E' compatibile con altri tensioattivi anionici, anfoteri e non ionici ma anche con agenti condizionanti e cationici. Offre un mix bilanciato di interessanti proprietà. Azione condizionate, alta sostantività eccellenti proprietà schiumogene e azione idratante. Infine è facilmente biodegradabile.

Sarcosine is the *N*-methyl derivative of glycine. Sarcosine is metabolized to glycine by the enzyme sarcosine dhydogeae, while glycine-*N*-methyl transferase generates sarcosine from glycine. Sarcosine is a natural aminoacid found in muscles and other body tissues. In the laboratory, it may be synthesized from chloroacetic acid and methylamine . Sarcosine is found naturally as an intermediate in the metabolism of choline to glycine. Sarcosine is sweet to the taste and dissolves in water. It is used in manufacturing biodegradable surfactants and toothpastes as well as in other applications.

Sarcosine is ubiquitous in biological materials and is present in such foods as egg yolks, turkey, ham, vegetables, legumes, etc.

Sarcosine is formed from dietary intake of choline and from the metabolism of methionine, and is rapidly degraded to glycine, which, in addition to its importance as a constituent of protein, plays a significant role in various physiological processes as a prime metabolic source of components of living cells such as glutatione, creatine, purines and serine. The concentration of sarcosine in blood serum of normal human subjects is 1.59 ± 1.08 millimolar.

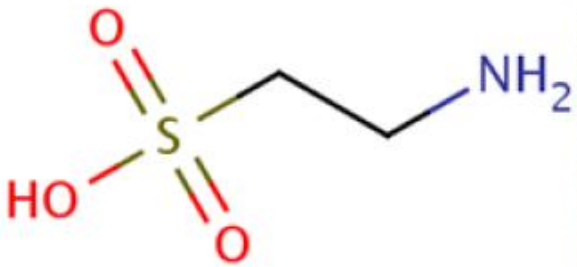
ACIL METIL TAURATI

$R\text{-}CO\text{-}N\text{-}CH_2CH_2\text{-}\ SOR^-\ X^+$

$|$

CH_3

Sodium methyl cocoyl taurate



ACIL METIL TAURATI

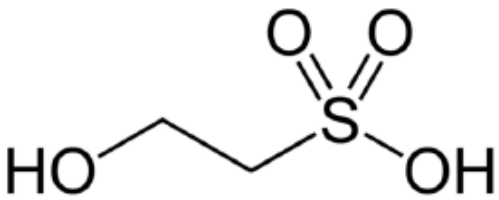
- *La **taurina** (dal latino taurus, toro, dato che è stata scoperta nella bile del toro dagli scienziati austriaci Friedrich Tiedemann e Leopold Gmelin) o **acido 2-amminoetanosulfonico**, è una sostanza chimica acida abbondante in molti tessuti di diversi animali. La taurina si trova anche in qualche specie batterica, in quantità più modeste, ma non nelle piante. È un'ammina con un acido sulfonico gruppo funzionale. Sono stati identificati piccoli polipeptidi contenenti taurina, ma ad oggi non è stato trovato nessun RNA messaggero che codifichi la produzione di taurina all'interno di una catena proteica complessa.*

ACIL ISETIONATI

$$R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2SO3^- X^+$$

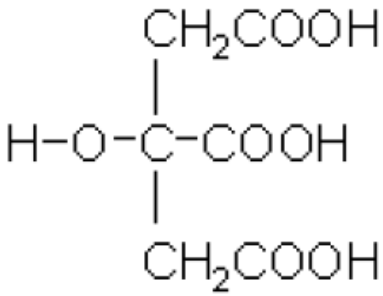
SODIUM COCOYL ISETIONATE

Si preparano per reazione di cloruri di acidi grassi con acido isetionico (acido 2 idrossi etansolfonico. Effetto molto piacevole e setoso sulla pelle, insensibili alle acque dure, molto usati nei syndet solidi e nelle creme sapone , buona schiumogenesi

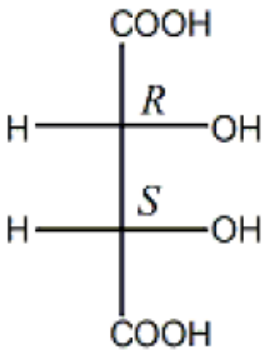


Derivati dell’acido citrico e tartarico

- Sono esteri tra alcoli grassi etossilati (7OE) e idrossiacidi policarbossilici. I carbossili liberi sono salificati con Na e Mg
- Le versioni più recenti sono sono non etossilate e le catene POE sono sostituite da molecole di glucosio (alchilpoliglucosidi citrati o tartrati)

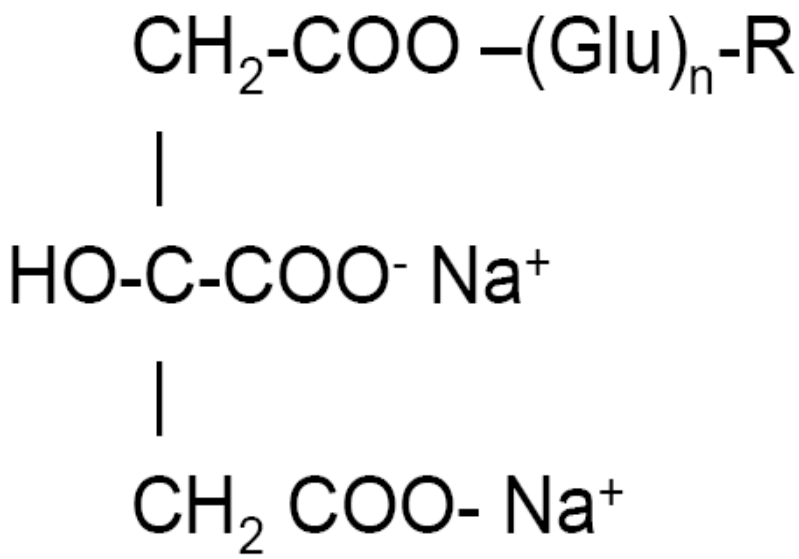


Acido citrico

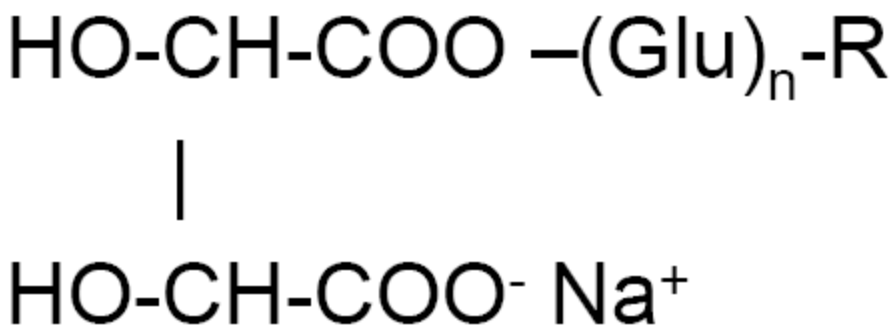


Acido meso-tartarico

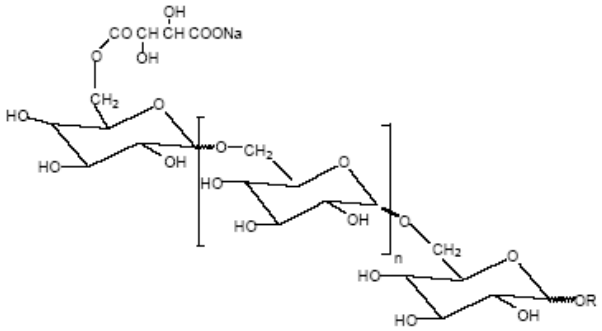
EUCAROL derivati ac. citrico



EUCAROL derivati ac. tartarico



Eucarol AGE ET



Sodium cocopolyglucose tartrate

Tensioattivo anionico delicato ad alta biodegradabilità e buon potere detergente e schiumogeno. Non è irritante per la pelle e per le mucose a una concentrazione del 30%. Dimostra un buon effetto viscosizzante.

Eucarol AGE/SS
INCI name: Disodium cocoglucoside citrate
Applications: Body wash and facial cleansers, make up removers, wipes, shampoos, hard surface cleaners, degreasing agents, feminine washes, soaps both illiquid and bars, irritation reducing agent.
Use levels: 1-40%, application dependent.
Attributes: Materials are derived from natural, renewable resources, mild to the skin and non-irritating to the eyes, able to reduce irritation level of traditional anionic surfactants, readily or inherently biodegradable and free from dioxane, ethylene oxide and nitrosamine precursors.

Eucarol AGE/ET
INCI name: Sodium CocoGlucoside Tartrate
Applications: Body wash and facial cleansers, make up removers, wipes, shampoos, hard surface cleaners, degreasing agents, feminine washes, soaps both illiquid and bars, irritation reducing agent.
Use levels: 1-40%, application dependent.
Attributes: Materials are derived from natural, renewable resources, mild to the skin and non-irritating to the eyes, able to reduce irritation level of traditional anionic surfactants, readily or inherently biodegradable and free from dioxane, ethylene oxide and nitrosamine precursors.

Eucarol AGE/SS
INCI name: disodium cocoglucoside sulfosuccinate
Applications: Body wash and facial cleansers, make up removers, wipes, shampoos, hard surface cleaners, degreasing agents, feminine washes, soaps both illiquid and bars, irritation reducing agent.
Use levels: 1-40%, application dependent.
Attributes: Natural, renewable resources, mildness, nonirritating, reduce irritation from traditional anionic surfactants, inherently biodegradable and free from dioxane, ethylene oxide and nitrosamine precursors.

Alchileteri carbossilati

$$R\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)\text{-}COO^- \quad M^+$$

- Saponi interrotti
- Possono essere considerati una via di mezzo tra un tensioattivo anionico e uno non ionico
- Sono molto delicati e discretamente schiumogeni, stabili a pH acido, solubili in acque dure
- Introducendo un gruppo amidico (alchilamidoetossicarbossilati) si ottengono tensiattivi ancora più delicati su pelle e mucose

Tensioattivi anfoteri

Sono i detergenti più impiegati dopo i primari e sono usati quasi sempre in associazione con questi. Hanno molti vantaggi:

- Capacità di diminunire l'aggressività dei primari
- Forte effetto viscosizzante con gli anionici
- Ottimo potere schiumogeno e detergente
- Effetto antimicrobico
- Compatibilità con anionici e cationici
- Stabilità a diversi pH
- Effetto sostantivante
- Prezzo relativamente basso

Betaine

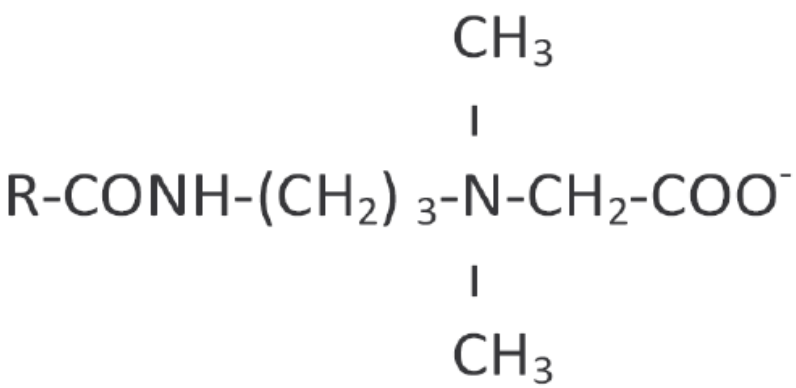
- L'azoto quaternario rimane carico positivamente anche in ambiente alcalino mentre il carbossile si carica negativamente solo in funzione del pH
- Sono irritanti nei confronti delle mucose, relativamente poco irritanti per la pelle ma in associazione con gli anionici primari ne diminuiscono aggressività (micelle miste e abbassamento della CMC)

Betaine

Si dividono in:

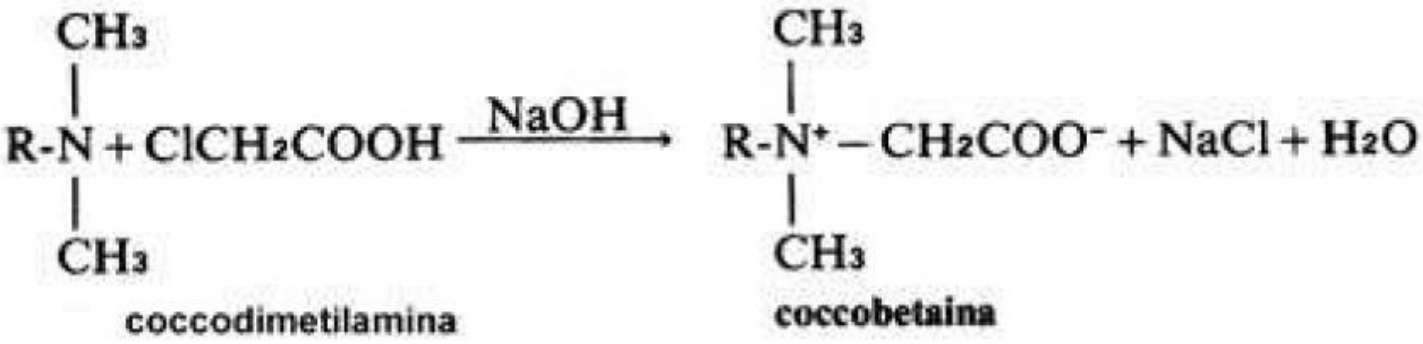
- Alchilamidopropil betaine
- Alchilbetaine
- Solfobetaine (sultaine)

Betaine

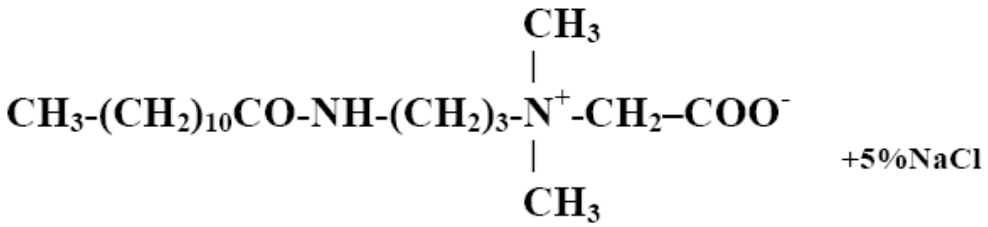


Alchilamido propil betaina

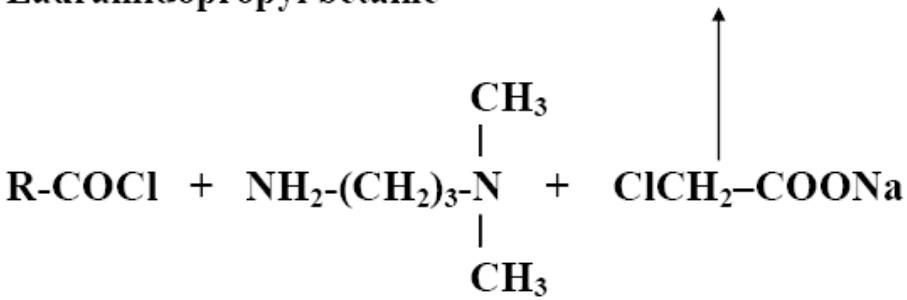
alchilbetaine



Alchilamidopropilbetaine



Lauramidopropil betaina
Lauramidopropyl betaine



Cloruro dell'acido grasso + amina + cloracetato di sodio nella AAB sono presenti come impurezze NaCl , amine di partenza non reagite , acido cloracetico e AMIDOAMINE LIBERE (3%)

$$CH_3-(CH_2)_{10}CO-NH-(CH_2)_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N^+}}-CH_2-CH_2-COO^-$$

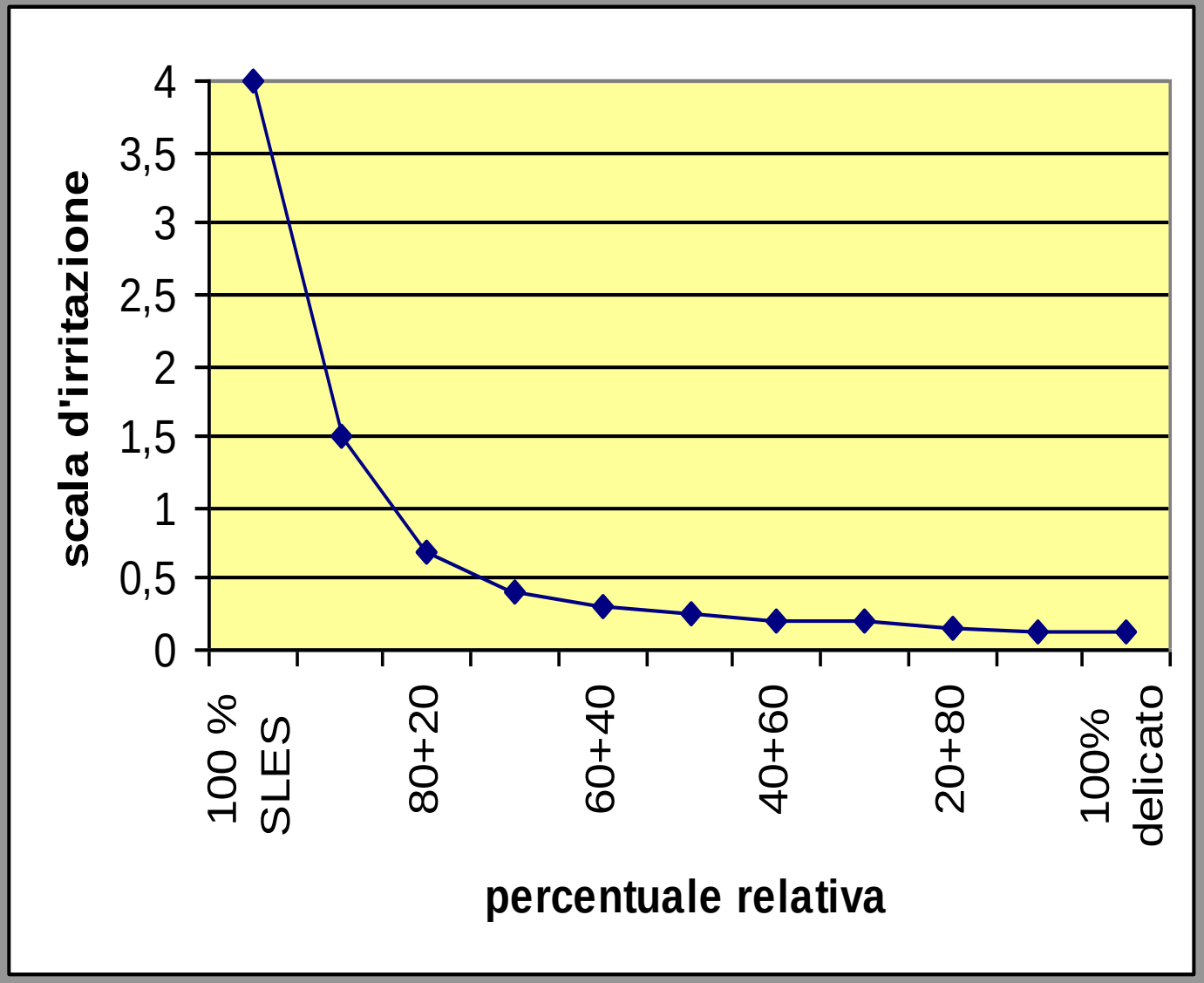
AMINOPROPION BETAINA senza sale

$$R-COCl + NH_2-(CH_2)_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}} + CH_2=CH-COOH$$

Betaine

- Sono i più impiegati dopo i primari
- Hanno forte effetto viscosizzante
- Ottimo potere schiumogeno e detergente
- Effetto antimicrobico
- Compatibilità con gli altri tensioattivi
- Prezzo basso

Associazione tra alchilsolfati e tensioattivi delicati: effetto di riduzione di aggressività



Imidazoline

- Anfoacetati (precedentemente glicinati)
- Anfodiacetati
- propionati
- dipropionati

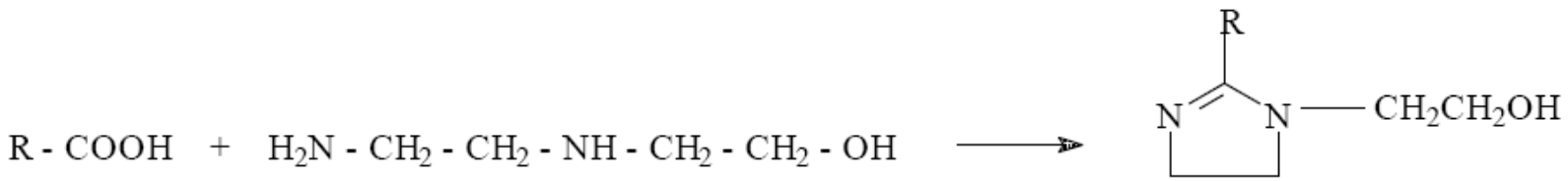
Sono meglio tollerati delle betaine

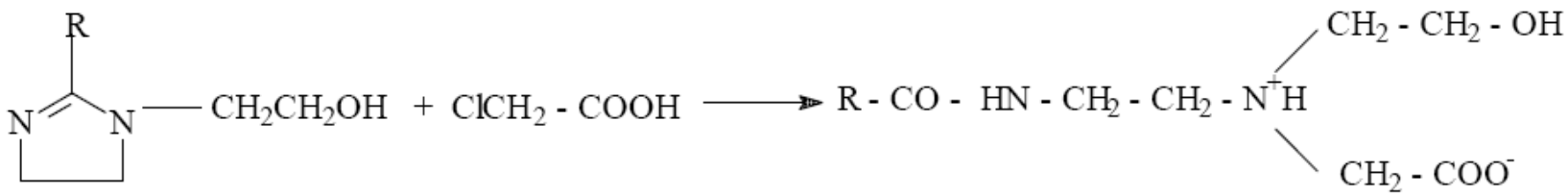
Impiegando acido acrilico al posto di cloroacetato si ottengno l'anfopropionato e l'anfodipropionato ancora meglio tollerati

Imidazoline

- Impiegano acido acrilico al posto di cloroacetato si ottengono l'anfopropionato e l'anfodipropionato, senza sale
- Questi ultimi derivati con caratteristiche tecnologiche simile alle betaine sono ancora meglio tollerati rispetto ai derivati betainici e sono considerati ottimali in prodotto molto elicati e nella paidocosmesi

Tensioattivi anfoteri: imidazoline





+ 5-10% Na Cl

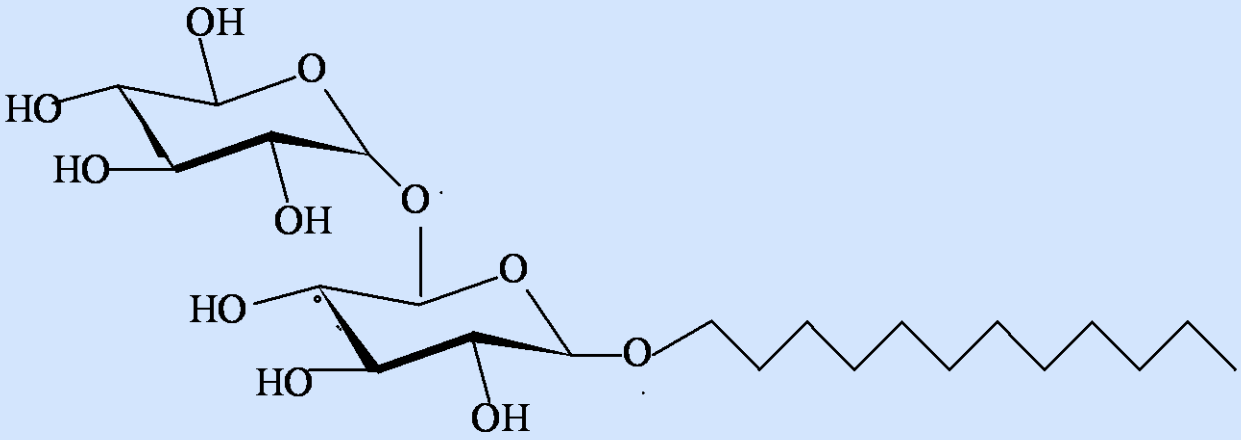
Alchilanfoacetato o alchilanfodiacetato
In presenza di un eccesso di cloroacetato

Es. sodium cocoamphoacetate e cocoamphodiacetate

Tensioattivi non ionici

- In soluzione acquosa non si ionizzano e quindi non presentano cariche elettriche nella molecola
- La porzione idrofila è costituita da catene POE, glucosidice, gruppi ossidrilici (etanolo, glicerolo) o ossidi di ammina
- Hanno ottime prerogative cutanee
- Usati anche come solubilizzanti e viscosizzanti, emulsionanti, surgrassanti
- Scarsamente detergenti e schiumogeni (ad eccezione degli APG) *achilpoliguclosidi*

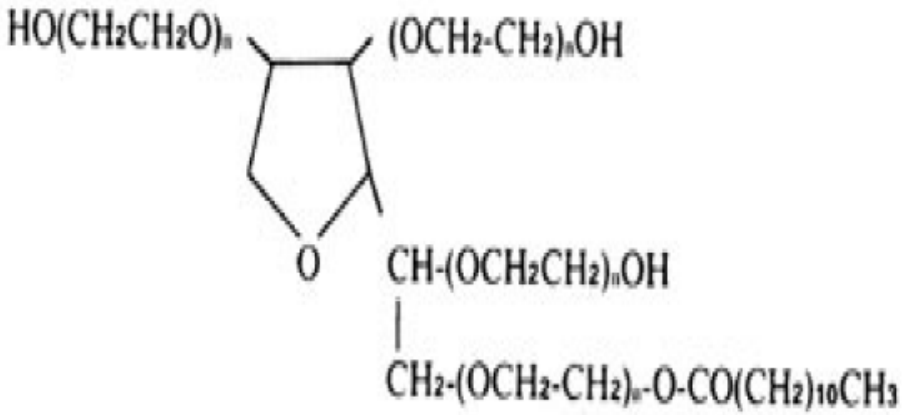
- Lipidi etossilati (polysorbate-20, PEG-7 glyceryl cocoate)
- Alchilglucosidi (cocopolyglucose)



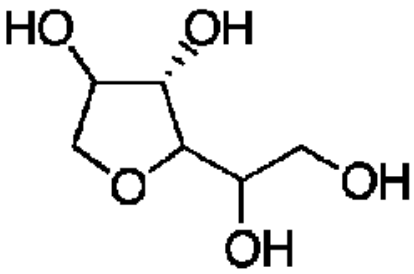
Tensioattivi non ionici etossilati

- Alcoli e acidi grassi etossilati (PEG-7 glyceryl cocoate)
- Esteri del sorbitano (Polysorbate-20)
- Olio di ricino etossilato
- Dimeticone copolioli
- Derivati etossilati della lanolina (PEG- 75 lanolin)
- Poloxamer (copolimeri POE-POP)

Tween 20



es. sorbitan (20)OE mono-laurato



Estrema delicatezza, poco schiumogeno, shampoo per bambini. Brevettodegli anni ’60 della Jhonson come addittivo per shampi delicati

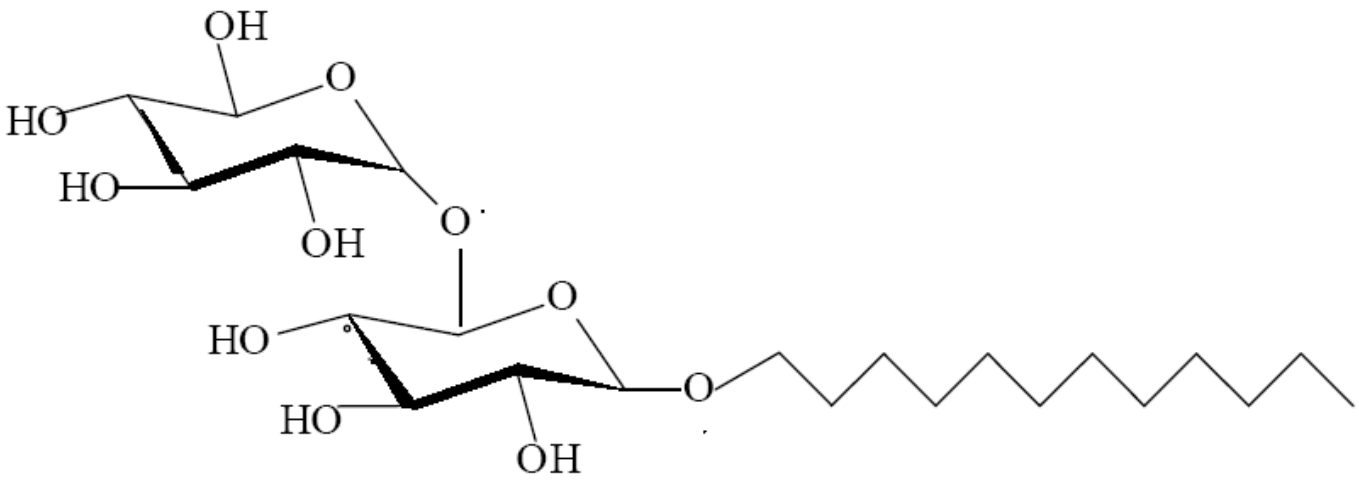
Lipidi POE

- Riducono l'aggressività dei primari
- Sono alla base degli "oli lavanti"
- I prodotti con basso n° di etossilazione sono buoni surgrassanti (PEG-7 glyceril cocoate) ma sono meno solubili e possono diminuire la trasparenza e la schiumogenesi. Alcuni come laureth-2 e PEG-18 glyceryl oleate/cocoate hanno caratteristiche viscosizzanti
- Gli esteri polietilenici a lunga catena POE (PEG 150 distearate, PEG 120 methylglucose dioleate) sono viscosizzanti
- La distinzione è spesso sfumata, es. Tween 20

Derivati glucosidici

- Naturali e biodegradabili (zuccheri ottenti da cereali e alcoli o acidi grassi vegetali)
- Si trovano sotto forma di esteri o di eteri
- Hanno buon potere schiumogeno e detergente
- Gli esteri del glucosio o saccarosio con ac. palmitico e stearico si usano come opacizzanti ed emulsionanti
- In combinazine con SLS o SLES migliorano la tollerabilità
- Sono molto delicati ma buoni schiumogeni

Alchilpoliglucosidi (APG)



Struttura solo rappresentativa perché durante la preparazione industriale si ottengono vari isomeri con diverso grado di glicosilazione o isomeri strutturali

The original green surfactant

From nature's bounty:

- 100% renewable raw materials
- Vegetable origin

Plantacare®	2000 UP	818 UP	1200 UP
INCI	Decyl Glucoside	Coco-Glucoside	Lauryl Glucoside
Active matter [%]	51-55	51-53	50-53
Appearance	liquid	liquid	pasty

Green from head to toe

With Cognis APG® your formulations go green – and show exceptional performance in terms of **skin compatibility, cleansing and foam**. These characteristics make the Plantacare® products an ideal component in mild face, body and hair cleansing formulations, liquid soaps and baby care concepts.

APG® surfactants are manufactured entirely from **plant-based renewable raw materials** such as coconut or palm kernel oil and starch. Thus they are safe, not only for consumers but also for the environment. Moreover Plantacare® products are free from preservatives, sulfates and ethylene oxide.

Cognis is the worlds's largest manufacturer of the original APG®, a unique class of nonionic surfactants, and has the longest history in production and application. The alkyl polyglucosides from Cognis are available throughout the world with top-grade quality and thanks to its natural provenance it has a perfect environmental footprint, too.

Green in every sense

Recommended for concepts according to:

- Ecocert
- Ökotest
- Bra Miljöval
- Nordic Swan
- EU Ecoflower
- Natural cosmetics etc.

Feelosophy

Skin, hair, fabric and hard surfaces need protection to withstand a wide range of external challenges such as sun, cold, chemical treatment and mechanical forces. At the same time, consumers demand products that are safe for themselves and the environment.

cognis
we know how

For any further information, please contact the local COGNIS representative in your country. www.cognis.com

25.02.2000

Plantacare® 818 UP
(Coco Glucoside)

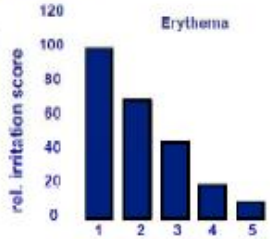
Plantacare® 818 UP is the sugar surfactant for Personal Care applications. Raw materials for the Plantacare® 818 UP are fatty alcohols from coconut or palm kernel oil and glucose of corn. Plantacare® 818 UP shows excellent performance in foaming, cleaning and mildness, which makes it ideal for mild shampoo, bath, and shower gels applications...

Characteristic Values

Plantacare® 818 UP	
INCI Name	Coco Glucoside
Active Matter (%)	51 - 53
pH Value	11.5 – 12.5
Appearance	Liquid
C-Chain Distribution	C_{8-16}

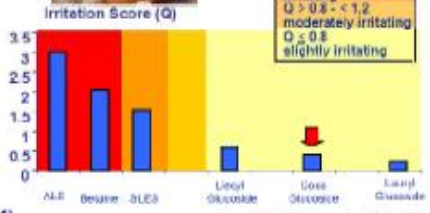
APG® Surfactants Ultra Mildness for Personal Care Applications

Duhring Chamber Test



1 = Sodium Laureth Sulfate
2 = Sodium Laureth Sulfate and Decyl Glucoside (3:1)
3 = Sodium Laureth Sulfate and Decyl Glucoside (1:1)
4 = Sodium Laureth Sulfate and Decyl Glucoside (1:3)
5 = Decyl Glucoside

Hen's egg test – (HET-CAM)



Institute Dr. Schrader report, CGT-04-008

Use Plantacare® 818 UP in all Wash Off Applications

Body Washes

- Ultra Mild Self Foaming Body Wash with Plantacare® 818 UP US-00533-92-4A
- Intensive Care Body Wash with Plantacare® 818 UP US-00536-67
- Moisturizing Body Wash with Plantapon® S and Plantacare® 818 UP US-00346-135

Shampoos

- Classic Martini Back to Basic Shampoo with Herbalia® Olive US-00533-166
- Conditioning Shampoo with Gluadin® WLM and Plantacare® 818 UP 188
- Mild Shampoo with Plantacare® 818 UP and Plantapon® S US-00346-135

Facial Washes

- Mild Moisturizing Facial Wash with Plantacare® 818 UP US-00536-189
- Self Foaming Face Wash with Plantacare® 818 UP US-00533-92-5

Plantacare® and APG® are registered Trademark of Cognis Corporation

cognis
we know how

Alchilglucosidi

	Plantacare 1200	Plantacare 2000	Plantacare 818
INCI	Lauryl glucoside	Decyl glucoside	Coco glucoside
C Chain	Prev. 12	Prev. 10	Cocco
DP grade	1,4	1,4	1,4
SAL	48-52	48-52	48-52
Water	47-49	47-49	47-49
Free fatty alcohol	<1%	>1%	>1%
pH	11,5-12,5	11,5-12,5	11,5-12,5
Viscosity	2500-4000	Ca 600	2500-6000
Preservative	Free	Free	Free

-L'**Ecoetichetta o *Ecolabel*** nella dicitura inglese, è un marchio europeo usato per certificare (secondo il regolamento CE n. 66/2010) il ridotto impatto ambientale dei prodotti o dei servizi offerti dalle aziende che ne hanno ottenuto l'utilizzo
È rappresentato da una margherita stilizzata avente le dodici stelle della bandiera dell'Unione europea come petali e, al centro, una *E* arrotondata

Tensioattivi cationici

- Non sono buoni schiumogeni né detergenti
- Hanno un effetto sostantivante e antistatico sui capelli
- Sono antimicrobici
- Sono sali di Ammonio semplici o polimerici

benzalconio cloruro: è usato, in soluzione allo 0.1%, come disinfettante; la lunghezza media della catena è 14 atomi di C.
cetiltrimetilammonio cloruro: noto anche come cetrimide; la lunghezza media della sua catena è 16 atomi di C.
cloruro di cetil-piridinio: noto con il nome registrato CEPACOL

Tali tensioattivi presentano cariche positive ed hanno limiti analoghi ai tensioattivi anionici.

SCALA DI IRRITAZIONE

C_{10}	*più irritante*
C_{12}	
C_{14}	
C_{16}	
C_{18}	*meno irritante*

Na	*più irritante*
TEA	
NH_4	
Mg	*meno irritante*

---

sodio laurilsolfato	*più irritante*
TEA laurilsolfato	
ammonio laurilsolfato	
MEA laurilsolfato	
sodio lauril 3OE solfato	
sodio lauril 2OE solfato	
sodio cocco 2OE solfato	
sodio miristil 2OE solfato	
magnesio cocco 2OE solfato	*meno irritante*

TIPICA COMPOSIZIONE DEI TENSIOLITI

1 tensioattivo (i) primario	8-25% (attivo)
2 tensioattivo (i) secondario	0-10%
3 viscosizzanti	0-5%
4 sostantivanti schiuma	0-5%
5 regolatori pH	q.s.
6 coloranti	q.s.
7 perlanti - opacizzanti	0-3%
8 chiarificanti	q.s.
9 profumo	0,2-1%
10 conservanti	0,05-1%
11 chelanti	0,1-0,2%
12 condizionanti	0-1%
13 sostanze funzionali	0-5%
14 acqua	a 100

Sostanza attiva lavante

SOSTANZA ATTIVA LAVANTE (SAL) consigliate

bagni schiuma (20-25)

(18-20) bagni doccia

(10-15)shampoo

(<10)det. intimi

5 10 20 30

CPrBetaina= 13% (sal 34%);Cocoglucosyde 15%(sal 51%)=
Si moltiplica la sal del tensioattivo data per la % rispettiva e si sommano i valori.

La SAL di un detergente è una grandezza addittiva e dà l'idea della quantita dei tensioattivi presenti.

	DET INTIMI	SHAMPOO	BG. DOCCIA	BAGNI SCHIUMA
SAL	5-12%	8-15%	15-20%	20-30%
TENSIO-ATTIVI	anionici delicati anfoteri non ionici	alchilsolfati anionici delicati anfoteri non ionici cationici	alchilsolfati anfoteri anionici delicati	alchilsolfati anfoteri
VISCOSIZ.	Polietilenglico-eteri, polimeri, elettroliti	elettroliti alcanolamidi polietilenglico-eteri	elettroliti alcanolamidi	elettroliti alcanolamidi
pH	4-5	5-7	5-7	5-7
PROFUMO	0,1-0,3%	0,2-0,6%	0,3-0,7%	0,5-1%
ADDITIVI	idr. proteici surgrassanti estratti vegetali opacizzanti antifungini	idr. proteici condizionanti antistatici sost. Antiforfora deriv. Solforati estratti	surgarassanti idrolizzati estratti	idrolizzati estratti
VISCOSITA' m.pas	1000-2000	2000-5000	3000-10000	3000-10000

Detergente intimo

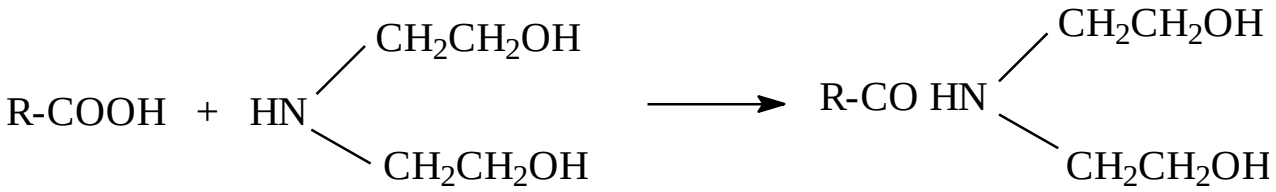
-

Tens. Anionico delicato	**10-15%**
Tensioattivo anfotero	**10-15%**
Viscosizzante non alcanolamidico	**0,5-2%**
Tens. Non ionico	**2-5%**
acido citrico o lattico	**q.b. pH 4-5**
Profumo, conserv.	**q.s**
acqua	**a 100**

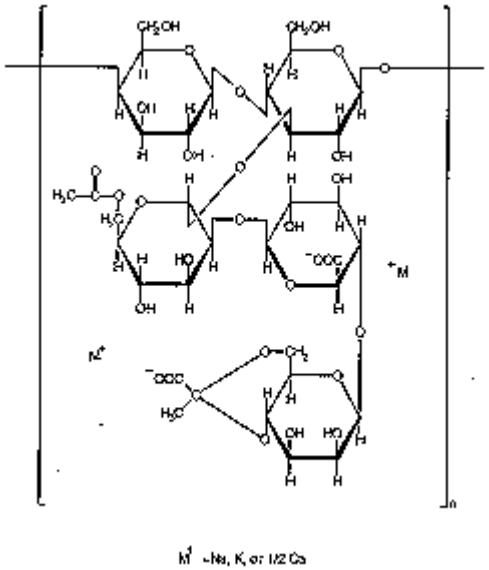
Caratteristiche di un buon detergente

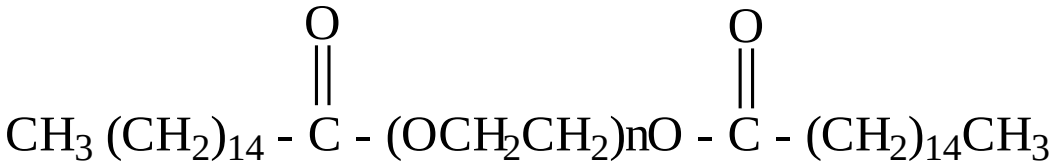
- Bassa concentrazione di alchilsolfati
- Presenza di tensioattivi delicati
- Essere privo di alcanolamidi come viscosizzanti
- Bassa sostanza attiva lavante
- Presenza di sostanze “lenitive” (idrolizzati proteici, oli)

Viscosizzanti

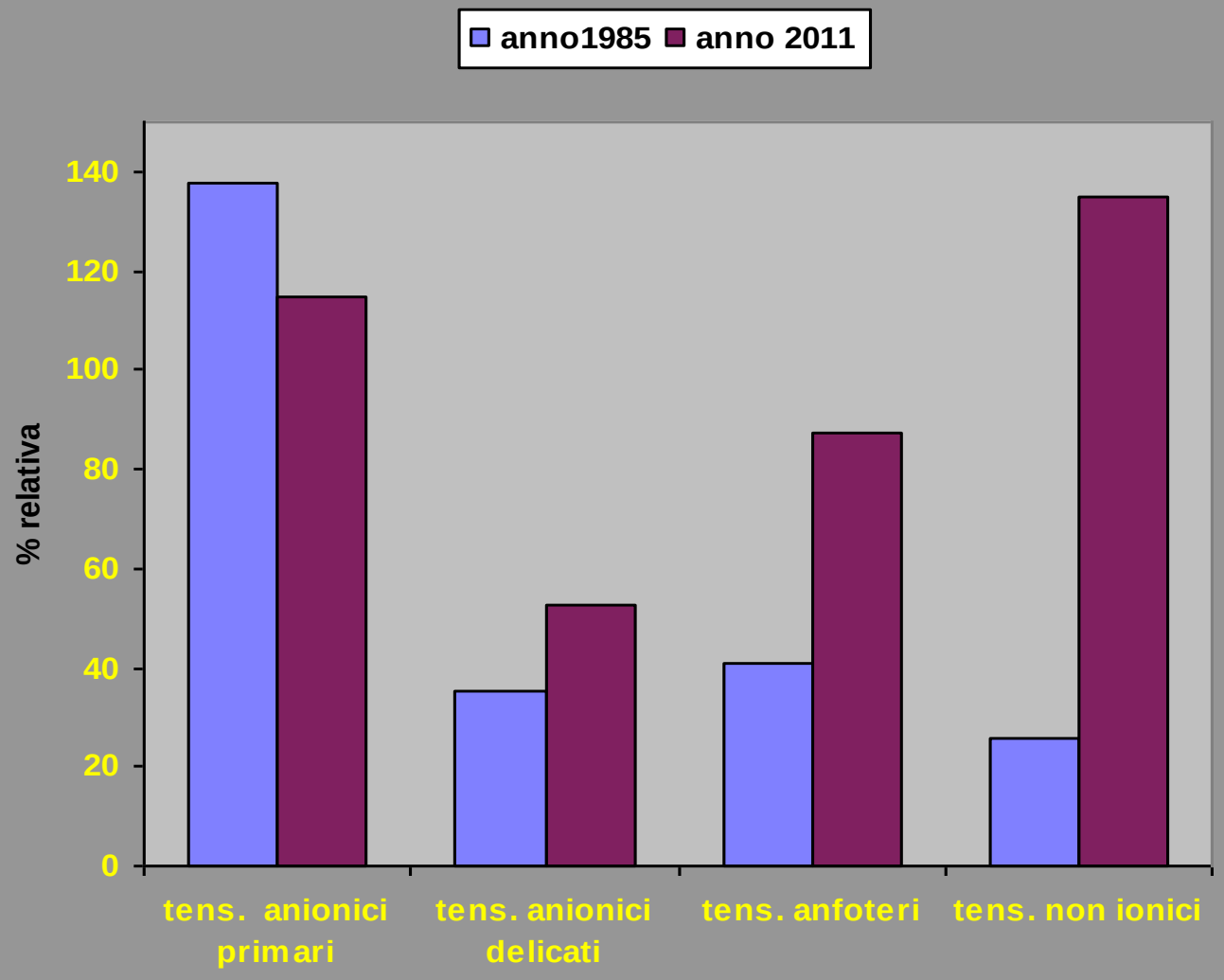


- Elettroliti (sodium chloride)
- Alcanolammidi (cocamide DEA, cocamide MEA)
- Polimeri (xanthan gum, hydroxyethyl cellulose)
- Polietilenglicoesteri ad alto p.m.

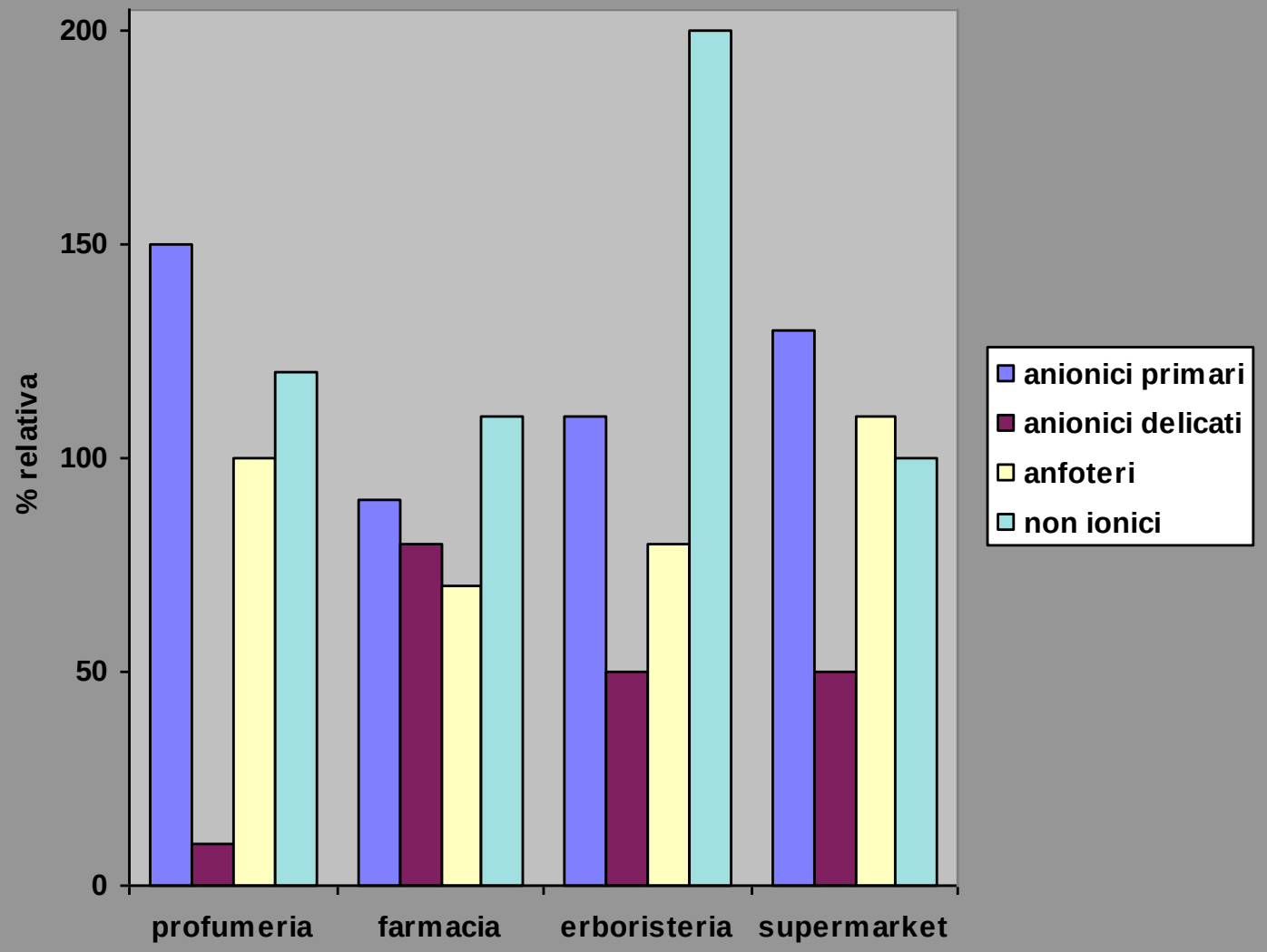




Confronto formulazione dei detergenti 1985/2012



Differenze tra i diversi canali



Il pH ?

- La pelle ha un pH acido (5-5,5) dovuto in modo particolare all'idrolisi dei trigliceridi sebacei ad opera delle esterasi batteriche
- In teoria il pH di un prodotto dermatologico dovrebbe essere simile a quello della pelle
- In realtà molti studi hanno dimostrato che la pelle sana è in grado di ripristinare velocemente il proprio pH dopo applicazioni di topici a diverso valore di pH senza subire alterazioni
- Spesso il pH dei prodotti topici viene mantenuto acido (attorno a 5,5) perché la maggior parte dei conservanti è più efficace in ambiente acido
- In caso di pelle lesa o infiammata pH acidi e alcalini vengono avvertiti con sensazione di bruciore, in questo caso è più opportuno mantenersi verso la neutralità

Sostanze funzionali

- Antiforforfora
- Estratti vegetali
- Derivati solforati
- Idrolizzati proteici
- Oli naturali
- Zuccheri
- NMF, ecc

KLORANE SHAMPOO ALLA CAMOMILLA

AQUA, SODIUM LAURETH SULPHATE, COCAMIDE DEA, CHAMOMILLA RECUTITA, POLYSORBATE 20, SODIUM CHLORIDE, CITRIC ACID, PARFUM, METHYLPARABEN.

RESTIV OIL

AQUA, PEG-7 GLYCERIL COCOCATE, PEG-6 CAPRYLIC-CAPRIC GLYCERIDES, COCAMIDE DEA, GLYCERIN, CETRIMONIUM CHLORIDE, GLYCERYL PALMITATE, GLYCERYL STEARATE, GLYCERYL DIMYRISTATE, GLYCERYL DIPALMITATE, GLYCERYLDISTEARATE, QUATERNIUM-26, SODIUM PCA, URTICA DIOICA, ARCTIUM LAPPA, BETA CAROTENE, MIRYSTALCONIUM SACCHARINATE, IMIDAZOLIDINYL UREA, DISODIUM EDTA, LACTIC ACID, BHA, BHT, ASCORBYL PALMITATE, PARFUM.

SAUGELLA DEMOLIQUIDO

AQUA, AMMONIUM LAURYL SULPHATE, TEA LAURYL SULPHATE, PEG-2 STEARATE, LAC, HYDROGENATED COCONUT OIL, HYDROXIETHYL CELLULOSE, LACTIC ACID, SALVIA OFFICINALIS, GLYCOL STEARATE, SODIUM METHYLPARABEN, 2-OXOGLUTARIC ACID, CHOLESTEROL, PROPYLENE GLICOL, PROFUMO.

NIZORAL SCALP FLUID

KETOCONAZOLO 20 mg, LAURIL SOLFATO DI SODIO, LAURIL SEMISOLFOSUCCINATO BISODICO, COCCOIL DIETANOLAMIDE, COLLAGENE ANIMALE, MACROGOL 120, METILGLUCOSIO DIOLEATO 12O OE, PROFUMO, ACIDO CLORIDRICO, IMIDAZOLIDINIL UREA, ERITROSINA, ACQUA PURIFICATA

NERIL SHAMPOO CAPELLI FORFORA

AQUA, SODIUM LAURETH SULPHATE, PROPYLENE GLYCOL, COCAMIDOPROPYL-BETAINE, COCAMIDOPROPILAMINE, 5-BROMO-5-NITRO 1,3 DIOXANE, CARBOMER, CITRIC ACID, POLYQUATERNIUM-16, POLISORBATE-80, SODIUM BENZOATE, SORBIC ACID, SULFUR, ZINC PYRITHIONE, C.I. 42090, C.I. 60730, PROFUMO

EMULAVE FLUIDO

AQUA, SODIUM LAURETH SULPHATE, TEA COCOYL HYDROLYZED COLLAGEN, AVENA SATIVA, CAPRYLYL GLUCOSIDE, HYDRO-GENATED TALLOW GLYCERIDE, POTASSIUM COCOYL HYDROLIZED COLLAGEN, COCAMIDE DEA, PEG-18 GLYCERIL OLEATE- COCOATE, CITRIC ACID, IMIDAZOLIDINYL UREA, DIAZO-LIDINYL UREA, DISODIUM EDTA, ASCORBYL PALMITATE, PROFUMO.

GENISOL SHAMPOO

AQUA, TEA LAURYL SULPHATE, PROPYLENE GLYCOL, DISODIUM UNDECYLENAMIDO-SOLSOSUCCINATE, SODIUM CHLORIDE, CITRIC ACID, PARFUM, PIROCTONE OLAMINE, IMIDAZOLIDINYL UREA, METHYLCHLORO-ISOTHIAZOLINONE, METHYLISOTIAZOLINONE, MAGNESIUM CHLORIDE, MAGNESIUM NITRA-TE, C.I. 15985

Immaginiamo che andiate al supermercato, e vogliate scegliere un bagnoschiuma o un sapone liquido che oltre ad avere un buon profumo non siano troppo aggressivi sulla pelle, ecco un paio di dritte per voi!

Al super e in profumeria non si trovano i veri tensioattivi delicati, quindi ci dobbiamo accontentare di quello che passa il convento, per ci sono un paio di cose da sapere per evitare di pagare un occhio della testa cose che non valgono. Basta leggere i primi quattro ingredienti, non serve leggere tutto l'inci.

Regola numero uno: evitare i LAURYL al secondo posto dopo l'acqua.

Tensioattivo che sgrassa troppo; ma consolatevi, non si trova quasi più in giro.
Es: Aqua, sodium lauryl sulfate... non va.

Regola numero due: al terzo posto ci deve essere una BETAINA.

Vi spiego perchè: lo SLES al secondo posto (sodium laureth sulfate,o sodium pareth sulfate, o sodium coceth sulfate, o sodium mireth sulfate, sono analoghi) si addensa coi sali. Questi sono contenuti nelle betaine, tensioattivi che sono delicati e neutralizzano abbastanza l'aggressività dello SLES.
Quindi la formula al risparmio (sulla vostra pelle!) e aggressiva, sarà così: aqua, sodium laureth sulfate, sodium chloride (sale da cucina per addensare!), coco betaine.
La formula poco aggressiva e fatta bene sarà: aqua, sodium laureth sulfate, cocamidopropyl betaine, sodium chloride.

In poche parole il sale deve stare DOPO la betaina, mai prima.

Regola numero tre: evitare se possibile cocamide MEA, oppure MEA o TEA, questi sono molto aggressivi e sgrassanti.