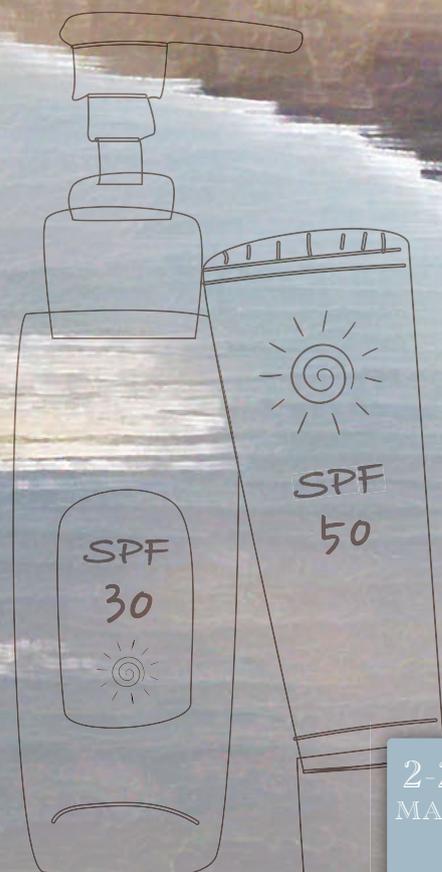


COSMETIC[®] TECHNOLOGY

RIVISTA DI SCIENZE COSMETOLOGICHE

ISSN 1127-6312 Bimestrale. Poste Italiane s.p.a. - Spedizione in Abbonamento Postale - D.L. 353/2003 (convertito in Legge 27/02/2004 n° 46) art. 1, comma 1, LO/MI

(SUN) PROTECTION
& REGENERATIVE
BEAUTY



CEC
EDITORE

2-2024
MAR-APR

Lo sviluppo di un prodotto solare: dal concetto alla sua realizzazione

I nuovi trend emergenti e le nuove restrizioni lo rendono sempre più una sfida per il formulatore

S. Cudrig

R&D manager cosmetic product
e medical devices
BIOFARMAGROUP
(Plant di San Pietro Viminario)
→ sonia.cudrig@gmail.com

Lavoro presentato a Making Cosmetics (Milano, 2023) nell'ambito della conferenza "Sviluppo di un prodotto solare dal concetto alla sua realizzazione"

PAROLE CHIAVE

Prodotto solare
Formulazione
Cristallizzazione
Restrizioni

ABSTRACT

Sunscreen product development: from concept to production

New emerging trends and new restrictions make it increasingly challenging for the formulator

The sunscreen product is responsible for protecting the skin from prolonged exposure to ultraviolet radiation, and, for this reason, considerable attention must be paid to its development. Sensitivity to environmental issues and attention to toxicological effects of some sunscreens have limited the use of various raw materials, complicating formulator's operations. Expectations towards sunscreen products have also evolved. Consumers seek multifunctional products that must have different features in addition to sunburn and erythema protection. Thus, the formulator's task is to be able to satisfy all demands and ensure a safe sun exposure.

RIASSUNTO

Il prodotto solare ha il compito di proteggere la pelle dall'esposizione protratta alla radiazione ultravioletta e per questo motivo è necessario porre molta attenzione al suo sviluppo. La sensibilità verso le problematiche ambientali e l'attenzione agli effetti tossicologici di alcuni filtri solari, hanno limitato l'uso di diverse materie prime e complicato l'attività del formulatore. Anche le aspettative nei confronti dei prodotti solari si sono evolute. Il consumatore ricerca prodotti multifunzionali che devono possedere attività diverse oltre a quella di protezione da scottature ed eritema. Compito del formulatore è riuscire a soddisfare tutte le richieste e garantire una sicura esposizione al sole.

INTRODUZIONE

L'esposizione alla radiazione solare non è da considerarsi sempre in maniera negativa. Se essa è graduale e moderata è fondamentale per la sintesi della vitamina D, quindi utile per il trattamento di condizioni patologiche correlate alla sua carenza. Ha un impatto positivo sul benessere psico-fisico della persona grazie allo stimolo della produzione di endorfine. Inoltre, migliora le condizioni di disturbi cutanei quali psoriasi, acne e patologie cutanee su base infiammatoria (1). Diversamente, in caso di un'esposizione prolungata, i prodotti solari sono necessari per proteggere la pelle dai danni indotti dai raggi UVA e UVB quali eritemi, scottature, iperpigmentazione post-infiammatoria, fotoaging e fotocarcinogenesi (2).

Questo articolo si pone l'obiettivo di far comprendere quanto sia complessa la formulazione di un prodotto solare che deve garantire una protezione ottimale della pelle esposta alle radiazioni ultraviolette. Non si tratta solamente di bilanciare correttamente filtri UVA e UVB ma vanno tenuti in considerazione molti altri fattori: nuovi trend di mercato, restrizioni regolatorie passando per quelli che sono limiti e vantaggi delle possibili formulazioni che si possono realizzare.

Le radiazioni solari hanno un impatto diverso sulla pelle (Figura 1) e, grazie all'utilizzo di un prodotto solare correttamente formulato, possano essere schermate.

Affinché il consumatore risulti efficacemente protetto, in primo luogo, è necessario garantire i valori della protezione solare riportati sull'etichetta del prodotto: questo è possibile bilanciando i filtri solari UV per ottenere una protezione ad ampio spettro nei confronti della radiazione UVB e UVA.

Una volta soddisfatto il primo e più importante requisito, si valuta la possibilità di soddisfare ulteriori richieste formulative.

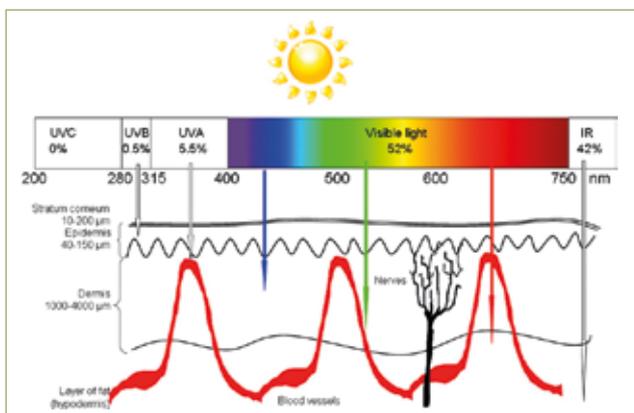


Figura 1 • Relazione tra pelle e radiazioni solari: azione della protezione solare. (Da: 3.)

Come descritto successivamente, in fase di formulazione, un aspetto di cruciale importanza è la corretta dispersione dei filtri UV, che non devono cristallizzare nel tempo, per non determinare perdita nel fattore di protezione solare e, più in generale, non compromettere l'efficacia e la sicurezza del prodotto.

FORMULARE IN BASE AI TREND DI MERCATO

In un'impresa del comparto cosmetico, lo sviluppo di un nuovo solare trova spunto dalle richieste del reparto marketing che, anche tenendo in considerazione le più recenti richieste del mercato, intende vantare specifici claim e richiede un preciso posizionamento del prodotto.

Conferire una protezione alta, essere un prodotto multifunzionale e associare altri benefici sono i claim maggiormente richiesti. La crescente consapevolezza dei danni provocati dalla radiazione solare ha determinato l'aumento di richieste di SPF alti, orientandosi a valori uguali o superiori a 30.

COMBINAZIONE DELLA PROTEZIONE SOLARE CON ALTRI BENEFICI

Tra gli altri benefici desiderati, l'attività idratante ricopre il primo posto nella classifica dei claim presenti nei nuovi lanci sul mercato come si può vedere dall'analisi di mercato condotta da Mintel e riportata in Figura 2.

Prodotti naturali e non pericolosi per l'ambiente

In questo periodo in cui stiamo vivendo una profonda crisi ambientale a livello globale, un altro trend rilevante è relativo allo sviluppo di formule naturali e non dannose per l'ecosistema marino. Si pone molta attenzione alla scelta dei filtri da utilizzare, ma questo non è l'unico aspetto. Tutti i componenti della formula devono soddisfare questo requisito: si prediligono ingredienti di derivazione naturale sia per quanto riguarda i polimeri che gli esteri e oli, gli emulsionanti non devono essere etossilati. Un claim molto richiesto dal consumatore è quello che riguarda l'indice di naturalità che deve essere il più alto possibile.

Protezione dalle altre radiazioni dello spettro

Non solo protezione verso i raggi UV (che rappresentano solo il 5% della radiazione che raggiunge la superficie terrestre) ma anche protezione dalle radiazioni

infrarosse (IR) e visibile che coprono tutto il restante spettro della radiazione. Per questa ragione, sempre più spesso vengono riportati in etichetta riferimenti alla protezione IR e luce blu (parte della radiazione visibile).

Dal punto di vista formulativo, per queste ultime protezioni non sono disponibili filtri solari specifici, pertanto si opta per l'inserimento in formula di sostanze funzionali in grado di contrastare i danni indotti dall'esposizione a radiazioni caratterizzate da queste lunghezze d'onda. Sono sempre maggiori gli studi scientifici che dimostrano come anche queste lunghezze d'onda siano in grado di indurre effetti dannosi sulle strutture cellulari dell'epidermide (4-5).

Resistenza all'acqua del prodotto solare

Un'altra importante proprietà e quindi un altro claim che si desidera attribuire a un prodotto solare è la resistenza all'acqua declinata in: Water Resistant (WR) o la Very Water Resistant (VWR) che garantisce la massima performance del prodotto; un prodotto formulato con queste caratteristiche permette di mantenere la protezione solare anche dopo il bagno in mare per esempio. Inoltre, il ridotto dilavamento dei filtri solari tutela anche l'ambiente, poiché riduce la quantità di filtri solari che finiscono direttamente nel mare.

Dal punto di vista formulativo, per riuscire a superare il test che consente l'attribuzione di queste proprietà WR o VWR non è sufficiente inserire in formula un polimero che conferisca questa proprietà ma bisogna porre attenzione alla scelta degli ingredienti e alla tipologia di formula; le emulsioni A/O sono sicuramente più performanti rispetto alle O/A, il sistema

emulsionante non deve contenere emulsionanti con un grado di idrofilia troppo elevato, i filtri solari idrosolubili devono essere inseriti in formula in percentuale ridotta (6).

FILTRI UV

Filtri organici di vecchia e nuova generazione

La protezione dalle radiazioni UV è una preoccupazione a livello globale e la stabilità ed efficacia dei prodotti solari dipende anche dalla prevenzione della ricristallizzazione dei filtri UV presenti nelle formulazioni. Tale problematica oggi è attuale: i filtri UV di nuova generazione sono solidi perlopiù in forma amorfa. Per essere inseriti nella formulazione devono essere solubilizzati in opportuno solvente oleoso ad alta polarità. A questo proposito, la scelta del corretto solubilizzante e l'appropriata predispersione sono fondamentali per prevenire la cristallizzazione dei filtri con conseguente perdita di efficacia del prodotto. I filtri di nuova generazione sono Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate (DHBB), Methylene Bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol (MBBT), Ethylhexyl Triazone (EHT) e Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (BEMT) e stanno progressivamente sostituendo quelli di vecchia generazione (Oxybenzone, Octinoxate, Octocrylene).

La complessità della formulazione solare aumenta con l'aumentare del fattore di protezione. Più alto è questo valore e più filtri solari devono essere impiegati e a concentrazione maggiore. Come è noto, la percentuale ammessa di filtri UV in un prodotto per la protezione solare è regolamentata e per raggiungere

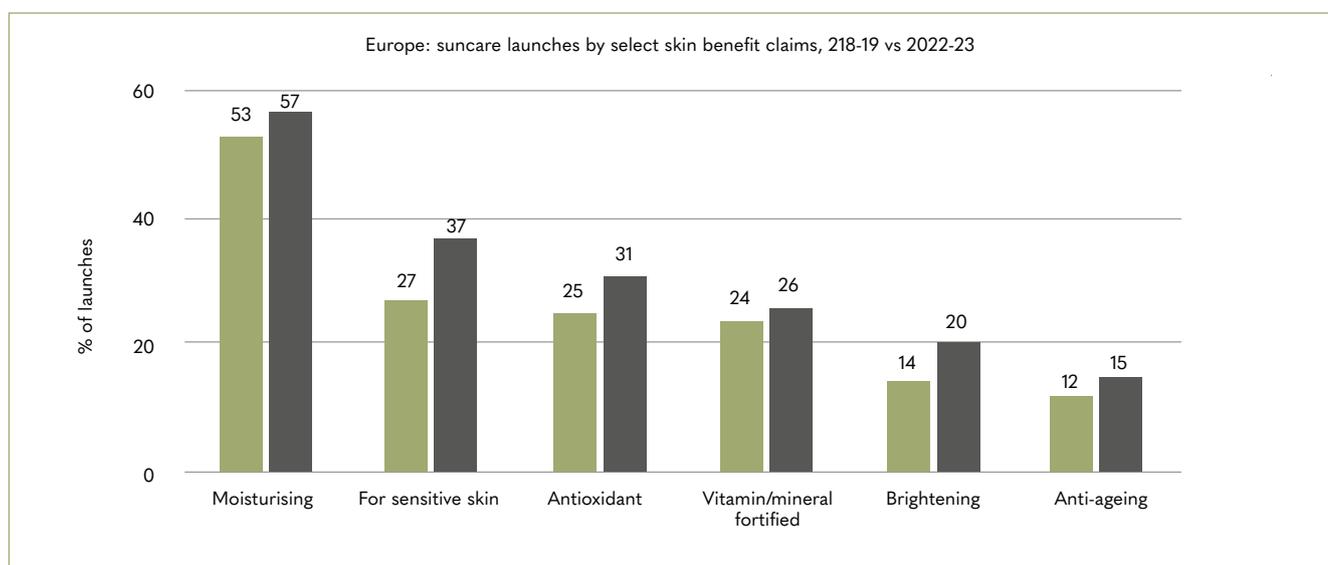


Figura 2 • Lanci sul mercato (%) di prodotti per la protezione solare caratterizzati da ulteriori proprietà (idratante, per pelle sensibile, antiossidante, con aggiunta di vitamine/minerali, illuminante, antiaging).

una protezione ottimale si devono inserire diversi filtri. Se è relativamente facile solubilizzare un filtro in un solvente, le cose si complicano quando diversi filtri e diversi solubilizzanti sono presenti contemporaneamente. Non sempre il solubilizzante migliore per un filtro UV è anche il solvente migliore per prevenirne la cristallizzazione e la presenza di più filtri e diversi solubilizzanti possono modificare l'efficienza della solubilizzazione, sia in positivo sia in negativo. Le potenziali interazioni che si possono instaurare in una formulazione complessa sono difficili da prevedere (7). Maggiore è la quantità di filtri UV presenti in formula e più alto è il rischio che possano verificarsi problematiche. Le formulazioni con alto valore di SPF sono quelle maggiormente a rischio di stabilità (2).

Il mercato oggi richiede formulazioni leggere, non untuose e appiccicose; di conseguenza il formulatore deve scegliere accuratamente la componente oleosa da inserire nella formula, riducendo al minimo necessario la sua quantità. Questo determina la possibilità che si formino soluzioni sovrassature di filtri UV in cui la possibilità di cristallizzazione è molto elevata (Figura 3). L'esposizione del prodotto a basse temperature è ritenuto uno dei fattori che maggiormente influenzano questo fenomeno.

Su questo possono influire altre sostanze ancillari presenti nella formula (8) che possono cioè accelerare o ritardare/evitare questo fenomeno: possono essere molecole che fungono da idratanti, ingredienti funzionali, sistema emulsionante e polimeri per conferire la resistenza all'acqua o booster del fattore di protezione. Prevedere la formazione di cristalli, da quanto descritto, diventa estremamente complesso.

La dispersione dei filtri organici

La formazione dei cristalli è un fenomeno complesso che può richiedere settimane o mesi prima che si verifichi. È una problematica che preoccupa molto il formulatore perché determina la riduzione della protezione del solare. È necessario monitorare attentamente nel tempo le stabilità e compatibilità delle formulazioni. I filtri UV organici che si presentano in forma solida devono essere disciolti separatamente nei solventi idonei prima dell'inserimento nella formula.

Successivamente, i campioni vengono sottoposti a stress termico in modo da accelerare la cristallizzazione. Se per le formulazioni trasparenti risulta facile identificare visivamente l'eventuale presenza di cristalli; nelle formulazioni opache è importante effettuare un corretto campionamento per verificarne la presenza. Nel caso di formulazioni opache iperfluide

è consigliabile effettuare una filtrazione a 50 µm per accertare l'assenza di cristalli nella formulazione.

Filtri inorganici

I filtri fisici o inorganici sono di derivazione naturale e per questo considerati migliori dal punto di vista di sicurezza d'uso nei confronti dell'uomo e dell'ambiente. Si tratta di titanio diossido (TiO₂) e zinco ossido (ZnO), minerali utilizzati nelle formulazioni solari per la loro capacità di assorbire la radiazione ultravioletta: il TiO₂ ha una maggiore capacità di assorbire la radiazione UVB mentre lo ZnO copre anche la radiazione UVA. La loro presenza in combinazione è necessaria per ottenere una protezione ad ampio spettro. Ridurre la dimensione nei range dei nanometri è necessario per migliorare le loro performance come filtri UV e la gradevolezza nelle formulazioni cosmetiche, ma aumenta il rischio che materiali di queste dimensioni possano essere assorbiti dalla pelle. Serve prestare molta attenzione alle dimensioni delle particelle per ottimizzare la protezione solare: è consigliabile utilizzare una combinazione di filtri fisici in forma micronizzata e in forma di nano-materiale. Formulare i prodotti solari utilizzando unicamente filtri fisici non è semplice. Il rischio che si formino agglomerati è molto alto e sono necessari i corretti disperdenti per evitare che si verifichi un calo di protezione solare.

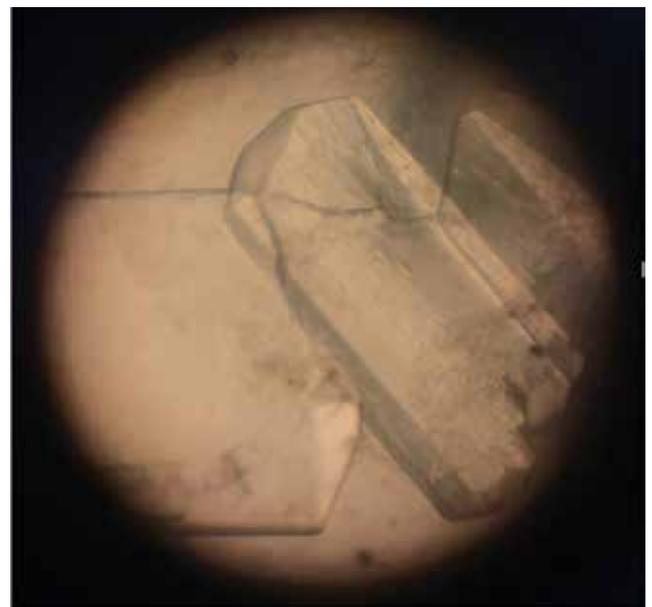


Figura 3 • Immagine al microscopio di un cristallo, realizzata durante lo sviluppo formulativo di un prodotto solare.

TIPOLOGIA DI FORMULAZIONI

Dal punto di vista tecnico si possono realizzare diverse tipologie di formulazioni: soluzioni lipo-alcoliche, soluzioni oleose, emulsioni, stick e forme in aerosol.

Ogni tecnologia presenta vantaggi e criticità. Esse vanno tenute in considerazione all'inizio dello sviluppo per proporre al cliente la forma cosmetica più adatta alle proprie esigenze.

Soluzioni lipo-alcoliche, oleose e stick: presentano il vantaggio di non contenere acqua e soddisfare questo trend sempre più sentito dal mercato. Non richiedono la presenza di conservanti che sono spesso sgraditi dal consumatore per il profilo di pericolosità che li caratterizza. Per contro, la presenza di etanolo rende il prodotto inadatto per l'applicazione su soggetti con pelle sensibile. Le soluzioni oleose non ottimizzano la resa dei filtri UV ed è necessario un sovradosaggio per ottenere un buon grado di protezione e raggiungere il corretto valore di SPF. In genere per questa tipologia di formulazione si prediligono fattori di protezione medio-bassa. Nella messa a punto di una formulazione in stick, il corretto livello di solidità e resistenza all'esposizione al calore sono le maggiori difficoltà che si riscontrano.

Emulsioni: sono ritenute le più idonee per i soggetti con cute sensibile e permettono di incorporare ingredienti idrosolubili e liposolubili. Con l'aumento del fattore di protezione, aumenta il rischio di fenomeni di instabilità quali separazione di fase, cremaggio, sedimentazione. Se poi in queste formule vengono inseriti anche ingredienti potenzialmente destabilizzanti, come per esempio conservanti alternativi a base di glicoli, si corre il rischio di interferire con la resa del sistema emulsionante rendendo ancora più difficoltoso il raggiungimento di una struttura stabile.

Aerosol: i prodotti in aerosol Bag On Valve (BOV) sono considerati eco-friendly in quanto il gas propellente è costituito da aria compressa. Sono adatti sia alle formulazioni in emulsione che a quelle in forma lipo-alcolica che in soluzione oleosa. Permettono una facile applicazione grazie all'erogazione continua, alla possibilità di mantenere la bombola anche in posizione completamente capovolta. Sono però particolarmente sensibili alla presenza di cristalli o agglomerati che possono potenzialmente ostruire i canali delle pastiglie degli erogatori. Altra tipologia di prodotto aerosol è quella della mousse: estremamente

gradevole all'applicazione, alta superficie specifica per cui facilita una uniforme distribuzione della protezione. La presenza del propellente non è sempre gradita al cliente.

RESTRIZIONI: REGOLATORIE E NON

Negli ultimi anni lo scenario regolatorio in ambito di prodotti solari è stato in fermento (9). Alcuni filtri UV sono ritenuti dannosi per l'ecosistema marino, altri sono stati identificati quali interferenti endocrini.

Il divieto di utilizzo del Benzofenone-3 e dell'Ethylhexyl Methoxycinnamate nelle isole Hawaii ha avuto una ripercussione mondiale e ha spostato l'attenzione dei consumatori verso quelli che possono essere i danni causati su alcuni organismi viventi. Alcuni studi scientifici correlano lo sbiancamento dei coralli con la presenza di questi filtri nelle acque marine, da qui il loro divieto di utilizzo in alcune aree geografiche particolarmente attente all'ambiente. Octocrylene e Homosalate sono invece stati riconosciuti come interferenti endocrini. Per le suddette ragioni, le richieste di sviluppo da parte delle aziende cosmetiche prevedono di rimuovere questi filtri dalle formulazioni, sebbene il parere del SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety) ne conferma la sicurezza d'uso nelle quantità ammesse.

Un altro tema sensibile è quello delle microplastiche: la Commissione Europea ha adottato misure che ne limita l'aggiunta intenzionale nei prodotti cosmetici. Nella definizione di microplastica rientrano ad esempio le particelle di polimeri sintetici organici con dimensione inferiore a 5 millimetri che abbiano la caratteristica di insolubilità e persistenza nell'ambiente. Diversi polimeri che servono per conferire la Water Resistance sono considerati microplastiche e per questo motivo devono essere rimossi dalle formulazioni e sostituiti.

La decisione dell'FDA di riconoscere solamente i filtri minerali come GRASE (General Recognised as Safe and Effective) ha rafforzato l'interesse dei consumatori nel ricercare formulazioni contenenti esclusivamente filtri UV minerali.

Complicano ulteriormente lo sviluppo altre restrizioni che possono arrivare dalle aziende che commercializzano i prodotti: le black list di ingredienti che non si desidera utilizzare e l'adesione a linee guida definite da organizzazioni che valutano l'impatto delle materie prime sull'ambiente o sull'uomo.

La diffusione di dati o studi scientifici che prendono in esame correlazioni tra determinate molecole e

l'insorgenza di patologie umane o danni ambientali hanno un grandissimo impatto mediatico e hanno una importante influenza sulle richieste dei consumatori molto spesso ancora prima che vengano confutati.

PROTEZIONE SOLARE E TUTELA AMBIENTALE

Una protezione con SPF 15 è in grado di assorbire il 93,3% della radiazione UV. Salendo, l'SPF 30 assorbe il 96,7% della radiazione e l'SPF 50+ raggiunge il 98,3% (10). È importante notare che la quantità di radiazione assorbita passando da un SPF 30 a un 50+ (poco più di un punto percentuale) ma per ottenere quest'ultimo valore bisogna raddoppiare la quantità di filtri. Di certo questo ha un importante impatto sulla sostenibilità ambientale. È stato stimato che ogni anno vengono rilasciate solamente nel mare Mediterraneo dalle 10.000 alle 15.000 tonnellate di prodotti solari. Queste considerazioni aprono il dibattito sulla necessità di continuare a inseguire i valori di protezione sempre maggiori richiesti dal marketing e sull'informazione al consumatore in merito alla reale protezione conferita dalle diverse tipologie di prodotti. Dal punto di vista della comunità scientifica e dei medici dermatologi il delta della protezione conferita da una protezione 50+ permette di proteggere maggiormente la pelle nel momento in cui il prodotto solare non fosse stato correttamente applicato. È noto che molte persone applicano meno prodotto solare dei 2 mg/cm² previsti dalle linee guida per la valutazione del fattore di protezione (11).

Una possibile soluzione per cercare di bilanciare al meglio l'impatto ambientale e protezione della pelle è cercare di garantire la massima performance dei filtri solari, solubilizzandoli nella maniera migliore possibile o inserendo booster che ne potenzino la loro attività. In questo modo si riesce a ridurre la quantità di filtri UV necessari nelle formule.

CONCLUSIONI

La messa a punto di un nuovo prodotto cosmetico per la protezione solare è sempre più complessa. Il formulatore ha un ruolo molto importante perché deve bilanciare correttamente il fattore di protezione e sviluppare una formula stabile che garantisca le performance vantate. Per restare al passo con i nuovi trend di mercato, con le richieste del marketing e per

sostituire gli ingredienti non più ammessi da restrizioni regolatorie (e non), deve ricercare nuove materie prime. L'introduzione di ingredienti innovativi può però rappresentare un rischio per la stabilità del prodotto finale. Per questo motivo è molto importante avere un'ottima conoscenza delle materie prime e delle possibili interazioni che potrebbero avere con gli altri componenti. Avere un confronto con i propri fornitori di fiducia può essere un valido supporto nella selezione degli ingredienti più idonei e innovativi in grado di risolvere problematiche tecniche che si presentano.

Il formulatore deve mantenere il giusto equilibrio tra scientificità e creatività per riuscire a soddisfare tutte le richieste che riceve dal cliente; per questo deve mettere in campo le sue conoscenze, competenze tecniche e l'esperienza acquisita negli anni.

Bibliografia

1. Rácz E, Prens EP. Phototherapy of psoriasis, a chronic inflammatory skin disease. *Adv Exp Med Biol.* 2017;996:287-294.
2. Matsumura Y, Ananthaswamy HN. Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin. *Toxicol Appl Pharmacol.* 2004;195(3):298-308.
3. Juzeniene A, Brekke P, Dahlback A et al. Solar radiation and human health. *Rep Prog Phys.* 2011; 74(6):1-56.
4. Pourang A, Tisack A, Ezekwe N et al. Effects of visible light on mechanisms of skin photoaging. *Photodermatol Photoimmunol Photomed.* 2022;38(3):191-196.
5. Tsai SR, Hamblin MR. Biological effects and medical applications of infrared radiation. *J Photochem Photobiol B.* 2017;170:197-207.
6. Hanay C, Osterwalder U. Challenges in Formulating Sunscreen Products. *Curr Probl Dermatol.* 2021;55:93-111.
7. da Silva Souza ID, Berkowitz E, Chea JD et al. Efficient UV filter solubilizers prevent recrystallization favoring accurate and safe sun protection. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018;10(47):40411-40423.
8. Calixto LS, Maia Campos PMBG, Savary G, Picard C. Interactions between UV filters and active substances in emulsion: Effect on microstructure, physicochemical and in-vivo properties. *Int J Pharm.* 2018;553(1-2):220-228.
9. Lodén M, Beitner H, Gonzalez H et al. Sunscreen use: controversies, challenges and regulatory aspects. *Br J Dermatol.* 2011;165(2):255-262.
10. Schalka S, Steiner D, Ravelli FN et al. Brazilian consensus on photoprotection. *An Bras Dermatol.* 2014;89(6 Suppl 1):1-74.
11. Bissonnette R, Nigen S, Bolduc C. Influence of the quantity of sunscreen applied on the ability to protect against ultraviolet-induced polymorphous light eruption. *Photodermatol Photoimmunol Photomed.* 2012;28(5):240-243.