

# STUDIO FORMULATIVO DI ASSOCIAZIONI SILICONE/POLIMERO PER SISTEMI OLIO IN ACQUA

A.C.Cortese<sup>1</sup>, A. Semenzato<sup>1</sup>, G. Baratto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Università di Padova, Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, via F. Marzolo, 5, 35131 Padova  
[annachiara.cortese@unipd.it](mailto:annachiara.cortese@unipd.it), [alessandra.semenzato@unipd.it](mailto:alessandra.semenzato@unipd.it)

<sup>2</sup>Unifarco SpA, Cal Longa 62, I 32035 S.Giustina (BL)  
[baratto@unifarco.it](mailto:baratto@unifarco.it)

**Sommario** In questo studio è stata valutata la possibilità di realizzare mediante l'uso di associazioni silicone/polimero forme tecniche innovative caratterizzate da proprietà applicative e funzionali intermedie tra le emulsioni O/A ed i sistemi *crema-gel*. L'emulsionante oggetto di questo studio è un nuovo derivato siliconico (PEG-12 dimethicone) con proprietà emulsionanti di tipo olio in acqua; i sistemi polimerici scelti (poliacrilammidi, acrilati, acriltaurati etc..) di carattere idrofilo sono prodotti commerciali largamente impiegati come modificatori reologici di prodotti detergenti, emulsioni O/A o come sistemi polimerici per la preparazione di *crema-gel*; la fase oleosa è stata variata in funzione delle diverse caratteristiche chimico-fisiche. Sono state realizzate tre sistematiche formulative per valutare i contributi alla struttura del sistema rispettivamente forniti dal polimero, dal derivato siliconico e dalla tipologia di fase oleosa. I prodotti sono stati analizzati mediante microscopia ottica per la definizione delle loro caratteristiche morfologiche, ed analisi reologica per la valutazione delle proprietà strutturali e di flusso. I risultati ottenuti hanno evidenziato i diversi contributi dell'emulsionante e del sistema polimerico alle proprietà del formulato: mentre i polimeri strutturano efficacemente la fase esterna acquosa, stabilizzando il sistema, il derivato siliconico svolge il suo ruolo all'interfaccia, riducendo la dimensione dei *droplets* e conferendo una elevata omogeneità alla fase dispersa. La struttura del sistema risulta invece praticamente indipendente dalla qualità degli oli, anche quando si introducono filtri solari liposolubili per funzionalizzare la struttura. I risultati ottenuti hanno quindi dimostrato la versatilità di questo nuovo tipo di sistema che permette di realizzare formulazioni dotate di elevata stabilità e ottima gradevolezza sensoriale, molto facili da realizzare industrialmente anche a freddo.

**Parole Chiave.** Emulsioni, associazioni polimeriche, silicone, prodotto cosmetico

## 1. INTRODUZIONE

Il prodotto cosmetico di successo deve coniugare requisiti di funzionalità e di gradevolezza sensoriale per poter soddisfare le esigenze del consumatore, oggi sempre più orientato verso prodotti con *texture* leggera, facilmente spalmabili e poco untuosi. Per questo motivo più dell'80% dei cosmetici *skin-care* presenti sul mercato si basa su forme tecniche di tipo emulsione olio in acqua o *crema-gel*, formulazioni in cui polimeri, opportunamente modificati, svolgono contemporaneamente il ruolo di emulsionanti e modificatori reologici, e utilizzano come fase oleosa lipidi di sintesi a bassa untuosità, facilmente spalmabili e/o polimeri siliconici [1]. Questi ultimi, infatti, per la loro bassa tensione superficiale risultano particolarmente stendibili e contrariamente ai lipidi, derivati del carbonio, esplicano una azione emolliente priva di effetto untuoso [2-3]. Questo studio si propone di valutare le caratteristiche strutturali ed i vantaggi applicativi derivanti

dall'impiego di un nuovo derivato siliconico (PEG-12 dimethicone), dotato di proprietà emulsionanti di tipo olio in acqua, in associazione con polimeri idrofili di diversa natura (poliacrilammidi, acrilati, acriltaurati). Il lavoro ha previsto la formulazione di quattro diverse sistematiche di prodotti in cui, mantenendo fissi i rapporti di concentrazione delle fasi, è stato valutato, tramite analisi reologica e microscopia ottica, il contributo alla struttura del materiale riconducibile all'emulsionante siliconico, alla natura dei polimeri e della fase oleosa e di filtri solari come agenti funzionali.

## **2. PARTE SPERIMENTALE**

### **2.1 Materiali**

*Emulsionante siliconico:* PEG-12 dimethicone, un polidimetilsilossano modificato tramite legami eteri con residui di PEG (DC 5329 Dow Corning).

*Modificatori reologici:* AVC (Ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer-Clariant), SEPIGEL 305 (Polyacrylamide, C13-14 Isoparaffin, laureth-7 – Seppic), SIMULGEL EG (Sodium acrylate/ sodiium acryltaurate copolymer, isohexadecane, polysorbate 80 – Seppic), CARBOPOL AQUA SF-1 (Acrylates copolymer– Noveon)

*Fase oleosa:* siliconi lineari (DC200 fluid – Dimethicone, Dow Corning), esteri di sintesi (Miritol 318 - Caprylic/Capryc Triglyceride , Cetiol SN - Cetearyl Isonanoate, Cognis) , olio di vaselina ( Paraffin oil - grado FUI).

*Filtri solari:* UVINUL®A PLUS (Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate), UVINUL® T150 (Ethylhexyl Triazone), PARSOL® MCX (ethylhexyl methoxycinnamato), PARSOL® 1789 (Butyl methoxydibenzoylmethane)

### **2.2 Sistematiche formulative:**

- 1) variando la qualità del modificatore reologico, a parità di qualità e quantità di fase dispersa (20%) e di emulsionante siliconico (4%);
- 2) i corrispondenti prodotti formulati senza emulsionante siliconico;
- 3) variando la natura chimica della fase oleosa (rapporti % tra le fasi costanti)
- 4) funzionalizzare la fase oleosa con filtri solari

### **2.3 Strumentazione e procedure**

*Preparazione delle emulsioni:* disperdere lentamente l'acqua nella fase oleosa contenente l'emulsionante siliconico utilizzando un agitatore a pale. Aggiungere i modificatori reologici (se necessario predispersi in acqua) mediante turboemulsore Ultra-Turrax T25 fino a completa omogeneizzazione (8000 rpm per 2') Il processo può essere condotto a freddo, se la fase oleosa non necessita di fusione.

*Analisi ottica:* l'analisi morfologica dei prodotti è stata eseguita mediante microscopio ottico Leitz Laborlux S con obiettivo ad immersione a 1000x collegato ad sistema di analisi d'immagine.

*Analisi reologica:* la caratterizzazione delle proprietà reologiche è stata condotta in condizioni di flusso continuo ed oscillatorio utilizzando un reometro rotazionale Haake RS-100 termostato ad acqua, alla temperatura di  $25^{\circ}\text{C}\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ , dotato di sensore a piatti zigrinati PP35 gap 0.5 mm. Misure in funzione della temperatura (Temperature sweep) sono state condotte in condizioni di linearità a stress e frequenza costanti (1Hz) nell'intervallo di temperatura 20-60°C (gradiente  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .) e procedure di tipo combinato con *step* di flusso a  $1000\text{s}^{-1}$  condotte per 5'.

### 3. RISULTATI

La prima fase del lavoro ha previsto l'identificazione dei rapporti di concentrazione emulsionante siliconico /polimero necessari a conferire stabilità al sistema. E' stato quindi realizzato uno *screening* formulativo variando la quantità di derivato siliconico e la quantità/qualità dei diversi polimeri da soli o in associazione tra loro e condotta una valutazione morfologica dei preparati tramite analisi ottica. E' stato quindi possibile verificare che la concentrazione di emulsionante siliconico, in grado di garantire la migliore dispersione della fase interna, corrisponde al 4% p/p e che per ottenere prodotti caratterizzati da buona stabilità, esso necessita di concentrazioni di polimero non inferiori al 4% (Fig.1) Al di sotto di tale concentrazione si ha separazione di acqua nell'arco di giorni o settimane.

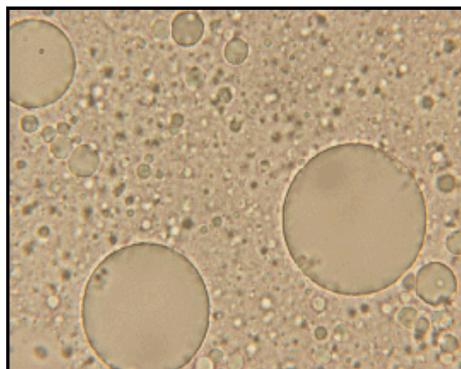


Figura 1. analisi ottica a 1000x di un campione preparato con il 2% di polimero.

Sono stati studiati i profili reologici dei formulati ottenuti con associazioni di polimeri diversi secondo la formula seguente:

FASE OLEOSA	% p/p	FASE ACQUOSA	% p/p
Dimethicone	10	<b>Emulsionante siliconico</b>	<b>4</b>
Paraffin oil	3	<b>Polimero</b>	<b>4</b>
Isostearyl Isonanoate	4	Preservante	0.2
Caprylic Capric Triglyceride	3	Acqua	71.8

Tabella.I : formulazione quali-quantitativa del sistema emulsionante siliconico/polimero

In figura 2 sono riportati gli andamenti della viscosità in funzione dello stress applicato di tre campioni denominati rispettivamente : S (Sepigel 305-Simulgel EG) A (Sepigel 305-AVC) C (Sepigel 305-Carbopol Aqua SF-1).

Tutti i formulati presentano andamenti di tipo pseudoplastico, con valori molto vicini di  $\eta_{zero}$  e di  $\tau_{critico}$ . Esistono differenze significative solo negli andamenti delle curve di caduta, che mostrano pendenze maggiori per il campione C, in accordo con la presenza di acrilati, e andamenti più gradualmente nei formulati contenenti acriltaurati (A, S).

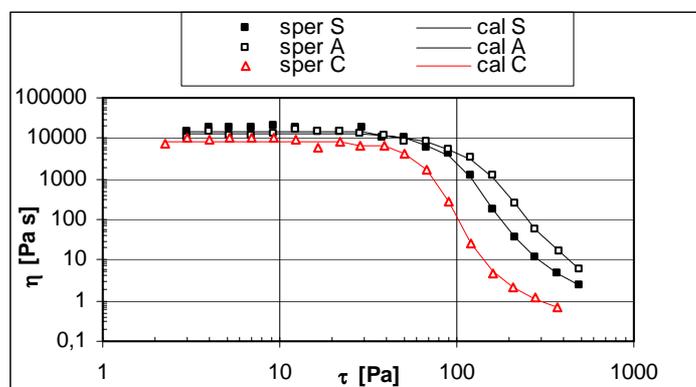


Figura 2. Viscosità vs stress (*fitting* calcolato con eq. Carreau )

L'analisi delle proprietà viscoelastiche (Fig.3) ha confermato la presenza in tutti i campioni di strutture di tipo *weak-gel*, con andamenti di  $G'$  e  $G''$  poco dipendenti dalla frequenza e valori assoluti dei moduli inferiori alla terza decade. I valori assoluti più elevati si registrano per il campione S, in cui è stata utilizzata come miscela di polimeri l'associazione poliacrilammide / acriltaurato copolimero.

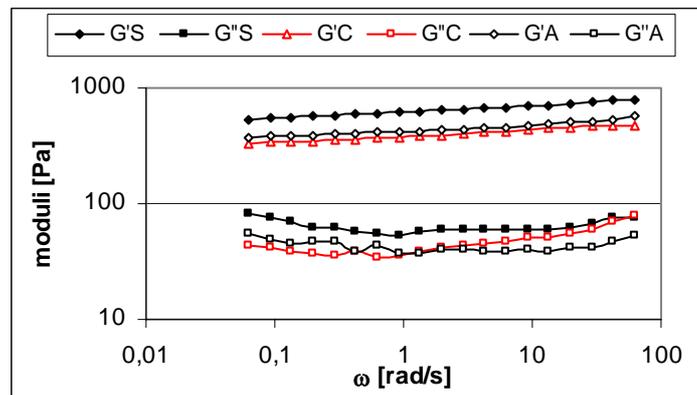


Figura 3. Andamenti di  $G'$  e  $G''$  in funzione della frequenza

Confrontando le immagini ottenute tramite microscopia ottica relative ai medesimi campioni formulati con (**campione S**) (Fig.4a) e senza (**campione SF**) il derivato siliconico,(Fig.4b) si osservano macroscopiche differenze nelle dimensioni dei droplets e nella loro uniformità di distribuzione, confermando come esso si localizzi all'interfaccia acqua/olio favorendo la dispersione della fase interna e svolgendo quindi un ruolo emulsionante.

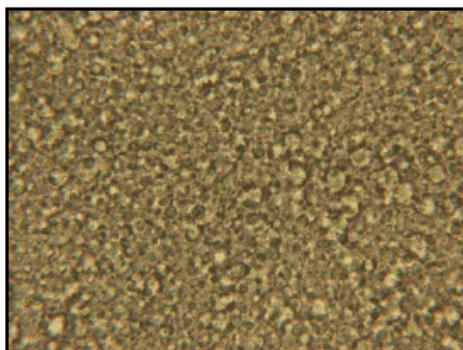


Figura 4a: emulsione (campione S)

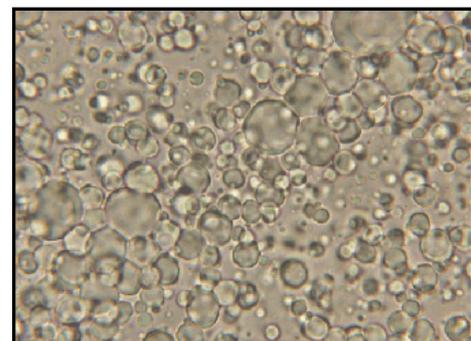


Figura 4b: crema/gel (campione SF)

Le evidenti differenze morfologiche non trovano riscontro nelle misure reologiche dei campioni che non mostrano differenze significative né di tipo qualitativo, né di tipo quantitativo, come dimostra il confronto tra i parametri reologici ottenuti sia in condizioni di flusso continuo ( $\eta_{zero}, \tau_{critico}$ ) che oscillatorio ( $G', G''$ ) mostrati in Tabella II.

CAMPIONE	$\eta_{zero}$ [Pa s]	$\tau_{crit.}$ [Pa]	$G' 1 \text{ Hz}$ [Pa]	$G'' 1 \text{ Hz}$ [Pa]
S	15080	66.5	622	53.2
SF	13637	98.4	574	45.9

Tabella II Parametri reologici ricavati da misure in continuo a stress controllato, tramite *fitting* con l'equazione di Carreau, ed in funzione della frequenza di oscillazione

Le differenze strutturali tra i due sistemi risultano, invece, apprezzabili se si eseguono misure delle proprietà viscoelastiche in funzione della temperatura in condizioni di linearità (Fig.5) o misure ad alto *shear* in condizioni di moto continuo (Fig.6).

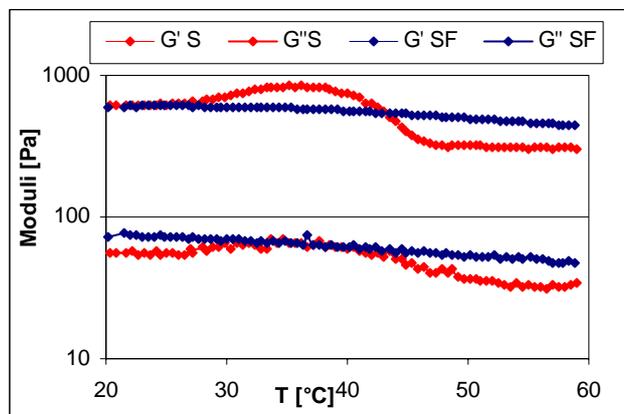


Figura 5. Andamenti di  $G'$  e  $G''$  in funzione della temperatura

La transizione delle proprietà viscoelastiche, registrata intorno ai 40°C nel prodotto che contiene l'associazione silicone/polimero (**campione S**), può essere ragionevolmente ricondotta alla variazione di equilibri di interfaccia, dal momento che nel prodotto in cui l'emulsionante silconico non è presente (**campione SF**) si osserva un andamento poco dipendente dalla temperatura.

La presenza di una struttura più complessa nel campione S è stata confermata da misure condotte ad alto *shear*, ovvero in condizioni di energia maggiore che si avvicinano a quelle utilizzate quando si spalma il prodotto sulla pelle. Sono state quindi condotte, su entrambi i campioni, misure in funzione del tempo a velocità di deformazione costante (500 sec<sup>-1</sup> per 15'') adatte a simulare il comportamento reologico dei materiali in condizioni applicative [4].

Come mostrato in figura 6 il sistema emulsionante/polimero (**campione S**) mostra due diversi *steps* di risposta: inizialmente esso presenta una viscosità maggiore rispetto al prodotto preparato con il solo polimero, mentre dopo circa 100 secondi essa registra una brusca diminuzione e raggiunge un valore costante inferiore a quello del crema-gel (**campione SF**). Questo comportamento può

spiegare, almeno in parte, la differenza sensoriale tra i due campioni e avvalora l'ipotesi che in questa formulazione coesistono, di fatto, una struttura fine di tipo emulsionato all'interfaccia acqua/olio ed una gelificata in fase esterna.

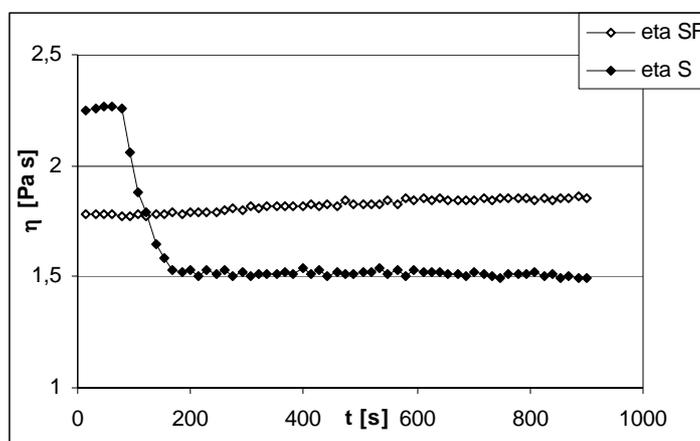


Figura 6 Andamento della viscosità in funzione del tempo a 500 sec<sup>-1</sup>

E' stata infine valutata l'influenza della natura chimica della fase oleosa sulla struttura dei formulati. In particolare è stata valutata la variazione delle proprietà reologiche in funzione dell'aumento della frazione di olio siliconico nella fase oleosa (da 0 al 50%): i risultati riportati in tabella III mostrano differenze non significative nei valori di eta zero e G' dei prodotti e suggeriscono che, contrariamente a quanto riscontrato per gli emulsionanti siliconici acqua in olio [5], la presenza di un olio chimicamente simile all'emulsionante non sia necessaria per la formazione dei *droplets*.

Frazione SILICONICA %	η zero [Pa s]	τ crit. [Pa]	G' 1Hz [Pa]	G'' 1Hz [Pa]
0	13600	53.6	540	53.4
25	13732	73.6	619	58.4
50	15079	66.5	622	53.2

Tabella III. Parametri reologici ricavati da misure in continuo a stress controllato, tramite *fitting* con l'equazione di Carreau, ed in *frequency sweep*

I risultati ottenuti dimostrano che l'impiego di associazioni silicone/polimero come sistema emulsionante di un prodotto cosmetico possa rappresentare una interessante innovazione nel campo formulativo, coniugando efficacemente gli aspetti funzionali tipici delle emulsioni con quelli sensoriali tipici dei crema-gel. Il sistema presenta inoltre alcuni requisiti molto interessanti per la formulazione dei prodotti solari, poiché è molto flessibile rispetto alla natura chimica della fase oleosa, mostra proprietà viscoelastiche coerenti con la formazione di film sulla cute e risulta scarsamente dipendente dalla temperatura. Nell'ultima fase del lavoro sono state quindi realizzate una serie di formulazioni contenenti filtri organici liposolubili e miscele di lipidi vegetali secondo la seguente formula generale:

FASE OLEOSA	% p/p	FASE ACQUOSA	% p/p
<b>Filtri UV*</b>	10	<b>Emulsionante siliconico</b>	<b>4</b>
Butyrospermum parkii	3	<b>Polimero</b>	<b>4</b>
Olus	4	Preservante	0.2
Squalane	3	Acqua	71.8

Tabella IV. Composizione quali/quantitativa dei filtri solari introdotti in fase oleosa

A titolo di esempio viene di seguito riportata la caratterizzazione reologica e funzionale del campione contenente una miscela di filtri formata da:

- ✓ Ethylhexyl triazone 3%
- ✓ Butyl methoxydibenzoylmethane 3%
- ✓ Ethylhexyl methoxycinnamato 4%

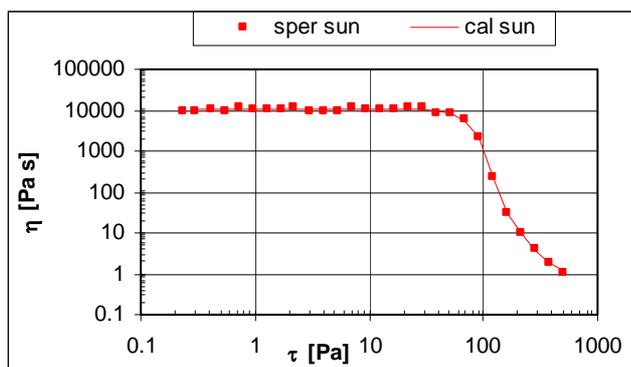


Figura 7. Viscosità vs stress (fitting calcolato con eq. Carreau)

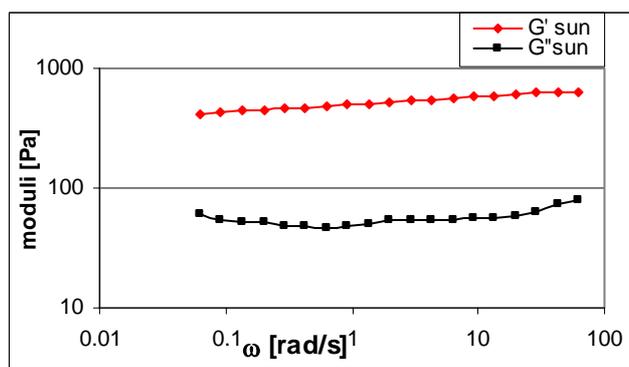


Figura 8: Andamenti di  $G'$  e  $G''$  in funzione della frequenza

L'inserimento nella formulazione di una miscela di lipidi vegetali e di filtri solari non comporta quindi problemi nella formazione della struttura, a conferma della versatilità del sistema emulsionante. Anche le caratteristiche applicative dei formulati si dimostrano adatte alla realizzazione di un prodotto solare: oltre alla resistenza termica ed alla gradevolezza sensoriale già menzionate, i prodotti, sottoposti a ad alti livelli di energia per simulare la fase di applicazione sulla pelle ( $1000s^{-1}$  per 5 minuti), mostrano proprietà viscoelastiche in grado di garantirne sia la spalmabilità che la formazione di film omogeneo sulla pelle (Fig 9.).

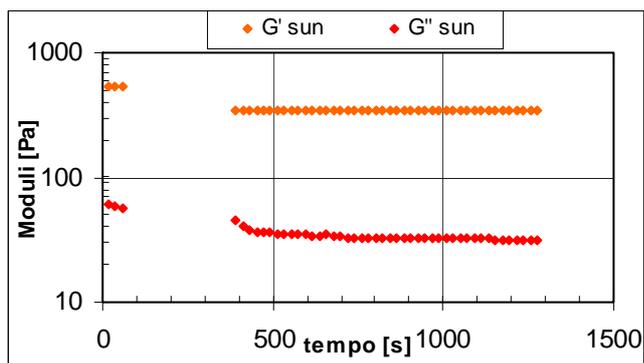


Figura 9a: Andamento di  $G'$ ,  $G''$  in funzione del tempo prima e dopo lo *step* di flusso di  $1000s^{-1}$  per 5min (procedura combinata)

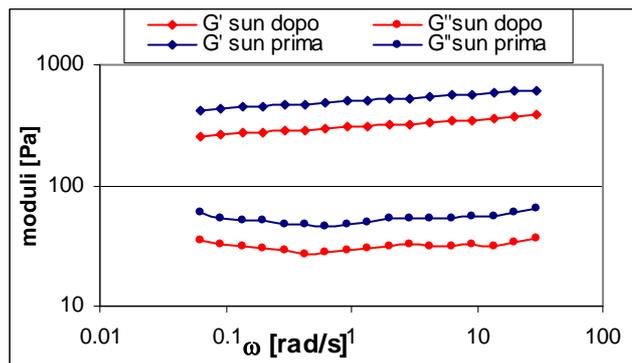
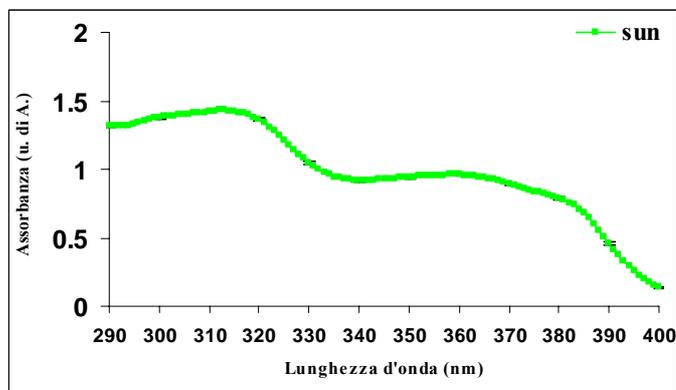


Figura 9b: Andamento di  $G'$ ,  $G''$  in funzione della frequenza prima e dopo lo *step* di flusso di  $1000s^{-1}$  per 5min

La valutazione *in vitro* del fattore di protezione solare [6] è stata eseguita presso il laboratorio Eurochem Ricerche s.r.l. utilizzando un apparecchio che misura tramite una sfera di integrazione la trasmittanza diffusa (Labsphere UV 1000s Ultraviolet Transmittance Analyser) ed impiegando un vetrino in quarzo e PMMA come substrato per l'applicazione dei prodotti .

Lo spettro di assorbimento, ottenuto come media di cinque vetrini distinti su ognuno dei quali sono state eseguite cinque misurazioni nei diversi punti, ed i relativi parametri funzionali sono di seguito riportati:



<b>SPF</b>	<b>20.89</b>
<b>UVA/UVB Ratio</b>	<b>0.61</b>
<b><math>\lambda_{crit}</math> nm</b>	<b>370</b>

In conclusione, questo studio ha evidenziato come l'uso di emulsionanti siliconici in associazione con derivati polimerici possa rappresentare una valida innovazione formulativa per prodotti *skin care*.

Ciascun elemento svolge infatti all'interno del prodotto ruoli distinti, ma tra loro complementari. L'azione del polimero si concretizza di fatto nella fase continua acquosa, che risulta ben strutturata con proprietà prevalenti di tipo gelificato; l'emulsionante siliconico invece, per le sue peculiari caratteristiche chimico-fisiche si posiziona all'interfaccia acqua/olio, dove riduce efficacemente la tensione tra le due fasi con un meccanismo emulsionante propriamente detto, permettendo la formazione di *droplets* di fase interna di piccole dimensioni e migliora la sensorialità del prodotto.

I sistemi risultano, inoltre, facilmente preparabili a livello industriale ed i costi di produzione possono essere contenuti adottando processi a freddo, laddove si utilizzino fasi oleose liquide a temperatura ambiente.

Gli studi condotti su formulati contenenti filtri solari, se pur preliminari, hanno confermato che l'associazione silicone/polimero presenta caratteristiche di termodipendenza e proprietà reologiche adatte a soddisfare i requisiti sensoriali e funzionali di questa categoria di cosmetici .

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] Mitsui T. New Cosmetic Science Part II *Skin care Cosmetics* 320-369 Elsevier Science B.V. (1997)
- [2] Dow Corning Silicones Beyond skin feel, [www.dowcorning.com](http://www.dowcorning.com)
- [3] Bischoff R., Cray S.E. Polysiloxanes in macromolecular architecture. *Progress in Polymer Sciences*, 24; 185-219 (1999)
- [4] D'antona P., Zantomio F., Baratto G., Semenzato A. Quantifying structural parameters of emulsions: emollients *3rd World Congress on Emulsions* 161p1-5 (2002)
- [5] Lapasin R, Terconi M., Baratto G., Semenzato A. Reologia di emulsioni inverse concentrate *Atti VIII Conv. Naz. SIR*, 223-227 (2004)
- [6] Sayre RM (1992) In Vitro sunscreen testing: the vehicle effect *Cosm Toil* 107(9) 105-112