



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

PROJEKT OPERAČNÍHO PROGRAMU
VZDĚLÁVÁNÍ PRO KONKURENCESCHOPNOST

ZVYŠOVÁNÍ EXKLUZIVITY VÝUKY TECHNOLOGIE TUKŮ,
KOSMETIKY A DETERGENTŮ
REGISTRAČNÍ ČÍSLO CZ.1.07/2.2.00/28.0132

KOSMETICKÉ PŘÍPRAVKY A PROSTŘEDKY

ING. JIŘÍ KREJČÍ, CSc.

FAKULTA TECHNOLOGICKÁ
UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ

VÝVOJ TOHOTO UČEBNÍHO TEXTU JE SPOLUFINANCOVÁN
EVROPSKÝM SOCIÁLNÍM FONDEM A STÁTNÍM ROZPOČTEM ČESKÉ REPUBLIKY

O projektu

Učební text byl vyvinut v rámci projektu Operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost „Zvyšování exkluzivity výuky technologie tuků, kosmetiky a detergentů“, registrační číslo CZ.1.07/2.2.00/28.0132, jehož příjemcem je Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

Projekt si klade jako hlavní cíl vytvořit moderní, inovativní studijní materiály pro vzdělávání v oblasti tuků, kosmetiky a tenzidů. Rozhodujícím momentem pro realizaci projektu je nově akreditovaný bakalářský obor Technologie výroby tuků, kosmetiky a detergentů a existence navazujícího magisterského oboru Technologie a ekonomika tuků, detergentů a kosmetiky. Takto koncipovaná kombinace studia je jedinečná v celé ČR.

Výstupem projektu bude vytvoření sofistikovaných studijních materiálů ve formě e-learningových modulů, návodů do laboratorních cvičení, tvorba instruktážních video spotů a přednášky externích odborníků. Inovace budou v souladu se znalostní ekonomikou studia vycházející z požadavků trhu práce.

Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Abstrakt

Učební texty jsou určeny pro studenty III. ročníku bakalářského studia studijního oboru Technologie výroby tuků, kosmetiky a detergentů v rámci studijního programu Chemie a technologie potravin. Text je rozdělen do 4 oddílů A až D.

První oddíl (A) seznamuje studenty se základními pojmy z oblasti kosmetiky včetně legislativy EU.

Druhý oddíl (B) zdůrazňuje nutné znalosti z dermatologie potřebné pro pochopení dalšího textu.

Třetí oddíl (C), který je rozdělen do 9 podkapitol, je zaměřen na nejdůležitější materiály, které mohou být součástí běžných kosmetických přípravků.

Obsahem čtvrtého oddílu (D) je popis různých typů kosmetických přípravků. Důraz je kladen na formy přípravků a rámcový popis některých druhů funkční a dekorativní kosmetiky.

Cílová skupina

Cílovou skupinou tohoto textu jsou studenti bakalářského akreditovaného programu Chemie a technologie potravin FT UTB ve Zlíně, studijního oboru Technologie výroby tuků, kosmetiky a detergentů.

Obsah

A Kosmetické přípravky, základní pojmy a legislativní ustanovení	5
1 Úvod.....	5
2 Legislativa kosmetických přípravků	5
2.1 Základní pojmy	6
2.2 Odpovědnost za uvedení KP na trh	7
2.3 Dozor nad trhem	9
2.4 Typy kosmetických přípravků	10
B Anatomie a fyziologie kůže.....	12
1 Anatomie kůže	12
1.1 Stavba kůže	12
2 Kožní adnexa	23
2.1 Keratinizovaná kožní adnexa	23
2.2 Adnexa produkující sekret.....	29
C Kosmetické ingredience	32
1 Lipidy.....	32
1.1 Homolipidy	33
1.2 Heterolipidy	33
1.3 Komplexní lipidy.....	34
1.4 Mastné kyseliny	34
2 Tuky a oleje	36
2.1 Živočišné tuky	37
2.2 Rostlinné oleje	38
3 Vosky	42
3.1 Rostlinné recentní vosky	42
3.2 Fosilní rostlinné vosky.....	43
3.3 Živočišné vosky	43
4 Hydratační přísady	45
4.1 Humektanty.....	45
4.2 Biopolymery a jejich hydrolyzáty	47
4.3 Látky s primárně jiným než hydratačním účinkem	49
5 Povrchově aktivní látky.....	50

5.1	Základní charakteristiky povrchově aktivních látek	50
5.2	Tenzidy čistících systémů	54
5.3	Tenzidy jako emulgátory	59
6	Konzervační přísady	60
6.1	Antimikrobikum a kosmetický přípravek	60
6.2	Typy antimikrobik	61
7	Stabilizátory kosmetických kompozic	66
7.1	Antioxidanty	66
7.2	Stabilizátory kosmetických přípravků	70
8	Barviva	70
8.1	Přírodní barviva	71
8.2	Syntetická barviva	73
8.3	Pigmenty	75
9	Odoranty	77
9.1	Přírodní odoranty	77
9.2	Syntetické vonné látky	80
9.3	Aplikace vonných látek	88
D	Kosmetické přípravky	92
1	Formy kosmetických přípravků	92
1.1	Roztoky (vody, tonika)	92
1.2	Lotiony	93
1.3	Emulze	93
1.4	Aerosoly	95
2	Funkční kosmetika	95
2.1	Přípravky péče o kůži (<i>skin care</i>)	96
2.2	Tělová kosmetika	98
2.3	Vlasová kosmetika	108
3	Dekoratивní kosmetika	119
3.1	Pudry	120
3.2	Podkladové báze	121
3.3	Přípravky pro ošetření rtů	123
3.4	Přípravky pro ošetřování nehtů	125
	Seznam literatury	131

Seznam tabulek	133
Seznam rovnic	135
Seznam zkratek	136

A Kosmetické přípravky, základní pojmy a legislativní ustanovení

Studijní cíle: Seznámit studenty se základní legislativou používanou v oblasti kosmetiky.

Klíčová slova: Kosmetický přípravek, kosmetické ingredience, odpovědná osoba.

Potřebný čas: 2 hodiny

1 Úvod

Kosmetický průmysl patří vedle farmaceutických výrob k nejdynamičtějším a nejziskovějším odvětvím vůbec. Na trhu je k dispozici velké množství kosmetických přípravků se širokým záběrem použití. Kosmetický průmysl je také často označován jako C and T průmysl (cosmetics and toiletries).

Většina kosmetických přípravků (KP) je určena k přímé aplikaci na lidskou pokožku, popř. její orgány (např. vlasy). Jejich působení na kůži může být krátkodobé (tzv. oplachovací KP-rinse off KP), popřípadě delší (KP zůstávající na kůži – leave on KP). Vzhledem k přímému styku KP s pokožkou je nutné zajistit, aby jeho působení, bez ohledu na dobu, bylo bezpečné.

Kosmetické přípravky jsou často multikomponentní z důvodu zajištění jejich správné funkce. To znamená, že přísné požadavky jsou kladeny i na všechny komponenty (ingredience, přísady) KP. Prakticky všechny státy světa proto legislativně upravují požadavky na KP, podmínky jejich uvedení na trh a zavádějí řadu různých omezení.

2 Legislativa kosmetických přípravků

V EU platila až do poloviny roku 2013 Směrnice Rady 76/768/EHS z r. 1976. Na ni v jednotlivých členských zemích navazovaly národní právní předpisy. V ČR byla tato směrnice transformována do vyhlášky č. 26/2001 Sb. O kosmetických prostředcích a vyhlášky č. 448/2009 Sb. O stanovení hygienických požadavků na KP. Některá ze základních ustanovení výše uvedené směrnice jsou součástí zákona č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví. Součástí legislativy KP jsou dále některé další závazné předpisy, které se týkají především omezení používání některých výrobků a ingrediencí (REACH), klasifikace a označování látek (CMR klasifikace) nebo nomenklatury kosmetických přísad (rozhodnutí komise 2006/257/ES). Výše uvedená směrnice byla v průběhu své platnosti několikrát podstatně změněna, a proto bylo v roce 2009 vypracováno Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1223/2009 o kosmetických přípravcích. Uvedený dokument má formu Nařízení, tzn., že je závazný pro všechny země EU bez nutnosti jeho převodu do národních předpisů.

Cílem nařízení je stanovení jednoznačných a podrobných pravidel, zjednodušení všech postupů týkajících se problematiky KP a především posílení kontroly trhu a zavedení některých dalších ustanovení (např. nové typy materiálů), které by měly vést k vyšší ochraně lidského zdraví.

Nařízení č. 1223/2009 o kosmetických výrobcích se liší od Směrnice 76/768/EHS především

- právní formou (přímo účinné Nařízení)
- navýšením požadavků na bezpečnost KP (podrobnější hodnocení bezpečnosti)
- centrální notifikací (oznámením) na úrovni EK umožňující přímý přístup do databáze pro všechny orgány dozoru
- navýšením odpovědnosti výrobce, dovozce a distributora KP
- rozšířením kompetencí orgánů dozoru

Nařízení č. 1223/2009 je velmi obsáhlý dokument s rozsáhlými přílohami (cca 150 stran textu a příloh). Pro účely tohoto textu byly vybrány pouze základní pojmy, definice a povinnosti výrobce, popř. distributora KP před uvedením na trh a v průběhu prodeje. Celý text vyšel v Ústředním věstníku Evropské unie a je, podobně jako jiné základní dokumenty, přístupný i na internetu. Cílem tohoto textu je uvedení studenta do celkové problematiky; měl by přispět k lepší orientaci studenta ve složité legislativě KP.

2.1 Základní pojmy

Kosmetický přípravek

Kosmetický přípravek – jakákoliv látka nebo směs určená pro styk s vnějšími částmi lidského těla (pokožkou, vlasy, nehty, rty, vnějšími pohlavními orgány), se zuby a sliznicemi ústní dutiny, výhradně nebo převážně za účelem jejich čištění, parfemace, změny jejich vzhledu, jejich ochrany, udržování v dobrém stavu nebo úpravy tělesných pachů.

Z definice KP vyplývá, že KP nesmí léčit, při aplikaci se nesmí polykat, vpichovat apod. O zařazení výrobku do kategorie KP popř. jiné (léčiva, zdravotnické potřeby) rozhoduje příslušný dozorový orgán (v ČR SÚKL).

Látka

Za látku je považován chemický prvek popřípadě chemická sloučenina přírodní povahy nebo získaná výrobním procesem včetně všech látek nezbytných k uchování její stability a všech nečistot vznikajících v použitém procesu, ale s vyloučením všech rozpouštědel, která nemají vliv na její stabilitu a složení. Látky jsou v konkrétním KP často označovány jako kosmetické přísady – ingredience.

Konzervační přísada

Konzervační přísada – látka, která je výhradně nebo převážně určena k potlačení růstu mikroorganismů v KP.

Barvivo

Barvivo – látka, která je určena výhradně nebo převážně k obarvení KP, celého těla nebo jeho části prostřednictvím adsorpce popř. odrazu viditelného světla, včetně tzv. prekursorů oxidačních vlasových barviv.

Nanomateriál

Nanomateriál – nerozpustný nebo bioperzistentní záměrně vyrobený materiál o rozměrech v řádu 1-100 nm.

UV filtr

Filtr UV záření - látka, která je výhradně nebo převážně určena k ochraně kůže před UV zářením.

Rámcové složení

Rámcové složení – složení KP, které uvádí kategorie nebo funkce přísad a jejich maximální koncentrace v KP. Tento pojem není totožný se seznamem přísad uvedených na obalu KP ani s přesnou recepturou KP.

Další pojmy souvisí s osobami popř. organizacemi zabývajícími se výrobou, distribucí a některými důsledky nesprávné funkce KP. Patří sem:

Výrobce

Výrobce – fyzická nebo právnická osoba, která vyrábí KP nebo si nechá KP navrhnout a vyrobit a na trhu jej nabízí pod svým jménem.

Distributor

Distributor – fyzická nebo právnická osoba, která dodává KP na trh EU, přičemž není ani výrobcem ani dovozcem daného KP.

Konečný uživatel

Konečný uživatel – spotřebitel nebo profesionál používající KP.

Dovozce

Dovozce – fyzická nebo právnická osoba usazená v EU, která uvádí na trh EU výrobek ze třetí země.

2.2 Odpovědnost za uvedení KP na trh

KP dodávaný na trh musí být bezpečný pro lidské zdraví, pokud je používán za obvyklých nebo předvídatelných podmínek. Proto všechny činnosti, které jsou spojeny s uvedením KP na trh, jsou podřízeny tomuto primárnímu požadavku. Klíčovou roli hraje v tomto procesu tzv. odpovědná osoba. Pokud nemá KP určenou odpovědnou osobu (fyzickou nebo právnickou), nemůže být uveden na trh EU. Odpovědnou osobou může být přímo výrobce (pokud je KP vyráběn v EU a má navíc sídlo v EU) nebo osoba usazená v EU a pověřená výrobcem. Pro KP dovážené z regionu mimo EU je odpovědnou osobou dovozce popř. osoba usazená v EU, která je dovozcem pověřena. Za určitých podmínek může být odpovědnou osobou i distributor.

2.2.1 Povinnosti odpovědné osoby

Obecnou povinností odpovědné osoby je zajištění souladu KP uvedeného na trh s požadavky stanovenými Nařízením č. 1223/2009. V daném předpisu jsou tyto požadavky velmi podrobně specifikovány a jsou velmi rozsáhlé. Za nejdůležitější jsou považovány tyto:

Oblast bezpečnosti KP

Odpovědná osoba musí zajistit, aby před uvedením KP na trh bylo provedeno posouzení jeho bezpečnosti včetně vypracování zprávy o bezpečnosti KP. Při posouzení bezpečnosti musí být zohledněn jednak předpokládaný způsob použití KP, jednak doba expozice. Posouzení bezpečnosti musí provádět osoba vysokoškolsky kvalifikovaná v oboru farmacie, toxikologie, lékařství, popř. obdobných oborů.

Pokud KP uvedený na trh představuje určité zdravotní riziko, musí odpovědná osoba přijmout okamžitě nápravná opatření až do stažení výrobku z trhu nebo oběhu.

Oblast výroby KP

Odpovědná osoba musí dbát, aby při výrobě KP byly dodržovány zásady správné výrobní praxe tzn., že výroba musí probíhat v souladu s normami přijatými normalizačními orgány EU.

Uvedení KP na trh

Před uvedením KP na trh předloží odpovědná osoba Komisi elektronickou formou tyto informace (tzv. oznamovací povinnost):

- identifikační údaje odpovědné osoby
- kategorie KP a jeho název
- země původu (v případě dovozu ze zemí mimo EU)
- členský stát, kde má být výrobek uveden na trh
- přítomnost nanomateriálů s jejich přesnou identifikací (IUPAC názvosloví)
- identifikace (CAS-číslo) případně přítomných látek označených jako CMR kategorie 1A nebo 1B
- rámcové složení KP

V průběhu prodeje KP na trhu EU odpovědná osoba sleduje, nedojde-li k vzniku nežádoucích závažných účinků KP. Pokud dojde, musí okamžitě informovat příslušný orgán členského státu EU včetně nápravných opatření, která byla přijata.

V okamžiku uvedení KP na trh oznámí odpovědná osoba Komisi originální označení prostředku, případně přiloží fotografii. Současně vypracuje tzv. informační dokumentaci, kterou musí uchovávat nejméně 10 let od posledního uvedení na trh. Informační dokumentace obsahuje:

- popis KP
- zprávu o bezpečnosti KP
- popis výrobní metody včetně prohlášení o dodržení správné výrobní praxe
- údaje o jakýchkoliv zkouškách na zvířatech nejen KP ale i přítomných ingrediencí

2.2.2 Omezení používání kosmetických přísad

Většina KP jsou poměrně složité směsi různých materiálů – kosmetických ingrediencí (přísad). Ty mají velmi různorodé chemické složení a v konečných formulacích mohou zastávat řadu funkcí. Jejich podrobnější popis bude uveden později. Jak již bylo zdůrazněno, je, kromě primární funkce KP (např. detergenční schopnost), kladen zvláštní důraz na bezpečnost výrobku. Proto je v Nařízení č. 1223/2009, podobně jako v předchozích předpisech, uvedeno omezení pro využití některých látek jako kosmetických přísad. Podle tohoto dokumentu nesmějí KP obsahovat:

- zakázané látky, které jsou uvedeny v příloze II tohoto předpisu
- látky podléhající omezení tak, jak je uvedeno v příloze III. Ta pro řadu látek omezuje jejich použití zejména, co se týče jejich koncentrací a typu KP
- barviva, která nejsou uvedena v příloze IV, popř. povolená barviva nesprávně použítá. Výjimku tvoří vlasová barviva
- konzervační přísady, které nejsou uvedeny v příloze V a povolená konzervovadla použítá v rozporu s touto přílohou
- UV filtry, které nejsou uvedeny v příloze VI, popřípadě povolené UV filtry použité v rozporu s touto přílohou

Zvláštní pozornost je v KP věnována CMR látkám a nanomateriálům. Látky, které jsou klasifikovány jako CMR látky kategorie 1A nebo 1B jsou v KP zakázány. Určitou výjimkou jsou CMR látky kategorie 2, které mohou být za určitých předpokladů použity.

Nanomateriály patří ke kontroverzním ingrediencím, protože nejsou známa případná zdravotní rizika jejich použití v KP. Proto musí odpovědná osoba oznámit jejich přítomnost v KP nejméně 6 měsíců před uvedením KP na trh. Oznámení by mělo obsahovat:

- identifikace nanomateriálu (chemický název, IUPAC), popř. jiný popis (CAS apod.)
- specifikace materiálu (fyzikální a chemické vlastnosti, velikost částic)
- toxikologický profil
- údaje o bezpečnosti vzhledem k využití daného KP

2.2.3 Označování KP

Každý KP, který je na trhu musí obsahovat údaje, které informují především spotřebitele o výrobci (odpovědná osoba), složení, době expirace, případně způsobu použití. Tyto informace by měly být uvedeny na obalu, popř. letáku, etiketě apod. Patří sem především tyto údaje:

- jméno a adresa odpovědné osoby
- jmenovitý obsah balení s výjimkou malých balení (< 5 g, < 5 ml), balení pro jedno použití
- datum minimální trvanlivosti. To by mělo obsahovat buď měsíc a rok nebo den, měsíc a rok. V ČR slova „spotřebujte nejlépe do“. Údaj o minimální trvanlivosti nemusí být vyznačen u KP, jejichž minimální trvanlivost je delší než 30 měsíců. V těchto případech se uvede doba, po kterou je KP po otevření bezpečný (známé logo otevřeného kelímku s uvedením doby – nejčastěji v měsících).
- údaj umožňující přesnou identifikaci KP (nejčastěji č. šarže)
- složení KP ve formě seznamu přísad. Je uveden vždy slovem „Ingredients“. Přísadou je každá látka, popř. směs, použitá v KP, kromě nečistot v surovinách. Přísady jsou uváděny v sestupném pořadí podle hmotnosti v KP. Přísady, jejichž obsah je menší než 1 %, lze uvést i v jiném pořadí (např. podle abecedy). Název přísady musí být uveden podle mezinárodního názvosloví pro kosmetické ingredience (INCI), popř. některým ze systémů používaných při identifikaci chemických látek (IUPAC, CAS). Lze použít i klasifikace podle CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association). Přísady, které jsou ve formě nanomateriálů, musí mít za názvem uvedeno slovo „nano“ v závorkách. Barviva jsou uváděna po ostatních ingrediencích, pokud možno nomenklaturou CI (Colour Index). V případě dekorativní kosmetiky mohou být uvedena v seznamu všechna barviva, která lze u daného KP použít (různé barevné odstíny) za předpokladu využití symbolů „+/-“, nebo slovního spojení „může obsahovat“. Parfémové nebo aromatické kompozice se označují slovy „parfum“ nebo „aroma“.

2.3 Dozor nad trhem

Současná právní úprava zvyšuje kvůli bezpečnosti KP dozor nad trhem. V předchozích kapitolách byla popsána klíčová role odpovědné osoby, jejíž veškeré povinnosti jsou prakticky zaměřeny na zajištění bezpečnosti používaných KP.

Nařízení EU č. 1223/2009 přikazuje tuto povinnost do kompetence jednotlivých států EU s tím, že příslušné dozоровé orgány mají provádět kontroly prostřednictvím kontroly dokumentace KP, fyzické a laboratorní kontroly včetně dodržování zásad správné výrobní praxe. V ČR kromě výše uvedeného

nařízení (platnost od 7/2013) platí zákon č. 634/1992 Sb. o ochraně spotřebitele a zákon č. 102/2001 Sb. a zákon č. 277/2003 Sb. o obecné bezpečnosti výrobků, do kterých je implementován tzv. systém RAPEX, což je systém rychlého evropského výstražného systému o nebezpečných spotřebitelských výrobcích nepotravinářského charakteru.

Základními dozorovými orgány v ČR jsou Krajské hygienické stanice (KHS), Česká obchodní inspekce (ČOI) popř. Česká zemědělská a potravinářská inspekce.

Z pohledu bezpečnosti KP je nepříjemná možnost výskytu tzv. závažných nežádoucích účinků. Ty mohou být zjištěny výrobcem, odpovědnou osobou nebo uživateli KP, popř. zdravotní službou nebo kosmetickými salony apod. V případě zjištění musí odpovědná osoba (výrobce, distributor) neprodleně oznámit skutečnost příslušnému dozorovému orgánu, který zajistí předání informace v rámci EU (RAPEX). Součástí oznámení by mělo být kromě popisu nežádoucího účinku i opatření, které bylo odpovědnou osobou učiněno, aby bylo zabráněno případným škodám na lidském zdraví.

Příslušný dozorový orgán má právo uložit, podle povahy nežádoucího účinku, odpovídající opatření až po nařízení stažení KP z trhu.

2.4 Typy kosmetických přípravků

Definice KP, jak je uvedena v Nařízení č. 1223/2009, je velmi široká a umožňuje zařadit pod tuto definici celou řadu výrobků. Posouzení toho, zdali se jedná o KP musí být řešeno případ od případu. Rozhodující pro zařazení je komplexní posouzení všech vlastností výrobku. Výše uvedené nařízení, zejména s ohledem na vymezení používaných ingrediencí, pracuje s touto klasifikací KP:

- přípravek, který se oplachuje (rinse off) – KP, který se má po aplikaci odstranit
- přípravek, který se neoplachuje (leave on) – KP určený pro prodloužený styk s danou částí těla
- přípravek na vlasy – KP určený k aplikaci na vlasy nebo ochlupení obličeje s výjimkou řas
- přípravek na kůži – KP určený k aplikaci na kůži
- přípravek na rty – KP určený k aplikaci na rty
- přípravek na obličej – KP určený k aplikaci na kůži obličeje
- přípravek na nehty – KP určený k aplikaci na nehty
- přípravek pro ústní hygienu – KP určený pro aplikaci na zuby nebo sliznici ústní dutiny
- přípravek aplikovaný na sliznice – KP určený pro aplikaci na sliznici ústní dutiny, okrajů očí, vnějších pohlavních orgánů
- přípravek na oči – KP určený pro aplikaci v blízkosti očí
- přípravek pro profesionální použití – KP pro aplikaci osobami při jejich profesní činnosti

Shrnutí oddílu A

Kosmetické přípravky (KP) přicházejí do styku s vnějšími orgány těla, nejčastěji s pokožkou a vlasy. Doba působení KP může být relativně krátká (oplachovací prostředky) nebo delší (skin care, dekorativní kosmetika). Každý KP musí být především bezpečný, pokud je použit doporučeným způsobem. Otázka bezpečnosti je sledována od vývoje KP přes výrobu až po uvedení na trh. Celý proces je v rámci EU řízen Nařízením EP a Rady (ES) č. 1223/2009 o kosmetických prostředcích, které je v celém rozsahu platné od 7/2013. Toto nařízení

- definuje kosmetický přípravek

- rozšiřuje oblast přísad o nové látky (nanomateriály)
- zpřesňuje definici tzv. odpovědné osoby a jednoznačně vymezuje její povinnosti v celém procesu využívání KP
- zvyšuje požadavky na bezpečnost KP, především důrazem na podrobnější hodnocení bezpečnosti KP a jejich ingrediencí
- zavádí tzv. centrální notifikaci KP na úrovni EU (EK)
- rozšiřuje kompetence orgánů doзору trhu

Kontrolní otázky

1. *Definujte kosmetický přípravek (KP).*
2. *Vyjmenujte osoby popř. orgány, které mají odpovědnost za uvedení KP na trh.*
3. *Které typy kosmetických přísad podléhají právní regulaci?*
4. *Jaké údaje by měly být uvedeny na etiketě KP?*

B Anatomie a fyziologie kůže

Studijní cíle: Zopakovat a prohloubit znalosti studentů z anatomie a fyziologie s ohledem na možné působení kosmetických přípravků na pokožku.

Klíčová slova: *Epidermis, dermis, hypodermis, stratum corneum*, keratinocyt, keratinizace, korneocyt, kožní adnexa, NMF, lipidy kůže.

Potřebný čas: 4 hodiny

1 Anatomie kůže

Z definice kosmetických přípravků vyplývá, že hlavním místem jejich působení je kůže, respektive její nejhornější vrstva a přídatné orgány, označované jako kožní adnexa. Je tedy evidentní, že pro správné použití kosmetického prostředku jsou zapotřebí nejen znalosti o kosmetických materiálech (ingredients), ale i o stavbě kůže, její funkci a možnostech ovlivňování stavu pokožky.

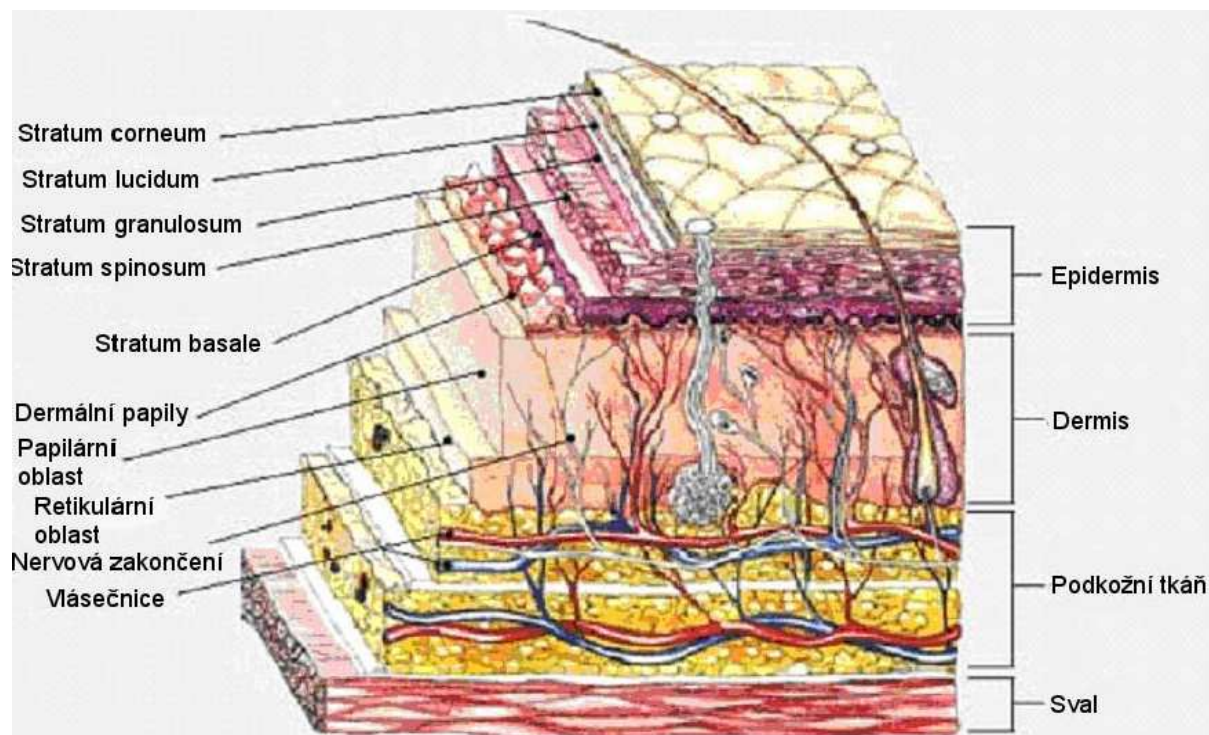
1.1 Stavba kůže

Stavbou kůže se podrobně zabývají anatomie popřípadě dermatologie. V této kapitole jsou proto uvedeny pouze základní informace nezbytné pro správný výběr a aplikaci kosmetických prostředků.

Kůže je plošně největší a zároveň nejvšestrannější orgán lidského těla. Tvoří přibližně 15-20% hmotnosti dospělého člověka a zaujímá plochu 1,6-1,8m². Má řadu funkcí, které jsou zabezpečovány jednak chemickým složením, jednak výskytem řady orgánů a čidel umístěných v různých místech kůže. Z chemického hlediska obsahuje kůže asi 65% vody, 22% bílkovin a 13% látek lipidní povahy. Obsah polysacharidů je menší než 0,5%. Anorganické sloučeniny jsou zastoupeny ve stopových množstvích. Z bílkovin jsou nejfrekventovanějšími složkami keratin, kolagen a elastin. Každá z těchto bílkovin má jiné fyzikální a chemické vlastnosti a jsou umístěny v různých vrstvách kůže. Podobnou diferenciaci lze spatřit i u lipidů kůže. V různých vrstvách kůže se lipidy liší především polaritou a z ní vyplývajícími vlastnostmi.

Z hlediska výskytu různých orgánů, popřípadě čidel, patří kůže k velmi složitému útvaru. 1cm² lidské kůže průměrně obsahuje asi 6 milionů buněk, 100 potních žláz, 15 mazových žláz, cca 300 čidel (nervových zakončení) registrujících bolest, chlad aj., 5000 hmatových tělísek, 10 vlasů (chlupů). Významnou vlastností kůže je schopnost její částečné obnovy během života. Buňky vznikající v nižších vrstvách pokožky v průběhu přibližně 2 týdnů migrují do horních vrstev, kde po zhruba dalších 2 týdnech odumírají a jsou postupně z povrchu kůže odstraňovány. Výměnou horních vrstev kůže se tělo brání proti vnějším škodlivinám, infekcím, poranění, ale i dehydrataci apod.

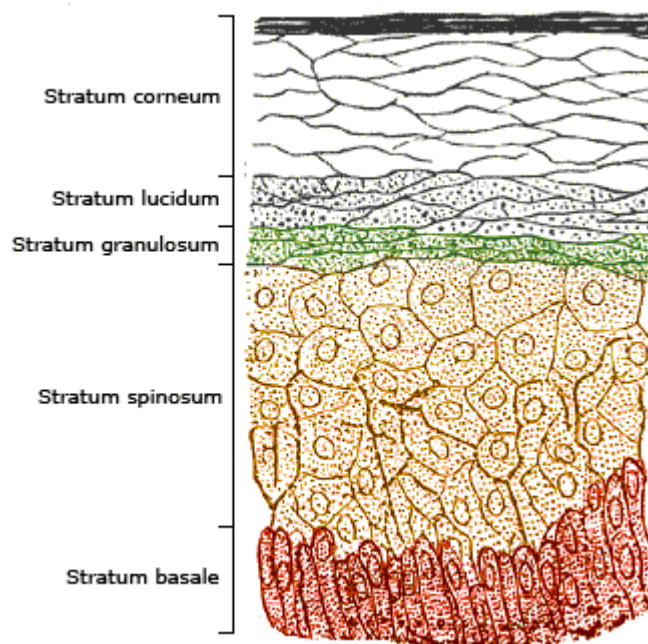
Histologicky se kůže skládá ze 2 vrstev a to horní, označované společným názvem *Dermis* (cca 4kg u průměrného člověka) a spodní, označované jako *Hypodermis* nebo *Subcutis*. *Dermis* (tloušťka 1-4mm) je tvořena *Epidermis*, český termín pokožka, a *Corium* (*Cutis* - český termín škára). Zjednodušený průřez lidskou kůží je na Obr. 1.



Obr. 1. Průřez lidskou kůží.

1.1.1 Stavba pokožky

Tvoří svrchnější část kůže a je první bariérou vůči okolnímu prostředí. Je velmi důležitá z kosmetického hlediska, protože na jejím stavu je závislá textura a obsah vody v kůži. *Epidermis* má v závislosti na místě různou tloušťku, která se pohybuje od 0,05mm (hlava) až po 1mm (ploska chodidla). Pokožku lze rozdělit na dvě části a to živou celulární vrstvu (*Stratum cellulare*) a zrohovatělou vrstvu (*Stratum corneum*). Celulární vrstva se dále dělí (v pořadí od *Strata cornea*) na *Stratum lucidum*, *Stratum granulosum*, *Stratum spinosum* a *Stratum basale* (Obr. 2.)



Obr. 2. Struktura epidermis.

Pokožka je buněčné povahy. Nejfrekventovanější jsou keratinocyty, dále melanocyty a Langerhansovy buňky. Z hlediska výstavby epidermis hrají nejdůležitější roli keratinocyty, které produkují základní stavební bílkovinu – keratin. Hlavní komponentou keratinocytů jsou keratinové filamenty – nadmolekulární uspořádání nerozpustných keratinových řetězců.

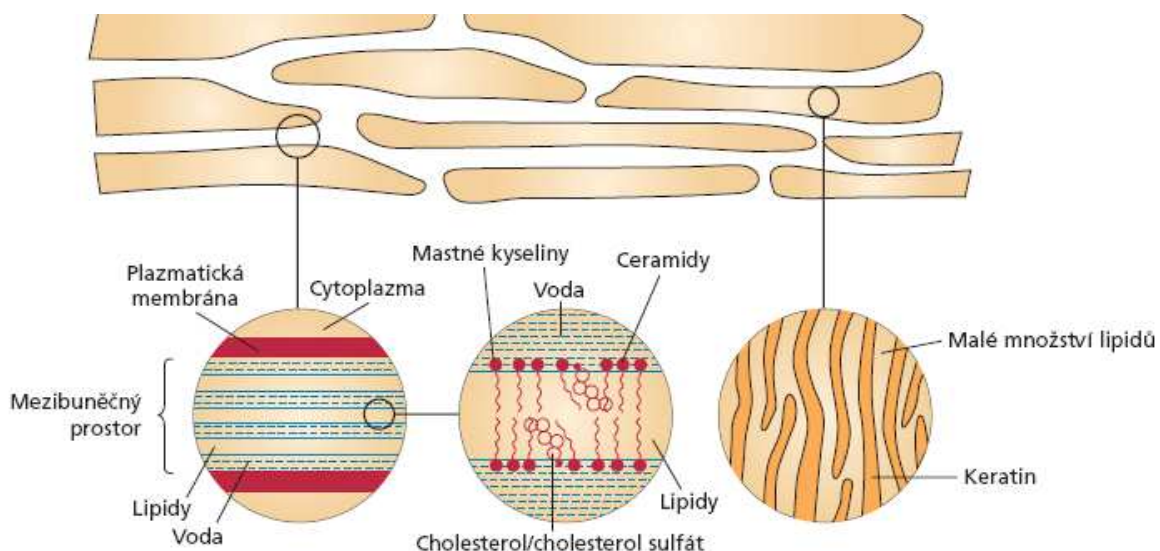
Keratinocyty jsou vytvářeny ve vrstvě, která leží mezi epidermis a dermis přeměnou kmenových buněk. Tato vrstva je nazývána vrstvou bazální - *Stratum basale*. Keratinové filamenty jsou základem relativně flexibilního cytoskeletonu. Flexibilita buněk umožňuje jejich migraci do dalších vrstev, ve kterých probíhá keratinizační proces.

Dalším dělením buněk dochází k tvorbě pevnějšího skeletonu (změna ve složení keratinu) a k objevení lamelárních granulí, jako prvního stupně keratinizace. Tyto granule obsahují lipidy a řadu enzymů přispívajících k postupné přeměně buněk. Ve vrstvě se postupně vytvářejí desmosomy, které působí jako spojovací články mezi buňkami. Tvorba těchto vazeb přispívá k postupné změně tvaru buněk z původních cylindrických na polyedrické. Vrstva se nazývá spinální – *Stratum spinosum*.

V nejhornější vrstvě živých buněk, tzv. granulární vrstvě – *Stratum granulosum*, se objevují keratohyalinové granule, které obsahují prekurzor proteinu filaggrinu. Ten hraje klíčovou roli při dalším síťování keratinových filament. Výsledkem souboru těchto reakcí je tvorba vysokomolekulární struktury keratinu. Buňky se postupně zplošťují a zaniká funkce jejich jader. Dochází k postupnému zmenšování mezibuněčných prostor.

Nejsvrchnější část pokožky je tvořena prakticky neživými buňkami – korneocyty. Je nazývána zrohovatělou vrstvou – *Stratum corneum*. Má v průměru tloušťku asi 15 zploštělých buněčných vrstev. Ve všech buňkách je keratinizační proces zcela ukončen. Korneocyty již neobsahují žádné orgány a jsou velmi bohaté na uspořádané struktury keratinu. Jejich uspořádání připomíná „cihlovou zed“, ve které jsou korneocyty – „cihly“ usazeny v „maltě“ tvořené převážně lipidy, popřípadě proteiny vznikajících rozpadem lamelárních granulí v granulární vrstvě.

Jednoduché schéma *strata cornea* je na Obr. 3.



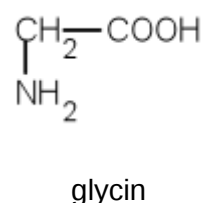
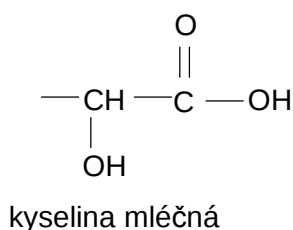
Obr. 3. Zjednodušené schéma Strata cornea.

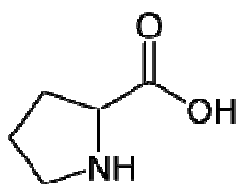
Z obrázku je zřejmá role desmosomů jako důležitých spojů mezi korneocyty zvyšujících strukturní pevnost a určitou nepropustnost *strata cornea*. Nepropustnost je dále zvyšována krystalickou strukturou intercelulárních lipidů.

Stěžejní funkcí SC (*strata cornea*) je tvorba ochranné bariery. Velmi těsné uspořádání, včetně chemické odolnosti keratinu, brání případnému průniku cizorodých látek z okolí do organismu. Důležitou ochrannou funkcí je omezování, tzv. transepidermální ztráty vody. (transepidermal water loss – TEWL) a regulace obsahu vody v kůži. Základními složkami odpovědnými za hydrataci pokožky jsou lipidy SC a řada polárních látek označovaných jako NMF (natural moisturizing factor).

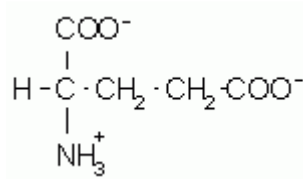
1.1.2 Látky zadržující vlhkost ve stratu corneu (NMF)

Pod NMF jsou zařazovány aminokyseliny a jejich metabolity, které vznikají jako vedlejší produkty rozpadu filaggrinu při síťování keratinu. Chemicky se NMF skládá přibližně z 50% volných aminokyselin (alanin, kys. glutamová, glycin, prolin), 10% kyseliny mléčné, 10% pyrrolidon karboxylové kyseliny, 5% močoviny, 15% mukopolysacharidů a nízkomolekulárních cukrů. Jedná se ve všech případech o vysoce polární látky, dobře rozpustné ve vodě. Jejich afinita k vodě je vysoká, jsou schopny ji zadržovat i v relativně suchém prostředí. Vzhledem ke svému vzniku jsou všechny tyto látky uloženy uvnitř keratinocytů intracelulárně a zásadním způsobem přispívají k 7-10% obsahu vody ve SC.





prolin



kyselina glutamová

Obsah NMF v kůži kolísá v závislosti na stavu kůže (suchá kůže). Je ovlivňován i vnějším prostředím (např. úbytek po aplikaci tenzidů) a věkem.

1.1.3 Lipidy SC

Některé lipidy jsou integrální součástí epidermis. Část lipidů je výsledkem produkce lamelárních granulí, část je produkována mazovými žlázami. Mazové lipidy se stávají součástí povrchové ochranné vrstvy a podrobněji budou uvedeny později.

V 70. letech minulého století bylo zjištěno, že lipidní frakce, působící jako „cement“ mezi korneocyty, má lamelární strukturu. Složení těchto lipidů je unikátní a významně se liší nejen od složení lidského tuku, ale i složení mazu a granulární vrstvy epidermis. Typické zastoupení lipidů ve SC je uvedeno v Tab. 1

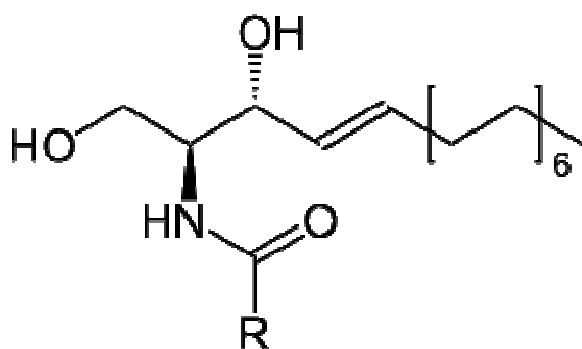
Tab. 1. Zastoupení lipidů ve SC.

Lipid:	Ceramidy	Cholesterol	Estery cholesterolu	Volné MK	TAG
Množství (%)	30-40	15-20	2-5	20-25	5-15

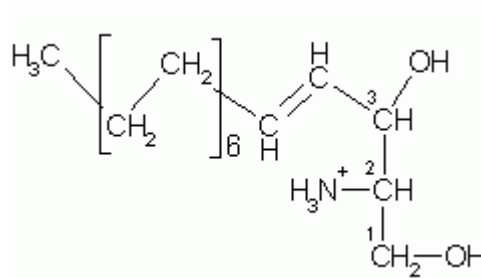
Zastoupení je závislé na individu, životních podmínkách a místě zjišťování. Pro tvorbu stabilních lamelárních struktur jsou důležité především volné mastné kyseliny, cholesterol a ceramidy.

Všechny uvedené látky patří mezi, tzv. neutrální lipidy. Přesto je pro ně typický polární charakter, který hraje důležitou roli při tvorbě organizovaných lipidních struktur.

Ceramidy jsou odvozeny od sfinganinu, respektive jeho nenasyceného analogu sfingosinu. Jsou především vytvářeny ze sfingosinu N-acylací vyššími mastnými nasycenými i nenasycenými kyselinami. Typický příklad ceramidu je uveden níže.



ceramid



sfinhosin

Lze tedy zařadit ceramidy mezi látky s amfipatickou strukturou, pro které je typická určitá prostorová orientace v polárním prostředí. Totéž lze říci i s určitou nadsázkou o cholesterolu a mastných kyselinách. Idealizovaná struktura SC je uvedena výše.

Lipidy vytvářejí lamelární strukturu, která je rovnoběžná s povrchem korneocytů. Na korneocyty je vázána přes lipoidní povlak (obálku), která je kovalentně navázána na zrohovatělou vrstvu korneocytu.

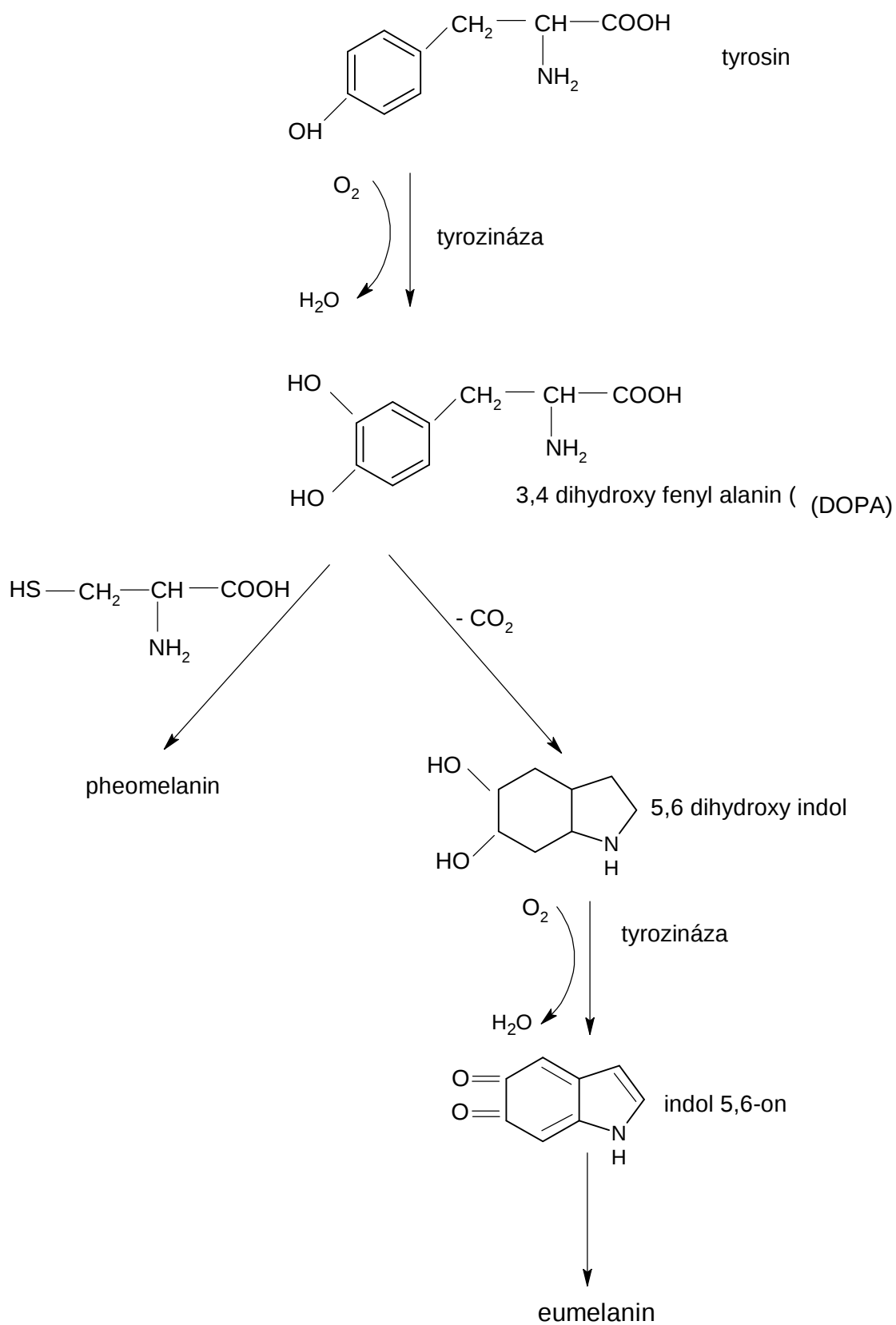
Vrstva intercelulárních lipidů je velmi stabilní. Klíčovou roli hrají ceramidy, které ovlivňují jak tvorbu lamelární krystalické struktury, tak vlastnosti SC (snížení TEWL, zvýšení obsahu vody ve SC). Ani zvýšený přídavek vody do SC výrazněji neovlivňuje krystalickou strukturu těchto lipidů.

1.1.4 Další buňky epidermis

Epidermis je buněčné povahy. Jak už bylo řečeno, jsou nejčtenějšími buňkami keratinocyty, které jsou vytvářeny ve *stratum basale*. Méně početnou skupinou jsou melanocyty, které jsou zodpovědné za tvorbu kožního i vlasového barviva melaninu.

Melanocyty vznikají podobně jako keratinocyty ve *stratum basale*. Melanin je produkován melanosomy umístěnými v cytoplasmě melanocytů. Vzniklý melanin je přenesen do dendritických struktur melanocytů a posléze do keratinocytů. Způsoby transportu melaninu nejsou zcela objasněny.

Základní látkou, ze které vzniká melanin, je AMK tyrozin, který je enzymaticky oxidován (tyrosinasa) až na dopachinon (Obr. 4).



Obr. 4. Schéma vzniku melaninů.

Další možnosti jsou závislé na přítomnosti sirných AMK (cystein). Pokud jsou k dispozici, vzniká tzv. feomelanin, obsahující ve své molekule atomy síry nebo eumelanin, založený na chinonových strukturách indolu. Oba typy se od sebe liší svojí barvou: feomelanin je červený, eumelanin hnědočerný. Jejich různý poměr ovlivňuje nejen barvu vlasů, ale i pokožky. Důležitou funkcí melaninu je ochrana jader keratinocytů proti UV záření. Kůže dokáže reagovat na zvýšení intenzity UV záření zvýšenou tvorbou melaninu a jeho transportem do keratinocytů.

Barva kůže není ovlivněna počtem melanocytů v kůži, protože existuje relativně malý rozdíl mezi jejich počtem např. u bělochů a černochů (cca 2000 melanocytů/mm² na hlavě). Rozdíl je dán rozdílnou distribucí melanosomů v keratinocytech.

1.1.5 Dermis

Dermis je část kůže, která leží mezi epidermis a vrstvou podkožního tuku. Přispívá hlavní měrou k tloušťce kůže. Tloušťka samotné dermis je závislá na místě výskytu a věku člověka a pohybuje se od 0,6 do 3mm (záda). S rostoucím věkem se tloušťka dermis zmenšuje a zároveň se snižuje i obsah vody. Stav dermis, především jeho fyzikální vlastnosti, hrají důležitou roli v celkovém vzhledu kůže.

Dermis se skládá ze dvou vrstev. Horní, přiléhající k epidermis, je označována jako papilární (*stratum papillare*), spodní se nazývá retikulární vrstva (*stratum reticulare*).

Obě vrstvy jsou tvořeny především podpůrným extracelulárními biopolymery, mezi kterými jsou v dané matici zabudovány kromě fibroblastů, lymfocyty, makrofágy aj. imunitní buňky. Základem dermis je tzv. pojivová tkáň, která je z větší části tvořena fibrilárními bílkovinami. Pojivová tkáň může mít různé uspořádání bílkovinné matrix a různé zastoupení buněk a matrix (hustá pojivová tkáň s malým množstvím buněk a velkou částí vysoce organizovaných svazků vláken – např. šlachy, nebo volná pojivová tkáň s větším množstvím buněk o nižší organizaci extracelulárním matrixu – dermis, tkáň kolem cév).

Nejfrekventovanější typem buněk jsou fibroblasty, které produkují kolagen, elastin a další matrixové bílkoviny. Jsou zodpovědné za tvorbu řady enzymů, z nichž je nejdůležitější kolagenáza.

Nebuněčné komponenty dermis

Mezi nebuněčné komponenty patří:

- bílkovinná vlákna
- pohyblivá (gelová) vlákna
- adhezivní glykoproteiny

Převážnou část bílkovinných vláken tvoří kolagen a elastin.

Kolagen

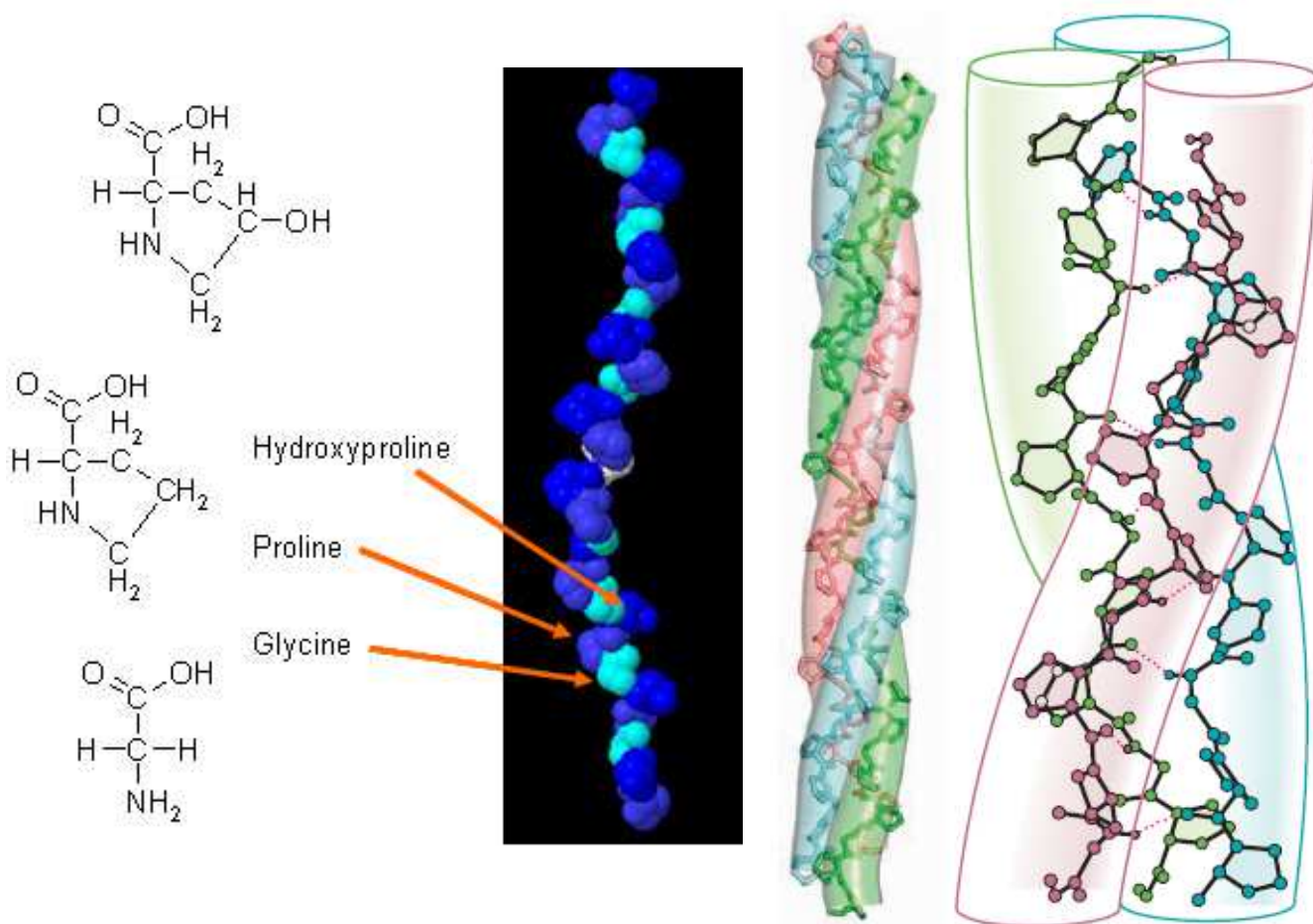
Kolagen je nejrozšířenější fibrilární bílkovinou v lidském těle. Jeho terciární a vyšší struktury jsou odpovědné za mimořádnou pevnost a celkový stav kůže. Proto je tvorba kolagenu a jeho změny způsobené stárnutím organismu, v trvalém zájmu dermatologů a kosmetických chemiků.

Kolagen je skupinové označení 19 bílkovin s velmi podobným aminokyselinovým složením a převážně vláknitou strukturou. Typickou sekvencí aminokyselin v řetězci je uspořádání Gly-X-Y, ve kterém jsou

složky X a Y velmi často tvořeny prolinem (Pro) nebo hydroxyprolinem (Hypro). Tyto triplexy jsou odpovědné za poněkud neobvyklou šroubovici (sekundární struktura) a zejména terciární strukturu (tropokolagenová molekula).

Kolagen je syntetizován ve fibroblastech ve formě tzv. prokolagenu (prekurzor kolagenu). Dalšími reakcemi, z nichž jsou nejdůležitější hydroxylace prolinu a lysinu, vzniká řetězec kolagenu. Jednotlivé řetězce jsou stabilizovány v rámci vyššího strukturálního uspořádání terciární struktury. V rámci této struktury dochází k interřetězové stabilizaci tří řetězců kolagenu do trojšroubovice (superhelix), běžně označované jako tropokolagenová molekula. Superhelix je jedinečné uspořádání kolagenu, u jiných bílkovin nebylo popsáno. Lze si tedy tropokolagenovou molekulu představit jako rigidní tyčinku o daných rozměrech ($\varnothing = 1,4\text{nm}$; $l = 290\text{nm}$). Strukturální pevnost této molekuly je dána opačnou orientací řetězců. Původně levotočivé helixy tvoří pravotočivý superhelix.

Vyšší struktury kolagenu nejsou jednoznačně prozkoumány a zejména jejich morfologická struktura je dána místem výskytu. Za všeobecně přijatou strukturu je považována existence fibril, které mohou být tvořeny z tzv. filament popř. přímo z tropokolagenových molekul. Ve fibrilách jsou tyto jednotky uloženy paralelně, přičemž jsou nejbližší molekuly vzájemně posunuty o přibližně jednu pětinu své délky. Vyššími strukturami jsou potom elementární vlákna a kožní vlákna, které se od fibril liší především svým průměrem (10 resp. 100nm).



Obr. 5. Zjednodušené schéma strukturních úrovní kolagenu.

V lidské kůži bylo nalezeno 11 typů kolagenu. Nejběžnější z nich je kolagen I, kterého je v dermis 80-85%. Je odpovědný za pevnost kůže. Je nejlépe zdokumentovaným typem jak z hlediska jeho složení, tak i z hlediska jeho vzniku a fyzikálně-chemických vlastností. Druhým nejfrekventovanějším typem je kolagen III, jehož obsah se pohybuje mezi 10-15%. Na rozdíl od kolagenu I má menší průměr nadmolekulárních uspořádání a zlepšuje ohebnost kolagenové matrice. Další typy kolagenů jsou minoritní.

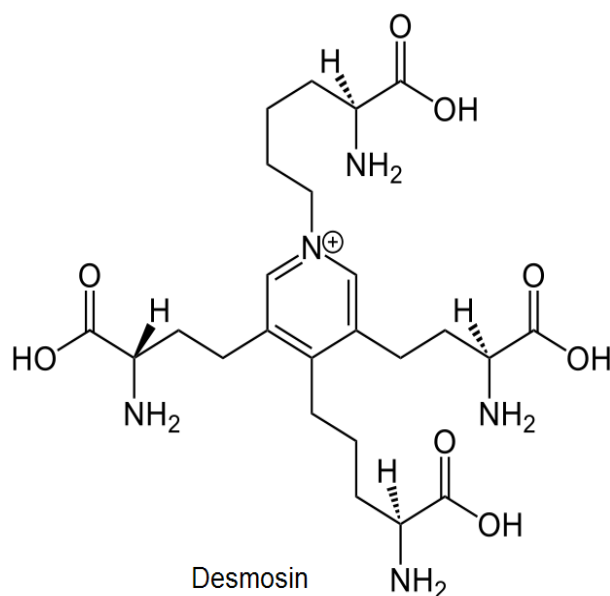
Kolagenní vlákna jsou méně zesíťována než keratin. Proto jsou citlivější na změny prostředí, na které reagují především změnami nadmolekulárních struktur (bobtnání). Z hlediska působení kosmetických prostředků jde zejména o pH prostředí a přítomnost tenzidů, popř. elektrolytů.

Elastin

Je další důležitou bílkovinou v extracelulárním matrixu dermis. Ve škáře se pohybuje jeho obsah do 5% z celkového obsahu bílkovin. V jiných částech těla se může vyskytovat ve větších množstvích (např. aorta až 50%). Je zodpovědný za pružnost a elasticitu všech orgánů, ve kterých je přítomen. Z hlediska fyzikálních vlastností lze elastin považovat za typický elastomer. Jeho protažení je vratné až do 300% celkové deformace.

Primární struktura elastinu není, na rozdíl od kolagenu I, přesně známa. Důvodem je především současný výskyt této bílkoviny o různém stupni zralosti, který se projevuje různým obsahem některých aminokyselin (např. lysin). Typické pro primární strukturu je vyšší obsah nepolárních (glycin, alanin, prolin, valin) a relativně nízký obsah kyselých aminokyselin.

Nejcharakteristějším znakem zralých elastinů je přítomnost síťujících center (desmosin, isodesmosin), na jejichž vzniku se podílejí molekuly lysinu. Struktura desmosinu je uvedena níže.



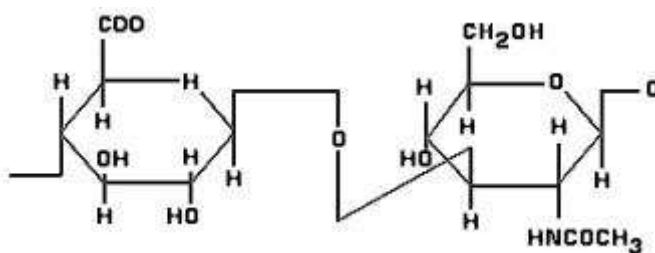
Elastin je produkován ve formě tropoelastinu ve fibroblastech. Tento prekurzor má charakter globulární bílkoviny a neobsahuje žádné síťující centra. Bylo prokázáno, že část řetězce zaujímá α -šroubovici. V další fázi dochází k tzv. fibrinogenesi, v jejímž průběhu je tropoelastin agregován do vláknitých útvarů (mikrofibrily, fibrily atd.) a síťován postupnou přeměnou lysinu na desmosin. Vzniká prostorová síť, která je zodpovědná za pružnost celé dermální matrix. Detailní struktura sítě není dostatečně známá.

Z hlediska kosmetické péče je evidentní, že vzhled a zejména fyzikální vlastnosti kůže budou záviset na stavu dermis. Proto řada prostředků obsahuje ingredience, které mají podporovat tvorbu těchto dvou vláknitých bílkovin. Určitým problémem je skutečnost, že tvorba elastinu u dospělých je minimální.

Gelová pojiva

Prostor mezi buňkami a vlákny je v dermis vyplněn rozpustnými polymery gelové povahy. Chemicky patří mezi proteoglykany, v nichž jsou v roli sacharidické složky substituované polysacharidy označované jako glykosaminoglykany – GAGy. Ty jsou vázány na tzv. osově proteiny.

Mezi GAGy patří především kyselina hyaluronová, keratansulfát, heparansulfát a dermatansulfát. GAGy jsou nerozvětvené polysacharidy tvořené opakující se disacharidickou jednotkou, při čemž jednou složkou disacharidu je vždycky aminocukr (např. glukosamin) druhou složkou bývá kyselý sacharid (uronová kyselina). V kůži je nejčastější výskyt kyseliny hyaluronové, jejíž základní jednotka je tvořena glykosidicky vázanou kyselinou glukuronovou a N-acetylglukosaminem.



kyselina hyaluronová

Proteoglykany jsou komplexní systémy, které se mohou nekovalentními vazbami spojovat mezi sebou anebo se vázat na hlavní strukturní složky matrix, tj. na kolagen a elastin.

Všechny GAGy jsou schopny vázat velké množství vody a tím ji udržovat v extracelulárním matrixu. Vázání vody je spojeno s bobtnáním a tedy i se zvýšením napětí (tlaku). Toto napětí působí proti vnějším tlakovým silám a vytváří určitý polštář schopný sorpce mechanických šoků.

Adhezivní glykoproteiny

V dermis se vyskytuje řada látek tohoto typu. Nejvíce je zastoupen fibronectin, který spojuje buněčný skelet s kolagenními vlákny. Obecně mají tyto látky funkci adheziva. Některé z nich hrají roli v pohybu buněk, některé přispívají k hojení ran.

Buňky pojivových tkání

V dermis se nachází řada specializovaných typů buněk. Jejich podrobnější popis je součástí předmětů Dermatologie a Anatomie.

Zde pouze stručný výčet:

- krevní buňky
 - erythrocyty
 - leukocyty
- fibroblasty – tvorba kolagenu a elastinu
- mikrofágy – „čistící buňky“
- tukové buňky

1.1.6 Podkožní vazivo (*Subcutis hypodermis*)

Je složeno převážně z tukových buněk (adipocyty) a tuku, který je využíván jako zdroj energie. Další součástí je relativně volná síť vazivových tkání, která je tvořena především kolagenem I a kolagenem III. V podkožním vazivu se vyskytují i cévy zabezpečující výživu kůže a přídatných orgánů. Z kosmetického hlediska je nutno zmínit změny v uložení a obsahu podkožního tuku v závislosti na věku člověka. Tyto změny jsou zodpovědné za změnu celkového vzhledu kůže (celulitida).

2 Kožní adnexa

Jsou často nazývána orgány pokožky. Lze je rozdělit na keratinizovaná kožní adnexa a mazová kožní adnexa.

2.1 Keratinizovaná kožní adnexa

Jak vyplývá z názvu, je základní stavební hmotou těchto orgánů bílkovina keratin. Do této skupiny jsou zařazovány především vlasy (popř. chlupy) a nehty.

2.1.1 Vlasy

Hlavní složkou vlasů je keratin, minoritními složkami potom melaniny, lipidy a voda. Keratin je základní složkou i pokožky. Přesto se svým chemickým složením obě skupiny keratinů liší. Přehled nejdůležitějších aminokyselin v pokožce a vlasech je uveden v Tab. 2.

Tab. 2. Zastoupení vybraných aminokyselin ve vlasech a epidermis.

Kyselina	Vlasy (%)	Pokožka (%)
Glycin	4	6
Alanin	3	-
Valin	5,5	4
Serin	8	16,5
Threonin	8	3,5
Cystin	18	3

Z tabulky jsou patrné rozdíly v obsahu aminokyselin. Nejvýznamnější z nich je vysoký obsah hydroxi kyseliny serinu v pokožce a zejména extrémně vysoké množství cystinu ve vlasech. Cystin je schopen vytvářet inter molekulární příčné cysteinové vazby – $\text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 -$, které jsou typické především pro keratin. Vyšší obsah cystinu ve vlasech vede k poměrně vysokému stupni zesíťování, což se projevuje na jejich fyzikálních vlastnostech. Vlasy jsou mimořádně pevné a odolné proti běžnému vnějšímu prostředí. Vlastnosti disulfidické vazby (možnost zrušení můstku redukcí a jeho nového vytvoření pomocí oxidačních činidel) je využíváno při tvorbě tzv. trvalých. Mezi silné příčné vazby zvyšující odolnost vlasu patří také peptidická vazba vytvářená mezi COOH skupinou kyseliny glutamové a NH_2 skupinou lysinu. Tato vazba však není tak četná jako cysteinový můstek.

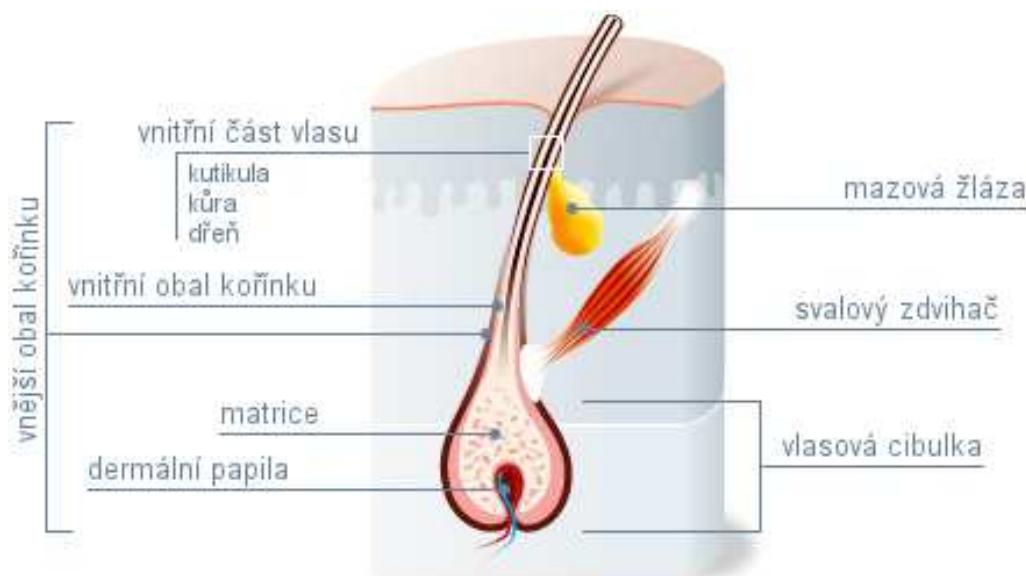
Melanin se vyskytuje ve vlasech jako minoritní látka (cca 3%) a je zodpovědný za barvu vlasů. Tvoří se v melanocytech ve vlasové cibulce ve formě vřeten a ve vlasovém stvolu je umístěn v buňkách kortexu. Barva vlasu je dána různým zastoupením obou základních typů melaninu (eumelanin a pheomelanin) a velikostí jejich granulí. Tak např. v černých vlasech je zastoupen především eumelanin v poměrně velkých granulích, zatímco hnědé vlasy obsahují eumelanin ve formě menších granulí a šedivé vlasy neobsahují prakticky žádný pigment. Produkce pigmentu zejména se stárnutím člověka se postupně snižuje.

Obsah lipidů ve vlasech je individuální a může se pohybovat v širokém rozmezí 1-10%. Lipidy ve vlasech je možno rozdělit na lipidy umístěné na povrchu vlasu a lipidy uvnitř struktury. Lipidy na povrchu vlasů jsou dány tvorbou mazových žláz, a proto je jejich složení obdobné lipidům na povrchu kůže. Převažují tedy volné mastné kyseliny (až 50%) dále vosky a esterifikovaný cholesterol (20%) a triacylglyceroly (20%). Poněkud problematičtější je složení vnitřní lipidové frakce, ve které převládají tzv. polarizované lipidy (cca 75%) a volné mastné kyseliny.

Důležitou součástí vlasu je voda. Její obsah je závislý zejména na relativní vlhkosti prostředí. Se vzrůstající vlhkostí roste i její obsah. Při relativní vlhkosti 40% je obsah vody kolem 7%, při 50% vlhkosti již kolem 10% a při 70% vlhkosti přibližně 14%. Z toho je vidět, že ani určitý ochranný obal tvořený lipidy seba nebrání absorpci, popř. desorpci vody z vlasu. Obsah vody ovlivňuje především objem vlasu, zatímco délka zůstává zachována. Rozdíly v průřezu vlasu mohou činit v závislosti na obsahu vody až 15%.

Struktura vlasu

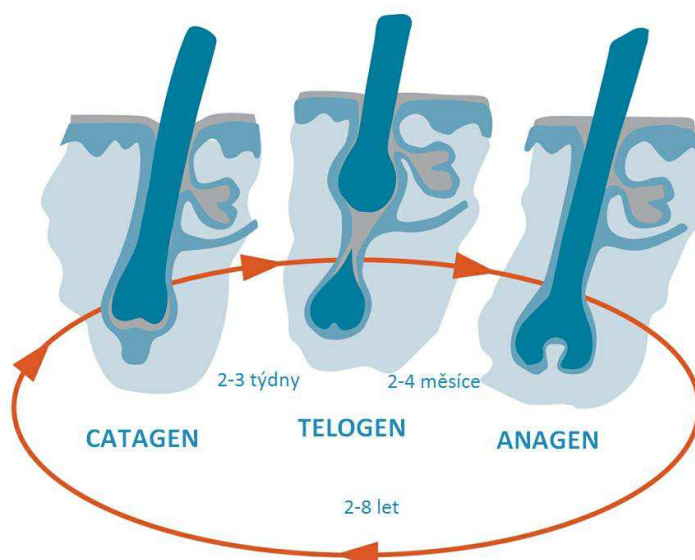
Vlas vyrůstá z dermis z vlasové cibulky. Postupně přechází ve vlasový kořínek a na povrchu kůže se objevuje ve formě vlasového stvolu, který je tvořen keratinem a zbytky keratinocytů. Struktura vlasového kořínku, včetně nezbytných dalších složek a orgánů je uvedena na Obr. 5.



Obr. 5. Struktura vlasového kořínku.

Vlas je vytvářen ve vlasové cibulce. Její důležitou součástí je tzv. vlasová papila, ve které jsou kromě nervového zakončení i krevní kapiláry zajišťující výživu keratinocytů. V této části jsou i melanocyty, ve kterých je vytvářeno barvivo. Dělením buněk a tvorbou keratinu je vytvářen vlasový kořínek, který je chráněn vlasovým folikulem tj. kanálkem, který ústí až na povrch pokožky. Posunem vlasu, respektive korneocytů a jejich dalším dělením dochází ve folikulu k postupné tvorbě a vytváření vlastní struktury vlasu. Vlas nevyrůstá v kůži kolmo, protože folikul je v dermis mírně nakloněn. Důležitou součástí celého systému jsou mazové žlázy, které ústí do vlasového folikulu v horní části dermis. Jejich hlavní funkcí je ochrana vlasu a části pokožky v blízkosti vlasu. V blízkosti folikulu se vyskytuje hladký sval nazývaný arrector pili reagující na pocit chladu známým „naježením“ vlasu. Proces vzniku vlasu tj. postupné dělení keratinových buněk (vlasového matrixu) a jejich posun ve folikulu směrem k povrchu kůže je velmi podobný způsobu vzniku vrstev epidermis. Rozdíl spočívá především ve struktuře nadmolekulárních útvarů vzniklého keratinu. Zatímco v procesu keratinizace epidermis jde prakticky o stejné uspořádání struktur, při tvorbě vlasu dochází k diferenciaci na různé morfologické struktury, které obsahují rozdílné formy keratinu.

Další rozdíly jsou dané průběhem tvorby pokožky a vlasu. V případě epidermis se jedná prakticky o kontinuální proces, ve kterém jsou buňky strata cornea nepřetržitě odstraňovány a nahrazovány novými, vznikajícími neustálým dělením keratinocytů v hlubších vrstvách epidermis. Vlasy rostou v určitých cyklech, které jsou známé jako anagen (růstová fáze), katagen (fáze přechodná) a telogen (klidová fáze). V některých pramenech jsou uváděny další fáze a to raného anagenu a fáze ztráty vlasu, ty jsou ovšem spolu velmi úzce spjaty. Základní fáze jsou znázorněny na Obr. 6.

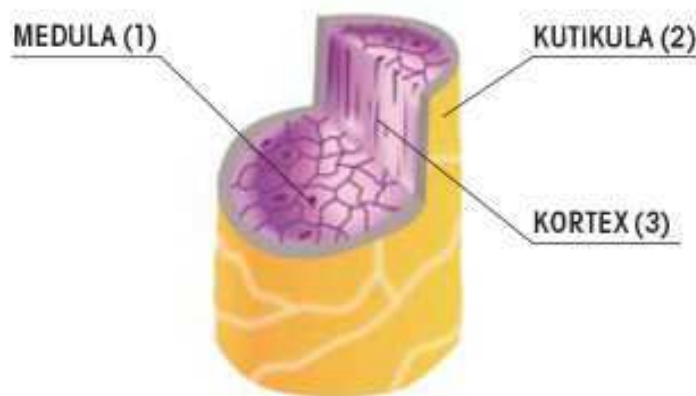


Obr. 6. Fáze růstu vlasu.

Ve fázi anagenu vlas intenzivně roste. Vlasová (dermální) papila je plně funkční a vyživuje buňky matrixu. Tato fáze je nejdelší a trvá v průměru 2-8 let. Po této době se snižuje výkonnost papily, dochází k postupnému snižování dělení buněk až k jejich úplnému zastavení. Fáze se nazývá katagen a je nejkratší, probíhá řádově v několika týdnech (2-3 týdny). Její počátek je spojován s výrazným utlumením tvorby melaninu. Zároveň dochází k postupnému oddělování vlasové papily a zmenšování buněk vlasového folikulu až po ústí arrector pili (cca $\frac{1}{2}$ délky folikulu). Folikul přestává být funkční. Ve fázi telogenu dochází k pozvolnému oživení oddělené vlasové papily a opětovnému růstu nového vlasu. Ten postupně vytlačí původní vlas a začíná znovu fáze anagenu. Telogen trvá přibližně 2-3 měsíce.

Struktura vlasového stvolu

Vlasový stvol vzniká postupně diferenciací buněk ve vyšších polohách vlasového folikulu. Z příčného řezu vlasem (Obr. 7.) vyplývá, že vlas je tvořen třemi vrstvami a to kutikulou, kortexem a medullou.



Obr. 7. Struktura vlasu.

Kutikula tvoří vnější vrstvu vlasu a chrání spodní vrstvy. Je tvořena z nepigmentovaných a průhledných šupinek, které se navzájem částečně překrývají. Tloušťka šupinek se pohybuje kolem $1\mu\text{m}$. U zdravého vlasu tvoří asi 10% z jeho celkového objemu. Obecně platí, že kutikula je tvořena keratinem s vyšším obsahem cystinu, tedy i s vyšším stupněm zesílení fibril. To zapříčiňuje vyšší odolnost proti okolnímu prostředí. Na druhou stranu je citlivější na mechanické namáhání vlasu. Poslední výzkumy ukazují, že kutikulární vrstva má další podvrstvy, které se liší složením a uspořádáním keratinu. Spodní podvrstva zabezpečuje lepší adhezi kutikuly ke kortexu. Přesto lze říci, že lze kutikulu poškodit silnějším mechanickým namáháním a zejména působením činidel, která rozrušují disulfidické příčné vazby.

Kortex tvoří nejobjemnější část vlasu (přibližně 85-90%). Skládá se z buněk, jejichž hlavní součástí jsou makrofibrily α -keratinu, dále zbytky buněčných jader a melaninové granule odpovědné za zabarvení vlasu. Průměr buňky se pohybuje řádově v jednotkách μm , délka kolem $100\mu\text{m}$. Výborné fyzikální vlastnosti vlasu jsou dány stavbou makrofibril, které jsou konečným produktem vláknité struktury. Makromolekulární řetězec α -keratinu vytváří pravotočivý helix. Vzájemnou interakci těchto helix vzniká nejprve protofibrila s opačným směrem otáčení, dále mikrofibrily s uspořádáním 9+2 (průměr 6-8nm), které se spojují do makrofibril s průměrem cca 200nm. Vřetenovité uspořádání buněk přispívá k mimořádné pevnosti vlasu. Mezi makrofibrilami se nalézá tzv. matrix, který má méně orientovanou nadmolekulární strukturu a je hustě intramolekulárně zesíťován disulfidickými můstky. Matrix má funkci určitého pojiva makrofibril v kortexu.

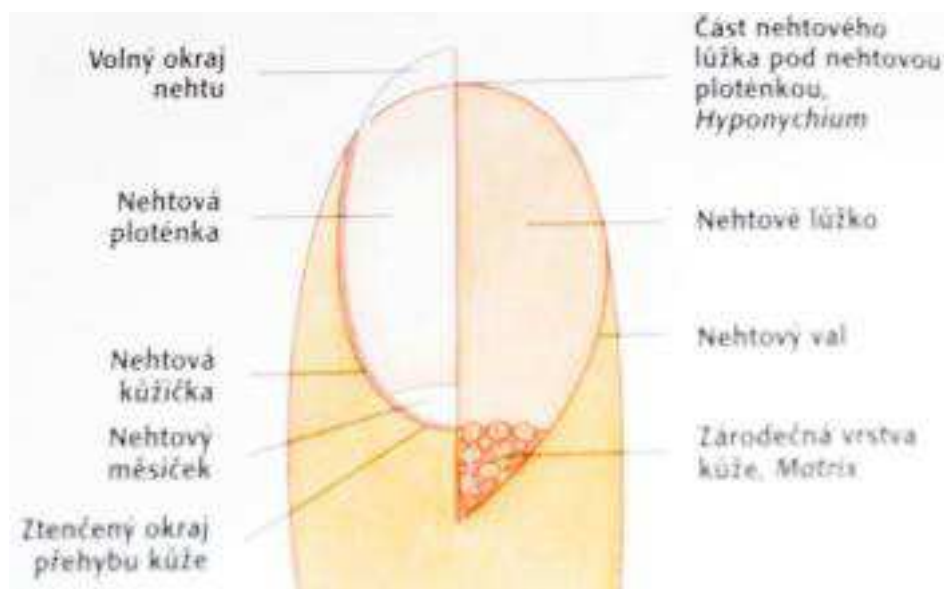
Přibližně středem vlasu prochází kanálek, který se nazývá medulla. Její velikost je závislá na tloušťce vlasu, u jemných vlasů bývá někdy přerušena. Funkce medully není příliš jasná. V její blízkosti je zvýšená koncentrace melaninu. Předpokládá se, že plní vyživovací funkci a přispívá k lesku vlasů.

2.1.2 Nehty

Nehty jsou pevné keratinové plátky vyrůstající z epidermis na dorsální straně prstů. Mají 2 základní funkce. První z nich je zřejmá. Jedná se o ochranu konečků prstů, ve kterých je umístěno velké množství nervových zakončení (např. hmat). Druhou funkcí je zesílení citlivosti nervových zakončení. Nehet působí jako „protisíla“ nebo tuhá podložka proti uvedeným nervovým zakončením a při působení tlaku zvyšuje jejich citlivost. Mohou sloužit i jako určitý indikátor zdravotního stavu jedince.

Struktura a složení nehtů

Z anatomického hlediska se nehet (v širším slova smyslu) skládá z následujících částí: kořene nehtu (matrix), nehtového lůžka, vlastního nehtu (nehtová ploténka) a kožních postranních valů. Jednoduché schéma je uvedeno na Obr. 8.



Obr. 8. Struktura nehtu.

Nehtový kořen je část, která je skrytá a je chráněná tzv. proximálním nehtovým valem. Matrix, který je hlavní součástí kořene, produkuje keratinocyty, které se dělí, tvoří keratin, odumírají a jejich zbytky jsou spolu s keratinem vytlačeny směrem k nehtovému lůžku. Nehtový kořen je zodpovědný za rychlost růstu nehtů a jejich tloušťku. Rychlost růstu nehtů závisí na místě růstu (nohy, ruce) a pohybuje se mezi 0,1 – 0,15mm za den. Nehty na ruce mají tloušťku kolem 1mm, na noze jsou silnější.

Nehtové lůžko je měkká hladká tkáň, podobná bazální vrstvě pokožky. Dodává nehtu vodu a zajišťuje správný podélný růst nehtové ploténky mezi nehtovými valy. Obsahuje cévy, nervová zakončení a produkuje navíc látky upravující tloušťku nehtu.

Nehtová ploténka

Vlastní nehet je určitým ekvivalentem *strata cornea* pokožky. Skládá se z tenkých „plátků“ keratinu a zbytků buněk, které jsou umístěny těsně vedle sebe ve více vrstvách. Nejedná se tedy o žádnou jednotnou keratinovou destičku, jak je zřejmé z mikroskopických studií nehtových plotének. Chemické složení keratinu nehtů je obdobné složení vlasového keratinu. Vyznačuje se tedy vyšším obsahem síry než keratin epidermis (asi 3%) a zároveň vyšším stupněm zesíťování. Má nižší obsah lipidů (asi 0,5%) a je podobně jako vlasy schopen pojmout až 20% vody v závislosti na relativní vlhkosti okolí. Stejně jako u keratinu vlasu dochází při zvyšování obsahu vody k zvětšování tloušťky nehtu na úkor jeho délky a šířky. Ztrátou vody se nehty stávají křehčími a tedy lámavějšími. Bílá skvrna ve formě půlměsíčku,

nacházejícího se v těsné blízkosti kořene nehtu, je označována jako lunula. V této části není nehet ještě plně keratizován (je měkčí) a není v těsném styku s nehtovým lůžkem.

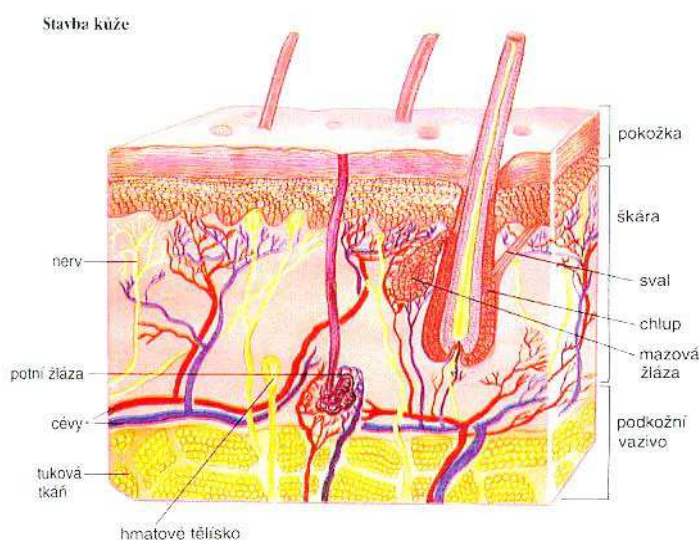
Nehtové valy

Nehtové valy mají především ochrannou funkci. Chrání nehtové lůžko a matrix proti působení mikroorganismů, špíně a ohraničují nehet. V oblasti kořene nehtu se jedná o tzv. paronychium, které přirůstá k nehtu pomocí nadnehtové kůžičky (eponychium). Přední část lůžka je chráněna hyponichiem.

2.2 Adnexa produkující sekret

Mezi adnexa produkující sekret patří mazové žlázy a malé a velké potní žlázy.

Jejich umístění v kůži je znázorněno na Obr. 9.



Obr. 9. Umístění kožních adnex.

2.2.1 Mazové žlázy

Nacházejí se prakticky na celém těle kromě dlaní a chodidel. Nejčastěji jsou v těsném sousedství vlasového folikulu (2-6 žláz na folikul), mohou se ovšem vyskytovat i mimo. Dospělý jedinec má asi 300 000 mazových žláz, které jsou rozděleny nerovnoměrně. Největší koncentrace je ve střední části obličeje a na horní polovině zad. Jedná se o hroznovité útvary, umístěné v coriu, které ústí do horní části vlasové folikuly. Vylučují sekret nazývaný kožní maz, respektive sebum. Množství vyloučeného seba je kolem 2g denně. Kožní maz je lipidní povahy a vzniká rozpadem buněk mazové žlázy. Jeho chemické složení je poněkud problematické vzhledem k přítomnosti dalších lipidních složek objevujících se na neustále se obnovujícím povrchu pokožky. Většina literárních údajů se shoduje, že hlavní složkou seba jsou triacylglyceroly s převládajícím obsahem monoenoových mastných kyselin ($C_{14} - C_{24}$), jejichž obsah činí prakticky 50% mazu a vosky s přibližně pětinným množstvím. Kožní sebum má bod tání kolem

30°C. Přes vlasový folikul se dostává na povrch vlasu, kde působí jednak jako emolient, jednak jako ochrana povrchu vlasu vůči vnějšímu prostředí. Část seba se dostává na povrch pokožky, kde se mísí s tukem vznikajícím uvolňováním korneocytů. Chemické složení tohoto směsného tuku se mění. Získává kyselý charakter, který hraje důležitou roli při ochraně pokožky.

2.2.2 Malé potní žlázy

V dermatologii jsou uváděny jako ekrinní potní žlázy. Jde o nejrozšířenější kožní adnexa. Jejich počet se pohybuje u dospělého člověka mezi 2–3 miliony, přičemž ženy mají nižší počet. Podobně jako mazové žlázy nejsou rozmístěny pravidelně po celém těle. Největší hustotu mají na ploskách dlaní a chodidel. Jejich hlavní funkcí je odvod vlhkosti z těla. Lidský organismus by měl přijímat 2–3 litry tekutin denně. Přirozeně musí odpovídající množství vody z těla i vyloučit. Největší množství vody je vyloučeno močí (cca 1,5 l), pokožkou přibližně 0,5l. Vylučování vlhkosti se děje právě pomocí malých potních žláz. Množství vyloučeného potu je závislé na zatížení organismu a to nejen termickým, ale i emociálním (stres). Může se v extrémních případech pohybovat až mezi 3–5 litry (tzv. profuzní pocení). Tvorba a odpařování vyloučeného potu jsou fyziologicky velmi důležité, protože ve svých důsledcích vedou k ochlazení pokožky i krve a zabraňují přehřátí organismu (termoregulace lidského organismu). Pot obsahuje především vodu. Z dalších složek jsou zastoupeny chloridy (NaCl), močovina, menší množství volných mastných kyselin, glykoproteinů a mukopolysacharidů. Jeho pH leží v mírně kyselé oblasti (4,5–6,5) a proto brání růstu mikroorganismů na pokožce. Polymerní složky působí jako mírné adhezivum zejména plosek dlaní a chodidel.

2.2.3 Velké potní žlázy

Na rozdíl od malých potních žláz jsou velké potní žlázy (apokrinní potní žlázy) situovány v určitých místech pokožky, zejména v podpaží, v okolí pohlavních orgánů a anální oblasti, tedy v oblastech souvisejících s ochlupením. Produkce sekretu těchto žláz je spojen s vlasovou folikulou. Apokrinní potní žlázy jsou aktivní až v době dospívání. Výsledkem jejich činnosti je apokrinní sekret, jehož součástí jsou kromě vody, rozkladné produkty tzv. prizmatických buněk epitelu žláz, především bílkoviny a malé množství lipidů. Apokrinní pot je téměř bezbarvý a bez výraznějších pachů (vliv emociálních podmětů). I malé množství tzv. olfaktorických látek může způsobit relativně méně výrazný odér, který je závislý na pohlaví, rase a případných emocích. V poměrně krátké době dochází k vývoji výraznějšího oděru, který je způsobován převážně mikrobiálním rozkladem přítomných bílkovin a lipidů. Proti rozkladným procesům jsou využívány antiperspiranty a deodoranty.

Shrnutí oddílu B

Lidská kůže je orgán s řadou důležitých funkcí. Jedná se o velmi komplikovaný, přitom vysoce organizovaný systém. Z kosmetického hlediska je nejdůležitější správná funkce a vzhled svrchní části kůže, tj. pokožky. Na epidermis je především zaměřeno působení kosmetických přípravků. Funkce pokožky i její vzhled je výrazně ovlivňován správnou činností všech jejích vrstev. Stejně důležitou roli hraje i bezchybná funkčnost dermis. Celková role kůže je ovlivňována celou řadou vlivů (výživa, zdravotní stav, stárnutí aj.), které nelze efektivně výrazněji zlepšovat kosmetickými přípravky.

Kosmetikou lze pokožku především čistit a udržovat její nejhornější část – stratum corneum – v optimálním stavu z hlediska obsahu vlhkosti a množství látek lipidní povahy.

Jiná situace je v oblasti stavu některých adnex, speciálně vlasů a nehtů. Jejich zdravotní stav lze ovlivňovat kosmetickými přípravky pouze částečně, a to nejen jejich vzhled, ale i jejich fyzikální vlastnosti. Proto je důležité znát jak fyzikální tak chemické vlastnosti keratinu a jeho nadmolekulární strukturu.

Kontrolní otázky

5. *Nakreslete zjednodušený průřez lidskou kůží a pojmenujte jednotlivé části.*
6. *Vysvětlete postupnou přeměnu keratinocytů v jednotlivých vrstvách epidermis.*
7. *Charakterizujte roli lipidů ve struktuře stratum corneum.*
8. *Které další typy buněk, kromě keratinocytů jsou součástí epidermis a jaká je jejich role?*
9. *Jaká je role tzv. gelových pojiv v dermis?*
10. *Uveďte některé rozdíly ve fyzikálních vlastnostech kolagenu a elastinu a zdůvodněte je.*
11. *Jaké jsou rozdíly ve funkcích mazových a potních kožních adnex?*
12. *Jakou funkci má vlasová papila?*
13. *Která fáze růstu vlasu je nejkratší?*
14. *Která strukturní část vlasu je nejodolnější vůči okolnímu prostředí?*

C Kosmetické ingredience

Studijní cíle: Seznámit studenty se základními druhy kosmetických ingrediencí a v rámci skupin s jejich nejdůležitějšími zástupci. Důraz je kladen na fyzikálně-chemické vlastnosti a možnosti využití v kosmetických přípravcích.

Klíčová slova: Lipidy, tuky a oleje, vosky, humektanty, α -hydroxikyseliny, biopolymery, tensidy, konzervační přísady, antioxidanty, kosmetická barviva, pigmenty, odoranty, parfémy.

Potřebný čas: 16 hodin

Kosmetické přípravky jsou poměrně složité soustavy obsahující větší nebo menší množství různých složek – ingrediencí. V současné době dosahuje počet látek, které lze použít při výrobě kosmetických přípravků řádově tisíce. Řada z nich může mít určité nežádoucí účinky, proto musí být jejich množství ve výrobcích regulováno, jak bylo naznačeno v první části textů. Snahy o systemizaci přísad nejsou příliš úspěšné, protože velké množství z nich může zastávat různé funkce ve výrobku. Podobně neúspěšné byly pokusy členění podle chemického složení a některých fyzikálních vlastností.

V textech bude použito členění jednak podle fyzikálně-chemických vlastností, jednak podle převládajících funkcí, které mohou ingredience v kosmetických přípravcích plnit.

1 Lipidy

Název lipid je odvozen od řeckého *lipos* což značí tuk. Jsou často definovány jako přírodní sloučeniny obsahující ve své molekule vázanou (nejčastěji estericky) mastnou kyselinu, mající ve své molekule nejméně 4 atomy uhlíku (kyselina máselná). Tato definice pomíjí např. samotné mastné kyseliny popřípadě samotně se vyskytující mastné alkoholy, které bývají přirozenou součástí lipidů. Proto je často tato skupina definována na základě obecnějších kritérií, jako je nerozpustnost ve vodě, rozpustnost v organických rozpouštědlech, výskyt v rostlinných anebo živočišných organizmech apod. Nepřesnosti v definici lipidů se odráží v jejich klasifikaci. Nejběžnější je dělení podle chemického složení:

- homolipidy
- heterolipidy
- komplexní lipidy
- mastné kyseliny

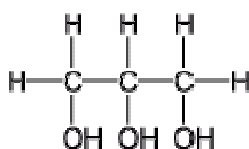
Často používané je starší dělení, podle konzistence na:

- vosky
- tuky
- oleje (vysychavé, polovysychavé, nevysychavé)

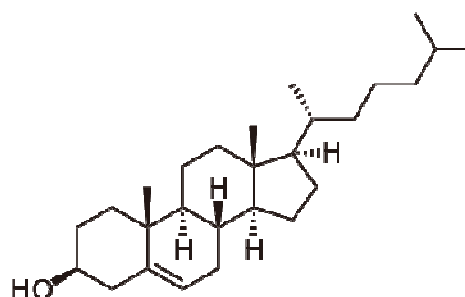
V kosmetice jsou někdy mezi lipidy řazeny i některé neionické tenzidy a nerozpustné mýdla. V těchto textech budou popsány pouze nejdůležitější a nejfrekventovanější ingredience lipidní povahy, které jsou součástí kosmetických přípravků.

1.1 Homolipidy

Homolipidy jsou definovány jako estery mastných kyselin a alkoholů. Pokud je alkoholem trojfunkční glycerol jedná se o tuky a oleje. Vzhledem k vícefunkčnosti glycerolu hovoříme o triacylglycerolech, diacylglycerolech a monoacylglycerolech. V tucích a olejích jsou přítomny prakticky z 100% triacylglyceroly, výskyt di- a monoacylglycerolů svědčí o hydrolytickém poškození. Pokud je vázaný alkohol jednofunkční, hovoříme o voscích (ceridech) nebo steridech. Ve voscích jsou vázány téměř výhradně alifatické alkoholy s delšími uhlíkatými řetězci označovanými jako mastné alkoholy (do C16) nebo voskové alkoholy (> C16). V případě vazby alicyklických alkoholů jsou takové estery označovány jako steridy. Nejčastějším typem alicyklických alkoholů jsou steroly. Steridy patří mezi minoritní součásti tuků a olejů. Cholesterol hraje důležitou roli v lipidové struktuře *strata cornea*.



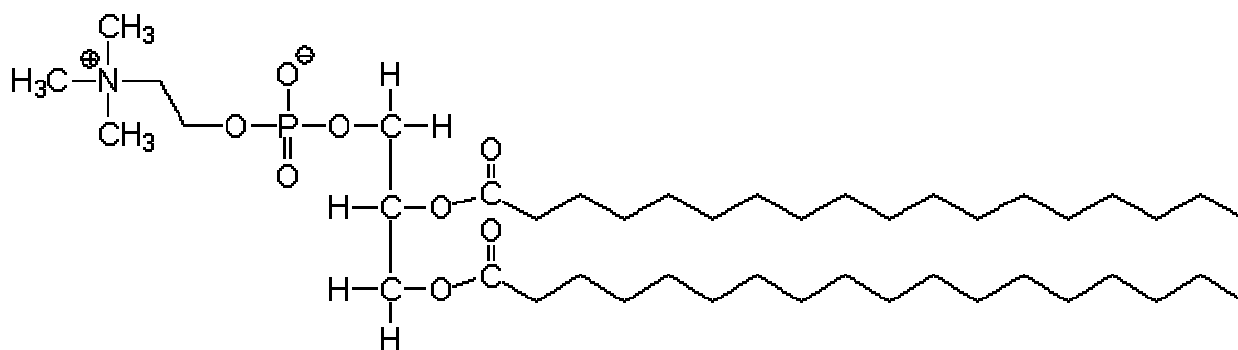
glycerol



cholesterol

1.2 Heterolipidy

Heterolipidy obsahují ve své molekule kromě mastných kyselin a alkoholů vázanou další složku. Z nich je nejdůležitější kyselina fosforečná. Takové látky jsou známe pod pojmem fosfolipidy, které jsou ve větší míře přítomny v některých rostlinných olejích (např. sójový olej). V kosmetice a potravinářství jsou tzv. glycerolfosfolipidy využívány jako emulgátory. Nejznámější z nich je fosfatidylcholin, známý pod názvem lecithin, jehož vzorec je uveden.



fosfatidylcholin

Další heterolipidy s vázaným sfingosinem (např. ceramidy) jsou probírány v Chemii a technologii tuků. V běžných tucích a olejích se prakticky nevyskytují, některé z nich (např. ceramidy) jsou však zajímavé kosmetické ingredience.

1.3 Komplexní lipidy

Komplexní lipidy jsou složité soustavy, ve kterých jsou lipidové složky s nelipidovými jak kovalentními, tak nekovalentními vazbami. Nelipidovou vrstvou bývají nejčastěji bílkoviny. Všeobecně známé jsou lipoproteiny, které se zúčastňují přenosu lipidů v lidském organismu. Jako kosmetické ingredience se neuplatňují.

1.4 Mastné kyseliny

Samotné mastné kyseliny bývají součástí například mýdel. Jejich využití jako kosmetických ingrediencí je menší. Protože jsou součástí triacylglycerolů, tedy hlavní části tuků a olejů, výrazným způsobem ovlivňují jejich vlastnosti a jsou tedy krátce v tomto textu charakterizovány.

Mezi mastné kyseliny patří karboxylové kyseliny s alifatickým uhlíkatým řetězcem o větším počtu uhlíku než 4. Až na výjimky je celkový počet uhlíku v řetězci sudé číslo. Volně se v lipidech vyskytují v nízkých množstvích (většinou známka poškození tuku), převážně jsou vázány na glycerol nebo mastný alkohol esterickou vazbou.

Mastné kyseliny se dělí běžně podle počtu dvojných vazeb v řetězci na nasycené a nenasycené. Přehled nejdůležitějších mastných kyselin, vyskytujících se v olejích a tucích, je uveden v Tab. 3.

Tab. 3. Nejběžnější mastné kyseliny

Typ	Mastná kyselina	Triviální název	Značení
nasycené	dodekanová	laurová	C12:0
	tetradekanová	myristová	C14:0
	hexadekanová	palmitová	C16:0
	oktadekanová	stearová	C18:0
	ikosanová	arachová	C20:0
	dokosanová	behenová	C22:0
nenasycené s 1 dvojnou vazbou cis	9-tetradecenová	myristoolejová	C14:1
	9-hexadecenová	palmitoolejová	C16:1
	9-oktadecenová	olejová	C18:1
	13-dokosenová	eruková	C22:1
nenasycené s dvěma dvojnými vazbami (cis, cis)	9,12-oktadienová	linolová	C18-2
trienové (all-cis)	9,12,15-oktadekatrienová	α -linolenová	C18-3
	6,9,12-oktadekatrienová	γ -linolenová	C18-3
polyenové (all-cis)	5,8,11,14-ikosatetraenová	arachidonová	C20:4
	5,8,11,14,17-eikosapentaenová	EPA	C20:5
	4,7,10,13,16,19-dokosaheptaenová	DHA	C22:6

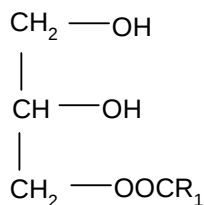
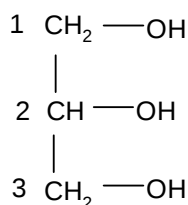
Přítomnost dvojných vazeb ovlivňuje chemické a fyzikální chování mastných kyselin. Z chemických vlastností je pro kosmetické využití nejdůležitější odolnost vůči oxidaci. Lze říci, že s počtem dvojných vazeb v molekule kyseliny roste i rychlost oxidace. Oxidační produkty mohou negativně působit na pokožku, měnit odér výrobku a způsobit problémy s jeho stálostí.

Z fyzikálních vlastností ovlivňuje počet dvojných vazeb zejména konzistenci kyselin. Zatímco nasycené kyseliny jsou pevné, kyseliny s dvojnými vazbami jsou tekuté a jejich bod tání se s počtem dvojných vazeb snižuje. Tyto vlastnosti mastných kyselin se v plné míře projevují ve vlastnostech homolipidů a jsou cíleně využívány při kosmetických aplikacích.

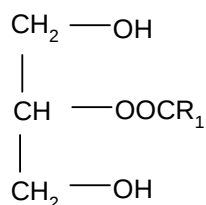
V kosmetických přípravcích lze nalézt především vyšší mastné kyseliny jako samostatné kosmetické ingredience, zejména v mýdlech. Jejich hlavní úlohou je částečná eliminace příliš vysokého pH sodných solí mastných kyselin v toaletních, popřípadě holicích mýdlech.

2 Tuky a oleje

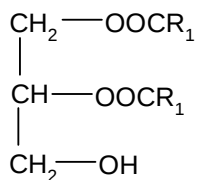
Tuky a oleje patří mezi nejstarší a stále velmi frekventované kosmetické přísady. Rozdělení na tuky a oleje je historické a je založeno na rozdílné konzistenci. Tuky jsou za normální teploty (25°C) pevné, zatímco oleje mají kapalnou konzistenci. Někdy se lze setkat i s termínem máslo (např. bambucké máslo), což jsou tuky s nižším bodem tání (b.t. kolem 35°C). Z chemického hlediska se tuky a oleje neliší. Jejich hlavní součástí jsou triacylglyceroly (často používaný termín triglyceridy), což jsou estery různých mastných kyselin a glycerolu. Jejich obsah se pohybuje v závislosti na typu tuku, nejčastěji mezi 95-98%. Výskyt parciálních triacylglycerolů a volných mastných kyselin ve většině případů znamená znehodnocení tuků hydrolýzou. Důležitou součástí tuků a olejů jsou, tzv. nezmýdelnitelné látky, jejichž množství se pohybuje mezi 0,5-3%. Složení této skupiny může být velmi pestré a zahrnuje uhlovodíky, steroly, látky terpenické povahy a některé vitaminy (vitamin E), popřípadě jejich prekurzory. I přes malé množství jsou tyto látky nesmírně cenné a přispívají ke kosmetickým vlastnostem olejů jako celku.



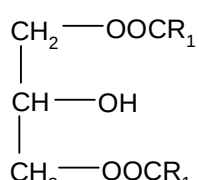
1-monoacylglycerol



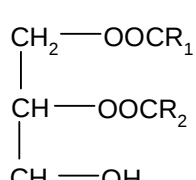
2-monoacylglycerol



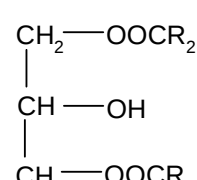
1,2 diacylglycerol
jednoduchý



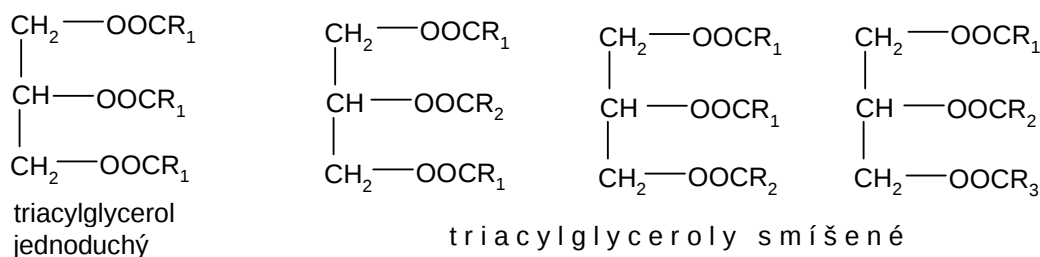
1,3 diacylglycerol
jednoduchý



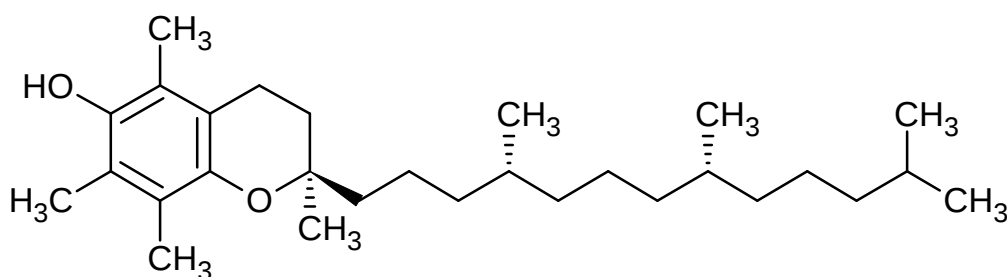
1,2 diacylglycerol
smíšený



1,3 diacylglycerol
smíšený



Typy acylglycerolů



Vitamin E (alfa tocopherol)

Tuky a oleje mají charakteristické zastoupení mastných kyselin. Jak už bylo řečeno dříve, mastné kyseliny zásadně ovlivňují chování triacylglycerolů, tedy tuků a olejů jako takových. Nasycené mastné kyseliny, které jsou pevné konzistence, jsou častěji zastoupeny v tucích, zatímco nenasycené mastné kyseliny převažují v tekutých olejích. Nenasycené mastné kyseliny se dvěma, případně třemi dvojnými vazbami jsou náchylnější k oxidaci, na druhé straně byla prokázána větší difuze do SC. Přítomnost některých méně typických kyselin ve větším množství v tuku (např. kyselina palmitoolejová) nebo kombinace kyselin v triacylglycerolech vedou k poněkud rozdílným vlastnostem jednotlivých olejů jako kosmetických přísad. Bez ohledu na druh oleje (tuku) by měly všechny splňovat určitá kritéria. Jedním z nich je obsah volných mastných kyselin. Ten by měl být co nejnižší a neměl by překročit 5%. Důležitým kritériem je, zejména u olejů, stupeň oxidace. Často používané kritérium, peroxidové číslo, nepatří k spolehlivým ukazatelům. Je vhodné je doplnit stanovením obsahu tzv. sekundárních oxidačních produktů (hexanal, thiobarbiturové číslo). V některých olejích je vhodné sledovat i obsah fosfolipidů (sójový olej), který by neměl přesáhnout 3%.

2.1 Živočišné tuky

Při přípravě kosmetických přípravků se používá omezené množství živočišných tuků. Nejvýznamnější je vepřové sádlo, v menším množství se využívá norkový olej, zatímco hovězí lůj slouží více k přípravě různých frakcí (stearin, olein) a následně jako surovina k výrobě jiných kosmetických ingrediencí (mýdla, tenzidy).

2.1.1 Vepřové sádlo

Jedná se o tuk získávaný z tukové tkáně vepře domácího nejčastěji tavením nebo vyvářením vodní parou. Je důležité dodržet teplotu do maximálně 120°C, aby nedocházelo k tepelnému poškození sádla.

Chemické složení sádla je závislé na druhu vepřů, způsobu krmení a dalších faktorech. Hlavními kyselinami jsou nasycené kyseliny palmitová a stearová spolu s nenasycenou kyselinou olejovou. Menší množství kyseliny linolové sice přispívá k nutriční hodnotě sádla, v sádle jako kosmetické přísadě však zhoršuje jeho vlastnosti (zvyšuje možnost oxidace). Vzhledem k způsobu přípravy obsahuje jen velmi malé množství přirozených antioxidantů.

Sádlo patří mezi fyziologické ingredience, organismem je velmi dobře snášeno. Proniká pouze do horních vrstev SC a příznivě působí na pružnost a hladkost kůže. Je tedy velmi dobrým emolientem. Nevýhodou je poněkud mastný omak a proto je vhodné využívat sádlo v emulzních prostředcích popřípadě s přidavkem dalších lipidů redukujících pocit mastnoty kůže. Bývá složkou přírodní kosmetiky, kde plní funkci emolientu a nebo nosiče (rozpouštědla) dalších bioaktivních hydrofobních látek.

2.1.2 Norkový olej

Norkový olej se získává jako vedlejší produkt při zpracování kožešin norků. Jeho zdroje jsou postupně různými kampaněmi proti chování norků pro kožešnické účely silně omezovány. Norkový olej se liší od sádla, popř. hovězího loje, zastoupením mastných kyselin v tuku. Obsahuje větší množství nenasycených mastných kyselin, což se odráží v jeho konzistenci. Kromě olejové a linolové kyseliny obsahuje významné množství, z kosmetického hlediska velmi ceněné, kyseliny palmitoolejové. Důležitým faktem je vysoký obsah vitamínu E (5%), velmi účinného přírodního antioxidantu. Zvýšený obsah nenasycených kyselin zlepšuje jeho pronikání do epidermis a zabezpečuje poměrně dobré hydratační vlastnosti. Je častou součástí nočních výživných pleťových krémů, masážních krémů a toaletních mýdel.

2.2 Rostlinné oleje

Rostlinné oleje mají široké použití. Největší množství je využíváno v potravinářství, významná je spotřeba v průmyslu (výroba tenzidů, bionafta aj.), ve farmacii a v kosmetice. Zde patří oleje k nejpoužívanějším ingrediencím na bázi lipidů.

Rostlinné oleje lze získávat extrakcí nebo lisováním. Zejména extrahované oleje se musí rafinovat, čímž se sice zlepšují jejich organoleptické vlastnosti, dochází ovšem ke ztrátě důležitých bioaktivních látek, které musí být do rafinovaných olejů dodávány.

Lisované oleje vykazují pouze minimální ztráty těchto látek, proto se jejich spotřeba nejen v potravinářství ale i v kosmetice stále rozšiřuje.

Rostlinné tuky a oleje se od sebe liší zastoupením mastných kyselin v triacylglycerolech. Tomu odpovídají i fyzikální a fyzikálně chemické vlastnosti. Rostlinné oleje lze dělit podle různých kritérií. Nejčastější je dělení podle převládajících mastných kyselin. V těchto textech bude použito dělení na:

- tuky a oleje s vysokým obsahem nasycených mastných kyselin
- oleje s vysokým obsahem kyseliny olejové a linolové
- oleje s kyselinou linolenovou

2.2.1 Tuky a oleje s vysokým obsahem nasycených mastných kyselin

V rostlinných tucích a olejích se může vyskytnout ve větším množství kyseliny laurová, palmitová a stearová. Na rozdíl od živočišných tuků, ale tyto oleje obsahují vždy i vysoké množství kyseliny olejové. V kosmetice se můžeme setkat s palmovým respektive palmojádrovým olejem, kakaovým a bambuckým máslem (*Shea butter*).

Palmový olej

Palmový olej patří k nejrozšířenějším rostlinným olejům vůbec. Obsahuje až 45% kyseliny palmitové, zatím co palmojádrový tuk až 40% kyseliny laurové. Jako kosmetická přísada se palmový olej příliš nepoužívá. Je základní surovinou pro přípravu řady kosmetických přísad (různé typy tenzidů, mýdla).

Bambucké máslo

Bambucké máslo se získává lisováním popřípadě extrakcí plodů *Shea*. Jeho složení je závislé na lokalitě výskytu. Hlavními kyselinami jsou kyselina olejová (až 55%) a kyselina stearová (až 45%). V menší míře (cca 5%) jsou obsaženy kyselina palmitová a linolová. Význačný je vyšší podíl nezmýdelnitelných látek, který dosahuje až 10%. Jeho hlavními součástmi jsou kromě různých steroidů především fenolické látky, vitamin E (tokoferol) a látky působící jako UV filtry (deriváty kyseliny skořicové). Bambucké máslo se stalo v posledních letech velmi oblíbenou kosmetickou přísadou. Je především výborně snášeno pokožkou, včetně poškozené. Je výborným emolientem, udržuje pokožku pružnou. Má dobrou substantivitu nejen k pokožce, ale i k vlasům, aniž by vytvářelo mastný omak. Vysoký obsah přirozených antioxidantů a přirozených UV filtrů umožňuje aplikaci bez většího množství syntetických látek. Proto je součástí dětské kosmetiky, *skin care* krémů určených pro pokožku v okolí očí, vlasové kosmetiky pro poškozené vlasy a mnoha dalších.

Kakaové máslo

Získává se z kakaových bobů jako vedlejší produkt. Hlavními kyselinami jsou palmitová, stearová a olejová zastoupené téměř stejným dílem. Hlavní část produkce se spotřebuje při výrobě čokolády. V kosmetice může být na závadu jeho výrazná vůně po čokoládě, která se hůře překrývá. Vzhledem k nízkému obsahu přirozených antioxidantů má menší oxidační stabilitu než většina tuků obdobného složení. Je dobře vstřebatelné pokožkou, dostatečně roztíratelné a má nepříliš výrazný mastný omak.

2.2.2 Oleje s vyšším obsahem kyseliny olejové a linolové

Olivový olej

Patří mezi nejznámější oleje vůbec, jde o olej s více než dvou tisíciletou tradicí. Převážná část je spotřebována v potravinářství. Vyrábí se lisováním nebo extrakcí oliv. Obsahuje převážně kyselinu olejovou (až 75%), významný je obsah kyseliny linolové (až 15%), z nasycených především kyselina palmitová. Kvalitní oleje obsahují dostatečné množství antioxidantů, takže při použití panenských olejů není zapotřebí jejich výraznější přídavek. Určitou nevýhodou je zelené zabarvení. Olivový olej je velmi dobře snášen pokožkou, proniká do horních vrstev SC a patří ke kvalitním emolientům. Bývá častou složkou výživných olejů a krémů, působí na suchou pleť a lze jej nalézt i v přípravcích na aknézní pleť. V posledních letech je olivový olej velmi populární a je součástí ucelených řad přípravků zahrnujících mýdla, vlasovou kosmetiku, prostředky péče o pleť, čistící a masážní přípravky apod.

Mandlový olej

Jeho kyselinové složení je obdobné olivovému oleji. Oproti němu má menší obsah přirozených antioxidantů, což snižuje jeho oxidační stabilitu. Získává se lisováním jader mandlovníku za studena. Je považován za jeden z nejkvalitnějších dostupných olejů v kosmetice. Kůži je dokonale snášen, absorbován horními vrstvami pokožky. Vzhledem k své ceně je používán v kvalitnějších přípravcích a to zejména pro citlivou pleť, v dětské kosmetice apod.

Avokádový olej

Avokádový olej je získáván lisováním známého ovoce avokáda. Chemickým složením se odlišuje od výše popsaných olejů. Obsahuje větší množství kyseliny palmitoolejové a vysoký podíl vitamínů A a E, díky kterým je tento olej odolný vůči oxidaci. Vzhledem ke zvýšenému podílu nezmýdelnitelných látek a přítomnosti kyseliny palmitoolejové je považován za výborný emolient. Na kůži nezanechává výraznější mastný omak. Pokožkou je velmi dobře snášen, a proto bývá součástí přípravků pro citlivou, případně podrážděnou kůži. Jeho nevýhodou je cena, která se odráží i v ceně přípravků.

Olej z kukuřičných klíčků

Patří mezi relativně dostupné oleje, protože základní surovina, kukuřičné zrno, je k dispozici v dostatečném množství. V dosavadním přehledu se jedná o první olej s dominantní kyselinou linolovou (až 60% podle způsobu šlechtění). Všechny druhy tohoto oleje obsahují prakticky zanedbatelné koncentrace kyseliny linolenové a mají vysoký obsah vitamínu E. Tato kombinace přispívá k překvapivě dobré stabilitě oleje. Olej je velmi dobře snášen pokožkou a vzhledem k vysoké koncentraci nenasycených kyselin snadno proniká do horních vrstev kůže. V kosmetice je součástí výživných krémů a pleťových mlék. Je ceněn zejména pro vysoký obsah tokoferolů, které dodávají antioxidační odolnost i dalším tukovým složkám přípravku.

Olej ze semen vinné révy

Je vyráběn lisováním semen vinných hroznů za studena. Obsahuje vysoké množství kyseliny linolové (65-70%) a pouze stopy kyseliny linolenové. V lisovaných olejích je menší množství přirozených antioxidantů, což činí určité problémy s jeho stabilitou. V zemích většího pěstování vinné révy je tento olej využíván i pro potravinářské účely. V kosmetice bývá často součástí krémů pro zralou pleť, různých regeneračních a hydratačních přípravků.

Slunečnicový olej

V současné době jsou na trhu 2 typy slunečnicového oleje, tzv. olejový s vyšším obsahem kyseliny olejové a klasický, který se vyznačuje vysokým obsahem kyseliny linolové (60-70%). Podobně jako olej ze semen vinné révy má nízký obsah, z hlediska stability nebezpečné, kyseliny linolenové. Obsahuje však poměrně hodně vitamínů A, D, E a sterolů, proto je stabilní. Patří k oblíbeným potravinářským olejům. V kosmetice je využíván především v přípravcích péče o kůži a vlasové kosmetice. Je snadno absorbován kůží, vytváří nemastný a relativně propustný film. Neblokuje póry (je nekomedogenní) a proto je využíván v krémech na problematickou pleť. Jeho velmi dobré emoliační a hydratační vlastnosti předurčují použití na suchou a dehydratovanou pleť. Ve vlasové kosmetice přispívá k udržování přirozené vlhkosti vlasu, má změkčující účinek, zlepšuje rozčesávání a vyživuje kůži hlavy.

Pupalkový olej

Získává se lisováním semen pupalky. V mezinárodním kosmetickém názvosloví je uváděn jako *evening primrose oil*. Pro tento olej je kromě vysokého obsahu kyseliny linolové (75%) typická přítomnost další

esenciální kyseliny γ -linolenové (10%). Tato kyselina se zúčastňuje výstavby buněčných membrán organismů. Větší část produkce se spotřebuje v lékařství, popřípadě jako potravinový doplněk. Kromě pozitivního ovlivňování metabolismu, regulace činnosti oběhového systému a příznivého působení na ženské potíže, je uváděna i prevence rakoviny prsu a prostaty. Pupalkový olej je snadno absorbován pokožkou a vytváří polopropustný film, který je méně mastný než filmy jiných olejů. Je ingrediencí přípravků určených pro suchou a přecitlivělou pleť. S pokožkou se výborně snáší.

Olej z pšeničných klíčků

Je vyráběn z klíčků pšenice. Podobně jako pupalkový olej obsahuje kyselinu γ -linolenovou. Ze všech známých olejů obsahuje největší množství tokoferolu (250mg/100g). Proto je, i přes svoje chemické složení, velmi stabilní. Olej je velmi dobře vstřebatelný pokožkou, bez iritačních účinků. Lze se s ním setkat v různých přípravcích pro zralou pleť a v recepturách pro regeneraci pokožky. Působí jako přirozená antioxidační přísada.

Olej ze semen černého rybízu

Je získáván jako vedlejší produkt při zpracování plodů černého rybízu, nejčastěji lisováním koláče semen, zbytků po výrobě šťáv, marmelád apod. Tento olej patří do skupiny olejů s významným obsahem γ -linolenové kyseliny (cca 15%), vedle kyseliny linolové (cca 45%) nejvíce zastoupené složky. Využití oleje ze semen černého rybízu je podobné ostatním olejům této skupiny. Je součástí přípravků pro suchou kůži. Snadná absorbovatelnost SC zlepšuje pružnost kůže a její vzhled. Olej má pozitivní vliv na vlasy a proto bývá součástí přípravků na poškozené vlasy. Stabilita oleje je horší než oleje z pšeničných klíčků.

2.2.3 Oleje s vyšším obsahem kyseliny linolenové

Vyšší obsah kyseliny α -linolenové podstatně zhoršuje oxidační stabilitu daného oleje. Změny v chemickém složení (vznik volných mastných kyselin, oxidačních produktů s výrazným oděrem a reaktivních látek) mohou zapříčinit nevratné změny ve vlastnostech přípravků. Eliminace negativních důsledků musí být provedena zvýšeným množstvím antioxidantů, což představuje další zátěž. Proto je jejich využití, až na oleje s γ -linolenovou kyselinou, v kosmetice omezeno.

Určitou, v dnešní době populární, výjimkou je konopný olej. Ten patří z hlediska výživy k jednomu z nejkvalitnějších, protože poměr n-6 kyselin (linolová) k n-3 kyselinám (linolenová) je přibližně 3:1, což je považováno za optimální hodnotu. Konopný olej obsahuje 50-65% kyseliny linolové, 20-25% kyseliny α -linolenové a do 5% kyseliny γ -linolenové. Obsah tokoferolů se pohybuje kolem 900ppm, významný je obsah β -sitosterolu, který má antifungální a protizánětlivé účinky. Konopný olej je výborně snášen pokožkou, rychle se absorbuje SC a nezanechává na kůži mastný omak. Z používaných olejů má nejlepší hydratační vlastnosti, snižuje odtučňování pokožky při aplikaci tenzidů. Je výborným kondicionérem. V kosmetice má všestranné použití. Bývá součástí *antiaging* přípravků, je oblíbenou ingrediencí v přípravcích proti akné, emoliačních vlastností je využíváno v make-upech, v holících mýdlech, vyživuje vlasy apod. Poněkud problematická je jeho stabilita, přípravky, které obsahují konopný olej, by neměly mít delší dobu použití než 6 měsíců.

3 Vosky

Vosky, podobně jako tuky, patří mezi nejstarší kosmetické ingredience. Zmínky o využití včelího vosku pocházejí z doby před naším letopočtem. Z chemického hlediska jsou vosky estery vyšších mastných kyselin a vyšších mastných alkoholů. Na rozdíl od tuků a olejů mají mastné kyseliny ve voscích vyšší počet uhlíků (20-34) a jsou ve většině případů nasycené. Počet uhlíků v řetězci mastných alkoholů se pohybuje v podobném rozmezí. Zatímco tuky jsou tvořeny převážně triacylglyceroly, tedy estery, je pro většinu vosků typický významný podíl uhlovodíků, které jsou nasycené a délka jejich řetězce se pohybuje mezi 25-35 uhlíky. Obsah uhlovodíků, popř. dalších složek, které nemají strukturu voskových esterů, je různý a může dosahovat až 40%.

Kromě chemické definice vosků je možné se setkat i s jejich definicí technickou. Podle ní jsou vosky skupina přírodních a syntetických látek, které jsou nerozpustné ve vodě, rozpustné v organických rozpouštědlech, při 20°C jsou tuhé konzistence, tají nad 40°C a taveniny mají nízkou viskozitu. Tato definice je přirozeně širší než chemická a lze pod ní zařadit např. produkty ropné chemie (parafiny), vybrané sloučeniny na bázi křemíku, polyethylen glykolové vosky a další produkty.

Vosky lze rozdělit na:

- rostlinné (recentní, fosilní)
- živočišné
- bitumenní
- látky podobné voskům (technická definice vosků)

3.1 Rostlinné recentní vosky

Získávají se nejčastěji z listů stromů, trav apod. V přírodě se jich vyskytuje velké množství, řada z nich má ovšem jenom lokální význam. Použití rostlinných vosků má v posledních letech mírně stoupající tendenci nejen v kosmetice, ale i v jiných odvětvích. V současné době jsou nejpožívanějšími karnaubský, kandelitový a jojobový vosk.

3.1.1 Karnaubský vosk

Je izolován z povrchu listů palmy *Copernicia cerifera* L., rostoucí především v Brazílii, nejčastěji otloukáním listů a vyvážení vodou. Karnaubský vosk patří mezi tzv. tvrdé vosky s bodem tání vyšším než 80°C. Vytváří tenké lesklé filmy, které je ovšem nutno měkčit přísadkou níže tajících vosků. Ze všech vosků obsahuje nejméně neesterických komponent. Jeho využití je velmi široké a zahrnuje potravinářský průmysl (povrchová úprava výrobků), autokosmetiku (leštěnky), nábytkářský průmysl (politury), farmaceutický průmysl a další. Prakticky všechna použití jsou založena na tvorbě lesklých filmů. Z podobných důvodů je součástí přípravků dekorativní kosmetiky, jako je oční kosmetika a rtěnky. Ve všech výrobcích je vždy ve směsi s dalšími vosky, parafiny a látkami podobné povahy (syntetické estery). Se všemi těmito ingrediencemi je dobře mísitelný.

3.1.2 Kandelitový vosk

Rostlinný vosk, který je získáván z povrchu listů traviny *Euphorbia antisyphilitica* rostoucí především v Mexiku. Úprava kandelitového vosku je obdobná úpravám vosku karnaubského. Kandelitový vosk se liší od karnaubského jak chemickým složením (obsahuje přibližně 50% uhlovodíků), tak i fyzikálními vlastnostmi. I když patří mezi tvrdé vosky, jeho bod tání je o cca 15°C nižší než u karnaubského vosku. Je leštitelný, kvalita filmu je nižší. Největší využití je v potravinářském průmyslu. V kosmetice je jeho využití prakticky stejné jako v případě karnaubského vosku.

3.1.3 Jojobový vosk

Má zvláštní postavení mezi rostlinnými vosky. Za běžných podmínek je kapalný, proto je často nazýván jojobový olej. Chemicky se ovšem jedná o estery mastných kyselin a mastných alkoholů. Unikátní vlastnosti tohoto vosku jsou dány jeho chemickým složením. Typickým znakem je přítomnost nenasycených mastných kyselin a mastných alkoholů s jednou dvojnou vazbou. Z kyselin jsou nejběžnější kyselina olejová (C18:1), kyselina eikosenová (C20:1) a kyselina eruková (C22:1). Z alkoholů se vyskytují především nenasycené alkoholy o 20 a 22 uhlících.

Jojobový vosk je získáván z plodu keře *Simmondsia chinensis*, který je v současné době pěstován především ve Střední Americe. Vosk má velmi dobré lubrikační vlastnosti, bez výraznějšího mastného vzhledu, který je charakteristický pro většinu olejů a minerálních vosků. Vytváří polopropustný film, nebrání odpařování vody z pokožky, nepatří tedy mezi okluziva. Působí jako mírný exfoliant (odstraňuje zrohovatělé buňky z povrchu kůže). Svými fyzikálními vlastnostmi se podobá lidskému sebu, je snadno absorbován pokožkou. Kůži změkčuje a činí ji hladkou. V kosmetice je velmi rozšířenou ingrediencí. Je součástí řady přípravků používaných při péči o pokožku (*skin care* krémy, tělová mléka), lze se s ním setkat v opalovacích krémech, vlasové kosmetice, mýdlech apod.

Určité využití mají i další rostlinné vosky. Z nich zmiňujeme pouze vosk z mimózy. Bývá součástí samoopalovacích krémů, popřípadě parfemických krémů. Má příjemnou typickou vůni, která je velmi stálá. Jistou nevýhodou je červenooranžová barva.

3.2 Fosilní rostlinné vosky

Fosilní rostlinné vosky jsou získávány z přeměněných pravěkých rostlin (fosilií), jako je například hnědé uhlí, rašelina apod. Nejznámější z nich je vosk montánní, který je získáván extrakcí bitumenního hnědé uhlí. Fosilní vosky patří mezi tvrdé vosky. Bývají většinou tmavě zbarveny a slouží především jako surovina pro částečně chemicky modifikované vosky. V kosmetice nejsou prakticky využívány.

3.3 Živočišné vosky

Jsou produkovány buďto hmyzem (včelí, ghedový vosk) nebo jinými živočichy (vosk z ovčí vlny, vosk z těl mořských savců tzv. spermacet). Z řady živočišných vosků mají v kosmetice největší význam včelí vosk a lanolin.

3.3.1 Včelí vosk

Je nejznámější a zároveň nejdéle používaný vosk, který byl znám již ve starověkém Řecku. Produkován je voskovými žlázami včely *Apis mellifica*, které ho využívají na tvorbu plástů. Vosk se získává z plástů

po izolaci medu buďto tavením, nebo vyvářením horkou vodou (párou). Vzhledem k vysokému obsahu nečistot se provádí čištění dalším vyvářením vodou s přidavkem kyselin (sírová, šťavelová). Výsledkem je nažloutlý produkt s medovou vůní a poněkud lepivou konzistencí. V některých případech je žlutý včelí vosk bělen, nejčastěji peroxidem vodíku (bělený včelí vosk), popřípadě se provádí další rafinace (rafinovaný včelí vosk). Úpravy vedou, kromě změny chemického složení (především rafinovaný vosk), ke zvýšení bodu tání, který se pohybuje u komerčních včelích vosků mezi 55-60°C, k odstranění lepivosti a změně fyzikální struktury.

V kosmetice je včelí vosk ceněn pro svoji plasticitu, kompatibilitu s dalšími látkami a určitou emulgační schopnost. Velmi dobře se snáší s pokožkou, některé úpravy vytvářejí pružný a lesklý film. Bývá součástí různých ochranných krémů, masťových základů, rtěnek apod. V seznamu ingrediencí na obalu výrobku je uveden pod názvem *cera alba*.

3.3.2 Lanolin

Bývá někdy nesprávně označován jako vlnní tuk, správněji vosk z ovčí vlny. Jedná se o sekret mazových žláz ovcí. Obaluje vlákno vlny a působí především jako změkčovaadlo keratinu vlnného rouna a jako ochrana keratinu proti přílišné vlhkosti.

Chemicky se jedná o velmi složitou směs esterů, diesterů, hydroxyesterů a methylesterů tzv. lanolinových alkoholů a vyšších mastných kyselin. V současné době bylo detekováno asi 70 různých alkoholů s počtem uhlíků mezi 12-36 uhlíky. Typické pro lanolinové alkoholy i kyseliny je poměrně vysoký stupeň substituce řetězců (methyl, hydroxi deriváty s různou polohou na řetězci).

Vlnní rouno obsahuje až 20% vosků (surového lanolinu), který se získává buďto praním v alkalickém prostředí (zmýdlnění přítomných volných mastných kyselin) nebo extrakcí vhodnými rozpouštědly (extrakční benzin aj.) Výsledkem je surový lanolin zelenohnědé barvy s nepříjemným zápachem. Proto se provádí rafinace, spočívající v odstraňování volných kyselin (tzv. neutrální lanolin) a dalších operacích zabezpečujících odstranění zabarvení a nepříjemného oděru (bělení). Charakteristika běleného lanolinu je uvedena v Tab. 4.

Tab. 4. Vybraná charakteristika běleného lanolinu

Bod tání (°C)	Číslo kyselosti	Číslo zmýdlnění	Jodové číslo	Nezmýdlnitelné látky (%)
36 - 41	0,5	90 - 130	15 - 40	40 - 50

V praxi se lze setkat i s frakcionovaným lanolinem (tekutá frakce, vosková frakce), který se přirozeně liší svými fyzikálními vlastnostmi a způsoby použití (emulzifikátory oleje apod.). Tak např. lanolinový olej byl žádanou ingrediencí ve rtěnkách z důvodu výborné dispergace pigmentů a hydratačního působení na rty. Kosmetické využití lanolinu vychází z jeho pestrého chemického složení. Přítomnost polárních skupin v řetězcích snižuje jeho hydrofobní vlastnosti oproti jiným ingrediencím obdobného typu. Lanolin má vysokou schopnost vázat do svých struktur vodu, může působit jako emulgátor pro emulzi typu V/O. Lanolin je velmi účinný změkčovací prostředek ovlivňující vláčnost a hladkost kůže. Aplikace lanolinu na povrch kůže zvyšuje obsah vody v pokožce až o 30%, aniž by byly výrazněji ovlivňovány hodnoty transepidermální ztráty vody (TEWL). Lanolinu je přičítána i zvýšená adheze tukové složky kosmetických přípravků na pokožku. Využití v kosmetice je široké. Bývá součástí krémů na ruce, různých ochranných

pracovních krémů, hydratačních krémů atd. V posledních letech je diskutována zvýšená alergie na lanolin. Uvádí se, že přibližně 2% lidí má alergickou reakci.

4 Hydratační přísady

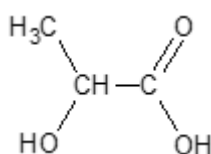
V předchozích kapitolách, zabývajících se stavbou kůže, byla zdůrazňována nezastupitelná role vody jako prostředí pro biochemické procesy probíhající v pokožce. Obsah vody v kůži lze ovlivnit především nastavením správných podmínek funkce organismu, což je dáno životosprávou, případně medicínskými zásahy. Stárnutím pokožky dochází k postupnému úbytku vody v epidermis projevujícím se negativními změnami ve vzhledu kůže. Kosmetické přípravky mohou tuto situaci částečně zlepšovat. Podmínkou je přítomnost tzv. hydratačních přísad působících na povrch pokožky, který mohou částečně přímo, popř. nepřímo hydratovat.

Hydratační přísady jsou tedy látky, které zabezpečují určitý obsah vody v horních vrstvách pokožky. Patří sem velké množství látek, jejichž mechanismus působení může být velmi rozdílný, podobně jako jejich účinnost. Navíc, řada těchto látek působí často komplexně, má více funkcí (např. hydratační funkce, emoliační apod.)

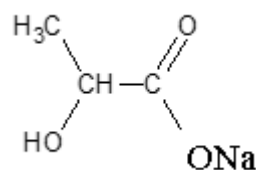
4.1 Humektanty

Jsou nejúčinnějšími hydratačními prostředky. Jde o relativně jednoduché sloučeniny, které jsou rozpustné ve vodě a navíc jsou schopny vázat větší množství vody v širokém rozmezí relativních vlhkostí. Patří sem především látky, které jsou přirozenou součástí *Strata cornea* (SC) ve formě NMF a které lze poměrně snadno připravit (močovina, kyselina mléčná apod.) a některé další látky mající velmi podobné vlastnosti (více funkční alkoholy).

V kapitole jsou uvedeny pouze nejčastěji používané humektanty. Mezi nejúčinnější patří **kyselina mléčná**, popřípadě její soli.



kyselina mléčná

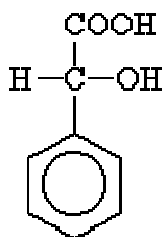


mléčnan sodný

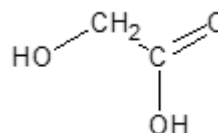
Kyselina mléčná je součástí lidského organismu, vyskytuje se i ve SC v přirozeném hydratačním faktoru (NMF). Velmi snadno proniká do SC. Její nevýhodou je zvýšená kyselost vodných roztoků. Snížené pH může způsobovat změny ve struktuře bariéry SC a tím nepříznivě ovlivňovat její funkci. Proto bývá množství kyseliny mléčné v kosmetických přípravcích omezeno nebo je v emulzních systémech vhodným způsobem upraveno (zvýšeno) pH. Zvýšení pH může vést k vytvoření rovnovážného systému kyselina–sůl. Poměr obou složek ovlivňuje celkovou hydratační účinnost kosmetického přípravku.

Mléčnany na druhou stranu hůře pronikají do struktury SC. Mléčnan sodný působí více povrchově, dokáže výrazně snížit rychlost odpařování vody z povrchu pokožky, jeho další efekty (emoliační, plastifikační) jsou ovšem výrazně nižší než samotné kyseliny mléčné.

Kyselina mléčná patří mezi **α -hydroxikyseliny (AHA)**. Ve druhé polovině minulého století se tyto kyseliny staly populárními kosmetickými přísadami. Všechny mají vysoký hydratační účinek a nejběžnější z nich jsou často přítomné v ovoci, proto jsou uváděny jako ovocné kyseliny. Nejpoužívanější z nich je kyselina mandlová, pro daný účel je využívána i kyselina glykolová.



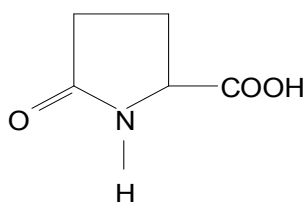
kyselina mandlová



kyselina glykolová

Jejich účinnost je nižší než kyseliny mléčné, jak z hlediska hydratace, tak i z hlediska plastifikace pokožky. AHA kyseliny, včetně kyseliny mléčné, jsou schopny pronikat do mazových žláz a rozpouštět sebum. To má velký význam při ucpávání těchto žláz (tvorba akné) a proto bývají AHA kyseliny důležitou součástí přípravků proti akné a prostředků pro čištění pleti. Vzhledem k tomu, že přispívají také k odstraňování nejhornějších vrstev SC, jsou řazeny k tzv. **exfoliantům** a jsou využívány při chemickém peelingu.

Velmi účinným humektantem je **kyselina pyrrolidon karboxylová (PCA)**, která je rovněž součástí NMF.



kyselina pyrrolidon karboxylová

V kůži se vyskytuje ve formě L, komerčně je dostupná především jako DL-forma (racemát). Snadno proniká do pokožky, kterou je velmi dobře snášena, včetně nejbližšího okolí očí. Její významnou vlastností je modifikace (snížování) viskozity emulzních přípravků.

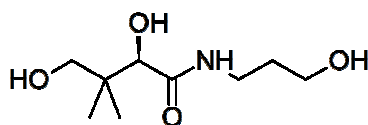
Velmi často používaným humektantem je **močovina (urea)**. Její působení je založeno na reorganizaci vodíkových můstků stabilizujících vyšší struktury bílkovin, tedy i keratinu. Při vyšších koncentracích (nad 10%) vykazuje keratolytický efekt, což vede k zvyšování kutanní permeability pokožky pro vodu. Proto je doporučováno kombinovat v kosmetických přípravcích močovinu s kyselinou mléčnou, což přispívá ke

stabilizaci přípravku. Při nižších koncentracích močoviny se výrazně zlepšuje vázání vody keratinem. Výhodou močoviny je její cena a velmi dobrá rozpustnost ve vodě.

Významnou skupinou humektantů jsou **polyoly**. Komerčně jich je využíváno více. Pro všechny z nich platí, že nejsou tak účinné jako humektanty uvedené výše. Pro jejich využití hovoří jednak jejich dostupnost, jednak jejich cena. Nejstarší z polyolů je **glycerol**, získávaný nejčastěji hydrolýzou tuků. Jedná se o prostředek velmi dobře snášený pokožkou a dobře aplikovatelný ve vodní fázi kosmetického přípravku. Působení glycerolu na pokožku je velmi dobře prostudováno. Jeho hydratační schopnosti jsou na úrovni přibližně 40% z úrovně kyseliny mléčné. Do pokožky proniká poměrně pomalu, je ovšem schopen stabilizovat bariérové lipidy a tím udržovat správné bariérové vlastnosti SC. V přípravcích může plnit funkci rozpouštědla a zlepšovat pružnost pokožky.

Další polyoly, které se mohou vyskytovat v kosmetických prostředcích, jsou butylenglykol (1,3-butandiol) a sorbitol. Z nich má významnější hydratační vlastnosti pouze butylenglykol (cca 50% z účinnosti glycerolu). Bývá součástí různých vlasových sprejů.

Poněkud zvláštní postavení zaujímá **panthenol**.



panthenol

Jedná se o alkoholický analog kyseliny pantothenové což je vitamin B₅. Vyskytuje se v obou enantiomerních formách (D, L), obě mají hydratační vlastnosti. V kosmetice se používají buď to D forma nebo DL racemát. Popularita panthenolu v kosmetice je zejména v posledních letech vysoká. Jedná se o typicky vícefunkční přísadu. V kosmetice je využíván primárně jako humektant, má ovšem i výrazné emoliační vlastnosti. Bývá častou složkou hydratačních krémů, ve kterých může být jeho obsah vyšší než 10%. Je vysoce substantivní k vlasům, je běžnou součástí šamponů a kondicionérů. Na vlas působí i svými emoliačními vlastnostmi, zlepšuje jeho lesk a objem. Panthenol přispívá k uklidnění podrážděné pokožky. Pro tyto účely se často využívá kombinace panthenolu s allantoinem.

4.2 Biopolymery a jejich hydrolyzáty

Některé biopolymery a zejména jejich hydrolyzáty lze zařadit mezi klasické humektanty, většina z nich jsou ovšem hydratační přísady s podstatně nižším účinkem a jsou v kosmetických prostředcích využívány primárně pro jiné účely (filmotvorné polymery). Lze je rozdělit na bílkoviny a substituované polysacharidy.

4.2.1 Bílkoviny

Bílkoviny využívané v kosmetice jsou nejčastěji odvozeny od bílkovin kůže, tedy kolagenu, elastinu a keratinu. Všechny patří mezi tzv. skleroproteiny a jsou nerozpustné ve vodě, etanolu i nepolárních systémech (tucích). Pro kosmetické účely je tedy nutné je převést do roztoku. Nejčastějším způsobem je hydrolýza peptidického řetězce izolované bílkoviny. Ta je prováděna vhodnými činidly kyselé nebo

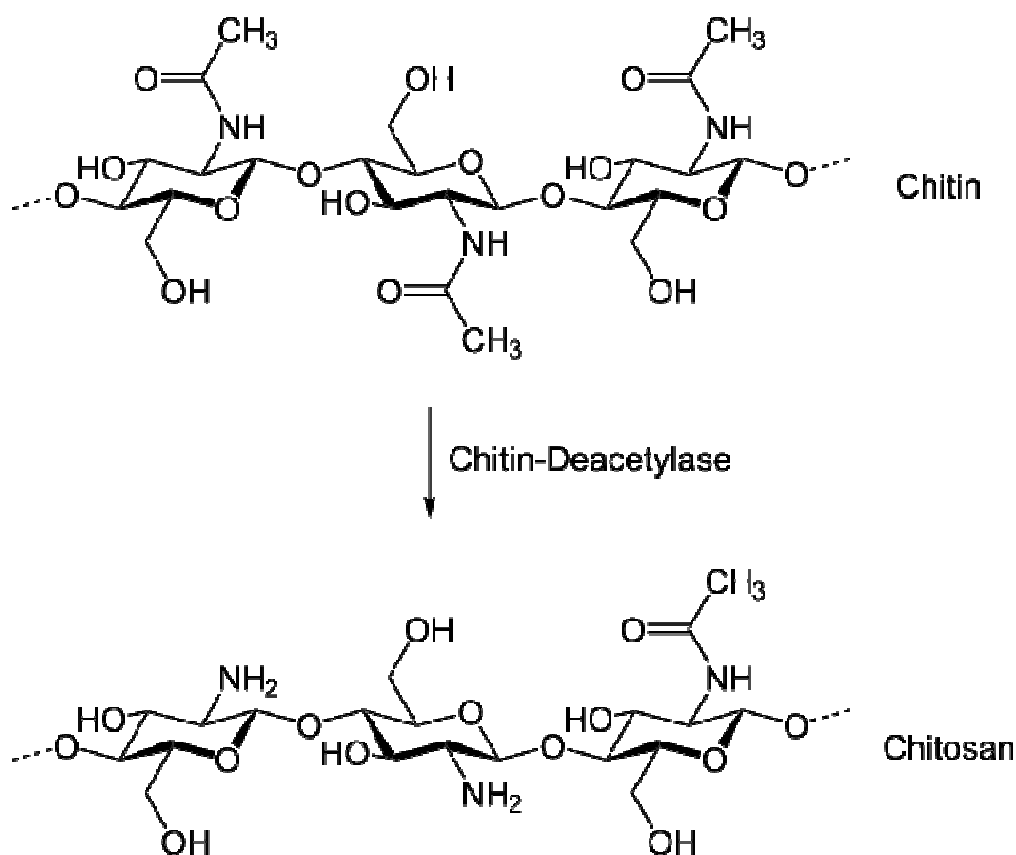
alkalické povahy, v posledních letech je doplňována enzymatickou hydrolýzou (např. elastáza při hydrolýze elastinu, pepsin při hydrolýze kolagenu). Výsledkem jsou hydrolyzáty s různým stupněm hydrolýzy, tzn. s různou distribucí molekulových hmotností. Nízkomolekulární hydrolyzáty, které mohou obsahovat až jednotlivé aminokyseliny, působí jako klasické humektanty. Pronikání do SC je závislé na molekulové hmotnosti. Obecně platí, že nízkomolekulární hydrolyzáty pronikají hlouběji, deriváty s vyšší hmotností mají sice velmi dobrou substantivitu k pokožce, vytvářejí však spíše na pokožce hydrofilní film, který tvoří bariéru pro zvýšené odpařování vody. Při aplikaci hydrolyzátů v kosmetických přípravcích je zapotřebí věnovat pozornost parfemické složce. Ta by neměla obsahovat aldehydické komponenty vzhledem k možným reakcím aldehydické skupiny a aminoskupiny, vedoucích k změně barvy a oděru přípravku.

4.2.2 Substituované polysacharidy

Z biopolymerů na bázi **substituovaných polysacharidů** jsou v kosmetice nejpoužívanější jako hydratační prostředky kyselina hyaluronová a chitosan. Obě látky, vzhledem k vysoké molekulové hmotnosti nepůsobí jako klasické humektanty, protože dochází k minimálnímu průniku do pokožky. Vytvářejí spíše hydrofilní filmy, které zabraňují ztrátě vody zvýšeným odpařováním z povrchu pokožky.

Kyselina hyaluronová je součástí spojovacích tkání těla, kde zajišťuje jejich optimální hydrataci. Vzorec je uveden v kapitole 2.1.2. S vodou vytváří, v závislosti na koncentraci kyseliny, pH a iontové síle prostředí, roztoky o vysoké viskozitě, popřípadě gely. Jejich vlastnosti jsou silně ovlivňovány především pH. Hydratační schopnosti kyseliny hyaluronové jsou na úrovni glycerolu. V přípravcích je často využívána ve formě sodné soli kvůli snadnější aplikaci, i když vlastní účinnost je poněkud menší než samotné kyseliny. Komerčně je dostupná ve formě vysokomolekulárních produktů (až 150 kDa) nebo částečných hydrolyzátů.

Chitosan je alternativní hydratační přísadou kyseliny hyaluronové. Výhodou je především jeho snadná dostupnost. Je vyráběn z jednoho z nejrozšířenějších polysacharidů, chitinu, jeho deacetylací (viz. Obr. 10.)



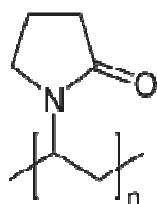
Obr. 10. Reakční schéma deacetylace chitinu.

Původně nerozpustný chitin je převeden na chitosan, který je rozpustný již v mírně kyselém prostředí ($\text{pH} < 6$) a může být tedy využit v kosmetických přípravcích ($\text{pH} \sim 5,5$). V kosmetice je využíván jako hydratační činidlo v přípravcích péče o pokožku a vlasy. Jeho hydratační schopnosti jsou nižší než u kyseliny hyaluronové. Má poměrně dobré emoliační schopnosti a ve směsi s neionickými emulgátory může působit jako koemulgátor, popř. stabilizátor emulzí O/V.

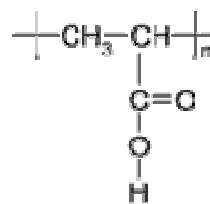
4.3 Látky s primárně jiným než hydratačním účinkem

V recepturách kosmetických přípravků lze často nalézt u popisu funkce některých přísad kromě primární funkce (např. úprava viskozity) i další funkci označenou jako kondičiační nebo hydratační. Takto označené přísady většinou působí jako určitá bariéra proti ztrátě vody pokožkou. Nejsou tedy schopny přispívat přímo k udržování nebo zvyšování obsahu vody v horních vrstvách SC dodáním další vody a nelze je považovat za humektanty.

Do této skupiny látek lze zařadit většinu biopolymerů, které vytvářejí především více nebo méně hydrofilní filmy. Podobně se chovají další polymery, které mohou být svojí povahou neionické nebo anionické. Z neionických jsou nejznámější polyvinylpyrrolidon a jeho kopolymery, polyvinylalkohol a jeho kopolymery. Z anionických polymerů, kromě přírodních polymerů typu šelaku, jsou nejznámější kopolymery kyseliny akrylové, v některých přípravcích lze nalézt i různé deriváty celulozy (hydroxyethylceluloza, karboxymethylceluloza aj.).



řetězec polyvinylpyrrolidonu



řetězec kyseliny polyakrylové

Zvláštní skupinou řazenou mezi hydratační látky patří některé přírodní oleje (dnes např. populární olivový nebo konopný olej), nenasycené mastné kyseliny, mastné alkoholy a jejich deriváty, cholesterol aj., které jsou více (cholesterol) nebo méně kompatibilní se složkami SC a vzhledem k průniku do horních vrstev SC a schopnosti vytvářet film, přispívají k zadržování vody ve SC. Pro všechny ovšem platí, že jejich primární funkce je jiná, nejčastěji emoliační, popřípadě okluzivní. Někdy jsou do této skupiny přiřazovány ceramidy (nejčastěji tzv. přírodně identické ceramidy) a další látky s obdobnou, částečně amfipatickou, strukturou.

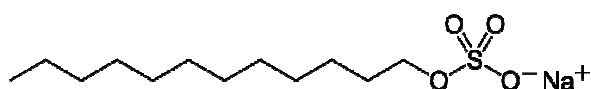
Poslední uvedenou skupinou jsou látky, které mají **okluzivní** účinek. Mezi okluziva jsou řazeny především hydrofobní, tedy ve vodě nerozpustné látky, které mohou být na bázi uhlovodíků, vosků, případně různě substituovaných silikonových olejů. K nejznámějším patří parafinické oleje a vazelíny. Okluziva vytvářejí na povrchu pokožky souvislý, nepropustný film, který zabraňuje případnému odpařování vody z povrchu a tím zvyšuje obsah vody ve SC.

5 Povrchově aktivní látky

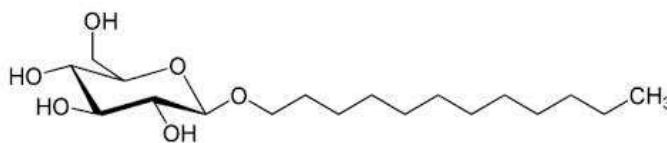
5.1 Základní charakteristiky povrchově aktivních látek

Povrchově aktivní látky (PAL) v užším slova smyslu (tenzidy, surfaktanty) jsou velmi častou složkou kosmetických přípravků. Nejvýznamnější ingrediencí jsou v různých čistících systémech (toaletní mýdla, šampony), významnou roli hrají i ve všech přípravcích na bázi emulzí, nejčastějším typu kosmetiky.

Všechny tenzidy se vyznačují charakteristickou chemickou strukturou, označovanou jako amfipatická. Jejím typickým znakem je existence polární a nepolární části molekuly s přesným prostorovým vymezením. Má tedy každá molekula tenzidu svůj nepolární řetězec a hydrofilní skupinu, což se schematicky vyjadřuje takto:



Anionický tenzid



Neionický tenzid

Nepolární (hydrofobní) řetězec obsahuje u komerčních tenzidů nejméně 10 C atomů. Hydrofilní skupina může být schopna disociace (anionické, kationické, amfoterní tenzidy), nebo obsahuje heteroatomy (N, O) zabezpečující polaritu této skupiny (neionické tenzidy).

Jednou z rozhodujících aplikačních charakteristik je hodnota HLB (hydrophilic hydrophobic balance), která je pro běžné tenzidy dána výrobcem, popřípadě ji lze vypočítat, pokud je známo chemické složení. HLB lze považovat za kvantitativní vyjádření poměru hydrofobních a hydrofilních skupin, jak je zřejmé z nejčastěji používaného vztahu pro její výpočet (Rov. 1).

$$HLB = \sum HLB_{hydrofil.} - \sum HLB_{hydrofob.} + 7$$

Rov. 1. Griffinův vztah

kde: HLB hydrofob. jsou hodnoty přítomných hydrofobních a HLB hydrofil. přítomných hydrofilních skupin. Výhodou konceptu HLB je aditivní charakter, který platí nejen pro daný tenzid, ale i jejich směs, jak je patrné z následujícího vztahu (Rov. 2) pro výpočet HLB směsi (HLB_s):

$$HLB_s = \frac{w_1 \cdot HLB_1 + w_2 \cdot HLB_2}{w_1 + w_2}$$

Rov. 2. Výpočet HLB směsi dvou tenzidů

kde: w_1 , w_2 jsou hmotnostní zlomky tenzidů 1 a 2, HLB_1 a HLB_2 jsou jejich HLB hodnoty.

Na základě HLB lze navrhnout využití tenzidů a jejich směsí v praxi. (viz Tab. 5.)

Tab. 5. Použití tenzidů na základě HLB hodnot

HLB	Použití
1 - 3	odpěňovací prostředky
3 - 8	emulgátory V/O
8 - 15	emulgátory O/V
13 - 18	detergenty
> 15	solubilizátory

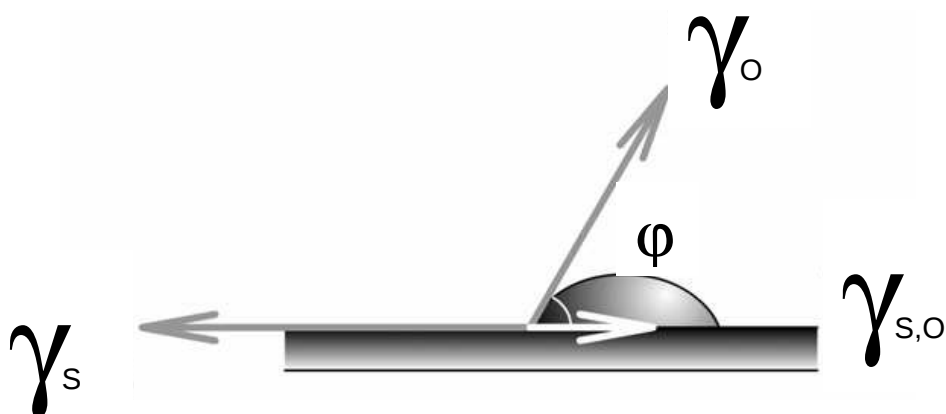
Uvedená rozmezí jsou rámcová a pro konkrétní využití je nutné brát v úvahu i další faktory (snížení povrchového napětí, kvalita povrchového filmu aj.)

Další užitečnou charakteristikou PAL je kritická micelární koncentrace (c.m.c.). Ta je odrazem specifického chování tenzidů zejména ve vodných roztocích. Při c.m.c. jsou v roztocích vytvářeny nadmolekulární útvary PAL, micely, které mohou mít různý tvar a velikost. Důležitým faktem je náhlá změna vlastností takových roztoků. Toho se využívá při různých průmyslových aplikacích (detergence,

solubilizace apod.). Bližší podrobnosti o vlastnostech tenzidů jsou uvedeny v učebních textech Chemie a technologie tenzidů.

Jak bylo naznačeno v úvodu kapitoly, je hlavní využití tenzidů v kosmetice směřováno do čistících systémů, ve kterých jsou primární funkční složkou, významné zastoupení mají v přípravcích emulzního typu (nejrozšířenější kosmetické přípravky v oblasti péče o kůži), kde jsou v roli emulgátorů. Kosmetické přípravky přicházejí na kratší nebo delší dobu do styku s kůží. Proto je jejich vzájemná bezproblémová snášenlivost klíčovým požadavkem na kvalitu tenzidů, zejména v bezoplachových výrobcích. Nejvyšších koncentrací tenzidů je využíváno v čistících (detergenčních) přípravcích. Na druhou stranu je nutné zdůraznit, že se prakticky výhradně jedná o oplachové prostředky, kdy je doba působení na kůži při správném použití minimální. Přesto může, zejména u pokožky, která není ve správné kondici, dojít k jejímu podráždění.

Základní funkcí tenzidů ve vodných čistících přípravcích je detergence, to je odstranění nečistoty na základě překonání adheze nečistoty k povrchu čistěného tělesa. Adhezi lze definovat jako práci (energii) potřebnou k oddělení jednotkového povrchu dvou fází (např. oleje z pevného povrchu), což je zjednodušeně znázorněno na Obr. 11.



Obr. 11. Poměry na fázovém rozmezí S-O

kde : S - pevný povrch

O - olejová fáze

γ_s – povrchové napětí S

$\gamma_{s,o}$ – mezipovrchové napětí S,O

γ_o – povrchové napětí O

φ – smáčecí úhel

Práce adheze W_A je definována rovnicí (Rov. 3)

$$W_A = \gamma_s + \gamma_o - \gamma_{s,o}$$

Rov. 3. Práce adheze

Z rovnováhy sil vyplývá (Rov. 4.)

$$\gamma_s = \gamma_{s,0} + \gamma_L \cdot \cos \varphi$$

Rov. 4. Rovnováha sil v systému G-S-O

Což vede na známou Young – Duprého rovnici (Rov. 5.):

$$W_A = \gamma_L \cdot (1 + \cos \varphi)$$

Rov. 5. Young-Duprého rovnice

Pro snížení W_A je nutno snížit γ_L nebo zvýšit úhel φ . Obě veličiny lze upravit v požadovaném směru přidavkem vhodného tenzidu.

Detergence je komplexní proces, který zahrnuje především smáčení, interakci PAL se složkami systému (vlastní detergence), emulzifikaci nečistot a jejich následné odstranění. Existují různé mechanismy detergence pro různé typy nečistot. Některé z nich jsou součástí učebních textů Chemie a technologie tenzidů a proto nebudou na tomto místě dále rozváděny.

Tenzidy by měly především odstraňovat z povrchu kůže (vlasů) nečistoty přirozeného charakteru, nebo zbytky kosmetických přípravků, popřípadě špíny. Přesto řada z nich může mít vedlejší účinky, z nichž jsou nejdůležitější:

- průnik do horních vrstev SC a možná interakce s bariérovými lipidy. Důsledkem bývá porušení organizace dvojvrstev bariérových lipidů. Zaznamenána byla především interakce s volnými mastnými kyselinami. Takový útok se navenek projeví zvýšenými hodnotami transepidermální ztráty vody (TEWL).
- sorpce tenzidů na keratin keratinocytů. Nejčastější typ sorpce (hydrofobní interakce) způsobuje botnění keratinocytů. Důsledkem je opět ztráta organizace SC resultující ve zvýšení hodnot TEWL. Sorpce tenzidů může být i příčinou dermatitidy. V přípravcích by měly být použity tenzidy, které vytvářejí, pokud vůbec, pouze nestabilní komplex tenzid – keratin, respektive by měly být nastaveny takové podmínky (pH, iontová síla), aby množství komplexu bylo minimální.
- změna pH povrchu kůže. pH povrchu kůže se pohybuje v rozmezí 4–6, pH vnitřních částí potom v rozmezí 7–7,5. Vodné roztoky nepoužívanějších tenzidů jsou většinou mírně alkalické. Zvýšení pH povrchu kůže tak snižuje přirozenou ochranu pokožky proti působení mikroorganismů.
- zvýšené uvolňování korneocytů. Přirozené odstraňování horních vrstev SC patří ke správné funkci pokožky. Některé tenzidy jsou schopny uvolňování zvyšovat. V tomto ohledu panují mezi tenzidy velké rozdíly. Existuje určitá souvislost mezi tímto faktorem a sorpcí tenzidů.

Iritace pokožky, která souvisí s výše uvedenými faktory, bývá vyjadřována tzv. primárním iritačním indexem. Hodnoty pro některé tenzidy jsou uvedeny v Tab. 6.

Tab. 6. Primární iritační index některých tenzidů používaných v čistících systémech

Tenzid	Primární iritační index
dodecyl sulfát sodný (SDS)	3,5
etoxylovaný SDS	2,5
dodecyl methyl laurát sodný	2,5
dodecyl sulfojantarán sodný	1,5
dodecyl isethionát sodný	0,1

Hodnoty indexu ukazují známou skutečnost, že SDS je velmi silný iritant a že v přípravcích je vhodné jej nahradit jeho etoxylovaným derivátem. Za povšimnutí stojí velmi nízký index isethionových derivátů. Nejběžnější anionický tenzid dodecyl benzen sulfonán sodný (SDBS) má tento index 5 a proto by neměl být v kosmetice používán.

5.2 Tenzidy čistících systémů

K čistícím přípravkům patří především přípravky na kůži, na pleť a vlasové šampony. Každá z těchto skupin má poněkud specifické požadavky, projevující se zejména ve složení směsí tenzidů. Prakticky každý přípravek obsahuje více tenzidů, které bývají podle množství a hlavní funkce označovány jako primární a sekundární tenzidy.

Primární tenzid (surfaktant) je využíván pro svoje detergenční účinky. Kromě detergence je dobrým smáčedlem, velmi často i dobře pění a emulguje nečistoty. V daném přípravku má z použitých tenzidů největší zastoupení. V detergenčních systémech to bývají nejčastěji anionické tenzidy.

Sekundární surfaktant je tenzid, který zlepšuje a zvýrazňuje některé vlastnosti důležité v daném přípravku pro dosažení žádoucího efektu (stálost a kvalita pěny, úprava viskozity, snížení iritace pokožky atd.). Tuto funkci plní převážně některé anionické a neionické tenzidy. V kosmetických přípravcích jsou přítomny v menších množstvích než primární surfaktanty.

V následujícím textu budou zmíněny pouze nejvýznamnější tenzidy používané v čistících systémech. Jejich klasifikace je provedena podle klasického členění na základě vlastností hydrofilní skupiny.

5.2.1 Anionické tenzidy

Ve vodných roztocích disociují na povrchově aktivní aniont a menší povrchově neaktivní kationt. Nejpoužívanějšími jsou tenzidy s karboxylovou skupinou, sulfáty a vybrané typy sulfonátů.

Tenzidy s karboxylovou skupinou

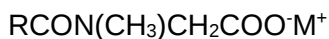
Jsou označovány jako mýdla. Jejich obecný vzorec: RCOO^-M^+ . Jedná se o soli mastných kyselin, připravovaných nejčastěji zmydlením vhodných tuků. *R* představuje uhlíkatý řetězec o délce 11–17 uhlíkových atomů, *M* je nejčastěji sodný kationt, řidčeji potom draselný nebo amonný kationt. Mýdla s organickým kationtem mají speciální použití. Klasická sodná mýdla jsou používána jako primární surfaktant v toaletních mýdlech, kde mohou tvořit až 80% obsahu všech složek. Draselná mýdla, vyznačující se lepší rozpustností ve vodě, bývají součástí čistících biokosmetik.

Mýdla jsou obecně velmi dobré detergenty, dobře pění, jsou biologicky odbouratelné. Jejich nevýhodou je především alkalická reakce roztoku, citlivost na pH prostředí (rozpad v kyselém prostředí) a nízká odolnost proti tvrdé vodě (vznik nerozpustných vápenatých mýdel). Proto bývají součástí přípravků na jejich bázi další ingredience, které řadu těchto negativních vlastností eliminují. Patří sem především mastné látky (tuky a oleje, volné mastné kyseliny), humektanty, sekundární tenzidy aj.

Tenzidy s můstkem a karboxylovou skupinou

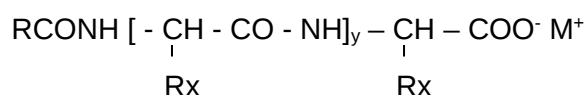
Z různých můstků je proto tyto účely využíván amidický můstek. Amidický můstek výrazně zlepšuje negativní vlastnosti karboxylové skupiny. Jde především o zlepšení odolnosti vůči pH a tvrdé vodě. Patří mezi tzv. mírné tenzidy, jejich schopnost iritace je nižší než u ostatních anionických tenzidů. Jsou substantivní ke kůži i vlasům v neutrálním prostředí. Nejvýznamnější z nich jsou sarkosináty, glutamáty a polypeptidové kondenzáty s mastnými kyselinami.

Sarkosináty obecného vzorce



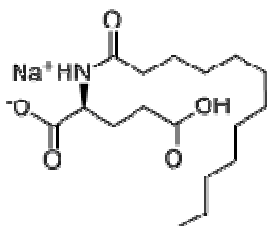
jsou svým složením velmi podobné mýdlům. Přítomnost N-methyl amino skupiny – $\text{CO-N}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -$ způsobuje zlepšení rozpustnosti ve vodě a snížení citlivosti vůči kationtům Ca a Mg. Na rozdíl od klasických mýdel mohou být zabudovány i do přípravků s pH nižším než 4. Sarkosináty jsou častými složkami čistících přípravků (tzv. *face cleansers*). Vytvářejí podobně bohatou pěnu jako mýdla, mají nízký iritační potenciál a jsou kompatibilní prakticky se všemi typy tenzidů. Jejich substantivita ke keratinu vede k celkově zlepšenému vzhledu pokožky.

Kondenzáty mastných kyselin a peptidů patří k velmi starým tenzidům, komerčně začaly být vyráběny už ve 30. letech minulého století. Peptidy jsou vyráběny nejčastěji hydrolýzou kolagenu a vzniklý hydrolyzát kondenzován s vhodným derivátem mastné kyseliny. Jejich strukturu lze popsat následujícím vzorcem:



kde: R je běžný uhlíkatý řetězec ($\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$), R_x jsou substituenty na α uhlících aminokyselin v polypeptidickém řetězci a y se pohybuje v rozmezí 2–15. Komerčně využívané kationty jsou buď draselný anebo triethanolamin. Kromě nízkého iritačního potenciálu se vyznačují dobrou pufrační kapacitou. Proto jsou využívány ve směsi s klasickými mýdly. Brání změnám pH povrchu kůže, zejména jejímu botnání. Snižují odtučňování pokožky způsobované především sulfatovanými a sulfonovanými tenzidy.

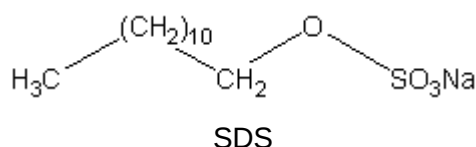
Acylglutamáty jsou vyráběny z kyseliny glutamové a vyšších mastných kyselin. Strukturní vzorec lauroylglutamátu sodného:



Neutralizovány mohou být obě karboxylové skupiny anebo, jak je uvedeno ve vzorci, pouze jedna. V kosmetice se dává přednost poloviční neutralizaci, protože při úplné neutralizaci dochází k výraznému posunu pH z neutrální do alkalické (8–9) oblasti. Předností acylglutamátů je velmi dobrá detergenční schopnost, nízká iritace, velmi dobrý stav pokožky po aplikaci a možnost aplikace v blízkosti očí. Acylglutamáty jsou využívány jako sekundární tenzidy v toaletních mýdlech, sprchovacích gelech apod.

Sulfáty

Patří k nejrozšířenějším tenzidům používaným v kosmetice. Alkyl sulfáty jsou vyráběny sulfatací vhodných mastných alkoholů. Nejznámější z tenzidů tohoto typu je dodecylsulfát sodný (SDS).



Vyznačuje se poměrně dobrou rozpustností ve vodě, zvýšenou odolností proti tvrdé vodě a velmi dobrými detergenčními a pěnicími schopnostmi. Jeho zásadní nevýhodou je zvýšená iritace kůže. Alkyl sulfáty s delším řetězcem (16 – 18 uhlíků) jsou sice mírnější vůči pokožce, jsou ovšem výrazněji hůře rozpustné ve vodě a proto je jejich využití v kosmetice minimální. S ohledem na iritaci je SDS v přípravcích kombinován s jinými tenzidy. Nejúčinnější jsou z tohoto pohledu kombinace s amfoterními tenzidy. Přesto je vhodné množství SDS v kosmetických přípravcích používat v co nejmenší míře.

Určitou alternativou alkyl sulfátů jsou **ethoxylované alkyl sulfáty**, obecného vzorce:

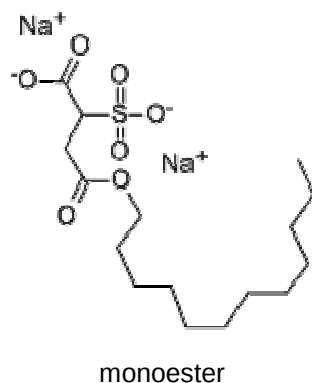


R je nejčastěji dodecyl a počet ethoxy skupin bývá nízký (2–4). Výhodou ethoxylovaných derivátů oproti klasickým alkyl sulfátům je především jejich nižší iritační potenciál, větší rozpustnost ve vodě a vyšší stabilita pěny v přítomnosti různých nečistot (tuky, bílkoviny). V čistících přípravcích (šampony, lotiony) jsou ethoxylované alkyl sulfáty běžně využívány jako primární surfaktanty. Přesto je vhodné, aby byly přítomny ve formě sekundárních tenzidů další surfaktanty, které snižují iritační potenciál. Jako vhodné se jeví některé mírné anionické tenzidy (např. karboxylové s amidickým můstkem) nebo amfoterní surfaktanty (betainy). Vhodný je i přídavek kondičních přísad (humektanty, estery mastných kyselin apod.).

Sulfonany

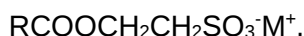
Sulfonany patří k velmi rozšířeným tenzidům. Jsou využívány v různých průmyslových aplikacích, v prostředcích bytové chemie apod. V kosmetice jsou aplikovány pouze ty, které mají nízký iritační potenciál a jsou biodegradibilní. K nim patří především estery kyseliny sulfojantarové, isethionáty a amidy N-acyl taurinu.

Estery kyseliny sulfojantarové jsou komerčně dostupné oba typy esterů kyseliny jak mono tak diester. V kosmetice je využíván především monoester obecného vzorce



Sulfoskupina je vždy disociována bez ohledu na pH. R může být velmi variabilní. Kromě jednoduchého alkyly (C_8 – C_{12}) jsou často alkylové řetězce modifikovány, např. ethoxylací (laureth) popřípadě substituovanými amidy (oleamido PEG) apod. Vlastnosti monoesterů jsou z pohledu užitných vlastností poměrně špatné. Patří mezi špatná smáčedla, málo pění a detergenční vlastnosti jsou horší. Mají ovšem nízký primární iritační index (PII–1–1,5) a proto se objevují ve funkci sekundárních tenzidů v systémech obsahující SDS nebo ethoxylovaný SDS jako primární surfaktanty. Lze je nalézt např. i v šamponech, protože, přes špatné pění schopnosti, mají synergický efekt na tvorbu a stabilitu pěny sulfátů. Snižují iritaci sulfátů.

Isethionáty jsou estery kyseliny isethionové s obecným vzorcem



R bývá alkylový řetězec (C_{12} – C_{18}), M^+ buďto sodný nebo amonný kationt. Isethionáty mají velmi nízký iritační potenciál, výborné pění a průměrné detergenční schopnosti. Jsou odolné vůči tvrdé vodě a změnám pH. Lze je využít jako sekundární tenzid v systémech obsahujících klasická mýdla, kde kromě zmenšené iritace, zabezpečují vysokou pěnivost. V kapalných čistících přípravcích je výhodné využívat amonné soli, které jsou rozpustnější.

N-acyltauráty patří mezi sulfonované surfaktanty odvozené od taurinu, na který je amidicky vázána vhodná mastná kyselina (velmi často kyselina kokosového oleje). Obecný vzorec N-acyltaurátu:



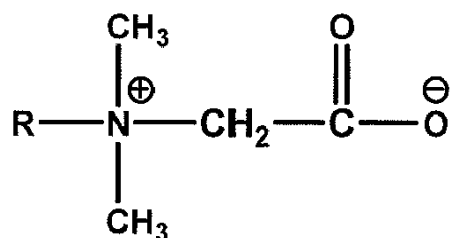
R_1 je buďto H, nebo častěji methylskupina, M^+ nejčastěji sodný kationt. Amidický můstek, podobně jako v jiných případech, zvyšuje odolnost tenzidů proti hydrolýze v kyselé i alkalické oblasti. Tauráty patří k dobře pěnícím tenzidům, často využívaným jako sekundární tenzidy v šamponech, sprchových gelech apod.

5.2.2 Amfoterní tenzidy

Amfoterní tenzidy zahrnují širokou škálu látek různého chemického složení. Jejich společným znakem je existence bazické a kyselé skupiny v molekule, které mohou nést kladný (bazické skupiny) nebo záporný (kyselé skupiny) náboj a to buď trvale (kvartérní amin, sulfoskupina) nebo přechodně (sekundární, terciární amin, karboxylová skupina) v závislosti na pH prostředí. Obecně lze konstatovat, že amfoterní tenzidy patří mezi mimořádně mírné tenzidy, které např. jen minimálně dráždí oči, jsou dobře rozpustné ve vodě, vytvářejí bohatou a stabilní pěnu a jsou plně kompatibilní s dalšími třídami tenzidů.

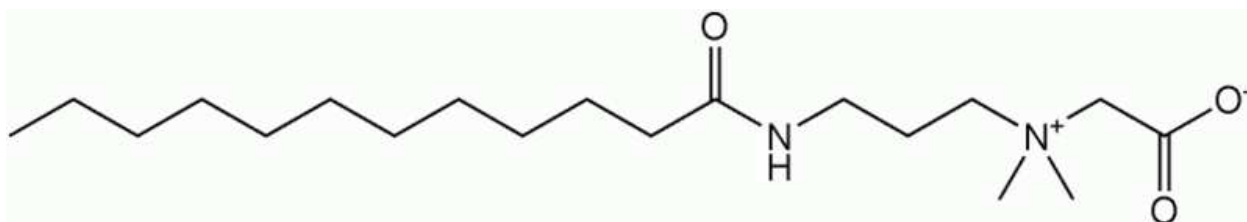
V kosmetických přípravcích jsou využívány především jako sekundární tensidy, protože pozitivně působí jak na snížení iritace anionických tensidů, tak i na detergenční a pěnicí schopnosti. Většina z nich jsou biodegradibilní.

Nejfrekventovanějšími amfoterními tensidy jsou tzv. **betainy**, jejichž základní chemickou strukturu lze charakterizovat vzorcem:



Betain-isoelektrický bod

Jak je vidět, betainy obsahují ve své molekule kvartérní dusík, který nese trvale kladný náboj. Disociace karboxylové skupiny je závislá na pH (pH < 3 není skupina disociována). Nejpoužívanějším betainem je cocamidopropyl betain, který je vyráběn z mastných kyselin kokosového oleje. Jeho struktura je nejčastěji popisována vzorcem:



V INCI názvosloví: lauramidopropyl betaine. Cocamidopropyl betain je dobře rozpustný ve vodě a je kompatibilní se všemi typy tensidů. Má velmi nízký iritační potenciál a ve směsi s anionickými tensidy (sulfáty) významně snižuje iritaci pokožky. Významná je jeho stabilizace pěny, proto je častou složkou šamponů, popř. sprchových gelů a tekutých mýdel jako sekundární tensid. Zvyšuje viskozitu čistících přípravků, má antistatické (vlasové kondicionéry) a částečné antiseptické účinky.

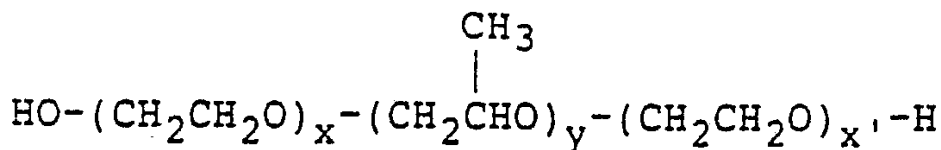
Určitou alternativou betainů jsou **sulfobetainy**, mající obdobnou strukturu, pouze karboxylová skupina je nahrazena disociovanou sulfoskupinou. V přípravcích je často používán cocamidopropylsulfobetain, který je velmi efektivní při odstraňování seba z pokožky.

V kosmetických přípravcích je možné se setkat i s dalšími druhy amfoterních tensidů. Ke klasickým amfoterním tensidům patří N-alkyl-2-amino propionáty obecného vzorce: $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$. Jejich využití je ovšem menší.

5.2.3 Neionické tensidy

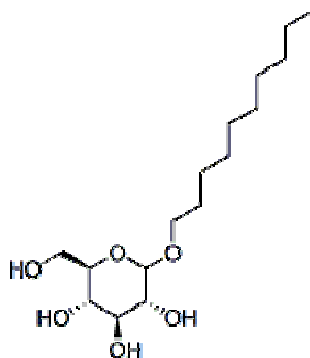
Neionické tensidy mají obecně nižší detergenční účinnost a méně pění. Jejich nespornou výhodou je velmi dobrá snášenlivost pokožkou a snadná mísitelnost se všemi typy tensidů. Z velkého počtu neionických tensidů je v čistících systémech využíváno omezené množství a to až na výjimky ve formě sekundárních surfaktantů. Nejdůležitější z nich jsou uvedeny níže.

Blokové polymery polyoxypropylenu a polyoxyethylenu patří mezi velmi variabilní skupinu neionických tenzidů. Obecný vzorec:



Komerční název podle INCI názvosloví je **poloxamer X**, kde X označuje přesnější strukturu tenzidu (např. poloxamer 407). Vlastnosti poloxamerů jsou dány velikostí koeficientů x , y , x' . HLB hodnoty mohou dosahovat rozmezí 2–25. Poloxamery mají průměrnou pěnovost a detergenti. Jsou častou součástí čistících pleťových lotionů a přípravků pro odličování očí.

Druhou důležitou skupinou jsou **alkylglukosidy**. Patří mezi velmi mírné surfaktanty s dobrými pěnicími a detergentními vlastnostmi. Jsou kompatibilní s dalšími třídami tenzidů a mají synergický efekt na vlastnosti anionických tenzidů (pěnovost aj.) Proto jsou oblíbenými sekundárními tenzidy ve většině mírných čistících systémech. Mohou být použity i jako primární tenzidy v biokosmetice (biošampony). Nejběžnější jsou decylglukosid a dodecylglukosid



Decylglukosid

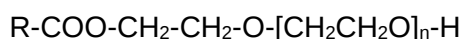
5.3 Tenzidy jako emulgátory

Emulze různého typu jsou nejčastější formou kosmetických přípravků. Emulgátory hrají hlavní roli při jejich stabilitě a spolu se způsobem přípravy i v dalších charakteristikách (např. velikost částic emulgovaného podílu). Typy emulzí obecně, jejich charakteristiky, emulgátory a další jsou podrobněji probírány v *Chemii a technologii tenzidů* a následně v *Kosmetických technologiích*. Zde budou krátce popsány pouze typy tenzidů používané v kosmetice jako emulgátory. Na kosmetické emulgátory jsou kladeny v podstatě stejné požadavky jako na emulgátory pro jiné účely a to především:

- tvorba dostatečně pevného a zároveň pružného filmu mezi emulgovanou a spojitou fází.
- rychlá tvorba daného filmu.
- minimální pěnovost (specifický požadavek v kosmetice)

- dobrá snášenlivost tenzidu s kůží. Tento požadavek je specifický zejména pro různé krémy, které zůstávají na pokožce delší dobu (neoplachové přípravky)
- vysoká emulgační schopnost, která umožňuje, použít emulgátor v co nejmenší koncentraci.

V kosmetice klíčová snášenlivost emulgátoru (tenzidu) s kůží, zejména pro „*skin care*“ přípravky vede k zúžení škály používaných emulgátorů na vybrané ionické, některé amfoterní a zejména neionické tenzidy. Rozhodujícím faktorem výběru je typ emulze (O/V, V/O, mikroemulze, násobné emulze). Nejjednodušším kritériem je hodnota HLB. Platí, že pro emulze typu O/V jsou využívány tenzidy s vyšší hodnotou HLB, pro V/O emulgátory s nižší hodnotou (Bancroftovo pravidlo). Nejpoužívanějšími emulgátory tohoto typu jsou estery mastných kyselin s dioly (ethylen glykol), s obecným vzorcem:



Jejich vlastnosti jsou závislé na počtu ethylen glykolových skupin, se zvyšujícím se počtem se zvětšuje hodnota HLB. Všechny jsou dobře snášeny kůží a mají dobré emulgační vlastnosti.

6 Konzervační přísady

6.1 Antimikrobikum a kosmetický přípravek

Konzervanty patří mezi velmi důležité kosmetické přísady a lze se s nimi setkat prakticky ve všech přípravcích, které obsahují vodu. Ta je totiž nezbytným předpokladem existence různých typů mikroorganismů v kosmetickém prostředí. Konzervační přísady, označované v kosmetice jako antimikrobika, jsou látky, které silně omezují anebo zabíjejí výskyt mikroorganismů v přípravcích.

Mikrobiální nezávadnost kosmetického přípravku je prioritním požadavkem, protože případný výskyt mikroorganismů představuje vážné zdravotní riziko pro spotřebitele. Proto je v novém Nařízení EU č. 1223/2009 kladen zvýšený důraz právě na bezpečnost kosmetiky. Zdrojem mikrobiální kontaminace mohou být:

- suroviny respektive přísady výrobku. I když většina ingrediencí by měla být prostá nežádoucích mikroorganismů, je možný výskyt zejména u přísad přírodního charakteru jak organického tak anorganického původu.
- voda používaná v procesu výroby. Určité nebezpečí představuje tzv. provozní voda, která je využívána k oplachu a čištění provozního zařízení (koliformní bakterie)
- nedodržení správné výrobní praxe, např. nedodržené intervaly dekontaminace, některého zařízení apod. Sem patří nutnost dodržování hygieny výroby, omezení styku pracovníka s výrobkem na nejnutnější možnou míru, využívání ochranných pomůcek atd.
- sekundární kontaminace spotřebitelem. Ta je dána používáním výrobku a kontaminací nejčastěji mikroflórou lidské kůže. Pokožka z hlediska výskytu mikroorganismů patří k nejosídlenější částí těla. Mikroorganismy přítomné na pokožce jsou buďto rezistentní, tedy takové, které se vyskytují na daném místě trvale, nebo tranzientní, což jsou mikroorganismy s krátkou dobou kolonizace. Nejběžnějšími rezidentními druhy jsou rody *Staphylococcus* popř. *Propionibacterium* a kvasinky *Candida*. Z tranzientních mikroorganismů jsou nejčastější *Pseudomonas*, které se mohou vyskytovat i na špatně sanitovaném provozním zařízení.

V Nařízení EU 1223/2009 o kosmetických přípravcích je uvedeno 57 antimikrobik, které je v současné době (r. 2013) možno použít jako kosmetické ingredience. Vzhledem k tomu, že kosmetický přípravek může být znečištěn širokou paletou mikroorganismů a ne všechna antimikrobika jsou širokopásmová, je jich ve většině přípravků použito více.

Skladba těchto přísad je závislá na typu přípravku. Tak např. v oplachovacích prostředcích musí být rychlost působení na mikrobiální znečištění rychlé (10–15 sekund). „Leave-on“ produkty (antiperspiranty, deodoranty, pleťové krémy apod.) vyžadují většinou speciální typy antimikrobik. To platí např. i pro některé oplachové přípravky (šampony proti lupům aj.)

Požadavky na antimikrobika

Základním požadavkem je zdravotní nezávadnost. Ta je zaručena Nařízením EU 1223/2009, ve kterém jsou v příslušném doplňku uvedeny možnosti aplikace daného antimikrobika (druh přípravku, koncentrace).

Z dalších požadavků jsou uvedeny především:

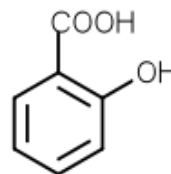
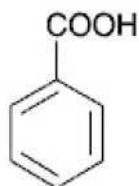
- určitá rozpustnost antimikrobika ve vodě. Minimální rozpustnost by měla přesáhnout koncentraci, při které je daná látka účinná. Je dobré znát rozdělovací koeficient mezi nepolární (tukovou) fází a vodou zejména u emulzních systémů.
- minimální závislost účinnosti antimikrobika na pH prostředí. Látky by měly být účinné především v mírně kyselém až slabě alkalickém prostředí (pH 4–8).
- kompatibilita s ostatními složkami kompozice. Antimikrobikum by nemělo chemicky reagovat s žádnou ingrediencí, nemělo by docházet např. k preferenční sorpci na některou ze složek, ke změně konzistence apod.

6.2 Typy antimikrobik

Z výše uvedeného počtu dovolených antimikrobik budou uvedeny pouze nejdůležitější. Charakterizace je provedena podle jejich chemického složení.

6.2.1 Kyseliny a jejich estery

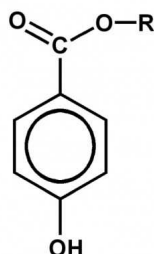
Z kyselin jsou to především aromatické **kyseliny benzoová** a **salicylová**.



Kyselina benzoová je známým konzervačním prostředkem používaným v potravinářství. V kosmetice patří mezi širokospektrální antimikrobika, účinkuje jak na bakterie tak i kvasinky a plísňe. Účinnost je závislá na pH (pH<5).

Kyselina salicylová je často využívána v kosmetických formulacích jako exfoliant. Její účinnost je prakticky stejná jako kyseliny benzoové.

Z esterů jsou nejdůležitější tzv. **parabeny**, což jsou estery kyseliny p-hydroxybenzoové:



kde R může být:

CH ₃	methylparaben
C ₂ H ₅	ethylparaben
C ₃ H ₇	propylparaben
CH(CH ₃) ₂	isopropylparaben
C ₄ H ₉	butylparaben

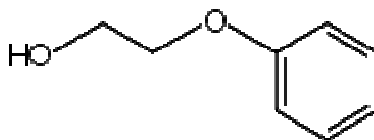
typy parabenů

Parabeny jsou nejznámějšími a zároveň nejpoužívanějšími antimikrobiky. Jsou širokospektrální, jejich účinnost není, v používaných mezích, závislá na pH. Mají synergický efekt, což umožňuje snížit jejich obsah ve výrobku na hodnoty nižší než 0,5%. Problematická je jejich případná škodlivost. Bylo zjištěno velké množství alergických reakcí u spotřebitelů. To vedlo k negativní kampani jejich používání v kosmetice. Vhodná kombinace parabenů s jinými skupinami antibiotik však zdravotní rizika snižují. Navíc, některé studie prováděné dermatology v posledních letech neprokázaly tak výrazný negativní účinek, jak bylo dříve uváděno.

6.2.2 Alkoholy

Jako antimikrobika mohou působit jak alifatické tak aromatické alkoholy. Z alifatických alkoholů má praktický význam pouze **etanol** popřípadě **isopropanol**. Jejich zásadní nevýhodou je nutnost použití vysokých koncentrací (vyšších než 60%). To omezuje jejich použití pouze na parfémy apod. V těchto přípravcích však mají tyto alkoholy primární funkci rozpouštědla vonných kompozic.

Z aromatických alkoholů jsou nejpoužívanější deriváty fenolu. Nejznámější z nich je **fenoxyetanol**

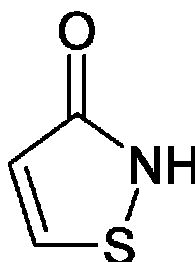


Fenoxyethanol (2 – fenoxy – 1 - ethanol)

Je širokospektrální a je vhodné ho použít ve vyšších koncentracích (zlepšená účinnost proti plísním a kvasinkám) popřípadě v kombinaci s jinými antimikrobiky (např. s parabeny). Jeho výhodou je velmi dobrá snášenlivost s pokožkou. Na rozdíl od ostatních derivátů aromatických alkoholů (o-fenylfenol) je dobře rozpustný ve vodě. V posledních letech se jeho použití zvyšuje, je považován za adekvátní náhradu parabenů.

6.2.3 Deriváty isothiazolinonu

V posledních letech se v některých typech kosmetických přípravků objevují antimikrobika na bázi derivátů isothiazolinonu.

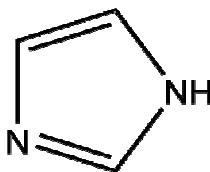


Isothiazolinon

Z derivátů jsou nejpoužívanější methyl a chlormethyl derivát. Jedná se o poměrně kontroverzní skupinu antimikrobik vzhledem k možné iritaci pokožky. Jsou proto využívány téměř výhradně v oplachových prostředcích v nízkých koncentracích a prakticky vždy ve směsi s jinými antimikrobiky. V praxi je možné setkat se s **kathogenem GG**, který je směsí methyl a chlormethyl isothiazolinonu.

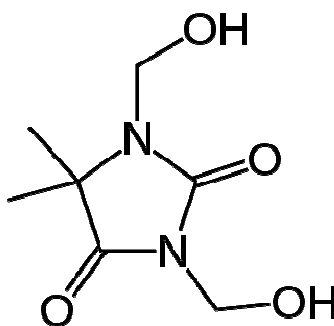
6.2.4 Donory formaldehydu

Antimikrobika tohoto typu jsou schopné uvolňovat v přítomnosti vody formaldehyd ve velmi nízkých koncentracích. Ten je schopen se vázat na bílkoviny mikroorganismů a způsobovat jejich denaturaci. Tato antimikrobika jsou velmi frekventovaným typem v kosmetice, ve formulacích by měly být doplněny ingrediencemi účinnými proti plísním a kvasinkám. Až na výjimky jsou tyto typy antimikrobik odvozeny od imidazolu.



Imidazol

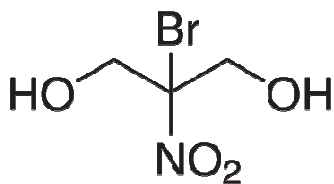
Nejpoužívanějším derivátem je **DMD hydantoin**,



DMD hydantoin

který je dobře rozpustný ve vodě a ze všech ostatních derivátů (např. diazolidynyl urea) je nejslabším iritantem. Používá se zejména ve vlasové kosmetice.

Mezi antimikrobika uvolňující formaldehyd patří **Bromopol**, který není derivátem imidazolu.



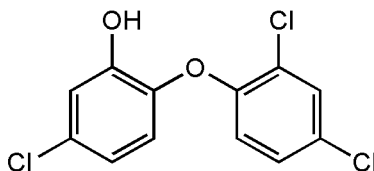
Bromopol

Vzhledem ke svému složení je dobře rozpustný ve vodě. Je využíván jak v oplachových tak neoplachových prostředcích. Jeho účinnost je obdobná jako u derivátů imidazolu, je méně alergenní. V posledních letech lze pozorovat mírný ústup od jeho používání v „leave on“ přípravcích.

6.2.5 Halogenové deriváty

Tento typ antimikrobik obsahuje ve své molekule atomy chloru, méně často jodu nebo bromu. Všechny se vyznačují dobrými účinky proti plísním, některé jsou silně širokospektrální.

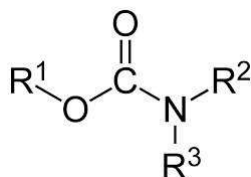
Velmi frekventovanou přísadou je **triclosan**, chlorovaný derivát fenoxifenolu.



Triclosan

Nevýhodou triclosanu je nízká rozpustnost ve vodě. Je možno ji zlepšit posunem pH do mírně alkalické oblasti. Triclosan je oblíbeným antimikrobikem u přípravků na bázi mýdel, hojně je využíván i u prostředků bytové chemie.

Méně využívanou skupinou chlorovaných antimikrobik jsou karbamáty odvozené od kyseliny karbamové (NH_2COOH). Obecný vzorec karbamátu:

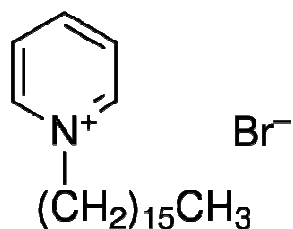


V antimikrobikách tohoto typu R_1 nebo R_2 nesou skupiny obsahující vhodný halogen, R_3 bývá vodík. Karbamáty jsou známé protiplísňové prostředky, bohužel s větším iritačním potenciálem.

V praxi se lze setkat s **Euxylem K**, což je směs fenoxyetanolu s methyldibromo glutaronitrilem. Tento přípravek je širokospektrální a je využíván zejména v oplachové kosmetice a různých ochranných krémech. Jeho koncentrace by neměla překročit 0,05%.

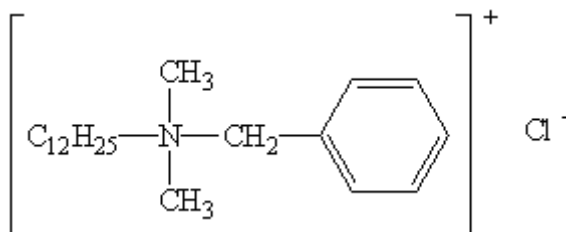
6.2.6 Antimikrobika s kladným nábojem

Řada látek, které nesou ve své molekule kladný náboj prostřednictvím kvartérního atomu dusíku, má antimikrobní účinky. Do této skupiny patří všechny běžné kationické tenzidy, zejména s cyklickým nepolárním řetězcem (cetylpyridinium bromid). Ty jsou častým antimikrobikem v dentálních přípravcích.



Cetylpyridinium bromid

Nejpoužívanějším antimikrobikem této skupiny je **benzalkonium chlorid**.



Benzalkonium chlorid

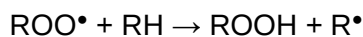
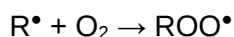
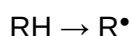
Je využíván ve farmacii, u hygienických prostředků (kapesníčky) apod. Nevýhodou všech kationických antimikrobik je jejich nesnášenlivost s anionickými tenzidy. S nimi vytvářejí komplexy, které postrádají antimikrobiální aktivitu.

7 Stabilizátory kosmetických kompozic

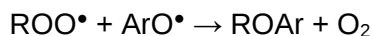
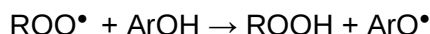
Stabilizátory kosmetických přípravků jsou obecně látky, které stabilizují jednu nebo více složek daného přípravku. Stabilizace zahrnuje bránění jak fyzikálním (např. barva) tak chemickým změnám (oxidace apod.). Stabilizátory zahrnují širokou paletu látek, z nichž nejdůležitější jsou antioxidanty, synergenty a stabilizátory v užším slova smyslu.

7.1 Antioxidanty

Antioxidanty jsou látky bránící oxidačnímu působení kyslíku na některé složky kosmetických přípravků. Nejnáchylnějšími ingrediencemi jsou oleje, které jsou v posledních letech velmi populárními přísadami různých hydratačních a výživných krémů. Používané oleje patří mezi tzv. částečně vysychavé až vysychavé, obsahují tedy větší množství nenasycených kyselin, zejména kyseliny linolové. Nenasycené kyseliny jsou, jak známo, snadno oxidovatelné vzdušným kyslíkem za vzniku primárních oxidačních produktů (hydroperoxydů), které se rychle rozkládají na další látky (sekundární oxidační produkty). Tyto změny mohou způsobit např. rozpad emulzních přípravků, změnu vůně, barvy a zhoršit snášenlivost s kůží. Z možných typů oxidačních reakcí je nejpravděpodobnější radikálová oxidace. Její principy byly popsány v textech Chemie a technologie tuků, zde bude schematicky připomenut pouze vznik hydroperoxydů. Schéma reakce:



Antioxidanty mohou reagovat v průběhu reakce různým způsobem. Nejúčinnější jsou ty, které reagují s volnými radikály za vzniku neaktivních složek, tedy tzv. primární antioxidanty. Sekundární antioxidanty jsou schopné redukovat hydroperoxydy a tím bránit jejich rozkladu na nežádoucí látky. Mezi primární antioxidanty, využitelné v kosmetice, patří tokoferoly, kyselina askorbová, fenolické antioxidanty a deriváty kyseliny gallové. Sekundární antioxidanty se v kosmetice prakticky nepoužívají. Schematicky lze znázornit použití fenolických antioxidantů (ArOH) následovně:



Z reakční směsi vymizí volné radikály a reakce dále neprobíhá.

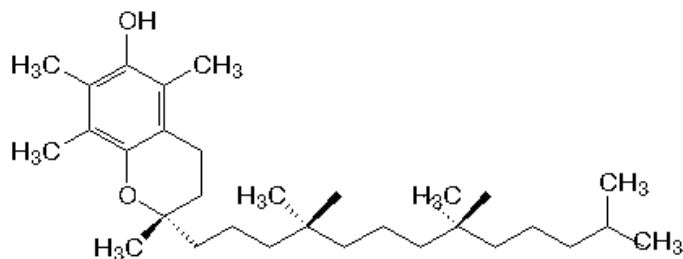
Z požadavků kladených na antioxidanty jsou nejdůležitější:

- antioxidanty a jejich metabolity nesmí být jedovaté.
- neměly by mít žádné alergizující účinky na kůži
- nesmí ovlivňovat barvu a vůni kosmetického přípravku
- nesmí chemicky reagovat se složkami přípravku.

Antioxidanty používané v kosmetice lze dělit na přírodní a syntetické.

7.1.1 Přírodní antioxidanty

Z přírodních antioxidantů jsou nejrozšířenější **tokoferoly** (vitamin E), popř. obdobné látky, tokotrieny, lišící se od tokoferolů třemi dvojnými vazbami v bočním polyisopropylenovém řetězci.

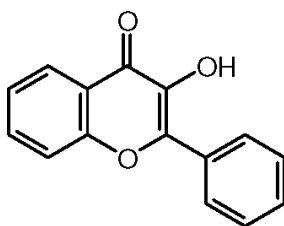


Vitamin E (α -tocopherol)

Podle substituentů na aromatickém jádře rozlišujeme α , β , γ , δ , formy tokoferolu, které se od sebe částečně liší účinností. Nejčastější formou je α -tokoferol, který je antioxidantem olivového, slunečnicového, lněného oleje, oleje z jader hroznů, arganového a některých dalších nenasycených olejů. γ -tokoferol je důležitým antioxidantem řepkového, sojového a sezamového oleje, oleje ze semen černého rybízu aj.

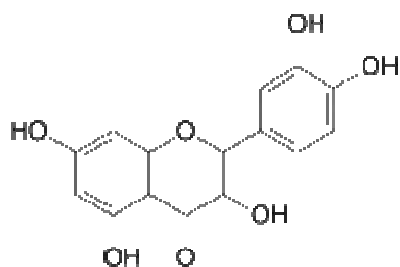
Některé oleje obsahují dostatečné množství vitamínu E, ve většině případů je tento vitamín do tukové složky přidáván. Vitamin E je získáván buďto při rafinaci potravinářských olejů (deodorace), v posledních letech je připravován synteticky.

Důležitou skupinou přírodních antioxidantů jsou **flavonoidy**, látky polyfenolického typu. Základní látkou, od které jsou flavonoidy odvozeny je flavanol.

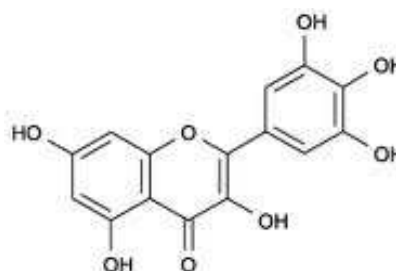


Flavanol

Jednotlivé flavanoidy obsahují ve své struktuře různý počet hydroxylových skupin, některé z nich jsou vázány na glukózu ve formě glukozidů. Nejznámější a nejúčinnější jsou kvercetin a myricetin.

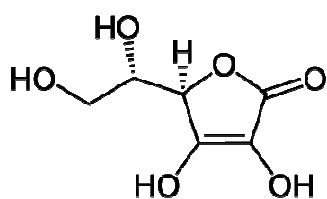


Kvercetin

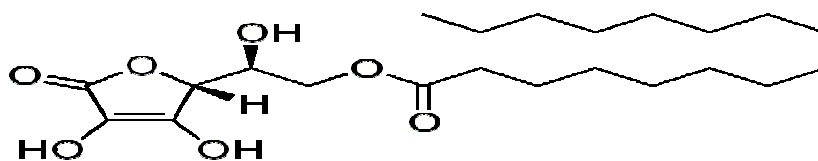


Myricetin

Flavanoidy jsou obsaženy jako antioxidanty v některých olejích (sezamový) a olejových extraktech některých rostlin (tymiánový, rozmarýnový olej). Účinnost flavanoidů je nižší než vitaminu E, vhodně však tento antioxidant doplňují v řadě kosmeticky zajímavých olejů. Známým antioxidantem je **kyselina askorbová** (Vitamin C). Vzhledem k svému složení je rozpustná ve vodě a proto není v běžných kosmetických systémech jako antioxidant použitelná. Pro kosmetické účely je převáděna na formu rozpustnou v tucích. Nejčastěji se provádí esterifikace alkoholické skupiny (uhlík C₆) kyselinou palmitovou. Výsledný produkt **askorbyl palmitát** je poměrně rozšířeným antioxidantem nejen v kosmetice, ale i v potravinářských emulgovaných tucích (E 304).



Vitamin C



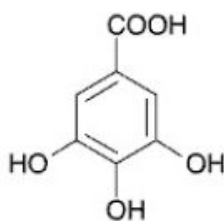
Askorbyl palmitát

Vitamin C má kromě klasické antioxidační funkce, i funkci synergickou. Reaguje s oxidovanými formami vitaminu E a tím zabezpečuje ochranu lipidů buněčných membrán před oxidací, což má příznivý vliv na stav pokožky.

Vitamin C je dnes získáván biochemicky ze škrobů.

Z antioxidantů přírodního typu lze v kosmetických formulacích nalézt **estery kyseliny gallové**, dnes vyráběny už většinou synteticky. Deriváty kyseliny gallové jsou hlavní součástí tzv. hydrolyzovatelných tříslovin přítomných v rostlinách (např. čaj). Ve vodných extraktech způsobují trpkou chuť. Hydrolyzovatelné třísloviny se v kosmetice nepoužívají (drahá výroba, nežádoucí zabarvení, rozpustnost ve vodě).

Z některých rostlin lze extrahovat estery kyseliny gallové, které vykazují zajímavé antioxidační účinky. V současnosti jsou tyto estery vyráběny synteticky. Nejběžnější je oktyl ester.

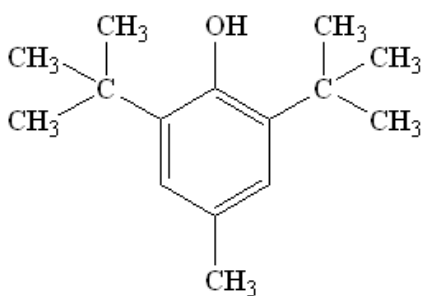


Kyselina gallová

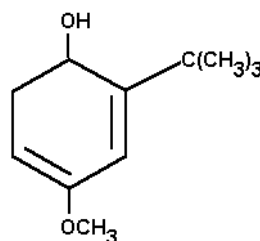
Mají dobré antioxidační vlastnosti, určitou nevýhodou je citlivost na kovové ionty (změna barvy tukové násady).

7.1.2 Syntetické antioxidanty

Mezi syntetické antioxidanty patří látky, které se nevyskytují v přírodě. Jsou využívány především při úpravách tuků a jejich přehled je součástí textů Chemie a technologie tuků. V kosmetice se uplatňují pouze dva čistě syntetické antioxidanty a to butyl hydroxy toluen (BHT) a butyl hydroxy anisol (BHA).



Butyl hydroxy toluen (BHT)



Butyl hydroxy anisol (BHA)

Účinnější je BHT, často jsou používány v kombinaci. Lze je nalézt především v dekorativní kosmetice. V posledních letech jsou postupně nahrazovány přírodními antioxidanty.

Kromě antioxidantů jsou součástí receptur s nenasycenými oleji i **synergenty**. Tyto látky samy o sobě prakticky nemají antioxidační účinky, přesto zlepšují odolnost přípravků proti oxidaci. Většina z nich působí tak, že eliminuje prooxidyanty, které jsou nečistotami kosmetik. Nejtypičtějšími prooxidyanty jsou ionty těžkých kovů, nejčastěji železa a mědi. Synergenty vytvářejí s těmito ionty komplexy, které nejsou oxidačně aktivní. Nejčastějšími synergenty jsou kyselina ethylen diamino tetraoctová (komplexon III), kyselina citronová, mléčná, kyselina askorbová, butyl hydrochinon, lecithin, kyselina vinná, aminokyseliny a další.

7.2 Stabilizátory kosmetických přípravků

Kosmetické přípravky mají často dlouhou dobu expirace. Po celou dobu by měly být stabilní bez ohledu např. na obalové materiály. Mezi stabilizátory patří obecně všechny látky, které jsou schopny stabilizovat jednu nebo více ingrediencí kosmetického přípravku. Nepatří sem tedy např. emulgátory, zahušťovadla apod. Ve smyslu stabilizátorů lze do této skupiny zařadit výše uvedené antioxidanty a synergenty. Patří sem dále látky označované jako **inhibitory koroze**. Ty jsou důležité zejména u obalů, jejichž součástí je kov. V tomto smyslu jsou aplikovány látky, jako jsou substituované amidy mastných kyselin, kyselina glukuronová, deriváty kyseliny β amino propionové a další.

8 Barviva

V kosmetice jsou využívána barviva pro kolorování (zabarvování) kosmetických přípravků a barvení dekorativní kosmetiky. Zvláštní skupinou jsou barviva, která jsou používána pro barvení vlasů. Ta jsou často z kosmetických barviv vyjímána a posuzována jako samostatné přípravky.

Kolorování kosmetiky má dva hlavní účely. Prvním je maskování případného nevhodného barevného odstínu některé z použitých ingrediencí, druhým je prodejnost výrobku. Barvivo přitom nemá žádný vliv na funkci přípravku. Koncentrace barviv bývá enormně nízká (max. 0,05% podle typu výrobku). Jsou používána jak barviva rozpustná ve vodě (častější případ), tak v tukové fázi. Použité barvivo by mělo mít za podmínek použití přípravku minimální afinitu k pokožce, popř. textilu. Přirozeným požadavkem je žádná nebo pouze mírná nezávadnost barviva.

V dekorativní kosmetice hraje barvivo důležitou roli. Jeho množství v přípravcích může dosáhnout 10% a více. Vzhledem k vysokému obsahu jsou zřejmé i požadavky. Musí být zdravotně nezávadné a nerozpustné v žádné z použitých složek přípravku. Tím je omezen i nežádoucí styk barviva s horními vrstvami SC. Tato nerozpustná barviva jsou nazývána pigmenty.

Ve světě jsou vyráběny značné objemy barviv pro různé účely. Většina výrobců uvádí svoje výrobky pod vlastními firemními názvy, takže barvivo stejného chemického složení se často vyskytuje pod různým názvem. Pro zjednodušení situace byl vypracován systém jednotného značení barviv, který je založen na chemickém složení barviv. Systém je označován jako **Colour Index (CI)**, což je pětímístný až šestímístný číselný kód, který přesně identifikuje dané barvivo. Označení barviva pomocí CI je předepsáno pro jeho identifikaci v povinném seznamu ingrediencí (viz. Nařízení EU 1223/2009).

V kosmetických přípravcích je v současné době povoleno asi 150 barviv (Nařízení EU 1223/2009). Protože prakticky všechny přicházejí do styku s pokožkou, je v daném nařízení přesně specifikováno pro jaký účel může být konkrétní barvivo v kosmetice použito (univerzální, pouze oplachové přípravky, oční kosmetika atd.).

Barviva používaná v kosmetice lze klasifikovat podle různých hledisek. Jedno z nich, dělení na barviva používaná ke kolorování a barviva pro dekorativní kosmetiku, bylo uvedeno v úvodu této kapitoly. Další, často používané dělení reflektuje původ barviva a je uvedeno níže (Tab. 7.)

Tab. 7. Dělení kosmetických barviv

	Kosmetická barviva	
Přírodní	Syntetická organická	Anorganické pigmenty

Syntetická lze dále dělit na rozpustná barviva a organické pigmenty.

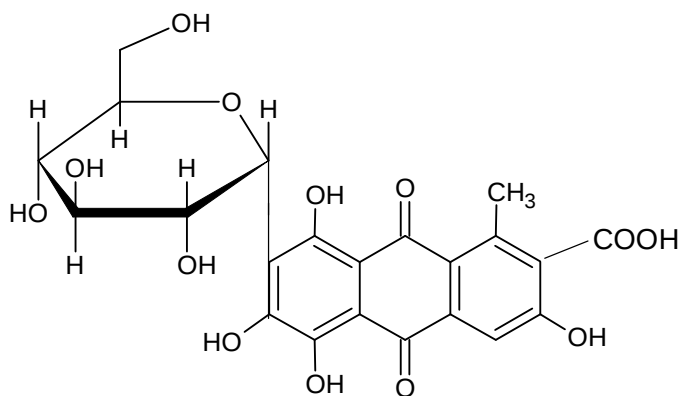
8.1 Přírodní barviva

Přírodní barviva zažívají s rozvojem biokosmetiky určitý boom. Problémem jejich dalšího rozšiřování jsou především tyto důvody:

- omezený sortiment barevných odstínů
- horší barvicí schopnosti jak z hlediska vydatnosti barviv, tak především z hlediska stability odstínu
- problémy se standardností přírodního barviva v rámci různých šarží
- používané postupy při získávání barviv živočišného původu.

8.1.1 Živočišná barviva

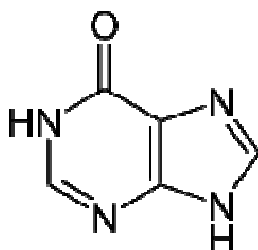
Přírodní barviva lze dělit na barviva živočišného a rostlinného původu. Sortiment **živočišných barviv** je velmi úzký, jejich barevný odstín zahrnuje nejčastěji různé modifikace červené barvy. Pokud pomineme regionálně používaná barviva, populární zejména v Asii, je nejrozšířenějším barvivem **košenila** ve formě košenilového karmínu, barevného laku kyseliny karmínové s Al^{3+} ionty.



Kyselina karmínová - Košenilový karmín

Z názvu je zřejmé, že se jedná o červený pigment, nerozpustný ve vodě, který je využíván v dekorativní kosmetice především pro barvení kolem očí. V poslední době lze zaznamenat určitý odpor části zákazníků vůči tomuto barvivu z důvodu způsobu získávání základní složky, který je založen na extrakci těl samiček hmyzu *Coccus cacti* L.

V luxusní dekorativní kosmetice, speciálně v lacích na nehty, je využívána jako perleťový pigment produkt získávaný extrakcí rybích šupin. Jeho základem je hypoxanthin.

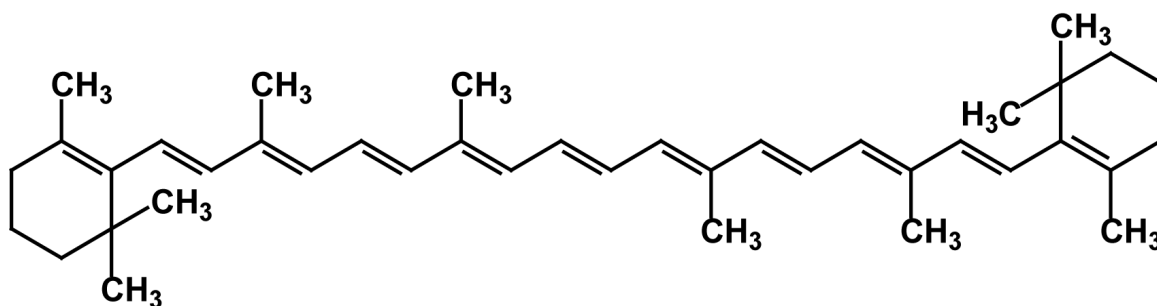


Hypoxanthin

Nevýhodou tohoto pigmentu je především jeho cena a v některých případech i slabý rybí odér.

8.1.2 Barviva rostlinného původu

Většina barviv rostlinného původu se vyznačuje relativně špatnými koloristickými vlastnostmi. Nejzávažnější z nich jsou špatná stálost na světle a náchylnost k oxidaci (vzdušný O_2), což téměř vylučuje jejich nasazení v přípravcích s delší dobou expirace. Navíc, některé z nich (např. β -karoten) jsou dnes vyráběny synteticky. Jejich barevná paleta je širší než u barviv živočišného původu a zahrnuje odstíny od žluté přes červenou až po zelenou. Nejznámější skupinou jsou karotenoidy, které zahrnují žluté až červené odstíny. Jedná se o barviva, která jsou využívána především v potravinářství a jsou částečně rozpustné v tucích a i v kosmetických přípravcích slouží k barvení tukové fáze v emulzních systémech. Jejich nevýhodou je vysoká citlivost na vzdušný kyslík.



β – karoten

Zelené odstíny lze zajistit **chlorofyly**, které se získávají extrakcí různých listů. Pro kosmetické účely jsou využívány komplexy chlorofylu s Cu jako centrálním atomem.

Červený odstín je možno dosáhnout **betainem**, což je známé barvivo, získané extrakcí červené řepy vodou. Barvivo je možné využít pro barvení vodné fáze emulgovaných přípravků. V seznamu povolených kosmetických barviv jsou **anthokyaniny**, známá červená barviva některých květů a červených plodů (paprik). Jejich využití v kosmetice není významné.

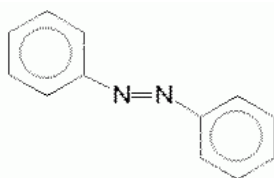
V potravinářství je známým barvivem **karamel**, který má tmavě hnědý až černý odstín. Připravuje se řízeným zahříváním vhodného cukru v přítomnosti kyselin nebo alkálií. Jedná se o vodorozpustné barvivo s velmi dobrou stálostí na světle a dobrou barvicí mohutností.

8.2 Syntetická barviva

V seznamu cca 150 povolených kosmetických barviv zaujímají největší podíl. Zahrnují všechny barevné odstíny od žluté až po černou. Chemicky se jedná o velmi pestrnou skupinu látek. Řada z nich může mít určité omezení, na což musí být při jejich aplikaci brán zvýšený zřetel. Podle svého chemického složení, především typu substituentu na základním skeletu molekuly barviva, se kromě barevného odstínu, liší především rozpustností. Přítomnost silně polárních skupin (COOH , SO_3Na) způsobuje rozpustnost ve vodě, méně polární skupiny (např. OH) umožňují rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech (tuky). Speciální skupinu těchto barviv tvoří pigmenty, ve kterých je nejčastěji silně polární skupina blokována vhodným kationtem (Ba^{2+}), což způsobuje totální nerozpustnost v polárním i nepolárním prostředí.

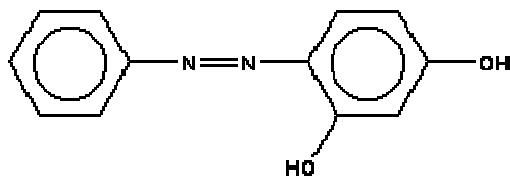
8.2.1 Azobarviva

Azobarviva jsou nejrozšířenější skupinou syntetických barviv. V kosmetice jsou převážně využívána monoazobarviva, jejichž obecný skelet je uveden níže.

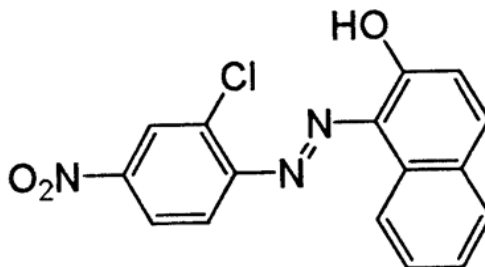


Oba aromatické kruhy jsou substituovány jednou nebo více skupinami.

Typickým příkladem jsou např. Solvent Orange 1 nebo Pigment Red 4.



Solvent Orange 1

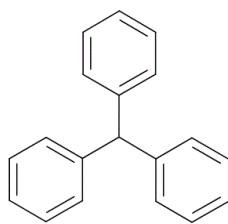


Pigment Red 4

Solvent Orange je rozpustný v tucích a je možné jej použít pro barvení tukové fáze emulzních přípravků, zatímco Pigment Red 4 je nerozpustný a má využití např. v dekorativní kosmetice. Pokud je do barviv typu Pigment Red (má větší molekulu) zavedena molekula SO_3Na , stává se barvivo rozpustné ve vodě a lze je využít k barvení vodné fáze přípravku. Častější je blokáce sulfonované skupiny ve formě – SO_3Ba_2 , čímž vzniknou tzv. tonery, což je skupina nerozpustných barviv využívaných v dekorativní kosmetice.

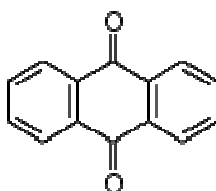
8.2.2 Další typy syntetických barviv

Z dalších typů barviv se lze v kosmetice setkat s **trifenyl methanovými**, obecného vzorce,



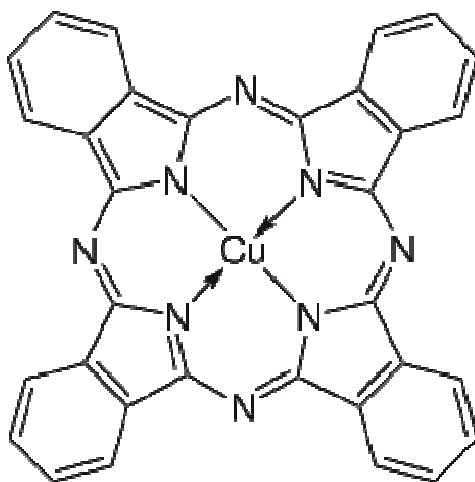
ve kterých jsou aromatické kruhy substituovány, velmi často imino skupinou ($=\text{NH}$). V kosmetice jsou tato barviva aplikována buďto jako vodorozpustná (méně často), nebo ve formě tonerů se zavedenou SO_3Na skupinou a zároveň její blokací nejčastěji Ba^{2+} . Triphenyl methanová barviva zahrnují fialové, modré a zelené odstíny.

Velmi pestrou škálu odstínů zahrnují **antrachinonová barviva**, která jsou opět často ve formě laků využívána v dekorativní kosmetice.



Antrachinon

Velmi oblíbenou skupinou nerozpustných barviv jsou **ftalocyaniny**, které jsou převážně zelené nebo modré, v závislosti na typu centrálního atomu.



Ftalocyanin

Ftalocyaniny vytvářejí vysoce brilantní odstíny a jsou velmi vhodnými pigmenty v dekorativní kosmetice.

8.3 Pigmenty

Jsou to barviva, která jsou nerozpustná v používaném médiu. Dělí se na anorganické a organické pigmenty.

8.3.1 Anorganické pigmenty

V současné době jsou označovány jako „přírodní“ pigmenty a s rozvojem přírodní (*organic*) kosmetiky nabývají na důležitosti. Jejich výhodou jsou poměrně dobré stálosti, výborná nerozpustnost ve vodné i tukové fázi a tedy jenom minimální krvácivost. Krycí mohutnost je průměrná. Jejich využití je téměř výhradně v dekorativní kosmetice. Sortiment anorganických pigmentů je omezený. Nejpoužívanější jsou:

- **oxidy železa**, z nichž jsou nejběžnější různé formy Fe_2O_3 . Mají červenou barvu, jejich odstín je závislý na technologických podmínkách přípravy (pigment Red 101, Pigment Brown 6). Vyrábějí se kalcinací FeSO_4 . Pokud je Fe_2O_3 hydratován ve formě $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ jde o pigment žlutého odstínu. Využívanou skupinou oxidů železa jsou **podvojně oxidy**. Oxid železnato-železitý FeO . Fe_2O_3 je černý nebo hnědočerný pigment. V nabídce jsou hnědé pigmenty obecného vzorce $(\text{FeO})_x \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$.

Pigmenty na bázi oxidů železa se vyznačují vynikající stabilitou, jak vůči prostředí, tak i vůči světlu. Jsou zdravotně nezávadné a lze je použít v dekorativní kosmetice v množstvích desítek procent za předpokladu zvládnuté stability výrobků.

- **oxidy trojmocného chromu** jsou využívány ve formě bezvodé nebo hydratované. Bezvodý Cr_2O_3 , který je získáván redukcí dvojchromanu, je zelený až olivově zelený pigment. Hydratovaný $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ je pigment jasně zeleného odstínu. Oba druhy představují pigmenty s dobrými stálostmi.
- **bílé oxidy** jsou hojně využívány nejen v kosmetice, ale i ve farmacii a potravinářství. Vzhledem k svému odstínu jsou označovány jako běloby.

Oxid titaničitý TiO_2 (titanová běloba) je velmi stabilním pigmentem s dobrou kryvostí. V současné době je využíván nejen jako pigment, ale ve formě nanomateriálu jako fyzikální UV filtr.

Oxid zinečnatý ZnO (zinková běloba) má poněkud horší kryvost i stálost než TiO_2 . Je mírně antiseptický a objevuje se v přípravcích i jako UV filtr.

- **modré pigmenty** anorganického typu mají menší využití než pigmenty uvedené výše.

Ferrokyanid železitoamonný $\text{FeNH}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ známý pod historickým názvem Pruská modř je pigment s dobrou barvicí mohutností, méně stabilní v alkalickém prostředí.

Ultramarin, chemicky sulfokřemičitan hlinito sodný je klasický modrý pigment. Způsobem přípravy lze jeho odstín částečně měnit od zelenomodré až do fialové barvy. Má průměrnou krycí mohutnost, je citlivý na kyselé prostředí.

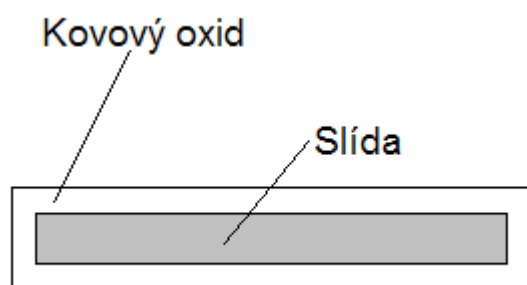
- **perleťové pigmenty** způsobují perleťový lesk povrchu, na který byly aplikovány. Tvorba tohoto efektu je založena na rozdílech v indexu lomu pigmentu a okolního prostředí a na částečné propustnosti viditelného záření přes strukturu pigmentu. Tato propustnost je dána buďto

zvláštním uspořádáním pigmentu nebo jeho velmi tenkou vrstvou umístěnou na vhodné podložce.

Zvláštní uspořádání pigmentu představuje nejčastěji krystalická struktura ve formě jehliček popř. uspořádaných struktur vláknitého typu. K těmto pigmentům patří již výše zmíněný živočišný pigment na bázi hypoxanthinu a zejména snadno vyrobitelný **oxichlorid bismutitý – BiOCl**. Ten je dostupný ve vláknité struktuře. Má dobrou afinitu k pokožce. Je součástí laků na nehty, bývá ingrediencí kompaktních pudrů. K nevýhodám patří horší stálost na světle (UV záření).

Druhou skupinou perleťových lesků představuje kombinace slídy a pigmentů na bázi kovových oxidů.

Uspořádání systému je zřejmé z Obr. 12.



Obr. 12. Perleťový pigment s vrstvou kovového oxidu

Tenká slídová destička je pokryta tenkou vrstvou kovového oxidu o vhodné krystalické struktuře. Světlo, které dopadá na takto upravenou destičku, se jednak odráží, jednak prochází vrstvou pigmentu a na dalším rozhraní se opět odráží. Změna indexu lomu a tloušťka vrstvy pigmentu jsou zodpovědné za změnu barvy světla. Barva odráženého světla se může měnit od žluté přes červenou až po zelenou v závislosti na druhu použitého pigmentu a tloušťce jeho vrstvy.

8.3.2 Organické pigmenty

Organické pigmenty jsou založeny na výše uvedených syntetických barvivech. Jsou vyráběny ve 3 základních typech:

- lakes** jsou pigmenty, které se vyrábějí sorpcí ve vodě rozpustných syntetických barviv na vhodný nosič (sorbent) bílé barvy. Po vysušení a úpravě velikosti částic je možno využít takový pigment v dekorativní kosmetice. Výhodou je bohatý barevný sortiment, zásadní nevýhodou potom možnost krvácení, tj. uvolňování barviva ze sorbentu.
- tonery**, které vznikají srážením vodorozpustného barviva vhodným kationtem. Nejběžnější jsou barnaté a hlinité kationty, které vytvářejí nerozpustné komplexy, často označované jako **barevné laky**
- klasické organické pigmenty** jsou organická barviva vyráběná tak, že postrádají hydrofilní substituenty způsobující jejich rozpustnost ve vodě (karboxylová, popřípadě sulfonová skupina).

9 Odoranty

Vonné látky (odoranty) patří k velmi důležitým kosmetickým ingrediencím. Jsou používány prakticky ve všech přípravcích, lze se s nimi setkat v potravinářství, prostředcích bytové chemie atd. V některých výrobcích hrají klíčovou roli (parfémy), v dalších přispívají k zakrytí pachů různých ingrediencí a zlepšují jejich prodejnost. Termín odorant je odvozen z latinského výrazu „odor“ označující jakýkoliv čichový vjem, buďto pro jedince příjemný, tedy vůni, nebo nepříjemný tj. zápach. Hranice mezi vůní a zápachem je velmi individuální. Odorant je látka, která vyvolává vjem vůně ve smyslu předchozí věty. Z chemického hlediska se jedná o velmi pestré skupině látek, pro které je typické, že jsou více nebo méně těkavé. Těkavost je nepřímo spojena s jejich relativní molekulovou hmotností, která je ve většině případů nižší než 500.

Vnímání vůní je velmi složitý neurofyzilogický proces, který je spojen s čichovým orgánem. V nosní dutině jsou umístěny vlastní čichové buňky. Vyvolaný vzruch je předáván do mozku. Způsob předávání je složitý a do dnešní doby není plně objasněn.

V současnosti jsou k dispozici tisíce vonných látek, které mají menší nebo větší komerční využití. Jejich dělení je velmi obtížné. V praxi se často používá dělení podle kvality vůně, tedy podle subjektivního čichového vjemu. Existuje větší množství systémů s různým počtem základních kvalit vůní s celou řadou podskupin, což činí orientaci v typech vůní značně nepřehlednou.

V těchto textech je provedeno členění odorantů podle jejich původu na přírodní a syntetické.

9.1 Přírodní odoranty

Převážná část přírodních odorantů je získávána z různých částí rostlin popřípadě jejich exudátů. V posledních letech dochází k částečné renesanci těchto látek se změnou životního stylu.

9.1.1 Způsoby získávání přírodních odorantů

Přírodní odoranty lze získávat více postupy, závisí to na druhu a části rostlin. Nejběžnější jsou následující postupy:

Extrakce

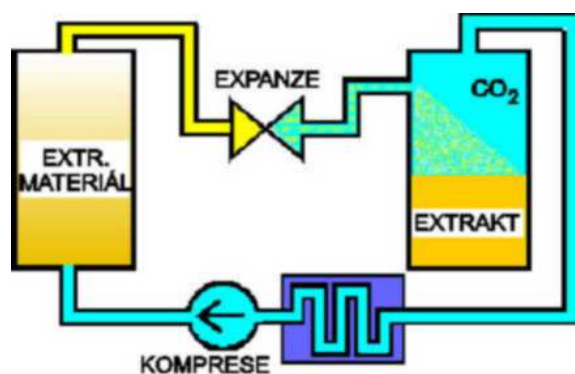
Extrakci je možno provádět uhlovodíkovými rozpouštědly nebo superkritickým CO₂.

Uhlovodíková rozpouštědla by měla mít co nejnižší bod varu (např. petroletherová frakce). Extrakce je prováděna v různých typech zařízení (perkolátory), výsledkem je po šetrném odpaření rozpouštědla tzv. surový olej. Absolutní olej je získáván odstraňováním tukových popř. voskových nečistot pomocí etanolu. Extrakcí rozpouštědly, popřípadě tuky (tzv. enfleurage) se získává řada olejů. Nejznámější z nich jsou:

- růžový olej z lístků květů různých druhů růží (Bulharsko, Maroko)
- hyacintový olej, z květů extrakcí rozpouštědly
- kasiový olej, je olej získávaný z květů stromu *Acacia farnesiana* pěstovaného ve Francii. Má výraznou fialkovou vůni.

- olej z resedy se získává především extrakcí rozmělněných kořenů. Má typickou „resedovou“ tj. pikantně sladkokořenitou vůni.
- olej z květů narcisů je populární především ve Francii
- levandulový olej se získává z celých kvetoucích rostlin v Evropě, především ve Francii (Provence). Známá bylinná vůně se sladkým nádechem.

V posledních letech se rozšiřuje extrakce superkritickým oxidem uhličitým. CO_2 je plyn, který lze změnou některých parametrů (tlak, teplota) převést z plynného až do pevného skupenství (suchý led). Tak zvaná superkritická teplota CO_2 je 31°C . Nad touto teplotou nelze tento oxid zvyšováním tlaku zkapalnit. Při teplotách nad 31°C a při zvýšeném tlaku se nachází CO_2 v superkritickém stavu, připomínající jak chování plynu, tak kapaliny. V těchto podmínkách je velmi dobrým rozpouštědlem, které snadno proniká do struktury extrahované matrice. Extrakce je velmi účinná a CO_2 snadno rozpouští nepolární a středně polární látky. Výhodou procesu je, že snížením tlaku přejde CO_2 do plynné fáze. Schéma technologie extrakce CO_2 je na Obr. 13.



Obr. 13. Schéma extrakce superkritickým oxidem uhličitým

Výhodou této technologie je:

- práce za nízkých teplot (cca $40\text{--}45^\circ\text{C}$)
- absence zbytků rozpouštědel
- CO_2 je nehořlavý, levný, nejedovatý.

Metoda je rozšířena i v potravinářském průmyslu (bezkofeinová káva, chmelový extrakt aj.)

Destilace

Destilace je nejčastější způsob získávání etherických olejů. Z možných technik destilace je nejpoužívanější přehánění vodní parou. Základem technologie je působení přehřáté vodní páry na materiál. Vodní pára způsobí těkání vonných složek, které jsou společně s párou vedeny přes chladič do kondenzační nádoby. Přehánění vodní parou je často spojováno se snížením tlaku v aparatuře, což umožňuje použití nižších teplot.

K nejvýznamnějším etherickým olejům získávaným tímto způsobem patří:

- olej z bazalky, připravovaný z kvetoucích stonků známé byliny. Je součástí vůně Chypre.

- bergamotový olej, patří do skupiny citrusových olejů. Je možno ho vyrábět i lisováním. Má mnohostranné využití. Může být fotosenzibilní, a proto jsou zapotřebí další úpravy.
- olej z jehličí (jedle, borovice) popřípadě ze zelených šišek. Intenzivní balzamická vůně.
- cedrový olej, vyráběný z kořene nebo listů přeháněním vodní parou. Výrazná dřevitá vůně s balzamickým nádechem.
- eukalyptový olej vyráběný z listů. Kořenitá vůně (osvěžovač vzduchu, ústní kosmetika aj.)
- neroli – olej z květů tzv. hořkého pomeranče. Má květinovou vůni s hořkým nádechem
- pačuli – etherický olej získávaný přeháněním vodní parou listů polokeře *Pogostemon cablin*. Má sladce balzamickou až zemitodřevitou vůni.
- ylang-ylang – olej získávaný destilací z květů stromu *Cananga Odorata*. Voní květinově s kořenitým nádechem. Čištěný olej se využívá v dražší kosmetice.

Lisování

Lisování je prováděno převážně u kůry citrusových plodů, jako je grapefruit, mandarinka, pomeranč, hořký pomeranč. Většina vylisovaných olejů obsahuje vyšší množství terpenů, popřípadě seskviterpenů, které je dobré odstraňovat. Neupravené oleje slouží často jako průmyslové odoranty. Některé oleje jsou využívány jako surovina pro izolaci čistých komponent (např. limonen z pomerančového oleje). Nejběžnějšími složkami těchto olejů jsou terpenické alkoholy a aldehydy (nerol, citral).

Tinkтуры

Tinkтуры jsou nejčastější formou odorantů živočišného původu. Jsou získávány macerací příslušného materiálu 95%ním etanolem za studena. Doba macerace je různá a může trvat i několik měsíců. Po maceraci dojde k odstranění pevného zbytku materiálu, výsledkem je lihový roztok – tinktura. Je možné i vakuově odstranit etanol, výsledný produkt se označuje jako absolutní odorant. Nevýhodou takto připravených tinktur je jejich nestandardnost, což může v parfémce, kde jsou nejčastěji využívány, způsobovat jisté potíže. V potaz musí být bráno i jejich zabarvení. V kosmetice jsou využívány zejména tyto tinkтуры.

Ambrová tinktura, která je vyráběna z ambry, což je látka voskového charakteru vyvrhovaná vorvany. Hmotnost těchto výměšků dosahuje až 100kg a podle stáří je bílé (staré kusy) až tmavě hnědé barvy. Využívá se především ambra bílá. Ambra má nevýrazný odér připomínající vůni moře. Vůně je velmi stálá.

Cibet – výměšek žláz kunovité šelmy cibetky. Vůně je animálně nasládlá. Bývá součástí luxusní kosmetiky, v posledních letech je nahrazována syntetickými komplexy. Vůně je stálá, využívána jako báze.

Mošus je vyráběn macerací (extrakcí) pachových žláz horského jelena *Kabara pižmového*. Vůně je známá jako **musk**. Vzhledem k vysoké ceně se používá pouze v luxusní kosmetice. Je často nahrazován komplexem syntetických odorantů.

V literatuře je uváděno i **Kastoreum**, které se získává z bobřích strůjů, což jsou váčky, které se vyskytují u bobrů. Jeho nevýhodou je intenzivní tmavé zabarvení. V současné době se používá výjimečně v luxusní kosmetice.

Resinoidy

Patří mezi důležitou skupinu přírodních vonných látek používaných především při tvorbě parfémových kompozic. Nejběžnějšími surovinami jsou především pryskyřice (většinou pevné) nebo balzámy a klejopryskyřice (polotuhá konzistence). Všechny tyto zdroje jsou většinou různé produkty vylučované různými částmi rostlin. Resinoidy jsou získávány extrakcí těchto exudátů polárnějšími rozpouštědly jako jsou aceton, alkoholy, popřípadě chlorované uhlovodíky. Pokud jsou upraveny tak, že jsou rozpustné ve studeném etanolu, jsou označovány jako **absolutní resinoidy**. Resinoidy, zejména ve své absolutní formě, jsou používány jako fixátory parfémových kompozic. Fixátory jsou málo těkavé vonné látky, jejichž páry omezují změny ve složení par parfému. Zajišťují tedy určitou stabilitu vytvořeného vonného akordu, zejména po odeznění vůně nejtěkavějších složek (hlava parfému).

Mezi nejznámější resinoidy patří:

- **benzoe**, vyráběné extrakcí pryskyřice stromu *Styrax*. Různé odrůdy stromu vedou na částečně různé vůně. Obecně je sladce balzamická.
- **resinoid mechu**, je vyráběn extrakcí lišejníku rostoucího nejčastěji na dubech. Resinoid je poněkud tmavší a má velmi stabilní mechovou až dřevitou vůni.
- **Iris**, je vyráběn extrakcí sušených kořenů vybraných druhů kosatců. Má květinovokořenitou vůni (fialka). Má univerzální použití od květinových až po dřevité typy parfémů.

Z dalších resinoidů jsou využívány myrha, Kastoreum, vanilka aj.

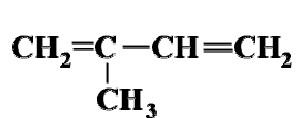
9.2 Syntetické vonné látky

Většina látek má více nebo méně výrazný odér. Ty s výraznějším odérem (vůní) jsou v kosmetice využívány jako odoranty. Z výše uvedených přírodních vonných látek bylo izolováno množství chemických individuů zodpovědných za vůni těchto odorantů. Některé z nich byly pro účely parfemace z přírodních izolovány průmyslově, s rozvojem chemické syntézy začaly být připravovány synteticky. Je tedy v některých případech problematické určit, jedná-li se o přírodní nebo syntetickou vonnou látku. Syntetické odoranty jsou k dispozici v koncentrovaném stavu. Některé z nich dráždí dýchací cesty, sliznice a pokožku a je tedy zapotřebí určité opatrnosti při manipulaci. V současné době v běžných parfemovaných výrobcích a parfémech syntetické odoranty převládají. V kosmetice jich jsou využívány řádově stovky. Lze je dělit podle různých hledisek (kvalita vůně, těkavost), v těchto textech bude proveden jejich popis podle chemického složení.

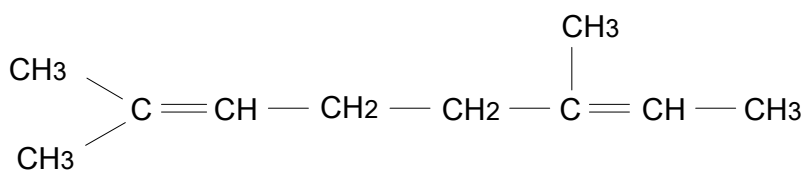
9.2.1 Uhlovodíky

Alkany, alkeny, cyklické a aromatické uhlovodíky se v kosmetice jako vonné látky nepoužívají. Význam mají pouze **terpenické** uhlovodíky, vyskytující se i v přírodních odorantech. Jejich základní složkou je

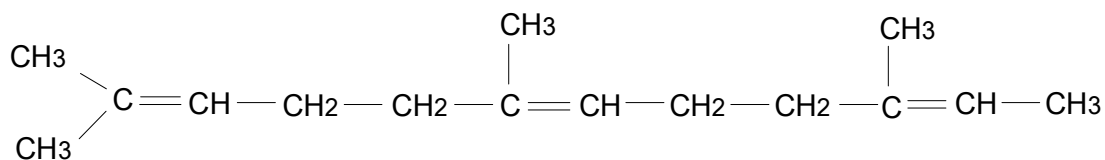
isopren, který vytváří delší řetězce systémem hlava-pata, tedy navázáním konce jednoho řetězce na začátek druhého, jak je patrné ze schématu:



Isopren

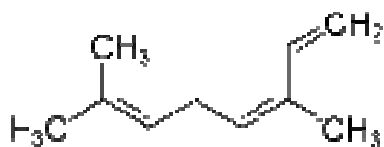


monoterpen

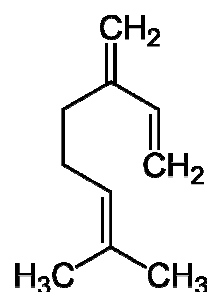


seskviterpen

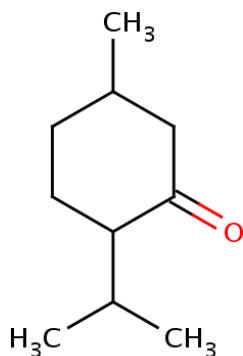
Monoterpeny jsou tvořeny dvěma isoprenovými řetězci, seskviterpeny třemi, diterpeny čtyřmi a triterpeny šesti isoprenovými jednotkami. Jako vonné látky jsou nejvíce využívány monoterpeny. Vyšší terpeny lze nalézt v přírodních balzámech a pryskyřicích (resinoidy) a tvoří podstatnou část přírodních fixátorů parfemických kompozic. Monoterpeny mohou být buďto acyklické, cyklické nebo aromatické. Některé z těchto struktur jsou uvedeny níže:



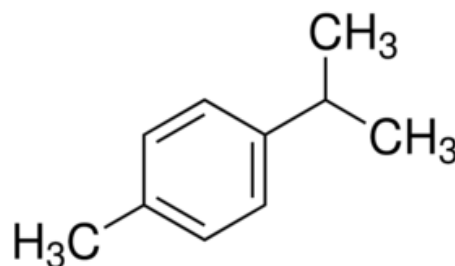
ocimen – vonná složka šalvěje



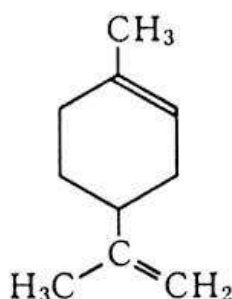
myrcen – vonná složka šalvěje, jalovce



p-menthan, prekursor mentolu (máta peprná)



p-cymen v jalovci a organu



limonen – základní složka vůně citrusů, především citronu

Většina terpenů má, až na výjimky, méně intenzivní vůni, ta je ovšem stálá. Jejich nevýhodou, zejména vyšších terpenů, je špatná rozpustnost v etanolu. Proto musí být pro výrobu parfémů prováděno jejich částečné odstraňování.

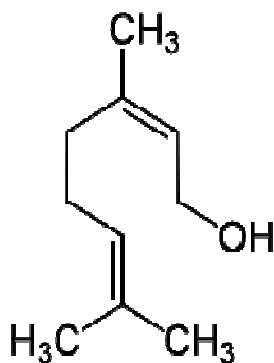
Intenzivnější vůni mají kyslíkaté deriváty terpenických uhlovodíků (aldehydy, alkoholy) a vyznačují se většinou i lepší rozpustností v lihu.

9.2.2 Alkoholy

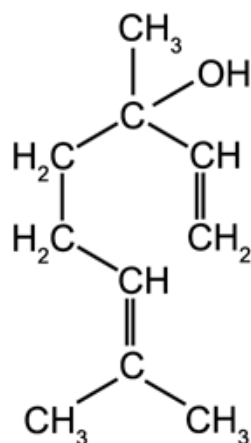
Alkoholy jsou stabilní a rozšířenou skupinou odorantů. Využívány jsou jak alifatické, tak i terpenické a aromatické alkoholy.

Nejméně využívaným typem jsou alifatické alkoholy. V praxi se lze setkat pouze s alkoholy, jejichž uhlíkatý řetězec obsahuje 8-12 atomů C. Všechny mají citrusově květinovou vůni. Etanol, popřípadě isopropanol, mají využití jako rozpouštědla, alkoholy se 4 a více atomy C mají nepříjemný odér.

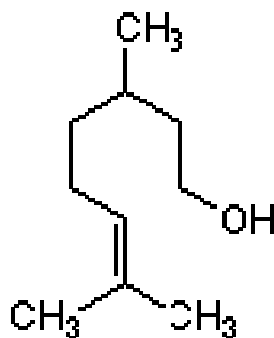
Nejdůležitější skupinou jsou **terpenické alkoholy**, popřípadě jejich dehydrogenové deriváty. Řada z nich je přítomna v silicích, řada z nich se vyrábí synteticky. K dispozici je poměrně velké množství těchto derivátů, z nichž uvádíme:



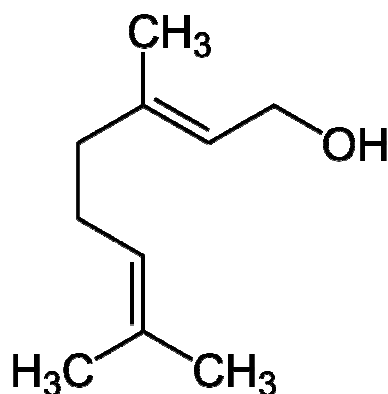
nerol (jedna ze složek bergamotového oleje)



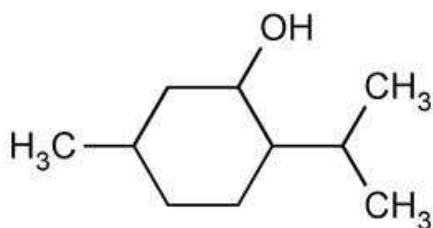
linalool – alkohol, který se vyznačuje bylinnou vůní. Je součástí řady silic (např. skořice, bazalka). Může vyvolat alergické reakce.



citronellol – má citrusovou vůni (např. citronová tráva), jeho deriváty mají odlišné vůně (konvalinka)

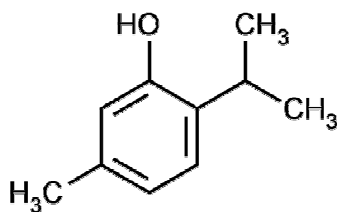


geraniol – připomíná vůni klasický muškát



menthol – patří mezi cyklické terpeny. Známá vůně máty peprné.

Z aromatických terpenických alkoholů je nejznámější **thymol**, jehož vůně je základem oděru tymiánu a mateřídoušky.



thymol

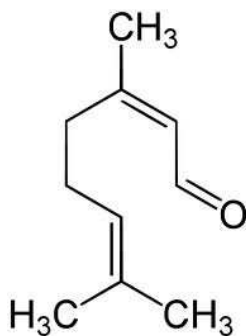
9.2.3 Aldehydy

Aldehydy jsou podobně jako alkoholy rozšířenou skupinou vonných látek. Na rozdíl od alkoholů mají nižší stabilitu. Ta je závislá především na pH. Lze říci, že se zvyšujícím se pH se stabilita aldehydů snižuje. V přítomnosti etanolu mohou tvořit poloacetyly, které mají jiný odér než původní látky.

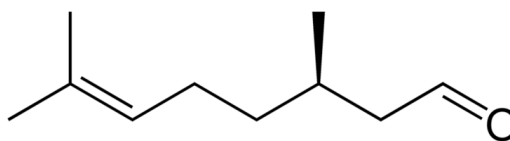
Z **alifatických aldehydů** jsou v kosmetice využívány ty, jejichž řetězec obsahuje 8–13 atomů C. Nižší aldehydy mají většinou citrusovou vůni (pomeranč), která postupně přechází do svěžích květinových vůní. Jsou poměrně těkavé a bývají součástí květinových kompozic.

Početnější je používání **monoterpenických aldehydů**. Ty jsou obsaženy v řadě přírodních silic, některé z nich jsou získávány synteticky.

K nejznámějším patří citral a citronelal,



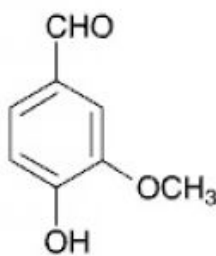
citral



citronelal

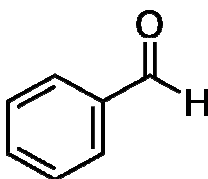
kteřé jsou součástí některých citrusových silic (např. mandarinková silice). Odér většiny monoterpenických aldehydů má ovocnou až ovocnokvětinovou vůni.

Zajímavou skupinou jsou aldehydy s aromatickým jádrem, které patří k nejstarším syntetickým odorantům. Sem je možné zařadit např. vanilin,



vanilin

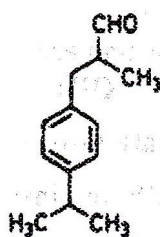
který je známější jako ardatum (vanilkový cukr s ethylvanilinem), popřípadě benzaldehyd,



benzaldehyd

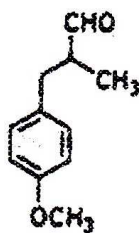
který má poměrně nevýraznou, ale velmi stálou vůni.

Odér aromatických aldehydů je velmi rozmanitý a je závislý na jejich chemickém složení. Známým aldehydem je např. cyklamal,



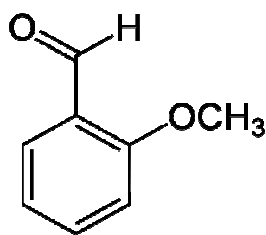
cyklamal

který se vyznačuje květinovou vůní (konvalinka), popřípadě veraflor

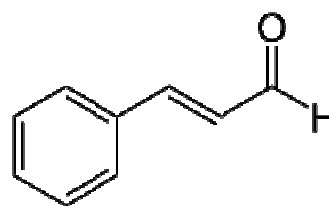


veraflor

s posunem vůně do kořenitých tónů. O-methoxybenzaldehyd stejně jako aldehyd kyseliny skořicové vůní připomínají skořici, guajakol, methoxy derivát aldehydu kyseliny skořicové má kořenitý odér.



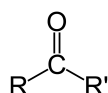
o-methoxybenzaldehyd



aldehyd kyseliny skořicové

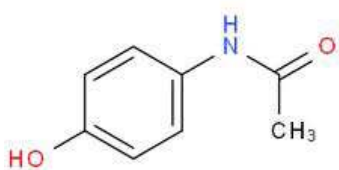
9.2.4 Ketony

Ketony mají typickou funkční skupinu

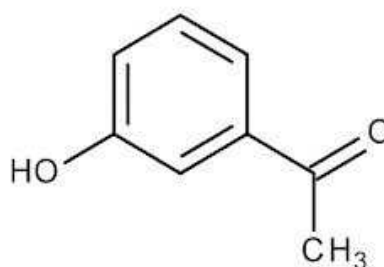


Karbonylová skupina je poměrně reaktivní, ovšem méně než aldehydická. Proto jsou ketonické odoranty většinou stálější. Jako odoranty, se využívají ketony s řetězcem do 18 atomů C. Ketony s kratším řetězcem, jsou využívány jako aroma v potravinářství. Nejznámější je tzv. biacetyl (2,3 butandion) používaný při výrobě emulgovaných tuků. V kosmetice se setkáváme především s ketony obsahujícími jedno nebo dvě aromatická jádra, popřípadě cyklické struktury.

Ketony s jedním aromatickým jádrem patří mezi relativně levné odoranty nejčastěji ovocno-květinových a květinových vůní. Často jsou využívány k parfemaci mýdel, čistících prostředků a technických výrobků. K nejznámějším patří acetanisol, popřípadě acetofenon. Oba mají květinovou vůni připomínající hloh, popřípadě akát.

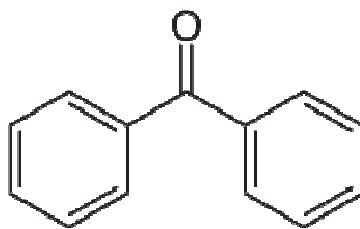


acetanisol



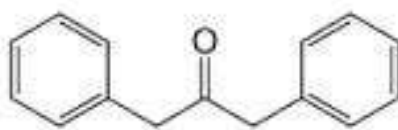
acetofenon

Ketony se dvěma aromatickými jádry mají pestrou paletu vůní. Jednodušší mají často květinovou vůni s bylinnými tóny (např. seno), další substituenty posouvají odér od bylinné až po dřevito-balzamickou vůni. Tak např. benzofenon,



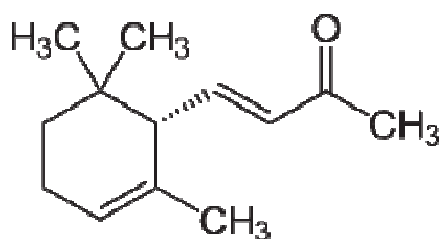
Benzofenon

vyznačuje se gerániorůžovou vůní s velmi dobrými fixačními vlastnostmi. Může být využit v mýdlech, v pudrech, jako součást květinových kompozic. Dibenzylketon má bylinnou vůni.



dibenzylketon

Ketony odvozené od cyklických terpenů jsou v kosmetice bohatě využívány. Typickým představitelem jsou ionony. Existují ve 3 isomerech lišících se polohou dvojné vazby. Nejčastěji je využíván α -ionon.



α -ionon

V syntetických směsích, vyráběných z citratu nebo linaloolu, jsou zastoupeny všechny izomery. Jejich poměr odpovídá za posun vůní. α -ionon připomíná vůni květů fialek, větší obsah β -iononu posouvá vůni směrem k dřevitým vůním. Ionony jsou běžnou součástí květinových parfémových kompozic. Kromě iononů jsou vyráběny i jejich deriváty jako jsou methylionony popřípadě irony. Methylionony mají podle svého složení květinovou až dřevitou vůni, zatímco irony se vyznačují vůní irisů. Ketony cyklických terpenů jsou častou součástí receptur běžných kosmetických přípravků, toaletních přípravků, parfémů aj.

9.2.5 Estery

Estery jsou nejrozšířenější skupinou vonných látek, využívaných jak v kosmetice, tak i v potravinářství ve formě aromat. Obecný vzorec esterů: RCOOR_1 .

Oba substituenty R a R₁ mohou mít různou povahu. R, řetězec kyseliny může být alifatický, většinou kratší, popřípadě aromatický. R₁ – zbytek alkoholu je buďto alifatický, terpenický nebo aromatický. Typ vůně je závislý na druhu esteru. Obecně platí:

- estery nízkomolekulárních kyselin a alkoholů mají většinou ovocnou vůni. Jedná se převážně o těkavé sloučeniny využívané zejména jako aromata v potravinářství (tzv. trestě)
- estery terpenových alkoholů s nízkomolekulárními alifatickými kyselinami mají nejčastěji květinovou vůni
- estery aromatických kyselin a aromatických alkoholů mají kořenité až balzamické vůně. Jsou relativně málo těkavé, jejich vůně jsou stabilní, proto jsou využívány v parfemických kompozicích jako fixátory popřípadě jako součást bází.

Uvedené závěry platí přirozeně přibližně a nepostihují další možné kombinace různých typů kyselin (např. alicyklické, heterocyklické) a alkoholů. Takové kombinace dále rozšiřují paletu možných vůní a s určitou nadsázkou se dá říct, že estery postihují všechny vůně, které lze v kosmetice využít. V následující tabulce (Tab. 8.) jsou uvedeny některé estery využívané jak v potravinářství (ovocné estery), tak v kosmetice.

Tab. 8. Příklady esterů a jejich vůní

Ester	Vůně	Použití
amylisovalerát	jablko	aromata, parfémy
amylbutyrát	ananas	aromata
butylbutyrát	hruška	aromata
dimethylantranilát	mandarinka	parfémy
ethylantramilát	pomerančové květy	parfémy, aromata
amylsalicylát	seno	parfémy
benzylbutyrát	růže	parfémy
benzylacetát	jasmín	aromata, parfémy
benzylbenzoát	balzamická	parfémy- fixátor
benzylcinnamát	balzamická (ambra)	parfémy - fixátor

9.3 Aplikace vonných látek

Pro aplikaci vonných látek do různých systémů se běžně používá termín **parfemace**. Parfemace kosmetických přípravků je v zásadě dvojího typu:

- odorant je jednou ze základních aktivních látek přípravku (parfémy, osvěžovače vzduchu apod.) Množství odorantů ve výrobku je v jednotkách až desítkách procent. Vzhledem k značné těkavosti je nutno provést fixaci v přípravku. Ta se provádí pomocí fixátorů snižujících odpar odorantů.
- odorant je vedlejší ingrediencí. Jejím použitím dochází k zakrytí případných pachů různých přísad anebo přispívá k parfemaci (mírnému navonění) daného přípravku.

9.3.1 Parfémy

Parfémy představují nejčastěji alkoholické roztoky vhodných směsí odorantů. Jsou tedy základem tzv. parfémové kompozice, která musí být volena tak, aby splňovala požadavky kladené na parfémový výrobek (typ vůně, intenzita vůně). Tvorba kompozice je záležitostí zkušených parfumářů a vychází z jejich schopnosti „cítit“ vůně a praktických zkušeností. Při tvorbě parfémických kompozic je nutno brát v úvahu rozpustnost odorantů, řada z nich je totiž špatně rozpustná ve zředěných etanolicích roztocích a na jejich vzájemnou snášenlivost. Průběh vůně v závislosti na čase by se neměl výrazněji měnit, popřípadě by měl odpovídat určitému záměru tvůrce kompozice. Koncentraci odorantů v různých typech parfémů jsou uvedeny v Tab. 9.

Tab. 9. Koncentrace odorantů ve vybraných typech parfémů

Název	Obsah odorantu (%)	Konc, EtOH (%)
parfém	15 - 30	95
parfém. voda (Eau de Parfum)	8 - 15	95
toaletní voda (Eau de toilette)	4 - 8	95
kolínská voda (Eau de Cologne)	3 - 5	70
omývací kol. voda (Wash-Eau de Cologne)	0,5 - 1,5	30
parfémové krémy (Crème de Sachet)	5 - 12	emulze O/V
tuhý parfém	8 - 12	vosky, tuky
olejový parfém	2 - 20	min. olej

9.3.2 Parfemace kosmetických přípravků

Pro aplikaci kosmetických přípravků (funkční, dekorativní kosmetika) je využíváno často jednoduchých parfémových kompozic, které jsou v řadě případů komerčně dostupné. Při jejich výběru je nutno zohlednit složení přípravku. Důležitá je snášenlivost kompozice s tenzidy a znalost chování při různém pH (např. mýdla). U emulzních typů přípravků je vhodná znalost vlivu odorantů na stabilitu a rheologické chování emulzí.

Přípravky dekorativní kosmetiky, především rtěnky, by měly obsahovat odoranty, které nemají hořkou chuť. Navíc je důležité znát jejich chování při zvýšených teplotách vzhledem k přípravě výrobků daného typu.

Množství použitých odorantů se pohybuje většinou mezi 0,2-2%, výjimkou mohou být luxusní toaletní mýdla, kde může množství odorantů dosáhnout až 5%.

Shrnutí oddílu C

Oddíl C je zaměřen na kosmetické ingredience, tj. látky, které tvoří výrobek – kosmetický přípravek. V kosmetice jsou povoleny řádově tisíce materiálů (viz oddíl A) s řadou různých funkcí. Typické pro většinu ingrediencí je, že jsou vícefunkční. U některých převažuje určitá funkce (tzv. primární funkce) bez ohledu na výrobek, ve kterém je použita, někdy záleží primární funkce na typu přípravku, ve kterém

je daná přísada přítomna (např. tenzid jako detergent nebo jako emulgátor). V řadě konkrétních výrobků nelze tedy dané ingredienci přiřadit pouze jednu funkci.

Nejfrekventovanějšími přísadami kosmetických přípravků jsou emolienty, hydratační ingredience a rozpouštědla. Tyto skupiny jsou až na řídke výjimky přítomny prakticky ve všech výrobcích. Emoliační efekt mají zejména lipidy a jim podobné látky. Určitý účinek mohou mít i některé polymery (např. silikony), delší vícemocné glykoly apod. Množství emolientů v kosmetických přípravcích je závislé na typu přípravku. Obecně nemusí být jejich obsah příliš vysoký. V některých výrobcích (např. různé krémy) mají látky s emoliačními účinky další funkci (rozpouštědla, nosiče aktivních látek).

Hydratační ingredience tvoří nedílnou část prakticky všech přípravků. Jejich primární funkcí je zabezpečení optimálního obsahu vody v pokožce i kožních orgánech. Mohou působit různými mechanismy, od vázání vody v epidermis (humektanty) až po bránění odparu vody z pokožky (okluziva). Hydratační účinek má široká škála ingrediencí. Nejúčinnější jsou humektanty, menší množství vody mohou do SC dodávat i biopolymery, zatímco efekt olejů je z tohoto pohledu minimální a vyznačují se spíše okluzivním efektem.

Rozpouštědla se liší svým charakterem. Nejčastěji je využívána voda a to především ve vodných KP (šampony apod.) a přípravcích emulzního charakteru (vodná fáze). Častým rozpouštědlem mohou být i různé alkoholy (parfémy). V emulzních systémech se lze setkat s využitím hydrofobních rozpouštědel (oleje, silikonové polymery aj.) pro přípravu olejové fáze. Mohou být také jako samostatná rozpouštědla nevodných přípravků (dekorativní a vlasová kosmetika).

Další přísady, jako jsou barviva, antioxidanty, konzervační přísady a vonné látky, jsou používány u běžných přípravků v koncentracích nezbytně nutných pro zajištění stability (antioxidanty, antimikrobika) nebo zlepšení prodejnosti výrobků (barviva, parfemické látky).

Kontrolní otázky

15. Vyjmenujte nejdůležitější součásti olejů a napište jejich obecné vzorce.
16. Vysvětlete rozdíly v oxidační stabilitě pro různé druhy olejů.
17. Jaké jsou nejdůležitější rozdíly mezi oleji (tuky) a vosky?
18. Pro jaké účely byste využili jojobový olej?
19. Jaký je rozdíl mezi hydratační přísadou a humektantem?
20. Které kyseliny patří mezi AHA kyseliny?
21. Který z používaných humektantů může způsobit keratolýzu?
22. Jaké znáte využití polyvinylpyrrolidonu?
23. Které vlastnosti tenzidů ovlivňuje HLB hodnota?
24. Co to jsou polyxamery?
25. Jaké parabeny znáte a mezi jaký typ antimikrobik patří?
26. Pro jaký typ kosmetiky byste využil(a) triclosan a proč?

27. *Které typy přírodních antioxidantů znáte?*
28. *Jaký je rozdíl mezi pigmentem a klasickým barvivem?*
29. *Na jakém principu jsou založeny perleťové pigmenty?*
30. *Na jakém principu pracuje extrakce superkritickým CO₂?*
31. *Které druhy resinoidů znáte?*
32. *Jaká je závislost typu vůně na složení esterů jako vonných látek?*
33. *Čím se od sebe liší parfém, toaletní a kolínská voda?*

D Kosmetické přípravky

Studijní cíle: Seznámit studenty s formami kosmetických přípravků a nejběžnějšími přípravky funkční a dekorativní kosmetiky. Na rámcových složeních kosmetických přípravků ukázat možnosti kombinace různých ingrediencí.

Klíčová slova: Kosmetické vody, lotiony, krémy, aerosoly, funkční kosmetika, *skin care* přípravky, čistící kosmetika, vlasová a dekorativní kosmetika, antiperspirant, deodorant.

Potřebný čas: 6 hodin

Jak již bylo uvedeno v první kapitole těchto textů, široká paleta kosmetických přípravků a možné užití způsobují potíže při jejich systemizaci. V EU se navzdory Nařízení EU č. 1223/2009 vžilo rozdělení kosmetických přípravků do 7 skupin a to:

- přípravky péče o kůži (*skin care*)
- vlasová kosmetika
- vlasová barviva
- toaletní přípravky
- opalovací přípravky
- dekorativní kosmetika
- parfémy a vonné látky

Z uvedené systematizace jsou zřejmé její obtíže. Tak např. opalovací přípravky lze zařadit i do *skin care* kosmetiky, přesná hranice neexistuje ani mezi toaletními přípravky a přípravky péče o kůži. Zvláštní postavení mají vlasová barviva z důvodu požadavků kladených obecně na kosmetické ingredience.

V praxi je možné setkat se i s jednoduchým členěním, které vychází z převládající funkce kosmetického přípravku. Podle tohoto kritéria je možné dělení na funkční kosmetiku, dekorativní kosmetiku a parfémy.

1 Formy kosmetických přípravků

Formy kosmetických přípravků ovlivňují rozhodující měrou způsob jejich aplikace. Pro zlepšení komfortu používání kosmetiky došlo v posledních desetiletích k rozšíření škály forem a jejich dílčím úpravám. V textu jsou popsány nejběžnější formy.

1.1 Roztoky (vody, tonika)

Patří k nejstarším formám. Jak vyplývá z názvu, jedná se o kapalné systémy s nízkou viskozitou. Jsou to homogenní, jednofázové soustavy, ve kterých má největší zastoupení rozpouštědlo, což je nejčastěji

voda, alkohol (etanol) nebo jejich směsi. Součástí roztoků jsou aktivní složky, kterými mohou být parfemické kompozice popřípadě různé rostlinné extrakty, nebo látky lipidní povahy. Výrobky tohoto typu jsou často označovány jako vody (např. toaletní). Pokud obsahují látky adstringentní povahy, popřípadě jsou přítomny prokrvující látky, jsou nazývány tonika (pleťové, vlasové tonikum). Rozdíly mezi vodami a toniky jsou malé a výrobci občas zaměňovány. Tonikum je prostředek, který je používán jako součást čistících přípravků na pleť a slouží k jejímu dočištění, na rozdíl od pleťových vod, navíc adstringentní složky způsobují vypínání pleti a stažení pórů. V poslední době jsou populární **micelární vody**. Jedná se o přípravky určené především k čištění pleti a odstraňování zbytků oční kosmetiky. Jak je zřejmé z názvu, je čistící efekt založen na existenci micel tenzidů, které zvyšují efekt (částečná solubilizace nečistot). Tyto vody obsahují další aktivní složky zlepšující stav pleti. Důležitou složkou jsou mírné tenzidy, převážně amfoterní. Součástí micelárních vod jsou i zklidňující (allantoin) a hydratační látky.

1.2 Lotiony

Další kapalná forma kosmetických přípravků. Od roztoků se liší jednak větší viskozitou a především skutečností, že se jedná o zředěné emulze typu O/V. Jejich složení je závislé na použití přípravku. Na trhu jsou např. čistící, hydratační, změkčovací a další systémy. Lotiony obsahují všechny tři základní složky tj. olejovou, vodnou fázi a emulgátor. V řadě případů je obtížné rozlišit lotiony od jiných emulzních systémů, jako jsou např. některé typy mlék nebo mikroemulzní přípravky.

1.3 Emulze

Emulze jsou vůbec nejrozšířenější formou kosmetických přípravků. Podrobnější popis typů emulzí, základních složek a jejich příprav je součástí výukových textů Chemie a technologie tenzidů a Kosmetických technologií. Výuka v obou předmětech předchází tomuto předmětu, proto budou uvedeny pouze nejdůležitější poznatky z problematiky emulzí, které by měl mít student na paměti.

Kosmetické přípravky se vyskytují nejčastěji ve formě klasických emulzí typu O/V nebo V/O. V posledních letech se objevují i mikroemulze, které jsou však vzhledem k svým vlastnostem řazeny často mezi lotiony, někdy jsou uváděny na trh dokonce jako roztoky (vody). Zředěné emulze jsou označovány jako mléka. Násobné emulze prozatím na trhu prakticky nejsou, jejich určitá forma se může vyskytovat v některých formulacích obsahující tenzidy s rozdílnějšími hodnotami HLB.

Emulze je definována jako disperzní systém dvou vzájemně nemísitelných kapalin, běžně označovaných jako olej (O) a voda (V). Jedná se o systémy, které jsou termodynamicky nestabilní a mají tedy snahu se v čase separovat. Většina klasických emulzí je opalescentních. To je dáno rozdílem refrakčních indexů obou fází. Pokud jsou jejich hodnoty blízké, mohou být i klasické emulze transparentní. Velikost částic dispergované fáze bývá většinou větší než 1 μm. Vznik emulze typu O/V nebo V/O je závislý pro danou směs nemísitelných kapalin na typu emulgátoru. Platí tzv. Bancroftovo pravidlo, podle kterého je favorizován vznik emulze O/V přítomností hydrofilního emulgátoru, tedy složky rozpustné ve vodě. Emulze V/O vzniká v přítomnosti hydrofobního emulgátoru.

Základním problémem emulzí je jejich stabilita. Ta je důležitá zejména u různých krémů, jejichž doba expirace bývá dlouhá. Případné odlučování některých složek činí výrobek nepoužitelný. Z možných typů rozpadu emulzí jsou nejběžnější krémování, koagulace a koalescence.

Krémování vychází z rozdílných specifických hustot olejové a vodné fáze a řídí se známým Stokesovým zákonem (Rov. 6.)

$$v = \frac{2g(\rho_1 - \rho_2) \cdot r^2}{9\eta}$$

Rov. 6. Stokesův zákon

kde:

v - rychlost pohybu dispergovaných částic

g – zrychlení

ρ_1, ρ_2 – hustoty disperzní a dispergované fáze

r – poloměr částic dispergované fáze

η - viskozita disperzního prostředí

Z rovnice je zřejmé, že rychlost krémování lze snížit především zmenšením rozdílu hustot obou fází a zvýšením viskozity spojitě fáze. Obě možnosti jsou využívány, přičemž zvýšení hustoty olejové fáze může být vzhledem např. k zamýšlenému využití kosmetického přípravku obtížnější. Zvýšení viskozity spojitě fáze je častější způsob zejména u emulzí O/V. Viskozitu vodné fáze lze zvýšit řadou ingrediencí (vybrané tenzidy, NaCl), nejběžnější je využití hydrokoloidů, respektive vodorozpustných polymerů.

Koagulace nastává v okamžiku, kdy přitažlivé síly mezi dispergovanými částicemi převládají před silami odpudivými. Odpudivé síly jsou dány především elektrickým nábojem dispergovaných částic, popřípadě adsorpcí vhodného polymeru na fázové rozhraní. Odpudivé síly dané elektrickým nábojem jsou charakterizovány DLVO teorií, přednášenou v rámci předmětu Chemie a technologie tenzidů. Z této teorie vyplývá, že k oslabení odpudivých sil dochází zvýšením koncentrace elektrolytů (např. NaCl) a některých ionických emulgátorů. Působení polymerů je vysvětlováno adsorpcí makromolekul na fázové rozhraní a vytvořením objemové zábrany před srážkou dvou částic. Tato teorie vysvětluje i skutečnost, že neionické tenzidy jsou lepšími emulgátory emulzí O/V než ionické vzhledem k větší molekule (ethoxylovaný řetězec) a vytvořením objemových restrikcí kromě primárního snížení mezipovrchového napětí.

Koalescence je označení pro děj, při kterém dochází k agregaci dispergovaných částic ve formě homogenní vrstvy. Znamená tedy koalescence zničení a odstranění vrstev adsorbovaných na fázovém rozhraní (emulgátor, polymer). Je především záležitostí kvality filmu emulgátoru, která je dána druhem použitého tenzidu.

Složení kosmetických emulzí je velmi různorodé a je závislé na jejich koncentracích (koncentrace dispergované fáze) a určení.

Obecně lze říci, že olejová fáze může obsahovat parafinické uhlovodíky (tuhé i kapalné), tuky, oleje, syntetické estery, vosky, silikony, vyšší mastné kyseliny, vyšší mastné alkoholy, aktivní látky rozpustné v tucích, antioxidanty a antimikrobika.

Vodná fáze může obsahovat kromě vody i další rozpouštědla (vícesytné alkoholy), humektanty, často rheologická aditiva a další látky.

Emulgátory jsou v kosmetických přípravcích nejčastěji neionické tenzidy, mohou být kombinovány v menší míře i s ionickými „mírnými“ surfaktanty. Základním kritériem výběru jsou jejich HLB hodnoty.

1.4 Aerosoly

Aerosol je definován jako disperzní soustava, ve které jsou jemné částice pevné nebo kapalné povahy dispergovány v plynu. Podle typu dispergované fáze, lze aerosoly klasifikovat na:

- přípravky vytvářející mlhu tzn. dispergovanou látkou je kapalina (např. antiperspiranty, vlasové spreje)
- přípravky s rozptýlenou pevnou látkou (práškové spreje)
- přípravky vytvářející pěnu. Dispergovanou látkou je nejčastěji kapalina, popřípadě emulze s přebytkem surfaktantu (např. pěny ve vlasové kosmetice, holící pěny)
- přípravky vytvářející pastu. Dispergovanou fází bývá emulze (různé krémy)

V kosmetice převládají pěnové formy, popřípadě přípravky vytvářející mlhu. V posledních letech se stávají aerosolové přípravky velmi oblíbenými z důvodu snadné manipulace.

Nedílnou součástí aerosolových přípravků je hnací plyn-propelant, který může být přítomen ve formě zkapalněné nebo stlačené. Výhodnější je kapalná forma propelantu, protože tlak plynu v nádobce je delší dobu konstantní. Pro tyto účely jsou nejčastěji používány nízké uhlovodíky (propan, butan), které jsou za normálních podmínek plynné a lze je snadno zvýšeným tlakem zkapalnit.

Základními součástmi aerosolového přípravku tedy jsou: dispergovaná složka, která může být ve formě roztoku, emulze popř. prášku a propelant ve formě kapaliny nebo stlačeného plynu. Nedílnou součástí musí být vhodná nádoba opatřená vhodným ventilem umožňujícím tvorbu aerosolu. Dispergovaná fáze je v přípravku přítomná v koncentrované formě. Velmi důležitým požadavkem je, aby v průběhu času, popř. při smíchání s propelantem nedocházelo k tvorbě sraženin, což by mohlo ovlivnit správnou funkci nádoby. Charakter vzniklého aerosolu (mlha, pěna) ovlivňuje především poměr mezi množstvím hnacího plynu a složky, která má být dispergována. Pokud nádoba obsahuje 40-70% kapalného plynu vzniká mlha, při koncentracích plynu mezi 5-15% je přípravek v aplikační formě pěny.

Aerosolová technika je podrobně popsána v předmětu Kosmetické technologie.

Další kosmetické formy jako jsou prášky, tužky a tyčinky jsou typické pro dekorativní kosmetiku, v jejímž rámci budou popsány.

2 Funkční kosmetika

Do této skupiny jsou řazeny všechny kosmetické přípravky, které nějakým způsobem přispívají k čištění, ochraně a zabezpečení správné funkce pokožky a jejích orgánů.

Z tohoto vymezení pojmu vyplývá, že se jedná o velmi širokou skupinu přípravků zahrnující např. všechny čisticí přípravky (mýdla, šampony, tenzidové přípravky na obličej apod.), krémy (hydratační, výživné, emoliační, antiaging atd.) a další výrobky (např. toaletní potřeby).

2.1 Přípravky péče o kůži (*skin care*)

Kůže je největší orgán lidského organismu. Zastává řadu funkcí, z nichž k nejdůležitějším patří ochrana organismu před vnějšími vlivy a působení jako bariéra proti ztrátám vody. Většina funkcí kůže se postupně mění s jejím stárnutím a větší nebo menší agresivitou okolního prostředí. Některé z probíhajících změn jsou fyziologické povahy a jsou pouze velmi málo jedincem ovlivnitelné. Účelem přípravků péče o kůži by mělo být minimalizovat nepříznivé účinky okolního prostředí a udržovat kůži zdravou a příjemného vzhledu. Do této sféry patří především:

- čištění kůže
- zajišťování stability vlhkosti kůže
- udržování homeostatických funkcí (ochrana organismu, regulace teploty, citlivost senzorických receptorů, regulace vlhkosti)
- ochrana před UV zářením (fotoaging)

Škála funkcí, kterou by měl, ideální *skin care* přípravek plnit je velmi široká. Z pohledu kosmetické péče je nejdůležitější požadavek na udržení správné funkce kůže ve vztahu k její vlhkosti. Toho lze dosáhnout působením řady ingrediencí označovaných jako hydratační přísady. Ty byly probírány v oddílu C kapitole 3.4 těchto textů. Není ani překvapující, že *skin care* přípravky obsahují širokou škálu přísad, některé s multifunkčním účinkem. V dalším textu budou uvedeny nejběžnější typy *skin care* přípravků, včetně rámcových receptur.

2.1.1 Čisticí obličejové přípravky

Hlavní funkcí těchto přípravků je odstranění metabolických produktů kůže, jako je sebum, zaschlé zbytky potu a odumřelých buněk SC. Současně jsou odstraňovány případná nečistota (špína), část mikroorganismů sídlících na povrchu pokožky a zejména u žen zbytky make-upu. V současné době existuje široká paleta čisticích prostředků lišících se nejen složením, které reaguje na typ pokožky, ale i formou. Existují dva základní typy čisticí obličejové kosmetiky a to přípravky založené na surfaktantech a přípravky založené na rozpouštědlové (olejové) bázi. Oba typy mohou být v různých formách.

Čisticí obličejová kosmetika na bázi surfaktantů je založena na vhodných tenzidech, které jsou její hlavní složkou. Vzhledem k tomu, že jsou aplikovány na obličej, musí být věnována pečlivá pozornost jejich výběru. Obecně platí, že jsou používány anionické tenzidy s mírným účinkem na kůži jako primární tenzidy, amfoterní popřípadě neionické tenzidy jako tenzidy sekundární. Protože všechny tenzidy mají tendenci vysušovat pokožku, bývá součástí takových prostředků vhodný humektant, popřípadě malé množství látky tukové povahy. Další ingredience jsou odvislé od formy přípravku (pevná, gel, pěna). Oblíbené jsou zejména gelové a pěnové formy. V Tab. 10. je uvedena rámcová receptura slabě kyselého čisticího gelu na bázi acylglutamátu.

Tab. 10. Čistící gel na obličej

Ingredience	Funkce	Obsah %
N-laurylglutamát sodný	primární surfaktant	35
cocamid DEA	sekundární surfaktant	2 - 5
glykoly	rozpuštědla, humektanty	30
polyvinylpyrrolidon	gelační činidlo	0,5 - 1
parfém		q.s.
antimikrobikum		q.s.
voda		do 100

Složení čistící kosmetiky na bázi draselných mýdel ve formě pěny je v Tab. 11.

Tab. 11. Typické složení čistící pěny na bázi mýdel

Ingredience	Funkce	Obsah %
draselná mýdla (C _{18:0} , C _{16:0} , C _{14:0})	aktivní složka	25 - 30
glycerol, glykoly	humektant	30 - 35
neionický tenzid (vyšší HLB)	emulgátor, pěnící složka	3 - 5
Jojoba oil (popř. jiné lipidy)	emolient	3 - 5
parfém		q.s.
voda	rozpuštědlo	do 100

Čistící obličejová kosmetika na olejové bázi je určena především k odstraňování zbytků make-upu. Jedná se nejčastěji o emulze typu V/O, méně obvyklé jsou čisté oleje. Moderní přípravky mají přesně specifikované obě fáze, aby bylo možné provést čištění v co nejmenším počtu kroků. Obsahují dva typy tenzidů, jeden s nízkou a jeden s vyšší hodnotou HLB. Tenzid s nízkou hodnotou stabilizuje složení olejové fáze a v procesu čištění emulguje zbytky nepolárního make-upu. Při následném přidavku vody (mytí) působí emulgátor s vyšší HLB, který umožňuje vznik emulze O/V. Ta je z pokožky odstranitelná ředěním vodou. V následujících tabulkách (Tab. 12. a Tab. 13) jsou uvedena rámcová složení obličejového čistícího krému a gelu.

Tab. 12. Složení obličejového krému

Ingredience	Funkce	Obsah %
směs mastných alkoholů a kyselin	polární aktivní látka	5 - 8
směs synt. esterů a parafínů	středně polární a nepolární aktivní látka	55 - 65
glykoly (propylenglykol)	rozpuštědlo, humektant	3 - 5
tenzid s nízkou HLB (např. MAG)	emulgátor	3 - 5
tenzid s vyšší HLB	emulgátor	3 - 5
voda	rozpuštědlo	do 100

Tab. 13. Gelový čistící prostředek

Ingredience	Funkce	Obsah %
směs triacylglycerolů a vosků	aktivní čistící látka	55 – 60
tenzid s nízkou HLB	emulgátor, rheologická přísada	5 – 10
tenzid s vyšší HLB	emulgátor	5
polyoly	humektant	5 - 10
voda	rozpouštědlo	do 100

2.2 Tělová kosmetika

Ve světě je běžně označována jako *body cosmetics*. Jejím hlavním účelem je péče o pokožku těla. Zahrnuje řadu různých podskupin, z nichž jsou nejdůležitější mýdla, tělové šampony, koupelové přípravky, deodoranty a opalovací přípravky.

2.2.1 Mýdla

Mýdlo patří k nejstarším kosmetickým přípravkům. Chemicky jsou mýdla soli mastných kyselin o délce řetězce mezi 12-18 atomy uhlíku. Protiontem bývají nejčastěji Na^+ ionty, v některých formulacích také K^+ , popřípadě je využit trietanolamin. Příprava a vlastnosti mýdel jsou přednášeny v rámci předmětu Chemie a technologie tenzidů a detergentů, proto nebudou předmětem dalšího výkladu.

Z kosmetického hlediska mají klasická mýdla velmi dobré detergenční a pěnicí vlastnosti. Nevýhodou je jejich alkalická reakce, která vede ke ztrátě obsahu vody v pokožce a k zhoršení jejího vzhledu. Proto jsou součástí toaletních mýdel další ingredience. Nejdůležitější z nich jsou volné mastné kyseliny a další látky lipidní povahy (tzv. ztučňovací ingredience – *superfating*), které jednak neutralizují přebytečné alkálie, tedy snižují pH přípravku do oblasti kolem 6 a zároveň působí jako emolienty. Přebytek alkálie může být snížen i přidávkou slabých kyselin (např. citronové). Dalším běžným aditivem jsou humektanty, z nichž je nejpřirozenější glycerol. Důležitou přísadou jsou vonné látky, které především mají eliminovat nepříjemný odér. Jejich množství je závislé na typu mýdla a pohybuje se v rozmezí 0,3-2%. V mýdlech jsou běžně přítomny v nezbytném množství také antioxidanty a chelatační činidla (eliminace stop kovů), které brání změnám ve složení mýdel. Z dalších přísad je nutno zmínit antimikrobika (TCC, triclosan aj.) a syntetické tenzidy, které mají synergický efekt na pěnicí vlastnosti mýdel. Množství syntetických tenzidů se pohybuje do 5% a jedná se většinou o mírné anionické tenzidy.

Většina současných toaletních mýdel obsahuje kondiční přísady, které zlepšují stav pokožky. Sem patří různé typy olejů, vosky, vitamin E, exfolianty, plniva a další. Složení současných mýdel je velmi proměnlivé. Možné rámcové složení je v Tab. 14.

Tab. 14. Rámcové složení toaletního mýdla

Ingredience	Funkce	Obsah %
sodné soli mastných kyselin	aktivní látka (primární surfaktant)	75 - 85
volné mastné kyseliny	úprava pH, emolient	1 - 5
cocoyl isethionát	sekundární tenzid	3 – 5
aloe	kondicionér	1 – 5
antioxidanty		q.s.
antimikrobika		q.s.
barvivo		q.s.
parfum		q.s.
voda		do 100

V některých zemích jsou populární **transparentní mýdla**. Jsou vyráběna obdobně jako klasická. Typická je pro ně přítomnost ricinového oleje a zvýšený obsah glycerolu, cukrů, popřípadě glykolů, které mají vliv na transparentnost výrobku. Tato mýdla jsou méně agresivní vůči pokožce a zlepšují její hydrataci. Obsah mýdel je nižší než v klasickém mýdle (max. 50-55%) zatím co obsah humektantů dosahuje až 25%.

Kromě klasických mýdel jsou používána i systémy na bázi syntetických tenzidů, popřípadě jejich směsí s mýdly, tzv. syndety. Jedna z možných receptur je v Tab. 15.

Tab. 15. Složení syndetu

Ingredience	Funkce	Obsah %
sulfatovaný monoacylglycerol	aktivní složka	60 – 70
Laureth sulfát sodný	aktivní složka	10 – 15
cetylalkohol	emolient, kondicioner	3 – 10
TiO ₂	plnivo	1 – 2
lanolin	humektant, kondicioner	1 – 3
parfum		q.s.
barvivo		q.s.
voda	rozpouštědlo	do 100

Kromě pevných mýdel jsou populární i tzv. **tekutá mýdla**. Ta mohou být založena na draselných nebo triethanolových mýdlech jako primárních surfaktantech, častější jsou založené na syntetických tenzidech anionického typu. Rámcové složení sulfátového typu je uvedeno v Tab. 16.

Tab. 16. Rámcové složení tekutého mýdla

Ingredience	Funkce	Obsah %
anionický tenzid (sulfát, etoxylovaný sulfát)	primární tenzid	25 – 35
neionický tenzid (cocamid DEA)	sekundární tenzid	3 – 5
amfoterní tenzidy (betainy)	sekundární tenzid	3 – 5
polyoly (glycerol)	humektant	5 – 8
deriváty tuků, estery	kondicionéry, opalescenty	3 – 5
rheologické aditivum (NaCl)	úprava viskozity	q.s.
parfem		q.s.
konzervant		q.s.
barvivo		q.s.
voda	rozpouštědlo	do 100

Z tabulky je vidět, že běžná tekutá mýdla neobsahují žádné klasické mýdlo, název je tedy vlastně nesprávný. Použití sulfátů (dodecylsulfát sodný) je v kvalitnějších produktech vyvážen přidavkem mírného tenzidu (betainu).

2.2.2 Koupelové přípravky

Koupelové přípravky zahrnují bohatou škálu různých výrobků. K základním patří tělové šampony a tělové kondiční přípravky používané po koupeli (tělová mléka).

Tělové (sprchové) šampony jsou založeny na tenzidech vytvářejících bohatou a stabilní pěnu. Jsou často silněji parfemovány než ostatní přípravky. Hlavním úkolem tělových šamponů je odstranění filmu seba, zbytků korneocytů a potu. Základní aktivní látkou bývá většinou anionický tenzid typu sulfátu, popřípadě ethoxylovaného sulfátu, doplněného dalšími anionickými tenzidy majících mírný účinek na kůži a výbornou pěnící účinnost (alkylsulfojantaráty, alkylisethonáty) popřípadě neionickými a amfoterními surfaktanty. Humektanty a emolienty nebývají nutnou součástí těchto přípravků. Jedna z možných receptur je uvedena v Tab. 17.

Tab. 17. Rámcová receptura tělového šamponu

Ingredience	Funkce	Obsah %
anionický tenzid (lauret sulfát)	primární tenzid	20 - 30
neionický tenzid (cocamid DEA)	booster	2 - 5
amfoterní tenzidy (betainy)	sekundární tenzid	5 - 10
polyoly (glycerol)	humektant	2 - 5
parfum		q.s.
antimikrobikum		q.s.
voda	rozpouštědlo	do 100

Přípravky pro ošetření kůže po koupeli patří mezi velmi frekventovanou kosmetiku. V současnosti jsou na trhu především ve formě **tělových mlék**, což jsou většinou emulze typu O/V nejčastěji ve formě

lotionů. Jedná se o velmi složité systémy s ohledem na počet ingrediencí, kterých bývá v daném výrobku více než 30. Olejová fáze je tvořena nejčastěji okluzivy, jako jsou minerální oleje, isoparafiny a petrolatum, doplněna syntetickými estery a přírodními oleji majících funkci emolintů. Součástí této fáze bývají často i silikonu a především řada bioaktivních látek s různými funkcemi, kterými se od sebe jednotlivá mléka liší (zklidňující, zpevňující, chladící mléka aj.).

Vodná vrstva obsahuje především humektanty a případně látky na úpravu viskozity. Nezbytnou součástí jsou tenzidy zabezpečující stabilitu přípravku. Klasické jsou neionické tenzidy se střední HLB. Součástí jsou i tzv. samoemulgující báze, mezi které patří např. cetearyl alkohol, glycerylsteárat aj. zlepšující stabilitu olejové fáze. Vzhledem k přítomnosti vody jsou přítomna antimikrobika, standardními ingrediencemi jsou parfemické látky.

2.2.3 Přípravky na holení

Původně byly využívány muži, dnes se stávají běžným kosmetickým přípravkem pro celou dospělou populaci. Zahrnují nejen přípravky na holení (krémy, pěny, gely), ale také prostředky používané před holením (*pre-shave*) a po holení (*after shave*).

Pre-shave přípravky jsou většinou ve formě vod nebo lotionů a k jejich rozšíření došlo s rozvojem elektrického holení. Hlavním úkolem je částečné vypnutí pokožky a napřímení vousu tak, aby holení bylo účinnější. Účinnými ingrediencemi jsou látky adstringentní povahy, jako jsou polyfenolické látky komerčně dostupné jako kyselý tannin, respektive kyselina taninová. Jejich chemická konstituce je značně složitá, jedná se o směs polygalloyl glukóz s dalšími látkami. V řadě přípravků je adstringentem fenolsulfonát zinečnatý. Jako rozpouštědlo bývá využit etanol. Součástí *pre-shave* přípravků jsou dále emolienty (oleje, isopropylmyristát), popřípadě humektanty (glykoly). Obsah adstringentní přísady nepřekračuje 3%.

Vlastní holící přípravky jsou dostupné v různých formách: klasická holící mýdla, krémy, pěny a gely. Klasická mýdla a krémy jsou dnes používána méně. Jejich hlavními složkami je směs sodných a draselných solí většinou nasycených mastných kyselin (palmitová, stearová), malého množství vhodného oleje a vody.

Běžně dostupné jsou pěny, které jsou stejně jako mýdla nebo krémy založeny na směsi sodných a draselných, v posledních letech častěji na trietanolaminových, mýdlech. Další ingredience a jejich role jsou zřejmé z následující tabulky (Tab. 18.)

Tab. 18. Rámcové složení holící pěny

Ingredience	Funkce	Obsah %
mýdla (kys. palmitová, stearová)	aktivní složka	15 – 20
oleje, vosky (např. lanolin)	emolient	1 – 3
vitamin E, Aloe vera aj.	kondiční složka	1 – 2
panthenol, glycerol apod.	humektant	1 – 2
akrylátové polymery	úprava viskozity	0,2 – 0,5
antimikrobikum		q.s.
parfum		q.s.
isobutan, butan	propelant	4 – 5
voda		do 100

Od 80. let minulého století se začínají objevovat holící přípravky ve formě gelů, které zvyšují ochranu proti pořezání kůže a usnadňují holení. Svým uspořádáním se liší od běžných gelů a pěn. Účinné látky jsou dispergovány ve formě gelů, ve kterých je solubilizován i propelant. Tento gel je vytlačen dalším propelantem. Po aplikaci na tvář dojde k odpaření solubilizovaného propelantu a k postupné tvorbě pěny. Pro gel je zapotřebí použít speciální nádoby (např. „bag in can“), která má prostor naplněný gelem s rozpuštěným propelantem a zvláštní prostor pro přídatný propelant, umožňující vytlačení gelu z nádoby. Aktivní holící složkou jsou trietanolová mýdla, která mohou být někdy doplněna menším množstvím syntetického tenzidu (např. alkyl glukozid, lauryl sulfát aj.). Součástí jsou ingredience na úpravu vlastností vznikající pěny, emolienty a další látky. Možné složení holícího gelu je v Tab. 19.

Tab. 19. Rámcové složení holícího gelu

Ingredience	Funkce	Obsah %
etanolaminová mýdla	aktivní látka (primární surfaktant)	10 – 15
anionický popř. neionický tenzid	sekundární surfaktant	1 – 5
vodorozpuštěné polymery (akryláty, deriváty celulozy)	úprava rheologie	0,1 – 0,5
tukové estery	emolienty	1 – 3
polyoly	humektant	3 – 5
Vitamin E, Aloe vera, extrakt z heřmánku aj.	bioaktivní ingredience -kondicionér	0,1 – 0,5
isopentan	vnitřní propelant	5 – 8
parfum		q.s.
antimikrobikum		q.s.
barvivo		q.s.
voda		do 100

Z přípravků po holení (*after shave*) jsou nejpopulárnější vody, popřípadě lotiony. Typické je pro oba typy poměrně vysoké koncentrace etanolu (cca 50%). Možné složení takových přípravků je uvedeno v Tab. 20.

Tab. 20. Rámcové složení vody po holení

Ingredience	Funkce	Obsah %
etanol	antimikrobikum, desinfekce	50 – 55
neionický tenzid	emulgátor	0 - 1
glykoly	humektant	2 - 3
allantoin, Aloe vera extrakty	kondiční ingredience	0,1 – 0,5
tuková složka	emolient	1 - 2
parfum		q.s.
barvivo		q.s.
voda		do 100

Přípravky po holení tohoto typu se od sebe liší zejména speciálními přísadami, které mohou zklidňovat, chladit, popřípadě hydratovat pokožku. V poslední dekádě se začínají objevovat emulzní typy, které obsahují nižší množství etanolu anebo dokonce žádný. Většina z nich je tvořena kromě zklidňujících ingrediencí i různými typy hydratačních přísad.

2.2.4 Antiperspiranty

Antiperspiranty jsou prostředky, které omezují produkci potu ekrinních žláz. Snížení tvorby potu by se mělo pohybovat mezi 20–50 %.

Nejstaršími, dodnes používanými, aktivními složkami jsou soli Al. Dnes jsou používány tzv. chlorhydráty Al, které mají přijatelné pH ($\text{pH} > 4$) snižující poškození kůže a textilu (bavlna). Jedná se o bazické soli Al typu $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ až $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_2$. Ve vodném roztoku vytvářejí tyto soli složité komplexní isopolyoxokationy různého složení. Látky tohoto typu působí několika mechanismy:

- mají tzv. adstringentní vlastnosti tzn., způsobují „stahování“ žláz a tím omezují produkci potu
- jsou částečně schopny denaturovat bílkoviny, tzn. zvyšovat jejich odolnost proti působení bakterií a zároveň snižovat účinnost mikroorganismů
- v přítomnosti vody (potu) vytvářejí částečně nerozpustné komplexní sloučeniny, které mechanicky „ucpávají“ ústí malých potních žláz

Novějšími aktivními složkami jsou komplexní chlorhydráty hliníku a zirkonia s přídatkem glycinu jako pufrčního činidla. Jejich působení je založeno na podobných principech jako působení Al sloučenin. Jsou účinnější. Byly původně vyvinuty pro nevodné antiperspiranty. Maximální koncentrace v prostředcích by neměla překročit 20 %. Nejsou příliš vhodné pro použití v aerosolových přípravcích.

Jinou aktivní složkou jsou filmotvorné polymery. Po aplikaci prostředku vytvoří nerozpustný okluzní film, který brání průchodu vlhkosti (potu) na povrch kůže. Vhodně zvolené složení filmu brání iritaci kůže v podpaží (vhodné při vyholování podpaží). Obecně: film je účinnější při redukci množství potu než tradiční aktivní složky. Jako polymerní složky se používají různé kopolymery – např. oktyl akrylamid/akrylát (Versacryl 40) nebo PVP/eikosen.

Formy antiperspirantů

Nejběžnějšími formami antiperspirantů jsou tyčinky, aerosoly a roll-ony.

Tyčinky

Mohou být ve formě suspenzí, gelů a emulzí. Nejběžnější formou jsou suspenzní tyčinky.

Suspenzní tyčinky

Aktivní forma (většinou na bázi Al nebo Al+Zr) je ve formě prášku a je suspendována v silikonovém oleji. Jako ztužovací činidlo je využíván stearylalkohol, suspendování je napomáháno vhodnou PAL s nízkou hodnotou HLB. Rámcové složení pro suspenzní tyčinky je uvedeno v Tab. 21.

Tab. 21. Rámcové složení suspenzních tyčinek

Ingredience	Funkce	Obsah %
solí Al nebo Zr	aktivní látka	20
silikonový olej	suspenzní činidlo	55
stearylalkohol	ztužovadlo	20
PAL	dispergátor	2
mastek	plnivo	2
vonné látky	parfemace	q.s.

Emulzní tyčinky

Jiným typem jsou emulzní tyčinky. Vyrábějí se prakticky pouze emulze V/O. Vodný roztok aktivní látky (na bázi Al) je emulgován pomocí vhodného emulgátoru (neionogenní PAL) v olejové fázi, která je tvořena nejčastěji směsí silikonového oleje a stearylalkoholu (Tab. 22.).

Tab. 22. Rámcové složení emulzních tyčinek

Ingredience	Funkce	Obsah %
solí Al nebo Zr	aktivní látka	20-25
silikonový olej	suspenzní činidlo	25-28
stearylalkohol	ztužovadlo	20
PAL	dispergátor	2-3
vonné látky	parfemace	q.s.
voda	rozpouštědlo	do 100%

Roll-ony

Na trhu jsou především jako emulzní a suspenzní typy.

O/V emulzní roll-on

Vnější vodnou fázi tvoří: aktivní látka, voda, glycerol a zahušťovadlo.

V olejové fázi je nejčastěji přítomen minerální olej a vyšší mastné alkoholy.

Emulgátorem bývá neionický tenzid s vysokou hodnotou HLB.

Prostředky jsou velmi účinné, musí být přítomna antimikrobiální přísada (neobsahují alkohol). Rámcové složení je v Tab. 23.

Tab. 23. Rámcové složení emulzního roll-on (O/V)

Ingredience	Funkce	Obsah %
solí Al nebo Zr	aktivní látka	20
minerální olej	olejová fáze	3-5
vyšší alkoholy	ztužovadlo olejové fáze	1-2
směs PAL	emulgátory	3-6
antimikrobikum		q.s.
vonné látky	parfemace	q.s.
voda	rozpouštědlo	do 100%

Suspenzní roll-on

Aktivní látka je suspendována v silikonovém oleji za přídavku různých zahušťovadel (např. Quaternium-18 Hectorite: směs kvartérních amoniových solí mastných kyselin a spec. jílu - používán i v dekorativní kosmetice jako jsou rtěnky, maskara atd.). Prostředky tohoto typu mají suchý omak a rychle zasychají. Jsou účinné. Získávají na oblibě. Možné složení je uvedeno v Tab. 24

Tab. 24. Rámcové složení suspenzního roll-on:

Ingredience	Funkce	Obsah %
solí Al nebo Zr	aktivní látka	20
silikonový olej	suspenzní činidlo	60-65
quatermia	úprava viskozity	
Anorganické přísady (Hectorite)	zahušťovadlo	10-13
vonné látky	parfemace	q.s.

Aerosoly

Populární hlavně v Evropě. Jako aktivní složka není používána směs Al+Zr (problémy s aplikací ve formě aerosolu). Jsou vyráběny jako bezvodé vzhledem k agresivitě vodného roztoku Al aktivních látek vůči kovovému obalu. Prostředek je připravován suspendováním aktivní látky v olejové fázi (směs těkavých silikonových olejů a esterů jako emolientů) s přídavkem látek bránících aglomeraci a usazování aktivní látky (modifikované jíly, silikagel). Jako propelanty jsou používány propan, butan a isobutan. Rámcové složení aerosolů je uvedeno v Tab. 25.

Aerosoly je nutno před použitím protřepat (tvorba gelů, která je nežádoucí). Často se k omezení gelů přidává malé množství etanolu (méně než 1%).

Tab. 25. Rámcové složení aerosolů.

Ingredience	Funkce	Obsah %
solí Al	aktivní látka	10
modifikované jíly	antisedimentační látka	1
silikonový olej	dispergační prostředí	10-12
syntetické estery	emolienty	1-3
etanol	antigelační látka	1
butan apod.	propelant	75

2.2.5 Deodoranty

Deodoranty jsou prostředky, které redukují odér vznikající rozkladem sekretu apokrinních žláz. Deodoranty jsou menší iritanty než antiperspiranty, proto jsou zejména v Evropě používanější.

Na kůži v podpaží žije řada mikroorganismů, z nichž jsou vzhledem k tvorbě pachu nejvýznamnější koryneformní bakterie. Vhodné prostředí je pro ně zajišťováno sekretem ekrinních žláz. Rozkladem sekretu apokrinních žláz vzniká řada látek přispívajících k typickému zápachu. Jejich typy a koncentrace jsou závislé na daném individu. Předpokládá se, že rozhodujícími látkami jsou nenasycené nižší mastné kyseliny (C_6 - C_{11}), které mohou mít i rozvětvený řetězec. Za nejdůležitější z nich je považována 3-methyl-2-hexanová kyselina.

Principy působení deodorantů

Velké množství látek s různou chemickou strukturou dalo podnět k různým koncepcím jejich eliminace. Patří sem:

- maskující deodoranty
- eliminující deodoranty
- antimikrobiální deodoranty

Maskující deodoranty

Nejstarší, používané už ve starověku. Jejich aktivní složkou je parfemační složka, která maskuje, tj. zakrývá nepříjemný zápach. Jedná se o poněkud problematické přípravky. Vjem parfému se může významně lišit v závislosti na individualitě člověka zejména kvůli rozdílné interakci s kůží a specifickému oděru v podpaží. Obsah parfemační složky bývá kolem 1%.

Eliminující deodoranty

Principem funkce těchto prostředků je tvorba různých sloučenin nežádoucích látek s aktivní deodorační složkou. Aktivní složkou může být zinečnatá sůl kyseliny ricinolejové nebo oxidy kovů.

Zn ricinoleját je schopen na sebe vázat nežádoucí nízké mastné kyseliny stejně jako aminy, sirné sloučeniny a další. Mechanismus není zcela jasný. Předpokládá se, že dochází k výměně těchto látek ve formě ligandů v komplexu Zn-kyselina ricinolejová.

Kovové oxidy (CaO, MgO, ZnO) tvoří s nežádoucími kyselinami kovová mýdla, která postrádají zápach. Přednost se dává ZnO.

Deodoranty s antimikrobiální přísadou

- jsou nejčastěji vyráběnými deodoranty. Aktivní složka musí být účinná v nízkých koncentracích a měla by působit proti širšímu spektru mikroorganismů. Velmi častou složkou je Triclosan s mikrobiální aktivitou proti bakteriím, plísním a kvasinkám. Jeho obsah by neměl překročit 1% z celkového obsahu (nejčastěji do 0,5%).

V současné době jsou nejpoužívanějšími aktivními látkami parciální estery mastných kyselin s glycerolem popř. polyglycerolem. Nejběžnější z nich jsou monokaprylin, monokaprin, monolaurin popř. diglyceryl monokaprinát. Jsou používány ve směsích s dalšími látkami jako je např. farnesol (seskviterpen) nebo fenoxxyethanol, které vykazují synergický efekt, takže jejich účinnost je minimálně srovnatelná s Triclosanem. Jejich výhodou je snadná biologická odbouratelnost a selektivita. Často jsou kombinovány s dalšími přírodními látkami (např. deriváty lanolinu apod.). Existuje řada dalších látek (v Evropě např. oblíbený etyl hexyl glycerioeter), které jsou využívány jako deodoranty.

Formy deodorantů

Jsou stejné jako v případě antiperspirantů. Blíže bude popsána forma aerosolů a mechanických sprejů.

Aerosoly

Základem je roztok antimikrobiální látky ve vhodném alkoholu (etanol, propylenglykol), který je smíchán se zkapalněným nosným plynem (butan, isobutan) za přítomnosti neionického tenzidu se střední HLB. Liší se tedy aerosolový deodorant od aerosolového antiperspirantu tím, že aktivní látka, které je v deodorantu méně, je rozpuštěna a ne ve formě suspenze. Rámcové složení aerosolového deodorantu je uvedeno v Tab. 26

Tab. 26. Rámcové složení aerosolového deodorantu

Ingredience	Funkce	Obsah %
alkohol	rozpuštědlo	40
Triclosan, fenoxxyethanol, MAGy	aktivní složka	1-2
tenzid	emulgátor	1
vonné látky	parfemace	do 1
butan aj.	propelant	55

Mechanické spreje

Jsou alternativou pro aerosoly. Umožňují přesné a cílené dávkování prostředku. Od aerosolových přípravků se liší neexistencí hnacího plynu, prostředek je dávkován mechanickou pumpou. Vlastní náplň deodorantu může být ve formě vodnoetanolického roztoku aktivní látky a parfemačních látek za přídavku

solubilizátoru (tenzid s vysokou hodnotou HLB). Tyto systémy jsou čiré, nízkoviskozní. Nevýhodou může být dráždivá reakce alkoholu na vyholené podpaží.

Jinou možností je emulzní přípravek typu O/V. Podmínkou je jemná emulze. Protože se jedná o emulzi O/V je možno ve vodné fázi rozpustit i určité množství antiperspirantu (sloučeniny Al). Olejová fáze je tvořena různými voskovými estery a alkoholy. Důležitou součástí jsou etoxylované emulgátory. Emulze je připravována buďto tzv. PIT metodou spočívající v přípravě emulze, jejím zahřátí nad teplotu fázové inverze (většinou 60-80°C podle typu emulgátoru) a rychlém ochlazení. Vzniklá O/V emulze má velikost částic do 200 nm a není zcela transparentní.

Druhou možností je příprava emulze O/V metodou TPI (transitional phase inversion) spočívající v použití emulgátorů o vyšší a nižší HLB. Výsledkem je transparentní emulze o velikosti částic menších než 100 nm. Její výhodou je dále použití menšího množství emulgátoru. Rámcové složení sprejů je uvedeno v Tab. 27.

Tab. 27. Rámcové složení sprejů

Ingredience	Množství [%]	Ingredience	Množství [%]
Vodnoetanolický sprej:		Sprej s emulzní náplní – PIT emulze	
Etanol	60	Olejová fáze	12-15
Voda	35	Emulgátor	5-7
Solubilizátor	2	Deodorizér (MAG)	2
Aktivní látky	2	Antiperspirant (Al)	5
Vonné látky	q.s.	Voda	75

2.3 Vlasová kosmetika

Přípravky vlasové kosmetiky tvoří významnou část kosmetického trhu. Patří sem především šampony, kondicionéry, vlasové vody, ztužovadla účesu, přípravky pro tvorbu stálých vln, přípravky pro narovnání vlasů a barviva na vlasy. Tyto texty jsou zaměřeny především na šampony, kondicionéry a ztužovací přípravky. Barviva na vlasy jsou speciální částí vlasové kosmetiky a platí pro ně speciální předpisy (výjimka viz. Nařízení EK č. 1223/2009 – příloha IV).

2.3.1 Šampony

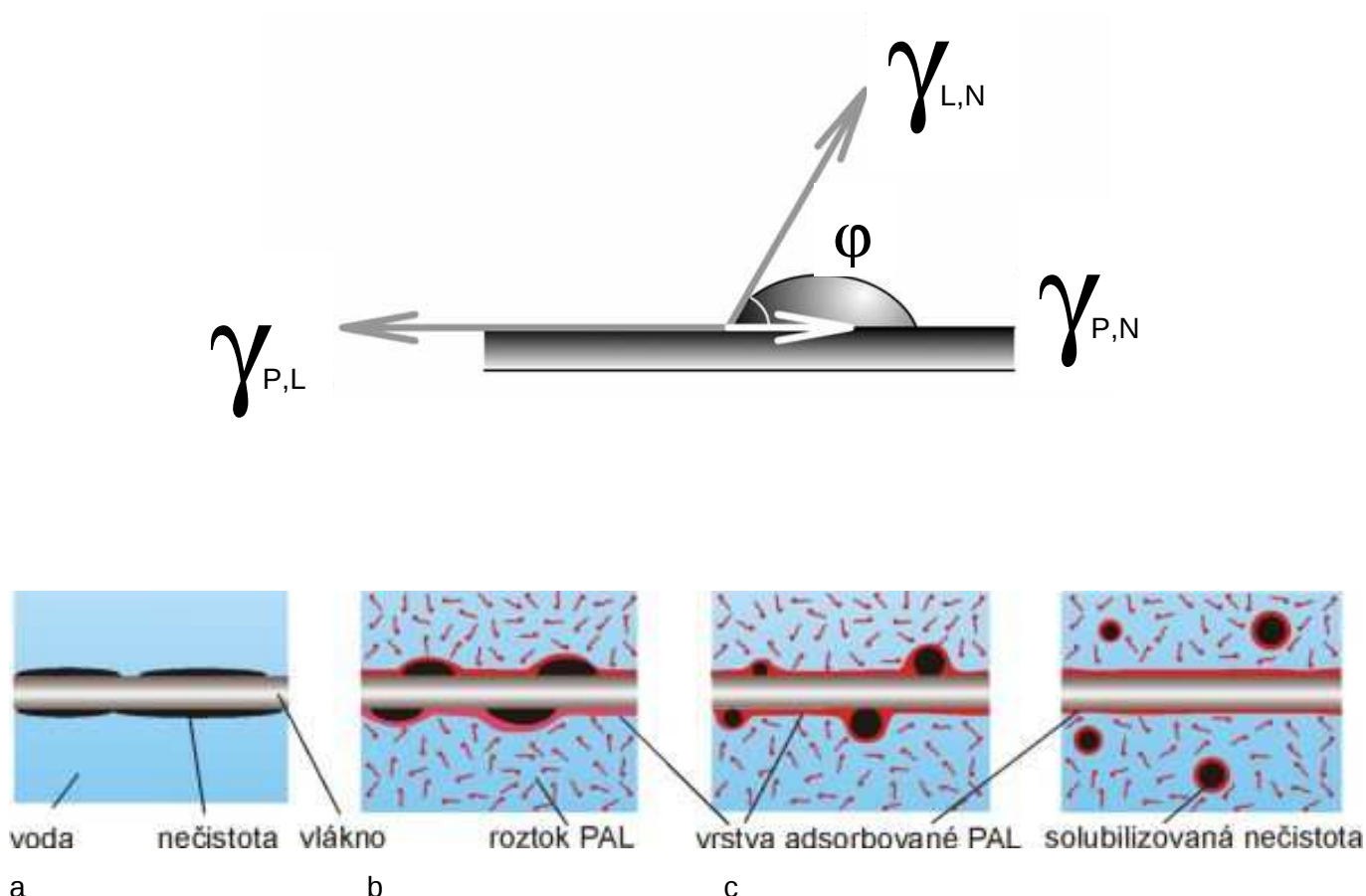
V současné době je na trhu velké množství šamponů, které se liší deklarovanými speciálními účinky (šampon proti lupům, šampon na mastné, suché, poškozené vlasy apod.). Všechny šampony, bez ohledu na výše uvedené funkce, obsahují následné skupiny ingrediencí:

- surfaktanty, jejichž primární funkcí je odstranění seba a nečistot z vlasu a povrchu hlavy
- kosurfaktanty, jejichž význam spočívá především v udržování kvality pěny během šamponování (foam boostery)

- funkční přísady zajišťující další benefity jako je kondiace vlasů a pokožky hlavy, dobré rozčesávání vlasů po umytí, odstraňování a bránění vzniku lupů atd.
- látky upravující rheologické vlastnosti přípravku a stabilizující případné disperze
- antimikrobika
- látky upravující pH přípravku
- barviva
- vonné látky

Surfaktanty

Hlavním úkolem surfaktantů je odstraňování nečistot z povrchu hlavy a vlasů. Detergenční účinnost tenzidů je tedy jejich hlavním kritériem pro výběr do formulací šamponů. Detergence je poměrně komplikovaný proces zahrnující smáčení, vlastní odstraňování nečistot z čištěného povrchu a konečně jejich „ukrytí“ v detergenční lázni (solubilizace, emulzifikace). Mechanismus vlastní detergence je závislý na povaze nečistoty. Při šamponování se uplatňuje především roll-up mechanismus, který je silně ovlivňován mezipovrchovými napětími a tedy i druhem primárního tenzidu. Jednoduché schéma roll-up mechanismu je na Obr. 14.



Obr. 14. Detergence roll-up mechanismem

Tento mechanismus se uplatňuje u nečistot kapalné povahy, kde působením mezipovrchových napětí dochází k změně tvaru nečistoty. V první fázi (a) dochází k adsorpci tenzidu na povrch tuhé fáze (např.

vlasu) a kapalné nečistoty. Zvyšováním adsorpce vhodného tenzidu lze dosáhnout toho, že mezipovrchové napětí mezi pevným povrchem a lázní ($\gamma_{P,L}$) bude menší než mezipovrchové napětí pevné fáze – nečistota ($\gamma_{P,N}$), což vede k postupnému zmenšení plochy styku pevný povrch-špína (fáze b), dále k odstranění špíny z povrchu a tvorby např. formou emulze špíny v lázni (fáze c).

Jako primární tenzidy se v běžných šamponech nejčastěji uplatňují anionické tenzidy typu alkylsulfátů. Nejběžnější z nich, dodecylsulfát sodný, je dobře rozpustný ve vodě, s dobrou detergenční schopností a pěnivostí. Jeho nevýhodou je větší iritační potenciál vůči pokožce, proto bývá kombinován nebo úplně nahrazen mírnějším etoxylovaným derivátem (laureth sulfát). Zlepšení kvality a stálosti pěny je dosahováno přidavkem sekundárních tenzidů, k nimž patří především alkylsarkosináty a alkylglycerylethersulfáty. Iritace pokožky je dále snižována kombinací sulfátů s amfoterickými anebo vybranými neionickými tenzidy.

V posledních letech je kladen důraz na používání mírných šamponů s minimálním iritačním účinkem (např. dětské šampony). Tyto přípravky mají jinak složený systém tenzidů než běžné šampony. Určitým problémem tzv. mírných tenzidů je někdy snížená detergenční schopnost, malá tvorba a nízká stálost pěny. Proto je součástí takových receptur buďto mírný tenzid s dostatečnou pěnivostí (alkylsarkosináty, alkylglukosidy) nebo stabilizátor pěny. Tenzidový systém je nejčastěji vytvářen směsí neionických tenzidů (35 - 45% z celk. obsahu tenzidů), amfoterních (30 - 35%) a anionických surfaktantů (10 - 30%). Z neionických tenzidů se jedná nejčastěji o decylglukozid a etoxylovaný alkylsorbitan. Zejména decylglukozid se vyznačuje dobrými pěnícími a detergenčními schopnostmi. Amfoterní tenzidy přispívají hlavním dílem k snížení iritace. Nejběžnější z nich jsou betainy a sulfobetainy probírané v rámci kapitoly 5.2 v oddíle C těchto textů.

Kosurfaktanty

Kvalita pěny hraje důležitou roli při šamponování. Pěna by měla mít dostatečný objem, hustotu a zejména by měla být stálá nejen v přítomnosti dalších ingrediencí, ale i v přítomnosti seba, respektive dalších nečistot z vlasů. Důležitou vlastností je i její snadné odstranění z vlasů spláchnutím vodou. Pro tyto účely se uplatňují ingredience, které výše uvedené vlastnosti pěny podporují tzv. pěnové boostery. V této roli nejčastěji vystupují alkanolamidy mastných kyselin (např. cocamide MEA nebo DEA).

Funkční přísady

Tato skupina zahrnuje řadu látek zajišťujících různé přídatné benefity šamponů označované jako **kondicionální** v širším slova smyslu. Sem patří úprava povrchu vlasu tak, aby mohl být dobře česán, nebyl suchý, měl přirozený lesk atd. Po působení klasického tenzidu ztrácí vlas v důsledku odstranění přírodních lipidů (seba) a přirozených hydratačních látek lesk, dochází k částečnému otevření struktury vlasu (kutikuly), což vede k zvýšenému tření vlasů a jejich možnému „zauzlování“. Důsledkem tření je potom zvýšení statického náboje a následně problémy s tvorbou účesu. Při použití nevhodných tenzidů je typické „zhrubnutí“ vlasu po sušení. Přítomnost kondicionálních ingrediencí by měla negativním vlivům tenzidů zabránit.

Mezi primární úkoly těchto přísad patří nahrazení části hmoty vlasu (lipidy, voda, hydratační součásti vlasu) látkami, které vytvoří ochrannou vrstvu stvolu vlasu. Popsanou funkci zastávají nejčastěji kationické polymery, polymery na bázi silikonů a látky tukové povahy mající i emoliační účinek.

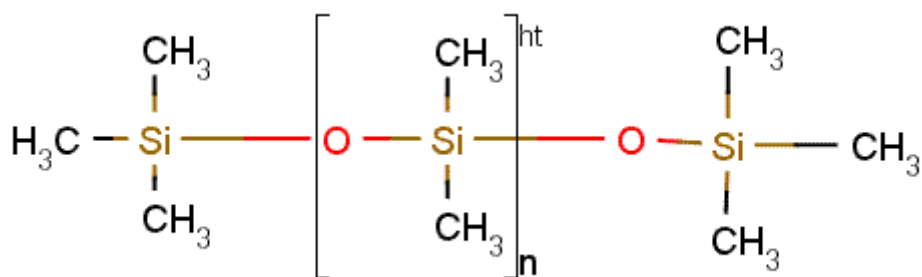
Kationické polymery (tzv. polyguaternia) jsou v současné době nejčastějším typem kondičních ingrediencí a lze je nalézt v různém množství prakticky ve všech šamponech, nejen tzv. kondičních (šampon 2 v 1). Princip jejich působení lze jednoduše vysvětlit následujícím způsobem. Používaný kationický polymer je většinou špatně rozpustný ve vodě. Působením přebytku tenzidu (nejčastěji anionického) dojde k tvorbě rozpustného komplexu polymer-tenzid, který je aplikován na vlas. Ten nese za běžných podmínek záporný náboj (IP keratinu ~ 3,6), proto dojde k postupné interakci polymeru s vlasem za vzniku ochranného filmu. Vzniku nerozpustného komplexu vlas-polymer napomáhá odstraňování tenzidu ze systému.

Schematicky:

Nerozpustný kationický polymer → anionický tenzid → rozpustný komplex polymer - tenzid → vlas –rozpustný komplex → komplex vlas – polymer

Silikonové oleje jsou další častou kondiční přísadou. Jejich hlavním úkolem je nahradit odstraněné sebum z vlasu a částečně uzavřít jeho strukturu.

Silikony mají na rozdíl od běžných organických sloučenin, základní řetězec – O – Si – O – . Silikonové sloučeniny jsou velmi variabilní, což je dáno různými substituenty, které mohou být vázány na atom Si. K nejznámějším silikonům patří dimethicon (polydimethylsiloxan).



Dimethicon

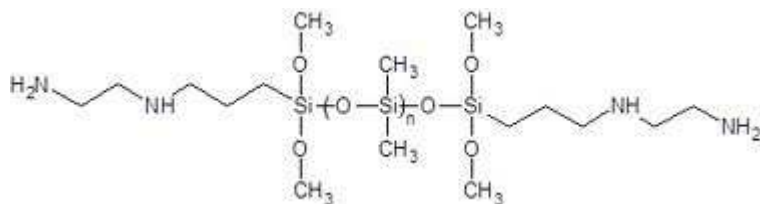
Podle velikosti molekuly (polymeračního stupně) může být kapalný (silikonový olej) až pevný (silikonový kaučuk). V kosmetice je využíván jako součást hydratačních přípravků, ve vlasové kosmetice jako součást kondičních složek šampónů, popř. kondicionérů. Podobně jako ostatní silikony se vyznačuje nízkým povrchovým napětím (méně než 30 mN.m⁻¹), což usnadňuje rozestírání oleje na povrchu vlasu. Na druhou stranu, nerozpustnost dimethiconu ve vodě klade zvýšené nároky na velikost částic v přípravku.

Kromě klasických polydimethylsiloxanů se lze, i když ve vlasové kosmetice spíše výjimečně, setkat i s cyklickými siloxany označovanými jako cyklomethicony. Vyznačují se nízkým polymeračním stupněm (5 – 10), jsou kapalné a těkavé. Využívají se jako rozpouštědla pro nerozpustné polysiloxany.

Velkou skupinou silikonů jsou substituované polysiloxany, ve kterých je jedna nebo více CH₃ skupin v základní jednotce substituovaná různými skupinami (alkyl, aryl, amino, ethoxi apod.). Fyzikální vlastnosti takových silikonů jsou na typu použitého substituentu závislé.

Ve vlasové kosmetice hrají důležitou roli fenyl silikony (fenyltrimethicony) a zejména aminosilikony. Fenylsilikony mají refrakční index větší než 1,4. Při aplikaci na vlasy zvyšují jejich lesk, zároveň působí

jako kondičiační činidlo. Vysoká refrakce je důvodem využití i ve rtěnkách a různých přípravcích péče o kůži (např. after-bath výrobcích, hydratačních lotionech apod.) Nejfrektovanějším silikonovým derivátem ve vlasové kosmetice jsou aminosiloxany. Běžný je amodimethicon.



Amodimethicon

Jedná se o základní strukturu, koncové NH_2 skupiny mohou být dále substituovány. Volná NH_2 je bazická a za vhodných podmínek může nést kladný náboj. Amodimethicon tak získává charakter kationického polymeru a může být využit podobně jako jiné polykationty, ke kondicionaci vlasů. Vzhledem k jeho povrchové aktivitě vytváří na vlasech tenký film, vázaný převážně elektrostaticky. Film je stabilní a vydrží několikrát umytí hlavy. Další aplikaci přípravku s amodimethiconem se tloušťka filmu příliš nezvětšuje. Vyšší refrakční index oproti klasickým kationickým polymerům (polyquaternia) vede k zvýšení lesku vlasů po aplikaci. Další výhodou je vyšší odolnost vlasů proti tepelnému poškození.

Použití silikonů v kosmetice a vlasové kosmetice zvláště, vyvolává v posledních letech řadu kontroverzí. Některé druhy silikonů např. dimethicone, jsou z vlasů obtížně odstranitelné. Častějším používáním vlasových přípravků s nevhodným složením proto může docházet k nadměrnému zatěžování vlasů. Východiskem je častější střídání druhů šamponů a zejména používání tzv. rozpustných, popř. částečně rozpustných silikonů (dimethicone copolyol, amodimethicone aj.).

Řada komerčních šamponů obsahuje ve vodě nerozpustné látky. Ty musí být pro správnou funkci suspendovány v přípravku ve formě malých nanočástic a šampon musí být stabilizován, aby nedošlo k separaci fází. Proto jsou součástí šamponů **stabilizační** (dispergační) přísady. Pro tyto účely se využívá často zahušťovadel na bázi **polymerů**. Lze se setkat především s karbomery, akrylátovými kopolymermi a celou řadou derivátů celulozy (hydroxyethylceluloza, hydroxypropylceluloza aj.). Při jejich využití je nutno sledovat reologii přípravku (snadnost dávkování apod.). Stabilizaci systému lze provést i přidavkem vybraných tenzidů, které jsou schopny „uzavřít“ dispergovanou látku do svých micel. Sem patří např. alkylaminooxidy. Jinou možností stabilizace je využití látek, které jsou sice rozpustné v systému za horka, při chladnutí vytvářejí krystalickou síť, která inkorporuje suspendované látky. Tato skupina zahrnuje poměrně širokou paletu látek, jako jsou alkylestery ethylenglykolu, alkanol amidy mastných kyselin, parciální estery glycerolu aj.

Častou skupinou komerčních šamponů jsou **opalescentní** látky. V šamponech jsou nejčastěji přítomny látky podobné voskům, vyšší mastné alkoholy a různé typy polymerů (akryláty, substituované polystyreny atd.). Jako každý kosmetický přípravek obsahující vodu jsou nedílnou součástí **konzervační přísady**. Přítomnost barviv a vonných látek přispívá pouze k lepší prodejnosti.

V patentové literatuře lze nalézt větší množství rámcového složení různých šamponů od relativně levných, založených pouze na směsi anionických a amfoterních tenzidů, až po luxusní šampony s velkým počtem ingrediencí zvýrazňujícími některé další funkce daných výrobků.

Velkou skupinou šamponů jsou přípravky s mírným účinkem na pokožku i vlasy. Sem patří např. dětské šampony. Určitým problémem při tvorbě receptur takových výrobků je skutečnost, že většina tzv.

mírných tenzidů má střední detergenční účinnost a relativně nízkou pěnovost. Proto musí být výběru tenzidů věnována patřičná pozornost. Příklad mírného šamponu s dostatečnou pěnovostí je uveden v Tab. 28.

Tab. 28. Šampon s mírnými účinky na pokožku

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
amfoterní tenzidy (např. amfoacetáty)	primární tenzid	5 - 8
anionické tenzidy (např. etoxylované sulfáty)	primární tenzid	5 - 10
neionický tenzid (např. decylglukosid)	primární tenzid	2 - 5
amfoterní anionický tenzid	sekundární tenzid, stabilizátor pěny	2 - 5
syntetické estery	emolient	3 - 5
kationický polymer	kondicionér	0,2 - 0,5
perleť	vizuální efekt	0,5 - 1
konzervant		0,1 - 0,5
barvivo		q.s.
aroma		q.s.

2.3.2 Přípravky pro úpravu vlasů

Tato skupina je velmi bohatá a zahrnuje vlasové vody, které působí primárně na pokožku hlavy, různé fixační přípravky, které zpevňují účes, přípravky vytvářející stálé vlny, přípravky na narovnění vlasu a vlasová barviva.

Fixační prostředky

Nejstaršími přípravky tohoto typu jsou **brilantiny**, které zvyšují lesk vlasů. Základní ingrediencí byly různé typy olejů, především minerálních, které navíc usnadňují rozčesávání vlasů. Pokud jsou součástí přípravků různé vosky, dochází k změně konzistence na pevnou formu, která je označována jako **pomáda**. Nevýhodou brilantin i pomád je mastný omak účesu.

V posledních letech se objevují přípravky, které jednak usnadňují tvorbu účesu a jednak následnou fixaci. Běžně jsou označovány jako **styling přípravky**. Základními komponentami jsou filmotvorné polymery s vhodnými plastifikátory a dále složky, které umožňují rozčesávání a tvarování vlasů včetně zlepšení omaku, odolnosti vůči vlhkosti apod. Tyto složky většinou dobře smáčí **mokrý vlas** (mají nižší povrchové napětí), na který jsou tyto přípravky aplikovány. Postupným sušením vlasů dochází k fixaci účesu tvorbou polymerního filmu. Fixační přípravky jsou k dispozici v různých formách, z nichž jsou nejběžnější gely, pěny a spreje. Jejich rámcové receptury jsou uvedeny v následujících tabulkách Tab. 29, Tab. 30 a Tab. 31

Tab. 29. Styling vlasový gel

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
syntetické polymery	filmotvorné látky	0,8 – 1,5
alkoholy	rozpouštědla	10 – 20
silikony (dimethicon copolyol), panthenol, lanolin	rozčesávání a tvorba účesu	0,5 – 2
carbomer	gelatační činidlo	0,2 – 0,5
nízkomolekulární estery	změkčovadla filmu	0,2 – 1
barvivo		q.s.
konzervant		q.s.
parfum		q.s.
voda		do 100

Tab. 30. Styling pěna

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
syntetické polymery	filmotvorné látky	0,2 – 1
silikony (spec. polymery)	usnadnění tvorby účesu	0,5 – 2,5
neionický tenzid	tvorba a stabilizace pěny	0,5 – 1
nízký uhlovodík (isobutan, propan)	propelant	5 - 8
konzervanty		q.s.
parfum		q.s.
voda		do 100

Tab. 31. Styling sprej

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
syntetické polymery	filmotvorné látky	0,5 – 1,5
silikony (synt. polymery)	usnadňování česání	0,5 – 2,5
alkoholy (např. isopropanol, ethanol)	rozpouštědlo	40 - 50
konzervanty		q.s.
parfum		q.s.
voda		do 100

Jiným typem fixačních prostředků jsou **vlasové spreje**. Na rozdíl od předchozích přípravků jsou spreje aplikovány na **suché vlasy** a již vytvořený účes. Základem je opět filmotvorný polymer, obvykle ve větším množství než v klasických styling přípravcích. U těch je na mokrému vlasu vytvářen tenký polymerní film, který stabilizuje daný vlas. Ve vlasových sprejích jsou nanášeny drobné částice polymeru na suché vlasy. Vytvořený film má tendenci shromažďovat se v místech styku více vlasů. Po zaschnutí přípravku se vytvářejí pevné spoje, které brání pohybu individuálních vlasů nebo jejich pramínků. Jedna z možných receptur je uvedena v Tab. 32.

Tab. 32. Rámcové složení vlasového spreje

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
syntetické polymery	filmotvorné látky	4 - 8
nízkomolekulární látky (např. estery)	plastifikátory	0,1 – 0,5
ethanol	rozpuštědlo	70 – 80
isobutan, propan	propelant	15 - 20
parfum		q.s.

Přípravky pro tvorbu vln a narovnání vlasu

Oba typy přípravků jsou založeny na podobném principu. Přirozený tvar vlasu (rovný, zvlněný) je mimo jiné fixován především disulfidickými můstky v keratinu. Jejich zrušení vede k uvolnění struktury a zvýšení tvarovatelnosti vlasu. Pokud se takový vlas fixuje v určitém tvaru (např. tvorba vlny) a následně se znovu vytvoří disulfidické vazby, dojde k tvorbě trvalého žádoucího tvaru.

Zjednodušený chemický mechanismus lze znázornit následovně:



V první fázi je využíváno činidlo s aktivní thioalkoholovou skupinou – SH, která v mírně alkalickém prostředí redukuje disulfidický můstek na cysteinové zbytky (přechod cystin – cystein). Nejčastěji používanými činidly jsou amonné, popřípadě monoethanolaminové soli kyseliny thioglykolové ($\text{HS} - \text{CH}_2\text{COOH}$) nebo thiomléčné ($\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$).



Peroxid vodíku v další fázi obnovuje disulfidickou vazbu v keratinu, což působí na fixaci zvoleného tvaru vlasů. Součástí přípravku jsou dále tenzidy, alkalické látky (hydroxid amonný, monoethanolamin), popřípadě látky zlepšující povrch vlasu. Možné rámcové složení přípravku je uvedeno v Tab. 33

Tab. 33. Studená vlna na bázi kyseliny thiomléčné

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
soli kyseliny thiomléčné	redukční akt. látka	10 – 15
alkálie (např. etanolamin)	nastavení reakčních podmínek	1 - 2
tenzidy (neionické)	smáčedla	1 - 3
silikony, polymery aj.	kondicionér	0,5 – 1,5
voda		do 100

Tyto přípravky jsou určeny pro tvorbu tzv. **studených vln**, protože redukce probíhá prakticky při normálních teplotách. Doba působení je závislá na druhu redukčního činidla a pohybuje se mezi 20 -40 minutami.

V druhé fázi se provádí neutralizace alkalického redukčního systému a současně fixace vlasu tvorbou nových disulfidických můstků nejčastěji roztokem kyselého peroxidu vodíku. Součástí těchto roztoků

bývají další přísady, které zlepšují stav vlasu. Příklad složení kondičiačního neutralizačního roztoku je uveden v Tab. 34.

Tab. 34. Neutralizační přípravek

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
peroxid vodíku	tvorba disulfidických můstků	2 - 3
kationický polymer	kondicioner	0,5 – 2
kyselina citronová (citrát)	pufr	1 – 2
kyselina fosforečná	úprava pH (pH~4)	q.s.
voda		do 100

Kromě H_2O_2 lze použít jako oxidační činidlo perboráty, persulfáty aj.

V menší míře je využívána tvorba **teplých vln**. V recepturách jsou pro tyto účely využívány jako redukční činidla nejčastěji siřičitany, popřípadě hydrogensířičitany ve směsi s neionickými tenzidy a kyselinami nejčastěji citronovou, upravujícími pH roztoku do neutrální oblasti (pH~6,5). Nevýhodou je nutnost provádět operaci za vyšší teploty (sušení) a doba tvorby vln je delší než při aplikaci studené vlny.

2.3.3 Vlasová barviva

Vlasová barviva patří mezi velmi staré kosmetické přípravky. Původně se využívala přírodní barviva (např. henna), s postupem času se přecházelo na syntetická barviva, čímž došlo k značnému rozšíření barevné palety.

Z hlediska odolnosti vybarvení vlasů proti šamponování, jsou vlasová barviva dělena na:

- dočasná
- polotrvalá (semipermanentní)
- trvalá (permanentní)

Dočasná barviva jsou odstranitelná z vlasů 1–2 umytím šamponem, zatímco semipermanentní vydrží několik použití šamponu. Permanentní jsou vůči šamponování odolná. V posledních letech jsou uváděna na trh **demipermanentní** barviva, která jsou přechodnou úrovní mezi semipermanentními a permanentními barvivy.

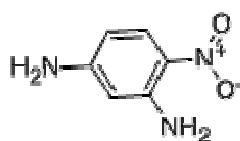
Dočasná barviva

Dočasná barviva mají poměrně malou afinitu k vlasu. Jak už bylo řečeno, vydrží 1-2 šamponování. Tato barviva nejsou schopny větší penetrace dovnitř vlasu. Chemicky se jedná o různé struktury, lze sem zařadit azobarviva, antrachinonová barviva aj. Pokud jsou rozpustné ve vodě, mají většinou vyšší molekulovou hmotnost. V setu jsou přítomna i disperzní barviva, jejichž „rozpustnost“ je zajištěna přítomností vhodného solubilizátoru (tenzidu). Součástí systému jsou dále kondičiační polymery. Rozpustná barviva jsou často ve formě komplexů s kationickým polymerem, čímž dochází jednak ke snížení rozpustnosti ve vodě, jednak k zvýšení afinity k vlasu. Špatná rozpustnost v čisté vodě je

důležitým předpokladem použití těchto systémů, protože jinak existuje nebezpečí zabarvení kůže, textilu apod. Přípravek obsahuje prakticky vždy více různých barviv v celkovém množství do 0,5%hm. Barviva by měla mít podobnou afinitu k vlasu, aby nedocházelo k změně celkového odstínu. Aplikační formy jsou různé, nejčastěji se jedná o barvicí šampony, gely nebo pěny. Nevýhodou dočasných barviv je, že nezabarvují šedivé vlasy.

Semipermanentní barviva

Semipermanentní barviva byla původně vyvinuta pro barvení šedivých vlasů. Dnes se jedná o poměrně rychle se rozvíjející skupinu. Současné přípravky jsou založeny na kombinaci nitrobenzenových a disperzních barviv. Nitrobenzenová barviva obsahují další substituenty, jako jsou amino, hydroxy popřípadě alkokyskupiny. Jejich počet je poměrně nízký, důvodem jsou toxikologické profily aromatických aminů. Typickým barvivem tohoto typu je červený 2-nitro-p-fenyldiamin.



2-nitro-p-fenyldiamin

Nitrobenzenová barviva jsou rozpustná ve vodě a zabarvují jak normální tak i poškozený vlas. Disperzní barviva (většinou na bázi substituovaného antrachinonu, monoazobarviva) jsou ve vodě nerozpustná a do roztoku jsou převáděna vhodným solubilizačním činidlem, nejčastěji tenzidem. Disperzní barviva mají velmi nízkou afinitu k nepoškozenému vlasu, zatímco poškozený zabarvují. Tyto skutečnosti kladou zvýšené nároky na vyvážené složení receptury. Vlasy by měly mít po barvení stejný barevný odstín bez ohledu na jejich stav a šamponováním by se neměl měnit. Všechna barviva by měla mít stejné koloristické vlastnosti.

Barvení semipermanentními barvivami se provádí při teplotách do 40°C a trvá 20 – 40 minut. Barvivo vydrží 4 – 6 použití šamponu. K dispozici jsou v různých formách (šampony, gely, krémy, aerosoly).

Permanentní barviva

Permanentní barviva jsou nejrozšířenější skupinou vlasových barviv. Jejich základní výhodou je odolnost vůči působení šamponů, takže obnovování vybarvení může být prováděno až po odrostení vlasů. V současné době je k dispozici široká škála odstínů, existence souprav pro domácí využití a řada různých forem.

Barviva používaná jako permanentní patří mezi tzv. oxidační barviva (barviva vyvíjená na vlákne), která byla původně vyvinuta pro barvení textilu a kožešin.

Oxidační barvivo se skládá ze 3 komponent:

- primárních reaktantů
- couplerů (čti kapler)
- vyvíječů (oxidačních činidel).

Primární reaktanty, jsou nejčastěji aromatické aminy, popřípadě substituované na aromatickém jádře OH (aminofenoly), alkylem apod. Nutnou podmínkou je přítomnost volné – NH₂ skupiny, která je schopna v průběhu barvení oxidace.

Couplery jsou nejčastěji aromatické aminy nebo fenoly, které kondenzují s oxidovanými primárními reaktanty za vzniku nerozpustného barviva. Coupler hraje rozhodující roli při tvorbě barevného odstínu.

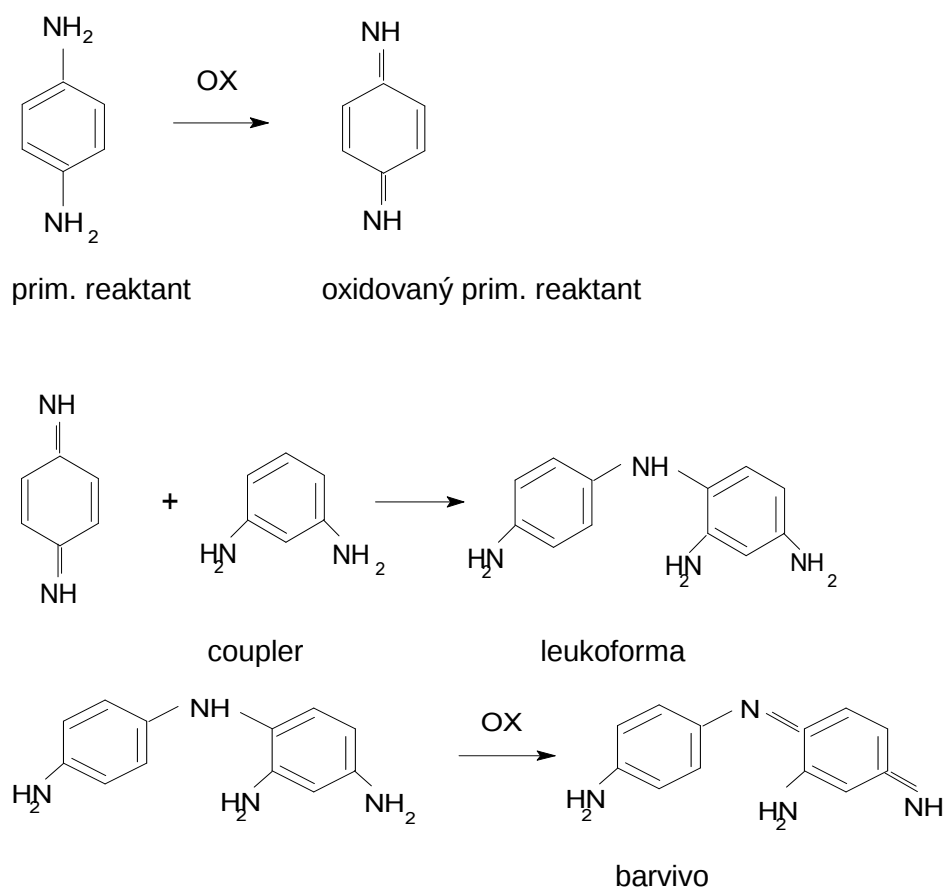
Oxidačním činidlem je nejčastěji peroxid vodíku. V systému má dvojí roli, jednak působí jako bělicí prostředek vlasů, jednak oxidací primárního reaktantu a leukoformy barviva, přispívá k tvorbě vlastního barviva. Oxidace probíhá v alkalickém prostředí (pH ~9), které bývá nejčastěji nastavováno vodným roztokem amoniaku, nověji organickými bázemi.

Tvorba permanentního barviva ve vlasu probíhá v následujících krocích. V prvním kroku po smíchání směsi primárního reaktantu a coupleru s vyvíječem dochází k postupné oxidaci amino skupin primárního reaktantu na iminoskupiny. Tato reakce probíhá relativně pomalu, proto mohou primární reaktant a coupler difundovat do struktury vlasu.

Ve druhém kroku dochází k reakci naoxidovaného primárního reaktantu s couplerem za vzniku redukované formy barviva (tzn. leukoforma), která nemá výraznější zabarvení. Tato reakce probíhá rychle.

Ve třetím kroku dochází přebytkem oxidačního činidla k oxidaci leukoformy na konečné barvivo.

Tvorbu jednoduchého barviva lze popsat následujícími rovnicemi:



Komerční soupravy se skládají většinou z 2 částí. V první je směs primárních reaktantů a couplerů včetně malého přídatku stabilizátorů (antioxidanty, složky vázající kovové ionty), bazických látek (NH_4OH , monoetanolamin aj.), látek upravujících texturu (neionické tenzidy, polymery aj.) kondiční přísady (kationické polymery) a další látky. Ve druhé je vlastní oxidační činidlo (nejčastěji H_2O_2) s přídatkem složek vázajících kovové ionty (chelatony), zahušřovadel a dalších látek.

V souvislosti s vlasovou kosmetikou se zmíníme o **osvěžovačích barvách** vlasů (hair refresher). Ty jsou používány na „opravu“ původního zabarvení vlasů, které se může nepravidelně měnit působením světla, šamponováním a jinými vlivy. Jako barviva jsou pro tyto účely využívána klasická bazická barviva, tj. barviva, která nesou ve své molekule kladný náboj. Taková barviva se velmi snadno vážou na vlas a to především na vlas poškozený (časté barvení a bělení). Proto je zapotřebí, aby barevný odstín osvěžovače byl prakticky stejný jako barva vlasů. Koncentrace barviv v osvěžovači je proto nízká. Osvěžovače jsou k dispozici v různých formách, nejobvyklejší jsou barvicí šampony popř. gely s přídatkem vhodného vlasového kondicionéru.

3 Dekorativní kosmetika

Kosmetické přípravky, pomocí kterých lze změnit vzhled pokožky obličeje, popřípadě jeho částí (rty, řasy, obočí) a nehtů, jsou označovány jako dekorativní kosmetika. Do této kategorie nejsou zařazována vlasová barviva ani další prostředky ovlivňující vlasy, respektive účes (vlasová kosmetika). Dekorativní kosmetika zahrnuje řadu přípravků, které lze podle účelu použití klasifikovat na:

a) pudry

- volné (sypké)
- lisované
- tekuté

b) základy (podkladové báze)

- emulze O/V
- emulze V/O
- práškové

c) přípravky pro ošetření rtů

- rtěnky
- lesky na rty aj.

d) oční kosmetika

- oční stíny
- oční linky
- řasenky
- přípravky na barvení obočí

e) přípravky na ošetření nehtů.

Pudry a základy jsou často označovány souborně jako **celoobličejové make-up přípravky**.

Přípravky dekorativní kosmetiky jsou k dispozici v široké škále forem, z nichž jsou některé využívány speciálně v této oblasti. Cílem je především usnadnění aplikace přípravku a zvýšení účinnosti některých složek. Běžné formy kosmetických přípravků byly popsány v oddíle D (kap. 1), pro dekorativní kosmetiku připadají dále v úvahu suspenze, práškové formy a tyčinky. Suspenzní formy (disperze pevné látky v kapalině) jsou využívány v oční kosmetice, rtěnkách i v make-upech (tekuté pudry, některé druhy základů). Typickým příkladem práškových forem jsou pudry (volné, lisované) a oční stíny. Tyčinky jsou hlavní formou rtěnek, lze se s nimi setkat i u oční kosmetiky. Podrobnější popis forem dekorativní kosmetiky je součástí textů z Kosmetických technologií, a proto zde nebude uváděn.

3.1 Pudry

Pudry jsou zařazovány mezi kosmetické práškové formy. Jsou dostupné v sypké (volné), kompaktní a tekuté formě a jsou využívány pro úpravu obličeje (tzv. celoobličejová kosmetika), jako oční kosmetika a růž na tváře. V této části bude věnována hlavní pozornost pudru pro úpravu obličeje. Pudr by měl mít určité vlastnosti, k nimž patří především:

- krycí mohutnost. Ta by měla být dostatečně vysoká, aby pudr byl schopen skrýt případné defekty kůže obličeje v relativně nízké vrstvě. Podstatný vliv na krycí mohutnost má velikost částic a index lomu pevných ingrediencí.
- adheze. Dobrá adheze je základní vlastností všech kosmetických prášků. V pudrech je zajišťována speciálními přísadami, jako jsou kovová mýdla a polymerní prášky.
- absorpce. Pudry by měly sorbovat především pot, případně další vlhkost a látky tukové povahy aniž by se změnil vzhled (odstín) naneseného přípravku.
- roztíratelnost. Přípravek by měl být snadno roztíratelný, bez tvorby případných žmolků a šmouh.

Požadavky na vlastnosti pudrů jsou zajišťovány širokou škálou přísad. Nejběžnější z nich jsou uvedeny níže.

Mastek – je nejrozšířenější základní ingrediencí pudrů. Jedná se o minerál, jehož základem je křemičitan hořečnatý. Pro kosmetické účely se čistí a steriluje. V praxi jde o prášek bílé barvy, velikost částic je většinou menší než 50µm. Je dobře roztíratelný s poměrně dobrou adhezí a absorpcí. Jeho obsah se může pohybovat v rozmezí 30 - 80% z celkového množství přísad.

Kaolin – známá surovina pro výrobu porcelánu. Chemicky: hydratovaný křemičitan hlinitý. Pro kosmetické účely je ve formě bílého prášku o velikosti částic menších než 50µm. Na tváři vytváří matný efekt (redukce lesklých odrazů světla). Je ceněn pro vysokou absorpční schopnost.

Titanová běloba – chemicky TiO₂. Bílý prášek s vysokou brilancí a velmi vysokou krycí mohutností (cca 4x vyšší než ZnO). To umožňuje využívat tuto přísadu v menším množství pro dosažení žádoucího efektu. Určitou nevýhodou je nižší adheze k pokožce, proto musejí být přidány ve větším množství vhodné adherenty.

Zinková běloba – ZnO nemá výraznější výhody oproti titanové bělobě. Podobně jako TiO₂ se využívají částice s velikostí pod 50µm. ZnO působí jako minerální UV filtr a jsou mu připisovány deodorační vlastnosti.

Srážený uhličitan vápenatý. Vyznačuje se velmi dobrou absorpční schopností. V přípravcích je často využíván jako sorbent pro parfemační složku pudru.

Kovová mýdla. Využívány jsou především stearáty a palmitáty, nejběžnější je stearát zinečnatý. Typickou vlastností je vysoký specifický objem a zejména vysoká adheze k pokožce. Usnadňuje roztíratelnost. Bývá součástí prakticky všech pudrů v množství kolem 5%.

Z dalších přísad je nutno zmínit **sericit**, což je speciálně upravený typ slídy. Bývá přítomen v tzv. minerálních make-upech, ale i v základech, očních stínech apod. Složkou, upravující texturu přípravku, jsou různé typy **polymerů**, jako jsou polyamidy, polyethylen, polypropylen aj. Jejich množství je závislé na formě přípravku a může dosahovat až 10%.

Složení jednoduchého sypkého pudru je v Tab. 35.

Tab. 35. Složení jednoduchého sypkého pudru

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
mastek	plnivo	60 – 80
kaolin	absorbent, plnivo	3 – 7
TiO ₂ (ZnO)	krycí pigment	3 – 5
stearát Zn	adhezivum	3 – 5
srážený CaCO ₃ (MgCO ₃)	absorbent	5 – 7
pigment	barvivo	q.s.
parfém. látka		q.s.

Kompaktní (lisovaný) pudr má obdobné složení jako volný. Navíc obsahuje pouze vaznou složku, případně antioxidant. Vázací složkou může být libovolný olej, častěji jsou využívány syntetické kapalné estery. Množství je závislé na složení pudru, velikosti částic a pohybuje se nejčastěji kolem 5%.

Tekuté pudry jsou nejčastěji disperze ingrediencí volných pudrů ve vhodné kapalině. Nejpoužívanější jsou vícefunkční alkoholy, zejména glycerol. Disperze by měly obsahovat složky s pokud možno stejnou rychlostí sedimentace, aby po mírném roztřepání měl přípravek konstantní složení.

3.2 Podkladové báze

Podkladové báze, pokud pomineme možnou roli kompaktních pudrů, byly původně vyvinuty pro líčení herců. V posledních desetiletích se rozšířily jako kosmetické přípravky. Základní funkcí všech podkladů je upravit barevný odstín kůže, popřípadě zakrýt menší nedostatky vzhledu. Dnešní báze mohou plnit i další funkce přidávkem různých aktivních přísad, jako jsou UV filtry, α -hydroxikyseliny, přísady proti stárnutí a další. V současné době existuje široká paleta základů určených pro různé typy pleti (mastná, suchá atd.), lišících se od sebe svým složením.

Práškové formy

Práškové formy připomínají svým složením klasické kompaktní pudry.

Základními ingrediencemi jsou plniva, jako je mastek, slída respektive sericit a kaolin. Přísadou zabezpečující zvýšení kryvosti bývá především titanová běloba v množství větším než u běžných pudrů (10 - 15%). Vyšší je i obsah pigmentů, běžné jsou perleťové pigmenty. Součástí bází bývají ingredience maskující některé defekty kůže zvýšeným rozptylem světla (polymerní prášky). Jako pojivo jsou využívány především minerální oleje, popřípadě syntetické estery. Silikonové oleje jsou přidávány pro zvýšení hydrofobnosti přípravku. Typické složení práškové báze je uvedeno v Tab. 36.

Tab. 36. Rámcové složení práškové podkladové báze

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
mastek, slída, kaolín	plniva	50 – 70
polyamidový prášek	rozptyl světla	5 – 10
titanová běloba	krycí pigment	5 – 12
syntetické estery, silikonový olej, squalan	pojiva	5 - 10
stearát zinečnatý	adhezivum	1 - 2
pigmenty	barvicí složka	3 - 5
antioxidanty		q.s.
parfémové látky		q.s.

Báze typu emulze O/V

Přesto, že jsou nazývány tyto báze jako emulzní, jsou složeny ze tří fází a to pevné, olejové a vodné. Jedná se tedy o složité disperzní systémy, ve kterých jsou disperze pevné (práškové) fáze ve vodě následně emulgovány v olejové fázi. Podle zastoupení ingrediencí mohou být báze tohoto typu v tekuté (fluidní) nebo krémovité formě.

Prášková fáze

Základem pevné fáze je práškový základ, ve kterém nejsou na rozdíl od pudrů zastoupeny pojiva, adheziva a některé další složky (parfémické látky apod.). Množství pevné fáze v přípravku je závislé na formě a pohybuje se mezi 10 - 20% (krémy), nebo 5 - 10% (tekutá).

Olejová fáze

Olejová fáze hraje klíčovou roli v užitných vlastnostech podkladových bází (roztíratelnost, textura, dispergování pigmentů). Může obsahovat řadu ingrediencí kapalného i pevného charakteru. Důležitou součástí jsou volné mastné kyseliny (stearová, olejová), které po homogenizaci s vodnou fází vytvářejí mýdla působící jako smáčedla a emulgátory. Pevnou složku mohou zastupovat vosky, vyšší mastné alkoholy atd. Kapalnou složkou olejové fáze mohou být minerální oleje (tekutý parafín), popřípadě kapalně syntetické estery nebo uhlovodíky (isohexadekan). Pro zlepšení vzhledu, omaku a roztíratelnosti lze nalézt v této fázi i vybrané přírodní oleje (makadamiový, sezamový). Pro úpravu viskozity a zlepšení stability jsou využívány neionické tenzidy s nízkou hodnotou HLB. Některé výrobky obsahují i silikony (dimethicon a jeho deriváty), které zlepšují roztíratelnost přípravku. Konečně jsou

součástí olejové fáze i antioxidanty, antimikrobika a vonné látky. Množství olejové fáze se pohybuje v rozmezí 10 - 30% v závislosti na formě přípravku.

Vodná fáze

Vodná fáze tvoří podstatnou část přípravku a pohybuje se v rozmezí 40 - 80%hm. Nižší hodnoty jsou typické pro krémovité formy. Vodná fáze obsahuje především:

- **smáčedla a emulgátory (tenzidy)**, které umožňují přípravu homogenních a stabilních emulzí. Tenzidy by měly patřit mezi tzv. mírné, protože přicházejí na delší dobu do styku s pokožkou. Využívány jsou často etoxylované estery sorbitanu, popřípadě anionické tenzidy s dobrým smáčecím efektem (např. sulfojantarany).
- **látky upravující viskozitu vodné fáze**. Tuto funkci plní deriváty celulózy, přírodní gumy a různé typy jílu (bentonity). Zabezpečují především dobrou stabilitu emulzí.
- **látky zvyšující roztíratelnost** přípravků. Sem patří polyoly (glykoly), které navíc regulují rychlost odpařování vodné vrstvy.
- **látky zvyšující pH vodné vrstvy** – slouží k tvorbě mýdel z volných mastných kyselin obsažených v olejové vrstvě. Vzniklá mýdla slouží jako emulgátory.

Podkladová báze typu V/O

Populárnějšími se staly až po zavedení silikonů do kosmetiky. Ty redukují mastný omak, který je způsobován běžnými oleji. Báze obsahují podobně jako v předchozím případě, práškovou, olejovou a vodnou fázi. Od emulzí O/V se liší především olejovou fází. Ta obsahuje kromě silikonů (dimethicon aj.), řadu polymerních silikonových emulgátorů (např. PEG deriváty dimethiconu), které zabezpečují vysokou stabilitu olejové fáze. Množství olejové fáze je mezi 30 - 50% z celkového obsahu všech látek.

3.3 Přípravky pro ošetření rtů

Z přípravků pro ošetření rtů jsou nejpoužívanější rtěnky, lesky a tukové balzámy, které zabraňují přílišnému vysoušení rtů a zvyšují pružnost sliznice. Základní ingredience, jejich vlastnosti a výroba rtěnek je popsána v kapitole dekorativní kosmetiky v učebních textech předmětu Kosmetické technologie a proto zde budou uvedeny pouze některé poznámky, související především se rtěnkami.

Na trhu jsou v současné době klasické tuhé rtěnky a stále více se prosazují rtěnky tekuté. Základem klasických rtěnek jsou kromě pigmentů a vybraných barviv dvě složky původně lipidní povahy.

První z nich jsou vosky a jim podobné látky, které mají vyšší bod tání a které zabezpečují požadovanou tuhost výrobku, kvalitu filmu (pružnost, lesk aj.) a vhodné tepelné charakteristiky přípravku. V této souvislosti je využíván především **karnaubský vosk**, který je součástí nejkvalitnějších výrobků. Má vysoký bod tání (cca 90°C) a vytváří velmi stabilní lesklé filmy. Často se lze setkat i s poněkud levnějším **kandelitovým voskem** s nižším bodem tání (cca 75°C). Podobně jako karnaubský vosk vytváří lesklé, pružnější filmy. Zejména levnější výrobky mohou obsahovat **parafinové** frakce (parafin 55 - 60°C). V menší míře (max. do 5%) bývá voskovou složkou mikrokrytalický vosk a ceresin, který patří s parafinem k ingrediencím s nižším bodem tání této složky. Podobné vlastnosti má **včelí vosk**. Ten je ovšem díky svému chemickému složení důležitou plastickou složkou. Výše tající deriváty lanolinu,

případně samotný lanolin jsou v současné době ve výrobcích omezovány vzhledem k možné nesnášenlivosti uživatelů.

Druhou složkou jsou látky, které mají **emoliační** efekt. Patří mezi ně především oleje, syntetické estery, jojobový olej, vhodné silikonové deriváty (alkyldimethicony) aj. Jejich typickým znakem je nízký bod tání, většina z nich je kapalná. Z olejů byl donedávna nejpoužívanější ricinový olej, jehož množství se v celkové násadě pohybovalo kolem 40 - 50%. Větší množství ricinového oleje, vzhledem k zvýšené polaritě (kyselina ricinoolejová) činí problémy se stabilitou rtěnky, ztěžuje mísení emolientů s vosky. Poměrně oblíbenou složkou je jojobový olej (tekutý vosk) a známé ingredience jako trikaprin (trikaproylglycerol), isopropylisostearát aj. Emoliační složka hraje klíčovou roli ve vlastnostech rtěnky. Ovlivňuje především její stabilitu a roztíratelnost. Součástí emoliační složky bývají i **modifikátory** vosků. Hrají důležitou roli ve stabilitě výrobku, kvalitě voskového filmu a zlepšují aplikační vlastnosti. V této roli se uplatňují některé deriváty lanolinu, oleyl alkohol, parciální estery glycerolu aj.

Barvící přísady jsou, tak jako ve většině přípravků dekorativní kosmetiky, důležitou součástí rtěnek. Požadavky na jejich vlastnosti jsou přísnější než u barviv pro jiné použití (nezávadnost, chuť, odér apod.). Současný trend je využívání tzv. minerálních barviv, tj. anorganických pigmentů a perletí na anorganické bázi (tenká vrstva TiO_2 na slídě). Pro rozšíření barevných odstínů jsou používány převážně vybrané Al laky syntetických barviv a v malém množství barviva rozpustná v tucích s určitou afinitou ke rtům (halogenové deriváty fluoresceinu).

Z dalších ingrediencí je nutno zmínit **aktivní látky a plniva**. Aktivní látky zajišťují další benefity výrobku. Nejdůležitější z nich je ochrana před vysoušením rtů, popřípadě výživa a zlepšení fyzikálních vlastností sliznice rtů. V této skupině lze nalézt např. kyselinu hyaluronovou, panthenol, aminokyseliny a různé extrakty rostlin (aloe). Plniva především upravují texturu výrobku. Tuto funkci nejčastěji plní polymerní prášky (nylon, akrylátové polymery, škroby, upravený SiO_2 – silika). Rámcové složení klasické rtěnky je uvedeno v Tab. 37.

Tab. 37. Rámcové složení klasické rtěnky (tyčinka)

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
oleje, silikon. deriváty	emolienty	40 – 70
vosky	tvorba filmu, lesk	7 – 15
lanolin, parc. estery	modifikátory	2 – 5
pigmenty	barviva	0,5 – 15
panthenol, extrakty	aktivní látky	0 – 2
polymery (prášky)	plniva	1 – 15
vonné látky	parfemace	do 0,2
antioxidanty		0 – 0,5

Rtěnky představují velmi složitý systém. Klíčovou roli hraje fyzikální stav „tukové“ fáze (vosky a oleje). Ta musí být dostatečně tuhá v běžném rozmezí teplot a přitom nesmí jevit odlučování jednotlivých lipidních složek. Měla by udržet stejnoměrné rozložení dalších pevných ingrediencí, jako jsou plniva a pigmenty. Z tohoto pohledu je zejména nutné pečlivě volit olejovou složku rtěnky. Vybalancování složení rtěnky vyžaduje kromě hodnocení fyzikálních vlastností rtěnky (bod tání, tvrdost, tepelná stálost) značnou zkušenost tvůrce receptury.

Tekuté rtěnky se začínají výrazněji uplatňovat až v posledních desetiletích. Jsou k dispozici v různých aplikátorech, které umožňují snadné nanášení na rty. Jejich výroba je založena převážně na tekutých silikonových derivátech (cyklopentasiloxan) alkylsiloxanech a dalších rozpouštědlech uhlovodíkových (např. isododekan). Jako plniva jsou nejčastěji přítomny různé typy polymerů (akrylátové kopolymery) popř. minerální látky. Vosková frakce je, kromě menšího množství klasických vosků, často tvořena polyethylenem, vhodnými alkyl silikony, syntetickými estery apod. Z emolientů jsou vedle přírodních olejů, používány některé silikony (tekuté) a syntetické estery (trikaprin). Rámcové složení tekutých rtěnek je v Tab. 38.

Tab. 38. Rámcové složení tekutých rtěnek

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
silikonové deriváty	rozpouštědla (těkavé složky)	30 – 50
oleje, trikaprin	emolienty	10 – 20
vosky	tvorba filmu	1 – 5
akryláty	plniva	5 – 10
pigmenty	barviva	3 – 15
vhodné polymery	stabilizátory	3 – 5
vonné látky	parfemace	q.s.

Množství ingrediencí využívaných při přípravě tekutých rtěnek bývá větší než u rtěnek klasických. Pro tvorbu receptů platí potřeba velmi pečlivého výběru druhů a množství ingrediencí ještě naléhavěji než u pevných rtěnek.

3.4 Přípravky pro ošetřování nehtů

Uspořádání nehtů, jejich vlastnosti a složení byly popsány v oddíle B, kapitole 2.1.2 těchto textů. Nehty jsou tvořeny keratinem s vyšším obsahem disulfidických můstků a obsahují mezi 12 - 14% vody. Obsah lipidů je velmi nízký, složený převážně z cholesterolu a jeho derivátů. Péče o nehty je součástí tělesné kultury. Přípravky pro ošetřování nehtů mají především chránit nehty před vnějším prostředím a zlepšovat vzhled nejen nehtů, ale celé ruky. Tuto roli hrají především laky a odlakovače. Existují další přípravky, jako jsou nehtové krémy popř. gely, změkčovací přípravky, leštící a bělicí prostředky atd. jejich využití je menší než v případě laků.

3.4.1 Laky na nehty

Na laky je kladena řada požadavků, které se týkají převážně kvality filmu:

- film by měl být dostatečně pevný (tvrdý) a zároveň pružný
- film by měl mít dobrou adhezi k nehtu i při běžném namáhání rukou
- neměl by poškozovat povrch nehtu
- lak by měl na nehtu rychle zaschnout, aniž by utrpěla kvalitu filmu

- film by měl být snadno odstranitelný vhodným přípravkem, aniž by došlo k poškození nehtu a jeho okolí.

Všechny tyto požadavky se promítají do receptur laků. Ty obsahují řadu ingrediencí se specifickými účinky. Mezi základní patří filmotvorné polymery, pryskyřičné modifikátory, změkčovadla, pigmenty, rozpouštědla a speciální aditiva.

Filmotvorné polymery

Jsou klíčovou ingrediencí laků na nehty. Nejběžnější z nich je tzv. **nitrocelulóza**, což je ester celulózy a kyseliny dusičné. Nitrocelulóza je snadno hořící látka (výbušná). Pro účely tvorby laků se využívají níže nitrované celulózy (obsah N_2 11,5 – 12%). Tento typ je dobře rozpustný v alkoholu, ketonech (acetonu) a esterových rozpouštědlech. Kvalita filmu je závislá na délce řetězce (molekulové hmotnosti). Výšemolekulární deriváty vytvářejí měkčí filmy. Molekulová hmotnost je úměrná viskozitě roztoků nitrocelulózy, proto je viskozita důležitou charakteristikou.

Z dalších filmotvorných polymerů jsou využitelné jiné estery celulózy (acetát, acetobutyát, acetopropionát), metakryláty a různé vinylové kopolymery.

Pryskyřičné modifikátory

Nedostatkem většiny filmotvorných polymerů je nedostatečná adheze k nehtu. Zlepšení adheze a některých dalších vlastností (lesk, pružnost) se dosahuje přidávkem polymerů popř. pryskyřic. Modifikátory lze klasifikovat jako:

- přírodní pryskyřice (např. šelak)
- syntetické pryskyřice (formaldehydové pryskyřice, alkydové akryláty).

Nejčastější pryskyřicí používanou zejména v lacích s nitrocelulózou je toluensulfoamid-formaldehydová pryskyřice, která je s nitrocelulózou vysoce kompatibilní. Její nevýhodou, jako všech ostatních pryskyřic s formaldehydem, je postupné uvolňování formaldehydu. Proto je tato pryskyřice stále častěji nahrazována alkydáty (esterová pryskyřice na bázi dikarboxylových kyselin a polyolů), nebo epoxidovými pryskyřicemi. Při výběru modifikátorů filmu je nutno věnovat zvýšenou pozornost jejich snášenlivosti s filmotvornými polymery, rozpustnosti v daných rozpouštědlech a případným nežádoucím interakcím s dalšími složkami přípravku.

Změkčovadla

Jejich hlavní roli je zvětšení flexibility filmu. Běžně jsou využívána změkčovadla známá z plastikářského průmyslu. Nejběžnějšími jsou dibutylftalát a kafr (cyklický terpenický keton), dnes převážně syntetický. Další změkčovadla (adipáty, benzoáty) jsou při výrobě laků využívány méně.

Pigmenty

Jsou používány běžné druhy pigmentů známých z ostatních přípravků dekorativní kosmetiky. Z minerálních pigmentů jsou kromě titanové běloby, využívány především oxidy železa, z organických potom zejména Al laky. Frekventované jsou perletě na bázi slídy, popř. slídy s TiO_2 a oxychlorid Bi.

Rozpouštědla

Rozpouštědla hrají hlavní roli při rychlosti tvorby filmu a aplikaci výrobku. Ovlivňují jednak rychlost odpařování, jednak viskozitu daného přípravku. Běžně se používá směs různých rozpouštědel. Jejich poměr rozhoduje o rychlosti odpařování a tím i kvalitě filmu. Rychlé odpařování zvětšuje tvrdost filmu. Rozpouštědla lze rozdělit na pravá rozpouštědla a ředidla. Mezi pravá rozpouštědla patří především estery, zejména acetáty (etyl, butylacetát) a částečně ketony, zatímco jako ředidla jsou využívány alkoholy (isopropanol, etanol) a některé aromáty (např. toluen).

Speciální aditiva

Speciální ingredience zvýrazňují některé vlastnosti laků a přispívají, kromě zlepšení aplikovatelnosti laku (modifikátory viskozity) i k zlepšení stavu nehtu (hydratační přísady, výživa, zpevňovače nehtu). Ze speciálních aditiv jsou nejdůležitější ta, která zabraňují postupnému usazování použitých pigmentů na dně nádoby. To totiž způsobuje změnu barevného odstínu a vážné potíže při aplikaci laku na nehet. V současné době je populární využívání ingrediencí, které způsobují **thixotropii laku**. Přídavek takových látek zvyšuje viskozitu přípravku, ale po roztřepání dochází k jejímu podstatnému snížení (na hodnoty kolem 20% z původní hodnoty). V této roli jsou využívány speciálně upravené organojíly, založené na kvarterizovaných minerálech (hektorit, bentonit). Nejznámější z nich je stearalkonium hectorite.

Jiný způsob ochrany přípravku před nežádoucí sedimentací minerálních pigmentů je úprava jejich povrchu vytvořením ochranného obalu látkami typu kovových mýdel, silikonových derivátů apod. Typické složení laku na nehty je uvedeno v Tab. 39.

Tab. 39. Složení nitrocelulózového laku s perletí

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
butylacetát, toluen, isopropylalkohol aj.	rozpouštědla	60 – 70
nitrocelulóza	filmotvorný polymer	10 – 15
toluensulfoamid-formaldehydová pryskyřice	modifikátor filmu	5 – 10
kafr, dibutylftalát	změkčovač	3 – 7
min. pigmenty	barevná složka	do 1
BiOCl, slída s TiO ₂	perleť	2 – 5
stearalkonium hectorite	úprava viskozity	1 – 1,5

3.4.2 Nehtové odlakovače

Nehtové odlakovače jsou používány pro odstraňování laku v případě poškození filmu anebo jeho nahrazení jiným. Hlavní součástí odlakovačů jsou dnes směsi rozpouštědel (aceton, etylacetát, metyl etylketon aj.). V kvalitnějších odlakovačích je přítomno malé množství tukových látek (olejů včetně parafinických, deriváty lanolinu), které mají emoliační efekt. Prakticky ve všech odlakovačích je přítomna voda, často parfemické látky a malé množství barviva. Příklad složení odlakovače je uveden v

Tab. 40.

Tab. 40. Rámcové složení odlakovače na bázi esterových rozpouštědel

Ingredience	Funkce	Obsah (%)
Etylacetát, isopropylalkohol	rozpouštědla	75 - 85
voda	ředidlo	10 – 20
ricinový olej	emolient	0,5 – 1,5
parfémová složka		q.s.
barvivo		q.s.

Kromě roztokových odlakovačů jsou na trhu i odlakovače ve formě gelů, které jsou založeny na systému karbomer – aceton. Jejich účinnost je nižší.

Shrnutí oddílu D

Kosmetický průmysl společně s farmaceutickým a potravinářským patří mezi tři nejdynamičtější odvětví. V kosmetice jde zejména o rychlý nárůst počtu kosmetických přípravků. Objevují se stále nové typy, z nichž některé mohou zastávat více funkcí. To ztěžuje jejich klasifikaci. Výsledkem je přibližně 20 různých tříd, jak je uvedeno v Nařízení EU č. 1223/2009. Pro statistické účely se v EU běžně používá rozdělení do 7 tříd. V předložených textech bylo zvoleno nejjednodušší rozdělení na funkční kosmetiku, dekorativní kosmetiku a parfémy.

Funkční kosmetiku lze definovat jako přípravky určené k čištění, ochraně a zabezpečení správné funkce pokožky.

Čistící přípravky jsou převážně založeny na tenzidech. Obecně platí, že pro čištění obličeje jsou využívány nejčastěji anionické tenzidy s mírnými účinky na pokožku (vybrané anionické tenzidy s mýstky), součástí tělové čistící kosmetiky mohou být kromě mýdel i některé další anionické tenzidy (sulfáty, etoxylované sulfáty). V obou případech je zapotřebí přihlídnout k negativním vlastnostem tenzidů s ohledem působení na kůži, tj. odstranění přirozeného lipidního filmu a částečnému vysušení pokožky. Proto jsou nedílnou součástí těchto přípravků hydratační a emoliační ingredience. Část čistících obličejových přípravků může mít jako hlavní funkční ingredience vybrané oleje, tenzidy potom působí jako emulgační činidla.

Velkou skupinu funkční kosmetiky tvoří, tzv. skin care přípravky. Obecně slouží k ochraně pokožky po jejím čištění. Základními funkčními ingrediencemi jsou především lipidní látky, jako jsou různé oleje, syntetické estery apod. Fungují především jako emolienty, zlepšují tedy fyzikální vlastnosti pokožky. Bonifikační efekty skin care přípravků jsou dány přítomností dalších aktivních látek často přírodní nebo polosyntetické povahy (ingredience proti vráskám, proti zvýšené tvorbě potu, exfoliační ingredience, zklidňující látky atd.). Obsah těchto ingrediencí je většinou nízký, určuje však použití přípravků.

Dynamickou skupinou kosmetických přípravků je dekorativní kosmetika. Patří sem především celoobličejové make-up přípravky, oční kosmetika, přípravky na ošetření rtů a nehtů. Typickým znakem přípravků dekorativní kosmetiky je zvýšený obsah pigmentů a minerálních plniv. Protože většina dekorativní kosmetiky přichází do přímého styku s pokožkou obličeje, je kladen zvýšený důraz na snášenlivost přítomných ingrediencí s kůží. Problémem, zejména u disperzních prostředků bývá rovnoměrnost rozdělení pigmentů a celková stabilita výrobku.

Celoobličejový make-up (pudry, základy) obsahuje jako základní pigment nejčastěji titanovou bělobu v kombinaci s vhodným plnivem (mastek). Obsah barevného pigmentu (zejména červené pigmenty) je většinou minoritní.

Přípravky oční kosmetiky nejsou součástí těchto textů. Typické je pro ně zvýšený obsah barevných pigmentů a řada různých forem (lisované prášky, emulzní a suspenzní typy), od kterých se odvíjí složení přípravků. Protože jsou určeny k úpravě blízkého očního okolí, musí být proveden velmi pečlivý výběr ingrediencí. Z pigmentů jsou vybírány především tzv. minerální (anorganické) pigmenty. Důležitým požadavkem zejména u řasenek a očních linek, je odolnost vůči vodě speciálně u vodných systémů.

Součástí textů jsou rámcové receptury kosmetických přípravků. Samotné receptury nevypovídají o způsobu přípravy výrobků. Pokud se jedná o přípravky, jejichž ingredience jsou rozpustné v daném rozpouštědle (nejčastěji voda), je jejich příprava poměrně jednoduchá a spočívá v prostém rozpouštění za normální popřípadě mírně zvýšené teploty. Problematictější bývá příprava emulzních nebo disperzních přípravků. Obecně se postupuje tak, že se připraví samostatně jednotlivé fáze (vodná, olejová) rozpouštěním, popřípadě ztavením příslušných ingrediencí a jejich následným smícháním.

Kontrolní otázky

34. *Jaký je rozdíl mezi vodou a tonikem?*
35. *Vysvětlete vztah mezi lotionem, emulzí a krémem?*
36. *Jak působí elektrolyt na koagulaci dispergovaných částic?*
37. *Jaké funkce může zastávat polymer v emulzích?*
38. *Které propelanty znáte?*
39. *Které tenzidy by jste použil(a) v čistících obličejových přípravcích?*
40. *Vysvětlete funkci obličejového olejového krému.*
41. *Která antimikrobika jsou vhodná pro použití v toaletních mýdlech?*
42. *Vysvětlete rozdíl mezi pojmy syndet a toaletní mýdlo.*
43. *Jaký je rozdíl ve složení holící pěny a gelu?*
44. *Vysvětlete rozdíl mezi aplikačními formami aerosol a sprej.*
45. *Jaké mechanismy se mohou uplatňovat při působení bazických solí Al a Zr na kůži?*
46. *Vysvětlete roli aminokyselin (glycin) ve formulaci antiperspirantu.*
47. *Jaký je rozdíl mezi funkcemi primárního surfaktantu a kosurfaktantu v šamponu?*
48. *Vysvětlete pojem kondiční přísady a možné způsoby působení na vlas.*
49. *Jaké tenzidy byste navrhla pro šampony s mírnými účinky na pokožku?*
50. *Jaký je rozdíl v aplikacích fixačních prostředků typu styling přípravek a vlasového spreje?*
51. *Na jakém principu jsou založeny přípravky pro tvorbu vln, popř. rovnání vlasu?*
52. *Vysvětlete rozdíl mezi primárním reaktantem a couplerem používanými v permanentních barvivech na vlasy.*

53. Které typy přípravků jsou označovány jako celoobličejové make-up přípravky?
54. Důležitou vlastností pudrů je jejich adheze k pokožce. Které ingredience pudrů se vyznačují dobrou adhezí?
55. Jakými složkami se liší volný a kompaktní pudr?
56. Jaké ingredience se používají pro tvorbu olejové fáze emulzního typu podkladové báze?
57. Které tenzidy a proč není vhodné použít ve vodné fázi emulzního podkladového základu?
58. Jaké vosky se používají pro dosažení pružného a tvrdšího filmu při výrobě rtěnek?
59. Jaký význam ve rtěnkách mají aktivní látky a plniva? Uveďte příklady.
60. Napište rámcové složení klasické rtěnky (tyčinka).
61. Čím se liší tekuté a tuhé rtěnky?
62. Jaké jsou nejdůležitější požadavky na kvalitu filmu laku na nehty?
63. Vysvětlete roli modifikátorů filmu laku.
64. Co rozumíte pod pojmem thixotropie laku?
65. Jaká rozpouštědla byste použili do odlakovače nehtů?

Seznam literatury

1. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1223/2009. Úřední věstník Evropské unie L 342/59 ze dne 22.12.2009.
2. BAUMANN, L., SAGHARSKI, S. and WEISBERG, E. Cosmetic Dermatology. Principles and Practice. Mc Graw Hill, 2009. ISBN 978-0-07-164128-9.
3. Skin Moisturization. Leyden, J.J. and Rawlings, A.V., ed. Marcel Dekker, Inc., 2002. ISBN 0-8247-0643-9.
4. The Chemistry and Manufacture of Cosmetics. Volume I – Science. Fourth Edition. Schlossman, M.L., ed. Allured Publishing Corporation, 2009. ISBN 978-1-932633-47-4.
5. The Chemistry and Manufacture of Cosmetics. Volume III – Ingredients. Book one, book two. Third edition. Schlossman, M.L., ed. Allured Publishing Corporation, 2002. ISBN 0-931710-77-4.
6. Handbook of Cosmetic Science and Technology. Third edition. Barel, A.O., Paye, M. and Maibach, H.I. ed. Informa Healthcare USA, Inc. 2009. ISBN 978-1-4200-6963-1.
7. LANGMAIER, F. Základy kosmetických výrob. UTB – Academia Centrum Zlín, Zlín 2001. ISBN 80-7318-016-2.
8. New Cosmetic Science. Mitsui, T. ed. Elsevier Science B.V. Amsterdam, 1998. ISBN 0-444-826548.
9. Surfactants in Cosmetics. Second edition. Rieger, M. M. and Rhein, L. D., ed. Marcel Dekker, Inc. 1997. ISBN 0-8247-9805-8.
10. Surfactants in Personal Care Product and Decorative Cosmetics. Third edition. Rhein, L. D., Schlossman, M., O'Lenick, A. and Somasundaran, P., ed. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2007. ISBN 978-1-57444-531-2.
11. Surfactants and Interfacial Phenomena. Third edition. Rosen, M. J., ed. Wiley – Interscience, John Wiley and Sons, Inc., 2004. ISBN 0-471-47818-0.
12. VONÁŠEK, F., TREP KOVÁ, E. a NOVOTNÝ, L. Látky vonné a chuťové. SNTL/ALFA, Praha, 1987.
13. Handbook of Essential Oils. Science, Technology and Applications. Can Baser, K. H. and Buchbauer, G., ed. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2010. ISBN 978-1-4200-6315-8.
14. The Chemistry and Manufacture of Cosmetics. Volume II – Formulating. Fourth edition. Schlossman, M.L., ed. Allured Publishing Corporation, USA, 2009. ISBN 978-1-932633-48-1.
15. Cosmetic Formulation of Skin Care Products. Draelos, Z. D. and Thaman, L. A., ed. Taylor and Francis Group, New York, 2006. ISBN 978-0-8493-3968-4.

Seznam obrázků

Obr. 1. Průřez lidskou kůží.	13
Obr. 2. Struktura epidermis.	14
Obr. 3. Zjednodušené schéma Strata cornea.	15
Obr. 4. Schéma vzniku melaninů.	18
Obr. 5. Struktura vlasového kořínku.	25
Obr. 6. Fáze růstu vlasu.	26
Obr. 7. Struktura vlasu.	27
Obr. 8. Struktura nehtu.	28
Obr. 9. Umístění kožních adnex.	29
Obr. 10. Reakční schéma deacetylace chitinu.	49
Obr. 11. Poměry na fázovém rozmezí S-O	52
Obr. 12. Perleťový pigment s vrstvou kovového oxidu	76
Obr. 13. Schéma extrakce superkritickým oxidem uhličitým	78
Obr. 14. Detergence roll-up mechanismem	109

Seznam tabulek

Tab. 1. Zastoupení lipidů ve SC.	16
Tab. 2. Zastoupení vybraných aminokyselin ve vlasech a epidermis.	24
Tab. 3. Nejběžnější mastné kyseliny	35
Tab. 4. Vybraná charakteristika běleného lanolinu	44
Tab. 5. Použití tenzidů na základě HLB hodnot	51
Tab. 6. Primární iritační index některých tenzidů používaných v čistících systémech	54
Tab. 7. Dělení kosmetických barviv	71
Tab. 8. Příklady esterů a jejich vůní	88
Tab. 9. Koncentrace odorantů ve vybraných typech parfémů	89
Tab. 10. Čistící gel na obličej	97
Tab. 11. Typické složení čistící pěny na bázi mýdel	97
Tab. 12. Složení obličejového krému	97
Tab. 13. Gelový čistící prostředek	98
Tab. 14. Rámcové složení toaletního mýdla	99
Tab. 15. Složení syndetu	99
Tab. 16. Rámcové složení tekutého mýdla	100
Tab. 17. Rámcová receptura tělového šamponu	100
Tab. 18. Rámcové složení holící pěny	101
Tab. 19. Rámcové složení holícího gelu	102
Tab. 20. Rámcové složení vody po holení	102
Tab. 21. Rámcové složení suspenzních tyčinek	104
Tab. 22. Rámcové složení emulzních tyčinek	104
Tab. 23. Rámcové složení emulzního roll-on (O/V)	105
Tab. 24. Rámcové složení suspenzního roll-on:	105
Tab. 25. Rámcové složení aerosolů.	106
Tab. 26. Rámcové složení aerosolového deodorantu	107
Tab. 27. Rámcové složení sprejů	108
Tab. 28. Šampon s mírnými účinky na pokožku	113
Tab. 29. Styling vlasový gel	114
Tab. 30. Styling pěna	114

Tab. 31. Styling sprej.....	114
Tab. 32. Rámcové složení vlasového spreje	115
Tab. 33. Studená vlna na bázi kyseliny thiomléčné	115
Tab. 34. Neutralizační přípravek.....	116
Tab. 35. Složení jednoduchého sypkého pufru	121
Tab. 36. Rámcové složení práškové podkladové báze	122
Tab. 37. Rámcové složení klasické rtěnky (tyčinka).....	124
Tab. 38. Rámcové složení tekutých rtěnek	125
Tab. 39. Složení nitrocelulóзовého laku s perletí.....	127
Tab. 40. Rámcové složení odlakovače na bázi esterových rozpouštědel.....	128

Seznam rovnic

Rov. 1. Griffinův vztah	51
Rov. 2. Výpočet HLB směsi dvou tenzidů	51
Rov. 3. Práce adheze	52
Rov. 4. Rovnováha sil v systému G-S-O.....	53
Rov. 5. Young-Duprého rovnice	53
Rov. 6. Stokesův zákon.....	94

Seznam zkratek

CAS – registrační číslo pro chemické látky podle American Chemical Society

CI – Colour Index

c. m. c. – kritická koncentrace micel

CMR látky – látky karcinogenní, mutagenní nebo toxické pro reprodukci

CTFA - Cosmetic Chemical Society, Toiletry and Fragrance Association

EK – evropská komise

GAG – glykosaminoglukan

Gly – glycin

HLB – hydrofilně-lipidní rovnováha

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

KP – kosmetický přípravek

MAG – monoacylglycerol

NMF – přírodní hydratační faktor

o/v – emulze olej ve vodě

PAL – povrchově aktivní látka

PVP – polyvinylpyrrolidon

q.s. – quantum satis (potřebné množství)

SDS – dodecylsulfát sodný

SC – stratum corneum

SÚKL – státní ústav pro kontrolu léčiv

TEWL – transepidermální ztráta vody

UV záření – ultrafialové záření

v/o – emulze voda v oleji

TAG-triacylglycerol