

# Emulgatoren - "Wir machen Mischen möglich!"

veröffentlicht in Kosmetische Praxis 2004 (3), 8-10

Emulgatoren sind überall da gefragt, wo Fette, Öle und Wachse mit wässrigen Medien vereint werden und über eine gewisse Zeit eine stabile Mischung bilden müssen. Sie sind daher u. a. Bestandteil von Nahrungs- und Reinigungsmitteln, Schmierstoffen und Kosmetika.

**U**nter normalen Bedingungen sind fettige und wässrige Stoffe nicht mischbar - da sind Emulgatoren als Hilfsstoffe gefragt. Man unterscheidet zwischen hydrophilen Stoffen - sie lösen sich in Wasser - und lipophilen Stoffen, die sich in Ölen und Fetten lösen. Wenn ein hydrophiler mit einem lipophilen Stoff in einem Molekül verknüpft ist, entsteht ein amphiphiler Stoff, der sowohl eine Affinität zu wässrigen Medien als auch zu Ölen und Fetten hat. Amphiphile Stoffe sind oberflächenaktiv, d. h. sie wandern in die Grenzflächen zwischen wässrigen und öligen Phasen und bilden so ein Bindeglied – die wichtigste Voraussetzung für einen Emulgator.

## Emulsionen

Werden eine Wasser- und Ölphase gemischt, bilden sich in Gegenwart eines Emulgators Tröpfchen, in deren Grenzflächen sich der Emulgator befindet; er verhindert ein Zusammenfließen der Tröpfchen. Abhängig von der Struktur der Emulgatoren werden dabei Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W) oder Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O) gebildet. In Kosmetik und Dermatologie werden Emulgatoren vor allem für Cremes, Lotionen und Salben eingesetzt, mit dem Ziel, sowohl wässrige als auch ölige Pflege- und Wirkstoffe in einem einzigen Produkt zu vereinen.

Mischungen von Emulgatoren mit Wasser können Fettstoffe nachträglich aufnehmen. Diese Eigenschaft wird bei Reinigungsmitteln genutzt. Hier spricht man aufgrund der meist speziellen Struktur der Emulgatoren auch von Tensiden. Diese Stoffe sind besonders stark oberflächenaktiv und haben ein hohes Schmutztragevermögen.

## Seifen & Co.

Die am längsten bekannten synthetischen Emulgatoren sind die Seifen, also die Natrium- und Kaliumsalze von Fettsäuren. Aus natürlichen Fetten wurden sie erstmalig durch Reaktion mit Soda oder Pottasche hergestellt.

Auch heute findet man noch Natrium- und Kaliumpalmitat bzw. -stearat als Bestandteil von Pflegecremes und Reinigungsmitteln.

Stearatcremes zeichnen sich in der Regel durch ein "Bremsgefühl" aus, wenn die Creme auf der Haut verteilt wird. In Kombination mit freier Palmitinsäure oder Stearinsäure sowie Glycerinmono- und Glycerindiestern eingesetzt, gehören Seifen jedoch nach wie vor zu den Emulgatorsystemen, die der Physiologie der Haut am nächsten kommen, da durch den niedrigen pH-Wert der Haut aus den Seifen die Palmitinsäure oder Stearinsäure freigesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Dosierung der Seife niedrig ist und das Puffersystem der Haut nicht überfordert wird. Palmitinsäure ist ein Hauptbestandteil der Barrierschichten der Haut.

## Emulgatortypen

Seifen gehören zu den sogenannten **anionischen** Emulgatoren; sie tragen eine negative elektrische Ladung. In höheren Konzentrationen bei der Hautreinigung (Seifenstücke) angewandt, erzeugen sie auf der Haut einen pH-Wert über 7, der bei längerer Einwirkung auf die Haut zu Barriestörungen und nachfolgend zu unerwünschter Hautquellung führt.

Dagegen sind die Salze der Fettalkoholsulfate, z. B. Laurylsulfat und Cetylsulfat, oder Fettalkoholphosphate wie Cetylphosphat nahezu pH-neutral. Sie werden in O/W-Produkten eingesetzt. Im Gegensatz zu Seifen werden sie nahezu unverändert in der Hornschicht gespeichert, was dazu führt, dass bei Kontakt mit Wasser eine erneute Emulgierung stattfindet und Fettstoffe aus der Haut transportiert werden. Man spricht hier auch von einem Auswascheffekt. Kurzkettige Vertreter wie das Laurylsulfat können in höherer Dosierung Irritationen auslösen, weshalb dieser Stoff bei vergleichenden Hautverträglichkeitsmessungen als Standard-Irritans verwendet wird. Ein häufiger Begleiter anionischer Emulgatoren ist das Triethanol-

amin, das statt Natrium- oder Kaliumhydroxid zur Neutralisation bzw. zur Aktivierung der Emulgatoren eingesetzt wird. Alternative Amine sind weitaus seltener anzutreffen.

Unter den **kationische Emulgatoren** - sie tragen eine positive elektrische Ladung - dominieren insbesondere quartäre Ammoniumsalze. Insgesamt sind kationische Emulgatoren aber eher die Ausnahme. Sie sind z. B. für Haarbehandlungsmittel oder konditionierende Shampoos interessant, da sie auf das Haar aufziehen und antistatisch wirken.

Wenn positive und negative Ladung zusammen in einem Molekül vorkommen und sich gegenseitig aufheben, spricht man von **amphoteren Emulgatoren** oder Amphotensiden und Betainen. Sie werden vielfach in Shampoos und anderen Hautreinigungsmitteln verwendet und hinterlassen ebenfalls häufig eine antistatische Wirkung auf der Haut.

Der weitaus am häufigsten verwendete Emulgatortyp sind **nichtionische Emulgatoren**. Diese "Nonionics" oder "Niotenside" können maßgeschneidert synthetisiert werden, da ihr Grundkörper vereinfacht dargestellt die Verknüpfung eines Polyethylenglykols (PEG) mit einem Fettalkohol ("ethoxilierter Alkohol") oder einer Fettsäure ("ethoxilierte Fettsäure") ist. Dabei lassen sich die Kettenlängen der PEG's, der Fettalkohole und Fettsäuren nahezu beliebig verändern, um die gewünschte Funktion zu erhalten. Statt PEG können z. B. auch Polyglycerinether eingesetzt werden. Je nach Fettalkohol können O/W- oder W/O-Emulgatoren synthetisiert werden.

In der INCI sind sie entweder durch die Abkürzung PEG oder die Endung ....eth, z. B. Cetareth-8 (Gemisch aus Cetyl- und Stearylalkohol mit einer Ethoxilatkette von durchschnittlich 8 Ethylenoxid-Einheiten) zu erkennen. Weitere Vorteile sind ihr niedriger Preis sowie ihre Unempfindlichkeit gegenüber hartem Wasser (für Reinigungsprodukte wichtig) und Elektrolyten (Salzen). Ethoxilate führen abhängig von ihrer Struktur zu einem mehr oder weniger hohen Auswascheffekt, da sie absolut intakt in der Haut verbleiben. Die Verwender haben dann häufig den Eindruck, dass ihre Haut tendenziell trockener wird – insbesondere, wenn die Cremes darüber hinaus okklusiv wirkende Mineralölbestandteile enthalten.

### Alle gut verträglich?

Die Hautverträglichkeit ist von vielen Faktoren abhängig. Dabei spielt unter anderem die Penetrationsfähigkeit in die Haut eine Rolle. Nichtionische Emulgatoren penetrieren z. B. wesentlich besser als ionische, kurzkettige

besser als langkettige. Kurzkettige wie das **Laurylsulfat** können z. B. Proteine denaturieren oder hämolysierend wirken. Mit der Verträglichkeit des Emulgators korreliert seine so genannte kritische Mizellenkonzentration (CMC) in Wasser, die angibt, ab welcher Konzentration die gelösten Emulgatormoleküle zu einer Mizelle aggregieren. Je kleiner der CMC-Wert, umso besser ist die Verträglichkeit des Emulgators.

**Ethoxilate** werden unter Sonneneinwirkung leicht von Luftsauerstoff angegriffen. Dabei bilden sich hochreaktive Peroxide, die bei empfindlichen Menschen die sogenannte Majorca-Akne auslösen. Diese Gefahr versucht man meist durch Einsatz weiterer Hilfsstoffe - Antioxidanzien, Komplexbildner und UV-Filter - auszugleichen.

Die Konzentration der Emulgatoren beeinflusst die Dispersität, d. h. die Größe der Emulsionströpfchen. Je kleiner die Tröpfchen, umso stabiler ist die Emulsion. Mit der Konzentration des Emulgators steigt aber auch die Gefahr von Hautbarrierestörungen – nicht ganz einfach für den Hersteller, den richtigen Kompromiss zu finden.

Als Mikroemulsionen bezeichnet man in diesem Zusammenhang Emulsionen, bei denen diskrete Teilchen nicht mehr zu erkennen sind. Sie haben sich aufgrund ihrer schlechten Hautverträglichkeit nicht durchgesetzt und finden sich allenfalls bei Rinse-off-Produkten, d. h. bei Reinigungsmitteln.

Was die Verträglichkeit angeht, sind Glycerinmono- und Glycerindiester als Emulgatoren empfehlenswert, da sie sich gut mit der Physiologie der Haut vertragen. Sie sind allerdings nicht so leicht zu handhaben, denn ohne weitere Zusätze emulgieren sie nicht selbst und sie können sich während der Herstellung und Lagerung einer Creme chemisch verändern. Damit sind häufig Konsistenzveränderungen der Produkte, insbesondere in Gegenwart von Seifen, verbunden.

### Emulsionstypen

Emulgatoren, die sich in wässrigen Phasen besser lösen, bilden bevorzugt O/W, in öligen Phasen besser lösliche den Typ W/O. Vielfach werden Emulgatormischungen oder so genannte Co-Emulgatoren verwendet, um die Stabilität der Emulsionen zu optimieren. Typischer Co-Emulgator kann zum Beispiel Cetearylalkohol sein. Auch andere Stoffe können nützlich sein: So stabilisieren Zusätze von Magnesiumseifen wie z. B. Magnesiumstearat W/O-Emulsionen. Ein für Produktion und Stabilität wichtiger Parameter ist die so genannte Phasen-

inversionstemperatur (PIT), bei der sich eine W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion umwandelt. Eine einfache Methode, den Emulsionstyp zu bestimmen, besteht darin, eine Probe des Produktes auf ein Filterpapier zu geben und nachzuschauen, ob sich ein Wasserring um die Probe bildet (O/W), der nach dem Verdunsten verschwindet oder ob ein bleibender Fettfleck entsteht (W/O). Außer den O/W und W/O-Emulsionen gibt es noch multiple Systeme wie W/O/W und O/W/O.

### **Alternativen**

Neben den Emulsionen haben sich mittlerweile Systeme etabliert, bei denen membranbildende Stoffe wie Ceramide und Phosphatidylcholin das Bindeglied zwischen Wasser und Ölen darstellen. Diese Systeme zeichnen sich durch Doppelmembranen aus, wie man sie in der Natur in Form der Zellmembranen und der Barrierschichten der Hornschicht findet. Die übliche, unter dem normalen Mikroskop sichtbare Tröpfchenstruktur fehlt

Ihnen völlig. Erst unter dem Elektronenmikroskop kann man Strukturen erkennen, die zellförmig (Liposomen) oder schichtförmig (Derma-Membran-Struktur-Cremes) angeordnet sind. Mit hohem Energieaufwand lassen sich auch ölhaltige Tröpfchen (Nanopartikel) erzeugen, die ebenfalls nur unter dem Elektronenmikroskop sichtbar sind. Diese Systeme sind in der Regel mit konventionellen Emulgatoren nicht verträglich. Der Auswascheffekt ist - verglichen mit Emulsionen - gering und die Verträglichkeit aufgrund der physiologischen Zusammensetzung sehr gut. Sie eignen sich besonders für sensible und Problem-Haut. Membransysteme lassen sich in der Hautpflege und im Hautschutz einsetzen. Bei Reinigungsprodukten sind Emulgatoren mit Ausnahme weniger spezieller Produkte bis heute unverzichtbar.

Dr. Hans Lautenschläger