

Prom. Nr. 2302

Beiträge zur Kenntnis der abwaschbaren Fett-in-Wasser-Salben

Von der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

ROLF AMMANN

Apotheker
von Seon

Referent: Herr Prof. Dr. K. Münzel

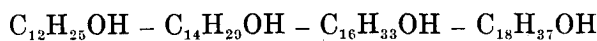
Korreferent: Herr Prof. Dr. J. Büchi

CITY-DRUCK AG, ZÜRICH

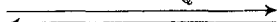
1956

Zusammenfassung

1. Die Quasiviskositätswerte (η_Q -Werte) von Komplexemulgatorsalben, welche aus 1 Mol Fettalkohol (Lauryl-, Myristyl-, Zetyl- und Stearylalkohol) und aus etwa 0,1 Mol Netzmittel (Natriumlaurylsulfat, Duponol C, Lanette E, Triäthanolaminlaurylsulfat; Tween 20, 40 und 60) in 1000 g Wasser bestehen, nehmen mit der Lagerung zu. Sie sind umso höher, je länger die Kohlenwasserstoffkette der Fettalkohole ist:



Zunahme der η_Q -Werte (längere Ketten)



Abnahme der η_Q -Werte (kürzere Ketten)

2. Die verwendeten Netzmittel beeinflussen die η_Q -Werte der Komplexemulgatorsalben mit Fettalkoholen in der Reihenfolge:

| | | |
|---|---|---|
| Zunahme der η_Q -Werte (im allgemeinen mit längerer Kohlenwasserstoffkette) | ↓ | Triäthanolaminsulfat Lanette E Tween 20 (Laurat) Natriumlaurylsulfat Duponol C Tween 40 (Palmitat) Tween 60 (Stearat) |
|---|---|---|

Die nichtionogenen Netzmittel (Tweens) erhöhen die η_Q -Werte der Salben mit zunehmender Kettenlänge des lipophilen Teiles. Bei den anionaktiven Netzmitteln ist eine gleichsinnige Beeinflussung wahrscheinlich; sie konnte aber wegen der Uneinheitlichkeit der Handelsprodukte nicht belegt werden.

3. Werden in den unter 1. erwähnten Komplexemulgatorsalben die Netzmittelmengen erhöht, so sind auch die η_Q -Werte der Salben größer. Mit zu kleinen Netzmittelmengen (etwa 0,01 m) entstehen entweder überhaupt keine oder bloß flüssige Emulsionen. Mit größeren Netzmittelmengen (etwa 0,05 m) entstehen, von 2 Ausnahmen abgesehen (Zetylalkohol/Tween 60; Stearylalkohol/Tween 60), weiche Salben. Mit noch mehr Netzmittel (etwa 0,1 m) wurden in allen Fällen geeignete Salben erhalten:

Netzmittel: etwa 0,01–0,05–0,1 molar

Zunahme der η_Q -Werte (steigende Netzmittelmengen)

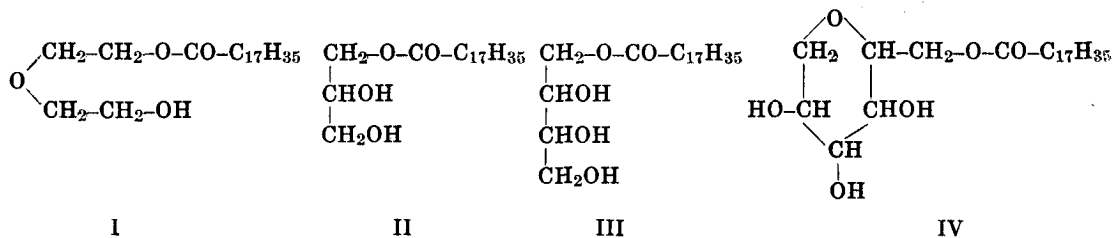


Abnahme der η_Q -Werte (fallende Netzmittelmengen)

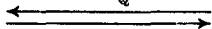
4. Die η_Q -Werte von Komplexemulgatorsalben, die aus 1 Mol Monostearinsäureester (Diäthylenglykolmonostearat [I], Glycerinmonostearat [II], Erythrolmonostearat [III], Sorbitanmonostearat [IV]) und 0,1 bzw.

0,05 bzw. 0,01 Mol Netzmittel (Duponol C, Triäthanolaminstearat, Tween 60) in 1000 g Wasser bestehen, nehmen bei der Lagerung (2 Monate) zu.

5. Mit der Zunahme der Hydrophilie des Monostearinsäureesters, d. h. mit der Zunahme der unveresterten freien Alkoholgruppen, sind die η_Q -Werte kleiner:



Größere η_Q -Werte (weniger freie OH-Gruppen)



Kleinere η_Q -Werte (mehr freie OH-Gruppen)

6. Die η_Q -Werte der Komplexemulgatorsalben mit Monostearinsäureestern sind eigenartigerweise größer, wenn die Netzmittelkonzentration kleiner ist:

Netzmittel: etwa 0,1–0,05–0,01 molar

Zunahme der η_Q -Werte (mit Abnahme der Netzmittelkonzentration)



Abnahme der η_Q -Werte (mit Zunahme der Netzmittelkonzentration)

7. Die Eigenart der gesättigten Monofettsäureester mehrwertiger Alkohole, mit steigenden Netzmittelkonzentrationen eine Abnahme der η_Q -Werte zu ergeben, ist von der Kettenlänge der Fettsäure des Esters abhängig; bei deren Kürzerwerden (z. B. Laurinsäure statt Stearinsäure) tritt das umgekehrte Verhalten ein, so daß z. B. ein Monolaurinsäureester mit steigender Netzmittelmenge wieder einen Anstieg der η_Q -Werte zeigt.

8. Vergleichende Untersuchungen über die η_Q -Werte von Komplexemulgatorsalben nachstehender Zusammensetzung:

| | | |
|---|---|---|
| 1 m Glycerinmonostearat oder 1 m Span 40 oder 1 m Span 60 | } | mit je 0,1 m Tween 20 (Laurat) Tween 40 (Palmitat) Tween 60 (Stearat) |
|---|---|---|

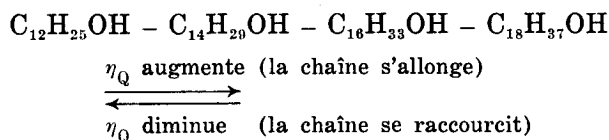
zeigen:

- daß alle Salben bei längerer Lagerung (Beobachtungszeit 3 Monate) steigende η_Q -Werte aufweisen,
- daß die η_Q -Werte der Salben mit Glycerinmonostearat und Tween 20 bzw. 40 bzw. 60 in der aufgeführten Reihenfolge der Netzmittel kleiner sind, d. h. also, daß die Salben mit der Zunahme der Länge der Fettsäurekette in den Tweens weicher sind,

— daß hingegen Span 40 und 60 das gegenteilige Verhalten des Glyzerinmonostearin zeigen, indem die η_Q -Werte dieser Salben größer sind, wenn die Fettsäurekette in den Tweens länger ist.

Résumé

1. Dans les pommades à émulsionnant complexe renfermant, dans 1000 g d'eau, env. 1 mol. d'alcool gras (laurylique, myristylique, cétylique ou stéarylique) et env. 0,1 mol. de mouillant (laurylsulfate de Sodium, Duponol C, Lanette E, laurylsulfate de triéthanolamine, Tweens 20, 40 et 60), les indices de quasi-viscosité (η_Q) augmentent en cours de conservation. Ils sont d'autant plus élevés que la chaîne carbonée des alcools gras est plus longue :



2. Les mouillants peuvent être classés comme suit, selon leur action sur les η_Q des pommades à émulsionnant complexe :

| | |
|---|--|
| η_Q augmente (en général la chaîne carbonée s'allonge) | Sulfate de triéthanolamine Lanette E Tween 20 (laurate) Laurylsulfate de Sodium Duponol C Tween 40 (palmitate) Tween 60 (stéarate) |
|---|--|

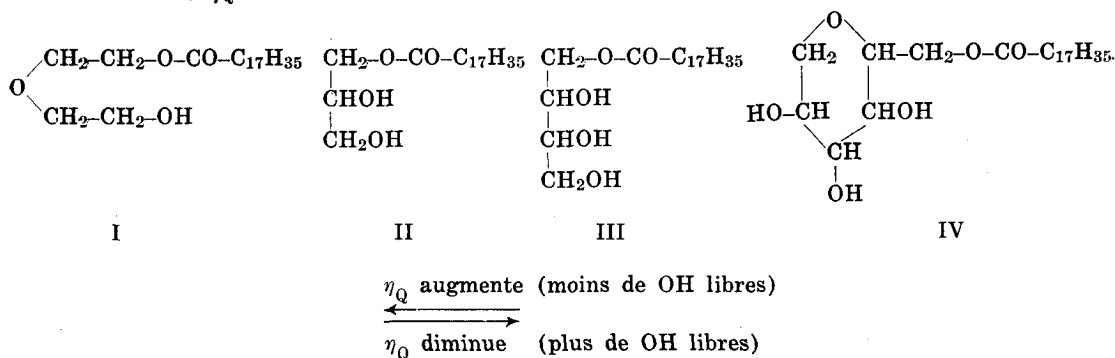
Les mouillants non ioniques (Tweens) augmentent η_Q dans l'ordre des longueurs des chaînes de leur partie lipophile. Chez les mouillants anioniques, il semble y avoir une influence analogue, mais la composition des produits commerciaux est trop inconstante pour qu'on puisse en apporter la preuve.

3. Si, dans les pommades décrites en 1., on augmente la proportion de mouillant, η_Q augmente aussi. Avec trop peu de mouillant (env. 0,01 mol.), l'émulsion ne se fait pas ou elle reste très liquide. Avec des quantités plus fortes (env. 0,05 mol.), on obtient des pommades molles (sauf dans deux cas : alcool cétylique + Tween 60 ; — alcool stéarylique + Tween 60). En augmentant encore la proportion de mouillant (env. 0,1 mol.), on obtient toujours des pommades utilisables.

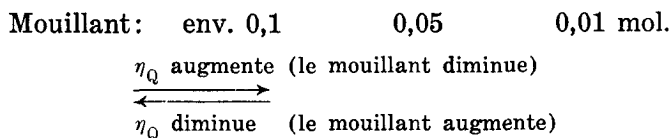
| | | | |
|-------------|--|------|-----------|
| Mouillant : | env. 0,01 | 0,05 | 0,10 mol. |
| | η_Q augmente \longleftrightarrow η_Q diminue | | |

4. Dans les pommades à émulsionnant complexe renfermant, pour 1000 g, 1 mol. d'ester monostéarique (monostéarate de diéthylèneglycol [I], de glycérol [II], d'érythrol [III], ou de sorbitan [IV]), et 0,1, 0,05 ou 0,01 mol. de mouillant, η_Q augmente pendant la conservation (2 mois).

5. Par hydrophilie des esters monostéariques, nous entendons la proportion de fonctions alcooliques non estérifiées; si cette hydrophilie augmente, η_Q diminue:



6. Dans les pommades à émulsionnant complexe renfermant des esters monostéariques, on observe la curieuse exception suivante: η_Q augmente lorsque la concentration en mouillant diminue



7. Cette particularité des monoesters d'acides gras avec des alcools polyvalents de donner des η_Q plus faibles lorsque la concentration en mouillant augmente est en rapport avec la longueur de la chaîne de l'acide gras de l'ester; lorsque cette chaîne se raccourcit (p. ex. remplacement de l'acide stéarique par l'acide laurique), il se produit le phénomène inverse; ainsi, un ester monolaurique présentera une augmentation de η_Q si on augmente la proportion de mouillant.

8. Des recherches comparatives ont été effectuées au moyen de pommades à émulsionnant complexe ayant la composition suivante:

| | | |
|--|---|--|
| 1 mol de monostéarate de glycérol ou de Span 40 ou de Span 60 | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\}$ | et 0,1 mol de Tween 20 (laurate) ou Tween 40 (palmitate) ou Tween 60 (stéarate) |
|--|---|--|

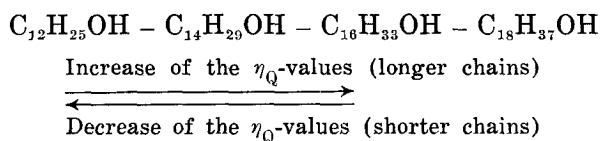
On a constaté que:

— conservées pendant longtemps (observation durant trois mois), ces pommades présentent un η_Q qui augmente,

- dans les pommades au monostéarate de glycérol, les Tweens 20, 40 ou 60 font apparaître des η_Q d'autant plus faibles, donnant donc des pommades d'autant plus molles, que la chaîne carbonée du Tween considéré est plus longue,
- au contraire, les Spans 40 et 60 ont un comportement opposé à celui du monostéarate de glycérol: les η_Q de ces pommades sont d'autant plus élevés que la chaîne carbonée des Tweens est plus longue.

Summary

1. The values of apparent viscosity (η_Q -values) of complex emulsifier ointments composed of approx. 1 mol fatty alcohol (lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol and stearyl alcohol) and of approx. 0.1 mol wetting agent (sodium lauryl sulphate, Duponol C, Lanette E, triethanolamine lauryl sulphate; Tween 20, 40 and 60) in 1000 g water are increased during storage. The longer the hydrocarbonic chain of the fatty alcohols is, the higher are the η_Q -values:



2. The η_Q -values of the complex emulsifier ointments with fatty alcohols are influenced by the wetting agents used in the following order of succession:

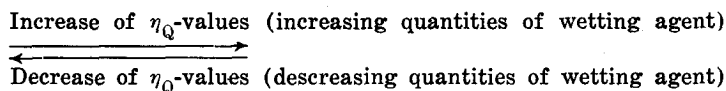
| | | |
|--|---|---|
| Increase of the η_Q -values (in general with the increase in length of the hydrocarbon chain) | | Triethanolamine stearate Lanette E Tween 20 (laurate) Sodium lauryl sulphate Duponol C Tween 40 (palmitate) Tween 60 (stearate) |
| | ↓ | |

As the chain of the lipophile part grows longer, the η_Q -values of the ointments are increased by the non-ionic wetting agents (Tweens). — From the anion-active wetting agents, an influence in the same sense may be expected; yet it could not be proved, owing to the diversity of the commercial products.

3. If the quantities of the wetting agents used in the complex emulsifier ointments mentioned in paragraph 1 are increased, the η_Q -values of the ointments also increase. If the amounts of wetting agents are too small (approx. 0.01 m), no emulsions at all or only liquid ones are obtained. With larger amounts of wetting agents (approx. 0.05 m) the ointments obtained are soft except in 2 cases (cetyl alcohol/Tween 60; stearyl alcohol/Tween 60). After a further increase in the quantity of wetting agent

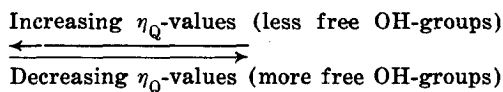
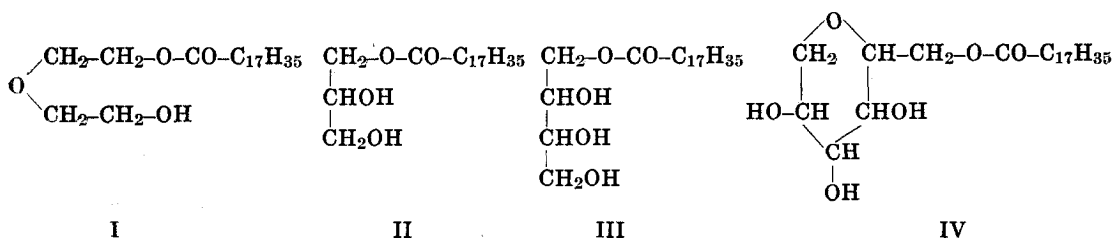
used (approx. 0.1 m) the ointments obtained were always of a suitable consistency.

Wetting agent: approx. 0.01 – 0.05 – 0.1 molar



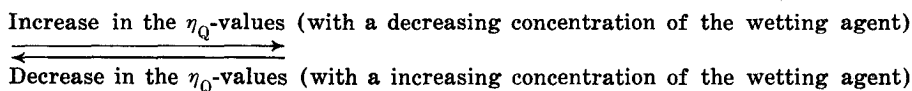
4. The η_Q -values of complex emulsifier ointments composed of 1 mol monostearate ester (Diethyleneglycol monostearate [I], glycerol monostearate [II], Erythrol monostearate [III], Sorbitan monostearate [IV]) and 0.1, 0.05 and 0.01 mol wetting agent respectively (Duponol C, triethanolamine stearate, Tween 60) in 1000 g water are increased during storage (2 months).

5. With the increase of the hydrophilic character of the monostearate ester, i. e. when there are more non-esterified free alcohol groups the η_Q -values are smaller:



6. Strangely, the η_Q -values of the complex emulsifiers ointments with monostearate esters are *higher*, if the concentration of the wetting agent is *lower*.

Wetting agent: approx. 0.1 – 0.05 – 0.01 molar



7. The property of decreasing the η_Q -values when the concentrations of the wetting agents are higher — as is peculiar to the saturated monoesters of fatty acids of polyvalent alcohols — depends on the chain length of the fatty acids of the ester; the chain being shorter (e. g. with lauric acid instead of stearic acid) the reaction is reversed, so that e. g. a monoester of lauric acid again shows a rise of the η_Q -values if the amount of wetting agent is increased.

8. Comparative studies on the η_Q -values of complex emulsifier ointments of the following composition

| | | |
|---------------------------|-------------------|----------------------|
| 1 m glycerol monostearate | } with 0.1 m each | Tween 20 (laurate) |
| or 1 m Span 40 | | Tween 40 (palmitate) |
| or 1 m Span 60 | | Tween 60 (stearate) |

show:

- that all ointments show increasing η_Q -values after prolonged storage (period of observation: 3 months),
- that the η_Q -values of the ointments containing glycerol monostearate and Tween 20, 40 or 60 respectively are in the above decreasing order of succession, i. e. that the ointments become softer with an increasing length of the chain of fatty acids in the Tweens,
- that, however, Span 40 and 60 show an opposite behaviour to that of glycerol monostearate, the longer the chain of the fatty acid in the Tweens, the higher the η_Q -values of these ointments.