

Moderne Gesichtereinigungsformulierungen mit nachgewiesener Wirksamkeit als Make-up Entferner

U. Kortemeier, U. Linke, P. Schwab*

Abstract

Inspiziert vom aktuellen Markttrend im Bereich der Gesichtereinigung hat Evonik Rahmenrezepturen verschiedener Art entwickelt, die auf sehr milden und PEG-freien Tensiden basieren. Diese Rahmenrezepturen umfassen eine milde, schäumende Gesichtereinigungscreme, eine Gesichtereinigungs-Peelingcreme, ein Mizellenwasser, ein zweiphasiges Mizellenwasser und ein mizellares Öl. Die Make-up Reinigungsleistung der Formulierungen wurde mit einer internen Testmethode gemessen. Die Existenz von Mizellen in den mizellaren Rezepturen wurde mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) nachgewiesen.

Einführung

Gesichtereinigung ist momentan ein im Trend liegendes Marktsegment. Neben den verbreiteten Gesichtereinigungsschäumen oder -gelen werden neue Formate wie in-Dusch Make-up Entfernungformulierungen oder Mizellenwässer immer populärer.

Wichtige Anforderungen für die Gesichtereinigung sind neben der Make-up Entfernung auch Mildheit und rückfettende Eigenschaften. Milde Tenside sind ein Muss für Gesichtereinigungsformulierungen. Öle sind sehr effektive Inhaltsstoffe im Hinblick auf Entfernung von wasserfestem Make-up einerseits und zur Erzielung eines angenehmen Hautgefühls andererseits.

Die Zugabe größerer Mengen an Öl zu Standard-Tensidformulierungen führt zu Problemen wie Viskositätsverlust, Phasenseparation und Schaumverlust. Eine interessante Lösung sind strukturierte Tensidsysteme, in denen die Tenside in Form von lamellaren Phasen aggregiert sind und in der wässrigen Phase dispergiert sind.

Evonik hat kürzlich ein neues strukturiertes Tensidsystem entwickelt, welches auf relativ geringer Menge an hydrophobem Tensid basiert. Dies ermöglicht die Einarbeitung von sehr hohen Ölgehalten (bis zu 50%) und kombiniert sehr gute Schaumeigenschaften mit einer sehr glatten und cremigen Textur. Dieses Konzept ist die Basis für Rahmenrezepturen für eine Gesichtereinigungscreme und eine Gesichtereinigungs-Peelingcreme.

Mizellare Wässer sind momentan sehr populär. Sie werden angewendet als milde Reinigungsprodukte und sollen effektiv Make-up, Schmutz und Unreinheiten entfernen. Zweiphasige Mizellenwässer sind neue Systeme mit einer verbesserten Reinigungsleistung für wasserfestes Augen-Make-up. Sogar mizellare Öle sind erhältlich. Evonik hat Rahmenrezepturen für alle drei Typen der mizellaren Formulierungen entwickelt und die Make-up Entfernung mittels einer neuen Testmethode demonstriert.

Milde Gesichtereinigungscreme

Die Einarbeitung von hohen Ölgehalten in eine Tensidformulierung ist ein Ansatz, eine ausreichende Make-up Entfernung und ein seidiges Hautgefühl zu erzielen. Größere Mengen an hydrophoben Bestandteilen in Tensid-basierten Formulierungen verursachen normalerweise große Herausforderungen im Hinblick auf Stabilität und Schaumverhalten, welches immer noch der Hauptindikator für die Reinigungskapazität für den Verbraucher darstellt.

In mizellaren Tensidformulierungen führt der Zusatz von Öl zur Tensidbasis zu Instabilitäten der Formulierung. Diese wer-

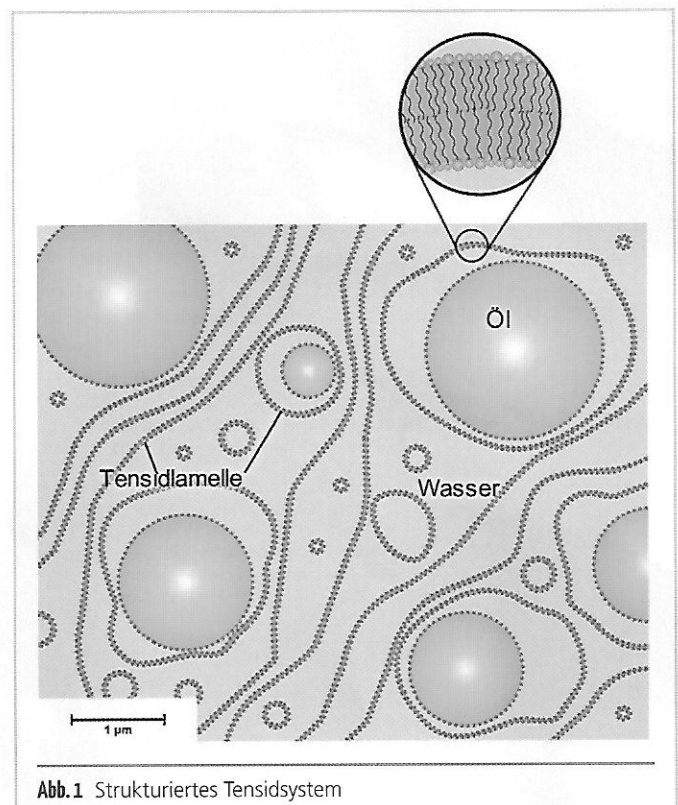


Abb. 1 Strukturiertes Tensidsystem

Facial Cleansing Cream, Very Mild, UL 5761/40

Phase	Ingredients	% w/w
A	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	50.00
	ANTIL® Soft SC (Sorbitan Sesquicaprylate)	7.00
	Sodium Laureth Sulfate, 28 %	10.70
B	TEGO® Betain F 50 (Cocamidopropyl Betaine)	7.90
	Water	ad 100.00
	Glycerin	2.00
Z	Preservative, Perfume	q.s.

Processing

Heat both phases up to 60 °C. Blend phase A into phase B and homogenize for 1 min. Add perfume below 45 °C.

Remarks

pH=5.9; viscosity (Brookfield, 25 °C): 12.900 mPas. Rich cream which provides a creamy foam. Innovative texture for an impressive sensorial effect. Removes make-up (even water-proof). Application on wet skin.

Usage as in-shower facial make-up remover possible.

Very mild. RBC test result: slightly irritant (LD=36), typical for mild baby shampoos.

Tab. 1 Rahmenrezeptur „Gesichtsreinigungscreme, sehr mild“ (UL 5761/40)

den deutlich entweder durch einen Viskositätsverlust oder eine Phasenseparation. Strukturierte Tensidsysteme sind Formulierungen, in denen die Tenside in lamellaren Phasen aggregiert und in der Wasserphase dispergiert sind. Die multi-lamellaren Vesikel sind zweibeilartig in konzentrischen Doppelschichten von Tensidmolekülen angeordnet (Abb. 1). Aufgrund ihrer strukurviskosen Rheologie können strukturierte Tensidsysteme signifikante Mengen an unlöslichen Inhaltsstoffen wie Öltröpfchen suspendieren und stabilisieren, und diese bei Wasserzugabe effizient auf Oberflächen deponieren. Ebenfalls können Peeling-Additive leicht zugegeben werden, ohne diese zusätzlich stabilisieren zu müssen. Das neuartige strukturierte Tensidsystem basiert auf relativ kleinen Mengen eines hydrophoben Tensids (Evoniks ANTIIL® Soft SC, INCI: Sorbitan Sesquicaprylate) und 50 % eines natürlichen Öles, und kombiniert sehr gute Schaumeigenschaften mit glatten und ästhetischen Texturen. Tab. 1 zeigt die Rahmenrezeptur einer sehr milden Gesichtereinigungscreme (UL 5761/40). Bei einem Ölgehalt von 50 % ist die Formulierung sehr cremig und hochviskos, und hat das Erscheinungsbild einer typischen W/O-Creme, jedoch mit der vergleichbaren Schaumleistung eines typischen miszellaren Duschbades (Abb. 2). In dem neuen strukturierten Tensidsystem sind die Öltröpfchen innerhalb der multi-lamellaren Vesikel effektiv umhüllt und stören die Erzeugung von reichlichem Schaum durch die in der Wasserphase gelösten Tenside nicht. Aufgrund des sehr niedrigen SLES-Gehaltes (3 % a.m.) ist die Formulierung sehr mild. Ein „Red Blood Cell (RBC)“ Test [1] ergab einen LD Wert von 36 („slightly irritant“), welcher dem eines milden Baby Shampoos entspricht. Die Make-up-Reinigungsleistung der Gesichtereinigungscreme wurde nach Anwendung eines Eyeliners, einer wasserfesten

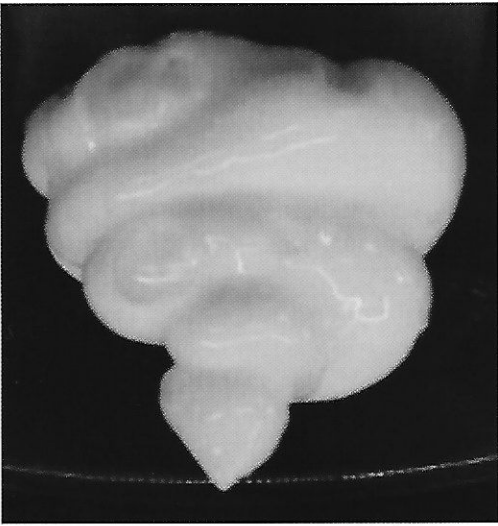


Abb. 2 Strukturiertes Tensidsystem mit 50 % Öl: sehr reichhaltiges Erscheinungsbild

Mascara, einer wasserlöslichen Mascara und eines „long lasting“ Make-up untersucht. Die Reinigungscreme wurde auf die feuchte Haut aufgetragen, für einige Sekunden leicht einmassiert, und dann abgewaschen. Anschließend blieb keine Rückstände auf der Haut zurück. Das Hautgefühl war sehr weich und glatt. Gleichzeitig war die Verbraucherrückmeldung, dass die Haut sich nicht unangenehm ölig anfühlte. Diese Reinigungscreme kann auch unter der Dusche angewendet werden. Aufgrund der rheologischen Eigenschaften der Formulierung kann auch ein Feeling Additiv problemlos eingearbeitet werden.

den. **Tab. 2** zeigt eine Gesichtereinigungspeelingcreme (UL 5761/40 S), in der Hydrated Silica als Peeling Additiv eingesetzt wurde.

Mizellare Wässer

Mizellenwässer sind sehr populär geworden. Typische Werbeausagen sind die schnelle und effiziente Solubilisation von Mascara (sogar wasserfest), Sebum und Unreinheiten. Den Mizellen wird nachgesagt, dass sie "wie Magneten" Make-up und Unreinheiten anziehen und so von der Haut entfernen „ohne Notwendigkeit zu reiben oder abzuspülen“. Diese Produkte werden empfohlen für das Gesicht, insbesondere den Augen- und Lippenbereich. Also müssen die Inhaltsstoffe Mizellen bilden, sie müssen ausreichend mild sein, um auf der Haut zu verbleiben, und sie müssen Make-up, Augen-Make-up und Sebum effektiv entfernen. Idealerweise sollten sie als Zusatznutzen auch noch feuchtigkeitsspendend sein. Um die Make-up Entfernungseffektivität objektiv und reproduzierbar zu messen, wurde eine spezifische Testmethode entwickelt.

Test Methode zur Make-up Entfernung

Make-up wird auf Polymethylmethacrylate (PMMA)-Platten (satinert, 2 µm) mittels eines Rakels (20 µm) in einer definierten Filmdicke aufgetragen. Vor der Make-up Applikation werden die Farbzahlen der leeren Platten an drei definierten Stellen gemessen.

Nach einer festgelegten Trockenzeit des Make-ups werden die Farbzahlen erneut gemessen. Anschließend wird das Make-up mittels einer spezifischen Methode entfernt. Dafür werden mit Testformulierung getränkte Wattepad auf einer Metallplatte definierten Gewichts befestigt und mit gleichbleibendem Druck über die Platte gezogen. Schließlich werden die Farbzahlen erneut gemessen. **Abb. 3** veranschaulicht diese Testmethode. Die Make-up Reinigungsleistung in % wird ermittelt anhand der ΔE Werte (Δ leere Platte/Platte mit Make-up bzw. Δ Platte mit Make-up/gereinigte Platte).

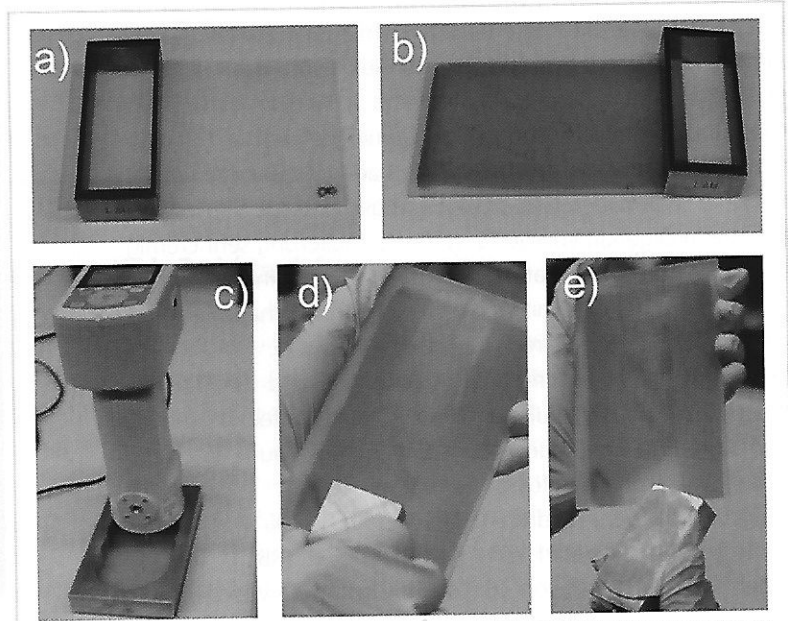


Abb. 3 Make-up Entfernungstestmethode. a) leere PMMA Platte, b) Platte bedeckt mit Make-up, c) Spectrophotometer zur Messung der Farbzahlen, d)+e) Make-up Entfernung mit Wattepad

Facial Cleansing Peeling Cream, Very Mild, UL 5761/40 S

Phase	Ingredients	% w/w
A	Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil	50.00
	ANTIL® Soft SC (Sorbitan Sesquicaprylate)	7.00
B	Sodium Laureth Sulfate, 28 %	10.70
	TEGO® Betain F 50 (Cocamidopropyl Betaine)	7.90
	Water	ad 100.00
	Glycerin	2.00
Z	Sipernat 2200 PC (Hydrated Silica)	2.00
	Preservative, Perfume	q.s.

Processing
Heat both phases up to 60 °C. Blend phase A into phase B and homogenize for 1 min. Add perfume below 45 °C.

Remarks
pH=5.9; viscosity (Brookfield, 25 °C): 18.500 mPas.
Rich cream which provides a creamy foam. Innovative texture for an impressive sensorial effect.

Very mild. RBC test result: slightly irritant (L/D=36), typical for mild baby shampoos.

Tab. 2 Rahmenrezeptur „Gesichtereinigungs-Peelingcreme, sehr mild“ (UL 5761/40 S)

Testprodukte und Ergebnisse

Typische verwendete Tenside in Marktprodukten sind z.B. Disodium Cocoamphodiacetate, PEG-6 Caprylic/Capric Glycerides und PEG-40 Hydrogenated Castor Oil. Die Make-up Reinigungsleistung dieser Inhaltsstoffe wurde systematisch mittels o.g. Testmethode im Vergleich zu einer Auswahl an Evoniks PEG-freien Solubilisatoren und einem sehr milden Alkylamido-propylbetains untersucht. **Tab. 3** gibt einen Überblick über die Testprodukte. **Abb. 4** stellt die Ergebnisse dar, zusammen mit einer Abbildung der jeweiligen Platten. Wie erwartet, entfernen die PEG-freien Solubilisatoren sehr effektiv das Make-up. In Evoniks PEG-freier Rahmenrezeptur "Micellar water for facial cleansing" (s. **Tab. 4**) wurde das sehr milde Capryl/

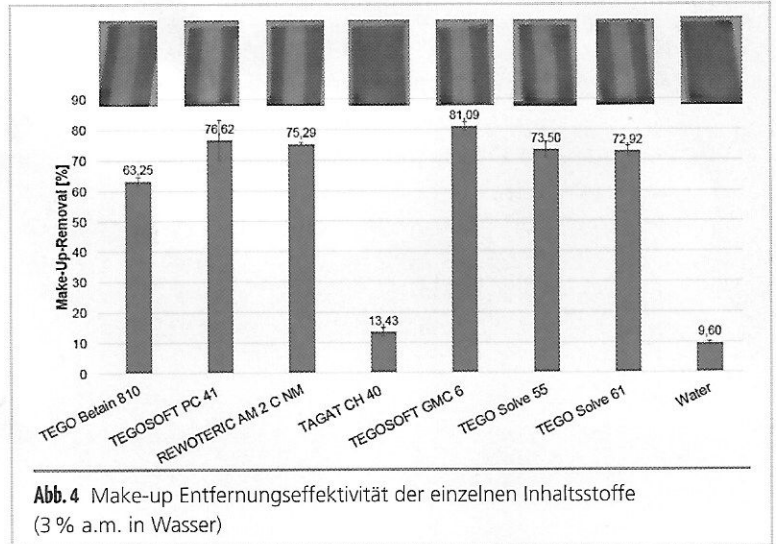


Abb. 4 Make-up Entfernungseffektivität der einzelnen Inhaltsstoffe (3 % a.m. in Wasser)

Handelsname	INCI	Anmerkungen / Mildheit (RBC-Ergebnisse)
TEGO® Betain 810	Capryl/Capramidopropyl Betaine	Sehr mildes Tensid. Grundsätzlich nicht schleimhautreizend (L/D > 100).
REWOTERIC® AM 2 C NM	Disodium Cocoamphodiacetate	Amphoteres Tensid. Moderat schleimhautreizend.
TEGOSOFT® PC 41	Polyglyceryl-4 Caprate	PEG-freier Solubilisator, geeignet für leichte und/oder relativ polare Emollients. Grundsätzlich nicht schleimhautreizend.
TEGO® Solve 61	Polyglyceryl-6 Caprylate; Polyglyceryl-3 Cocoate; Polyglyceryl-4 Caprate; Polyglyceryl-6 Ricinoleate	PEG-freier effektiver Solubilisator für sehr lipophile Inhaltsstoffe wie fette und native Öle. Grundsätzlich nicht schleimhautreizend.
TEGO® Solve 55	Polyglyceryl-3 Caprylate/Caprate/Succinate; Propylene Glycol	PEG-freier effektiver Solubilisator für etherische Öle und Parfümöle. Grundsätzlich nicht schleimhautreizend.
TEGOSOFT® GMC 6	PEG-6 Caprylic/Capric Glycerides	Hydrophiles Emollient. Grundsätzlich nicht schleimhautreizend.
TAGAT® CH 40	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	Solubilisator. Grundsätzlich nicht schleimhautreizend.

Tab. 3 Getestete Inhaltsstoffe

Micellar Water for Facial Cleansing, PEG-free, UL 5803/9.1

Phase	Ingredients	% w/w
	TEGOSOFT® PC 41 (Polyglyceryl-4 Caprate)	1.00
	TEGO® Betain 810 (Capryl/Capramidopropyl Betaine)	1.30
	TEGO® Solve 61 (Polyglyceryl-6 Caprylate; Polyglyceryl-3 Cocoate; Polyglyceryl-4 Caprate; Polyglyceryl-6 Ricinoleate)	1.00
	Perfume	0.05
	Water	ad 100.0
	TEGO® Natural Betaine (Betaine)	2.00
	Hexylene Glycol	1.40
	Glycerin	1.00
Z	Preservative	q.s.

moisturizing active

Processing

Blend ingredients in the given order.

Remarks

Clear, water-thin solution. pH = 5.0.

3in1: cleanses, removes make-up, soothes. Removes even water-proof eye make-up.

In vitro-mildness test result (RBC): basically non irritant.

Usage with a cotton-pad. No rinsing required.

Tab. 4 Rahmenrezeptur „Mizellenwasser zur Gesichtereinigung, PEG-frei“ (UL 5803/9.1)

die Haut verwendet. Ein Anwendungstest im Vergleich zu einem Marktstandard eines internationalen Kosmetikerherstellers zeigt vergleichbare Effektivität bei der Entfernung des "long lasting" Make-up und insbesondere von Augen-Make-up (wasserlöslicher & wasserfester Mascara und Eyeliner).

Gesichtsreinigungsgel

Ein weiterer neuer Markttrend sind Gesichtsrreinigungsgel, wobei einige sogar als "Mizellare Öle" bezeichnet werden. Typische Werbeaussagen sind u.a. "sofortige Entfernung von wasserfestem Make-up". **Tab. 6** zeigt Evoniks Rahmenrezeptur UL 5815/22, bezeichnet als "Micellar oil for facial cleansing, PEG-free". Aufgrund des niedrigen Wassergehaltes konnten inverse Mizellen von 15-22 nm mittels DLS detektiert werden. Die Formulierung entfernt "long-lasting Make-up" genauso wie Augen-Make-up sehr effizient und schnell, ohne einen öligen Film auf der Haut zu hinterlassen. Mit Hilfe des enthaltenen Diethylhexyl Sodium Sulfosuccinate, eines öl löslichen Tensids, bildet sich auf der Haut eine weißliche Emulsion während des Aufemulgierens mit Wasser, welche leicht abspülbar ist.

Zusammenfassung

Evonik hat verschiedene neuartige Formulierungen für die Gesichtsrreinigung entwickelt, die auf sehr milden Tensi-

Zweiphasige mizellare Wasser

Neuerdings sind auch zweiphasige mizellare Reinigungswasser auf dem Markt erhältlich. Diese bewirben speziell die Entfernung von wasserfestem Augen-Make-up. Evoniks Rahmenrezeptur UL 5832/9 besteht aus zwei klaren, farblosen Phasen mit einer Zusammensetzung von 20% Ölphase und 80% Wasserphase (s. **Abb. 7**). Nach dem Schütteln wird die Formulierung zunächst trüb und separiert dann schnell wieder. Die Größe der Mizellen in der Wasserphase beträgt 7.2 nm, gemessen mittels DLS.

Tab. 5 zeigt die Zusammensetzung der Rahmenrezeptur "Bi-phase micellar cleansing water" (UL 5832/9). Diethylhexyl Carbonate wurde eingesetzt, um eine effektive Pigmentbenetzbarkeit und ein leichtes Hautgefühl ohne ölige Rückstände zu erzielen. Creatine wurde als Feuchtigkeitsspendender und Energiespendender für

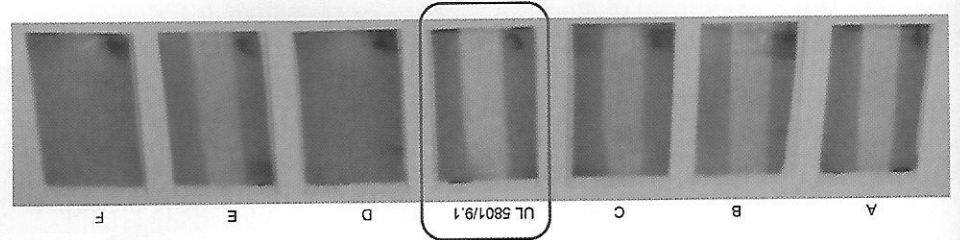


Abb. 5 PMMA Platten – kommerzielle Produkte im Vergleich zu "UL 5803/9,1"



Anzahl der Anwendung mit Watepads bis zur vollständigen Entfernung

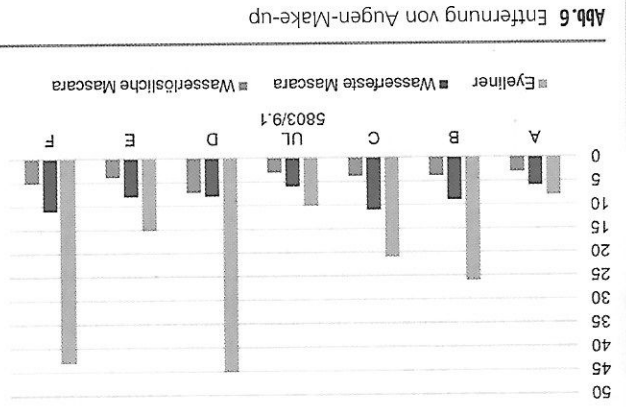


Abb. 6 Entfernung von Augen-Make-up

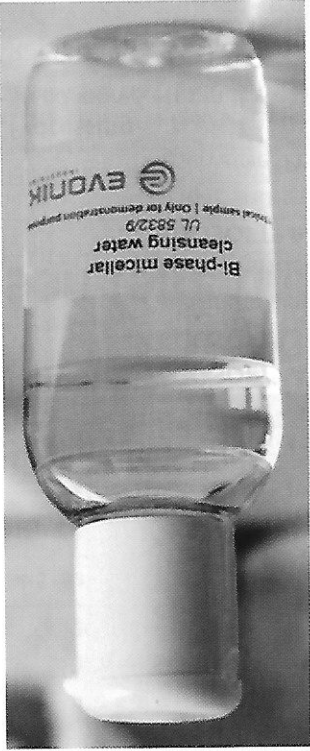


Abb. 7 Rahmenrezeptur

"2-Phasiges Mizellenwasser zur Gesichtsrreinigung" (UL 5832/9)

den basieren. Sie umfassen eine milde und schäumende Gesichtereinigungscreme mit sehr guter Make-up Reinigungsleistung, die auch als in-Dusch Make-up Entferner angewendet werden kann. Ein Peeling-Additiv kann direkt zugegeben werden. Außerdem wird eine Auswahl an sehr trendigen "mizellaren" Formulierungen vorgestellt. Diese umfassen ein sehr mildes und PEG-freies Mizellenwasser, ein zweiphasiges Mizellenwasser und ein mizellares Öl. Die Make-up Reinigungsleistung aller Formulierungen wurde mittels einer internen Testmethode bestätigt. Die Mizellen

wurden mittels dynamischer Laserlichtstreuung (Dynamic Laserlight Scattering, DLS) gemessen.

Referenz

[1] W.J.W. Pape, U. Hoppe, Drug Res. 40 (I), 4, 498-502 (1990)

Kontakt
 Uta Kortemeier | Korrespondenzautorin
 Ute Linke
 Peter Schwab
 Evonik Nutrition & Care GmbH
 Goldschmidtstr. 100
 45127 Essen | Germany
 E-Mail: uta.kortemeier@evonik.com
 Tel.: +49 201 1732674

Bi-phase Micellar Cleansing Water, UL 5832/9

Phase	Ingredients	% w/w	
A	TEGOSOFT® DEC (Diethylhexyl Carbonate)	5.00	efficient pigment wetting, light skin feel, no oily residue
	Isohexadecane	5.00	
	Cyclopentasiloxane	10.00	
	Argania Spinosa Kernel Oil	0.50	
B	Water	ad 100.00	skin energizing and moisturizing
	TEGO® Cosmo C 100 (Creatine)	0.20	
	TEGO® Betain 810 (Capryl/Capramidopropyl Betaine)	0.60	
	TEGO® Solve 55 (Polyglyceryl-3 Caprylate/Caprato/Succinate; Propylene Glycol)	0.20	
	Glycerin	1.00	
	Hexylene Glycol	1.00	
	Sodium Chloride	1.00	
	Z	Preservative, Perfume	
	Color	q.s.	

Processing

Blend phases A and B separately. Add B to A while stirring.

Remarks

Two clear, colorless layers. Ratio upper/lower layer: approx. 20 : 80. pH = 5.1.

Size of micelles in water phase: 7.2 nm (Dynamic Laser Light Scattering).

Removes efficiently make-up, esp. water-proof eye make-up. No oily residues on skin/eyes.

Storage test not finalized.

Tab.5 Rahmenrezeptur „Zweiphasiges mizellares Gesichtereinigungswasser“ (UL 5832/9)

Micellar Oil for Facial Cleansing, PEG-free, UL 5715/22

Ingredients	% w/w	
TEGOSOFT® AC (Isoamyl Cocoate)	25.00	good pigment wetting properties
TEGOSOFT® TN (C12-15 Alkyl Benzoate)	31.50	
Paraffinum Liquidum	31.50	
TEGO® Sulfosuccinate DO 75 (Diethylhexyl Sodium Sulfosuccinate)	5.00	
TEGOSOFT® PC 31 (Polyglyceryl-3 Caprate)	5.00	
Water	2.00	
Preservative, Perfume	q.s.	

Processing

Blend ingredients in the given order.

Remarks

crystal clear, colourless liquid. Removes make-up efficiently.

Application: apply on dry skin, emulsify with wet hands, rinse.

Contains micelles with a droplet size of d = 15-20 nm, detected by Dynamic Laser Light Scattering.

Tab.6 Rahmenrezeptur „Mizellares Öl zur Gesichtereinigung, PEG-frei“ (UL 5815/22)