[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08B 11/145 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580032042.2

[43] 公开日 2007 年 8 月 29 日

[11] 公开号 CN 101027324A

[22] 申请日 2005.7.12
[21] 申请号 200580032042.2
[30] 优先权
[32] 2004.7.23 [33] DE [31] 102004035869.9
[86] 国际申请 PCT/EP2005/007538 2005.7.12
[87] 国际公布 WO2006/010468 德 2006.2.2
[85] 进入国家阶段日期 2007.3.22
[71] 申请人 沃尔弗纤维素有限责任两合公司
地址 德国华尔斯罗德
[72] 发明人 J·恩格尔哈特 M·布莱克哈根
K·纳克特坎普 W·科克
T·舒尔泽 F·梅斯特
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 温宏艳 林 森

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

制备含氨基的纤维素衍生物的方法及其在化妆制剂、水处理和造纸方面的应用

[57] 摘要

本发明记载了通过使碱化纤维素或碱化纤维素衍生物与具有通式 $X-(CH_2)_n-NR_1R_2$ 的试剂反应而制备含氨基的纤维素衍生物的方法，其中，X 表示离去基团，优选为氯、溴、碘或磺酸基 $R'SO_3$，且 R′为具有 1－24 个 C 原子的芳族或脂族基团，例如对甲苯甲酰或甲基，n 必须至少 2，基团 R_1 和 R_2 相互独立地是脂族或支链或环状、视需要被杂原子取代的且具有 1－24 个 C 原子的烷基或芳基取代基或者 H，或两个基团 R_1 和 R_2 可以与氮一起形成环，其特征在于，使用水作为反应介质并且纤维素对水的比例为 1：5 至 1：40Mol 每 Mol 葡萄糖酐单元(AGU)。 同样也记载了具有特定总取代度的含氨基的纤维素衍生物及其在化妆品制剂、净化水或造纸中的应用。

1. 通过使碱化纤维素或碱化纤维素衍生物与具有如下通式的试剂反应而制备含氨基的纤维素衍生物的方法，

$$X-(CH_2)_n-NR_1R_2$$

其中

X 表示离去基团，优选为氯、溴、碘或磺酸基$R'SO_3$，且R'为具有1－24个C原子的芳族或脂族基团，例如对甲苯甲酰或甲基，

n 必须至少2，

基团R_1和R_2相互独立地是脂族或支链或环状、视需要被杂原子取代的且具有1－24个C原子的烷基或芳基取代基或者H，或两个基团R_1和R_2可以与氮一起形成环，

其特征在于，使用水作为反应介质并且纤维素对水的比例为1:5至1:40Mol每Mol葡萄糖酐单元(AGU)。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，对每AGU使用0.1至3mol醚化试剂。

3. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，用作纤维素衍生物的是纤维素醚。

4. 如权利要求3所述的方法，其特征在于，用作纤维素衍生物的是总取代度在0.01至4、优选0.1至3之间的纤维素醚，其中，烷基取代基的平均取代度（$DS_{烷基}$）为0至2.5、特别优选0至1.7并且羟烷基取代基的摩尔取代度（$MS_{羟烷基}$）为0至3.5、特别优选0至2.5。

5. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，对每葡萄糖酐单元使用0.01至1.5mol的醚化试剂。

6. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，纤维素对水的比例为每Mol 葡萄糖酐单元1:10至1:30Mol。

7. 含有氨基的纤维素衍生物，其

a) 含有$-(CH_2)_n-NR_1R_2$型的取代基，其中n为至少2，而基团R_1和R_2相互独立地为脂族或支链或环状的、视需要被杂原子取代的且具有1－24个C原子的烷基或芳基取代基或者为H，或者两个基团R_1和R_2可与氮一起构成环，和

b) 含有R_3型的烷基取代基，其中优选$R_3=-(CH_2)_m-CH_3$且m=0－3而DS>0.1，和

c) 具有的取代基 - $(CH_2)_n$ - NR_1R_2以及R_3的总取代度(各个取代度的总和)为每葡萄糖酐单元0.8至2，该值由氮含量[对于取代基 - $(CH_2)_n$ - NR_1R_2]或者根据Zeisel分解[对于取代基R_3]确定。

8. 含氨基的纤维素衍生物，其

a) 含有 - $(CH_2)_n$ - NR_1R_2型的取代基，其键接在纤维素或侧链上，例如羟烷基链，其中n为至少2，而基团R_1和R_2相互独立地为脂族或支链或环状的、任选为杂原子取代的且具有1 - 24个C原子的烷基或芳基取代基或者为H，或者两个基团R_1和R_2可与氮一起构成环，和

b) 含有R_3型的烷基取代基，其中优选R_3= - $(CH_2)_m$ - CH_3且m=0 - 3而$DS_{烷基}$>0.1，和

c)含有R_4型的羟烷基取代基，且优选R_4 = - CH_2 - $CH(C_pH_{2p+1})O$ - $\{CH_2 - CH(C_pH_{2p+1})O\}_q$ - C_rH_{2r+1}且p=0或1，q=0 - 30,r=0或1且$MS_{羟烷基}$>0.1，和

d) 具有的取代基 - $(CH_2)_n$ - NR_1R_2以及R_3和R_4的总取代度(各个取代度的总和)为每葡萄糖酐单元0.8至2.5，该值由氮含量[对于取代基 - $(CH_2)_n$ - NR_1R_2]或者根据Zeisel分解[对于取代基R_3和R_4]确定。

9. 如权利要求1所得到的含氨基纤维素衍生物的应用，用于化妆品制剂。

10. 如权利要求1所得到的含氨基纤维素衍生物的应用，用于水处理或造纸。

制备含氨基的纤维素衍生物的方法及其在化妆制剂、水处理和造纸方面的应用

本发明涉及一种通过碱纤维素与含氨基的试剂反应来制备含氨基的纤维素衍生物的方法，其中，由未取代的纤维素或纤维素衍生物出发在一个反应步骤中可以得到水溶性或可分散于水中的反应产物。

壳聚糖，2－氨基－2－脱氧纤维素作为唯一可大量获得的阳离子多糖有着多种多样的可能用途。其尤其可作为耐酸的增稠剂用于化妆制剂中，作为纸张助剂以及作为螯合剂和絮凝剂使用。但是，这种天然多糖的获得是昂贵的过程，其反映在产品的价格很高。迄今，高昂的产品妨碍了壳聚糖的广泛使用。

已知，纤维素及其衍生物，特别是含羟乙基的纤维素醚，例如通过与具有通式$Cl-(CH^2)_n-NR_2$的氨烷基氯化物反应可以转化成含氨基的纤维素衍生物。为了保证对物料进行必要的充分混合，就要使用较大量的有机溶剂，如US－A2623042中所记载的那样。其中，在绝大多数情况下只能得到很小的醚化度并且不理想的副产品的量很高。

由DE－A 1946722可知，使用捏合机可使该问题迎刃而解。其中，将多数已经是水溶的纤维素衍生物在溶剂/水混合物中进行捏合，并使其与N－(2－氯乙基)－N,N－二乙基氯化铵反应。此时得到每葡萄糖酐单元0.3至1.0的取代度。但是，该过程的缺点是，在工业规模的反应中，处理可燃和挥发性有机溶剂（在所述专利中主要是指的形成过氧化物的二噁烷）的可靠性只能在很高代价的条件下才能获得保证。

含水溶剂和溶剂混合物的后处理与回收需要很高的投资，例如在蒸馏塔中，并且这也招致了例如对于蒸馏残余物的处理成本。另外，使用可燃性溶剂会存在着更高的燃烧和爆炸危险。

因此，本发明的任务在于提供一种环境友好的、可靠而成本低廉的制备含氨基的纤维素衍生物的方法。

因此，本发明的主题在于通过使碱化纤维素或碱化纤维素衍生物与具有如下通式的试剂反应而制备含氨基的纤维素衍生物的方法，

$$X-(CH_2)_n-NR_1R_2$$

其中

X 表示离去基团，优选为氯、溴、碘或磺酸基R'SO_3，且R'为具有1－24个C原子的芳族或脂族基团，例如对甲苯甲酰或甲基，

n 必须至少2，

基团R_1和R_2相互独立地是脂族或支链或环状的、任选为杂原子取代的且具有1－24个C原子的烷基或芳基取代基或者H，或两个基团R_1和R_2可以共同与氮形成环，

其特征在于，使用水作为反应介质并且纤维素对水的比例为1:5至1:40Mol每Mol葡萄糖酐单元(AGU)。

利用本发明的方法可以避免所述的缺陷。现已惊奇地发现，在反应时可以完全弃用有机溶剂。根据本发明，将水用作反应介质。尽管有着预期的试剂的强烈水解作用，但是产率仍然是非常好的，从而使得从纤维素出发可以一步而制得水溶性或至少可水分散的纤维素衍生物。由于弃用了有机溶剂，所以物料的后处理也就显著简化了。得到产品，且不含有在制备过程中所用有机溶剂的残余物，如二噁烷。

在本发明方法中，可以使用各种来源和特性的纤维素。优选可使用机械粉碎的例如碎屑、纤维或粉末形式的纤维素（山毛榉属、云杉属、松属、桉树属、棉花）。

同样可使用纤维素衍生物。纤维素衍生物是，例如，羧甲基－、羟甲基－、羟丙基－、甲基－和乙基纤维素和以羧甲基、羟乙基、羟丙基、甲基和乙基取代基混合取代的多糖。特别优选的是甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基羟丙基纤维素和乙基羟丙基纤维素。

优选使用不溶于水的纤维素醚或在水中具有热絮凝点的纤维素醚。

用于反应的纤维素衍生物的总取代度优选在0.01至4、更优选在0.1至3之间。烷基取代基的平均取代度($DS_{烷基}$)为0至2.5，优选0至1.7。羟烷基取代基的摩尔取代度($MS_{羟烷基}$)为0至3.5，优选0至2.5。

适合作为醚化试剂的是具有如下通式的化合物

$$X-(CH_2)_n-NR_1R_2$$

其中

X 表示离去基团，优选是氯、溴、碘或磺酸基R'SO_3，且R'为具有1－24个C原子的芳族或脂族基团，例如甲苯甲酰或甲基，

n 必须至少为2，

基团R_1和R_2相互独立地为脂族或支链或环状的视需要被杂原子取代的且具有1－24个C原子的烷基或芳基取代基，或者为H。两个基团R_1和R_2可以共同与氮构成环。

特别优选X为氯。

本发明所用的醚化试剂的例子是N－2－氯乙基－二异丙基胺、N－2－氯乙基－二乙胺、N－3－氯丙基－二乙胺、N－2－氯乙基－二甲基胺和N－2－氯丙基－二甲基胺。基团R_1和R_2可以与氮一起构成环状基团。本发明所用的其中两个基团R_1和R_2与氮一起构成环的醚化试剂的例子是N－2－氯乙基－吡咯烷、N－2－氯乙基－哌啶和N－2－氯乙基－吗啉。醚化试剂可以以铵盐的形式，优选氢氯化物的形式使用。既可以使用固体又可以使用溶于水或另外溶剂中的例如65重量％或50重量％的溶液。

优选使用N－2－氯乙基－二异丙胺盐酸盐和N－2－氯乙基－二乙胺盐酸盐。

如果使用纤维素作为原料产品，则对于每摩尔葡萄糖酐使用约0.1－3mol、优选0.3－2mol、特别优选约1－2mol的醚化试剂。

如果使用纤维素衍生物，则每摩尔葡萄糖酐使用0.01－1.5mol、优选0.1－1mol、特别优选0.1－0.8mol的醚化试剂则已足够。

在反应之前，用约5－60重量％、优选30－55重量％的碱、优选氢氧化钠的水溶液来碱化纤维素或纤维素衍生物。碱化作用可以直接在反应温度下进行。

例如也可以在反应之前用碱、优选氢氧化钠的5－60重量％的水溶液处理纤维素或纤维素衍生物，并在室温下搅拌10－120min。然后，压榨到一定的残余水分量。接着，将如此活化的纤维素，例如碱纤维素或视需要为氢氧化铵预先溶胀的纤维素，或活化的纤维素衍生物转移到反应设备中去。适于该活化模式的除了纤维素外还有不溶于水的纤维素衍生物。

原则上也可使用例如四烷基铵氢氧化物或碳酸钠作为碱，但优选使用碱金属氢氧化物，特别优选氢氧化钠。一部分碱可作为固体添加。

优选使用每摩尔醚化试剂至少0.1当量的碱，特别优选至少0.3当量。最高应使用每摩尔醚化试剂2当量的碱，优选最高1.5mol且在一个

特别优选的实施方式中最高1.2mol。

当使用铵盐例如作为盐酸盐形式的醚化试剂时，则碱量要相应地提高。然后，还必须另外添加以铵盐计的至少一当量的碱，用以从铵盐例如从盐酸盐中释放出胺。

纤维素对水的比例应在1:5至1:40Mol每Mol葡萄糖酐单元，且优选为1:10至1:30重量份。

在15－95℃的温度下和30min－12h的时间间隔内处理反应混合物，且优选选择以下参数：40－80℃和1－4h。

为了避免和最小化分子量降解，可以整体或部分地在惰性气体，例如氮气或氩气条件下进行反应。

合适的反应参数是本领域技术人员公知的并且可以通过设计试验得到。设备应能实现反应物料的彻底混合和对其加热。

特别合适的反应设备是例如由双槽形捏合腔构成的捏合机，且两个任选相互刮削的且通常是Z或Σ形的捏合桨叶在该腔室内旋转并且它们几乎遍及整个的捏合腔。总体上，通过叶片面的相互交替地接近和远离而在捏合料中压倒性地形成很高的压力、张力和剪切力。因此就能保证高粘的材料获得良好的充分混合。[Ramesh R. Hemrajani in: Kirk－Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Mixing and Blending; 12.Mixing of Dry Solid and Pastes"; John Wiley & Sons, 1995.DOI: 10.1002/0471238961.1309240908051318.a01, Article Online Posting Date: December 4, 2000]

将反应物料容纳在水或溶剂/水混合物中，视需要进行中和，用合适的溶剂洗涤，干燥并视需要研磨。

适用于洗涤产品的溶剂是产品在其中不会或只会很少溶胀的那些。根据本发明的方法，如果弃用中和过程，则就优选用水提纯含氨基的纤维素衍生物。只要滤液的pH>7、优选>8（在1重量％的水溶液中测得），则产品只会很微量地溶胀或溶解。然后，如果希望的话，还可以采用视需要含水的有机溶剂或溶剂混合物，例如丙酮来进行进一步的洗涤过程。接着，可以将产品进一步处理成游离胺的形式，或者利用酸使之完全或部分地转化成铵的形式，然后再行处理。

如果希望，也可以在反应之后使反应物料与选自来源于无机酸或有机酸类的酸，优选盐酸相混。然后，比较理想地是用视需要含水的

有机溶剂或溶剂混合物，如含水丙酮来进行进一步的洗涤。如果以这种方法中和，则产品的pH优选为7－4，特别优选为约6.5－5。

如有需要，可以在不进行特殊提纯的条件下使反应产物进一步经历同样类型的反应，以提高氮含量和由此提高DS。根据本发明方法中所述的一种方案，也可以用不同的含氨基醚化试剂进行混合醚化作用。

本发明方法的特征是过程简单且纤维素处理过程温和。该方法可通用于许多种纤维素。在一个反应步骤中可以得到具有0.5至1.5的取代度的含氨基纤维素衍生物。如果弃用有机溶剂则在大多数情况下不需要使用防爆设备。

本发明的另一主题在于含氨基的纤维素衍生物，其

a) 含有－$(CH_2)_n$－NR_1R_2型的取代基，其键接在纤维素或侧链上，例如羟烷基链，其中n为至少2，而基团R_1和R_2相互独立地为脂族或支链或环状的、视需要为杂原子取代的且具有1－24个C原子的烷基或芳基取代基或者为H，或者两个基团R_1和R_2可与氮一起构成环，和

b) 含有R_3型的烷基取代基，其中优选R_3=－$(CH_2)_m$－CH_3且m=0－3而$DS_{烷基}$>0.1，和

c) 含有羟烷基取代基，且优选是选自羟乙基、羟丙基、羟丁基，其中$MS_{羟烷基}$>0.1，和

d) 具有的取代基－$(CH_2)_n$－NR_1R_2以及R_3和羟烷基的总取代度(各个取代度的总和)为0.8至2.5，该值由氮含量[对于取代基－$(CH_2)_n$－NR_1R_2]或者根据Zeisel分解[DS烷基，对于取代基R_3或羟烷基]确定。

所得到的含氨基纤维素衍生物可以有着多方面应用，例如在化妆品制剂中，特别是毛发护理剂和毛发洗涤剂。它们也可以用于水处理中，特别是作为絮凝助剂或者用于造纸中，特别是用作保水助剂。这些所述的应用也是本发明的主题。

实施例1

在5L的24％氢氧化钠水溶液中碱化243g(1.5mol)含有湿气的经研磨的云杉亚硫酸纸浆（Zellstoff），压榨到AGU:NaOH:水之比为1:4:29并且转移到具有5 l容量的卧式捏合机中。在加热到65℃之后，于强烈捏合条件下添加入溶于323g水中的600g(3mol)N,N－二异丙基氨乙基氯

化物氢氯化物（65％溶液），并继续捏合3h。由此在液剂中得到AGU:NaOH:介质:水=1:4:2:40的反应物比例。将所形成的反应产物从过量的反应液体中抽出并用温水洗涤，直至流走的洗涤用水的pH值保持恒定。在干燥后得到具有5.80%氮含量（DS1.14）的白色粉末。

实施例2

用5L的25％氢氧化钠水溶液浇注243g(1.5mol)的纸浆，并在室温下搅拌1h。然后进行压榨，直至葡萄糖酐:NaOH:水之比为1:4:20。在5min内向所形成的碱纤维素中加入491g(3mol)N,N－二异丙基氨乙基氯化物（游离碱）并加热到65℃。在3h的反应时间之后将所形成的高粘度物料容纳在水中并机械研碎。通过强烈洗涤而去除盐和副产物。由元素分析计算得的氮含量为5.85%（DS1.44）。

实施例3

用5L的31％氢氧化钠水溶液碱化243g(1.5mol)的纤维素，并接着压榨预先压榨过的滤饼，直至葡萄糖酐:NaOH:水之比为1:4:20。在加热到55℃之后，添加入固体形式的600g(3mol)N,N－二异丙基氨乙基氯化物氢氯化物并在40min^{-1}条件下强烈捏合3h。用水洗涤反应产物。干燥之后测得氮含量达到5.45%(DS1.26)。

实施例4

用595ml的17％的氢氧化钠水溶液混入到169g(1mol)的N,N－二甲基氨乙基纤维素（%N: 0.87－DS:0.10）中，由此使AGU:NaOH:水之比达到1:3:32.5并接着进行充分捏合。在捏合机中加热至80℃之后，向其中加入327g（2mol）的N,N－二异丙基氨乙基氯化物。捏合4小时之后，使反应混合物与乙醇/水(1:1 v/v)相混并用稀释的盐酸中和。进入溶液的聚合物通过添加NaOH而析出，用丙酮再洗涤和对其干燥。此时，再次测定的氮含量为6.03％（DS:1.22）。

实施例5

使162g(1mol)的木材纸浆与327g(2mol)的N,N－二异丙基氨乙基氯化物相混并在室温下于排掉空气条件下存储12小时。接着添加300ml的

30％的氢氧化钠水溶液并在60℃下捏合反应物4h。并且，液剂中达到以下的反应物比例：葡萄糖酐:NaOH:试剂:水＝1:3:2:15.5。反应结束后进行压榨并反复用水洗涤，直至流出的洗涤水接近中性。干燥后对白色产物进行颗粒化。根据元素分析法测定氮含量为5.97%(DS1.50)。

实施例6

在混合器中使243g(1.5mol)含有湿气的经研磨的纸浆与50％的氢氧化钠（6mol）相混并混合45分钟。再追加3mol的N,N－二异丙基氨乙基氯化物（65％溶液）并继续反应4h。由此在反应混合物中达到AGU:NaOH:介质:水的反应物之比为1:4:2:21.5。将所形成的反应产物从过量的反应液体中抽出并用温水洗涤，直至流走的洗涤用水的pH值保持恒定。在干燥后得到具有5.80%氮含量（DS1.14）的白色粉末。