



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109312264 A

(43)申请公布日 2019.02.05

(21)申请号 201780034826.1

(22)申请日 2017.05.11

(30)优先权数据

16173321.7 2016.06.07 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.12.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/061314 2017.05.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/211535 DE 2017.12.14

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 C·布鲁恩 A·贝勒

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张双双 刘金辉

(51)Int.Cl.

C11D 1/83(2006.01)

A61K 8/46(2006.01)

A61K 8/41(2006.01)

A61K 8/36(2006.01)

A61Q 5/02(2006.01)

A61Q 11/00(2006.01)

A61Q 9/02(2006.01)

A61Q 19/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

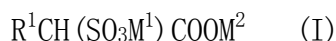
含水表面活性剂组合物

(57)摘要

本发明公开了各自含有一种或多种 α -磺基脂肪酸二盐、磺基酮、甜菜碱、皂、硫酸的无机盐和水的含水表面活性剂组合物,其中所述化合物(A)的结构和要满足的界限条件可见于权利要求中。所述组合物具有良好发泡能力和良好皮肤相容性且泡沫具有令人愉悦的感官触觉,且该组合物适用于化妆品试剂以及洗涤剂 and 清洁剂。

1. 一种含水表面活性剂组合物, 包含:

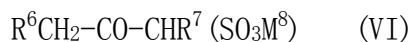
- 一种或多种通式 (I) 的 α -磺基脂肪酸二盐 (A),



其中基团 R^1 是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基或链烯基, 并且基团 M^1 和 M^2 相互独立地选自包含如下的组: H, Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺,

- 一种或多种选自化合物 (F) 和化合物 (G) 的磺基酮 (B),

其中所述化合物 (F) 具有通式 (VI):



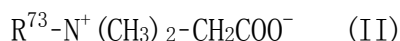
其中基团 R^6 和 R^7 相互独立地是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基和基团 M^8 选自包含如下的组: H, Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺, 和

其中所述化合物 (G) 具有通式 (VII):



其中基团 R^8 和 R^9 相互独立地是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基和基团 M^9 和 M^{10} 相互独立地选自包含如下的组: H, Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺,

- 一种或多种通式 (II) 的甜菜碱 (X):



其中基团 R^{73} 是具有8-20个碳原子的直链或支化烷基,

- 一种或多种通式 (III) 的化合物 (C):



其中基团 R^4 是具有7-19个碳原子的直链或支化烷基或链烯基, 且基团 M^5 选自包含如下的组: H, Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺。就此而言, 特别优选的链烷醇胺是单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和单异丙醇胺,

- 一种或多种通式 (IV) 的硫酸的无机盐 (D):

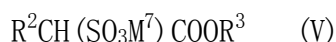


其中 M^6 选自包含如下的组: Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺。就此而言, 特别优选的链烷醇胺是单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和单异丙醇胺,

- 水,

其中适用以下条件:

- 如果含水表面活性剂组合物包含一种或多种通式 (V) 的酯磺酸盐 (E),



其中基团 R^2 是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基或链烯基, 并且基团 R^3 是具有1-20个碳原子的直链或支化烷基或链烯基, 其中基团 R^3 在逻辑上仅在3个以上碳原子时可以是链烯基或者支化的, 并且基团 M^7 选自包含如下的组: Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺, 则情况是化合物 (A) 基于化合物 (A) 和 (E) 的总量必须以50重量%或更多的程度, 尤其是90重量%或更多的程度存在。

2. 根据权利要求1的组合物, 其中式 (I) 中的基团 R^1 是具有10-16个碳原子的饱和直链烷基, 其中就化合物 (A) 而言, 情况是其中基团 R^1 是癸基或十二烷基的化合物 (A) 的分数基于化合物 (A) 的总量为90重量%或更多。

3. 根据权利要求1或2的组合物, 其中基团 M^1 和 M^2 选自包含如下的组: H (氢) 和 Na (钠)。

4. 根据权利要求1-3中任一项的组合物在化妆产品以及洗涤剂 and 清洁剂中的用途。

5. 根据权利要求1-3中任一项的组合物在洗发香波、沐浴凝胶、皂、合成洗涤剂、洗涤膏、洗涤液、擦洗制剂、泡沫浴、油浴、沐浴浴、剃须泡沫、剃须液、剃须膏和牙齿护理产品形式的化妆产品中的用途。

6. 根据权利要求1-3中任一项的组合物在用于清洁硬表面的具有低pH值的产品,例如浴室和厕所清洁剂等,以及用于卫生设施的清洁和/或芳香凝胶中的用途。

含水表面活性剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及含有 α -磺基脂肪酸二盐、磺基酮、皂、硫酸的无机盐和特定甜菜碱(X)的含水表面活性剂组合物。

现有技术

[0002] 阴离子表面活性剂是一些最普遍的界面活性化合物,除了用于洗涤剂 and 清洁剂外,还用于化妆品领域的各种用途。如特别是在化妆品中所用的常规阴离子表面活性剂是烷基醚硫酸盐(烷基聚醚硫酸盐,脂肪醇聚二醇醚硫酸盐,还简称醚硫酸盐)的盐。它们的特征在于强发泡能力、高清洁能力、对硬度和油脂的低敏感性,并广泛用于生产化妆产品,例如洗发香波、泡沫或淋浴浴以及手洗餐具洗涤剂。

[0003] 对于许多目前的应用,除了良好界面活性作用外,还对阴离子表面活性剂提出了其他要求。在化妆品中尤其要求高皮肤相容性。此外,通常要求良好发泡能力和令人愉悦的泡沫感官触感。此外,需要可至少部分地由生物来源,特别是可再生原料制备的阴离子表面活性剂。

[0004] WO-A-92/15660公开了含有磺基油酸二盐的液体清洁剂。据公开该磺基油酸二盐能够降低用于清洁剂的表面活性剂或表面活性剂混合物的粘度-特别是基于脂肪烷基硫酸盐、脂肪烷基醚硫酸盐、烷基聚葡萄糖苷和脂肪酸单乙醇酰胺的那些-且实际上与加入乙醇或水溶助长剂相比同样有效或甚至更好(第2页第2段)。

[0005] WO-A-2011/049,932公开了包含如下的含水组合物:a)至少一种水溶助长剂,b)至少一种烷基甜菜碱或烷基磺基甜菜碱,0至约3%电解质。水溶助长剂a)可呈磺化脂肪酸或其酯的形式,其可以以酸形式或作为盐以及以彼此的混合物形式存在。

[0006] 发明描述

[0007] 本发明的目的是提供含水表面活性剂组合物,其特征在于下文所述的性能:

- [0008] • 良好发泡能力。
- [0009] • 令人愉悦的泡沫感官触感。
- [0010] • 良好皮肤相容性。

[0011] 首先,本发明提供包含如下的含水表面活性剂组合物:

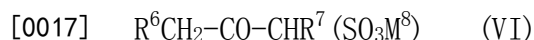
- [0012] • 一种或多种通式(I)的 α -磺基脂肪酸二盐(A),



[0014] 其中基团 R^1 是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基或链烯基,并且基团 M^1 和 M^2 相互独立地选自包含如下的组:H,Li,Na,K,Ca/2,Mg/2,铵和链烷醇胺,

- [0015] • 一种或多种选自化合物(F)和化合物(G)的磺基酮(B),

[0016] 其中所述化合物(F)具有通式(VI):



[0018] 其中基团 R^6 和 R^7 相互独立地是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基和基团 M^8 选自包含如下的组:H,Li,Na,K,Ca/2,Mg/2,铵和链烷醇胺,和

[0019] 其中所述化合物 (G) 具有通式 (VII) :

[0020] $(\text{SO}_3\text{M}^9)\text{R}^8\text{CH}-\text{CO}-\text{CHR}^9(\text{SO}_3\text{M}^{10})$ (VII)

[0021] 其中基团 R^8 和 R^9 相互独立地是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基和基团 M^9 和 R^{10} 相互独立地选自包含如下的组: H, Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺, 和

[0022] • 一种或多种通式 (II) 的甜菜碱 (X) :

[0023] $\text{R}^{73}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{COO}^-$ (II)

[0024] 其中基团 R^{73} 是具有8-20个碳原子的直链或支化烷基,

[0025] • 一种或多种通式 (III) 的化合物 (C) :

[0026] R^4COOM^5 (III)

[0027] 其中基团 R^4 是具有7-19个碳原子的直链或支化烷基或链烯基, 且基团 M^5 选自包含如下的组: H, Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺。就此而言, 特别优选的链烷醇胺是单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和单异丙醇胺,

[0028] • 一种或多种通式 (IV) 的硫酸的无机盐 (D) :

[0029] $(\text{M}^6)_2\text{SO}_4$ (IV)

[0030] 其中 M^6 选自包含如下的组: Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺。就此而言, 特别优选的链烷醇胺是单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和单异丙醇胺,

[0031] • 水,

[0032] 其中适用以下条件:

[0033] • 如果含水表面活性剂组合物包含一种或多种通式 (V) 的酯磺酸盐 (E) ,

[0034] $\text{R}^2\text{CH}(\text{SO}_3\text{M}^7)\text{COOR}^3$ (V)

[0035] 其中基团 R^2 是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基或链烯基, 并且基团 R^3 是具有1-20个碳原子的直链或支化烷基或链烯基, 其中基团 R^3 在逻辑上仅在3个碳原子以上时可以是链烯基或者支化的, 并且基团 M^7 选自包含如下的组: Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺, 则情况是化合物 (A) 基于化合物 (A) 和 (E) 的总量必须以50重量%或更多, 特别是90重量%或更多的程度存在。

[0036] 本发明含水表面活性剂组合物的特征在于以下有利性能:

[0037] • 良好发泡能力和令人愉悦的泡沫感官触感。就此而言, 应可注意特别是在化妆品领域中, 发泡能力可被理解为意指不同方面, 例如为了评估泡沫, 可以使用任意泡沫体积、泡沫稳定性、泡沫弹性、泡沫的水含量以及泡沫的光学特征, 例如孔尺寸。本发明组合物在初始发泡期间具有大泡沫体积。在实践中, 初始发泡在相对短的时间内 (几秒至一分钟) 进行。通常在初始发泡期间, 通过在手、皮肤和/或头发之间摩擦来涂抹沐浴凝胶或香波并使其发泡。在实验室中, 可以评估表面活性剂水溶液的发泡行为, 例如通过借助搅拌、摇动、泵送、鼓泡通过气流或以其他方式在相对短的时间内搅动溶液。泡沫感官触感的主观评估可以由测试对象进行。为此目的, 可以评估诸如乳液分层、弹性、泡沫的模塑性的方面。

[0038] • 良好的皮肤和粘膜相容性。这些可以通过本领域技术人员已知的体外方法 (例如RBC或HET-CAM) 以及由测试对象 (例如斑贴测试) 检测。

[0039] • 对皮肤和头发的出色护理性能。这可以例如在测试对象中通过参考主观皮肤感觉 (光滑度, 干燥度等) 或触觉和经处理的头发的感觉来评估。也可以使用机械测量方法如头发的可梳理性。

[0040] • 良好的储存稳定性。情况是含水组合物在数周的时间内没有显现出任何可见的(例如浑浊,变色,相分离)或可测量的(例如pH,粘度,活性物质含量)变化。

[0041] • 良好的适用性和加工性。该组合物可以在引入水时快速且无需提供热而溶解。

[0042] • 良好的明显溶解性和透明度。含水表面活性剂组合物不具有沉淀或浑浊的倾向。

[0043] • 足够高的粘度,这在本发明的上下文中应理解为意指1000mPas或更高的值(使用Brookfield RV实验室流变仪在23°C,12rpm,转子设定RV 02至07(取决于粘度范围选择转子)下测量)。如所已知的,“mPas”表示毫帕秒。

[0044] • 良好的清洁性能。含水表面活性剂组合物适用于由固体或织物表面除去和乳化污垢,尤其是脂肪或含油污垢。

[0045] 化合物(A)

[0046] 在本发明的上下文中称为 α -磺基脂肪酸二盐的化合物(A)对于本发明含水表面活性剂组合物是必须的。它们具有上述式(I):

[0047] $R^1CH(SO_3M^1)COOM^2$ (I),

[0048] 其中基团 R^1 是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基或链烯基,并且基团 M^1 和 M^2 相互独立地选自包含如下的组:H,Li,Na,K,Ca/2,Mg/2,铵和链烷醇胺。在这种情况下,上述条件适用于化合物(A):

[0049] 在一个实施方案中,其中基团 R^1 是链烯基的化合物(A)的分数基于含水表面活性剂组合物中的化合物(A)的总量为3重量%或更少。

[0050] 就基团 M^1 和 M^2 而言,在这种情况下特别优选选自由如下组成的组的链烷醇胺:单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和单异丙醇胺。

[0051] 在一个优选实施方案中,式(I)中的基团 R^1 是具有10-16个碳原子的饱和直链烷基,其中就化合物(A)而言,情况是其中基团 R^1 是癸基和/或十二烷基的化合物(A)的分数基于化合物(A)的总量为70重量%或更多,尤其是90重量%或更多。

[0052] 式(I)中的基团 M^1 和 M^2 优选选自包含H(氢)和Na(钠)的组。

[0053] 化合物(A)可以通过本领域技术人员已知的所有合适方法制备。这里特别优选的制备方法是相应羧酸的硫酸化。这里使相应羧酸,特别是相应脂肪酸与气态三氧化硫反应,其中三氧化硫的用量优选使得 SO_3 与脂肪酸的摩尔比为1.0:1-1.1:1。然后将以这种方式得到的粗产物(其为酸性硫酸化产物)部分或完全中和,其中优选用NaOH水溶液完全中和。如果需要,还可以进行纯化步骤和/或漂白(用于调节所需浅色产物)。

[0054] 在一个特别优选的实施方案中,化合物(A)以工业级形式使用。这意指将相应羧酸,特别是天然脂肪酸用气态三氧化硫硫酸化,由此在部分或完全中和所得酸性硫酸化产物后,得到化合物(A)、(C)和(D)的混合物。通过相应调节反应参数(特别是羧酸和三氧化硫的摩尔比,以及反应温度),可以控制化合物(A)、(C)和(D)的比例。化合物(C)和(D)描述在下文中。

[0055] 在本发明的上下文中,优选具有以下组成的那些 α -磺基脂肪酸二盐的工业级混合物:

[0056] • (A)的含量为60-100重量%,

[0057] • (C)的含量为0-20重量%,

[0058] • (D)的含量为0-20重量%，

[0059] 条件是该混合物中的组分(A)、(C)和(D)的总和为100重量%。

[0060] 化合物(B)

[0061] 如上所详述,除化合物(A)和水外,本发明含水表面活性剂组合物包含一种或多种选自化合物(F)和(G)的磺基酮(B)。

[0062] 化合物(F)具有通式(VI):

[0063] $R^6CH_2-CO-CHR^7(SO_3M^8)$ (VI),

[0064] 其中基团 R^6 和 R^7 相互独立地是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基,并且基团 M^8 选自包含如下的组:H,Li,Na,K,Ca/2,Mg/2,铵和链烷醇胺。就此而言,特别优选的链烷醇胺是单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和单异丙醇胺。

[0065] 在本发明的上下文中,化合物(F)被称为单磺基酮。

[0066] 在一个优选实施方案中,式(VI)中的基团 R^6 和 R^7 相互独立地是具有10-16个碳原子的饱和直链烷基,其中就化合物(F)而言,情况是其中基团 R^6 和 R^7 为癸基和/或十二烷基的化合物(F)的分数基于化合物(F)的总量为70重量%或更多,优选90重量%或更多。在一个实施方案中,式(VI)中的基团 M^8 选自包含H和Na的组。

[0067] 化合物(G)具有通式(VII):

[0068] $(SO_3M^9)R^8CH-CO-CHR^9(SO_3M^{10})$ (VII),

[0069] 其中基团 R^8 和 R^9 相互独立地是具有6-18个碳原子的直链或支化烷基,并且基团 M^9 和 M^{10} 相互独立地选自包含如下的组:H,Li,Na,K,Ca/2,Mg/2,铵和链烷醇胺。就此而言,特别优选的链烷醇胺是单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和单异丙醇胺。

[0070] 在本发明的上下文中,化合物(G)被称为二磺基酮。

[0071] 在一个优选实施方案中,式(VII)中的基团 R^8 和 R^9 相互独立地是具有10-16个碳原子的饱和直链基团,其中就化合物(G)而言,情况是其中基团 R^8 和 R^9 为癸基和/或十二烷基的化合物(G)的分数基于化合物(G)的总量为70重量%或更多,优选90重量%或更多。在一个实施方案中,式(VII)中的基团 M^9 和 M^{10} 选自包含H和Na的组。

[0072] 化合物(F)和(G)的制备不受任何特别限制,且它们可以通过本领域技术人员已知的所有方法制备。

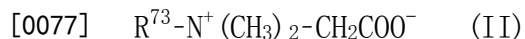
[0073] 在一个实施方案中,化合物(F)和(G)通过用气态三氧化硫磺化相应酮来制备,如德国公开说明书DE-A-42,20,580中所述。

[0074] 在另一实施方案中,化合物(F)和(G)的制备由脂肪酸开始。在这种情况下,用气态三氧化硫使液体脂肪酸硫酸化的进行使得在这种情况下除二盐(A)之外,还形成化合物(F)和(G),这可以由于如下进行硫酸化而进行:调节脂肪酸原料(其也可以以不同链长的脂肪酸的混合物形式使用)与三氧化硫的比例使得每摩尔脂肪酸使用1.0-1.5mol,尤其是1.0-1.25mol SO_3 。将脂肪酸在70-100°C的储罐温度下引入反应器中。在硫酸化后,保持所得液体硫酸化产物并在温度受控的后反应盘管中在该温度下老化5-20分钟。然后用含水碱,优选氢氧化钠进行中和,通常在5-10,特别是5-7的pH范围内。随后,酸性漂白-这里将pH值调节至7或更低的值-可以用过氧化氢进行。

[0075] 化合物(X)

[0076] 在本发明的上下文中称为甜菜碱的化合物(X)对于本发明含水表面活性剂组合物

是必须的。它们具有通式 (II)：



[0078] 其中基团 R^{73} 是具有8-20个碳原子的直链或支化烷基。

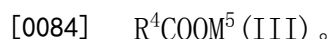
[0079] 化合物 (X) 可通过本领域技术人员已知的所有合适方法制备,例如通过使叔胺与氯乙酸在氢氧化钠存在下反应。

[0080] 在一个优选实施方案中,式 (IIa) 中的基团 R^{73} 为具有12-18个碳原子的直链烷基。

[0081] 甜菜碱优选为椰油基甜菜碱 (INCI 名称)。

[0082] 化合物 (C)

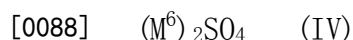
[0083] 化合物 (C) 对于本发明含水表面活性剂组合物是必须的。化合物 (C) 具有通式 (III)：



[0085] 在式 (III) 中,基团 R^4 是具有7-19个碳原子的直链或支化烷基或链烯基,且基团 M^5 选自包含如下的组: H, Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺。就此而言,特别优选的链烷醇胺是单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和单异丙醇胺。

[0086] 化合物 (D)

[0087] 在本发明的上下文中称为硫酸的无机盐 (D) 的化合物 (D) 对于本发明含水表面活性剂组合物是必须的。化合物 (D) 具有通式 (IV)：



[0089] 其中 M^6 选自包含如下的组: Li, Na, K, Ca/2, Mg/2, 铵和链烷醇胺。就此而言,特别优选的链烷醇胺是单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和单异丙醇胺。

[0090] 如果需要,本发明含水表面活性剂组合物可以额外包含一种或多种其它表面活性剂,其就结构而言不属于上述化合物 (A)、(B)、(X)、(C) 或 (D)。这些表面活性剂可以是阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂。

[0091] 组合物的用途

[0092] 本发明的另一主题是前述组合物在化妆产品以及洗涤剂和清洁剂中的用途。

[0093] 就化妆产品而言,这里特别优选尤其以洗发香波、沐浴凝胶、皂、合成洗涤剂、洗涤膏、洗涤液、擦洗制剂、泡沫浴、油浴、沐浴浴、剃须泡沫、剃须液、剃须膏和牙齿护理产品 (例如牙膏、漱口水等) 形式存在的那些。

[0094] 就清洁剂而言,这里优选尤其是用于清洁硬表面的具有低pH值的产品,例如浴室和厕所清洁剂等,以及用于卫生设施的清洁和/或芳香凝胶 (frangrance gel)。