



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101790554 A

(43) 申请公布日 2010. 07. 28

(21) 申请号 200880101583. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 07. 29

C08G 65/327(2006. 01)

B01F 17/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

A61K 8/86(2006. 01)

102007036187. 6 2007. 08. 02 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 02. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/006221 2008. 07. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/015859 DE 2009. 02. 05

(71) 申请人 科莱恩金融 (BVI) 有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉

(72) 发明人 P·克卢格 F-X·舍尔 W·希姆舍

A·奥波豪塞尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

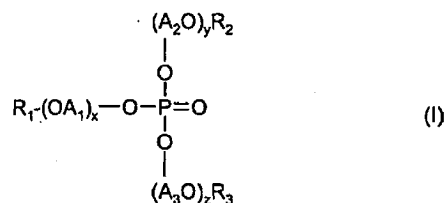
权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

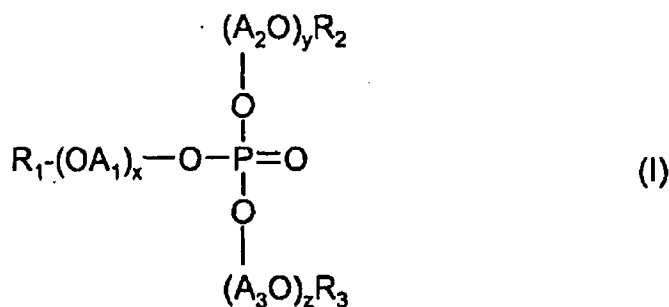
具有高烷氧基化度的烷氧基化的磷酸三酯

(57) 摘要

本发明涉及一种式 (I) 的烷氧基化的磷酸三酯, 其中 x、y 和 z 各自表示 51 ~ 200 的数。特别地, 所述式 (I) 的烷氧基化的磷酸三酯的特征在于其具有有利的增稠性质。



1. 式 (I) 的磷酸三酯



其中

R_1 、 R_2 和 R_3 可相同或不同,为具有 6 ~ 30 个,优选 8 ~ 22 个,特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的饱和烷基;为具有 6 ~ 30 个,优选 8 ~ 22 个,特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的单或多不饱和烯基;或者为芳基,尤其是苯基,所述芳基可被 1 ~ 3 个支化的烷基所取代,所述烷基每种情况下彼此独立地具有 3 ~ 18 个,优选 4 ~ 12 个碳原子;

各个基团 $(OA_1)_x$ 、 $(A_2O)_y$ 和 $(A_3O)_z$ 每种情况下彼此独立地由选自 CH_2CH_2O 、 C_3H_6O 和 C_4H_8O 的单元组成,其中在各个基团 $(OA_1)_x$ 、 $(A_2O)_y$ 和 $(A_3O)_z$ 内的单元 CH_2CH_2O 、 C_3H_6O 和 C_4H_8O 可以嵌段状或无规分布方式排列;并且

x 、 y 和 z 每种情况下彼此独立地为 51 ~ 200,优选 55 ~ 150,特别优选 60 ~ 100 的数。

2. 如权利要求 1 所述的磷酸三酯,其特征在于,残基 R_1 、 R_2 和 R_3 可相同或不同,为具有 6 ~ 30 个,优选 8 ~ 22 个,特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的饱和烷基;或者为具有 6 ~ 30 个,优选 8 ~ 22 个,特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的单或多不饱和烯基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的磷酸三酯,其特征在于,单元 OA_1 、 OA_2 和 OA_3 是 CH_2CH_2O 。

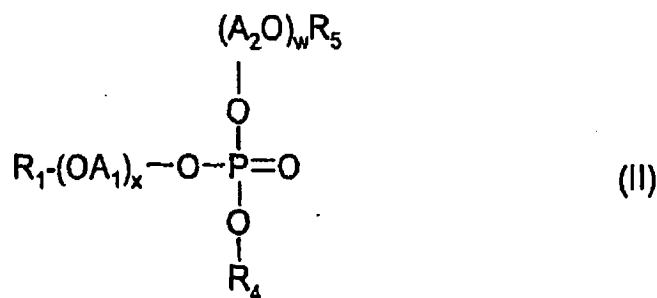
4. 如权利要求 1 ~ 3 中一项或多项所述的磷酸三酯,其特征在于,残基 $R_1-(OA_1)_x$ 、 $R_2-(OA_2)_y$ 和 $R_3-(OA_3)_z$ 衍生自选自如下组的脂肪醇乙氧基化物:具有 51 ~ 200 个 EO 单元 ($EO = CH_2CH_2O$),优选具有 55 ~ 150 个 EO 单元,特别优选具有 60 ~ 100 个 EO 单元的脂肪醇乙氧基化物,其中相应的脂肪醇残基 R_1O- 、 R_2O- 和 R_3O- 衍生自选自如下组的醇:辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、十六烷醇、十八烷醇、二十烷醇、二十二醇,具有碳链片段 8 ~ 22 的脂肪醇,优选 C_{10}/C_{12} 脂肪醇、 C_{12}/C_{14} 脂肪醇、 C_{12}/C_{15} 脂肪醇和 C_{16}/C_{18} 脂肪醇,特别优选具有 80 个氧化乙烯单元的 $C_{16/18}$ 脂肪醇乙氧基化物,支化的脂肪醇,优选格尔伯特醇,以及单不饱和的脂肪醇,优选 δ -9-顺式-十六烷醇、 δ -9-顺式-十八烷醇、反式-9-十八烷醇和顺式- δ -11-十八烷醇。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的磷酸三酯,其特征在于,基团 $(OA_1)_x$ 、 $(OA_2)_y$ 和 $(OA_3)_z$ 每种情况下由 CH_2CH_2O 和 C_3H_6O 单元构成,其中在各个基团 $(OA_1)_x$ 、 $(OA_2)_y$ 和 $(OA_3)_z$ 内的单元 CH_2CH_2O 和 C_3H_6O 可以嵌段状或无规分布方式排列,并且每种情况下含有 51 ~ 199 个,优选 55 ~ 150 个,特别优选 60 ~ 100 个 CH_2CH_2O 单元和 1 ~ 20 个,优选 1 ~ 10 个,特别优选为 2 ~ 5 个 C_3H_6O 单元。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中一项或多项所述的磷酸三酯,其特征在于,所述磷酸三酯是不含氯的。

7. 含有一种或多种权利要求 1 ~ 6 中一项或多项所述的式 (I) 的磷酸三酯和一种或多

种式 (II) 的磷酸酯的混合物：



其中

R_1 为具有 6 ~ 30 个, 优选 8 ~ 22 个, 特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的饱和烷基; 为具有 6 ~ 30 个, 优选 8 ~ 22 个, 特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的单或多不饱和烯基; 或者为芳基, 尤其是苯基, 所述芳基可被 1 ~ 3 个支化的烷基所取代, 所述烷基每种情况下彼此独立地具有 3 ~ 18 个, 优选 4 ~ 12 个碳原子,

R_4 为 H、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Al^{+++} 、 NH_4^+ 或者季铵离子 $[HNR^aR^bR^c]^+$, 其中 R^a 、 R^b 和 R^c 彼此独立地为氢, 具有 1 ~ 22 个碳原子的线性或支化的烷基, 具有 2 ~ 22 个碳原子的线性或支化的单或多不饱和烯基, 具有 2 ~ 10 个碳原子的线形单羟基烷基, 优选单羟基乙基或单羟基丙基, 或者具有 3 ~ 10 个碳原子的线性或支化的二羟基烷基,

R_5 具有 R_1 或 R_4 的含义,

各个基团 $(OA_1)_x$ 和 $(A_2O)_w$ 每种情况下彼此独立地由选自 CH_2CH_2O 、 C_3H_6O 和 C_4H_8O 的单元构成, 其中在各个基团 $(OA_1)_x$ 和 $(A_2O)_w$ 内的单元 CH_2CH_2O 、 C_3H_6O 和 C_4H_8O 可以嵌段状或无规分布方式排列,

x 是 51 ~ 200, 优选 55 ~ 150, 特别优选 60 ~ 100 的数, 以及

w 是 0 或者 51 ~ 200, 优选 55 ~ 150, 特别优选 60 ~ 100 的数。

8. 如权利要求 7 所述的混合物, 其特征在于, 所述混合物由式 (I) 和 (II) 的化合物组成。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的混合物, 其特征在于, 式 (I) 的磷酸三酯的量为大于 80.0 重量%, 优选 82.0 ~ 95.0 重量%, 特别优选 85.0 ~ 89.0 重量%, 基于式 (I) 和 (II) 的磷酸酯的总重计。

10. 如权利要求 7 ~ 9 中一项或多项所述的混合物, 其特征在于, 所述混合物含有一种或多种式 (II) 的磷酸酯, 其中 R_5 具有 R_1 的含义, 并且 w 为 51 ~ 200, 优选 55 ~ 150, 特别优选 60 ~ 100 的数, 其以 5.0 ~ 18.0 重量%, 优选 10.0 ~ 17.0 重量%, 特别优选 11.0 ~ 15.0 重量%的量存在, 基于式 (I) 和 (II) 的磷酸酯的总重计。

11. 如权利要求 7 ~ 10 中一项或多项所述的混合物, 其特征在于, 所述混合物是不含氯的。

具有高烷氧化化度的烷氧基化的磷酸三酯

[0001] 本发明涉及衍生自具有大于 50 个烷氧基的烷氧基化的脂肪醇的磷酸三酯。

[0002] 从毒物学和生态毒物学的角度而言,磷酸酯是无可争议的,由于其中性 pH 水平,其是适于皮肤的,并且良好地适于用于化妆品配方。

[0003] 烷基和烯基磷酸酯通常通过如下方法制备:使脂肪醇与五氧化二磷或正磷酸缩合,其中得到单/二/三酯,大部分是单酯和二酯。

[0004] JP 09-268193 描述了一种制备磷酸三酯的方法,其中使磷酰氯与脂肪醇或者烷氧基化的脂肪醇,在选自 TiCl_4 、 MgCl_2 或 AlCl_3 的催化剂的存在下,进行反应。获得可具有最多 50 个 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 单元 (EO) 的磷酸三酯。这些乙氧基化的磷酸酯可有利地被用作增稠剂。但是,其缺点在于,它们的水溶性低并且难以加工成水性配制剂。

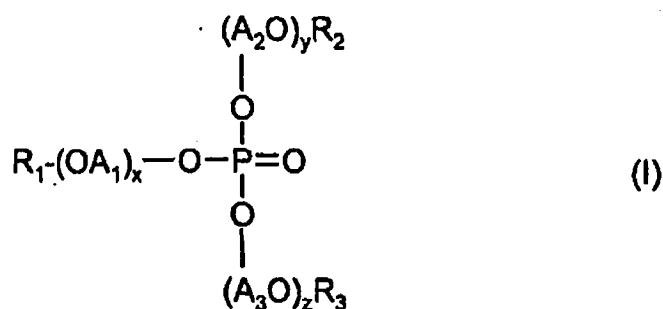
[0005] 此外,寻找这样的磷酸三酯,其丝毫不含由制备方法带来的含氯杂质。

[0006] 因此,本发明的目的在于提供磷酸三酯,其不仅表现出良好的增稠性质,同时还能容易地掺混到水基组合物中,并且具有与化妆品成分的良好相容性。

[0007] 令人惊讶地发现,该目标能通过烷氧化化度 > 50 的磷酸三酯而实现。这些磷酸三酯的特征在于在水性组合物中具有良好的增稠效果,具有良好的水溶性,并且可以容易地加工成水性配制剂。

[0008] 因此,本发明提供了式 (I) 的磷酸三酯:

[0009]



[0010] 其中

[0011] R_1 、 R_2 和 R_3 可相同或不同,为具有 6 ~ 30 个,优选 8 ~ 22 个,特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的饱和烷基;为具有 6 ~ 30 个,优选 8 ~ 22 个,特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的单或多不饱和烯基;或者为芳基,尤其是苯基,所述芳基可被 1 ~ 3 个支化的烷基所取代,所述烷基每种情况下彼此独立地具有 3 ~ 18 个,优选 4 ~ 12 个碳原子;

[0012] 各个基团 $(\text{OA}_1)_x$ 、 $(\text{A}_2\text{O})_y$ 和 $(\text{A}_3\text{O})_z$ 每种情况下彼此独立地由选自 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 和 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 的单元组成,其中在各个基团 $(\text{OA}_1)_x$ 、 $(\text{A}_2\text{O})_y$ 和 $(\text{A}_3\text{O})_z$ 内的单元 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 和 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 可以嵌段状或无规分布方式排列;并且

[0013] x 、 y 和 z 每种情况下彼此独立地为 51 ~ 200,优选 55 ~ 150,特别优选 60 ~ 100 的数。

[0014] 优选地,式 (I) 的磷酸酯的残基 R_1 、 R_2 和 R_3 可相同或不同,为具有 6 ~ 30 个,优选 8 ~ 22 个,特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的饱和烷基;或者为具有 6 ~ 30 个,

优选 8 ~ 22 个,特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的单或多不饱和烯基。

[0015] 进一步优选地,在式 (I) 的磷酸酯中,单元 OA_1 、 OA_2 和 OA_3 为 CH_2CH_2O 。

[0016] 特别优选地,在式 (I) 的磷酸酯中,残基 $R_1-(OA_1)_x$ 、 $R_2-(OA_2)_y$ 和 $R_3-(OA_3)_z$ 衍生自选自如下组的脂肪醇乙氧基化物:具有 51 ~ 200 个 EO 单元 ($EO = CH_2CH_2O$),优选具有 55 ~ 150 个 EO 单元,特别优选具有 60 ~ 100 个 EO 单元的脂肪醇乙氧基化物,其中相应的脂肪醇残基 R_1O- 、 R_2O- 和 R_3O- 衍生自选自如下组的醇:辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、十六烷醇、十八烷醇、二十烷醇、二十二醇,具有碳链片段 8 ~ 22 的脂肪醇,优选 C_{10}/C_{12} 脂肪醇、 C_{12}/C_{14} 脂肪醇、 C_{12}/C_{15} 脂肪醇和 C_{16}/C_{18} 脂肪醇,特别优选具有 80 个氧化乙烯单元的 $C_{16/18}$ 脂肪醇乙氧基化物(例如 **Genapol® T 800**),支化的脂肪醇,优选格尔伯特醇,以及单不饱和的脂肪醇,优选 δ -9-顺式-十六烷醇、 δ -9-顺式-十八烷醇、反式-9-十八烷醇和顺式- δ -11-十八烷醇。

[0017] 进一步优选地,在式 (I) 的磷酸三酯中,基团 $(OA_1)_x$ 、 $(OA_2)_y$ 和 $(OA_3)_z$ 每种情况下由 CH_2CH_2O 和 C_3H_6O 单元构成,其中在各个基团 $(OA_1)_x$ 、 $(OA_2)_y$ 和 $(OA_3)_z$ 内的单元 CH_2CH_2O 和 C_3H_6O 可以嵌段状或无规分布方式排列,并且每种情况下都具有 51 ~ 199 个,优选 55 ~ 150 个,特别优选 60 ~ 100 个 CH_2CH_2O 单元和 1 ~ 20 个,优选 1 ~ 10 个,特别优选为 2 ~ 5 个 C_3H_6O 单元。

[0018] 式 (I) 的磷酸三酯可优选通过如下方式制备:使磷酸或磷酸衍生物与烷氧基化的脂肪醇反应,其中所述烷氧基化的脂肪醇具有至少 51 个烷氧基。

[0019] 特别优选地,式 (I) 的磷酸酯通过如下方式制备:使磷酸或磷酸衍生物与脂肪醇烷氧基化物,在 150 ~ 250°C,优选 180 ~ 240°C,特别优选地 200 ~ 230°C 下反应,所述磷酸或磷酸衍生物选自如下组:正磷酸、十氧化四磷、多磷酸、磷酰氯或五氯化磷。

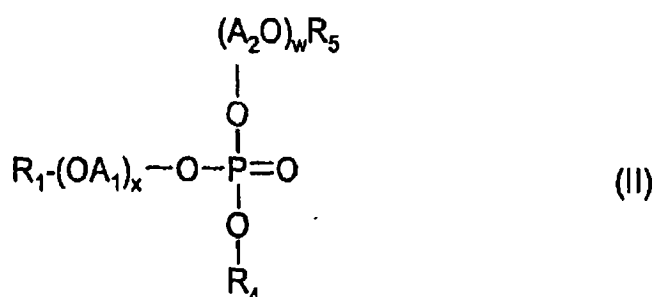
[0020] 尤其优选地,式 (I) 的磷酸酯通过如下方式制备:使正磷酸、多磷酸或十氧化四磷,极其优选地使正磷酸,与脂肪醇烷氧基化物反应。根据所述方法的该具体实施方案获得不含氯的式 (I) 的磷酸三酯。特别地,这意味着它们不含任何氯杂质。

[0021] 在本发明的另一个具体实施方案中,式 (I) 的磷酸酯是不含氯的。

[0022] 式 (I) 的磷酸三酯也可有利地与其他磷酸酯一起存在于混合物中。

[0023] 因此,本发明进一步提供的是含有一种或多种式 (I) 的磷酸三酯和一种或多种式 (II) 的磷酸酯的混合物:

[0024]



[0025] 其中

[0026] R_1 为具有 6 ~ 30 个,优选 8 ~ 22 个,特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的饱和烷基;为具有 6 ~ 30 个,优选 8 ~ 22 个,特别优选 12 ~ 18 个碳原子的线性或支化的单或多不饱和烯基;或者为芳基,尤其是苯基,所述芳基可被 1 ~ 3 个支化的烷基所取代,所

述烷基每种情况下彼此独立地具有 3 ~ 18 个, 优选 4 ~ 12 个碳原子,

[0027] R_4 为 H、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Al^{+++} 、 NH_4^+ 或者季铵离子 $[HNR^aR^bR^c]^+$, 其中 R^a 、 R^b 和 R^c 彼此独立地为氢, 具有 1 ~ 22 个碳原子的线性或支化的烷基, 具有 2 ~ 22 个碳原子的线性或支化的单或多不饱和烯基, 具有 2 ~ 10 个碳原子的线形单羟基烷基, 优选单羟基乙基或者单羟基丙基, 或者具有 3 ~ 10 个碳原子的线性或支化的二羟基烷基,

[0028] R_5 具有 R_1 或 R_4 的含义,

[0029] 各个基团 $(OA_1)_x$ 和 $(A_2O)_w$ 每种情况下彼此独立地由选自 CH_2CH_2O 、 C_3H_6O 和 C_4H_8O 的单元构成, 其中在各个基团 $(OA_1)_x$ 和 $(A_2O)_w$ 内的单元 CH_2CH_2O 、 C_3H_6O 和 C_4H_8O 可以嵌段状或无规分布方式排列,

[0030] x 是 51 ~ 200, 优选 55 ~ 150, 特别优选 60 ~ 100 的数, 以及

[0031] w 是 0 或者 51 ~ 200, 优选 55 ~ 150, 特别优选 60 ~ 100 的数。

[0032] 本发明的优选的混合物由式 (I) 和 (II) 的化合物组成。

[0033] 在本发明的含有式 (I) 和 (II) 的磷酸酯的混合物中, 式 (I) 的磷酸三酯的量优选为大于 80.0 重量%, 特别优选 82.0 ~ 95.0 重量%, 尤其优选 85.0 ~ 89.0 重量%, 基于式 (I) 和 (II) 的磷酸酯的总重计。

[0034] 在式 (II) 的磷酸酯中, 未酯化的磷价态 (P-OH) 的中和度可为 0 ~ 100%。

[0035] 所述磷原子上的其余自由价态可为酸基, 以及选自如下组的抗衡离子: Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Al^{+++} 、 NH_4^+ 、季铵离子 $[HNR^aR^bR^c]^+$, 其中 R^a 、 R^b 和 R^c 彼此独立地为氢, 具有 1 ~ 22 个碳原子的线性或支化的烷基, 具有 2 ~ 22 个碳原子的线性或支化的单或多不饱和烯基, 具有 2 ~ 10 个碳原子的线形单羟基烷基, 优选单羟基乙基或者单羟基丙基, 或者具有 3 ~ 10 个碳原子的线性或支化的二羟基烷基。

[0036] 在本发明的另一个优选的具体实施方案中, 式 (II) 的磷酸酯被中和, 中和度为 0 ~ 20.0%。

[0037] 在本发明的又一个优选的具体实施方案中, 式 (II) 的磷酸酯被中和, 中和度为 20.1 ~ 100%。

[0038] 本发明的混合物可含有一种或多种式 (II) 的磷酸酯, 其中 R^5 具有 R^4 的含义, 并且 w 为 0。这些化合物是单磷酸酯。在本发明的混合物中, 它们优选以 < 3.0 重量%, 特别优选 < 1.0 重量%, 尤其优选 < 0.1 重量% 的量存在, 基于式 (I) 和 (II) 的磷酸酯的总重计。在式 (II) 的单磷酸酯中, R_4 和 R_5 可相同或不同。

[0039] 在本发明的另一个优选的具体实施方案中, 本发明的混合物含有一种或多种式 (II) 的磷酸酯, 其中 R_5 具有 R_1 的含义, 并且 w 为 51 ~ 200, 优选 55 ~ 150, 特别优选 60 ~ 100 的数。这些化合物是焦磷酸酯。在本发明的混合物中, 它们优选以 5.0 ~ 18.0 重量%, 特别优选 10.0 ~ 17.0 重量%, 尤其优选 11.0 ~ 15.0 重量% 的量存在, 基于式 (I) 和 (II) 的磷酸酯的总重计。在式 (II) 的焦磷酸酯中, R_4 和 R_5 可相同或不同。

[0040] 式 (I) 和 (II) 的磷酸酯的混合物优选通过如下方式制备: 使选自正磷酸、十氧化四磷和多磷酸的磷酸或磷酸衍生物, 特别优选使正磷酸, 与脂肪醇的烷氧基化物, 在 150 ~ 250°C, 优选 180 ~ 240°C, 特别优选 200 ~ 230°C 的温度下反应。

[0041] 根据该方法获得了不含氯的式 (I) 和 (II) 的磷酸酯的混合物。特别地, 这意味着式 (I) 和 (II) 的这些磷酸酯不含氯杂质。

[0042] 本发明的进一步优选的含有式 (I) 和 (II) 的磷酸酯的混合物不含氯。

[0043] 下述实施例和应用应该对本发明进行更详细地解释,但不是将本发明局限于此。所有的百分比数据都是重量% (重量%)。

[0044] 制备实施例,一般的操作说明:

[0045] 在本发明的磷酸酯的制备过程中,以特定的摩尔比使用磷酸(85%)和脂肪醇乙氧基化物。为此,将所有的反应物预置于具有加热套、带有冷凝器的水分离器、以及真空设备接头的搅拌设备中。将混合物加热至 100°C,进行三次抽真空至 100 毫巴,随后再次通入氮气。在 100°C 下,再进行 4 个小时的惰性化(以 20 升/小时的速率引入氮气)之后,将装料在引入氮气的情况下加热至 230°C 并酯化(排水)。反应时间为 24 ~ 42 小时(从 230°C 的酯化温度起计算),尤其是 40 小时。在那时,残余的酸值 < 3mg KOH/g。这对应于约 93% ~ 96% (基于初始酸值计) 的转化率。在反应结束之后,将产物冷却至 80°C,倒入到盘中,将凝固的熔体粉碎。

[0046] 实施例 1

[0047] 由 11.4g 磷酸和 935.1g Cetareth-80 (C_{16/18} 脂肪醇 + 80mol 的环氧乙烷) 以 1 : 3 的摩尔比形成的酯,残余酸值 : 0.8mg KOH/g (96% 的转化率), ³¹P-NMR : 二酯 / 三酯 = 15/85 摩尔%。所述酯是白色的蜡,熔点为约 40°C。