



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1976677 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 24

(21) 申请号 200580013294. 0

(56) 对比文件

(22) 申请日 2005. 04. 26

US 6428837 B1, 2002. 08. 06, 摘要, 实施例, 权利要求.

(30) 优先权数据

WO 8912648 A1, 1989. 12. 28, 摘要, 实施例, 权利要求.

PA200400649 2004. 04. 26 DK

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 丁伟

2006. 10. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/DK2005/000285 2005. 04. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02005/102262 EN 2005. 11. 03

(73) 专利权人 CP 科尔克公司

地址 丹麦利尔谢斯韦德

(72) 发明人 J·E·特鲁德索

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 李维英 郑建晖

(51) Int. Cl.

A61K 8/73(2006. 01)

A61Q 19/00(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 46 页 附图 31 页

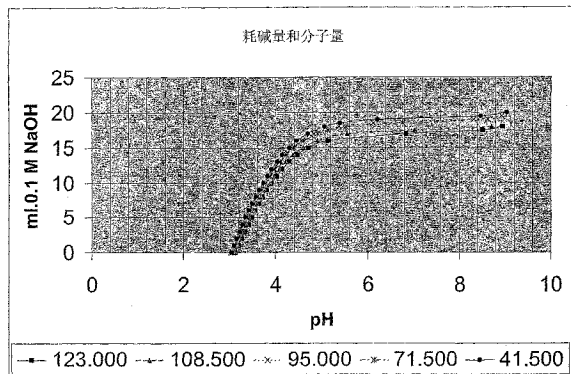
(54) 发明名称

保护皮肤的碱度控制组合物及其应用

(57) 摘要

保护皮肤的碱度控制组合物包含一种或多种羧酸多糖。所述组合物能够提供缓冲并由此避免含水体系 pH 值的大量提高和 / 或能够降低含水体系的 pH 值, 其中碱度是由化学和 / 或生物反应形成的。这些组合物可用于个人护理产品, 例如皮肤乳霜和乳液、卫生产品、伤口护理产品、织物处理产品等等。

不同分子量时的耗碱量



1. 保护皮肤的碱度控制组合物,其包含一种或多种具有 70%至 100%的酯化程度的高 DE 果胶酯,和至少一种具有 5%至 40%的酯化程度的低 DE 羧酸多糖的混合物。

2. 按照权利要求 1 的组合物,其中至少一种所述低 DE 羧酸多糖具有 10%至 35%的酯化程度。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中任一所述的所述低 DE 羧酸多糖是果胶酯。

4. 按照权利要求 3 的组合物,其中所述果胶酯是脂族、芳基脂族、脂环族或杂环醇的酯。

5. 按照权利要求 4 的组合物,其中所述果胶酯是甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇的酯。

6. 按照权利要求 5 的组合物,其中所述果胶酯是甲醇酯。

7. 按照任一前一权利要求所述的组合物,其中所述果胶酯具有 5,000 至 140,000 的分子量。

8. 按照权利要求 7 所述的组合物,其中所述果胶酯具有 10,000 至 125,000 的分子量。

9. 按照权利要求 8 所述的组合物,其中所述果胶酯具有 10,000 至 40,000 的分子量。

10. 按照权利要求 1 或 2 任一所述的组合物,其中所述低 DE 羧酸多糖的任一项是藻酸酯。

11. 按照权利要求 10 的组合物,其中所述酯化藻酸的任一种是脂族、芳族、芳脂族、脂环族和杂环醇的藻酸酯。

12. 按照权利要求 11 的组合物,其中所述酯化藻酸的任一种是来自取代醇的藻酸酯。

13. 按照权利要求 12 的组合物,其中所述酯化藻酸的任一种是二价脂族醇的藻酸酯。

14. 按照权利要求 13 的组合物,其中所述酯化藻酸的任一种是藻酸乙二醇酯或藻酸丙二醇酯。

15. 按照权利要求 1-3 或 10 任一所述的组合物,其中所述高 DE 果胶酯和所述低 DE 羧酸多糖任一项的酯基团以逐段方式分布。

16. 按照权利要求 1-3 或 10 任一所述的组合物,其中所述高 DE 果胶酯和所述低 DE 羧酸多糖任一项的酯基团以无规方式分布。

17. 前述任一权利要求所述的用于保护皮肤的碱度控制方面的组合物。

18. 前述任一权利要求所述的以适于在人皮肤上使用的形式存在的组合物。

19. 权利要求 1-17 之任一所述的以适于在动物皮肤上使用的形式存在的组合物。

20. 权利要求 1-17 之任一所述的以选自皮肤乳霜、皮肤乳液、除臭剂产品、芳香产品、头发护理产品、剃须产品、肥皂产品和浴盐产品的产品形式存在的组合物。

21. 权利要求 1-17 之任一所述的以选自女性卫生产品和尿布的产品形式存在的组合物。

22. 权利要求 1-17 之任一所述的以选自造口术产品和伤口护理产品的产品形式存在的组合物。

23. 权利要求 1-17 之任一所述的以选自乳液化薄纸产品、织物处理产品和洗衣产品的产品形式存在的组合物。

24. 一种组合物在制备保护皮肤的碱度控制药物中的用途,该组合物包含一种或多种具有 70%至 100%的酯化程度的果胶酯,和至少一种具有 5%至 40%的酯化程度的低 DE 羧酸多糖。

25. 按照权利要求 24 所述的用途,其中,至少一种所述低 DE 羧酸多糖的酯化程度为 10%至 35%。

26. 权利要求 24 或 25 任一所述的用途,其中,所述保护皮肤的碱度控制药物以适于在人皮肤上使用的形式存在。

27. 权利要求 24 或 25 任一所述的用途,其中,所述保护皮肤的碱度控制药物以适于在动物皮肤上使用的形式存在。

28. 权利要求 24 或 25 任一所述的用途,其中,所述保护皮肤的碱度控制药物以选自皮肤乳霜、皮肤乳液、除臭剂产品、芳香产品、头发护理产品、剃须产品、肥皂产品和浴盐产品的产品形式存在。

29. 权利要求 24 或 25 任一所述的用途,其中,所述保护皮肤的碱度控制药物以选自女性卫生产品和尿布的产品形式存在。

30. 权利要求 24 或 25 任一所述的用途,其中,所述保护皮肤的碱度控制药物以选自造口术产品和伤口护理产品的产品形式存在。

31. 权利要求 24 或 25 任一所述的用途,其中,所述保护皮肤的碱度控制药物以选自乳液化薄纸产品、织物处理产品和洗衣产品的产品形式存在。

32. 权利要求 1-16 所述的作为药物使用的组合物。

保护皮肤的碱度控制组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及保护皮肤的碱度控制组合物以及包含至少一种羧酸多糖的组合物用于保护皮肤和 / 或控制碱度的用途。

背景技术

[0002] 果胶是与植物细胞壁相联的复合多糖。其包含被鼠李糖残基介入并用中性糖侧链和非糖组分（例如乙酰基，甲基和阿魏酸基团）改性的 α 1-4 连接多聚半乳糖醛酸骨架。

[0003] 包括阿拉伯聚糖和阿拉伯半乳聚糖的中性糖侧链连接到骨架中的鼠李糖残基上。鼠李糖残基容易在骨架上群集在一起。由此，在连接有侧链的情况下，该区域被称作毛状 (hairy) 区域，而该骨架的剩余部分因此被称作平滑区域。

[0004] 在 Ni 等人的 US 5, 929, 051 中，果胶被描述成植物细胞壁组分。细胞壁被分成三层，胞间层、初生和次生细胞壁。胞间层最富含果胶。果胶在细胞壁生长过程中产生并沉积。在快速生长和高含湿量条件下的软植物组织中特别富含果胶。在细胞壁中，果胶以钙复合物的形式存在。如 Nanji (US 1, 634, 879) 和 Maclay (US 2, 375, 376) 所公开，由螯合剂促进果胶从细胞壁中释放出来的事实，证实钙交联的存在。

[0005] 按照 Dumitriu, S.: Polysaccharides, Structural diversity and functional versatility, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, 416-419, 果胶用于多种食品中。

[0006] 在历史上，果胶主要用作果酱或类似的含果肉或果味富糖体系的胶凝剂。例子是传统果酱、糖含量降低的果酱、透明凝胶剂 (jellies)、果味糖果胶、非果味糖果胶、面包工业的热可逆上光 (glazing)、面包工业的耐热果酱、冰淇淋中使用的 ripples 和酸奶用的水果制剂。

[0007] 相当大部分的果胶目前用于低 pH 值奶饮料（包括发酵饮料和果汁与奶的混合物）的稳定。

[0008] 果胶中的半乳糖醛酸残基被部分酯化并作为甲酯存在。酯化程度是指酯化羧基的百分比。酯化程度（“DE”）高于 50% 的果胶被称作高甲酯（“HM”）果胶或高酯果胶，而 DE 低于 50% 的果胶被称作低甲酯（“LM”）果胶或低酯果胶。在水果、植物和鳗草之类的植物材料中发现的多数果胶都是 HM 果胶。

[0009] 果胶可溶于水并且不溶于多数有机溶剂。具有非常低的甲基酯化程度的果胶和果胶酸出于实用目的仅以钾或钠盐的形式可溶。

[0010] 果胶在 pH 3-4 下最稳定。低于 pH3 时，甲氧基和乙酰基和中性糖侧链被去除。在高温下，这些反应加速并引起半乳糖醛酸苷 (galacturonan) 骨架中配糖键的裂解。在中性和碱性条件下，甲酯基团皂化，且聚半乳糖醛酸苷 (polygalacturonan) 骨架通过甲氧基化半乳糖醛酸残基的非还原末端处的配糖键的 β -消除裂解而断裂。随着温度提高，这些反应进行得更快。果胶酸和 LM 果胶能抵抗中性和碱性条件，因为没有或仅有有限数量的甲酯基团。

[0011] 果胶是弱酸，并且在较低 pH 值下的溶解度低于在较高 pH 值下。因此，通过改变制造

过程中的果胶 pH 值,提供具有较低或较高溶度的果胶。通常使用碱(例如碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐)提高 pH 值,但其它碱同样可用。例如,通过使用碳酸钠,形成果胶酯酸钠(sodium pectinate),并且碳酸钠的剂量越高并由此 pH 值越高,就有越多的羧酸转化成其钠盐形式。

[0012] 然而,在 pH 调节、操作和储存过程中,在较高的 pH 值下,果胶开始脱酯化。由此,应该将 pH 值保持等于或低于 6。

[0013] 有时,使如此制成的果胶以逐段(block-wise)方式酯化。W02004020472 描述了在用于制造果胶的原材料中发生这种逐段脱酯化的现象,并且该公开涉及消除这种逐段脱酯化的方法。

[0014] W0 8912648 公开了将逐段脱酯化的果胶转化成酯基团无规分布的果胶的方法。该方法涉及多聚半乳糖醛酸酶的应用,其使果胶分子在未酯化的果胶分子区域分裂。由此,该方法提供了与逐段酯化的初始果胶相比,具有更高酯化程度的较低分子量果胶。

[0015] 按照 Kertesz, Z. I.: The Pectic Substances, Interscience Publishers, Inc, New York, 1951, 果胶材料在所有植物组织中存在。然而,苹果、甜菜、亚麻、葡萄柚、柠檬、酸橙、橙子、土豆和向日葵在工业上特别重要。最近,真芦荟中的果胶也表现出工业效用。

[0016] 本发明的果胶不需要从含果胶的原材料中提取。在 US 2, 132, 065、US 3, 982, 003、US 4, 831, 127、W0 9115517、US 5, 354, 851、US 5, 403, 612、US 5, 567, 462、US 5, 656, 734 和 W0 9749734 中公开了这些粗制果胶制品。

[0017] 其它酯化羧酸聚合物包括,但不限于

[0018] ● 果胶乙酯,其如 Kertesz, Z. I.: The Pectic Substances, Interscience Publishers, Inc, New York, 251, 1951 中公开的那样使用乙基碘并加热制成。此外,果胶酸和果胶酯酸可以用脂族、芳基脂族、脂环族或杂环醇完全或部分酯化。当该酸仅部分酯化时,剩余的自由羧基可以用无机或有机碱盐化。这些酯可以用在制药、生物医学、营养和化妆品领域。这些酯可以由果胶酸或果胶酯酸的季铵盐和酯化剂(如 US 5, 384, 400 中公开的卤化物)制成。

[0019] ● 如 US 6, 624, 298 中所公开使用酶作催化剂在温和反应条件下用乙烯酮二聚物制成的酯化多糖。所用多糖是选自纤维素醚、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、瓜耳胶、阳离子瓜耳胶和羟丙基瓜耳胶的至少一种材料。

[0020] ● 淀粉酯。在 Tessler, M. M. 和 Bilimers, R. L 的文章, Preparation of Starch Esters, Journal of Environmental Polymer Degradation 4(1996)85-89 中描述并在 US 6, 605, 715 中进一步公开了淀粉酯的制备方法。

[0021] ● 如 US 5, 859, 217 中所述的聚合糖酯。

[0022] ● 藻酸酯。例子包括乙二醇和丙二醇酯、甲酯、甲酯的同系物、和芳族、芳脂族、脂环族和杂环醇的酯。还包括由取代醇生成的酯,例如 US 5, 416, 205 中公开的二价脂族醇的酯。

[0023] 按照 www. smartskincare. com, 汗是通过汗腺(通向皮肤表面的许多微小通道)产生的含盐的水溶液。当皮脂和汗在皮肤表面上混合时,它们形成通常被称作酸性保护膜的保护层。皮肤是弱酸性的。除了帮助保护皮肤免受“自然元素”(例如风或污染物)的侵蚀,酸性保护膜还抑制有害细菌和真菌的生长。如果酸性保护膜被破坏或损失其酸度,皮肤

就变得更加容易损伤和感染。酸性保护膜的损坏是用中或高强度的肥皂或洗涤剂清洗皮肤的副作用。

[0024] 按照 US 5, 837, 254, 阴道或泌尿器官的真菌感染难以根除并通常会复发, 但是极少危害生命。生殖道的正常 pH 值是 4.5 至 5, 这通过乳酸杆菌保持。乳酸杆菌和正常 pH 的缺乏助长了念珠菌病以及疱疹病毒, 口服避孕药、弱免疫系统、遗传因子、压力和其它因素的宿主促进了生殖道的酵母生长和真菌感染。白色念珠菌容易在 pH 值大于 5 的潮湿环境中生长。

[0025] 在 US 5, 972, 321 中指出, 尽管体味是部分由于皮脂腺和外泌汗腺分泌的某些化学物产生的, 但腋下 (手臂下) 恶臭主要是由顶泌腺 (其含有特殊的微生物培养物) 的分泌产生的。顶泌腺分泌出具有 5 至 6.5 的 pH 范围并最初由脂质、蛋白质和碳水化合物构成的乳液。尽管在潮湿皮肤表面上发现的物质上生长的革兰氏阳性细菌似乎对恶臭的产生负责, 但产生臭味的确切机制还不清楚。

[0026] 按照 US 4, 666, 707, 通过在包含硫酸钠、硼砂、硫、氯化钠、碳酸盐等的无机盐混合物中加入香水、色料、植物提取物、有机酸等等, 制备浴盐组合物, 并用于提供有芳香和 / 或颜色的沐浴, 或充分刺激皮肤以促进血液循环、恢复疲劳和 / 或促进新陈代谢。在这些浴盐组合物中, 存在结合包含碳酸盐和酸的发泡浴盐组合物, 其在沐浴时产生二氧化碳气泡, 由此产生放松或提神的感觉并使沐浴令人享受。

[0027] 按照 US 6, 589, 923 和 US 4, 335, 025, 在用肥皂清洗时, 在洗液中形成 8-10 的 pH 值。这种碱度中和了皮肤的天然酸性保护膜 (pH 5-6)。尽管在天然皮肤中, 这种酸性保护膜相对迅速地重组, 但在敏感或已破损的皮肤上, 可能产生刺激。肥皂的进一步缺点是在硬水中形成不可溶钙皂。碱性皂使覆盖人类皮肤天然角质层 (皮肤角质层) 的油层乳化并中和表皮同样天然的酸性保护膜 (其通常具有大约 5.5-6.5 的酸性 pH 值)。表皮的酸和油部分没有容易地再生——特别是在老年人中——就通常会造造成皮肤病症状, 例如表皮的瘙痒、龟裂和破裂, 尤其是在寒冷天气中。当然, 总是要考虑到, 在由肥皂的使用造成的许多反应 (敏感) 方面, 相当多的人群对传统肥皂过敏或不能耐受传统肥皂。

[0028] 按照 US 6, 551, 987、US 6, 013, 618 和 US 5, 626, 852, 芳香化合物前体是在某些条件下分解出香味的化合物。例如, 三 (9- 癸烯基) 在合适的条件 (例如接触到人类皮肤的酸性保护膜时) 下分解以释放出 9- 癸烯醇和 9- 甲酸癸烯酯的混合物, 它们都是香原料。

[0029] 在 US 6, 352, 700 中指出, 尽管存在据说解决皮肤刺激和发炎问题的产品, 它们不可避免地不能解决各种添加剂对皮肤 pH 平衡, 也就是皮肤酸性保护膜的短期影响。客观地说, 仅需要考虑用于擦拭干或湿皮肤的传统面巾纸、卫生纸、餐巾和纸巾产品。在与皮肤接触时, 薄纸产品将该薄纸上存在的一些化学品转移到皮肤表面。

[0030] 按照 US 6, 150, 405 和 US 5, 667, 769, 特别用于治疗脱发的一些头发护理制品包含羟基清除剂。

[0031] 按照 US 4, 761, 279, 传统高碱度剃须制品的使用通常对皮肤造成刺激。

[0032] US 2, 253, 389 公开了用碱制造果胶, 其不需要糖和酸以形成凝胶。在存在金属化合物的情况下在中性或微碱性水介质中通过可溶果胶形成凝胶, 并且要强调的是, 碱度必须不足以将果胶转化成果胶酸盐。所得胶凝剂特别可用于取代水和奶制的胶状物中的明胶。

[0033] GB 541, 528 公开了使用低温对于使果胶脱甲氧基化的重要性。通过在 10°C 至果胶溶液凝固点之间的温度控制果胶的碱性水解,可以制造具有高沉降力并具有低沉降温度的低酯果胶。在水介质中进行水解,并通过中和终止水解。据公开,水解在 pH 12 下非常迅速,并在 pH 8.5 下非常缓慢。

[0034] US 2, 478, 170 公开了含有 20-30% 剩余酸根的果胶,其通过钙离子(与或不与糖一起)的添加而胶凝。碱是碱金属氢氧化物、氢氧化铵、碳酸钠、有机铵碱等等,并且该方法涉及将水溶液或果胶提取物调节至低于 35°C 的温度和 pH 10-12。当达到所需甲氧基含量时,pH 值降至 4,并分离果胶酯酸。

[0035] 在“The Pectic Substances”, Interscience Publishers, Inc., New York, 1951 中, Kertesz 描述了碱对果胶的作用。当在果胶溶液中加入碱至高于中和果胶所需的量时,开始脱甲氧基化。这种方法消耗碱并且溶液的 pH 值立即降低。Kertesz 还提到其它发现,它们表明,由于碱浓度、或碱处理持续时间提高,或随着反应温度提高,耗碱量提高。由此,其建议可以使用这种耗碱量测定果胶酯酸的酯含量。

[0036] JP 2001226220 公开了使用醇提取橙子 (*Citrus junos*) 籽果胶以制造由所述果胶、深海层水和海水或水构成的润肤液。该润肤液以不粘、不刺激和具有低 pH 值为特征。传统上,在水中提取果胶,而醇已知使果胶不溶。此外,该公开没有论述该果胶的组成。

[0037] WO 02/14374 公开了将水解胶体作为增稠剂或乳化剂用于多种产品,例如食品,药用组合物、个人护理产品和饮料。

[0038] WO 04/005352 公开了酰胺化果胶例如在乳霜、乳液和家用产品中的应用。

[0039] US 6, 509, 311 公开了包含藻酸丙二醇酯作为胶凝剂、作为水粘合剂、作为乳化剂和作为稳定剂的凝胶体系。

[0040] 仍然需要一种组合物——其能够提供缓冲,由此避免含水体系 pH 值的大量提高和 / 或可用于降低含水体系 pH 值,其中碱度是由化学和 / 或生物反应形成的,或由于环境施加在含水体系上的碱度而形成。特别地,需要保护酸性保护膜的组合,并且需要将这种组合物加入与皮肤(人类皮肤或动物皮肤)接触的制品中。

发明内容

[0041] 本发明由此涉及包含一种或多种羧酸多糖的保护皮肤的碱度控制组合物,其中至少一种所述羧酸多糖是具有大约 70% 至大约 100%, 更优选大约 80% 至大约 100% 的酯化程度 (DE) 的高 DE 羧酸多糖。

[0042] 本发明进一步涉及包含至少一种具有大约 70% 至大约 100%, 更优选大约 80% 至大约 100% 的酯化程度 (DE) 的高 DE 羧酸多糖和至少一种具有大约 5 至大约 70%, 更优选大约 5% 至大约 40%, 最优选大约 10% 至大约 35% 的酯化程度 (DE) 的低 DE 羧酸多糖的混合物的保护皮肤的碱度控制组合物。

[0043] 本发明进一步涉及至少一种羧酸多糖用于保护皮肤和 / 或控制碱度的用途。

[0044] 下面通过附图和本发明的优选实施方式的示例性实施方式更详细公开本发明。

附图说明

[0045] 图 1.1 显示了具有不同分子量的果胶的耗碱量。

- [0046] 图 1.2 显示了通过在 70°C 溶解, 上述果胶随时间的 pH 降低。
- [0047] 图 1.3 显示了通过在 20°C 溶解, 上述果胶随时间的 pH 降低。
- [0048] 图 2.1 显示了具有不同酯化程度 (DE) 的果胶的耗碱量。
- [0049] 图 2.2 显示了通过在 70°C 溶解, 上述果胶的 pH 降低。
- [0050] 图 2.3 显示了通过在 20°C 溶解, 上述果胶的 pH 降低。
- [0051] 图 2.4 显示了在 70°C 或在 20°C 溶解的上述果胶的最初大约 130 分钟 pH 降低。
- [0052] 图 3.1 显示了具有类似 DE 的逐段或无规酯化果胶的耗碱量。
- [0053] 图 3.2 显示了在 70°C 或 20°C 溶解的上述果胶的 pH 降低。
- [0054] 图 3.3 显示了上述果胶的最初大约 100 分钟的 pH 降低。
- [0055] 图 4.1 显示了保持在各种温度的果胶的 pH 降低。
- [0056] 图 5.1 显示了多种碱剂量对果胶的影响。
- [0057] 图 6.1 显示了果胶浓度对 pH 降低的影响。
- [0058] 图 7.1 显示了不添加果胶或其它添加剂的离子交换水的 pH 降低。
- [0059] 图 8.1 显示了具有不同酯化程度的藻酸丙二醇酯 (PGA) 的耗碱量。
- [0060] 图 8.2 显示了通过在 70°C 溶解, 上述 PGAs 的 pH 降低。
- [0061] 图 8.3 显示了通过在 20°C 溶解, 上述 PGAs 的 pH 降低。
- [0062] 图 8.4 显示了在 70°C 或在 20°C 溶解的上述 PGAs 的最初大约 70 分钟 pH 降低。
- [0063] 图 9.1 显示了多种碱剂量对藻酸丙二醇酯的影响。
- [0064] 图 10.1 显示了在水相或油相中包含果胶的乳液的 pH 降低。
- [0065] 图 11.1 显示了浸泡在 0.01% 具有不同分子量的果胶溶液中的布的 pH 降低。
- [0066] 图 11.2 显示了浸泡在 0.05% 具有不同分子量的果胶溶液中的布的 pH 降低。
- [0067] 图 11.3 显示了浸泡在 0.10% 具有不同分子量的果胶溶液中的布的 pH 降低。
- [0068] 图 11.4 显示了浸泡在 0.20% 具有不同分子量的果胶溶液中的布的 pH 降低。
- [0069] 图 11.5 显示了浸泡在 0.50% 具有不同分子量的果胶溶液中的布的 pH 降低。
- [0070] 图 12.1 显示了在 70°C 溶解的 50% 具有 93.4% DE 的果胶和 50% 具有 9.6% DE 的果胶的混合物的耗碱量, 并与单个组分的耗碱量进行比较。
- [0071] 图 12.2 显示了在 70°C 溶解的上述混合物随时间的 pH 降低, 并与单个组分的 pH 降低进行比较。
- [0072] 图 13.1 显示了在 70°C 溶解的 50% 具有 93.4% DE 的果胶和 50% 具有 55% DE 的藻酸丙二醇酯 (PGA) 的混合物的耗碱量, 并与单个组分的耗碱量进行比较。
- [0073] 图 13.2 显示了在 70°C 溶解的上述混合物随时间的 pH 降低, 并与单个组分的 pH 降低进行比较。
- [0074] 图 14.1 显示了在 70°C 溶解的 50% 具有 85% DE 的藻酸丙二醇酯 (PGA) 和 50% 具有 9.6% DE 的果胶的混合物的耗碱量, 并与单个组分的耗碱量进行比较。
- [0075] 图 14.2 显示了在 70°C 溶解的上述混合物随时间的 pH 降低, 并与单个组分的 pH 降低进行比较。

具体实施方式

- [0076] 本发明的保护皮肤的碱度控制组合物包含一种或多种选自果胶酯、酯化纤维素

醚、酯化羟乙基纤维素、酯化羧甲基纤维素、酯化瓜耳胶、酯化阳离子瓜耳胶、酯化羟丙基瓜耳胶、淀粉酯、和聚合糖酯的高 DE 羧酸多糖。

[0077] 高 DE 羧酸多糖由于自由羧酸基团的低存在量而提供迅速的 pH 降低。由此,如果需要迅速 pH 降低,应该使用高 DE 羧酸多糖。可以在要用到人类或动物皮肤上的许多产品中利用这一事实。用途包括,但不限于,乳液、乳霜、粉底、面膜、头发护理产品、生殖器洗液、除臭剂、造口术产品、女性卫生产品、洗衣产品、浴盐产品、肥皂产品、芳香产品、乳液化薄纸产品,和剃须产品。此外,这种果胶可用在处理动物的类似产品中。

[0078] 在本发明的优选实施方式中,所述高 DE 羧酸多糖是果胶酯,优选脂族、芳基脂族、脂环族或杂环醇的果胶酯,更优选甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇的酯,最优选甲醇酯。

[0079] 使用果胶甲醇酯的优点是这种酯的天然存在。然而,不受理论限制,果胶甲酯更容易在脱酯化过程中释放出其醇部分。含有高碳醇的果胶酯不那么容易产生碱性脱酯化。

[0080] 在本发明的再优选实施方式中,所述果胶具有大约 5000 至大约 140,000,优选大约 10,000 至大约 125,000,最优选大约 10,000 至大约 40,000 的分子量。

[0081] 如下文实施例 1 中所述,果胶的分子量对耗碱量或对产生的 pH 降低没有影响。然而,通过调节果胶的分子量,可以调节可溶解或悬浮在最终产品中的果胶量。由此,如实施例 11 中更详细地公开,较低分子量的果胶更容易溶解并且所得含果胶的溶液的粘度比相应较高分子量果胶中的低。可以利用这一事实获得具有合适低粘度的相对较浓的果胶溶液,例如用在织物处理产品中。分子量低于大约 40,000 的果胶可以以高于大约 10% 的浓度使用而不会造成不可接受的高粘度。这种果胶可以作为果胶浓度超过 10% 的浓溶液制造并出售。或者,以高于大约 10% 的浓度制造这种果胶溶液的可能性使得这种溶液的喷雾干燥是经济上可行的。

[0082] 酯化程度是指任何给定多糖的平均 DE。通过控制酯基团沿多糖链的分布以获得酯基团的无规或逐段分布,可以获得局部较高或较低的 DE 多糖。如实施例 3 中所示,具有逐段酯基团分布的果胶的耗碱量与具有无规酯基团分布的相应果胶的耗碱量相同。然而,对于这两种果胶的 pH 降低,逐段酯化果胶明显较大,这可能是因为这种果胶会充当具有较高平均 DE 的果胶。由此,通过用聚半乳糖醛酸酶 (polygalacturase) 处理逐段酯化果胶,可以获得具有提高的 DE 的较低分子量果胶,其中该聚半乳糖醛酸酶使果胶在未酯化部位分裂。

[0083] 在本发明的组合物的另一实施方式中,其多糖的酯基团由此以逐段方式分布。

[0084] 在本发明的组合物的另一实施方式中,多糖的酯基团以无规方式分布。

[0085] 在本发明的另一优选实施方式中,保护皮肤的碱度控制组合物包含至少一种具有大约 70% 至大约 100%,更优选大约 80% 至大约 100% 的酯化程度 (DE) 的高 DE 羧酸多糖和至少一种具有大约 5 至大约 70%,更优选大约 5% 至大约 40%,最优选大约 10% 至大约 35% 的酯化程度 (DE) 的低 DE 羧酸多糖的混合物。

[0086] 具有相对较低 DE 的羧酸多糖提供了大耗碱量或缓冲容量。

[0087] 较高缓冲容量的优点是果胶中和碱的初始高浓度的能力。特别是当织物没有充分耗尽碱洗力时,这是一个优点。由此,通过结合低 DE 和高 DE 羧酸多糖,可以获得初始耗碱缓冲,随之产生 pH 值降低。

[0088] 在本发明的优选实施方式中,所述高 DE 羧酸多糖和所述低 DE 羧酸多糖的任一项

选白果胶酯、藻酸酯、酯化纤维素醚、酯化羟乙基纤维素、酯化羧甲基纤维素、酯化瓜耳胶、酯化阳离子瓜耳胶、酯化羟丙基瓜耳胶、淀粉酯、和聚合糖酯。

[0089] 在本发明的特别实施方式中,所述高 DE 羧酸多糖和所述低 DE 羧酸多糖的任一项是果胶酯,优选脂族、芳基脂族、脂环族或杂环醇的果胶酯,更优选甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇的酯,最优选甲醇酯。

[0090] 在本发明的更特别实施方式中,所述高 DE 羧酸多糖和所述低 DE 羧酸多糖的任一项是具有大约 5000 至大约 140,000,优选大约 10,000 至大约 125,000,最优选大约 10,000 至大约 40,000 的分子量的果胶。

[0091] 在本发明的另一具体实施方式中,所述高 DE 羧酸多糖和所述低 DE 羧酸多糖的任一项是酯化藻酸。

[0092] 在本发明的优选实施方式中,所述酯化藻酸的任一种是脂族、芳族、芳脂族、脂环族和杂环醇的藻酸酯,包括来自取代醇的酯,例如二价脂族醇的酯,优选藻酸乙二醇酯或藻酸丙二醇酯。US 5,416,205 公开了合适的藻酸衍生物,该参考文献完全并入本文。

[0093] 在本发明的进一步实施方式中,所述高 DE 羧酸多糖和所述低 DE 羧酸多糖任一项的酯基团以逐段方式分布。

[0094] 在本发明的另一实施方式中,所述高 DE 羧酸多糖和所述低 DE 羧酸多糖任一项的酯基团以无规方式分布。

[0095] 在本发明的另一实施方式中,使用包含至少一种选自果胶酯、藻酸酯、酯化纤维素醚、酯化羟乙基纤维素、酯化羧甲基纤维素、酯化瓜耳胶、酯化阳离子瓜耳胶、酯化羟丙基瓜耳胶、淀粉酯、和聚合糖酯的羧酸多糖的组合物进行皮肤保护和 / 或碱度控制。

[0096] 在本发明的优选实施方式中,所述羧酸多糖是果胶酯,优选脂族、芳基脂族、脂环族或杂环醇的果胶酯,更优选甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇的酯,最优选甲醇酯。

[0097] 在本发明的另一实施方式中,所述羧酸多糖是具有大约 5000 至大约 140,000,优选大约 10,000 至大约 125,000,最优选大约 10,000 至大约 40,000 的分子量的果胶。

[0098] 在本发明的另一实施方式中,所述羧酸多糖是酯化藻酸。

[0099] 在本发明的另一实施方式中,所述酯化藻酸选自脂族、芳族、芳脂族、脂环族和杂环醇的藻酸酯,包括来自取代醇的酯,例如二价脂族醇的酯,优选藻酸乙二醇酯或藻酸丙二醇酯。

[0100] 在本发明的另一实施方式中,所述多糖的酯基以逐段方式分布。

[0101] 在本发明的另一实施方式中,所述多糖的酯基以无规方式分布。

[0102] 在按照本发明的用途的另一实施方式中,至少一种所述羧酸多糖是具有大约 70% 至大约 100%,更优选大约 80% 至大约 100% 的酯化程度 (DE) 的高 DE 羧酸多糖。

[0103] 在按照本发明的用途的另一实施方式中,至少一种所述羧酸多糖是具有大约 5 至大约 70%,更优选大约 5% 至大约 40%,最优选大约 10% 至大约 35% 的酯化程度 (DE) 的低 DE 羧酸多糖。

[0104] 在组合物的按照本发明的用途的另一实施方式中,所述组合物包含至少一种具有大约 70% 至大约 100%,更优选大约 80% 至大约 100% 的酯化程度 (DE) 的高 DE 羧酸多糖;和至少一种具有大约 5 至大约 70%,更优选大约 5% 至大约 40%,最优选大约 10% 至大约 35% 的酯化程度 (DE) 的低 DE 羧酸多糖的混合物。

[0105] 本发明的组合物适合用在个人护理产品中。

[0106] 在优选实施方式中,所述产品是用于人类皮肤上的。

[0107] 在另一实施方式中,所述产品是用于动物皮肤上的。

[0108] 在本发明的特别实施方式中,保护皮肤的碱度控制组合物用于选自皮肤乳霜、皮肤乳液、除臭剂产品、芳香产品、头发护理产品、剃须产品、肥皂产品和浴盐产品的产品中。

[0109] 在本发明的另一实施方式中,保护皮肤的碱度控制组合物用于选自女性卫生产品和尿布的产品中。

[0110] 本组合物的特别优点在于,它们能够长时间控制被施用的表面的碱度。如实施例 5 和 8 所示,羧酸多糖能够在多次产生碱度的情况下控制碱度。可以在例如反复接触汗液(其被微生物分解成碱性物质)的除臭剂产品、尿布或女性卫生产品中利用这一事实。由此,可以通过本发明的产品获得长时间的有效碱度控制。

[0111] 在本发明的另一实施方式中,在选自造口术产品和伤口护理产品的产品中使用保护皮肤的碱度控制组合物。

[0112] 在造口术产品中,应该使用低溶度多糖,例如低溶度果胶,因为造口术产品应该在被体液冲洗的过程中更长时间地保持不溶。在这种特定情况下,低 DE 和低 pH 果胶的结合使用提供了造口术产品在使用时的更长耐用时间。

[0113] 在具体实施方式中,这种低溶度低 DE 果胶应该与具有更高 DE 的更高溶度果胶结合以保持接近 5.5 的最佳皮肤 pH 的皮肤 pH 值。

[0114] 在本发明的再一实施方式中,保护皮肤的碱度控制组合物用于选自乳液化薄纸产品、织物处理产品和洗衣产品的产品中。

[0115] 材料和方法

[0116] a) 果胶提取

[0117] 使用下列步骤提取果胶。通过或短或长的提取时间将酯化程度控制在大约 76% 至大约 30% 范围内。

[0118] 1. 在体积 18 升并配有搅拌器的不锈钢加套容器中将 15 升水加热至 70°C。

[0119] 2. 在水中加入 500 克干燥柑橘皮或干燥甜菜丝,并通过添加 62% 硝酸将 pH 值调节至 1.7-1.8。

[0120] 3. 根据所需酯化程度,在搅拌的同时在 70°C 进行提取 2-24 小时。

[0121] 4. 提取之后,使用硅藻土作助滤剂在 Bücher 漏斗上过滤该容器的内容物。

[0122] 5. 每升滤出提取物添加 50 毫升树脂 (Amberlite SR1L),由此在搅拌的同时将滤出的提取物离子交换。在搅拌的同时,将离子交换进行 20 分钟。

[0123] 6. 在配有布的 Bücher 漏斗上过滤离子交换滤液。

[0124] 7. 通过在轻微搅拌的同时将滤出的离子交换滤液加入三份 80% 异丙醇中,由此使其沉淀。

[0125] 8. 在尼龙布上收集沉淀物并用手压制以尽可能多地去除异丙醇。

[0126] 9. 将手压过的沉淀物用 60% 异丙醇洗涤一次,然后在干燥箱中在大气压和 70°C 干燥。

[0127] 10. 在干燥之后,研磨果胶。

[0128] b) 酯化程度低于 30% 的果胶的制备

- [0129] 1. 在 5°C, 将按照 a) 第 8 项的程序制成的压制沉淀物悬浮在 60% 异丙醇中。
- [0130] 2. 加入浓 NaOH 溶液并将淤浆搅拌大约 1 小时。计算 NaOH 的量以制造所需 DE。
- [0131] 3. 在尼龙布上分离果胶固体, 并在 pH 4 的 60% 异丙醇中洗涤两次。
- [0132] 4. 在尼龙布上分离果胶固体, 在 70°C 干燥并研磨。
- [0133] c) 具有不同分子量的果胶的制备
- [0134] 1. 将按照 a) 提取的果胶溶于大约 80°C 离子交换水中以形成 5% 溶液。
- [0135] 2. 在将溶液冷却至大约 25°C 之后, 用 NH₃ 调节 pH 值至 5.50。
- [0136] 3. 用果胶裂解酶以每 10 升果胶溶液 0 至 1300 微升的浓度处理冷溶液样品。
- [0137] 4. 将每一样品用其酶制品在 25°C 在搅拌的同时处理 1 小时。
- [0138] 5. 在处理之后, 将 pH 值调节至 2.50, 并将样品在 80°C 加热 10 分钟以使该酶失活。
- [0139] 6. 最后使样品在异丙醇中沉淀, 在异丙醇中洗涤, 干燥并研磨。
- [0140] d) 酯化程度高于 80% 的果胶的制备
- [0141] 1. 将 50 克如 a) 制成的果胶、2.5 克二甲基氨基吡啶、100 毫升甲醇和 100 毫升庚烷加入合适的烧瓶中, 并将混合物冷却至 -4°C。
- [0142] 2. 将 15 毫升亚硫酸二氯经过 10 分钟逐滴加入混合物中。
- [0143] 3. 经过大约 24 小时, 将混合物加热至大约 21°C。
- [0144] 4. 过滤固体, 洗涤两次——首先用 60% 异丙醇洗涤, 然后用 100% 异丙醇洗涤。
- [0145] 5. 在大约 70°C 干燥固体。
- [0146] e) 具有不同酯基分布的果胶的制备
- [0147] 1. 将按照 a) 提取的果胶溶于大约 80°C 离子交换水中以形成 2% 溶液。
- [0148] 2. 将溶液冷却至 45°C, 并用 NH₃ 调节 pH 值至 4.5。
- [0149] 3. 在搅拌的同时在样品中加入 2-4% 酶制品: 用于逐段脱酯化的植物酯酶 (Collopolin) 和用于无规脱酯化的细菌酯酶 (Rheozyme)。
- [0150] 4. 通过用 2% NH₃ 在 4.5 的恒定 pH 值下滴定, 监测酯化程度。
- [0151] 5. 在脱酯化之后, 用 HNO₃ 将 pH 值降至 2.5, 随后将样品加热至 80°C 10 分钟, 这使酶失活。
- [0152] 6. 使样品在异丙醇中沉淀, 在异丙醇中洗涤, 干燥并研磨。
- [0153] f) 分子量 (M_w) 和特性粘度 (IV) 的测定
- [0154] 为此, 使用进行三重检测的高效尺寸排阻色谱法 (HPSEC)。
- [0155] 原理:
- [0156] 使用尺寸排阻色谱法将果胶样品按照流体力学体积分级。在分离之后, 通过由折射率 (RI) 检测器、直角激光散射 (RALLS) 检测器和差示粘度计构成的三重检测器系统分析样品。由来自这些检测器的信息测定分子量 (M_w) 和特性粘度 (IV)。使用由这种方法获得的分子量和特性粘度计算 Mark-Houwink 因数。
- [0157] 材料:
- [0158] 1. 泵型号 515, Waters, Hedehusene, Denmark。
- [0159] 2. 脱气器, Gynkotek, Polygen Scandinavia, Århus, Denmark。
- [0160] 3. 柱加热炉, Waters, Hedehusene, Denmark。
- [0161] 4. AS-3500 自动取样器, 带有样品制备组件, Dionex Denmark, Rødovre, Denmark。

- [0162] 5. 3 直线混合床柱, TSK-GMPWXL, Supelco, Bellefonte PA, USA。
- [0163] 6. 液相 :0.3M 乙酸锂缓冲剂 pH 4.8, Fluka Chemie AG. Buchs, Switzerland。
- [0164] 7. 双检测器 :RI, 粘度计, 型号 250, Viscotek, Houston, Texas, USA。
- [0165] 8. RALLS 型号 600, Viscotek, Houston, Texas, USA。
- [0166] 方法 :
- [0167] 将大约 2 毫克样品称入 2000 微升小瓶中。然后将样品在自动取样器中通过下列程序溶解 :加入 8 微升乙醇, 然后加入 1300 微升乙酸盐缓冲剂 (0.3M, pH4.8), 将样品加热至 75°C, 并混合 9.9 分钟。将 300 微升制品用 900 微升乙酸盐缓冲剂稀释, 然后混合 9.9 分钟。使样品在环境温度下静置 20 分钟。以 100 微升 full loop 注射 100 微升样品且流速为 0.8 毫升 / 分钟。两个检测器并联——直角激光散射 (RALLS) 检测器 (Viscotek) 和由折射率检测器和粘度计 (Viscotek) 构成的双检测器。
- [0168] 果胶的比折射率增量 (dn/dc) 值设为 0.144。通过 tri-SEC 软件 (Viscotek) 处理来自检测器的数据。
- [0169] g) 非酰胺果胶中酯化程度 (DE) 和半乳糖醛酸 (GA) 测定
- [0170] 原理 :
- [0171] 本方法涉及不包含酰胺和乙酸酯的果胶中 % DE 和 % GA 的测定。
- [0172] 装置 :
- [0173] 1. 分析天平
- [0174] 2. 玻璃烧杯, 250 毫升, 5 段
- [0175] 3. 量杯, 100 毫升
- [0176] 4. 真空泵
- [0177] 5. 吸滤瓶
- [0178] 6. 玻璃滤器坩锅 no. 1 (Bücher 漏斗和滤纸)
- [0179] 7. 停表
- [0180] 8. 试管
- [0181] 9. 在 105°C 的干燥箱
- [0182] 10. 干燥器
- [0183] 11. 磁搅拌器和磁体
- [0184] 12. 滴定管 (10 毫升, 精确度 ±0.05 毫升)
- [0185] 13. 移液管 (20 毫升 :2 段, 10 毫升 :1 段)
- [0186] 14. pH 计 / 自动滴定器或酚酞
- [0187] 化学品 :
- [0188] 1. 不含二氧化碳的水 (去离子水)
- [0189] 2. 异丙醇 (IPA), 60% 和 100%
- [0190] 3. 盐酸 (HCl), 0.5N 和发烟 37%
- [0191] 4. 氢氧化钠 (NaOH), 0.1N (校正至 4 位小数, 例如 0.1002), 0.5N
- [0192] 5. 硝酸银 (AgNO₃), 0.1N
- [0193] 6. 硝酸 (HNO₃), 3N
- [0194] 7. 指示剂, 酚酞, 0.1%

- [0195] 程序 - % DE 和 % GA 的测定
- [0196] (酸醇 : 100 毫升 60% IPA + 5 毫升 HCl 发烟 37%)
- [0197] 1. 在 250 毫升玻璃烧杯中称入 2.0000 克果胶。
- [0198] 2. 加入 100 毫升酸醇并在磁搅拌器上搅拌 10 分钟。
- [0199] 3. 通过干燥的称重的玻璃滤器坩锅过滤。
- [0200] 4. 将烧杯用 6×15 毫升酸醇充分漂洗。
- [0201] 5. 用 60% IPA 洗涤直至滤液不含氯化物 (大约 500 毫升)。
- [0202] 6. 用 20 毫升 100% IPA 洗涤。
- [0203] 7. 将样品在 105°C 干燥 2 1/2 小时。
- [0204] 8. 在干燥器中干燥并冷却之后, 将坩锅称重。
- [0205] 9. 在 250 毫升玻璃烧杯中精确称入 0.4000 克样品。
- [0206] 10. 称重两个样品以进行两次测定。两次测定之间的偏差必须最大为 1.5% 绝对值。如果偏差超过 1.5%, 必须重复试验。
- [0207] 11. 用大约 2 毫升 100% IPA 润湿果胶并在磁搅拌器上搅拌的同时加入大约 100 毫升不含二氧化碳的去离子水。
- [0208] (无灰和无水基础上的氯化物试验 : 将大约 10 毫升滤液转移到试管中, 加入大约 3 毫升 3N HNO₃, 并加入数滴 AgNO₃。如果该溶液清澈, 则滤液不含氯化物, 否则会有氯化银沉淀。)
- [0209] 样品现在准备好用于通过指示剂或使用 pH 计 / 自动滴定器进行滴定。
- [0210] 程序 - 仅 % DE 的测定
- [0211] (酸醇 : 100 毫升 60% IPA + 5 毫升 HCl 发烟 37%)
- [0212] 1. 在 250 毫升玻璃烧杯中称入 2.00 克果胶。
- [0213] 2. 加入 100 毫升酸醇并在磁搅拌器上搅拌 10 分钟。
- [0214] 3. 通过带有滤纸的 Büchner 漏斗过滤。
- [0215] 4. 将烧杯用 90 毫升酸醇漂洗。
- [0216] 5. 用 1000 毫升 60% IPA 洗涤。
- [0217] 6. 用大约 30 毫升 100% IPA 洗涤。
- [0218] 7. 将样品在 Büchner 漏斗上用真空抽吸干燥大约 15 分钟。
- [0219] 8. 在 250 毫升玻璃烧杯中称入大约 0.40 克样品。
- [0220] 9. 称重两个样品以进行两次测定。两次测定之间的偏差必须最大为 1.5% 绝对值。如果偏差超过 1.5%, 必须重复试验。
- [0221] 10. 用大约 2 毫升 100% IPA 润湿果胶并在磁搅拌器上搅拌的同时加入大约 100 毫升去离子水。
- [0222] 样品现在准备好用于通过指示剂或使用 pH 计 / 自动滴定器进行滴定。
- [0223] 注意 : 非常重要的是, 非常缓慢地滴定 % DE < 10% 的样品, 因为该样品仅在滴定过程中缓慢溶解。
- [0224] 使用指示剂滴定 :
- [0225] 1. 加入 5 滴酚酞指示剂并用 0.1N NaOH 滴定直至变色 (将其记为 V₁ 滴定度)。
- [0226] 2. 在搅拌的同时加入 20.00 毫升 0.5N NaOH。静置正好 15 分钟。静置时, 样品必

须用箔覆盖。

[0227] 3. 在搅拌的同时加入 20.00 毫升 0.5N HCl 并搅拌直至颜色消失。

[0228] 4. 加入 3 滴酚酞并用 0.1N NaOH 滴定直至变色（其记为 V_2 滴定度）。

[0229] 盲检（进行两次检测）：

[0230] 1. 在 100 毫升不含二氧化碳的水或去离子水（与样品所用的类型相同）中加入 5 滴酚酞，并在 250 毫升玻璃烧杯中用 0.1N NaOH 滴定直至变色（1-2 滴）。

[0231] 2. 加入 20.00 毫升 0.5N NaOH 并使样品静置正好 15 分钟。静置时，样品必须用箔覆盖。

[0232] 3. 加入 20.00 毫升 0.5N HCl 和 3 滴酚酞，并用 0.1N NaOH 滴定直至变色（记为 B_1 ）。用于滴定的最大量为 1 毫升 0.1N NaOH。如果用超过 1 毫升滴定，0.5N HCl 必须用少量去离子水稀释。如果样品在添加 0.5N HCl 时表现出变色，必须将 0.5N NaOH 用少量不含二氧化碳的水稀释。允许用水稀释的最大程度是使溶液为 0.52 至 0.48N。

[0233] 使用 pH-计 / 自动滴定器滴定：

[0234] 使用自动滴定器 ABU 80，可以使用下列设置：

[0235]

样品具有	% DE < 10	盲检
比例带	0.5	5
延迟秒数	50	5
速度 -V1	10	5
速度 -V2	15	5

[0236] 1. 用 0.1N NaOH 滴定至 pH8.5（将该结果记为 V_1 滴定度）。

[0237] 2. 在搅拌的同时加入 20.00 毫升 0.5N NaOH，使样品在不搅拌的情况下静置正好 15 分钟。静置时，样品必须用箔覆盖。

[0238] 3. 在搅拌的同时加入 20.00 毫升 0.5N HCl 并搅拌直至 pH 值不变。

[0239] 4. 随后，用 0.1N NaOH 滴定至 pH8.5（将该结果记为 V_2 滴定度）。

[0240] 盲检（进行两次检测）：

[0241] 1. 用 0.1N NaOH（1-2 滴）滴定 100 毫升不含二氧化碳的水或去离子水（与样品所用的类型相同）至 pH8.5。

[0242] 2. 在搅拌的同时加入 20.00 毫升 0.5N NaOH 并使盲检样品在不搅拌的情况下静置正好 15 分钟。静置时，样品必须用箔覆盖。

[0243] 3. 在搅拌的同时加入 20.00 毫升 0.5N HCl 并搅拌直至 pH 值不变。

[0244] 4. 用 0.1N NaOH 滴定至 pH8.5（记为 B_1 ）。用于滴定的最大量为 1 毫升 0.1N NaOH。如果用超过 1 毫升滴定，0.5N HCl 必须用少量去离子水稀释。如果在添加 0.5N HCl 时 pH 值不降到 8.5 以下，必须将 0.5N NaOH 用少量不含二氧化碳的水稀释。允许用水稀释的最大程度是使稀释物为 0.52 至 0.48N。

[0245] 计算：

[0246] ● $V_t = V_1 + (V_2 - B_1)$

[0247] ● % DE（酯化程度）= $\{(V_2 - B_1) \times 100\} / V_t$

- [0248] ● % DFA (游离酸程度) = 100 - % DE
- [0249] ● % GA* (半乳糖醛酸) = $(194.1 \times V_t \times N \times 100) / 400$
- [0250] 194.1 : GA 的分子量
- [0251] N : 用以滴定的 0.1N NaOH 的校正规定浓度 (例如 0.1002N)
- [0252] 400 : 用于滴定的洗涤和干燥样品的重量 (单位毫克)
- [0253] % 纯果胶 = $\{(\text{果胶的酸洗、干燥量}) \times 100\} / (\text{果胶的称重量})$
- [0254] h) pH 降低的测量
- [0255] 1. 将 1 克果胶在 70°C 和 20°C 溶于 100 克去离子水。
- [0256] 2. 将溶液置于恒温控制水浴中并连续搅拌。
- [0257] 3. 加入 0.1M NaOH 至 9 和 10 之间的 pH 值。
- [0258] 4. 记录 pH 值与时间的函数关系。
- [0259] h) 滴定曲线的测定
- [0260] 1. 将 2 克果胶在 70°C 和 20°C 溶于 200 克去离子水。
- [0261] 2. 将溶液置于 25°C 的恒温控制水浴中并连续搅拌。
- [0262] 3. 在溶液中加入 0.1M NaOH 并记录 pH 值与时间的函数关系。
- [0263] j) 藻酸丙二醇酯 - 通过“Quantitative organic analysis via functional groups”, 第 4 版, John Wiley and Sons Publication 的 169-172 页上描述的皂化方法进行酯基团的定量测定
- [0264] 1. ISP Technologies, Inc. 制造的 Kelcoloid 0, 酯化 : 高 - 大约 85%
- [0265] 2. ISP Technologies, Inc. 制造的藻酸酯 ER/K, 酯化 : 高 - 大约 80%
- [0266] 3. ISP Technologies, Inc. 制造的 Kelcoloid HVF, 酯化 : 中 - 大约 55%
- [0267] k) 乳液的制备和乳液中的 pH 降低
- [0268] 按照下列组成制备乳液
- [0269]

成分	克	%	注
棕榈酸异丙酯	59	18.11	Waglinol 6016; Industrial Quimica Lasem SA; Spain 制造
乳化剂	20	6.14	Emulium Delta; Gattefossé, France 制造
苯甲酸钠	0.22	0.07	分析级; Merck, Germany 制造, 含 0.09% 水

[0270]

山梨酸钾	0.15	0.05	分析级; Fluka, Switzerland 制造, 含 0.06%水
果胶	2.44	0.75	含水 1.00%, DE=81.7%
蒸馏水	244	74.89	
总量	325.81	100	乳液的 pH: 3-4

[0271] 表 2.1.1 :乳液组成

[0272] 由于 pH 值低,该乳液可以用传统的食品级防腐剂保存。

[0273] 方法 1 :

[0274] 1. 将棕榈酸酯与乳化剂混合并加热至 75°C 以融化乳化剂。

[0275] 2. 使果胶和防腐剂分散在蒸馏水中并加热至 75°C。

[0276] 3. 在磁搅拌器上搅拌的同时,将热油相加入热水相中。

[0277] 4. 在搅拌的同时在冷却浴上将混合物冷却至大约 30°C 并装入合适的容器。

[0278] 方法 2 :

[0279] 1. 将棕榈酸酯与乳化剂混合并加热至 75°C 以融化乳化剂。

[0280] 2. 使果胶分散在热熔体中。果胶在油相中不溶并因此容易分散在其中而不形成团块。

[0281] 3. 将防腐剂溶于蒸馏水,并将该溶液加热至 75°C。

[0282] 4. 在磁搅拌器上搅拌的同时,将热油相加入热水相中。

[0283] 5. 在搅拌的同时在冷却浴上将混合物冷却至大约 30°C 并装入合适的容器。

[0284] 1) 漂洗试验 - 注意 :该试验仅是指示性的。不可以精确地读取 pH 值。

[0285] 1. 将一块棉布切割以适合装入陪替氏培养皿中。

[0286] 2. 将棉布块浸泡在果胶在蒸馏水中的溶液中并在磁搅拌器上搅拌大约 5 分钟。

[0287] 3. 将湿布用手压制并置于陪替氏培养皿中。

[0288] 4. 将该布在 50°C 的烘箱中干燥过夜。

[0289] 5. 将干燥的布用 2 毫升 0.001M NaOH 润湿。

[0290] 6. 将一块试纸 (pH 为 1-11) 放在布上。

[0291] 7. 记录试纸随时间的颜色变化。

[0292] 实施例

[0293] 下列实施例是非限制性的。

[0294] 实施例 1 :分子量的影响

[0295] 将由干燥柠檬皮制成的具有不同分子量但是有类似 DE 的五个样品滴定,并分别记录在 70°C 和 20°C 溶解的样品随时间的 pH 降低。在 30-32°C 测量 pH 降低。使用 0.1008M NaOH 进行滴定。注解“不稳定”是指在高 pH 值下表现出不稳定读数的 pH 计。

[0296] 1. 97CP001-39-0 ;Mw = 123,000 ;DE = 71.4%

[0297]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.12		0	9.83	0	9.72
1	3.19		1	9.47	1	9.4
2	3.26		2	9.27	2	9.21
3	3.33		3	9.13	3	9.08
4	3.41		4	9.03	4	8.98
5	3.48		5	8.94	5	8.9
6	3.56		18	8.39	6	8.82
7	3.63		54	7.66	19	8.29
8	3.71		72	7.38	30	8.08
9	3.8		102	7.16	62	7.44
10	3.91		175	6.86	97	7.15
11	4.02		1149	6.15	157	6.92
12	4.15		1194	6.12	193	6.85
13	4.29					
14	4.48					
15	4.72					
16	5.13					
17	6.84					
17.5	8.52	不稳定				
18	8.95	不稳定				

[0298] 表 1.1 :分子量 123,000 的果胶的滴定和 pH 降低

[0299] 2.97CP001-39-1 :M_w = 108,500 ;DE = 71.4%

[0300]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.12		0	9.7	0	9.64
1	3.17		1	9.44	1	9.35
2	3.24		2	9.28	2	9.16
3	3.3		3	9.13	3	9.02
4	3.37		4	9.04	4	8.91
5	3.44		5	8.93	5	8.83
6	3.52		8	8.66	15	8.3
7	3.59		22	7.98	23	8.06
8	3.68		61	7.42	30	7.81
9	3.77		101	7.02	43	7.48
10	3.87		158	6.88	56	7.32
11	3.97		188	6.84	69	7.22
12	4.09		1171	6.09	103	6.99
13	4.22		1188	6.05	159	6.82
14	4.39				210	6.74
15	4.6					
16	4.91					
17	5.55					
17.5	7.02	不稳定				
18	8.71	不稳定				

[0301] 表 1.2 :分子量 108,500 的果胶的滴定和 pH 降低

[0302] 3.97CP001-39-2 ;Mw = 95,000 ;DE = 72.3%

[0303]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.03		0	9.9	0	9.57
1	3.1		1	9.55	1	9.33
2	3.15		2	9.33	2	9.18
3	3.22		3	9.22	3	9.06
4	3.29		4	9.13	4	8.97
5	3.36		5	9.04	5	8.89
6	3.43		6	8.98	6	8.82
7	3.51		13	8.61	41	7.52
8	3.59		25	8.05	49	7.38
9	3.67		31	7.87	66	7.23
10	3.77		49	7.51	78	7.16
11	3.84		66	7.34	100	7.11
12	3.95		104	7.04	141	6.96
13	4.08		128	6.95	162	6.92
14	4.2		159	6.89	172	6.92
15	4.35		1488	6.2		
16	4.56					
17	4.84					
18	5.37					
18.5	6.12					
19	8.32	不稳定				
19.5	8.94	不稳定				

[0304] 表 1.3 :分子量 95,000 的果胶的滴定和 pH 降低

[0305] 4.97CP000-39-4 :Mw = 71,500 ;DE = 71.6%

[0306]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.06		0	9.83	0	9.59
1	3.12		1	9.38	1	9.3
2	3.18		2	9.13	2	9.1
3	3.25		3	8.95	3	8.98
4	3.32		4	8.84	4	8.88
5	3.38		5	8.73	5	8.79
6	3.45		24	8.18	11	8.44
7	3.53		30	7.95	20	8.09
8	3.61		56	7.37	37	7.56
9	3.69		87	7.07	55	7.29
10	3.78		115	6.93	84	7.06
11	3.87		163	6.82	164	6.86
12	3.98		225	6.74	176	6.84
13	4.1		310	6.65		
14	4.24		1216	6.09		
15	4.4		1252	6.04		
16	4.61					
17	4.91					
17.5	5.14					
18	5.52					
18.5	6.77	不稳定				
19	8.63	不稳定				

[0307] 表 1.4 :分子量 71,500 的果胶的滴定和 pH 降低

[0308] 5.97CP001-39-5 :Mw = 41,500 ;DE = 73%

[0309]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.04		0	9.83	0	9.53
1	3.09		1	9.36	1	9.22
2	3.15		2	9.1	2	9.05
3	3.21		3	8.93	3	8.9
4	3.28		4	8.81	4	8.78
5	3.34		5	8.7	5	8.68
6	3.41		10	8.34	6	8.61
7	3.48		19	7.93	20	7.94
8	3.56		29	7.64	26	7.77
9	3.64		45	7.34	55	7.22
10	3.73		67	7.13	76	7.11
11	3.81		129	6.9	122	6.93
12	3.91		199	6.8	159	6.87
13	4.02		1173	5.88	261	6.73
14	4.15		1193	5.85		
15	4.29					
16	4.46					
17	4.7					
18	5.06					
18.5	5.39					
19	6.22	不稳定				
19.5	8.47	不稳定				
20	9.04	不稳定				

[0310] 表 1.5 :分子量 41, 500 的果胶的滴定和 pH 降低

[0311] 图 1.1 表明,果胶的分子量对耗碱量没有任何影响。

[0312] 图 1.2 中的数据没有表明由分子量变化引起的 pH 降低的变化。实际上,这意味着,由果胶制成的控制 pH 值的制品可以制成稠(高分子量)或稀(低分子量)或基本在这两个极端之间的任何粘度。此外,如果要提高耗碱量,低分子量果胶制品可以在不使耗碱制品太粘的情况下提高果胶浓度。

[0313] 图 1.3 表明溶解温度不会改变 pH 的降低。由此,无论分子量如何,用于控制 pH 值的果胶制品可以是热的或冷的。

[0314] 实施例 2:酯化程度的影响

[0315] 以大约 9 至 93% 的不同酯化程度制备八个样品。这些样品是由干燥柠檬皮制成的。将所有这些样品滴定,并分别记录在 70°C 和 20°C 溶解的样品随时间的 pH 降低。在 30-32°C 测量 pH 降低。使用 0.1008M NaOH 进行滴定。注解“不稳定”是指在高 pH 值下表现出不稳定读数的 pH 计。

[0316] 1. DE = 9.6% 的样品

[0317]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	4.07		0	9.76	0	9.62
1	4.12		1	9.69	1	9.57
2	4.16		2	9.64	2	9.54
3	4.2		3	9.59	3	9.5
4	4.24		4	9.57	4	9.48
5	4.28		12	9.31	5	9.45
6	4.33		32	9.06	7	9.41
7	4.37		74	8.56	12	9.05
8	4.42		112	8.15	22	8.92
9	4.47		1479	7.27	49	8.76
10	4.52		4093	6.26	62	8.56
11	4.57				122	7.98
12	4.64				182	7.6
13	4.7				242	7.47
14	4.77				302	7.37
15	4.86				449	7.32
16	4.96				1382	7.21
17	5.08				1412	7.18
18	5.23					
19	5.45					
20	5.85					
21	8.17	不稳定				

[0318]

[0319] 表 2.1 :DE = 9.6%的果胶的滴定和 pH 降低

[0320] 2. DE = 34.4%的样品

[0321]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.22		0	9.97	0	9.7
1	3.27		1	9.74	1	9.54
2	3.3		2	9.59	2	9.43
3	3.33		3	9.48	3	9.33
4	3.36		4	9.37	4	9.25
5	3.39		5	9.28	5	9.18
6	3.42		35	8.01	12	8.78
7	3.45		67	7.59	26	8.15
8	3.48		110	7.33	58	7.65
9	3.51		151	7.19	88	7.41
10	3.55		1483	6.54	189	7.1
11	3.58					
12	3.62					
13	3.65					
14	3.69					
15	3.74					
16	3.77					
17	3.82					
18	3.86					

[0322]

19	3.9	
20	3.94	
21	3.98	
22	4.03	
23	4.08	
24	4.13	
25	4.17	
26	4.23	
27	4.28	
28	4.34	
29	4.4	
30	4.47	
31	4.54	
33	4.72	
35	4.97	
36	5.16	
37	5.45	
38	6.2	
39	9.76	不稳定

[0323] 表 2.2 :DE = 34.4%的果胶的滴定和 pH 降低

[0324] 3. DE = 71%的样品

[0325]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.11		0	10.21	0	9.73
0.2	3.12		0.5	9.85	1	9.24
0.42	3.14		1	9.65	2	8.92
0.6	3.15		2	9.35	3	8.68

[0326]

0.84	3.17		3	9.1	4	8.48
1.2	3.2		8	8.39	9	7.88
1.6	3.23		10	8.21	14	7.56
2.08	3.27		20	7.73	23	7.23
2.4	3.29		31	7.5	33	7.07
3	3.34		45	7.3	44	6.96
3.4	3.37		75	7.12	48	6.94
4	3.42		115	7		
4.8	3.49		150	6.91		
5.68	3.56		190	6.86		
6.02	3.59		260	6.85		
6.6	3.64		285	6.82		
7.6	3.73		320	6.78		
8	3.76		360	6.75		
9	3.86		390	6.73		
10	3.97					
10.4	4					
11	4.07					
12	4.2					
13	4.34					
14	4.52					
15	4.73					
16	5.08					
16.6	5.43					
17	5.95					
17.4	8.12	不稳定				
17.6	9	不稳定				

[0327] 表 2.3 :DE = 71%的果胶的滴定和 pH 降低

[0328] 4. DE = 93.4%的样品

[0329]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.26		0	9.5	0	9.29
1	3.43		1	8.89	1	8.14
2	3.65		2	8.14	2	7.7
3	3.98		3	7.77	3	7.49
4	4.54		4	7.58	4	7.33
5	8.74	不稳定	5	7.45	5	7.21
			11	7.04	8	7
			15	6.9	13	6.81
			20	6.79	23	6.61
			25	6.7	33	6.51
			30	6.62	1004	5.37
			38	6.52	1018	5.3

[0330] 表 2.4 :DE = 93.4% 的果胶的滴定和 pH 降低

[0331] 图 2.1 表明,一种果胶以高于其它果胶的初始 pH 值为特征。传统上,用碱金属碱将果胶中和至 3-4 或更高的 pH 值。这主要是为了保存果胶,但是这也影响了果胶溶度。然而,如果将 DE = 9.6 的曲线向上移动以与其它曲线连接,该图就变清晰:随着 DE 提高并因此降低半乳糖醛酸,果胶可以消耗较少的碱。由此,如果使用果胶中和碱,酯化程度和初始 pH 应该尽可能低。

[0332] 为了进一步详细说明这一点,我把由滴定曲线的最陡部分计算出的将 pH 值提高 1 个 pH 单位所需的缓冲容量定义为 ml. 0.1M NaOH。

[0333] 由此,由图 2.1 计算出的近似缓冲容量是:

[0334] ● DE = 9.6% 且 DE = 34.4% :缓冲容量大约 26

[0335] ● DE = 71% :缓冲容量大约 12

[0336] ● DE = 93.4% :缓冲容量小于 6

[0337] 图 2.2 显示当酯化程度提高时,pH 降低值的显著降低。

[0338] 图 2.3 表明即使果胶在 20°C 溶解,DE 也具有相同的显著影响。该图表明,在高 DE 下,pH 值最终降至低于 5.5。

[0339] 这些结果汇编在图 2.4 中,其中从一开始到大约 130 分钟跟踪 pH 降低。明显的是,无论果胶溶液是热的还是冷的,pH 降低的程度都相同。

[0340] 对于 DE = 93.4%,达到 pH = 8 的时间为 2 分钟,对于 DE = 71%,这花费 12 分

钟,对于 $DE = 34.4\%$, 该时间为 35 分钟, 并且对于 $DE = 9.6\%$, 这花费 130 分钟。为了达到 $pH = 7$, 差别更大。 $DE = 71$ 的果胶比 $DE = 93.4$ 的果胶慢大约 9 倍, DE 小于 71% 的果胶比 $DE = 93.4$ 的果胶慢 10 倍。

[0341] 由此, 如果需要使由于碱生成而产生的 pH 值迅速降低, 优选 DE 尽可能高的果胶。如果, 另一方面, 需要较慢的 pH 降低, 那么优选较低的 DE 。选择具有特定 DE 的果胶可以以特定比率降低 pH 值。

[0342] 另一方面是结合具有不同 DE 的果胶制品。例如, 可以将低 DE 果胶与高 DE 果胶结合以实现初始碱消耗或缓冲容量并在使用缓冲容量时提供 pH 降低。

[0343] 实施例 3: 甲酯分布的影响

[0344] 由干燥柠檬皮制成两个样品。一个用细菌果胶酯酶脱酯化, 这造成甲酯基团的无规分布。另一个用植物果胶酯酶脱酯化, 这造成甲酯基团的逐段分布。使样品具有类似的 DE 。将两个样品滴定, 并分别记录在 70°C 和 20°C 溶解的样品随时间的 pH 降低。在 $30\text{--}32^\circ\text{C}$ 测量 pH 降低。使用 0.1008M NaOH 进行滴定。注解“不稳定”是指在高 pH 值下表现出不稳定读数的 pH 计。

[0345] 1. 无规甲酯分布 - $DE = 57.3\%$

[0346]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70℃	pH	时间, 分钟,20℃	pH
0	3.01		0	10.1	0	9.94
1	3.05		1	9.77	1	9.72
2	3.1		2	9.62	2	9.63
3	3.15		3	9.51	3	9.5
4	3.19		4	9.42	4	9.43
5	3.24		5	9.34	5	9.35
6	3.29		12	9.03	6	9.3
7	3.33		29	8.53	12	9.02
8	3.38		68	7.92	26	8.58
9	3.43		91	7.77	48	8.22
10	3.48		116	7.46	83	7.74
11	3.52		1095	6.4	103	7.59
12	3.58		1110	6.34	135	7.36
13	3.63				147	7.33
14	3.68					
15	3.74					
16	3.8					
17	3.86					
18	3.92					
19	3.99					
20	4.06					

[0347]

21	4.13	
22	4.21	
23	4.3	
24	4.4	
25	4.52	
26	4.65	
27	4.83	
28	5.09	
29	5.61	不稳定
30	8.41	不稳定

[0348] 表 3.1 :DE = 57.3% 无规分布的果胶的滴定和 pH 降低

[0349] 2. 逐段甲酯分布 -DE = 57.7%

[0350]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.42		0	9.91	0	10.23
1	3.49		1	9.56	1	9.75
2	3.54		2	9.32	2	9.44
3	3.6		3	9.14	3	9.21
4	3.65		4	9	4	9.03
5	3.71		5	8.87	5	8.89
6	3.77		14	8.07	8	8.57
7	3.83		40	7.35	22	7.71
8	3.89		61	7.15	35	7.38
9	3.96		130	6.89	55	7.19
10	4.03		190	6.81	76	7.08
11	4.11		241	6.74	102	7.02

[0351]

12	4.19		1336	6.19	177	6.92
13	4.28		1358	6.15	216	6.85
14	4.38				269	6.8
15	4.5					
16	4.63					
17	4.79					
18	5.02					
19	5.42					
20	7.7	不稳定				
21	10.01	不稳定				

[0352] 表 3.2 :DE = 57.7% 逐段分布的果胶的滴定和 pH 降低

[0353] 图 3.1 表明果胶中的甲酯分布对耗碱量没有影响。半乳糖醛酸促进碱消耗。

[0354] 图 3.2 表明 pH 降低速率的不同。其还表明,无论果胶是在热还是冷条件下溶解,都获得相同的 pH 降低。

[0355] 图 3.3 表明在最初 120-130 分钟的 pH 降低,并且无规酯基团分布达到 pH = 8 的时间比逐段酯基团分布长 4 倍。由于两种果胶制品具有几乎相同的平均 DE,逐段酯分布的较快的 pH 降低可以解释为酯基团的局部富集。由此,具有逐段酯分布的果胶可以充当具有较高平均 DE 的果胶。在实践中,这是重要的,因为可以用多聚半乳糖醛酸酶处理逐段分布(blocky)果胶以提高 DE,这与使用重新甲基化的方法相比,是更容易的制造高酯果胶的方法。

[0356] 实施例 4:温度的影响

[0357] 在四个不同温度下记录具有 DE = 71% 并由干燥柠檬皮制成的样品的 pH 降低。将果胶在 70°C 溶解,随后将该溶液冷却至记录温度,由此制备样品。用恒温控制水浴保持温度。

[0358] 1. DE = 71% 的样品

[0359]

25-27°C		30-32°C		35-37°C		45-47°C	
时间 分钟	pH	时间 分钟	pH	时间 分钟	pH	时间 分钟	pH
0.2	10.4	0	10.21	0	10.08	0	10.01
0.5	10.21	0.5	9.85	1	9.41	1	9.15
1	9.85	1	9.65	2	9.01	2	8.59
2	9.52	2	9.35	3	8.73	3	8.26
3	9.26	3	9.1	10	7.81	4	8.04
5	8.89	8	8.39	23	7.4	9	7.49
10	8.33	10	8.21	35	7.23	16	7.15
20	7.75	20	7.73	143	6.75	21	7.02
30	7.47	31	7.5	203	6.64	44	6.78
45	7.24	45	7.3	263	6.57	61	6.68
60	7.11	75	7.12	326	6.5	76	6.62
122	6.91	115	7	378	6.45	121	6.5
181	6.85	150	6.91			154	6.43
240	6.79	190	6.86			202	6.34
291	6.77	260	6.85			250	6.27
347	6.74	285	6.82			325	6.17
1298		320	6.78			420	6.06
1428	6.31	360	6.75				
1508	6.3	390	6.73				
1553	6.28						

[0360] 表 4.1 :在不同温度下, DE = 71%的果胶的 pH 降低

[0361] 图 4 表明,随着温度提高,pH 降低速率提高。当温度升至高于大约 30°C 时,该速率特别提高。

[0362] 实施例 5 :碱多次添加的影响

[0363] 在 25-27°C 记录具有 DE = 71%并由干燥柠檬皮制成的样品的 pH 降低。首先,用 19 毫升 0.1M NaOH 将 pH 值升至大约 10。当样品达到 6-7 的 pH 值时,再将 pH 值升至大约

10。这需要 1.1 毫升 0.1M NaOH。当 pH 值达到 6-7 时,第三次将 pH 值升至大约 10,这需要 1.2 毫升 0.1M NaOH。将果胶在 70°C 溶解,随后将该溶液冷却至记录温度,由此制备样品。用恒温控制水浴保持温度。

[0364] 1. DE = 71% 的样品

[0365]

第一剂量: 19 毫升 0.1M NaOH		第二剂量: 1.1 毫升 0.1M NaOH		第三剂量: 1.2 毫升 0.1M NaOH	
时间, 分钟	pH	时间, 分钟	pH	时间, 分钟	pH
0.2	10.4	0	10.08	0	10.22
0.5	10.21	0.5	9.88	2	9.63
1	9.85	1	9.71	7	8.76
2	9.52	2	9.44	12	8.32
3	9.26	5	8.93	32	7.64
5	8.89	10	8.36	67	7.17
10	8.33	20	7.73	92	7.07
20	7.75	40	7.32	152	6.93
30	7.47	79	7.06	212	6.87
45	7.24	85	6.97	272	6.82

[0366]

60	7.11	175	6.65	332	6.78
122	6.91	1140	6.38	402	6.74
181	6.85	1165	6.37	482	6.74
240	6.79				
291	6.77				
347	6.74				
1298	6.32				
1428	6.31				
1508	6.3				
1553	6.28				

[0367] 表 5.1 :DE = 71%的果胶的多种 pH 降低

[0368] 图 5.1 表明 pH 降低速率在至少三个周期后保持不变,其中 pH 首先升至大约 10,然后在 pH 降低之后升至大约 10。在一个周期后,DE 降至大约 66%,因此由不完全脱酯化产生连续降低 pH 值的能力。

[0369] 由此,如果碱度间歇出现,果胶能够至少三次降低碱度。实际上,在一个进行了 7 天的实验中,200 毫升 DE = 71%的 1%果胶溶液消耗 73 毫升 0.1M NaOH 溶液。在该时期之后,DE 已经降至 9.1%。

[0370] 由此,2 克果胶消耗 7.3 毫摩尔 NaOH,这相当于大约 0.3 克 NaOH。这还意味着,产生大约 0.23 克甲醇,这与果胶的酸效应相结合,可以解释果胶的抗菌作用。

[0371] 实施例 6 :果胶浓度的影响

[0372] 在 30-32°C 记录具有 DE = 81.7%并由干燥柠檬皮制成的样品的 pH 降低。果胶浓度为 0.05-2%。将果胶在 70°C 溶解,随后将该溶液冷却至记录温度,由此制备样品。用恒温控制水浴保持温度。

[0373] 1. DE = 81.7%的样品

[0374]

0.05%		0.1%		0.2%		0.5%		1.0%		2.0%	
起始 pH=3.62		起始 pH=3.70		起始 pH=3.46		起始 pH=3.15		起始 pH=2.96		起始 pH=2.87	
0.8 毫升 0.1M NaOH		0.8 毫升 0.1M NaOH		1.7 毫升 0.1M NaOH		4.4 毫升 0.1M NaOH		7.6 毫升 0.1M NaOH		15.5 毫升 0.1M NaOH	
分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH
0	9.89	0	9.89	0	9.98	0	10.1	0	9.8	0	10.02
1	9.87	1	9.63	1	9.67	1	9.72	1	9.26	1	9.34
2	9.82	2	9.55	2	9.52	2	9.45	2	8.95	2	8.95
3	9.7	3	9.47	3	9.38	3	9.23	3	8.69	3	8.66
4	9.66	4	9.4	4	9.25	4	9.03	4	8.48	4	8.43
5	9.63	5	9.32	5	9.14	5	8.89	5	8.3	5	8.22
11	9.42	9	9.09	11	8.6	12	8.1	9	7.87	9	7.75
21	9.19	19	8.59	16	8.2	22	7.66	19	7.51	19	7.39
31	9	29	8.12	26	7.72	32	7.5	29	7.38	29	7.25
41	8.81	39	7.72	36	7.48	42	7.39	39	7.27	39	7.18
51	8.63	49	7.58	46	7.35	52	7.33	49	7.19	49	7.13
61	8.33	59	7.45	61	7.24	62	7.27	59	7.13	59	7.1

[0375] 表 6.1 :在不同果胶溶液浓度下, DE = 81.7% 的 pH 降低

[0376] 图 6.1 表明,在高于 1% 的果胶浓度下, pH 降低似乎与果胶浓度无关。但是,即使在非常低的果胶浓度下,也产生明显的 pH 降低。

[0377] 实施例 7 :水的 pH 降低

[0378] 将二氧化碳溶于水,并且此实验表明在不存在果胶或其它添加剂的情况下离子交换水随时间的 pH 降低。使用恒温控制水浴使水温保持 25°C。

[0379] 1. 离子交换水

时间,分钟	pH
0	10.67
18	10.63

[0380]

[0381]

36	10.57
56	10.56
81	10.55
125	10.43
165	10.3
297	10.23
330	10.07

[0382] 表 7.1 :离子交换水的 pH 降低

[0383] 图 7.1 表明,经过大约 5 小时,水中 pH 值的“自然”降低为大约 0.5pH- 单位,因此该误差是容许的。

[0384] 实施例 8 :藻酸丙二醇酯 - 酯化的影响

[0385] 测试三个具有大约 55 至大约 85%的酯化程度的样品。将所有样品滴定,并分别记录在 70°C 和 20°C 溶解的样品随时间的 pH 降低。在 30-32°C 测量 pH 降低。使用 0.1008M NaOH 进行滴定。注解“不稳定”是指在高 pH 值下表现出不稳定读数的 pH 计。

[0386] 1.Kelcoloid 0. 酯化 :高 - 大约 85%

[0387]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.89		0	10	0	10.19
0.5	3.99		1	7.77	1	7.74
1	4.1		2	7.34	2	7.33
1.5	4.22		3	7.14	3	7.13
2	4.38		4	7	4	6.99
2.5	4.57		5	6.89	5	6.86
3	4.89		10	6.48	8	6.57

[0388]

3.5	5.7		15	6.2	38	5.41
4	8.82	不稳定	25	5.81	68	5.07
			53	5.29	132	4.77
			70	5.12	1102	4.4
			90	4.99	1142	4.4
			116	4.89		
			127	4.85		

[0389] 表 8.1 :高 DEPGA 的滴定和 pH 降低

[0390] 2. Manucol Ester ER/K. 酯化 :高 - 大约 80%

[0391]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.76		0	10	0	10.2
0.5	3.82		1	7.85	1	7.97
1	3.91		2	7.38	2	7.44
1.5	4.01		3	7.17	3	7.23
2	4.11		4	7	4	7.08
2.5	4.24		5	6.87	5	6.95
3	4.39		7	6.66	9	6.58
3.5	4.58		12	6.29	15	6.26
4	4.89		17	6.03	31	5.75
4.5	5.63		27	5.69	59	5.28
5	8.88	不稳定	42	5.4	90	5.06
			57	5.24	142	4.87
					1114	4.54
					1163	4.53

[0392] 表 8.2 :高 DEPGA 的滴定和 pH 降低

[0393] 3. Kelcoloid HVF. 酯化 :中 - 大约 55%

[0394]

ml NaOH	pH	注	时间, 分钟,70°C	pH	时间, 分钟,20°C	pH
0	3.81		0	10.21	0	10.29
0.5	3.85		1	8.66	1	8.78
1	3.9		2	7.98	2	8.07
1.5	3.95		3	7.65	3	7.72
2	4		4	7.47	4	7.51
2.5	4.06		5	7.35	5	7.37
3	4.12		7	7.16	7	7.16
3.5	4.19		12	6.82	12	6.82
4	4.26		27	6.3	27	6.27
4.5	4.34		47	5.91	52	5.84
5	4.43		67	5.69	77	5.63
5.5	4.53		97	5.5	95	5.53
6	4.66		152	5.31	1106	5.02
6.5	4.82		222	5.19	1148	5.02
7	5.07					
7.5	5.56					
8	8.03	不稳定				

[0395] 表 8.3 :中等 DEPGA 的滴定和 pH 降低

[0396] 4. 碱多次添加的影响

[0397] 在 30-32°C 记录一个样品,藻酸酯 ER/K 的 pH 降低。首先,用 4 毫升 0.1M NaOH 将 pH 值升至大约 10。当样品达到 5-6 的 pH 值时,再将 pH 值升至大约 10。这需要 2.5 毫升 0.1M NaOH。当 pH 值达到 5-6 时,第三次将 pH 值升至大约 10,这需要 2.0 毫升 0.1M NaOH。当 pH 值达到大约 6 时,再将 pH 值升至大约 10,这需要 1.5 毫升 NaOH。将果胶在 70°C 溶解,随后将该溶液冷却至记录温度,由此制备样品。用恒温控制水浴保持温度。

[0398]

第一剂量		第二剂量		第三剂量		第四剂量	
4 毫升 0.1M NaOH		2.5 毫升 0.1M NaOH		2.0 毫升 0.1M NaOH		1.5 毫升 0.1M NaOH	
时间 分钟	pH	时间 分钟	pH	时间 分钟	pH	时间 分钟	pH
0	10.	0	10.24	0	9.89	0	9.97
1	7.85	1	8.29	1	8.26	1	8.7
2	7.38	2	7.62	2	7.64	2	8.04
3	7.17	3	7.36	3	7.37	3	7.67
4	7	4	7.2	4	7.21	4	7.47
5	6.87	5	7.07	5	7.09	5	7.33
7	6.66	9	6.64	9	6.7	11	6.84
12	6.29	14	6.29	13	6.45	16	6.56
17	6.03	19	6.04	18	6.23	22	6.31
27	5.69	24	5.85	23	6.06	31	6.03
42	5.4					147	5.13
		57		5.24			

[0399] 表 8.4 :高 DEPGA 的多次 pH 降低

[0400] 图 8.1 表明,当 PGA 中酯化程度提高时,可以消耗较少的碱。

[0401] 缓冲容量计算至

[0402] ● DE 大约 85% 的 PGA :大约 4.1

[0403] ● DE 大约 80% 的 PGA :大约 5.7

[0404] ● DE 大约 55% 的 PGA :大约 8.1

[0405] 由此,PGA 与果胶相比提供较少的缓冲作用。

[0406] 图 8.2 表明,相对于果胶,PGA 随着酯化程度的提高,提供更快的 pH 降低。

[0407] 图 8.3 表明,即使藻酸丙二醇酯在 20℃ 溶解,酯化也具有相同的显著影响。该图表明,在高 DE 下,pH 值最终降至低于 5。

[0408] 图 8.4 表明,无论藻酸丙二醇溶液是热的还是冷的,pH 值降低的程度都相同。

[0409] 实施例 9 :在藻酸丙二醇酯中多次添加碱的影响

[0410] 在 30-32℃ 记录一个样品,藻酸酯 ER/K 的 pH 降低。首先,用 4 毫升 0.1M NaOH 将 pH 值升至大约 10。当样品达到 5-6 的 pH 值时,再将 pH 值升至大约 10。这需要 2.5 毫升 0.1M NaOH。当 pH 值达到 5-6 时,第三次将 pH 值升至大约 10,这需要 2.0 毫升 0.1M NaOH。

当 pH 值达到大约 6 时,再将 pH 值升至大约 10,这需要 1.5 毫升 NaOH。将果胶在 70°C 溶解,随后将该溶液冷却至记录温度,由此制备样品。用恒温控制水浴保持温度。

[0411]

第一剂量		第二剂量		第三剂量		第四剂量	
4 毫升 0.1M NaOH		2.5 毫升 0.1M NaOH		2.0 毫升 0.1M NaOH		1.5 毫升 0.1M NaOH	
时间 分钟	pH	时间 分钟	pH	时间 分钟	pH	时间 分钟	pH
0	10.	0	10.24	0	9.89	0	9.97
1	7.85	1	8.29	1	8.26	1	8.7
2	7.38	2	7.62	2	7.64	2	8.04
3	7.17	3	7.36	3	7.37	3	7.67
4	7	4	7.2	4	7.21	4	7.47
5	6.87	5	7.07	5	7.09	5	7.33
7	6.66	9	6.64	9	6.7	11	6.84
12	6.29	14	6.29	13	6.45	16	6.56
17	6.03	19	6.04	18	6.23	22	6.31
27	5.69	24	5.85	23	6.06	31	6.03
42	5.4					147	5.13
				57	5.24		

[0412] 表 9.1 :高 DEPGA 的多次 pH 降低

[0413] 图 9.1 表明, pH 值降低的趋势在两个周期后变慢。

[0414] 实施例 10 :乳液中的 pH 降低

[0415] 使用大约 DE = 81.7% 的果胶测量在按照“材料和方法”2.1 节所述的两种方法制成的乳液中的 pH 降低。

[0416] 将 10 克乳液在 50 毫升蒸馏水中制浆并用 0.1M NaOH 将 pH 值调节至大约 10。淤浆中的果胶浓度为 0.125%。温度 :30°C。

[0417]

方法 1		方法 2	
分钟	pH	分钟	pH
0	9.98	0	10.24
1	9.84	1	10.07
2	9.78	2	9.97
3	9.68	3	9.89
4	9.63	4	9.83
5	9.58	5	9.78
17	9.28	10	9.59
32	9.15	25	9.38
50	9.04	40	9.24
62	9	55	9.15

[0418]

[0419] 表 10.1 :乳液的 pH 降低

[0420] 可以看出,当果胶在与油相混合之前溶于水相时,提供更迅速的 pH 降低。然而,当考虑到溶于水相的果胶曲线以略低的 pH 值开始时,这两个曲线接近相同。由此,这并不表明制备乳液的方法影响了果胶的作用。

[0421] 由 12 个人——6 男 6 女,测试乳液,由进行试验的人作出下列评价:

[0422] ●容易在皮肤上涂开

[0423] ●不粘

[0424] ●不油腻

[0425] ●在涂敷后一分钟内软化皮肤

[0426] ●皮肤软化保持至少 24 小时

[0427] ●在涂敷后一分钟内去除皮肤瘙痒

[0428] ●皮肤瘙痒在 24 小时内不复发

[0429] ●有效对抗脚癣达至少 24 小时。

[0430] 还在狗身上测试该乳液,该狗的鼻子上有皮疹。用该乳液一天两次处理鼻子,这明显降低了皮疹。在接下来的两天内进行类似处理,将皮疹降至难以看见的程度。

[0431] 实施例 11:布的 pH 降低

[0432] 按照“材料和方法”2. m. 节中的方法准备布。

[0433]

0.01%果胶							
Mw=123,000		Mw=95,000		Mw=41,500		Mw=25,000	
分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH
0	11	0	11	0	11	0	11
20	9	20	9	20	9	20	9
140	8.5	140	8.5	140	8.5	140	8.5
290	8	290	8	290	8	290	8
500	7.5	500	7.5	500	7.5	500	7.5

[0434] 表 11.1 :浸泡在 0.01%果胶溶液中的布的 pH- 降低

[0435]

0.05%果胶							
Mw=123,000		Mw=95,000		Mw=41,500		Mw=25,000	
分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH
0	11	0	11	0	11	0	11
20	9	20	9	20	9	20	9
140	8.5	140	8.5	140	8.5	140	8.5
290	8	290	8	290	8	290	8
500	7.5	500	7.5	500	7.5	500	7.5

[0436] 表 11.2 :浸泡在 0.05%果胶溶液中的布的 pH- 降低

[0437]

0.10%果胶							
Mw=123,000		Mw=95,000		Mw=41,500		Mw=25,000	
分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH
0	11	0	11	0	11	0	11
20	9	20	9	20	9	20	9
140	8.5	140	8.5	140	8.5	140	8.5
290	8	290	8	290	8	290	8
500	7.5	500	7.5	500	7.5	500	7.5

[0438] 表 11.3 :浸泡在 0.10%果胶溶液中的布的 pH- 降低

[0439]

0.20%果胶							
Mw=123,000		Mw=95,000		Mw=41,500		Mw=25,000	
分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH
0	11	0	10	0	11	0	11
20	9	20	8.5	20	8.5	20	9
140	8.5	140	8	140	8	140	8.5
290	8	290	7.5	290	8	290	8
500	7.5	500	7	500	7.5	500	7.5

[0440] 表 11.4 :浸泡在 0.20%果胶溶液中的布的 pH- 降低

[0441]

0.50%果胶							
Mw=123,000		Mw=95,000		Mw=41,500		Mw=25,000	
分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH	分钟	pH
0	10	0	10	0	10	0	10
20	8.5	20	8.5	20	8.5	20	8.5
140	8	140	8	140	8	140	8
290	7.5	290	7.5	290	7.5	290	7.5
500	7	500	7	500	7	500	7

[0442] 表 11.5 :浸泡在 0.50%果胶溶液中的布的 pH- 降低

[0443] 图 11.1-11.5 表明,无论浸泡过程中的果胶浓度如何,并且无论果胶分子量如何,pH 值降低都相当接近。

[0444] 然而,当布浸泡在果胶溶液中时,干燥的布变硬。表 11.1 表明了这种效果:

[0445]

浸液中果胶 %	Mw			
	123,000	95,000	41,500	25,000
0.01	柔软	柔软	柔软	柔软
0.05	略微柔软	柔软	柔软	柔软
0.1	合格	柔软	柔软	柔软
0.2	硬	合格	柔软	柔软
0.5	太硬	硬	合格	合格

[0446] 表 11.1 :布的硬度与浸液中果胶浓度和果胶分子量的函数关系

[0447] 表 11.1 表明,随着分子量降低,布可以在不会变硬到不可接受的情况下包含更多的果胶。

[0448] $M_w = 123,000$ 在浸液中高于 0.10% 的浓度下变得不可接受的硬。 $M_w = 95,000$ 在浸液中高于 0.20% 的浓度下变得不可接受的硬。 $M_w = 41,500$ 和 $M_w = 25,000$ 在浸液中高于 0.50% 的浓度下变得不可接受的硬。

[0449] 使用 16 升水正常地进行漂洗。假定洗液剂量为 100 毫升,那么洗液中 0.01% 果胶相当于 1.57% 的果胶溶液。洗液中 0.05% 果胶相当于 7.4% 果胶溶液。洗液中 0.10% 果胶相当于 13.79% 果胶溶液。洗液中 0.20% 果胶相当于 26.47% 果胶溶液,且洗液中 0.05% 果胶相当于 44.44% 果胶溶液。

[0450] 对这些果胶溶液的布鲁克菲尔德粘度的影响显示在表 11.2 中:

[0451]

样品	%	粘度, cP	备注
Mw=123,000	1.6	229	
	4	12880	未完全溶解

[0452]

Mw=95,000	1.6	99.5	
	4	2840	未完全溶解
Mw=41,500	1.6	11.3	
	4	73.6	
	8	790	
	12	19200	未完全溶解
Mw=25,000	1.6	7.8	
	4	29.2	
	8	270	
	12	3560	稠但溶解
	16	26800	未完全溶解

[0453] 表 11.2 :在不同浓度下不同分子量的果胶的粘度

[0454] 可以清楚看出,当分子量降低时,变得容易使果胶溶解,此外粘度变低。这能够使洗液以更低的洗液剂量包含更多的果胶。

[0455] 对于分子量为 123,000 的果胶,洗液中果胶的最大浓度为大约 2%,对于分子量为 95,000 的果胶,洗液中果胶的最大浓度为大约 3%,对于分子量为 41,500 的果胶,洗液中果胶的最大浓度为大约 10%,并且对于分子量为 25,000 的果胶,洗液中果胶的最大浓度为大约 12%。

[0456] 实施例 12 :掺合果胶产品的影响

[0457] 将 DE 分别为 93.4%和 9.6%的果胶产品 1 : 1 掺合,并由该掺合物通过加热至 70℃制备 100 克 1%溶液。记录在 25℃的耗碱量和在 30-32℃随时间的 pH 降低。使用 0.1008M NaOH 进行滴定。注解“不稳定”是指在高 pH 值下表现出不稳定读数的 pH 计。

[0458]

ml. NaOH	pH	注	时间, 分钟	pH
0	4.26		0	10.00
1	4.27		1	9.31
2	4.33		2	8.98
3	4.40		3	8.76
4	4.48		4	8.58
5	4.56		5	8.44
6	4.64		16	7.66
7	4.74		40	7.33
8	4.85		49	7.22
9	4.97		69	7.04
10	5.12			
11	5.33			
12	5.66			
13	6.82	轻微不稳定		
14	9.73	不稳定		

[0459] 表 12 :果胶掺合物的滴定和 pH 降低

[0460] 图 12.1 表明高 DE 果胶与低 DE 果胶的掺合使得耗碱量在单个果胶产品的耗碱量之间。

[0461] 图 12.2 表明,随时间的 pH 降低位于单个组分的随时间 pH 降低之间。

[0462] 与单个组分相比,高 DE 果胶和低 DE 果胶的掺合物提供了单纯高 DE 果胶相比提高的耗碱量和与低 DE 果胶相比提高的 pH 降低。

[0463] 实施例 13. 将高酯果胶与低酯藻酸丙二醇酯掺合的影响

[0464] 将 50%具有 93.4% DE 的果胶与 50%具有 55% DE 的藻酸丙二醇酯 (PGA) 的掺合物按照与实施例 12 类似的方式在 70°C 溶解,并与单个组分的耗碱量进行比较。

[0465]

ml. NaOH	pH	注	时间, 分钟	pH
0	3.66		0	10.00
1	3.77		1	9.24
2	3.9		2	8.51
3	4.05		3	8.05
4	4.22		4	7.76
5	4.46		5	7.57
6	4.83		7	7.34
7	6.47	轻微不稳定	18	6.79
8	9.89	不稳定	28	6.55
			97	5.87

[0466] 表 13 :高酯果胶和低酯藻酸丙二醇酯掺合物的滴定和 pH 降低

[0467] 图 13.1 表明,耗碱量位于单个组分的耗碱量之间,但是与实施例 12 的高 DE 果胶与低 DE 果胶的混合物观察到的结果相比,高 DE 果胶与中 DE PGA 的混合物产生较小的耗碱量提高。

[0468] 图 13.2 表明,掺合物的 pH 降低位于单个组分的 pH 降低之间。然而,即使相对较低酯化的 PGA 也能提供比酯化程度高得多的果胶更快的 pH 降低。

[0469] 与单个组分相比,掺合物提供了与单独使用果胶产品相比提高的耗碱量。

[0470] 实施例 14. 将高 DE 藻酸丙二醇酯与低 DE 果胶掺合的影响

[0471] 将 50%具有 85% DE 的藻酸丙二醇酯 (PGA) 与 50%具有 9.6% DE 的果胶的掺合物按照与实施例 12 类似的方式在 70°C 溶解,并与单个组分的耗碱量进行比较。

[0472]

ml. NaOH	pH	注	时间, 分钟	pH
0	4.06		0	10
1	4.12		1	9.04
2	4.18		2	8.55
3	4.25		3	8.22
4	4.33		4	7.97
5	4.4		5	7.79
6	4.49		20	6.9
7	4.57		34	6.6
8	4.68		44	6.47
9	4.8		69	6.25
10	4.94		93	6.12
11	5.13			
12	5.41			
13	6.5	不稳定		
14	9.29	不稳定		

[0473] 表 14 :高酯藻酸丙二醇酯与低酯果胶的掺合物的滴定和 pH 降低

[0474] 图 14.1 表明,掺合物的耗碱量位于单个组分的耗碱量之间。

[0475] 图 14.2 表明,随时间的 pH 降低位于单个组分的随时间 pH 降低之间。

[0476] 与单个组分相比,掺合物提供了与单独使用藻酸丙二醇酯相比提高的耗碱量,和与单独使用低 DE 果胶相比提高的 pH 降低。

不同分子量时的耗碱量

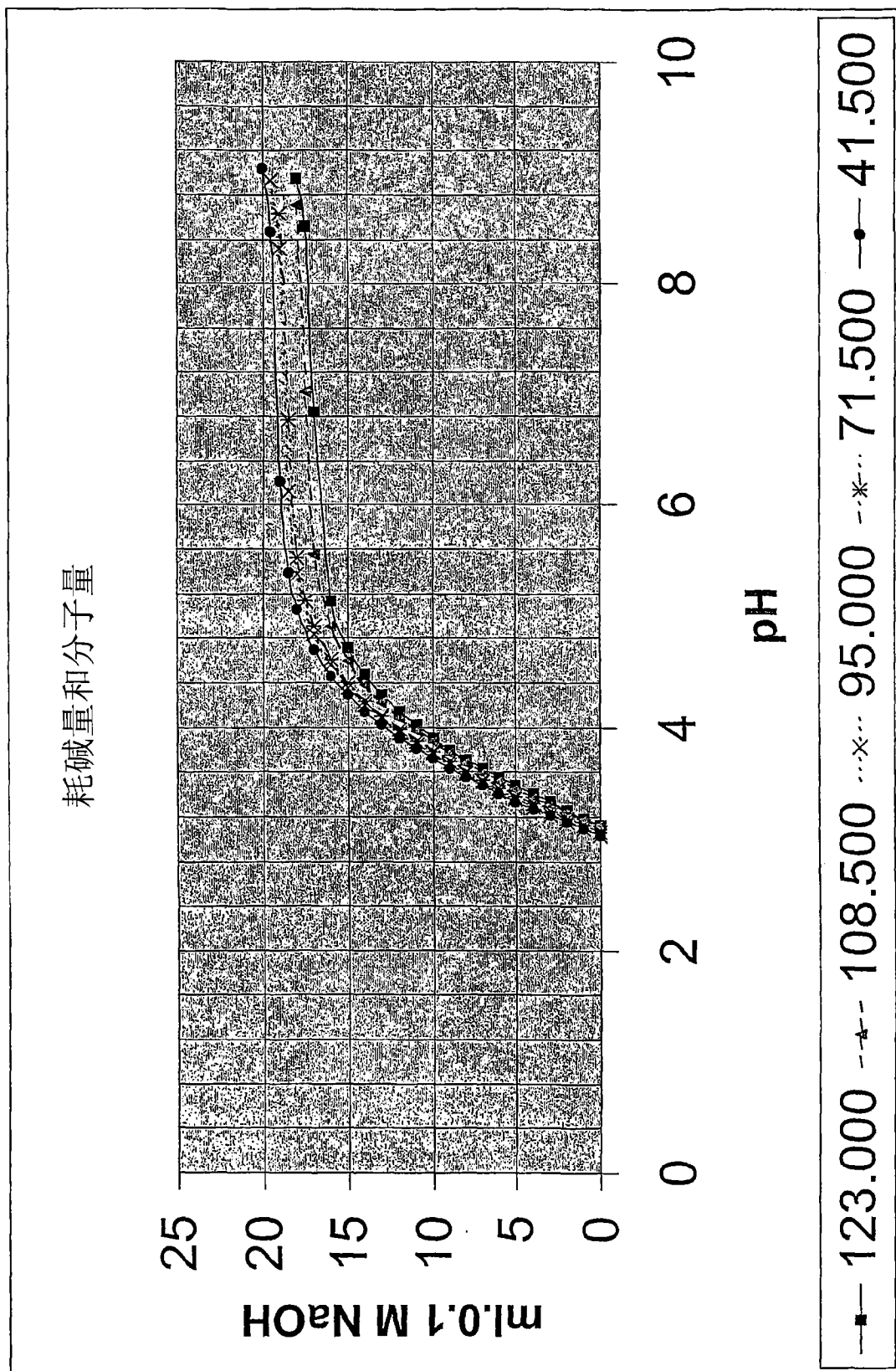
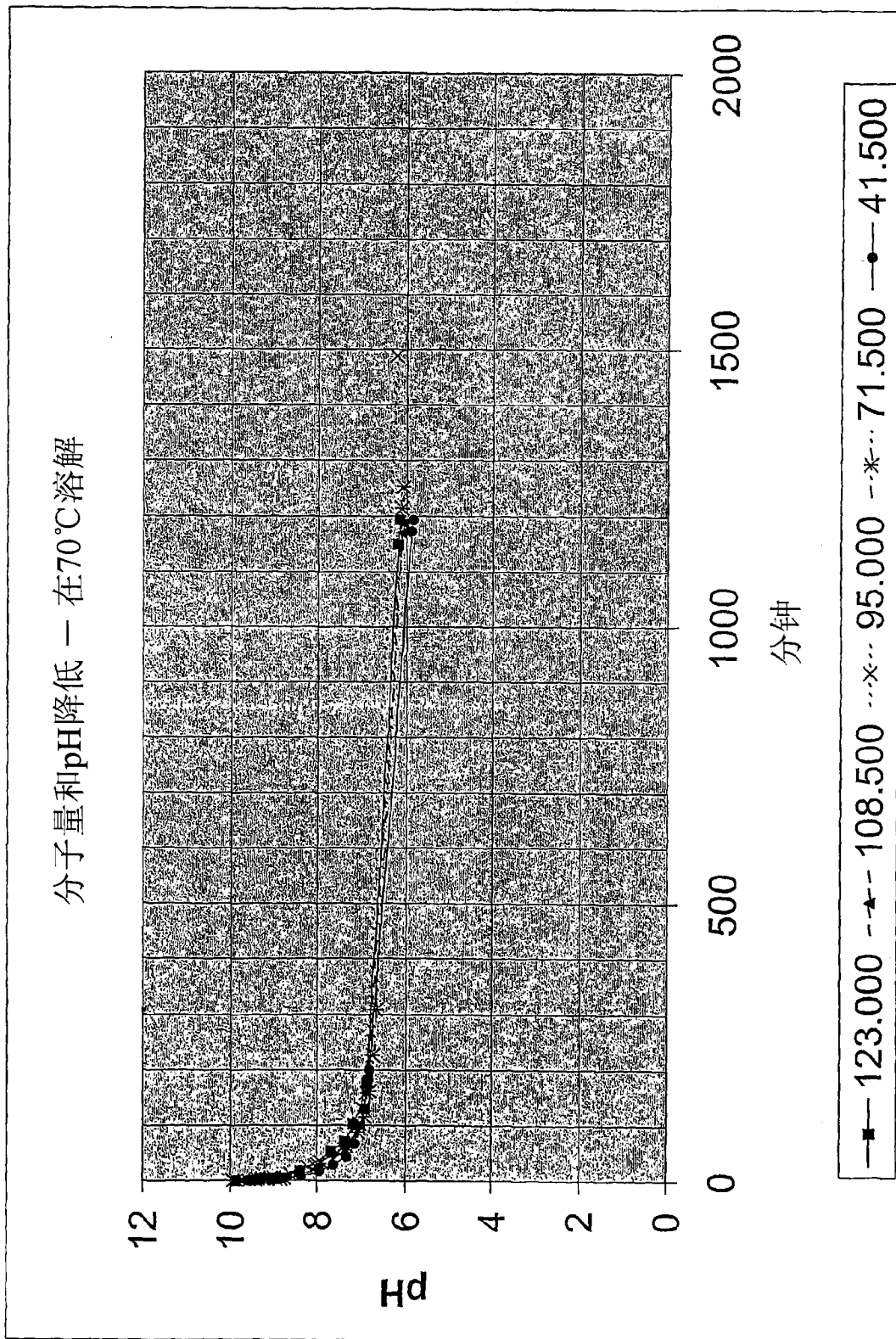


图 1.1

在70°C溶解的果胶随时间的pH降低



在20°C溶解的果胶随时间的pH降低

分子量和pH降低 — 在20°C溶解

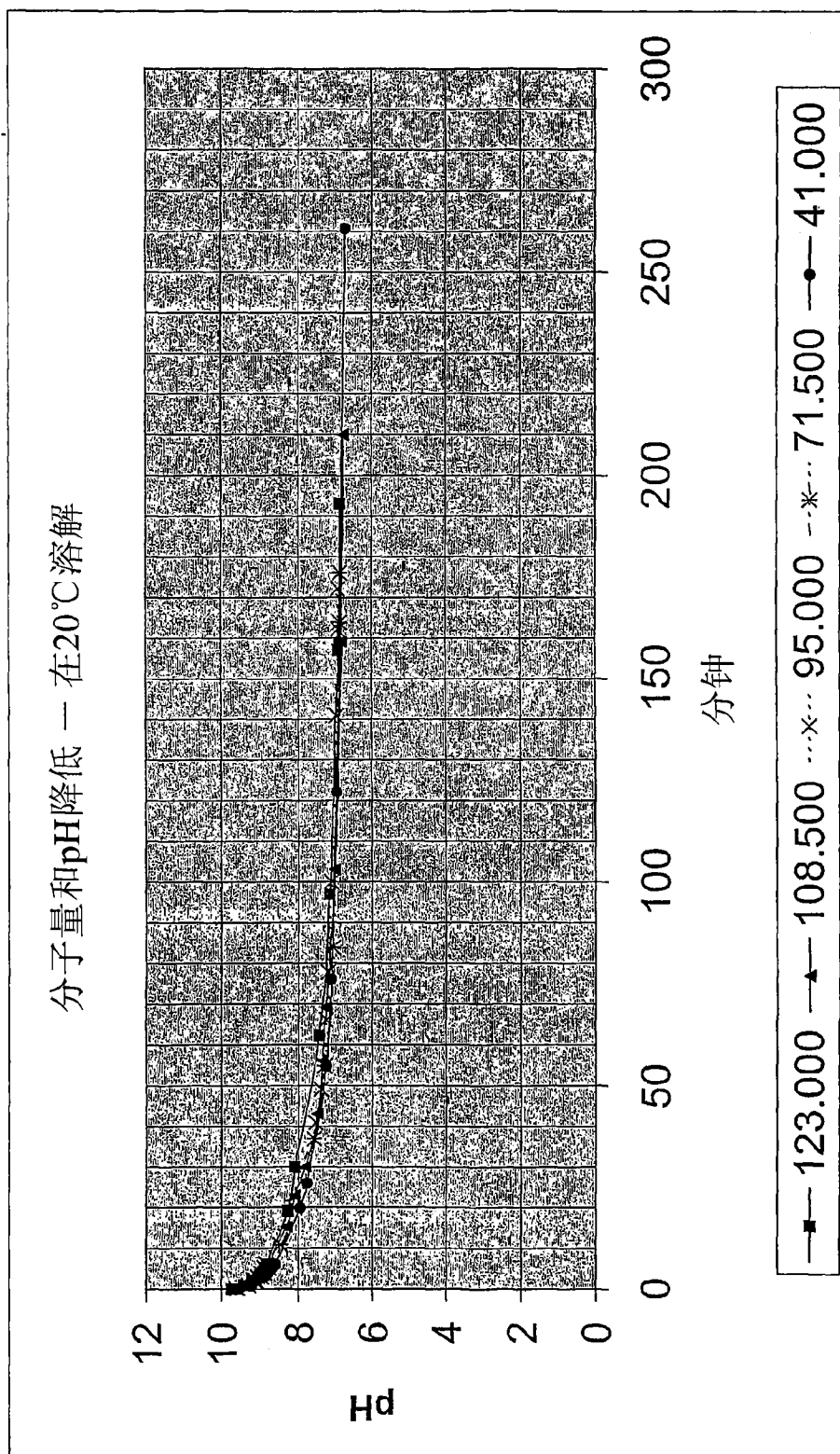


图 1.3

不同DE时的耗碱量

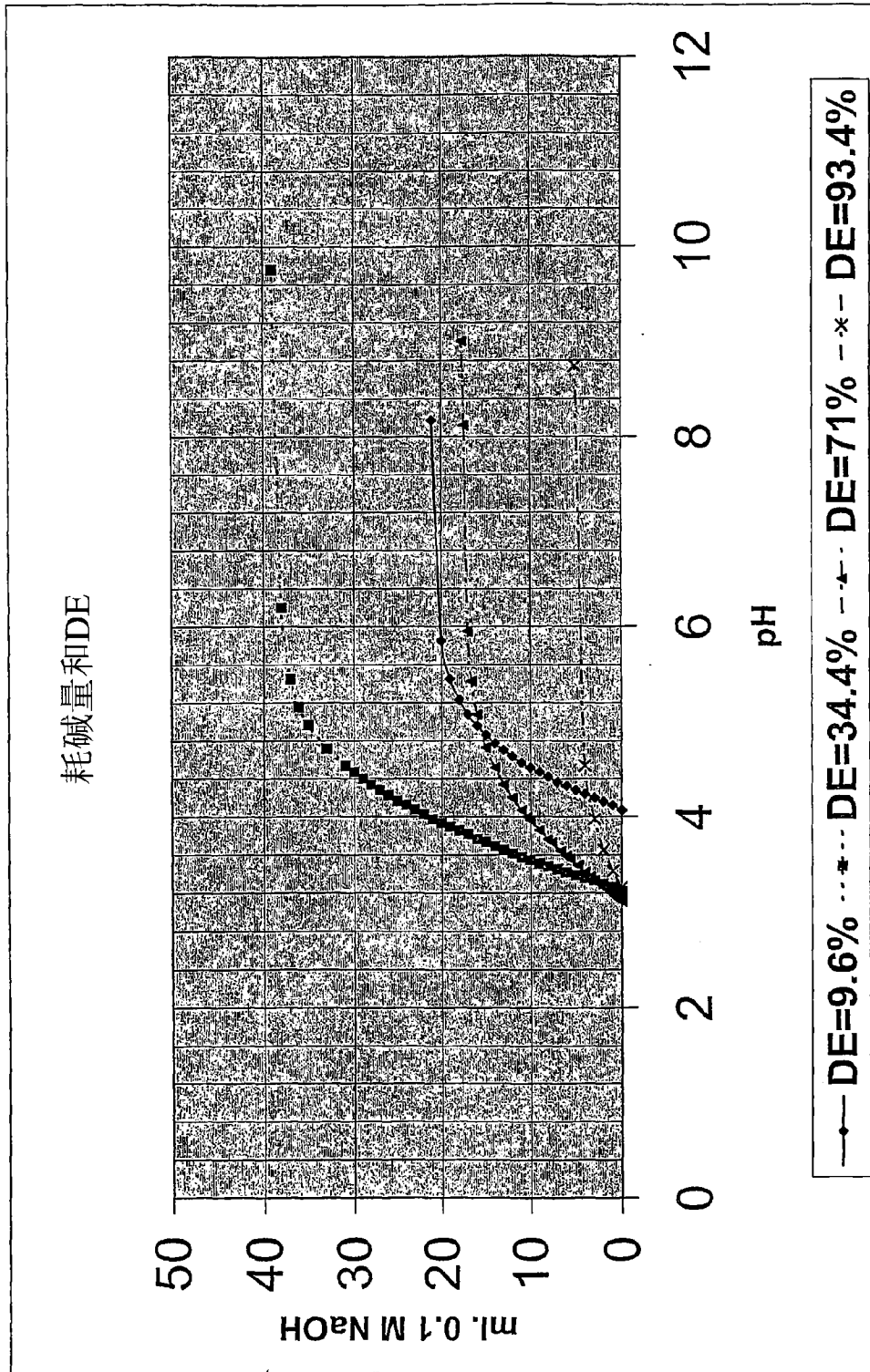


图 2.1

在70°C溶解的果胶在不同DE时的pH降低

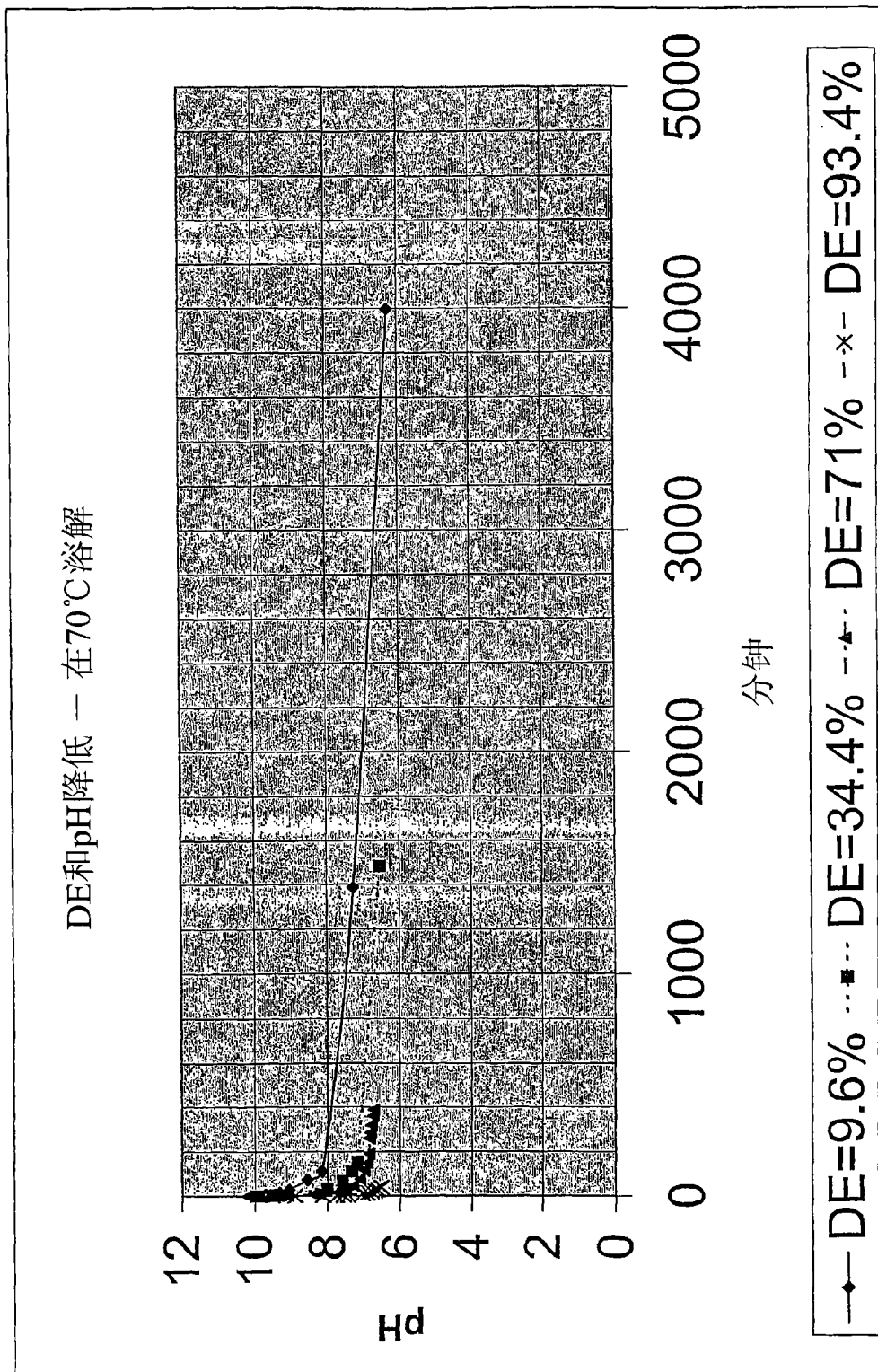


图 2.2

在20°C溶解的果胶在不同DE时的pH降低

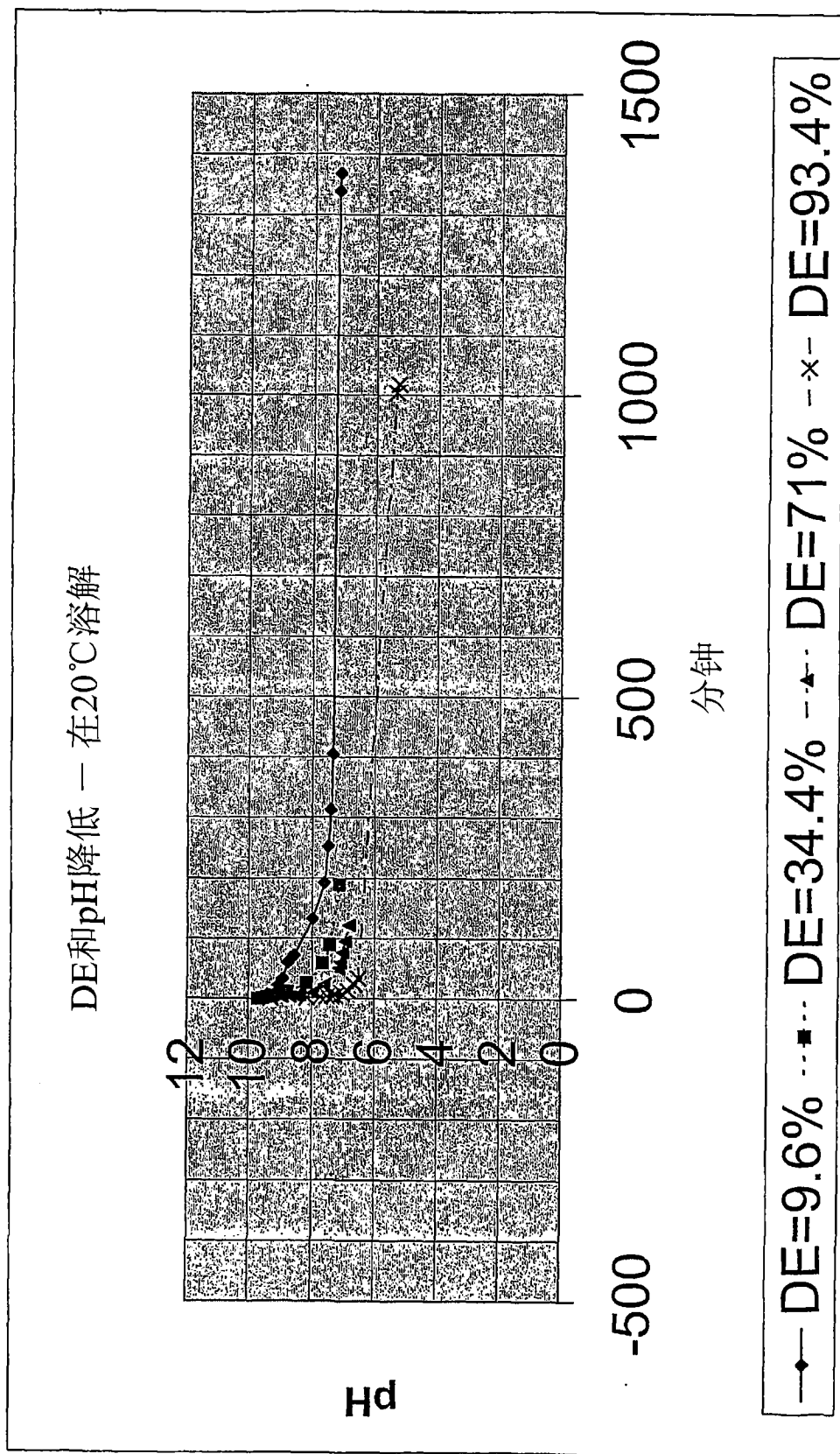


图 2.3

在70°C和20°C溶解的果糖在不同DE时的最初pH降低

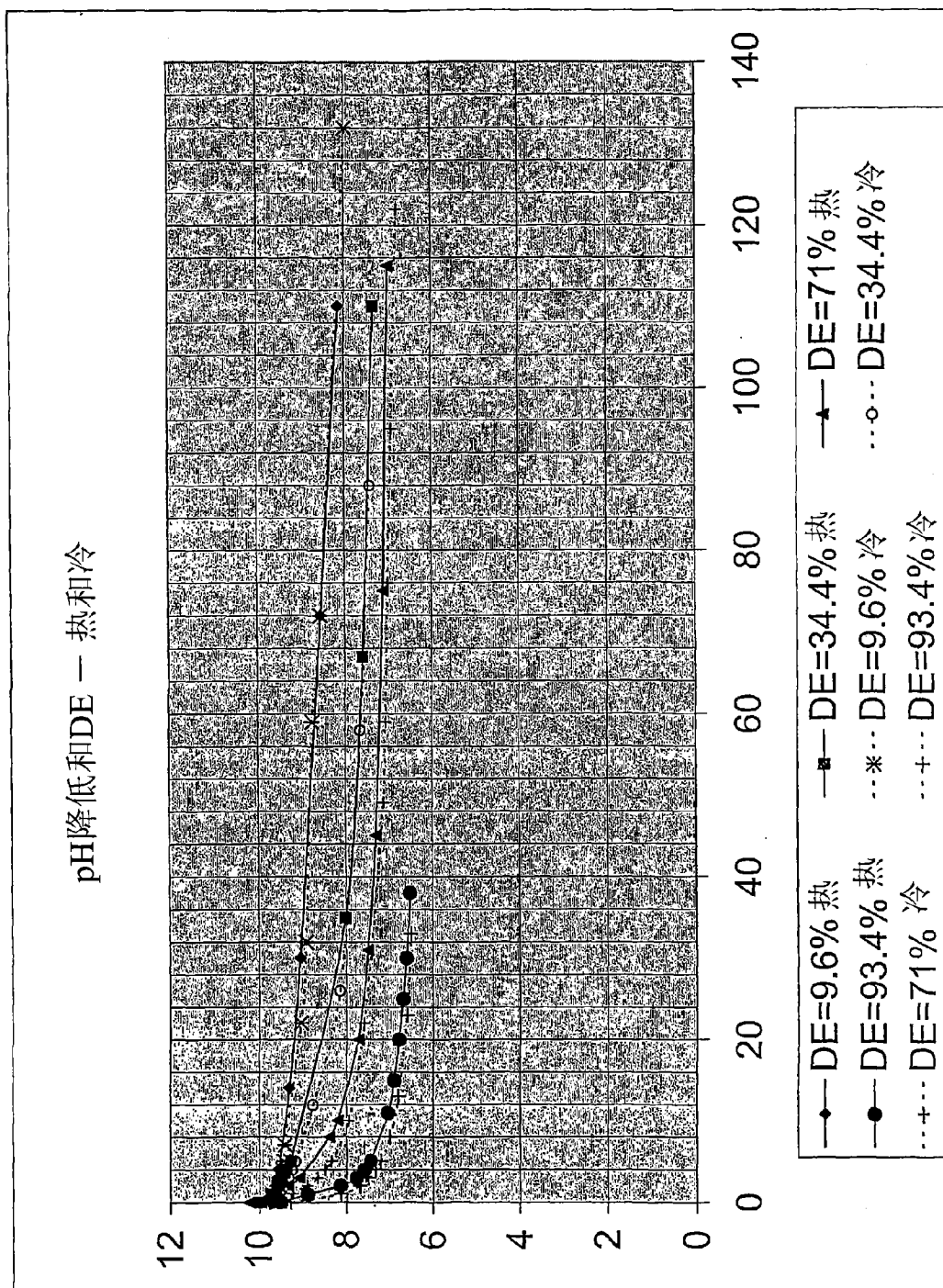


图 2.4

无规或逐段DE果胶的耗碱量

耗碱量和酯基分布

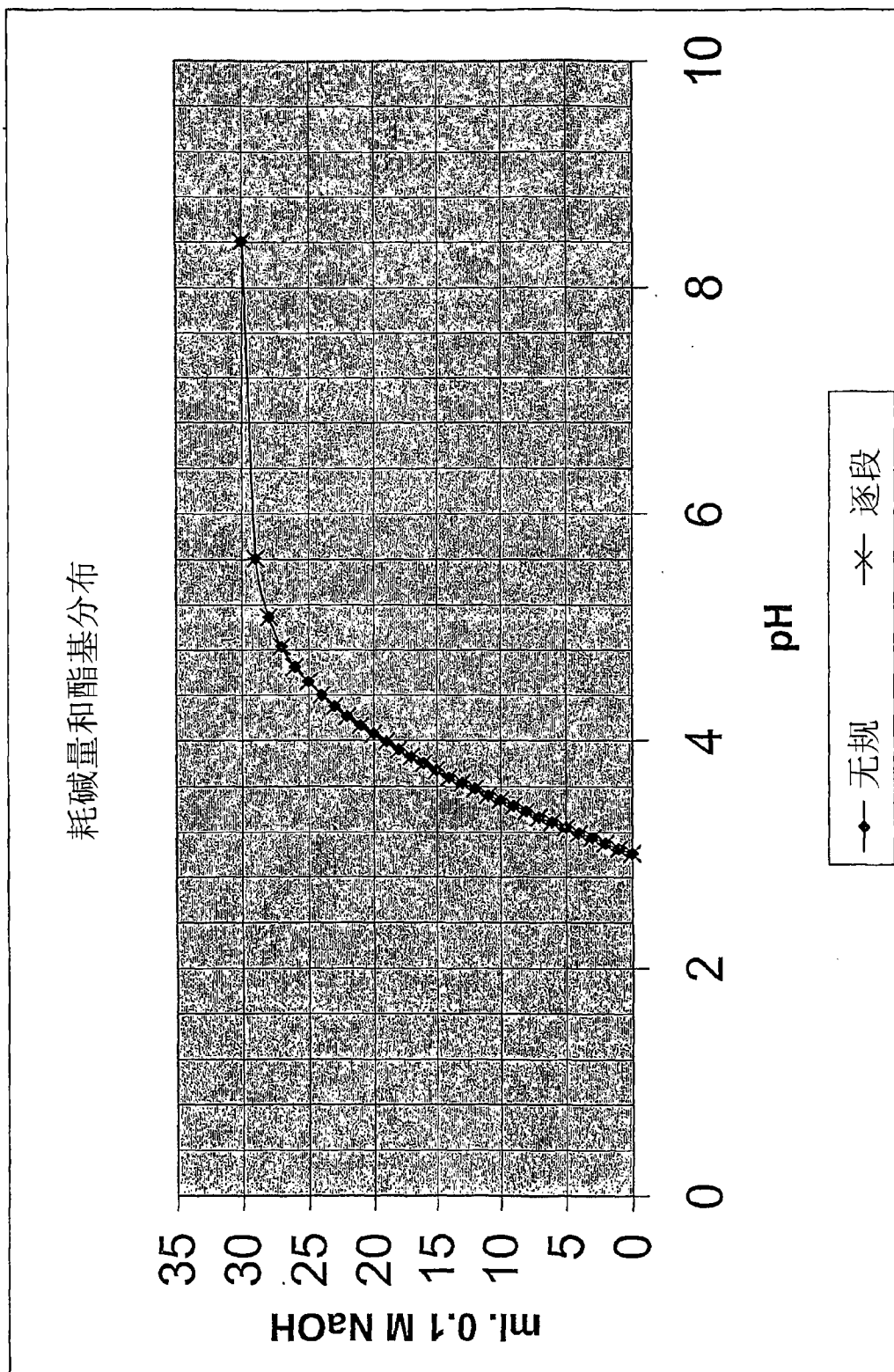


图 3.1

在70°C和20°C溶解的具有不同酯基分布的果胶的pH降低

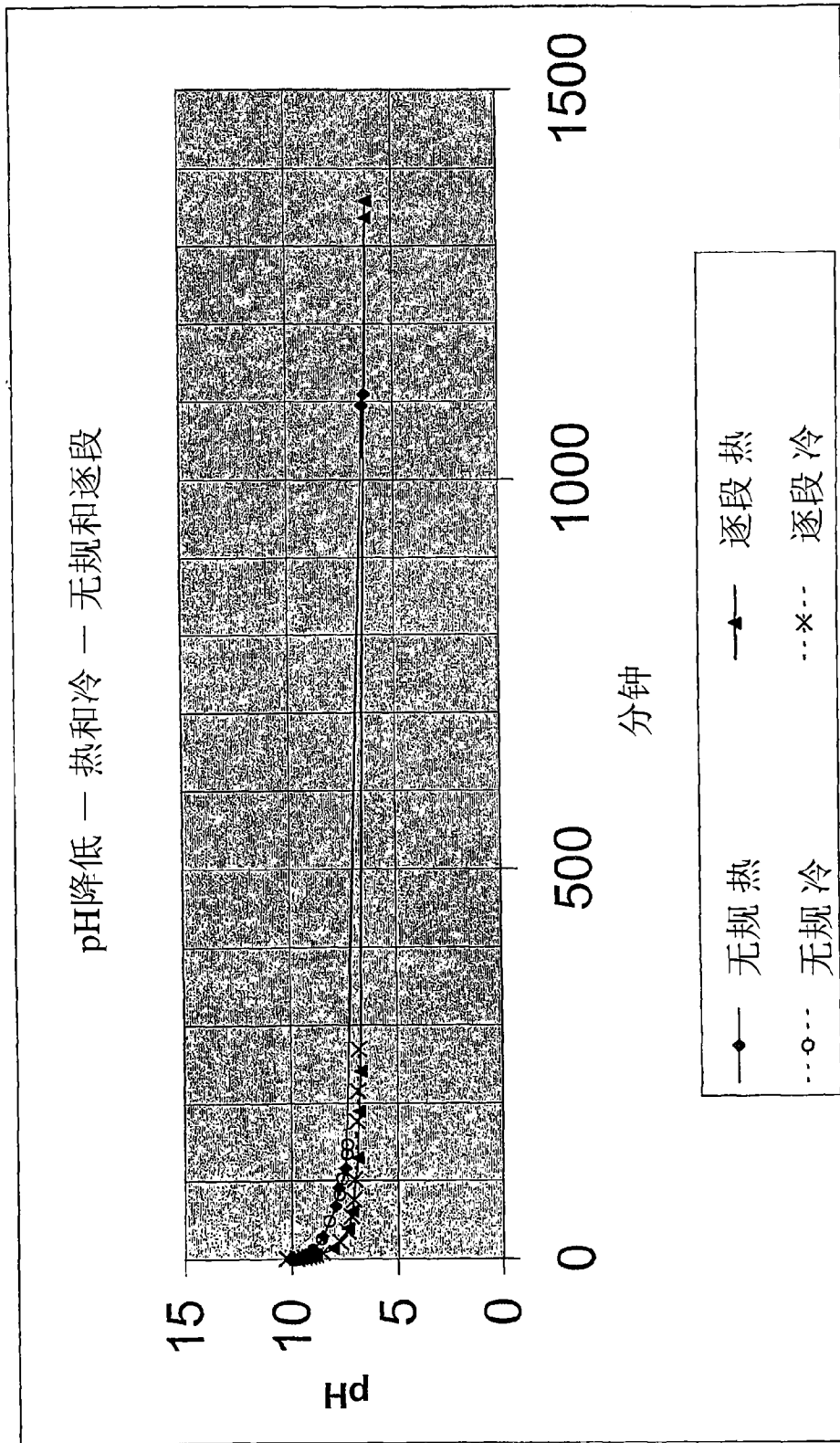


图 3.2

具有不同酯基分布的果胶溶液的最初pH降低

pH降低和酯基分布 — 最初大约100分钟

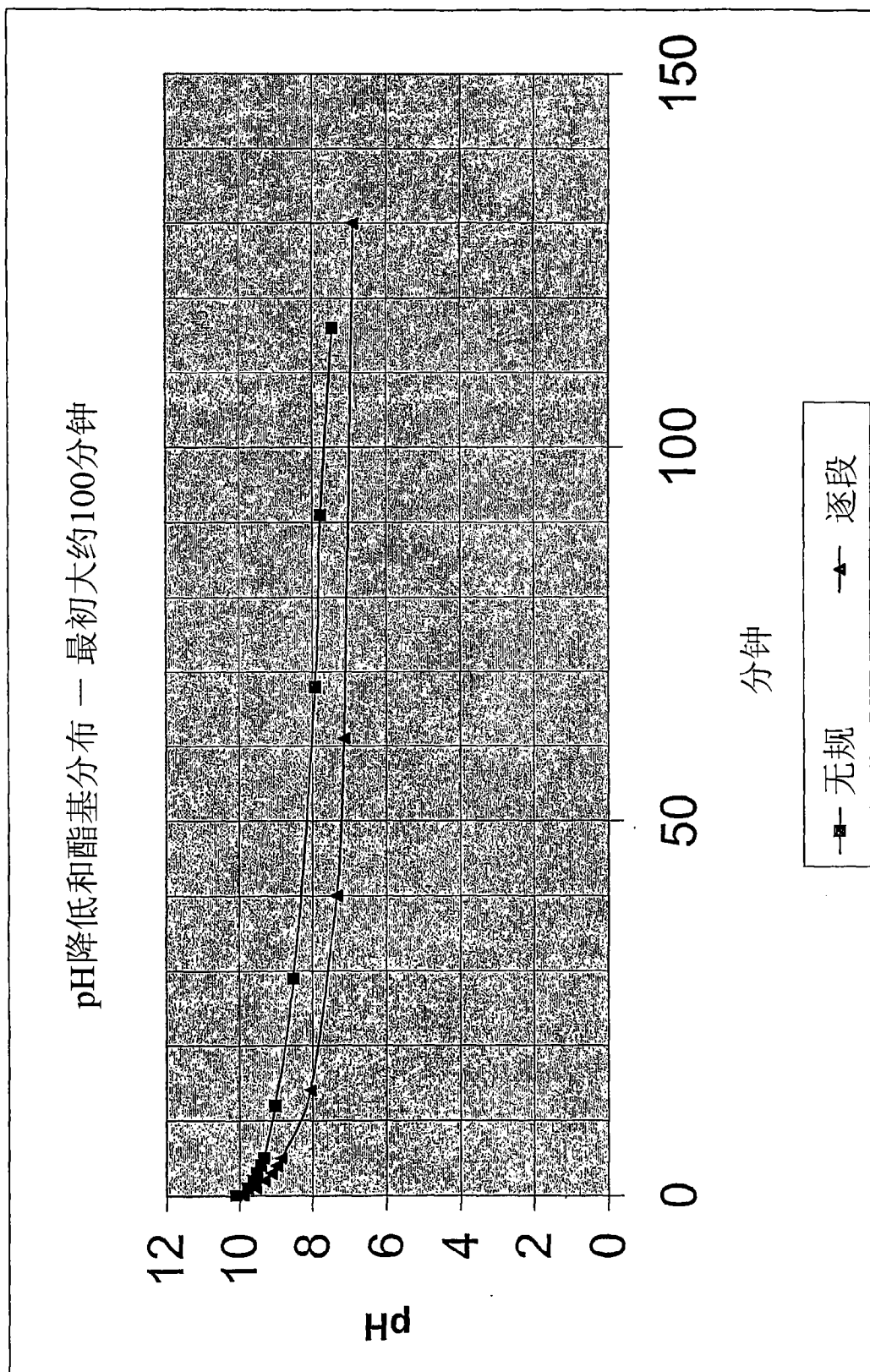
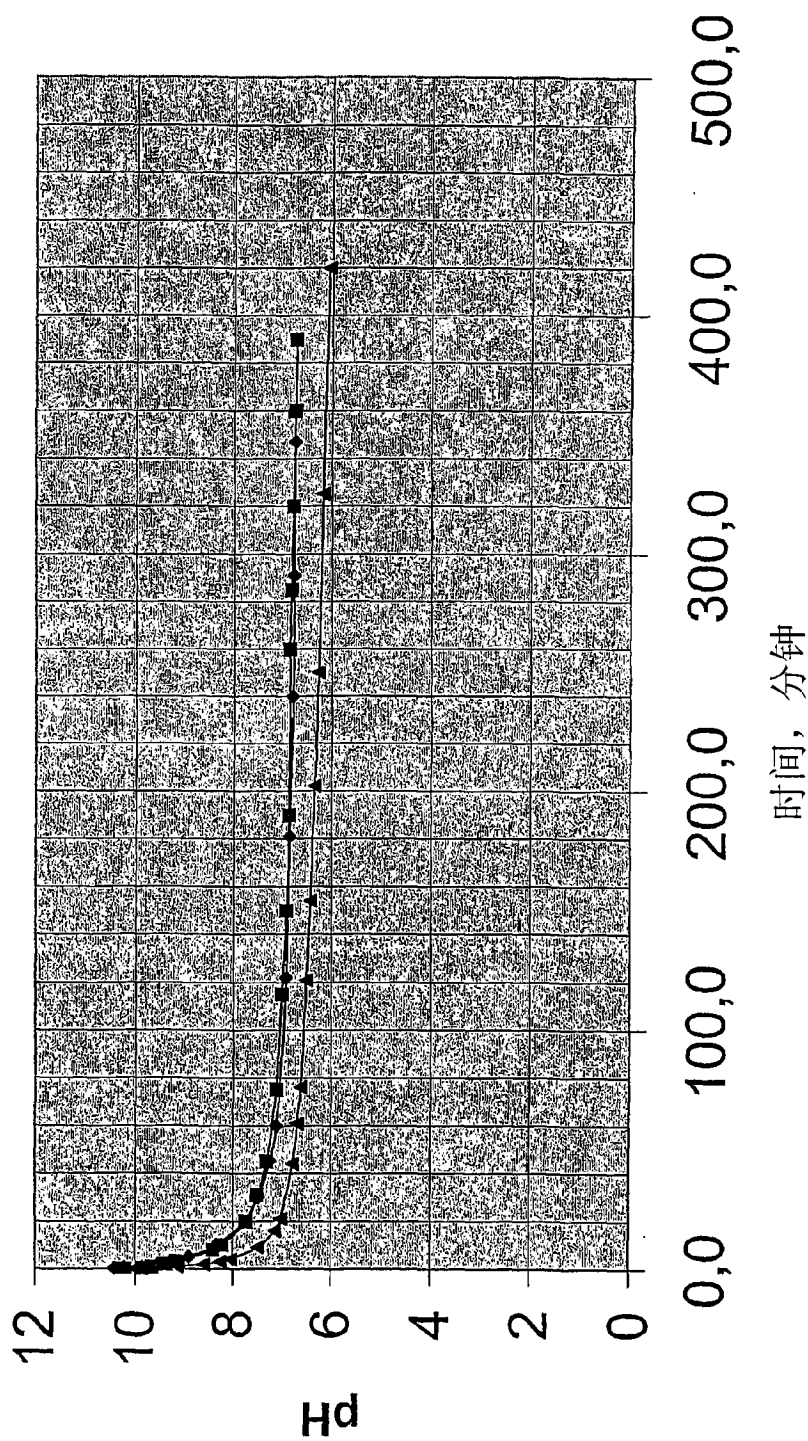


图 3.3

在各种温度的pH降低

随时间的pH降低



—●— T=25-27C —■— T=30-32C —▲— T=45-47C

图 4.1

25-27°C时的多种碱剂量

25-27°C时的多种碱剂量

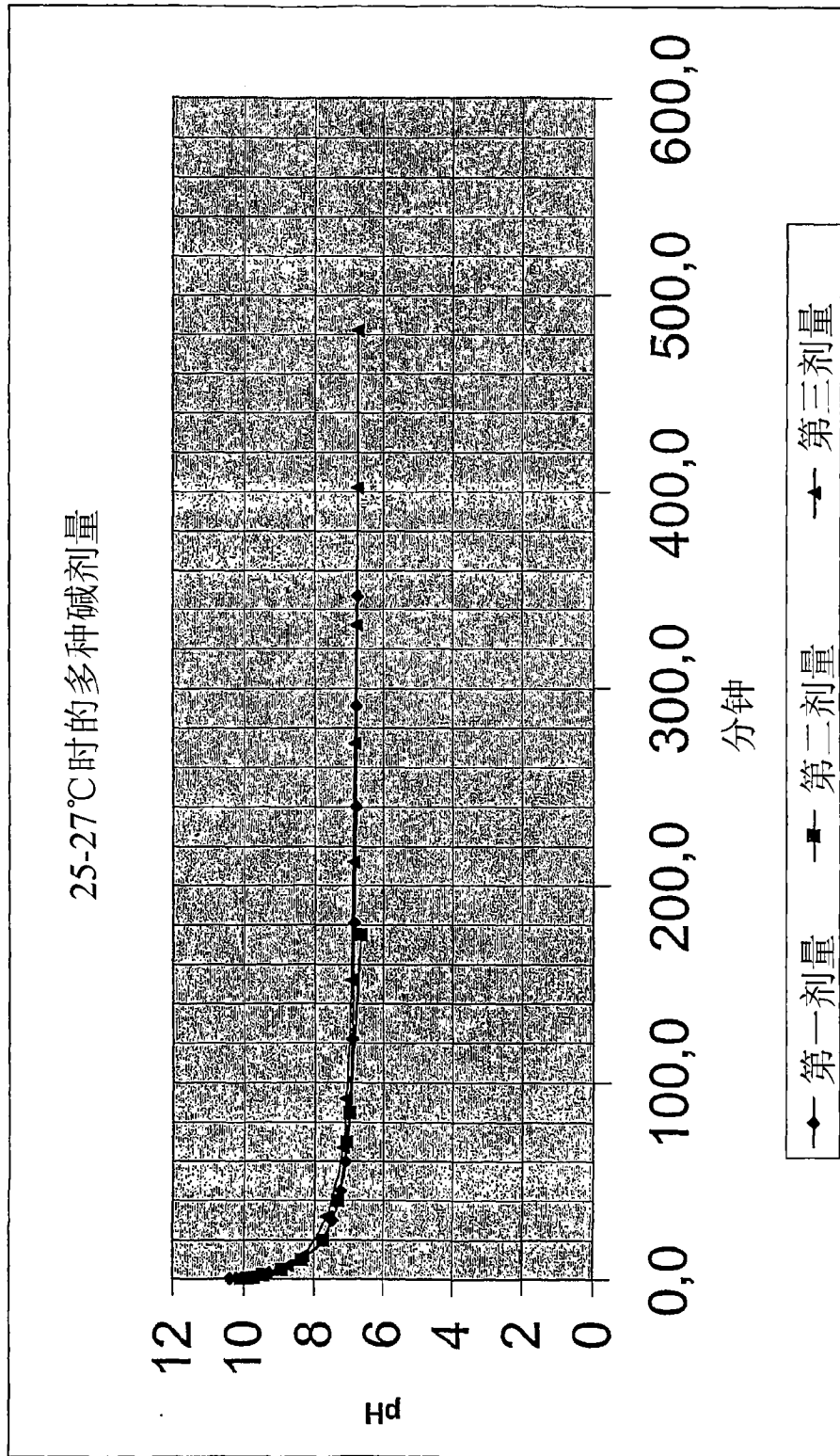


图 5.1

果胶浓度对pH降低的影响

pH降低和果胶浓度

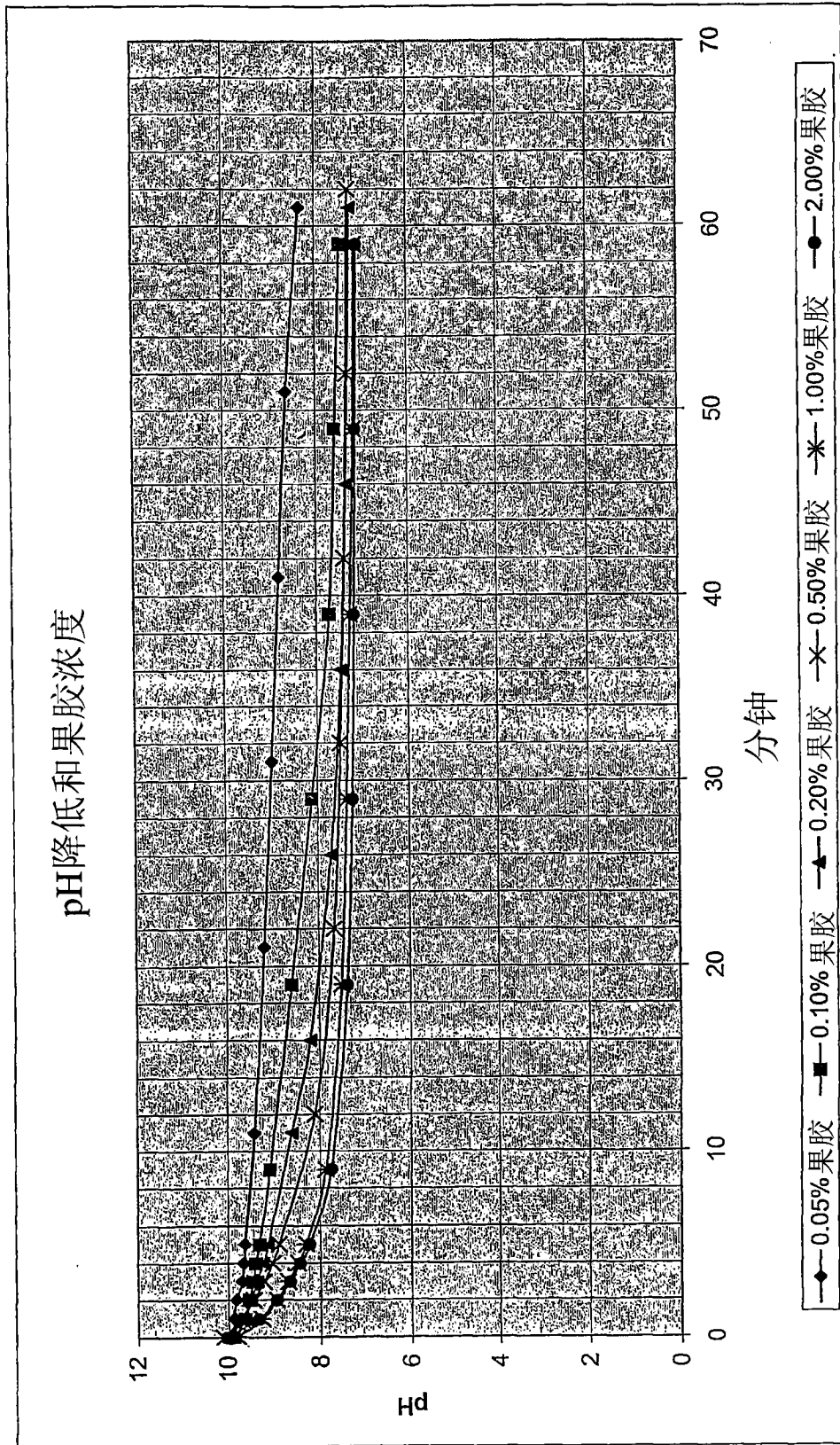


图 6.1

在水中的pH降低

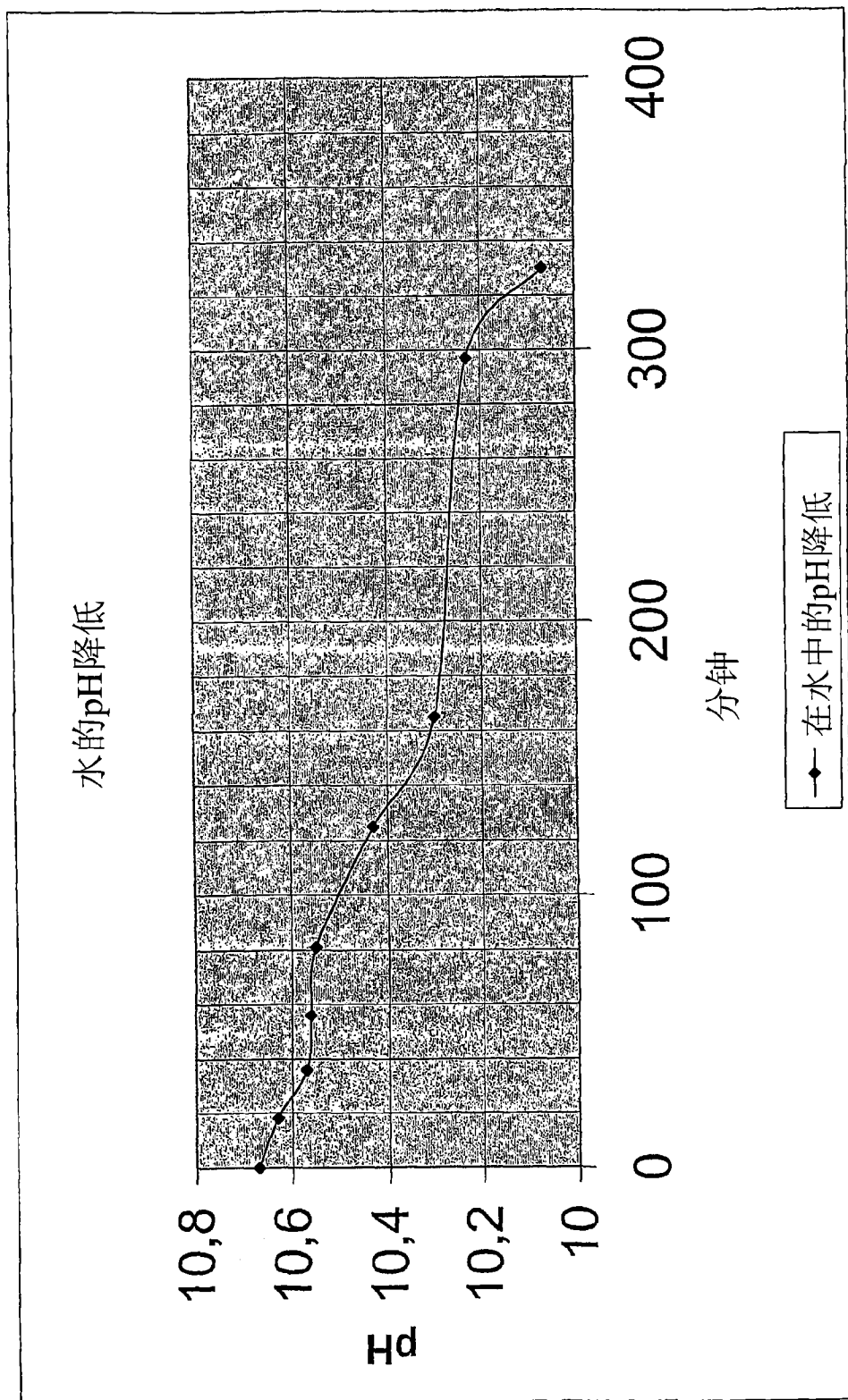


图 7.1

藻酸丙二醇酯的耗碱量

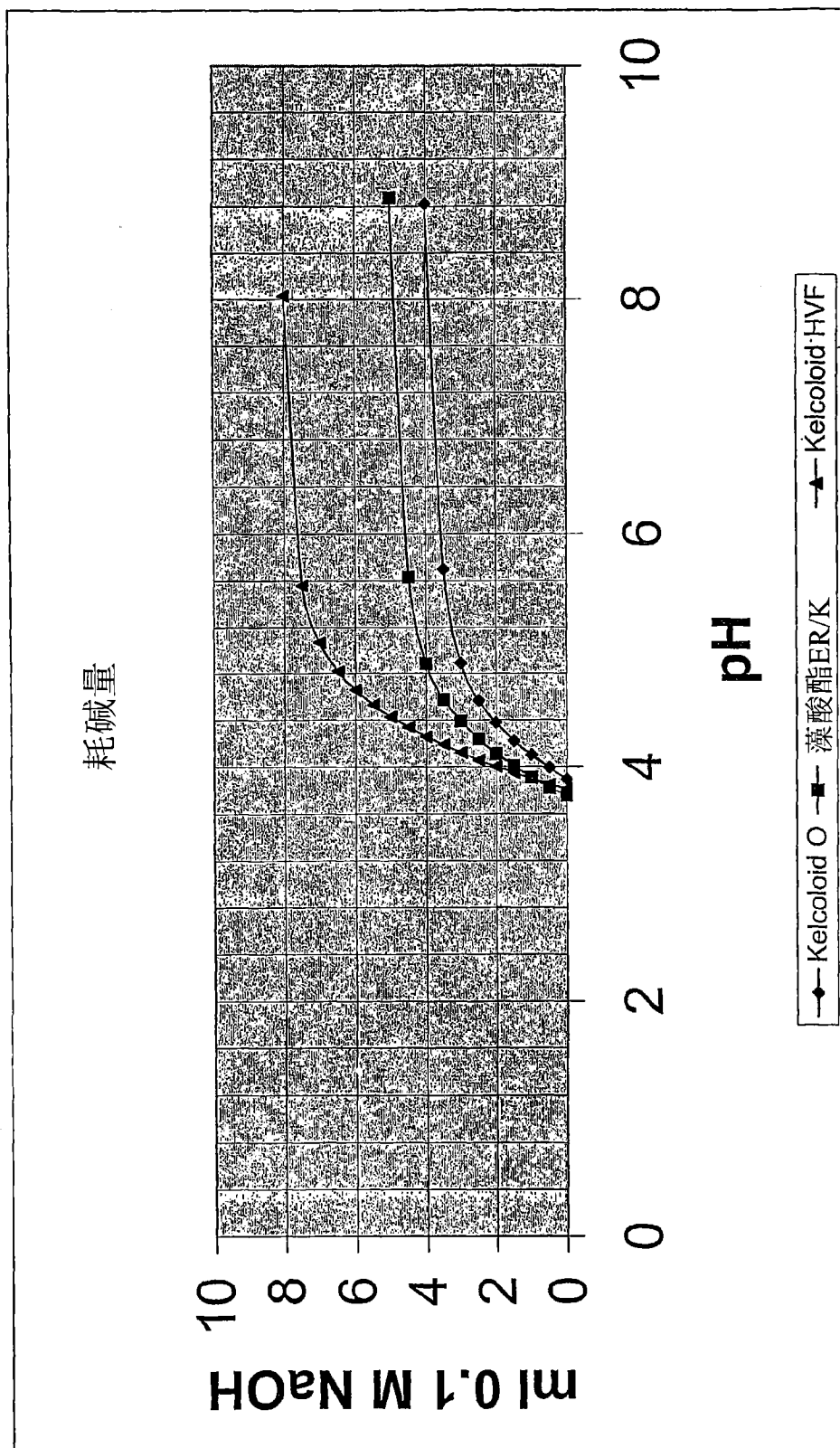


图 8.1

在70°C溶解的PGA在不同DE时的pH降低

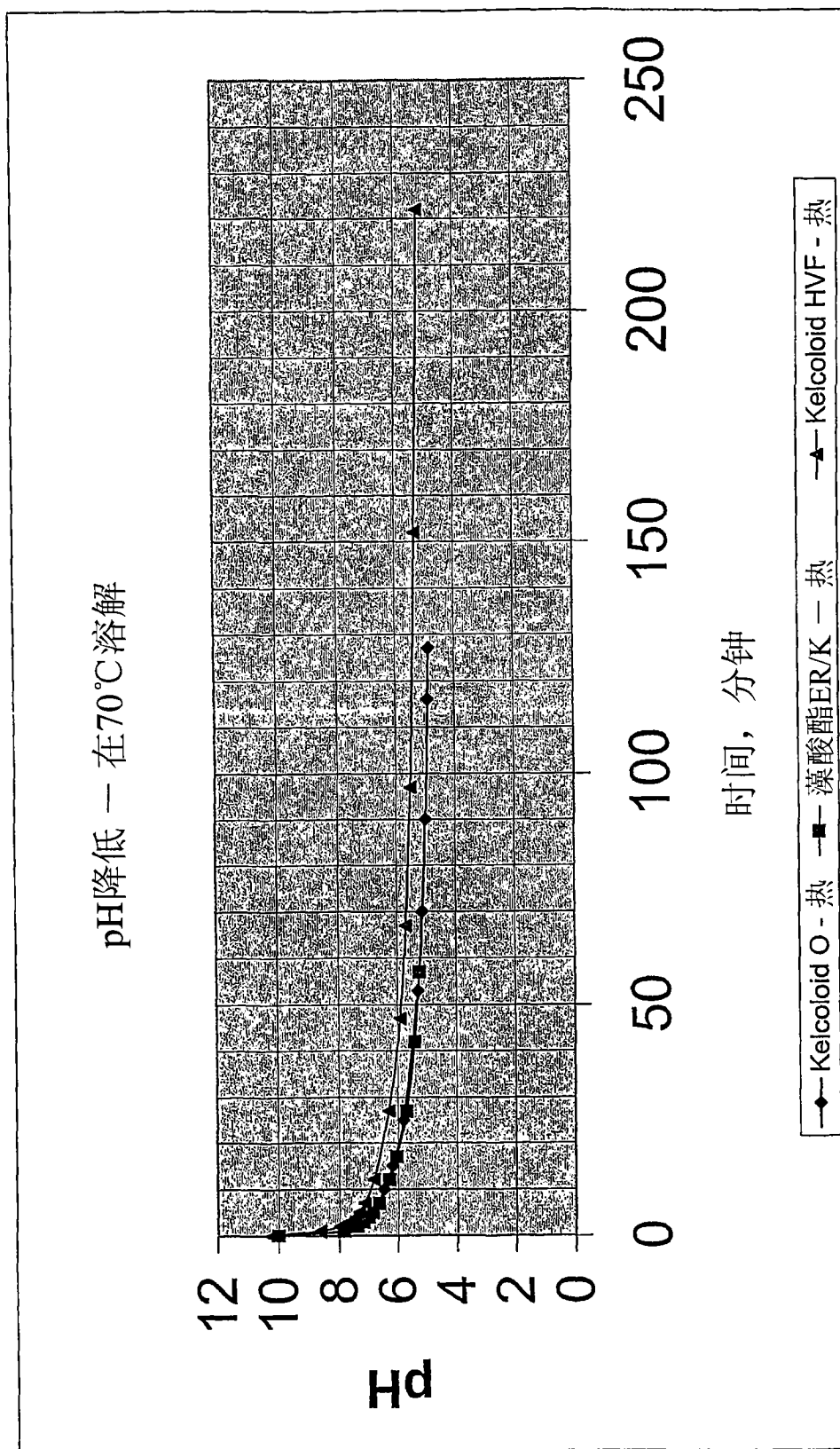


图 8.2

在20°C溶解的PGA在不同DE时的pH降低

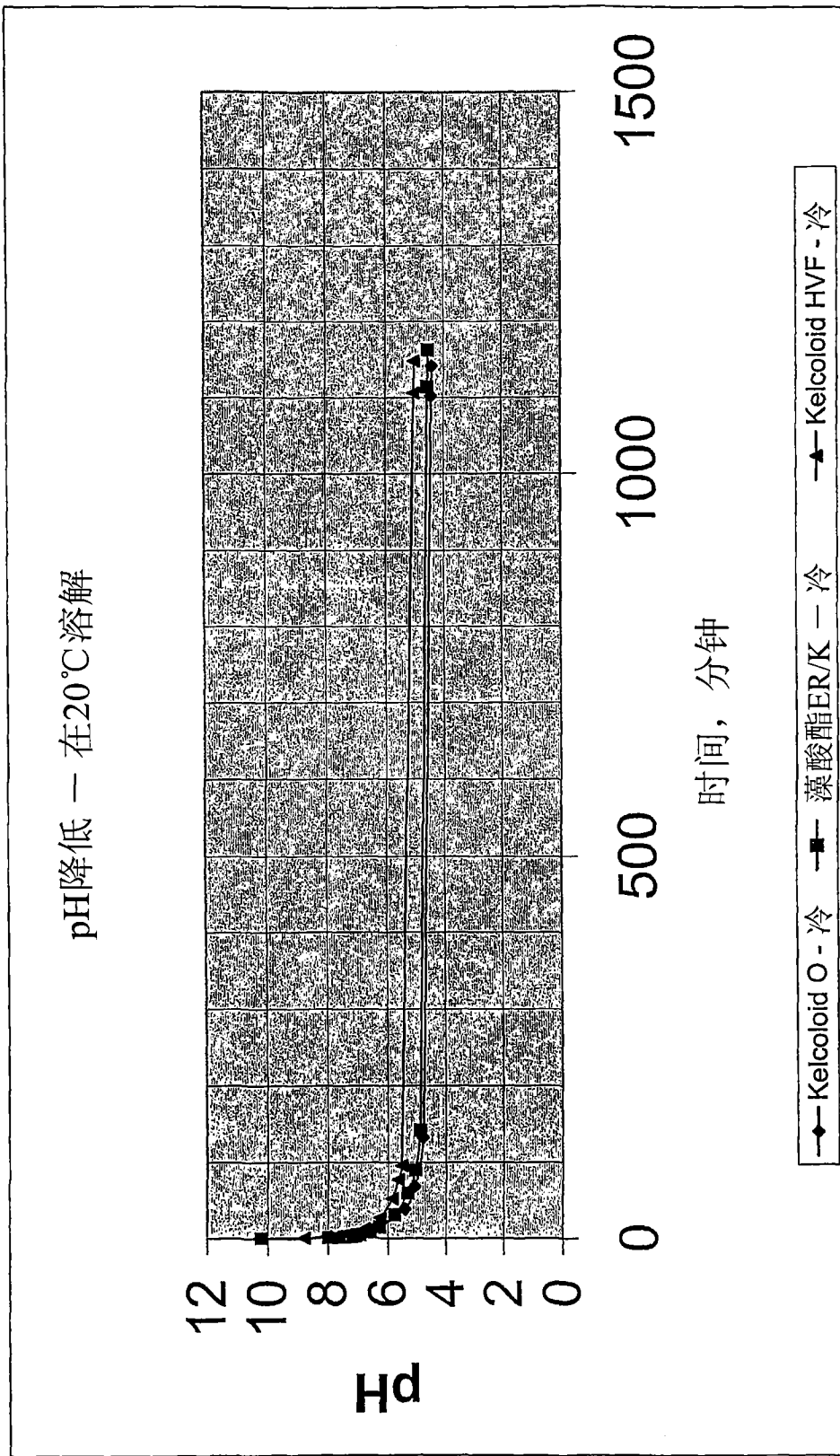


图 8.3

在70°C和20°C溶解的藻酸丙二醇酯在不同DE时的最初pH降低

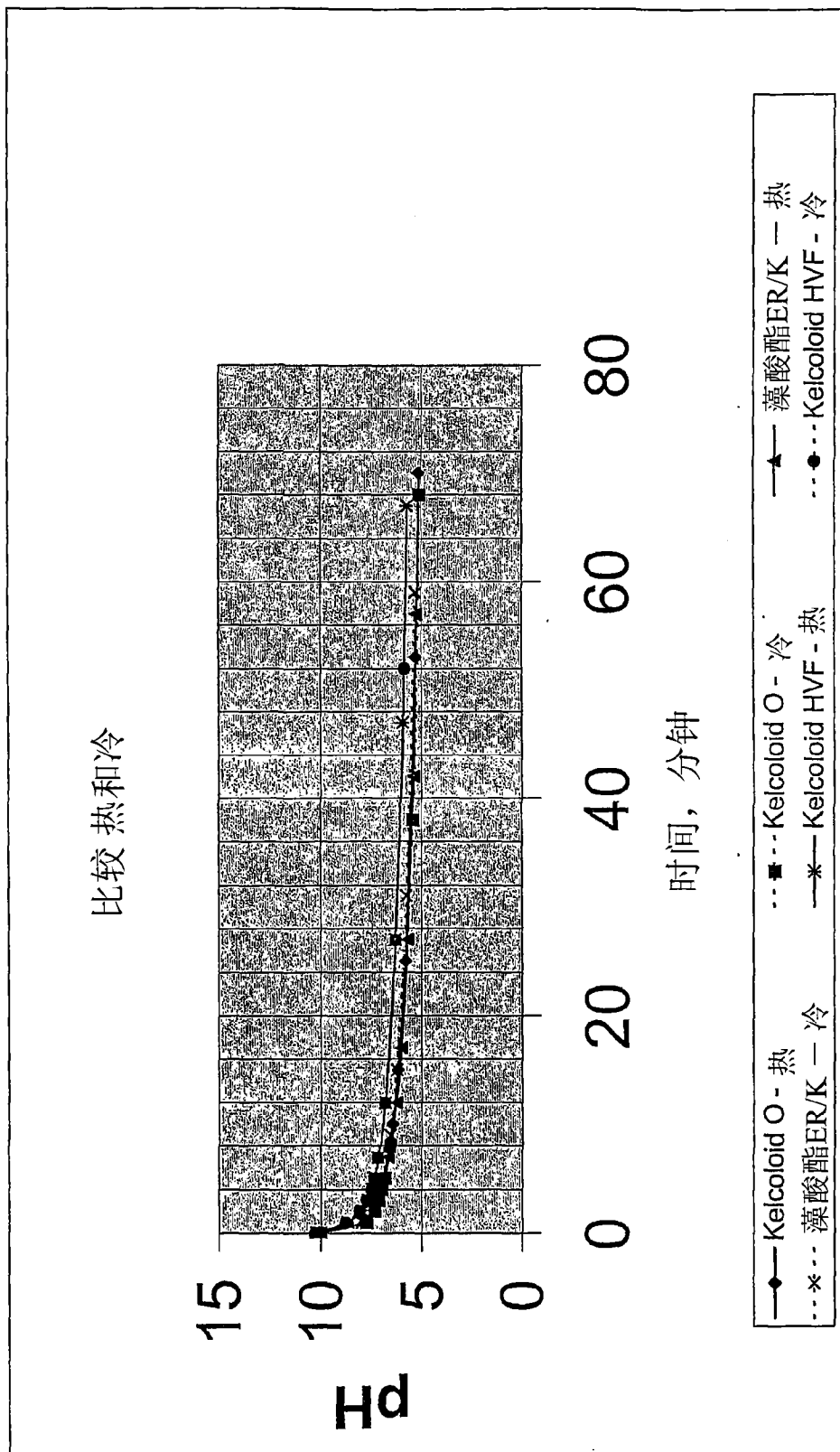


图 8.4

30-32℃时多种碱剂量对藻酸丙二醇酯的影响

多种碱剂量 — 藻酸酯ER/K

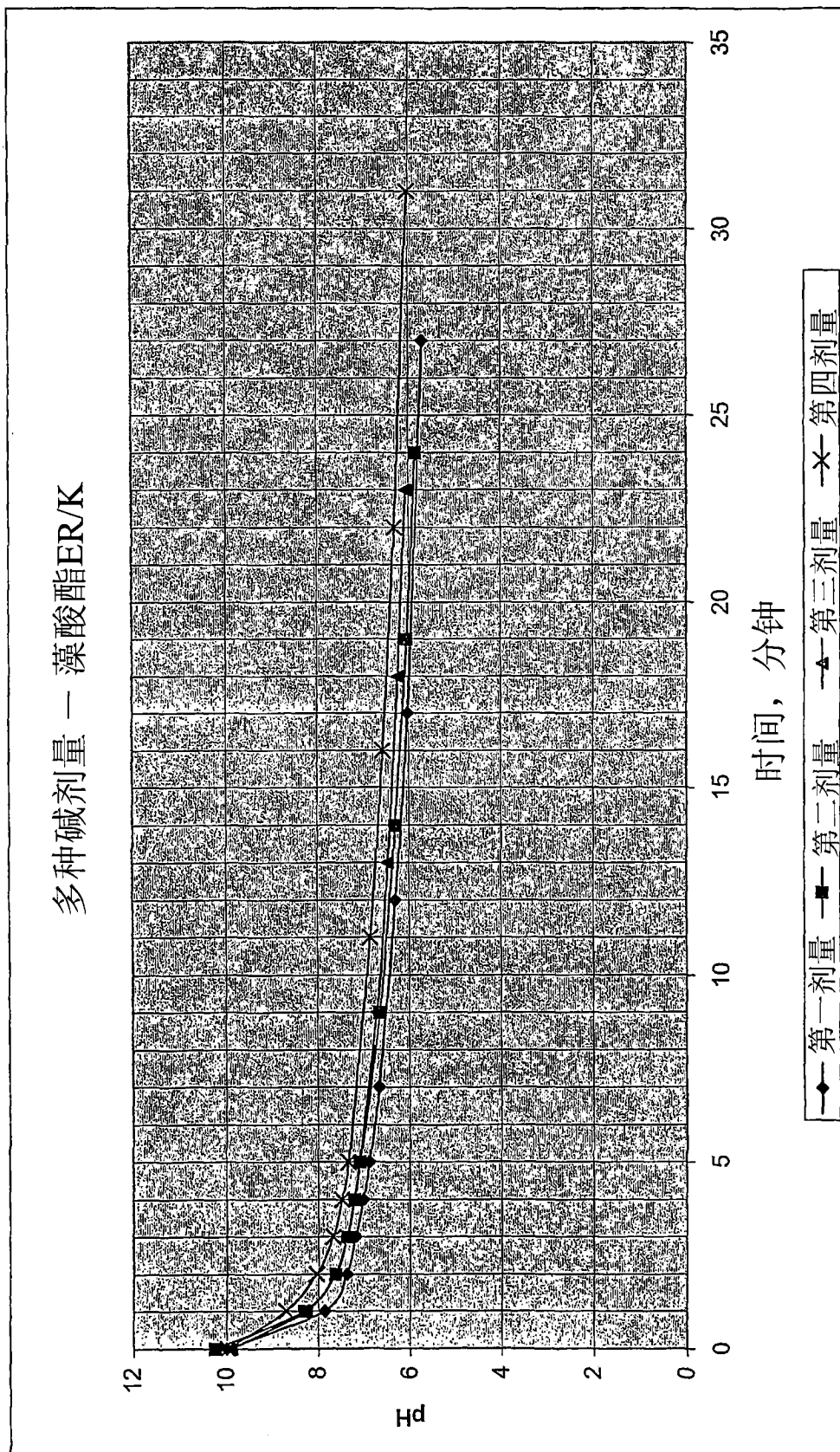


图 9.1

乳液的pH降低

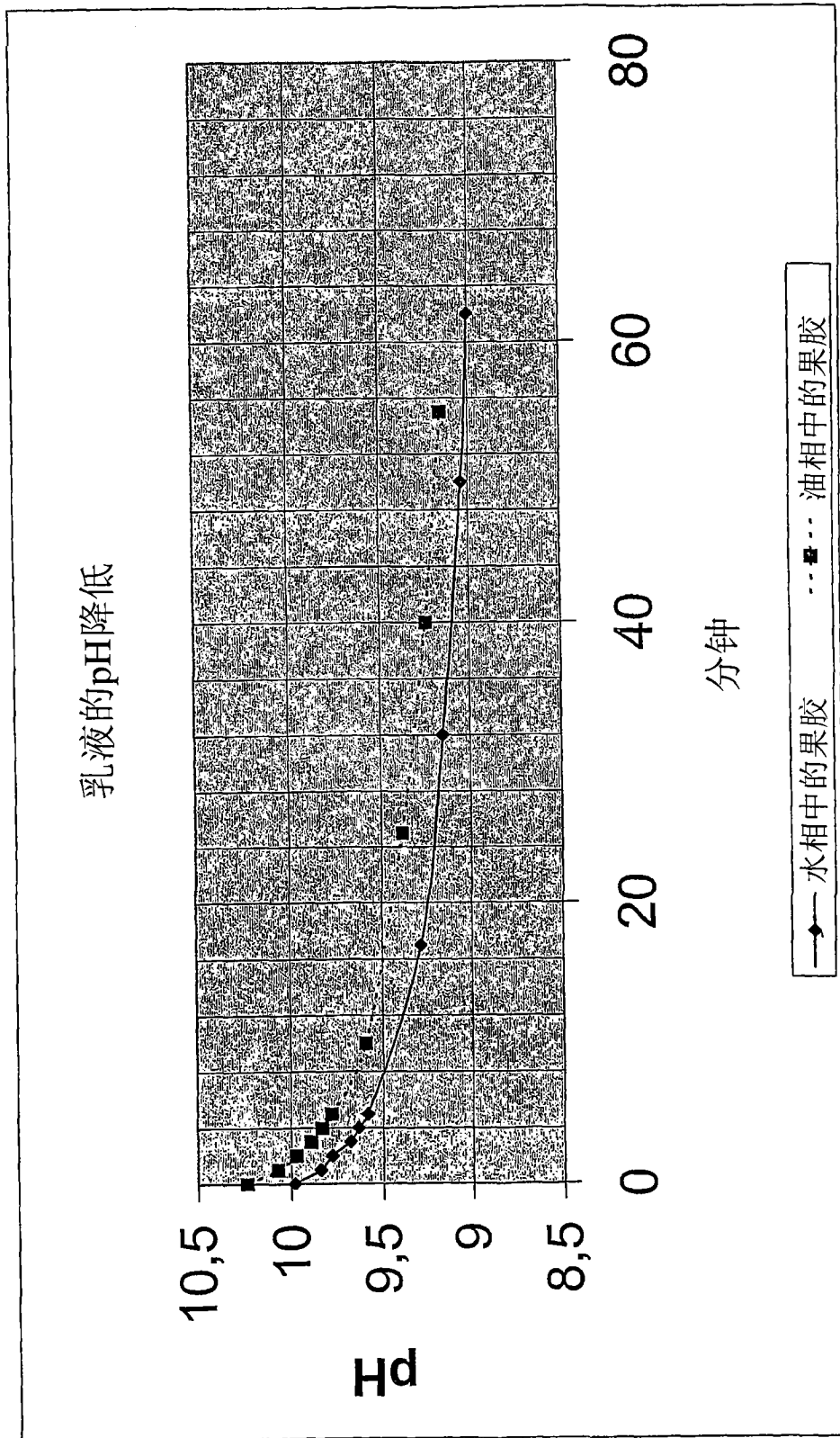


图 10.1

浸泡在0.01%果胶溶液中的布的pH降低

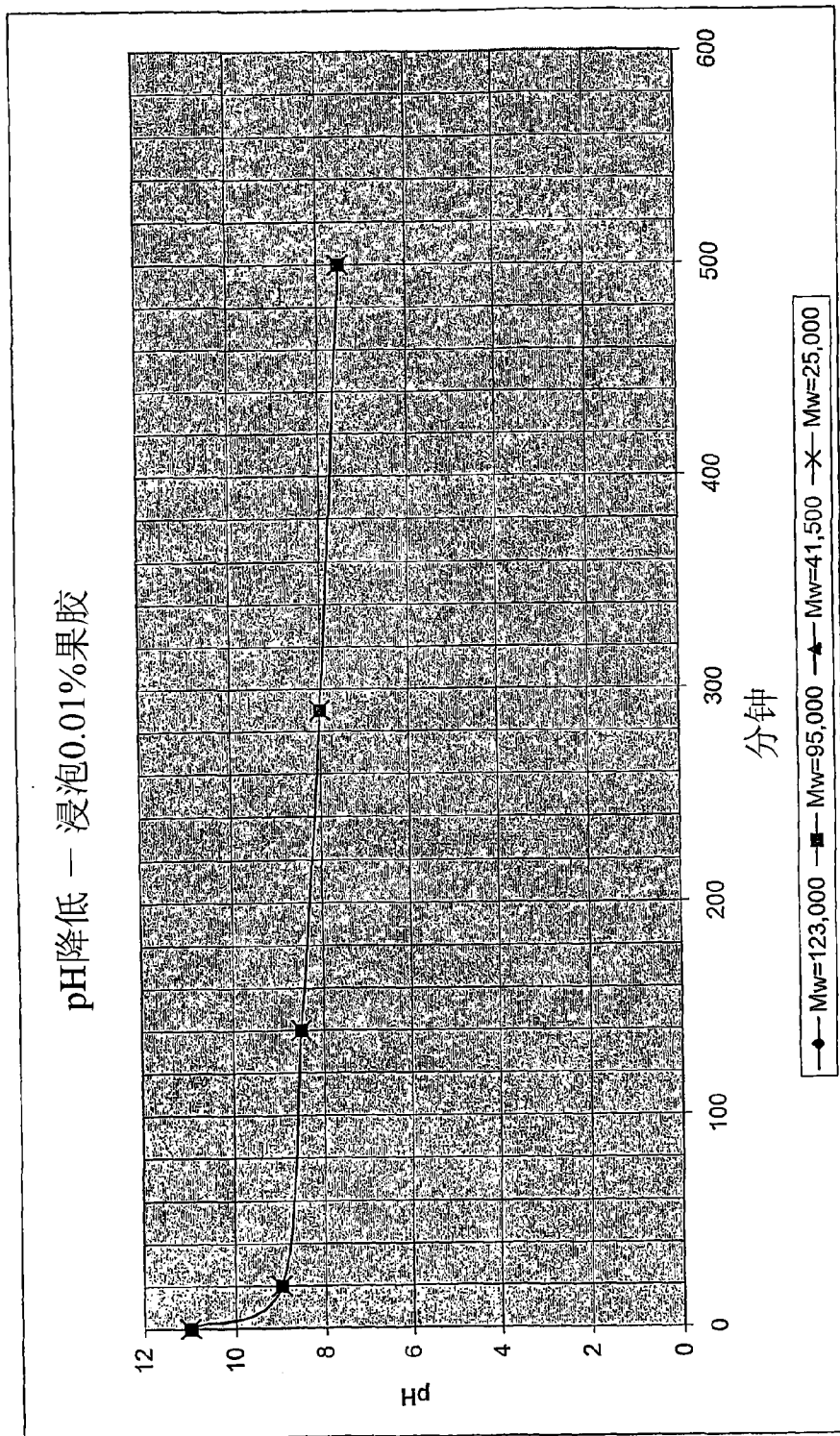


图 11.1

浸泡在0.05%果胶溶液中的布的pH降低

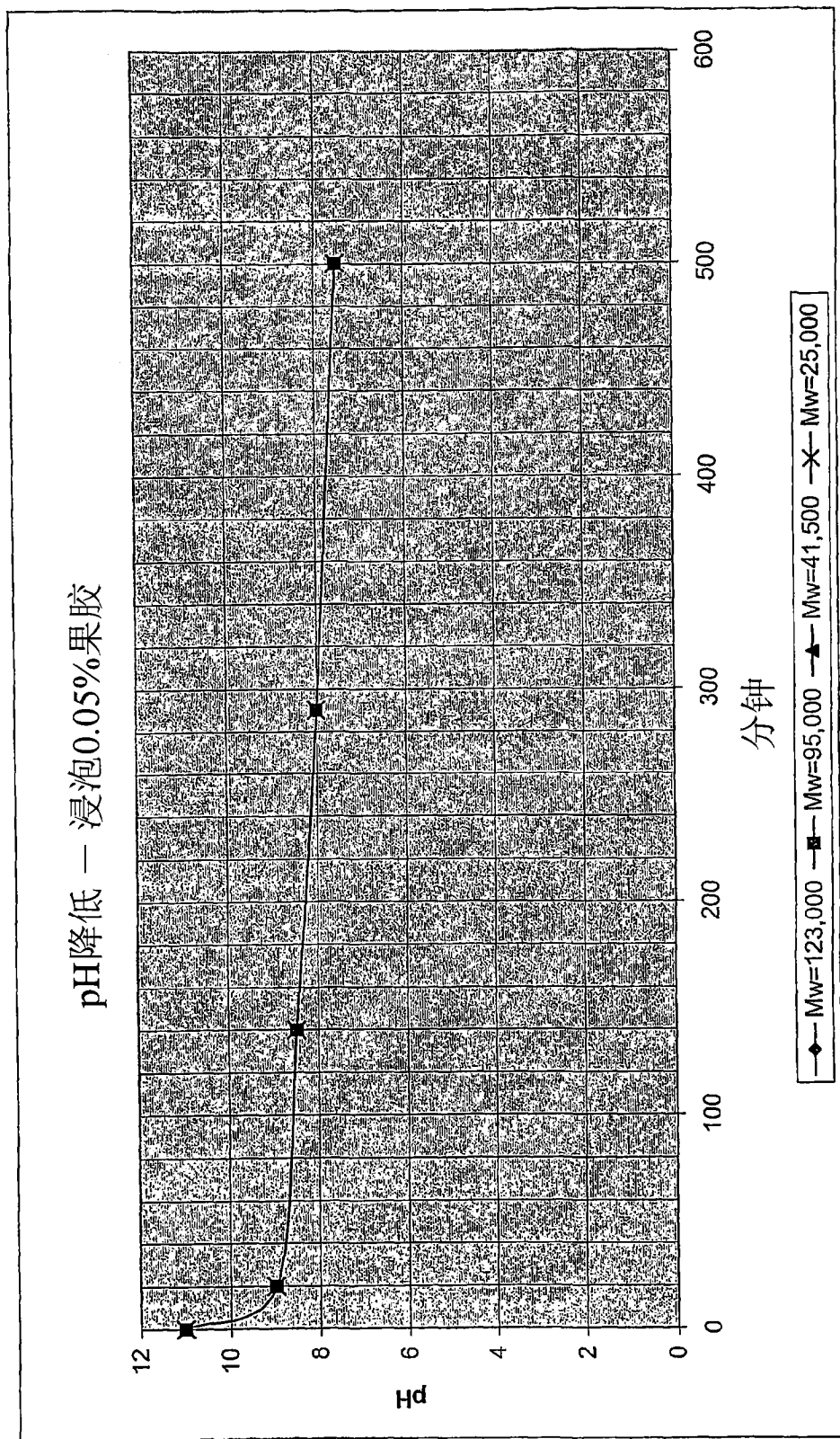


图 11.2

浸泡在0.10%果胶溶液中的布的pH降低

pH降低 — 浸泡0.10%果胶

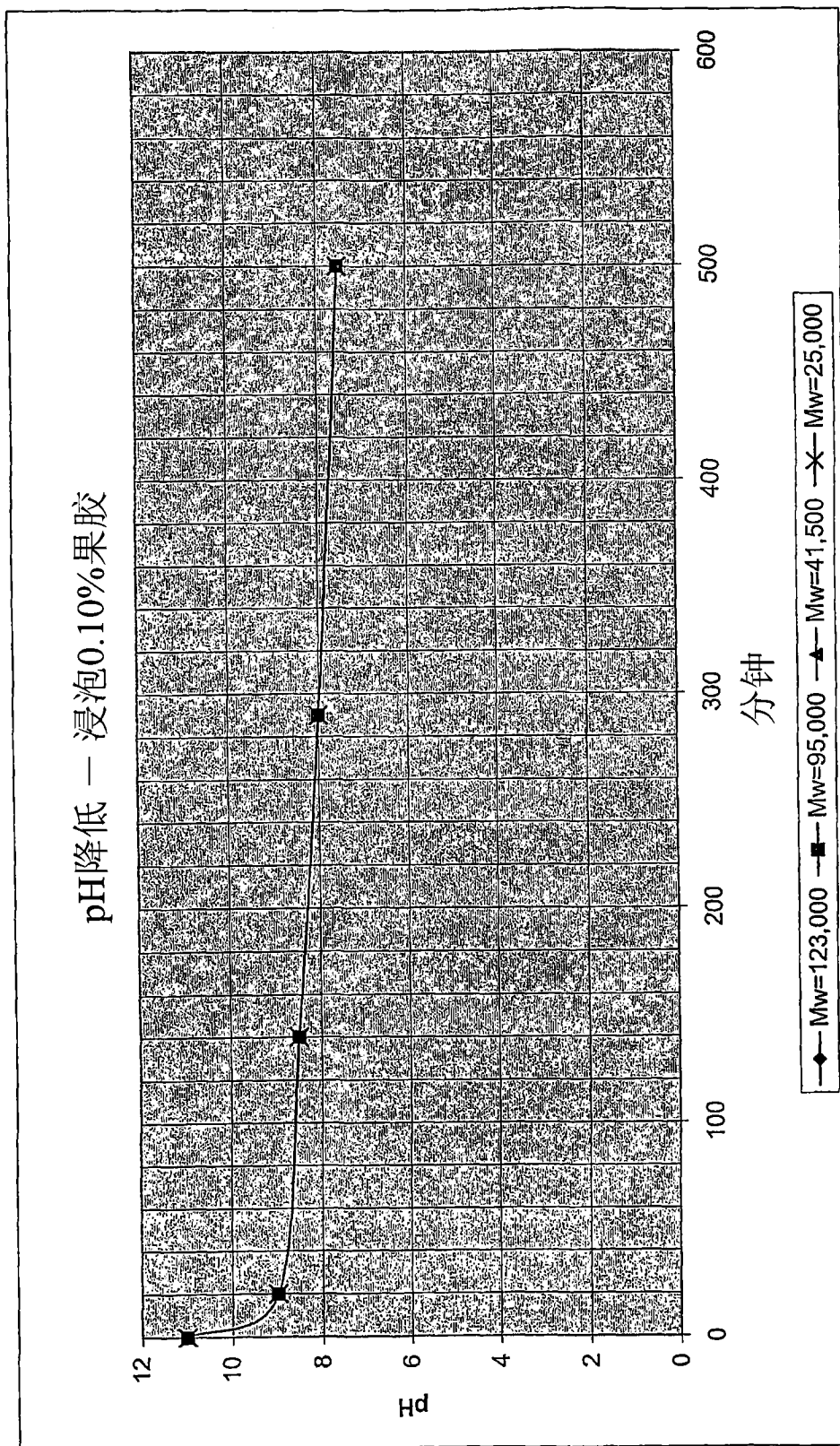


图 11.3

浸泡在0.20%果胶溶液中的布的pH降低

pH降低 — 浸泡0.20%果胶

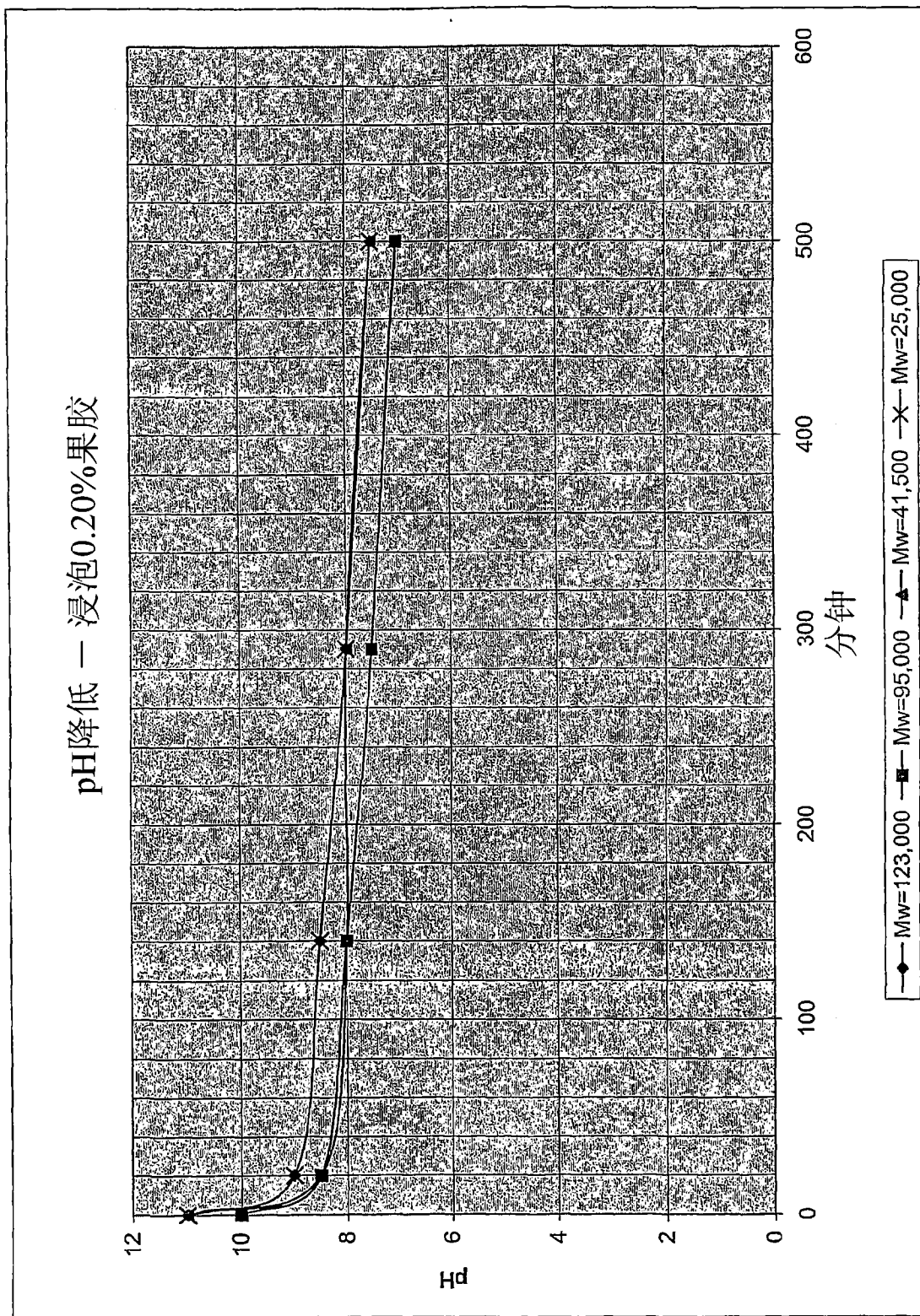


图 11.4

浸泡在0.50%果胶溶液中的布的pH降低

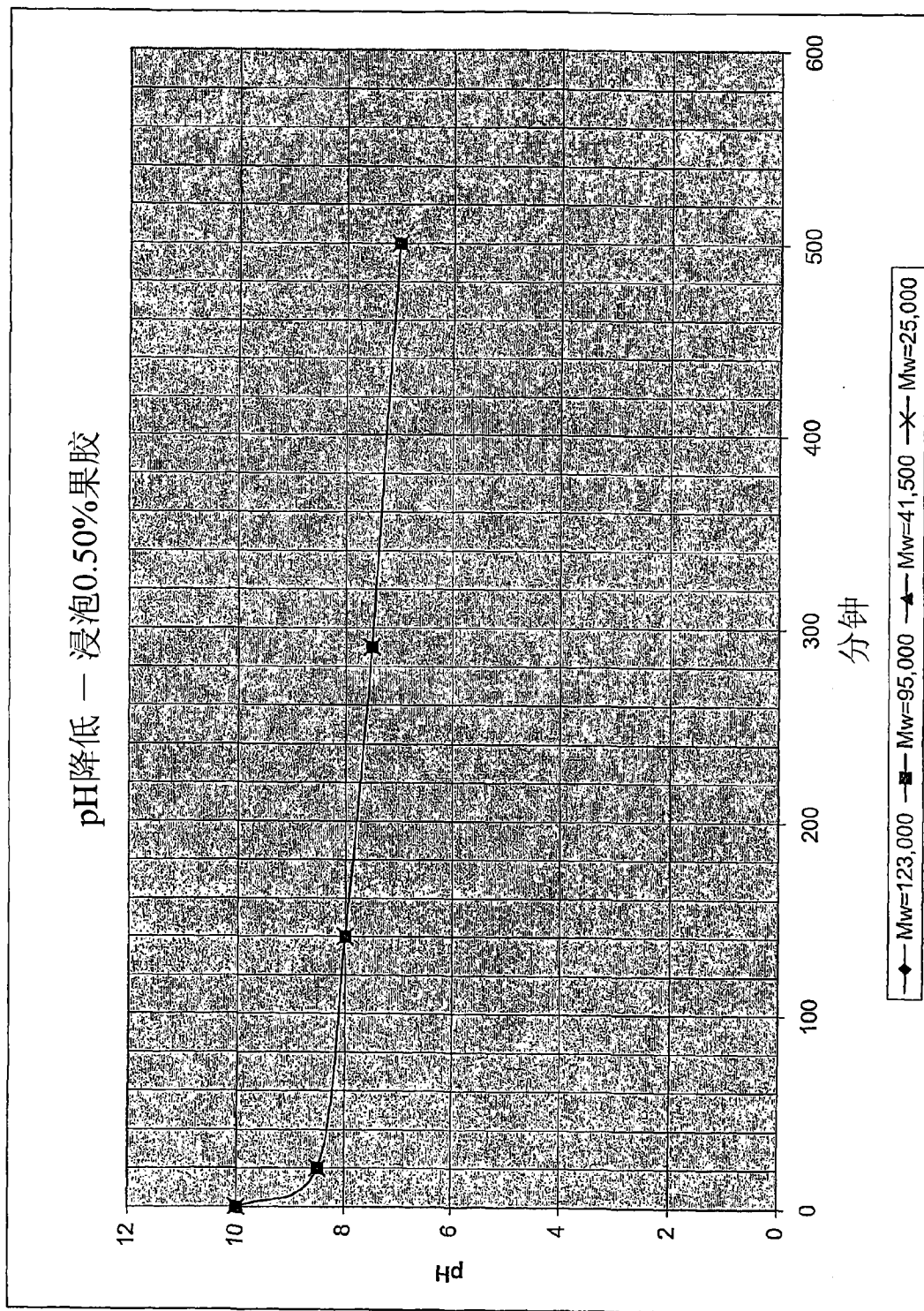


图 11.5

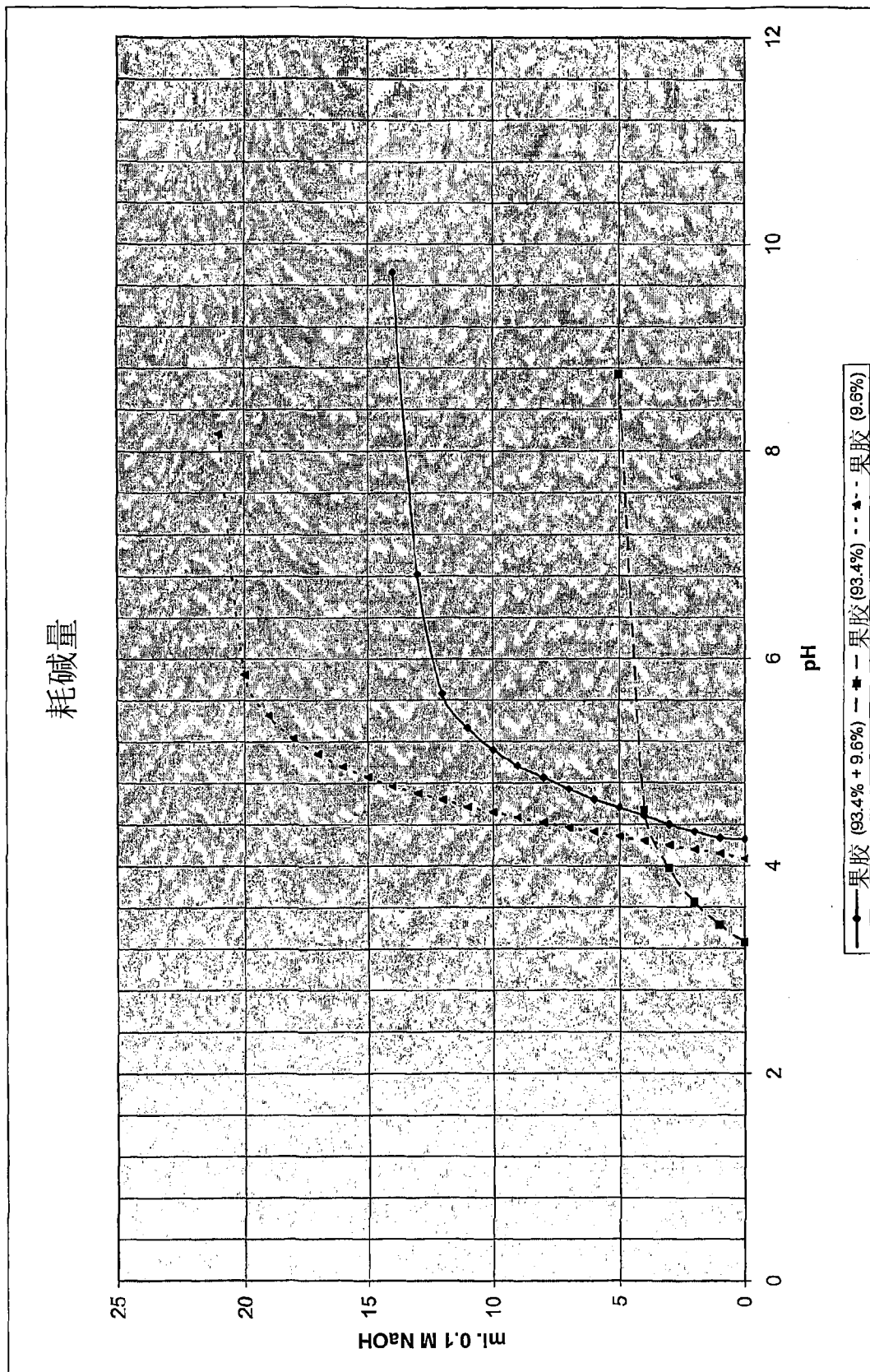


图 12.1

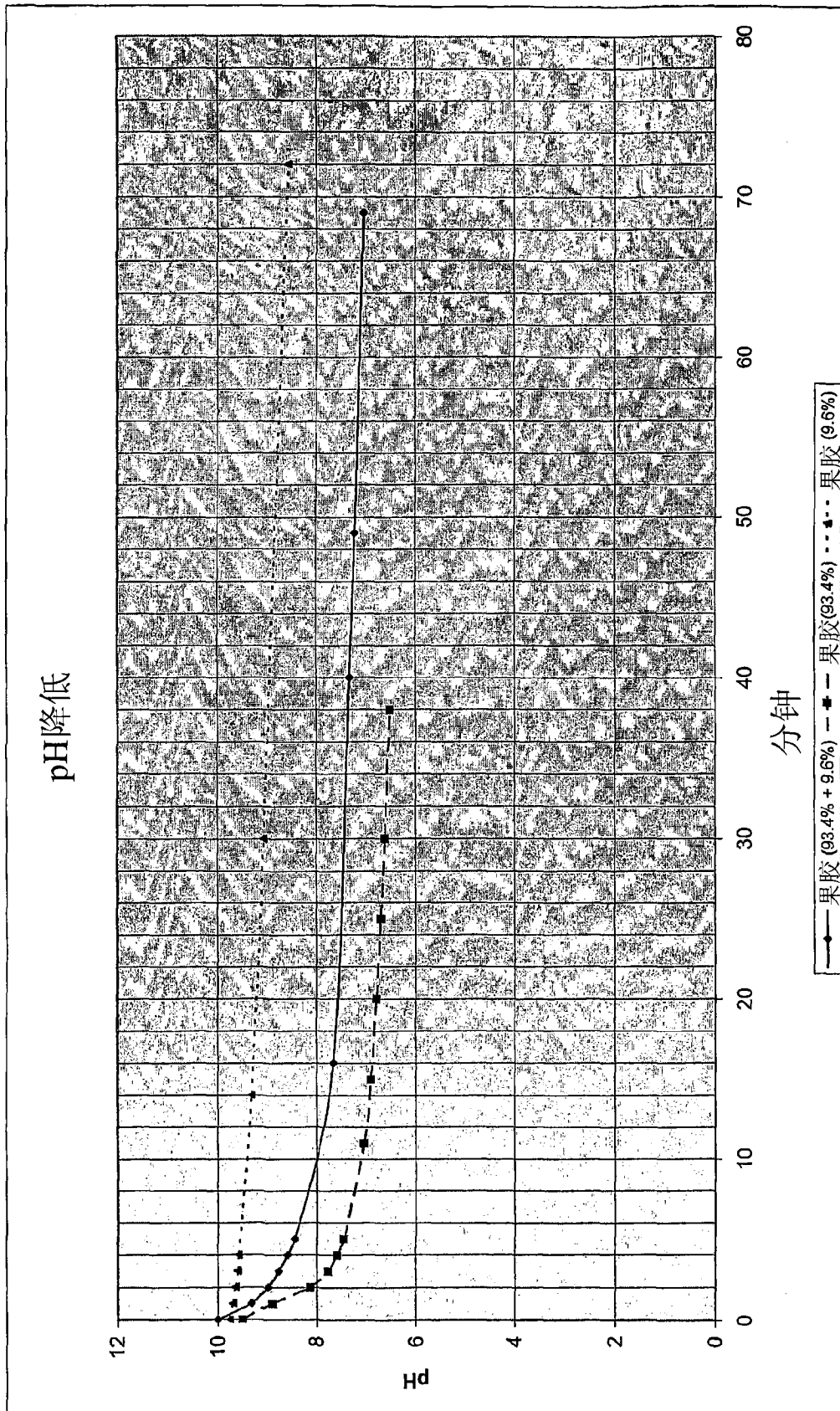


图 12.2

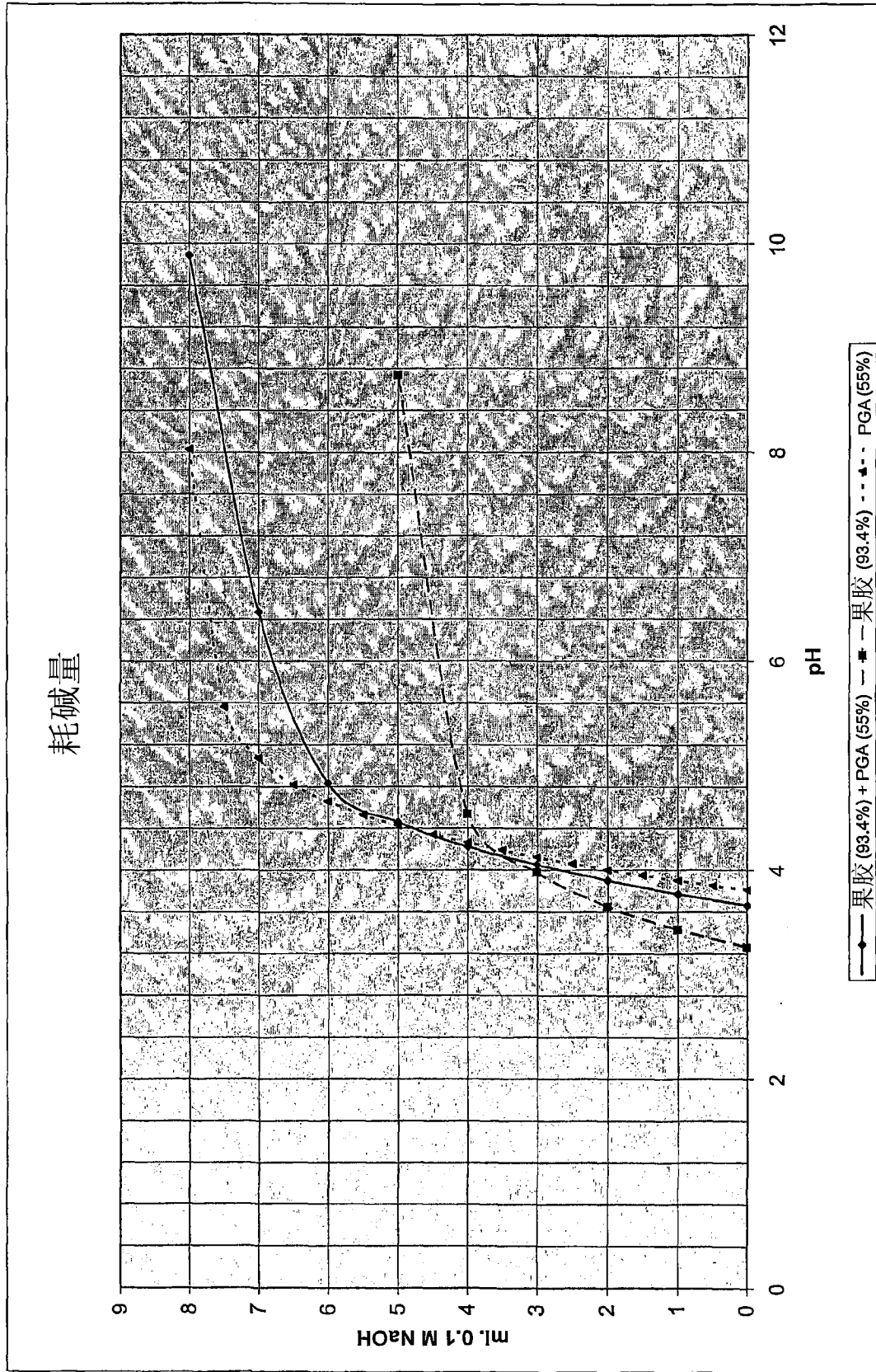


图 13.1

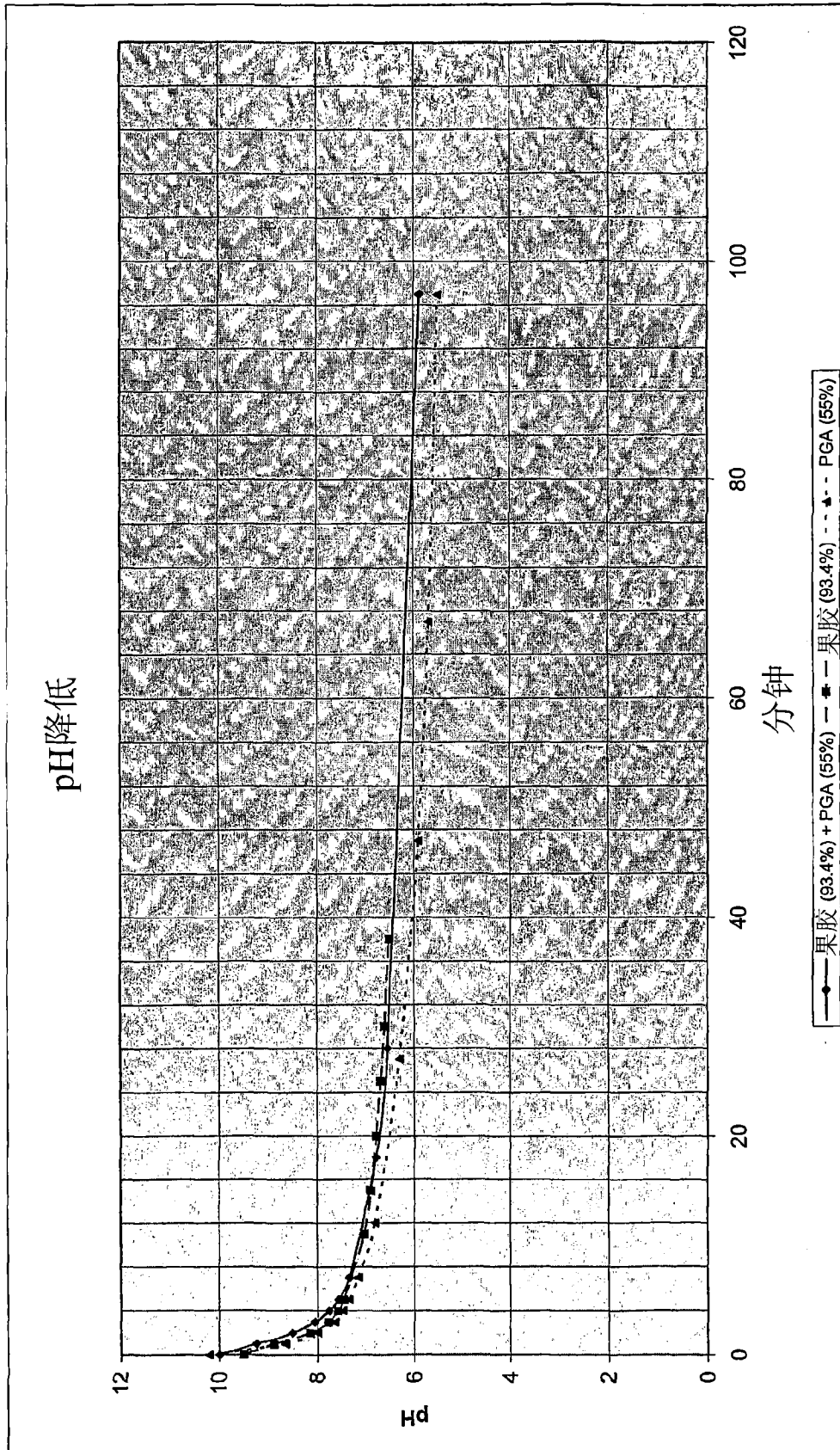


图 13.2

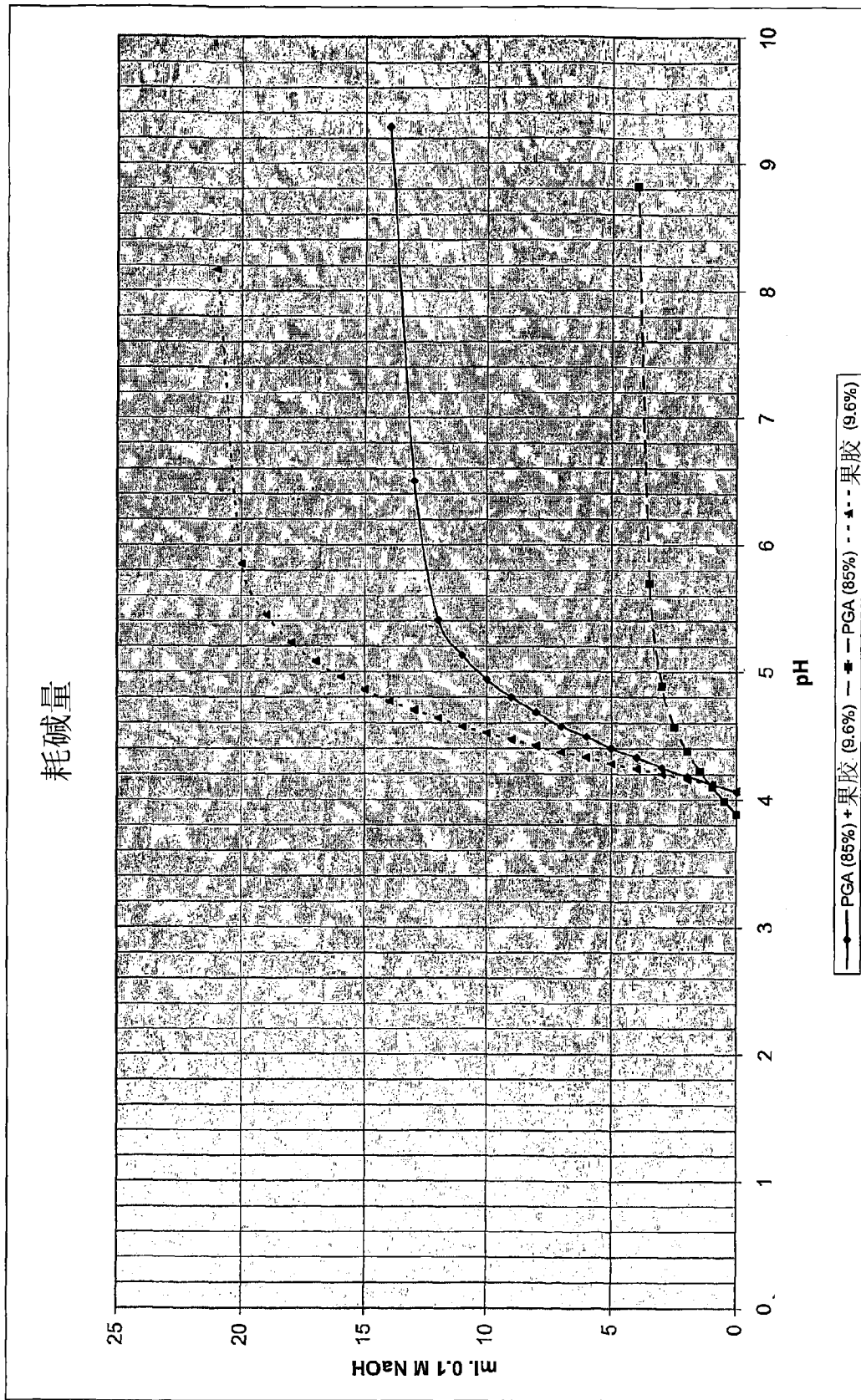


图 14.1

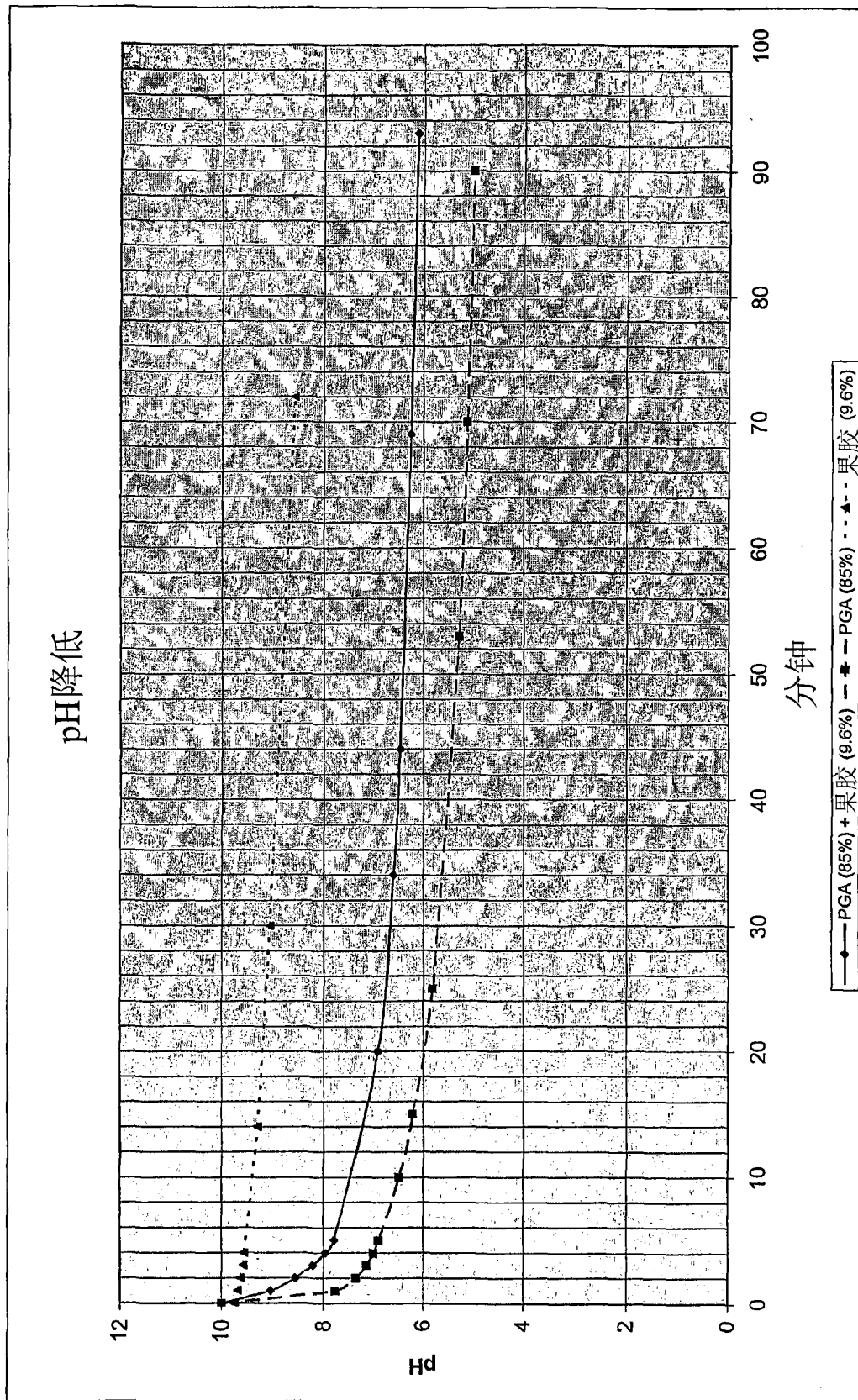


图 14.2