



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101563367 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200780042684. X

(22) 申请日 2007. 04. 17

(30) 优先权数据

VA2006A000069 2006. 11. 17 IT

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 05. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/053710 2007. 04. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02008/058769 EN 2008. 05. 22

(73) 专利权人 蓝宝迪有限公司

地址 意大利阿比扎特

(72) 发明人 E·巴尔达罗 R·佩里扎瑞

M·藤科尼 G·利巴希

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 白益华 王颖

(51) Int. Cl.

C08B 37/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2001/0051140 A1, 2001. 12. 13, 说明书第 1-122 段.

CN 1646085 A, 2005. 07. 27, 说明书第 1-85 段.

EP 0686643 A1, 1995. 12. 13, 说明书第 1-57 段.

CN 1757827 A, 2006. 04. 12, 说明书第 1-33 段.

审查员 范燕迪

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

制备纯化的阳离子瓜尔胶的方法

(57) 摘要

本发明揭示一种制备 DS 在 0.01-3 之间的阳离子瓜尔胶的方法, 该阳离子瓜尔胶不含硼, 适用于化妆品领域和家庭清洁产品, 该方法包括以下步骤: a) 100 重量份瓜尔胶粉末与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和氢氧化钠在 5-500 重量份含 20-50 重量% 水的水-醇混合物中反应; b) 调节水和醇的量, 以得到含 65-95 重量% 水-醇混合物的分散体, 所述水-醇混合物含 30-50 重量% 的水, 在搅拌下将该分散体在 15-40℃ 的温度保持至少 10 分钟; c) 在真空下过滤该混合物, 干燥, 得到纯化的阳离子瓜尔胶。

1. 制备取代程度在 0.01-3 之间的阳离子瓜尔胶的方法,该方法包括以下步骤:a) 100 重量份瓜尔胶粉末与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和氢氧化钠在 5-500 重量份含 20-50 重量%水的水-醇混合物中反应;b) 调节水和醇的量,以得到含 65-95 重量%水-醇混合物的分散体,所述水-醇混合物含 30-50 重量%的水,在搅拌下将该分散体在 15-40℃的温度保持至少 10 分钟;c) 在真空下过滤该混合物,干燥,得到纯化的阳离子瓜尔胶。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 a) 中,反应在搅拌下,使用 2-600 重量份 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和 0.4-160 重量份氢氧化钠,在 40-80℃的温度进行 0.5-4 小时,在反应结束后调节 pH 到 4-10 之间;步骤 c) 的干燥在 60-90℃之间的温度进行。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,步骤 a) 的反应在 50-200 重量份的水-醇混合物中进行。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述醇是乙醇、异丙醇或它们的混合物。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,在步骤 a) 中使用 10-100 重量份的 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和 2-27 重量份的氢氧化钠。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,在过滤后,对经过纯化的阳离子瓜尔胶进行研磨。

制备纯化的阳离子瓜尔胶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于化妆品领域和家庭清洁产品的不含硼的纯化的阳离子瓜尔胶的制备方法。

[0002] 通过本发明方法制得的阳离子瓜尔胶具有技术上合适的性质,在酸性和碱性 pH 下都能溶于水,因此在非常宽泛的 pH 范围内的水溶液中都产生粘度,而且该阳离子瓜尔胶具有一定的纯度,使得它适用于化妆品领域。

[0003] 阳离子多糖是天然产品的衍生物,由于其调理性质(即改善了涂覆了该物质的基材的性质,所述基材通常是纸、皮肤、毛发或织物)而常用作工业添加剂。

[0004] 该性质使得它们在工业上可以用于制备洗发水(香波)、护发素、乳霜、个人或家庭护理清洁剂,以及使织物具有柔软的触感和抗静电性质的柔软剂(参见例如 Conditioning Agents for Hair & Skin, 编辑 R. Schueller 和 P. Romanowski, Marcel Dekker Inc, NY, 1999)。

[0005] 除了调理作用外,这些多糖还具备稠化和调节溶解了该物质的溶液的流变性质的能力,这种能力在工业上是有用的。

[0006] 具体地说,这些瓜尔胶阳离子衍生物中的阳离子多聚半乳甘露聚糖对于用这些物质配制的洗发水(香波)清洗过的毛发的湿润和干燥梳理(combability)性能方面的提高已经表现出最佳的结果。

[0007] 众所周知,在化妆品配制中,存在非特意地加入和控制、批次与批次之间无法预测且发生变化的材料,即使它们的量非常微少,也会在制剂的制备过程中产生问题,例如相分离和粘度的改变。

[0008] 而且,在最近几年,用于制备化妆品的原料的毒性受到特别关注。例如,EC 指令(Directive) 76/768/EEC 及其之后的修订版中限制或禁止了某些物质存在于化妆品原料中,以保护消费者的健康。

[0009] 尤其是在上述指令中,在附件 II 中列出了数种化妆品中禁止存在的物质,分为致癌质、诱变物质或对生殖有毒性的物质,涉及类别 CMR1、CMR2 或 CMR3(依据 EEC 指令 67/548/EEC);同样依据 EEC 指令 76/768/EEC,对于并非作为必要成分而只是在原料生产过程中带入的杂质的其它物质的存在量进行了限制。

[0010] 因此,对于应用于化妆品制剂和直接与皮肤接触的其它制剂(例如家庭清洁产品)而言,无论是为了消费者的健康还是考虑到化妆品生产相关的技术问题,最重要的是瓜尔胶的阳离子衍生物要尽可能地避免杂质。

[0011] 而且,化妆品制剂和家庭清洁剂具有各种各样的 pH,从防垢剂的明显酸性 pH 到染发剂的明显碱性 pH;因此在这些产品中使用在所有 pH 条件下都能溶于水的成分在工业上将是非常方便的。

背景技术

[0012] 从 70 年代早期就已经知道了阳离子瓜尔胶衍生物,当时它们用于生产防水纸(参

见 US 3, 589, 978)。

[0013] 阳离子瓜尔胶衍生物在化妆品中的首次应用要追溯到 1977 年, 当时瓜尔胶的阳离子衍生物用于制备所谓的“二合一”洗发水(香波), 这类洗发水除了具有正常的清洁功能外还具有护发性质(参见 US 4, 061, 602)。

[0014] 用于化妆品的阳离子瓜尔胶衍生物已知的 INCI 名称为瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵(Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), 化学名称为瓜尔胶 2-羟基-3-(三甲基铵)丙基醚氯化物。

[0015] 在上文引用的专利 US 3, 589, 978 专利中描述了其合成例子, 需要在碱性催化剂(例如氢氧化钠)存在下, 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵或(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵在瓜尔胶的羟基上反应。

[0016] 试剂 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵属于致癌物 CMR2 类别; 试剂 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵即使毒性低于相应的环氧化物, 也归入 CMR3 类别, 该试剂在碱性介质中转化为 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵。

[0017] 依据 US 3, 589, 978 所描述的内容, 该反应可以在异丙醇、甲醇、乙醇和叔丁醇之类的溶剂中、在 30-60°C 之间的温度下进行; 在该专利的实施例 A 中, 在反应结束时, 在中和了过量的碱之后, 对产物进行干燥, 研磨, 并用甲醇洗涤, 以消除未反应的季铵试剂。

[0018] US 3, 589, 978 中没有报告最终产品中残留的阳离子试剂(2,3-环氧丙基三甲基氯化铵)的量; 但是我们发现甲醇本身是毒性产品。

[0019] 在 US 4, 031, 307 中, 描述了在两相体系中制备瓜尔胶的阳离子衍生物的方法, 具体是固体瓜尔胶与阳离子化试剂在含碱性催化剂的水-水溶性溶剂的混合物中反应; 反应后, 通过离心或过滤分离得到的产物, 较佳的做法是首先用合成中使用的水-溶剂混合物进行洗涤, 然后再用无水形式的相同溶剂进行洗涤而对产物进行纯化。

[0020] 在 US 2001051143 中, 制备瓜尔胶阳离子衍生物的方法包括在反应结束后, 用 85 重量%的异丙醇水溶液进行第一洗涤, 然后用纯异丙醇进行第二洗涤; 在 US 2001051140 中, 制备瓜尔胶阳离子衍生物的方法包括在反应结束后, 用 85%的异丙醇水溶液进行两次洗涤。

[0021] 在所有这些公开出版物中, 都没有提及得到的阳离子瓜尔胶衍生物中存在的杂质的类型或杂质的含量, 在阳离子瓜尔胶衍生物用作化妆品原料时, 杂质将成为最终化妆品的一部分。

[0022] 为了消除用水和溶剂洗涤而纯化引起的困难和负担, 目前市场上大部分阳离子瓜尔胶衍生物是通过以下处理纯化: 只用水洗涤先前已经用硼酸盐交联的产品, 例如 CA 2, 023, 324 中所描述的, 在此情况中, 将硼砂加入到反应相中; 这样得到的阳离子瓜尔胶衍生物含有少量硼(硼酸化的瓜尔胶)。

[0023] 用硼酸交联的目的是通过硼酸根阴离子在多糖链之间形成键, 使产物不能溶于水。

[0024] 这些键在碱性 pH 下是稳定的, 因此在这种情况下可以洗去产物中的副产物。

[0025] 在酸性条件下, 与硼酸根形成的键消失, 产物能溶于水, 可以表现其稠化和调理性质。

[0026] 与硼酸根的反应在 pH 变化时是可逆的; 因此, 即使产物在酸性 pH 下预溶解, 使其

重新处于碱性条件下也能引起制剂粘度的变化,结果引起产品质量的变化。

[0027] 因此,硼酸化的阳离子瓜尔胶衍生物的限制在于它们只能用于在酸性或弱酸性 pH 条件下使用的产品,这是因为用硼酸盐处理过的产品在 pH 大于 7 时是不溶的。

[0028] 此外,必须发现硼酸衍生物是归入 CMR2 类别的对生殖具有毒性的物质。

[0029] 染发剂代表了正在飞速发展的家庭 & 个人护理项目中的一种;它们通常在 pH 大于 8 的条件下配制,因此不可以用通过硼酸交联纯化的阳离子瓜尔胶衍生物配制它们。

[0030] 在水溶液中通常 pH 高于 7.5 且常含有皮肤柔软和调理剂的固体皂条的制备,代表了人们非常感兴趣的未硼酸化的阳离子瓜尔胶衍生物应用的另一领域。

[0031] 通常具有碱性 pH 并且可能有利地含有具有皮肤保护功能的共配试剂的脱毛乳霜和织物粉末清洁剂的制备和生产是可以使用未硼酸化的阳离子瓜尔胶衍生物的其他配制方法。

[0032] 目前本申请人已经发现了一种制备纯化的阳离子瓜尔胶的方法,该物质在所有 pH 下都可溶,不含硼,并且对使用了该物质作为组分的化妆品制剂的稳定性或毒性性质产生影响的其它杂质的含量减少。

发明内容

[0033] 因此,本发明的根本目的是制备 DS 在 0.01-3 之间的阳离子瓜尔胶的方法,该方法包括以下步骤:a) 100 重量份瓜尔胶粉末与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和氢氧化钠在 5-500 重量份含 20-50 重量%水的水-醇混合物中反应;b) 调节水和醇的量,以得到含 65-95 重量%水-醇混合物的分散体,所述水-醇混合物含 30-50 重量%的水,在搅拌下将该分散体在 15-40℃ 的温度保持至少 10 分钟;c) 在真空下过滤该混合物,干燥,得到纯化的阳离子瓜尔胶。

[0034] 可用于本发明的瓜尔胶粉末是任何可以商购的瓜尔胶粉末,优选最多含 10 重量%的水。

[0035] 在本文中“阳离子瓜尔胶”表示瓜尔胶 2-羟基-3-(三甲基铵)丙基醚氯化物。

[0036] 为了获得取代程度 (DS) 在 0.01-3 之间的阳离子瓜尔胶,在步骤 a) 中,使用 2-600 重量份 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和 0.4-160 重量份氢氧化钠(或等量的其它强碱)在搅拌下进行反应。

[0037] 在本文中“取代程度 _ (DS)”表示通过 $^1\text{H-NMR}$ 测量的瓜尔胶羟基上阳离子基团的取代程度。

[0038] 为了在步骤 b) 中调节中水和醇的量,可以加入水和 / 或醇,或者通过蒸馏除去过量的水和醇,或者既加入水和 / 或醇也进行蒸馏,或者不一定需要加入水和 / 或醇,也不一定需要除去任何物质。

[0039] 为了避免蒸馏,在步骤 a) 中,优选水-醇混合物的用量小于或等于步骤 b) 的分散体中存在的量。

[0040] 较佳地,在本发明方法的步骤 a) 中,使用 50-200 重量份的水-醇混合物。

[0041] 依据本发明的优选实施方式,在步骤 a) 中使用 10-100 重量份 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和 2-27 重量份氢氧化钠进行反应,在制备结束后得到 DS 在 0.05-0.5 之间的阳离子瓜尔胶;这种取代程度可以获得最佳的调理性能。

[0042] 通常,依据本领域中众所周知的常识,在步骤 a) 中反应在 40-80℃ 的温度进行 0.5-4 小时;反应结束后将 pH 调节在 4-10 之间;步骤 c) 的干燥在 60-90℃ 的温度进行,在过滤后,对纯化的阳离子瓜尔胶进行研磨。

[0043] 用于本发明方法的醇是乙醇、异丙醇或它们的混合物。

[0044] 依据一个特别优选的方面,本发明方法包括单次洗涤和单次过滤,使用较少量的水和醇;得到的阳离子瓜尔胶不含硼、毒性溶剂和作为致癌、诱变或对生殖具有毒性的物质归入 CMR1、CMR2 或 CMR3 类别的物质。

[0045] 特别地,通过本发明方法得到的纯化的阳离子瓜尔胶不含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵,具有最低含量的 2,3-二羟丙基三甲基氯化铵(可能是在阳离子化反应中由 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵与水反应形成)。

[0046] 本发明方法的一个优点是可以高产率获得纯化的阳离子瓜尔胶,这是因为产物完全不溶于使用的水-醇混合物。

[0047] 使用所报告量的水和醇对于该目的而言是非常重要的,因为除了确保阳离子瓜尔胶完全不溶之外,还可以获得纯化的产物。

[0048] 通过离子交换色谱,使用阳离子交换柱,用甲磺酸溶液洗脱,来检测阳离子化试剂残余物及其相关的二羟基化衍生物(glycol)。

[0049] 本文中“不含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵”指本发明的阳离子瓜尔胶中 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的浓度低于上述方法的检测下限(在此情况中低于 0.15%)。

[0050] 通过本发明方法得到的产物在任何 pH 下可以快速且完全地溶解;可用于大部分不同的化妆品制剂,它能够通过其正电荷与带有弱负电荷的基材结合,还能够增稠和调节所采用的水溶液的流变性质。

[0051] 本发明方法的另一个优点是,这种得到的阳离子瓜尔胶含小于 3 重量%的无机盐(在 700℃ 通过焙烧测得的量),具体是小于 2 重量%的氯化钠,人们已经知道氯化钠的存在将影响化妆品领域中常用的增稠剂的效果。

[0052] 本申请人认为,要获得本发明阳离子瓜尔胶典型的纯度性质,在本发明的方法中使用粉末形式的瓜尔胶是非常重要的。

[0053] 本发明的阳离子瓜尔胶还可以用于产品纯度性质特别重要的其它工业领域,例如用于家庭护理(house care),以及用于可能与皮肤接触的所有产品中。

[0054] 实施例 1

[0055] 在 5 升搅拌的反应器中,在室温下加入 800 克瓜尔胶粉末,通过真空/氮气洗涤将反应环境钝化,在剧烈搅拌下加入溶解在 450 克 1/9 水/异丙醇溶液中的 50 克氢氧化钠。在 50-60℃ 的温度继续搅拌 30 分钟;加入用 100 克水稀释的 224 克 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(85%)。在该温度保持 2 小时后,将反应冷却到 40℃,加入二氧化碳气体直到 pH 约为 8。

[0056] 实施例 2

[0057] 在搅拌下,将按照实施例 1 所述制得的反应混合物分散在 8000 克水-异丙醇混合物(60 重量%醇)中;将得到的分散体搅拌 30 分钟,然后用织物过滤器真空过滤(0.4-0.5atm)。

[0058] 在流化床干燥器上采用暖空气对这样得到的纯化的阳离子瓜尔胶进行干燥,直到湿含量约为 3 重量%,然后进行研磨和分析。

[0059] 分析结果报告在表 1 中。

[0060] 实施例 3

[0061] 在搅拌下,将按照实施例 1 所述制得的反应混合物分散在 8000 克水-乙醇混合物(60 重量%)中;将得到的分散体搅拌 30 分钟,然后用织物过滤器真空过滤(0.4-0.5atm)。

[0062] 在流化床干燥器上采用暖空气对这样得到的纯化的阳离子瓜尔胶进行干燥,直到湿含量约为 3 重量%,然后进行研磨和分析。

[0063] 分析结果报告在表 1 中。

[0064] 实施例 4

[0065] 在搅拌下,将按照实施例 1 所述制得的反应混合物分散在 8000 克水-乙醇混合物(60 重量%)中;将得到的分散体搅拌 30 分钟,然后用织物过滤器真空过滤(0.4-0.5atm)。

[0066] 在流化床干燥器上采用暖空气对这样得到的纯化的阳离子瓜尔胶进行干燥,直到湿含量约为 3 重量%,然后进行研磨和分析。

[0067] 分析结果报告在表 1 中。

[0068] 实施例 5(对比例)

[0069] 在搅拌下,将按照实施例 1 所述制得的反应混合物分散在 8000 克水-丙酮混合物(60 重量%丙酮)中;将得到的分散体搅拌 30 分钟,然后用织物过滤器真空过滤(0.4-0.5atm)。

[0070] 在流化床干燥器上采用暖空气对这样得到的阳离子瓜尔胶进行干燥,直到湿含量约为 3 重量%,然后进行研磨和分析。

[0071] 分析结果报告在表 1 中。

[0072] 实施例 6(对比例)

[0073] 在搅拌下,将按照实施例 1 所述制得的反应混合物分散在 8000 克水-异丙醇混合物(90 重量%醇)中;将得到的分散体搅拌 30 分钟,然后用织物过滤器真空过滤(0.4-0.5atm)。

[0074] 在流化床干燥器上采用暖空气对这样得到的阳离子瓜尔胶进行干燥,直到湿含量约为 3 重量%,然后进行研磨和分析。

[0075] 分析结果报告在表 1 中。

[0076] 实施例 7(对比例)

[0077] 在搅拌下,将按照实施例 1 所述制得的反应混合物分散在 2400 克水-异丙醇混合物(60 重量%醇)中;将得到的分散体搅拌 30 分钟,然后用织物过滤器真空过滤(0.4-0.5atm)。

[0078] 在流化床干燥器上采用暖空气对这样得到的阳离子瓜尔胶进行干燥,直到湿含量约为 3 重量%,然后进行研磨和分析。

[0079] 分析结果报告在表 1 中。

[0080] 表 1

[0081]

实 施 例	溶剂	瓜尔胶 / 混合物	水 / 溶剂	灰	Chloridrine *	Glycol *
1	—	—	—	8%	0.4%	2.7%
2	i-PrOH	1/10	40/60	2.7%	无	0.5%
3	EtOH	1/10	40/60	2.1%	无	0.3%
4	i-PrOH	1/5	40/60	2.9%	无	0.7%
5 **	丙酮	1/10	40/60	5%	无	1.9%
6 **	i-PrOH	1/10	10/90	7%	无	1.6%
7 **	i-PrOH	1/3	40/60	4.5%	无	1.3%

[0082] *Chloridrine = 3- 氯 -2- 羟丙基三甲基氯化铵

[0083] Glycol = 2,3- 二羟丙基三甲基氯化铵

[0084] ** 对比例