

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08B 11/145



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99102474.5

[45] 授权公告日 2003 年 1 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1098276C

[22] 申请日 1999.3.3 [21] 申请号 99102474.5

[30] 优先权

[32] 1998.7.7 [33] JP [31] 191404/98

[73] 专利权人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 中村洋之 佐藤重信

[56] 参考文献

EP189935A 1986. 8. 6

JP 昭 53 - 090368A 1978. 8. 9 C08L1/02

JP 昭 62 - 132901A 1987. 6. 16 C08B11/193

JP 昭 62 - 132901A 1987. 6. 16 C0811/193

JP 昭 63 - 072701A 1988. 4. 2 C0815/06

JP 昭 63 - 072701A 1988. 4. 2 C08B15/06

审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

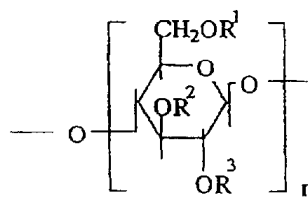
代理人 张平元

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 阳离子化羟烷基纤维素和其制备方法

[57] 摘要

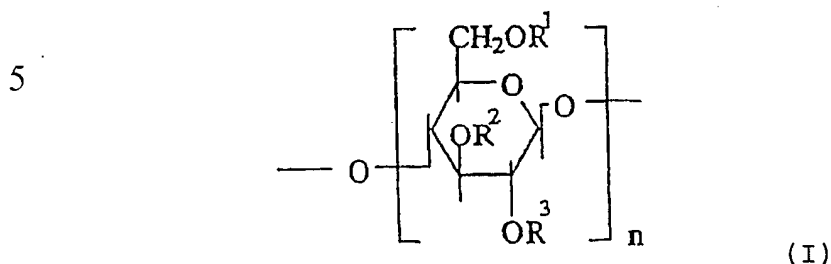
下式(I)表示的与表面活性剂高度相容的阳离子化羟烷基纤维素,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 表示氢原子或式 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Cl}^-$ 等表示的基团,且“n”为 50 - 2,000,其由电泳测得的迁移率分布为 $0.1 \times 10^{-5} - 2.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{秒} \cdot \text{V}$ 。



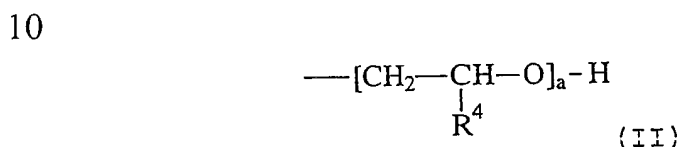
(I)

ISSN 1008-4274

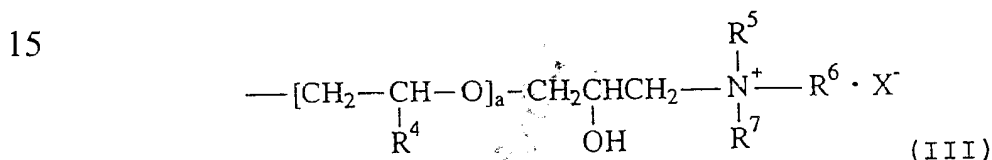
1. 一种阳离子化的羟烷基纤维素，其具有用下式(I)表示的葡萄糖单元：



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 表示氢原子、由下式(II)表示的基团：



其中 R^4 表示氢原子或甲基；且“a”平均上是 1-6 的一个数，或由下式(III)表示的基团：



其中 R^4 表示氢原子或甲基；“a”平均是 1-6 的一个数； R^5 、 R^6 和 R^7 彼此相同或不同且表示甲基或乙基；X 表示卤素；“n”是 50-2,000 的一个数，

20 该阳离子化的羟烷基纤维素具有电泳测定的 0.1×10^{-5} - 2.0×10^{-5} cm²/秒·V 的迁移率分布 ΔU ，包括上述所示基团(III)，具有 0.1-10.0 的氮原子含量 %。

2. 权利要求 1 所述的阳离子化羟烷基纤维素，其具有式(II)所示的取代基，其在每个葡萄糖单元上的平均取代度为 0.4-2.9，平均摩尔数为 1.0-7.0。

3. 权利要求 1 所述的阳离子化羟烷基纤维素，其具有式(II)所示的取代基，其在每个葡萄糖单元上的平均取代度为 0.7-2.1，平均摩尔数为 1.6-3.6。

4. 权利要求 1 所述的阳离子羟烷基纤维素，其具有式(III)所示的取代基，其在每个葡萄糖单元上平均取代度为 0.1-3.0。

5. 权利要求 1 所述的阳离子羟烷基纤维素，其具有式(III)所示的取代基，其在每个葡萄糖单元上平均取代度为 0.1-1.5。

30 6. 权利要求 1 所述的阳离子羟烷基纤维素，其具有式(III)所示的取代基，其在每个葡萄糖单元上平均取代度为 0.1-0.9。

7. 一种制备权利要求 1-6 中任一项的阳离子羟烷基纤维素的方法, 包括以下步骤: 混合羟烷基纤维素和异丙醇的水溶液或叔丁基醇的水溶液; 向该混合物中加入碱; 进行阳离子化; 以及进行中和; 其中异丙醇水溶液的异丙醇浓度为 80-90 % 重量, 或叔丁基醇水溶液的叔丁基醇浓度为 75-85 % 重量。

阳离子化羟烷基纤维素和其制备方法

5 本发明涉及可用作香波、清洗剂、处理剂等的组分的阳离子化羟烷基纤维素、以及其制备方法。

已知阳离子化羟烷基纤维素可作为香波、清洗剂、处理剂等的组分，因为其含有季铵基团作为取代基。当这些阳离子化的羟烷基纤维素作为香波、清洗剂、处理剂中的组分时，其应与在其中作为主要组分的表面活性剂高度相容。

10 关于制备阳离子化羟烷基纤维素的方法，JP-B 45-20318公开了一种方法，该方法包括用纤维素作原料，向其中相继或同时加入醚化剂和阳离子化剂，由此连续反应。然而，该方法在经济上是不利的，该醚化剂和阳离子化剂均仅在不良的效率下加以使用。另外，还产生一个问题，去掉未反

15 应的材料和大量作为副产物的杂质是一件非常麻烦的事。

同时，JP-B 59-42681公开了一种方法，其用纤维素的环氧乙烷衍生物和环氧丙烷衍生物作原料。虽然在该方法中可高效率地使用阳离子化剂，但在该方法中必须再次反应和洗涤已反应和清洗的纤维素一次，即反应和清洗应进行两次。在该法中，在多数情况下，使用异丙醇和水的溶剂混合物作为反应溶剂。然而，当得到的产物含有高的烷基取代度时，其溶解在

20 上述反应溶剂中。结果，由于粘度增加，难以搅拌反应体系，使得转化率降低。

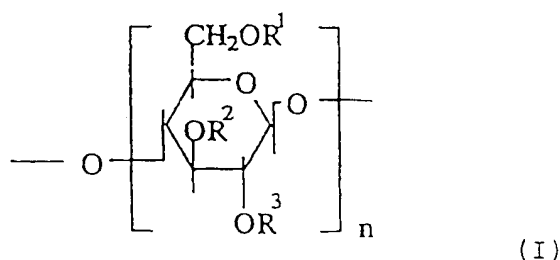
另外，至今在现有技术中还未发现任何一种方法可解决上述问题并稳定提供与表面活性剂高度相容的羟烷基纤维素。

25 本发明的一个目的是提供阳离子化的羟烷基纤维素，其可与表面活性剂高度相容并可作为头发护理产品如香波中的组分。

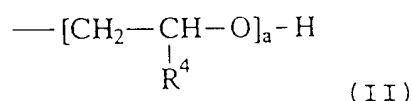
本发明的另一个目的是提供一种制备这些阳离子化羟烷基纤维素的方法。

本发明提供了一种阳离子化的羟烷基纤维素，其具有用下式(I)表示的

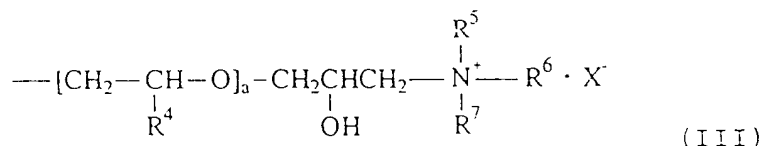
30 葡萄糖单元：



5 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 表示氢原子、由下式(II)表示的基团:



10 其中 R^4 表示氢原子或甲基; 且 “a” 平均上是 1-6 的一个数, 或由下式(III)表示:



15 其中 R^4 表示氢原子或甲基; “a” 平均是 1-6 的一个数; R^5 、 R^6 和 R^7 彼此相同或不同且表示 C_{1-16} 烷基; X 表示卤素; “n” 是 50-2,000 的一个数, 该阳离子化的羟烷基纤维素具有 0.1×10^{-5} - $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{秒} \cdot \text{V}$ 的迁移率分布(mobility distribution) ΔU 电泳测定包括上述所示基团(III), 具有 0.1-10.0 的氮原子含量(%).

20 本发明还提供一种制备阳离子羟烷基纤维素的方法, 包括以下步骤:
混合羟烷基纤维素和异丙醇的水溶液或叔丁基醇的水溶液; 向该混合物中加入碱; 进行阳离子化; 以及进行中和。

本发明的羟烷基纤维素由式(I)表示, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 表示氢, 由式(II)表示的基团或由式(III)表示的另一基团。

25 优选由式(II)表示的取代基具有每葡萄糖单元 0.4-2.9 的平均取代度和 1.0-7.0 的平均摩尔数。更优选由式(II)表示的取代基具有每葡萄糖单元 0.7-2.1 的平均取代度和 1.6-3.6 的平均摩尔数。

虽然在由式(II)表示的取代基中 “a” 的上限理论上没有规定, 但优选 “a” 平均上是 1-6。

30 由式(III)表示的取代基每个葡萄糖单元具有 0.1-3.0 的平均取代度、优选 0.1-1.5、更优选 0.1-0.9。

虽然在由式(III)表示的取代基中 “a” 的上限理论上没有规定, 但优选

“a”平均来说为1-6。

在由式(III)表示的取代基中， R^5 、 R^6 和 R^7 彼此相同或不同且表示 C_{1-16} 烷基，优选甲基或乙基。

在式(I)中，“n”表示50-2,000的一个数，优选50-1500。式(I)中X表示的卤素的例子包括氯、溴和碘。

由式(I)表示的阳离子化羟烷基纤维素的迁移率分布(ΔU)(由电泳测定)为 0.1×10^{-5} - $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{秒} \cdot \text{V}$ ，优选 0.1×10^{-5} - $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{秒} \cdot \text{V}$ 。通过把 ΔU 调整到上述规定的范围内，可提高该羟烷基纤维素与表面活性剂的相容性。

10 优选由式(I)表示的阳离子化的羟烷基纤维素的氮原子含量(%)为0.1-10.0，更优选0.5-4.0。

优选由式(I)表示的阳离子化羟烷基纤维素的含季氮基团的取代度为0.1-1.5，优选0.1-0.9。

另外，优选由式(I)表示的阳离子化羟烷基纤维素在25℃的粘度为30 mPa · S(2%重量水溶液；30 rpm)-5,000 mPa · S(1%重量水溶液；30 rpm)，更优选70 mPa · S(2%重量水溶液；30 rpm)-2,500 mPa · S(1%重量水溶液；30 rpm)。

接下来，介绍制备本发明阳离子化纤维素的方法。因为本发明的制备方法特征在于该反应中所用的有机溶剂溶液的类型和浓度，因此对其它的处理程序和条件没有特别限制。即，本发明的范围还涉及在制备阳离子化羟烷基纤维素中本领域熟练技术人员所进行的任何通常的改进。

第一步，羟烷基纤维素与异丙醇的水溶液或叔丁基醇的水溶液混合。

在该步骤中所用的羟烷基纤维素可通过常规法制得，包括：例如，用碱处理纤维素然后向其中加入烯化氧。当纤维素用作原料时，可使用棉绒、木浆等。

至于异丙醇水溶液，优选使用的异丙醇浓度为75-90%重量，更优选80-90%重量。至于叔丁基醇水溶液，优选使用的叔丁基醇的浓度为70-85%重量，更优选75-85%重量。

25 优选异丙醇水溶液或叔丁基水溶液的使用量为300-900重量份，以100重量份羟烷基纤维素计。

第二步，向其中加入作为催化剂的碱水溶液。碱水溶液的例子包括氢

氧化钠和氢氧化钾水溶液。

优选所用碱的量为羟烷基纤维素中葡萄糖单元摩尔数的 0.05-0.4 倍。

第三步，加入阳离子化剂来进行阳离子化。该步骤中所用的阳离子化剂的例子包括缩水甘油基三烷铵卤化物，如缩水甘油基三甲基氯化铵、缩水甘油基三乙基氯化铵和缩水甘油基三甲基溴化铵。

优选阳离子的使用量为羟烷基纤维素中葡萄糖单元的摩尔数的 0.2-2.0 倍。

接着第四步，加入盐酸、硫酸等，从而中和上述第三步中加入的碱。

如果必要，通过适当的方法纯化该反应产物，如用有机溶剂如异丙醇或丙醇洗涤并干燥，得到本发明的阳离子化羟烷基纤维素。

本发明的阳离子化羟烷基纤维素可用作香波、清洗剂、处理剂等中的组分。

图 1 为折射率(Δn)和迁移率(U)的变化关系图。

图 2 为迁移率(U)和时间 $1/t$ 之间的关系图。

15

实施例

为了进一步更详细地说明本发明，但不局限于此，给出下列实施例。

实施例 1

把 145g 含有羟乙基纤维素的羟乙基纤维素粉末(每无水葡萄糖单元所加的环氧乙烷的摩尔数: 2.2, 25 °C 下 2 % 重量水溶液的粘度: 920 mPa · S)加入到装有冷凝器的 4 颈瓶中。加入 1,110g 89 % 重量异丙醇(IPA)水溶液，通过搅拌羟乙基纤维素分散在其中，由此得到一浆料。

在搅拌下向该浆料中加入 60g 20 % 重量的氢氧化钠水溶液，该混合物在 25 °C 下搅拌 120 分钟，由此进行碱处理。

接着，向该浆料中加入作为阳离子化剂的 100g 75 % 重量缩水甘油基甲基氯化铵水溶液，并把该得到的混合物搅拌 60 分钟。然后，加热到 40 °C，并在该温度下搅拌另外 3 小时。

然后，该混合物冷却到室温，并向其中加入 55g 20 % 重量盐酸水溶液，从而中和该混合物。搅拌后，过滤该浆料。把过滤残余物加到 2,200 ml 76 % 重量的丙酮水溶液中并把得到的混合物搅拌、清洗和过滤。然后，该残余物用 76 % 重量的丙酮水溶液冲洗三次，然后加入到 2,200 ml 98 % 重量丙酮水溶液中。通过搅拌混合和再次过滤后，该残余物在 70 °C 下干燥 2 小时，

得到 175g 阳离子化的羟乙基纤维素。

把由此得到的阳离子化的羟乙基纤维素进行下列项目的测试。表 2 汇总其结果。

(1)氮含量

- 5 氮含量由定量法来加以测定，该法描述在“Keshohin Shubetsu Haigo Seibun Kikaku (化妆品的成分的标准)”，第一版，4月18, 1997, 由 K.K.Yakuji Nippo 出版，第 210-213 页，作者为日本的 Welfare Ministry。现详细介绍该法。

- 10 准确称重约 1.0g Quaternium19，其事先在 110℃ 下干燥 2 小时，并溶解在水中，使其准确到 1000 ml。向该溶液的准确 5ml 中加入水使其为 50ml，加入 4 滴甲苯胺蓝溶液(1 → 1,000)，然后用 0.0025N 聚硫酸乙烯钾滴定。用同样方法进行空白测定，并进行任何必要的校正。根据下式计算氮的量。

$$15 \quad \text{氮的量}(\%) = \frac{(A - B) \times 70.03}{\text{样品的量}(\text{g}) \times (100 - C)}$$

A: 用于测定的 0.0025N 的聚硫酸乙烯钾的体积(ml),

B: 用于空白测定的 0.0025N 聚硫酸乙烯钾的体积(ml);
灼烧的残余物(%)

$$20 \quad C = \frac{\text{干燥的残余物}(\%)}{\text{干燥的残余物}(\%)} \times 1000 \times 0.8229$$

0.8229: 灼烧残余物的系数。

(硫酸钠用氯化钠表示)

(2)含季氮基团的取代度

- 25 当取代基的摩尔平均数由 y 表示时，作为原料的羟乙基纤维素的葡萄糖单元的分子量表示为(162 + 44y)。用作阳离子化剂的缩水甘油基甲基氯化铵的分子量为 151.5。因此，氮含量 N(%)与阳离子化度的关系可用下式表示:

$$\begin{aligned} 30 \quad & \text{氮含量 } N(\%) \\ &= [14 \times /(\text{阳离子羟乙基纤维素的葡萄糖单元的分子量}(\text{m.W}))] \times 100 \\ &= [14 \times /(\text{起始羟乙基纤维素的分子量} + 151.5X)] \times 100 \\ &= [14 \times /162 + 44y + 151.5X)] \times 100 \end{aligned}$$

因此，可根据下式测定阳离子化程度(含季氮基团的取代度):

阳离子化程度(X) = $[N \times (162 + 44y)] / [1400 - 151.5N]$ 。

(3) 迁移率分布(ΔU)

在下面指定的条件下,用电泳装置(Tsukasa Tiselius Model HBT-2A;由 Tsukasa Kogyo Inc.制造)、使用 Schlieren 光学体系,进行电泳。然后根据下

5 式计算迁移率 U:

(电泳条件)

温度: $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$
 样品浓度: 0.2g/100ml
 溶剂: 0.1N NaCl 水溶液
 迁移电流: 2mA

(迁移率 U)

$$U = [(K \cdot A)/i] \times (h/t)$$

K: 溶剂的电导率($1.067 \times 10^{-2} \Omega^{-1}/\text{cm}$)

A: 测定池的横截面积(0.308cm^2)

i: 迁移电流(0.002A)

h: 迁移距离(cm)

t: 迁移时间(秒)

图 1 表示电泳过程中在界面上的条件的典型例子(即:在迁移时间的某一点 t_1 时折射率(Δn)和迁移率的变化)。如图 1 所示,通过监测折射率(Δn)的变化可得到最大迁移率 A、最小迁移率 B 和中间迁移率 C。当上升的界面迁移,点 A、B 和 C 也随时间流逝而迁移。因此,测定在适当时间(t)(从开始至测定的时间)每一个 A、B 和 C 的迁移距离(h)(即:从起始点起每一个 A、B 和 C 在迁移时间(t)时的迁移距离),由此根据上式测定每一个点的迁移率。然后迁移率(A、B 和 C 点的值)对横坐标上的迁移时间的倒数($1/t$)作图。由此,得到迁移率(U)与时间($1/t$)的关系,如图 2 所示。在图 2 中无限制地延伸该时间,测得迁移率(U'_A 、 U'_B 和 U'_C),并根据下式测定迁移率分布(ΔU)。

$$\text{迁移率分布}(\Delta U) = U'_A - U'_B$$

(4) 浊度

制备下面定义的相 I 和相 II 溶液并混合在一起,以得到完全均匀的混合物。然后测定该生成溶液的浊度。

表 1

	组分	含量 (g)	含量 (%)
相 I	ES	15.45	30.89
	AG	1.73	3.46
	水	13.78	27.55
相 II	阳离子化 HEC	0.48	0.96
	NaCl	0.69	1.38
	水	17.88	35.76
总		50.01	100.00

阳离子化 HEC：阳离子化的羟乙基纤维素

ES：聚氧乙烯十二烷基硫酸钠
(EMAL™-E27C，纯度：26.4 %)

AG：聚氧乙烯乙二醇醚甲基糖苷
(GLUCAM™ E-20)

使用具有积分球(integrating sphere)的浊度计测定浊度，并根据下式加以
计算。

$$\text{浊度}(\%) = \frac{\text{散射光}}{\text{总发射光}} \times 100$$

实施例 2-4，比较例 1-3

在表 2 所列条件下用实施例 1 相同的方法，得到阳离子化羟乙基纤维素
样品。对这些阳离子化产品进行与实施例 1 所述的相同的测试。表 2 汇总了
这些结果。

表 2

	实施例				比较例		
	1	2	3	4	1	2	3
5 溶剂	IPA	IPA	t-BA	t-BA	t-BA	t-BA	t-BA
溶剂浓度 (重量%)	89	89	81	76	89	86	89
所用的阳离子化剂 (g)	100	100	61	65	59	59	60
10 最终产物的产量 (g)	175	170	177	177	170	175	175
氮含量 (%)	1.9	1.7	2.0	2.0	1.7	1.9	1.9
含季氮基团的取代度	0.44	0.39	0.47	0.47	0.39	0.44	0.44
15 2%水溶液的粘度 (mPa·s) (30 rpm)	410	450	400	405	450	410	420
Δv ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{秒} \cdot \text{V}$)	1.34	1.25	1.15	0.70	2.53	2.10	2.17
浊度 (%)	4	3	29	7	94	74	94

20 IPA : 异丙醇 t-BA : 叔丁醇

本发明的阳离子化羟烷基纤维素与表面活性剂高度相容。

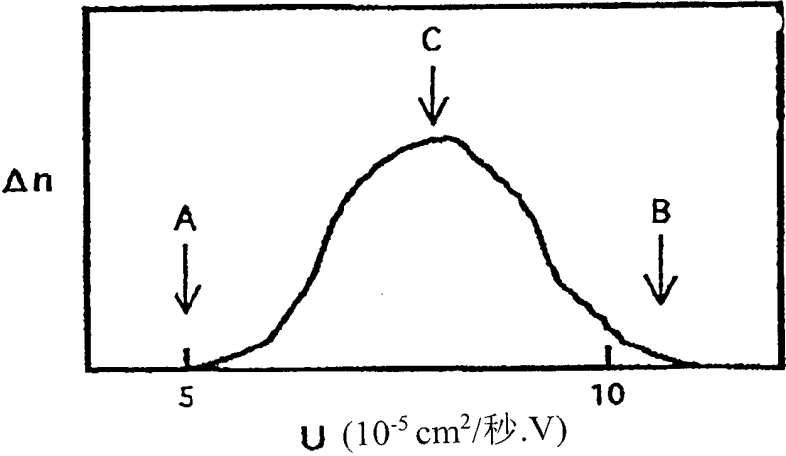


图 1

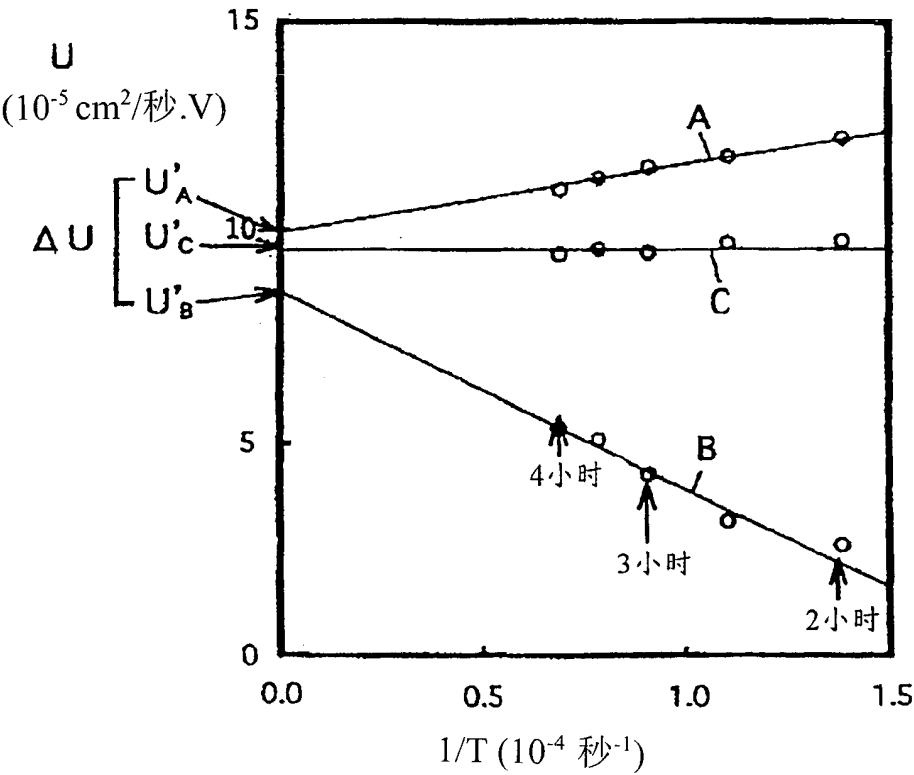


图 2