



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1809593 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 24

(21) 申请号 200480017319. X

(22) 申请日 2004. 06. 19

(30) 优先权数据

03013933. 1 2003. 06. 20 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005. 12. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/019585 2004. 06. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02004/113390 EN 2004. 12. 29

(73) 专利权人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 DR·F·乌茨 G·马勒克

C·A·莱比勒 J·A·弗鲁斯塞拉

J·A·齐利亚 D·W·拉弗蒂

(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 刘明海

(51) Int. Cl.

C08B 37/00 (2006. 01)

A23L 1/0526 (2006. 01)

C08L 5/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1132597 A, 1996. 10. 09, 全文.

US 5801116 A, 1998. 09. 01, 说明书 3 - 10 栏.

US 2891050 A, 1959. 06. 16, 权利要求, 实施例, 说明书第 2 栏.

CN 1401663 A, 2003. 03. 12, 全文.

CN 1142748 A, 1997. 02. 12, 全文.

US 4645833 A, 1987. 02. 24, 摘要, 说明书 1 - 3 栏.

US 4753659 A, 1988. 06. 28, 实施例.

Virendra P. Kapoor et al. Cassia spectabilis DC seed galactomanan: Structural, crystallographical and rheological studies. Carbohydrate Research 306 (1998) 231-241. 第 1-2 页.

审查员 鄢来艳

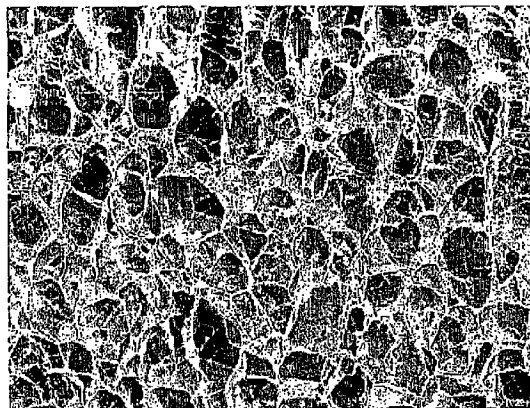
权利要求书 6 页 说明书 67 页 附图 4 页

(54) 发明名称

半乳甘露聚糖水解胶体

(57) 摘要

本发明涉及基本上纯的水解胶体及其衍生物, 制备该水解胶体的新型方法, 包含该水解胶体的组合物, 和使用该水解胶体作为含水体系用的胶凝剂和增稠剂, 用于例如在食品、饲料、化妆品和药物组合物领域中。典型的水解胶体选自罗望子、胡芦巴、肉桂、刺槐豆、刺云实和瓜尔。可以由本发明方法获得的水解胶体是无色, 无气味和无味道的和它们显示改进的工作性能如粘度性能以及凝胶强度和断裂强度。



1. 一种制备半乳甘露聚糖水解胶体的方法,其包括如下步骤:
 - (i) 用水溶胀至少一种选自罗望子、胡芦巴、肉桂、刺槐豆、刺云实或瓜尔的裂片以形成溶胀的裂片,非必要地随后在水 / 有机溶剂混合物中分散溶胀的裂片,和
 - (ii) 至少一个通过将所述溶胀的裂片强制通过含有多个直径为 5mm 或更小的穿孔的穿孔盘而湿法切碎在 (i) 中获得的产物的步骤;
 - (iii) 将步骤 (ii) 的经切碎和溶胀的裂片加入到水 / 有机溶剂混合物中;和
 - (iv) 从半乳甘露聚糖水解胶体中分离水 / 有机溶剂混合物。
2. 权利要求 1 的方法,其中水与裂片的重量比是至少 1.5 : 1。
3. 权利要求 1 的方法,其中肉桂选自小决明、决明或其组合。
4. 权利要求 1 的方法,其中用于溶胀裂片的水包含至少一种选自如下的添加剂:碱度源、酸度源、缓冲剂、酶、衍生剂及其混合物。
5. 权利要求 1 的方法,其中用于溶胀裂片的水包含能够与裂片的半乳甘露聚糖的半乳糖和甘露糖单元中的羟基反应的衍生剂。
6. 权利要求 5 的方法,其中衍生剂能够附加上非离子、阳离子、阴离子或两性取代基。
7. 权利要求 6 的方法,其中衍生剂能够附加上通式 $-AR^1$ 的取代基,其中 A 是包含 1-6 个碳原子的亚烷基间隔基或包含 5-10 个碳原子的亚芳基间隔基和 R^1 表示选自非离子、阴离子、阳离子和两性取代基的取代基。
8. 权利要求 7 的方法,其中非离子取代基 R^1 是羟基或烷基醚基团。
9. 权利要求 7 的方法,其中阴离子取代基 R^1 选自 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OP(O)(OH)(OH)$ 和 $-P(O)(OH)(OH)$ 基团。
10. 权利要求 7 的方法,其中阳离子取代基 R^1 选自 $-N(R^2)_2$ 、 $-N(R^3)_3^+X^-$ 、 $-S(R^3)_2^+X^-$ 、 $-P(R^3)_3^+X^-$, 其中 R^2 独立地表示氢、直链和支化 C_1-C_5 烷基、苯基和苄基; R^3 独立地表示 C_1-C_{24} 烷基、苄基和苯基;和 X^- 是阴离子。
11. 权利要求 7 的方法,其中通式 $-AR^1$ 的取代基由如下通式表示:
$$-CHR^4-CH(OH)-CH_2-N^+R^5R^6R^7X^-$$
其中 R^4 选自氢和氯,和 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地选自 C_1-C_{20} 烷基和 X^- 由卤素表示。
12. 权利要求 11 的方法,其中 R^4 选自氢和氯,以及 R^5 和 R^6 由氢或甲基表示, R^7 选自 $C_{10}-C_{20}$ 烷基,和其中 X^- 是氯根或溴根。
13. 权利要求 7 的方法,其中两性取代基 R^1 选自甜菜碱、氨基酸、二肽、三肽和多肽残基。
14. 权利要求 6 的方法,其中衍生剂选自 3-氯-2-羟基丙基三甲基氯化铵和 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵。
15. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (i) 的所述水 / 有机溶剂混合物中有机溶剂的数量是至少 30wt%。
16. 权利要求 1 的方法,其中有机溶剂选自丙酮,甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇或其任何混合物。
17. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 (i) 中溶胀的裂片与水 / 有机溶剂混合物的重量比为 1 : 3-1 : 10。
18. 权利要求 1 的方法,其包括至少两个相继的湿法切碎步骤,其中穿孔的直径随切碎

步骤的序数而降低。

19. 权利要求 1 的方法,其中切碎步骤 (ii) 在碎肉机中进行。

20. 权利要求 1 的方法,其包括至少两个切碎步骤 (ii),其中穿孔的直径随相继的切碎步骤而降低。

21. 权利要求 19 的方法,其中碎肉机包括切割设备,该切割设备包括旋转切割刀片。

22. 权利要求 20 的方法,其中对于每个相继的切碎步骤,穿孔的直径降低 1mm。

23. 权利要求 20 的方法,其中第一个切碎步骤中穿孔的直径是 5、4 或 3mm。

24. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 (iii) 中在水 / 有机溶剂混合物中有机溶剂的数量是至少 30wt%,基于水 / 有机溶剂混合物。

25. 权利要求 1 的方法,其中重复步骤 (iii)-(iv) 至少一次。

26. 权利要求 25 的方法,其中重复步骤 (iii)-(iv) 两次。

27. 权利要求 25 的方法,其中在步骤 (iii) 中,在每个连续步骤中增加在水 / 有机溶剂混合物中有机溶剂的数量。

28. 权利要求 27 的方法,其中在步骤 (iii) 的最后一次重复中,水 / 有机溶剂混合物中有机溶剂的数量是最多至 95wt%。

29. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 (iii) 中有机溶剂选自丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇或其任何混合物。

30. 权利要求 1 的方法,其中分离水 / 有机溶剂混合物的步骤 (iv) 通过选自过滤、离心或其组合的方法进行。

31. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (i) 之前设置洗涤步骤。

32. 权利要求 31 的方法,其中洗涤步骤用水进行。

33. 权利要求 31 的方法,其中洗涤步骤在容器中或在筛网上进行。

34. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (ii) 之后设置干燥步骤。

35. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (iv) 之后设置干燥步骤 (v)。

36. 权利要求 1 的方法,其中将两种不同的裂片共加工。

37. 权利要求 36 的方法,其中将肉桂和瓜尔的裂片共加工。

38. 权利要求 37 的方法,其中裂片肉桂:瓜尔的干燥重量比为 95 : 5-5 : 95。

39. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 (i) 中在选自灌木、草木和乔木的渗出物、海藻提取物、藻类提取物、微生物多糖、纤维素醚和植物淀粉及其混合物的多糖存在下,溶胀所述至少一种选自由罗望子、胡芦巴、肉桂、刺槐豆、刺云实和瓜尔组成的组的裂片。

40. 权利要求 39 的方法,其中所述灌木、草木和乔木渗出物选自阿拉伯树胶、印度树胶、黄耆树胶、果胶及其混合物;所述海藻提取物选自藻酸盐、鹿角菜胶及其混合物;所述藻类提取物是琼脂;所述微生物多糖选自黄原胶、结冷胶、wellan 及其混合物;所述纤维素醚选自乙基己基乙基纤维素、羟基丁基甲基纤维素、羟基乙基甲基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基纤维素,及其混合物;和所述植物淀粉选自玉米淀粉、木薯淀粉、米淀粉、小麦淀粉、马铃薯淀粉、高粱淀粉及其混合物;以及它们的混合物。

41. 一种制备半乳甘露聚糖水解胶体的方法,其包括如下步骤:

(i) 用水溶胀至少一种选自由肉桂、刺槐豆、刺云实或瓜尔组成的组的裂片以形成溶胀

的裂片；在水 / 有机溶剂混合物中分散溶胀的裂片，和

(ii) 至少一个通过将所述溶胀的裂片强制通过含有多个直径为 5mm 或更小的穿孔的穿孔盘而湿法切碎在 (i) 中获得的产物的步骤；

(iii) 将步骤 (ii) 的经切碎和分散的溶胀的裂片加入到水和有机溶剂的混合物中；和

(iv) 从半乳甘露聚糖水解胶体中分离水 / 有机溶剂混合物。

42. 权利要求 41 的方法，其中用于溶胀裂片的水包含能够与裂片的半乳甘露聚糖的半乳糖和甘露糖单元中的羟基反应的衍生剂。

43. 权利要求 42 的方法，其中衍生剂能够附加上非离子、阳离子、阴离子或两性取代基。

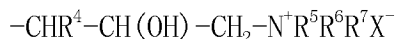
44. 权利要求 42 的方法，其中衍生剂能够附加上通式 $-AR^1$ 的取代基，其中 A 是包含 1-6 个碳原子的亚烷基间隔基或包含 5-10 个碳原子的亚芳基间隔基和 R^1 表示选自非离子、阴离子、阳离子和两性取代基的取代基。

45. 权利要求 44 的方法，其中非离子取代基 R^1 是羟基或烷基醚基团。

46. 权利要求 42 的方法，其中阴离子取代基 R^1 选自 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OP(O)(OH)(OH)$ 和 $-P(O)(OH)(OH)$ 基团。

47. 权利要求 42 的方法，其中阳离子取代基 R^1 选自 $-N(R^2)_2$ 、 $-N(R^3)_3^+X^-$ 、 $-S(R^3)_2^+X^-$ 、 $-P(R^3)_3^+X^-$ ，其中 R^2 独立地表示氢、直链和支化 C_1-C_5 烷基、苯基和苄基； R^3 独立地表示 C_1-C_{24} 烷基、苄基和苯基；和 X 是阴离子。

48. 权利要求 44 的方法，其中通式 $-AR^1$ 的取代基由如下通式表示：



其中 R^4 选自氢和氯，和 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地选自 C_1-C_{20} 烷基和 X^- 由卤素表示。

49. 权利要求 48 的方法，其中 R^4 选自氢和氯，以及 R^5 和 R^6 由氢或甲基表示， R^7 选自 $C_{10}-C_{20}$ 烷基，和其中 X^- 是氯根或溴根。

50. 权利要求 44 的方法，其中两性取代基 R^1 选自甜菜碱、氨基酸、二肽、三肽和多肽残基。

51. 权利要求 42 的方法，其中衍生剂选自 3- 氯 -2- 羟基丙基三甲基氯化铵和 2,3- 环氧丙基三甲基氯化铵。

52. 权利要求 41 的方法，其中在步骤 (i) 中所述水 / 有机溶剂混合物中有机溶剂的数量为至少 30wt%。

53. 权利要求 41 的方法，其中有机溶剂选自丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇或其任何混合物。

54. 权利要求 41 的方法，其中在步骤 (i) 中溶胀的裂片与水 / 有机溶剂混合物的重量比为 1 : 3-1 : 10。

55. 权利要求 42 的方法，其中裂片是肉桂，和衍生剂能够通过附加上阳离子取代基而与裂片的半乳甘露聚糖的半乳糖和甘露糖单元中的羟基反应。

56. 权利要求 55 的方法，其中衍生剂选自 3- 氯 -2- 羟基丙基三甲基氯化铵和 2,3- 环氧丙基三甲基氯化铵。

57. 权利要求 6 或 56 的方法，其中以得到 0.05-3.0 的在聚半乳甘露聚糖水解胶体上的取代度的数量使用衍生剂。

58. 权利要求 6 或 56 的方法,其中以得到 0.1-1.5 的在聚半乳甘露聚糖水解胶体上的取代度的数量使用衍生剂。

59. 通过权利要求 1-58 中任意一项的方法获得的半乳甘露聚糖水解胶体。

60. 权利要求 59 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中肉桂选自小决明、决明或其组合。

61. 权利要求 59 的半乳甘露聚糖水解胶体,其进一步包括至少一种选自如下的添加剂:碱度源、酸度源、缓冲剂、酶及其混合物。

62. 权利要求 59 的半乳甘露聚糖水解胶体,其在聚半乳甘露聚糖的半乳糖和甘露糖单元中的羟基处衍生化。

63. 权利要求 62 的半乳甘露聚糖水解胶体,其通过采用衍生剂的衍生获得,该衍生剂能够附加上非离子、阳离子、阴离子或两性取代基。

64. 权利要求 63 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中衍生剂能够附加上通式 $-AR^1$ 的取代基,其中 A 是包含 1-6 个碳原子的亚烷基间隔基或包含 5-10 个碳原子的亚芳基间隔基和 R^1 表示选自非离子、阴离子、阳离子和两性取代基的取代基。

65. 权利要求 64 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中非离子取代基 R^1 是羟基或烷基醚基团。

66. 权利要求 64 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中阴离子取代基 R^1 选自 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OP(O)(OH)(OH)$ 和 $-P(O)(OH)(OH)$ 基团。

67. 权利要求 64 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中阳离子取代基 R^1 选自 $-N(R^2)_2$ 、 $-N(R^3)_3$ 、 $^+X^-$ 、 $-S(R^3)_2$ 、 $^+X^-$ 、 $-P(R^3)_3$ 、 $^+X^-$,其中 R^2 独立地表示氢、直链和支化 C_1-C_5 烷基、苯基和苄基; R^3 独立地表示 C_1-C_{24} 烷基、苄基和苯基;和 X 是阴离子。

68. 权利要求 64 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中通式 $-AR^1$ 的取代基由如下通式表示:
 $-CHR^4-CH(OH)-CH_2-N^+R^5R^6R^7X^-$

其中 R^4 选自氢和氯,和 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地选自 C_1-C_{20} 烷基和 X^- 由卤素表示。

69. 权利要求 68 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中 R^4 选自氢和氯,以及 R^5 和 R^6 由氢或甲基表示, R^7 选自 $C_{10}-C_{20}$ 烷基,和其中 X^- 是氯根或溴根。

70. 权利要求 64 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中两性取代基 R^1 选自甜菜碱、氨基酸、二肽、三肽和多肽残基。

71. 权利要求 63 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中衍生剂选自 3-氯-2-羟基丙基三甲基氯化铵和 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵。

72. 权利要求 60 的半乳甘露聚糖水解胶体,其通过与选自 3-氯-2-羟基丙基三甲基氯化铵和 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵的衍生剂的反应获得。

73. 权利要求 64 或 70 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中以得到 0.05-3.0 的在聚半乳甘露聚糖水解胶体上的取代度的数量使用衍生剂。

74. 权利要求 64 或 70 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中以得到 0.1-1.0 的在聚半乳甘露聚糖水解胶体上的取代度的数量使用衍生剂。

75. 权利要求 59 的半乳甘露聚糖水解胶体,其包含两种不同的裂片。

76. 权利要求 75 的半乳甘露聚糖水解胶体,其包含肉桂和瓜尔的裂片。

77. 权利要求 76 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中裂片肉桂:瓜尔的干燥重量比是 95:5-5:95。

78. 权利要求 59 的半乳甘露聚糖水解胶体,其包含至少一种选自自由肉桂、刺槐豆、刺云实和瓜尔组成的组的裂片,和选自海藻原料、海藻提取物和黄原胶、纤维素和它的衍生物及其组合的多糖。

79. 权利要求 78 的半乳甘露聚糖水解胶体,其中海藻提取物选自角叉菜胶、藻酸盐、琼脂及其组合。

80. 一种增稠的含水组合物,其包含权利要求 59-79 中任意一项的半乳甘露聚糖水解胶体。

81. 一种组合物,其包含权利要求 59-79 中任意一项的半乳甘露聚糖水解胶体,和至少一种选自纤维素和它的衍生物、角叉菜胶、黄原胶、藻酸盐和琼脂的多糖。

82. 一种增稠的含水组合物,其包含权利要求 81 的组合物。

83. 权利要求 59-79 中任意一项的半乳甘露聚糖水解胶体用作含水体系用胶凝剂或增稠剂的用途。

84. 权利要求 59-79 中任意一项的半乳甘露聚糖水解胶体用作悬浮剂、成膜剂、润滑剂、流变改进剂、织物调理剂、分散剂、稳定剂或促进剂的用途。

85. 一种食品或饲料组合物,其包含权利要求 59-79 中任意一项的半乳甘露聚糖水解胶体。

86. 权利要求 85 的食品或饲料组合物,其选自烘焙商品和烘烤混合料;饮料;早餐谷类;干酪;口香糖;咖啡和茶;调味品和调味料;蜜饯和糖霜;乳制品类似物;蛋产品;脂肪和油;鱼产品;鲜蛋;鲜鱼;鲜水果和果汁;鲜肉;鲜家禽;鲜蔬菜;冷冻乳品点心和混合料;果水冰;明胶、布丁和填充物;谷物产品和面糊;肉汁和调味汁;硬糖果和咳嗽滴剂;草药、种子、香料、调味品、共混物、提取物和调味料;果酱和胶冻;肉产品;全脂奶和脱脂奶;奶产品;坚果和坚果产品;植物蛋白质产品;家禽产品;加工的水果和果汁;加工的蔬菜和蔬菜汁;快餐食品;软糖果;汤和汤混合料;糖替代物;和甜酱、食物浇料和糖浆。

87. 一种个人护理产品,其包含权利要求 59-79 中任意一项的半乳甘露聚糖水解胶体。

88. 一种健康护理产品或局部健康护理产品,其包含权利要求 59-79 中任意一项的半乳甘露聚糖水解胶体。

89. 一种家用护理产品,其包含权利要求 59-79 中任意一项的半乳甘露聚糖水解胶体。

90. 一种工业产品,其包含权利要求 59-79 中任意一项的半乳甘露聚糖水解胶体。

91. 一种纯化半乳甘露聚糖水解胶体的方法,其包括如下步骤:

(i) 用水溶胀至少一种选自自由肉桂、刺槐豆、刺云实或瓜尔组成的组的裂片以形成溶胀的裂片,非必要地随后在水/有机溶剂混合物中分散溶胀的裂片,和

(ii) 至少一个通过将所述溶胀的裂片强制通过含有多个直径为 5mm 或更小的穿孔的穿孔盘而湿法切碎在 (i) 中获得的产物的步骤;

(iii) 将经切碎和溶胀的裂片引入水和有机溶剂的混合物中;

(iv) 从半乳甘露聚糖水解胶体中分离水/有机溶剂混合物。

92. 权利要求 91 的方法,其用于降低肉桂水解胶体中蒽醌衍生物的数量,包括如下步骤:

(i) 用水溶胀至少一种肉桂裂片;

(ii) 至少一个湿法切碎溶胀的裂片的步骤;

- (iii) 在搅拌的同时将经切碎和溶胀的裂片引入水和有机溶剂的混合物中；
- (iv) 从肉桂水解胶体中分离水 / 有机溶剂混合物。
93. 权利要求 92 的方法, 其中葱醌衍生物选自大黄素甲醚、大黄酚、芦荟 - 大黄素及其组合。
94. 权利要求 91 的方法, 其中水与裂片的重量比是至少 1.5 : 1。
95. 权利要求 92 的方法, 其中肉桂选自小决明、决明及其组合。
96. 权利要求 91 的方法, 其包括至少两个相继的湿法切碎步骤, 其中穿孔的直径随切碎步骤的序数降低。
97. 权利要求 91 的方法, 其中切碎步骤 (ii) 在碎肉机中进行。
98. 权利要求 96 的方法, 其包括至少两个切碎步骤 (ii), 其中穿孔的直径随切碎步骤的序数降低。
99. 权利要求 97 的方法, 其中碎肉机包括切割设备, 该切割设备包括旋转切割刀片。
100. 权利要求 98 的方法, 其中对于每个相继的切碎步骤, 穿孔直径降低 1mm。
101. 权利要求 98 的方法, 其中第一个切碎步骤中穿孔的直径是 5、4 或 3mm。
102. 权利要求 91 的方法, 其中在步骤 (iii) 中在水 / 有机溶剂混合物中有机溶剂的数量是至少 30wt%, 基于水 / 有机溶剂混合物。
103. 权利要求 91 的方法, 其中重复步骤 (iii)-(iv) 至少一次。
104. 权利要求 91 的方法, 其中重复步骤 (iii)-(iv) 两次。
105. 权利要求 102 的方法, 其中在步骤 (iii) 中在每个相继的步骤中增加水 / 有机溶剂混合物中有机溶剂的数量。
106. 权利要求 105 的方法, 其中在步骤 (iii) 的最后一次重复中, 水 / 有机溶剂混合物中有机溶剂的数量是最多至 95wt%。
107. 权利要求 91 的方法, 其中有机溶剂选自丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇或其任何混合物。
108. 权利要求 91 的方法, 其中分离水 / 有机溶剂混合物的步骤 (iv) 通过选自过滤、离心或其组合的方法进行。
109. 权利要求 91 的方法, 其中步骤 (i) 之前设置洗涤步骤。
110. 权利要求 109 的方法, 其中洗涤步骤用水进行。
111. 权利要求 110 的方法, 其中洗涤步骤在容器中或在筛网上进行。
112. 权利要求 91 的方法, 其随后为干燥经分离的半乳甘露聚糖水解胶体的步骤。
113. 权利要求 91 的方法, 其随后为干燥经分离的半乳甘露聚糖水解胶体的步骤和随后的切碎步骤。

半乳甘露聚糖水解胶体

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请按照 35 U. S. C. § 119 要求 2003 年 6 月 20 日提交的早期提交的欧洲专利申请 No. 03013933.1 的权益。

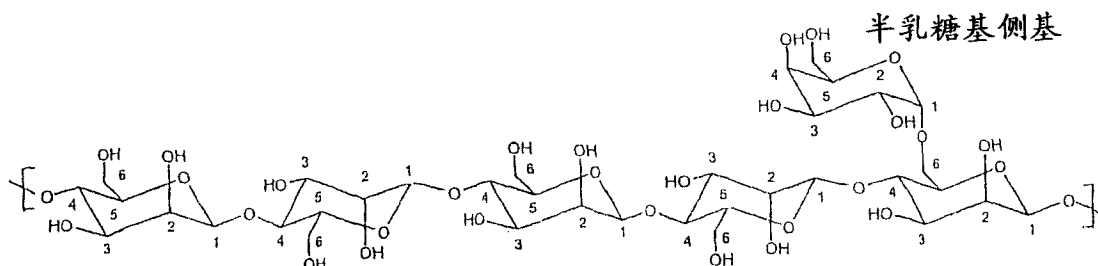
[0003] 发明领域

[0004] 本发明涉及从种子胚乳获得的基本上纯的水解胶体（以下称“水解胶体”），获得该水解胶体的方法，和包含该水解胶体的组合物。更具体地，本发明涉及获得半乳甘露聚糖水解胶体的方法，其中水解胶体是无色，无气味，无味道的，和基本上不含有蒽醌和显示改进的性能参数如增加的粘度、凝胶强度和断裂强度性能。本发明进一步涉及通过本发明的方法获得的水解胶体，该水解胶体已通过阴离子、阳离子、非离子和 / 或两性取代基而衍生。本发明的水解胶体和衍生的水解胶体可以作为胶凝剂和粘结剂、增稠剂、稳定剂、乳化剂、铺展和沉积助剂和载体用于增强化学和生理学活性成分在其中包含有它们的食物和饲料、个人护理、健康护理、药物、家用、公共机构和工业组合物中的流变、效力、沉积、心理感觉、美感和输送。

[0005] 发明背景

[0006] 水解胶体衍生自多糖，该多糖可以从豆科和 Fabraceae 科的草木、灌木和乔木的种子胚乳提取。罗望子乔木，*Tamarindus indica* L.（豆科罗望子属植物）（罗望子胶）；希腊干草，*Trigonella foenum-graecum* L.（豆科植物胡芦巴）（胡芦巴胶）；野生山扁豆属和镰刀豆属（sicklepod）植物，*Cassia tora*（小决明）和 *Cassia obtusifolia*（决明）（肉桂胶）；角豆乔木 *Ceratonia siliqua* L.（豆科长角豆）（刺槐豆胶）；刺云实灌木 *Caesalpinia spinosa* L.（豆科云实属植物）（刺云实胶），和瓜尔草木 *Cyamopsis tetragonoloba* L.（豆科瓜尔豆）（瓜尔胶）的种子是胚乳材料的通常来源。已知从这些种子获得的多糖在含水体系中用作增稠剂和胶凝剂。从胡芦巴胶、肉桂胶、刺槐豆胶、刺云实胶和瓜尔胶获得的多糖已知称为聚半乳甘露聚糖。聚半乳甘露聚糖由 1 → 4- 连接的 β-D- 甘露吡喃糖基单元与重复的 1 → 6- 连接的 α-D- 半乳糖基侧基组成，该侧基从主链中甘露吡喃糖残基的第 6 个碳支化。豆科和 Fabraceae 科中的不同种的半乳甘露聚糖聚合物彼此在半乳糖基侧单元的出现频率方面不同，该侧单元从聚甘露吡喃糖主链支化。在胡芦巴胶中包含的聚半乳甘露聚糖中 D- 甘露糖基与 D- 半乳糖基单元的平均比例是大约 1 : 1，在瓜尔胶中其大约为 2 : 1，对于刺云实胶其大约为 3 : 1，对于刺槐豆胶其大约为 4 : 1，和对于肉桂胶其大约为 5 : 1。为说明性目的，从肉桂胶获得的聚半乳甘露聚糖图解地在以下结构中表示：

[0007]



[0008] 聚甘露糖主链重复单元

[0009] 其中 n 表示半乳甘露聚糖聚合物中重复单元的数目。在一个实施方案中, n 表示约 10- 约 50 的整数。在另一个实施方案中, n 表示约 15- 约 35 的整数, 和在再另一个实施方案中约 20- 约 30 的整数。在本发明的再另一个实施方案中, 本发明的聚半乳甘露聚糖的数均分子量为至少 100,000。在另一个实施方案中, 数均分子量为约 150,000- 约 500,000, 和在再另一个实施方案中约 200,000- 约 300,000 (由 GPC 方法使用聚苯乙烯标准物测定的分子量)。在本发明的进一步实施方案中, 数均分子量可以为 500,000 到高于 1,000,000。

[0010] 典型地, 从肉桂、刺槐豆、刺云实和瓜尔的种子提取的胚乳粉包含 3-12% 水, 最多至 2% 脂肪, 最多至 7% 原蛋白质, 最多至 4% 原纤维, 最多至 2% 灰分, 和至少 75% 残余多糖。总是期望制备具有改进的它的性能的更纯半乳甘露聚糖以加宽它的使用范围, 如, 例如用于人类和动物消耗用的食品产品, 以及用于个人护理、药物、家庭护理和工业组合物中。例如, 在现有方法中, 从小决明的种子或从决明, 通过加热成熟种子, 随后将它们经受机械应力如压碎或研磨而提取肉桂粉。此处理导致胚芽和胚乳壳的粉碎。完整的种子胚乳从秧苗和壳碎片中由筛分离出来和然后经受粉碎工艺, 如在 U. S. 专利 No. 2, 891, 050 中所述。尽管采用此方式分离出的肉桂胚乳粉具有所需的胶凝化性能, 但它仍然保持特定的果实香味和轻微的苦味道。此外, 该粉具有黄色到淡棕色, 使得它在要求高透明度的产品生产中的使用受到限制。

[0011] 在德国公开专利申请 DE3335593 中, 公开了基于肉桂半乳甘露聚糖和角叉菜胶、琼脂和 / 或黄原胶的混合物的胶凝剂和增稠剂。

[0012] 德国公开专利申请 DE3347469 描述了在小决明的胚乳中出现的多糖的取代烷基醚和它们在纺织品印刷用的印刷糊剂中作为增稠剂的用途。

[0013] 德国公开专利申请 DE 3114783 公开了具有改进味道的长角豆荚、长角豆核或瓜尔粉的生产。在公开的方法中, 将干燥 (和在适用的情况下, 经烘烤和研磨) 的基础材料经历采用超临界二氧化碳的高压萃取。然而, 此方法对肉桂粉的应用得到不充分的结果。

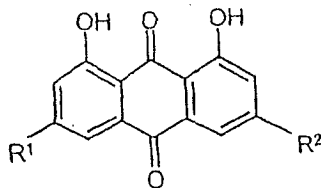
[0014] 迄今为止, 不可能通过选择性粉碎和其它机械纯化工工艺以成功地生产基本上无色、无气味和无味道和基本上不含有蒽醌同时保持胶凝化性能的半乳甘露聚糖粉, 如肉桂粉。为此原因, 由现有技术方法生产的肉桂粉不适于作为用于高纯度、感觉上复杂的食品产品的添加剂。

[0015] 美国专利 No. 4, 840, 811 公开了从小决明的胚乳生产肉桂胚乳粉的方法。获得的产物是无色, 无气味和无味道的。在公开的方法中, 将胚乳加以溶剂萃取至少一次以减少杂质如蒽醌衍生物。萃取溶剂包含水和链烷醇和 / 或丙酮的混合物。在干燥之后, 将胚乳转化成所需的细度。

[0016] 与如下事实无关: 胶凝剂应当提供具有明胶稠度同时在味道、气味和颜色性能方面不影响产品的食品产品, 已经发现从现有技术方法得到的最终水解胶体仍然包含某些植物化学品, 特别是蒽醌的衍生物。此类化合物已经被鉴定为对人类健康是潜在有害的 (S. O. Mueller 等人, " Food and Chemical Toxicology (食品和化学品毒理学)" 37(1999), 第 481-491 页)。

[0017] 被怀疑引起不期望的健康效果的典型蒽醌衍生物是 1,8- 羟基蒽醌如由如下通式表示的大黄素甲醚、大黄酚、芦荟 - 大黄素和大黄酸:

[0018]

[0019] 大黄素甲醚 $R^1 = OCH_3$ $R^2 = CH_3$ [0020] 芦荟 - 大黄素 $R^1 = H$ $R^2 = CH_2OH$ [0021] 大黄酸 $R^1 = H$ $R^2 = COOH$ [0022] 大黄酚 $R^1 = H$ $R^2 = CH_3$

[0023] 如以上讨论的那样,美国专利 No. 4, 840, 811 涉及由于蒽醌有害地影响气味,味道和颜色而降低肉桂胶中蒽醌水平的方法。' 811 公开内容没有认识到蒽醌在树胶中存在的情况下固有的毒性问题。然而,为提供可以安全地用于食品、饲料、药物和个人护理目的的肉桂水解胶体,绝对必要的是水解胶体基本上不含有潜在的有害的蒽醌。

[0024] 美国专利 No. 5, 801, 116 公开了采用水处理瓜尔胶裂片以使裂片水合和然后在实验室研磨机中研磨水合的裂片的方法。然后在床式干燥器中干燥经研磨的裂片。

[0025] V. P. Kapoor 等人 (Carbohydrate Reserch, 306(1998), 第 231-241 页) 公开了通过干法和湿法碾磨工艺使用各种混合器、筛网和研磨机而从美丽决明的种子中分离胚乳。随后通过在水中分散树胶和采用乙醇沉淀产物而纯化通过干法 / 湿法碾磨工艺分离的粗树胶。

[0026] 美国专利 No. 2, 891, 050 公开了从豆科种子如瓜尔、刺云实和刺槐豆生产粘液材料的方法,该方法包括如下步骤:将获得的胚乳回火到水分含量为 30-60% 水和通过将它 在辊之间经过而将增加水分的胚乳压扁。在随后的步骤中干燥和研磨压扁的胚乳。此方法在本领域称为 "剥落 / 研磨" 方法。根据此方法制备的半乳甘露聚糖在纸、色拉敷料、冰淇淋、面包店产品和其它食品制造中用作添加剂。

[0027] 德国公开专利申请 DE 10047278 公开的是可以由如下方式获得肉桂种子的胚乳粉:将种子进行简单碾磨工艺以从外壳中分离胚乳,随后研磨胚乳以得到所需的粒度。进一步公开了将决明 / 小决明的研磨胚乳与其它水解胶体如角叉菜胶、黄原胶、琼脂或聚丙烯酸酯共混导致改进的胶凝化和增稠性能。

[0028] 附图简述

[0029] 图 1 是比较由本发明的方法制备的共切碎肉桂 / 瓜尔水解胶体与单独切碎的肉桂和瓜尔的常规共混物的热和冷粘度值的曲线图。

[0030] 图 2, 4, 和 6 是根据本发明的方法制备的肉桂水解胶体的 2% (w/w) 含水分散体的低温扫描电子显微照片 (cryoSEM)。在每个 cryoSEM 显微照片中描绘比例尺条。

[0031] 图 3, 5, 和 7 是根据常规现有技术方法制备的肉桂水解胶体的 2% (w/w) 含水分散体的 cryoSEM 显微照片。在每个显微照片中描绘比例尺条。

[0032] 例示实施方案的描述

[0033] 将描述根据本发明的例示实施方案。以此所述的这样例示实施方案的各种改进,适应或变化对本领域技术人员可以是显而易见如其被公开的那样。将理解到,所有这样的改进,适应或变化都被视为在本发明的范围和主旨内,所述这样的改进,适应或变化依赖于

本发明的教导,且通过其这些教导推进了本技术领域。

[0034] 在一个方面,本发明的实施方案涉及从种子胚乳获得水解胶体的方法。根据本发明的一些例示实施方案涉及获得肉桂、刺槐豆、刺云实和瓜尔的半乳甘露聚糖水解胶体的方法,该水解胶体与各自的现有技术水解胶体的状态相比显示改进的性能。

[0035] 本发明的其它方面涉及采用阳离子、两性或 / 或非离子基团将由本发明方法获得的水解胶体衍生化。本发明的再其它例示实施方案涉及提供基本上不含有潜在有害蒽醌的高纯度半乳甘露聚糖水解胶体如肉桂水解胶体的方法。其它实施方案涉及在一种或多种不同组成的多糖存在下加工本发明的水解胶体的方法。再其它这样的实施方案涉及由本发明的方法制备的水解胶体作为胶凝剂和粘结剂增稠剂、稳定剂、乳化剂、铺展和沉积助剂和载体用于增强化学和生理学活性成分在食品和饲料,个人护理,健康护理,药物,家用,公共机构和工业组合物中的流变,效力,沉积,心理感觉,美感和输送的用途。

[0036] 在一个例示的实施方案中,本发明涉及制备水解胶体的方法,该方法包括如下步骤:

[0037] (i) 用水溶胀至少一种选自罗望子、胡芦巴、肉桂、刺槐豆、刺云实或瓜尔的裂片以形成溶胀的裂片组合物,非必要地随后在水 / 有机溶剂混合物中分散溶胀的裂片组合物,和

[0038] (ii) 至少一个湿法切碎在 (i) 中获得的组合物的步骤。

[0039] 在本发明的另一个例示实施方案中,该方法进一步包括如下步骤:

[0040] (iii) 将在步骤 (ii) 中获得的切碎和溶胀的裂片组合物加入到水和有机溶剂的混合物中;和

[0041] (iv) 从切碎的裂片组合物中分离水 / 有机溶剂混合物,以获得半乳甘露聚糖水解胶体。

[0042] 典型地,在步骤 (i) 中溶胀的裂片为在水或水 / 有机溶剂混合物中分散(悬浮)的粒子的形式。在本发明的一个另选实施方案中,溶胀步骤 (i) 可以在以下所述用于步骤 (i) 中提出的非必要分散步骤的水 / 有机溶剂混合物中进行。

[0043] 在本发明的一个实施方案中,在步骤 (i) 中用于溶胀裂片的水包含能够与多糖主链上至少一个羟基反应的衍生剂。在另一个实施方案中,羟基位于裂片的聚半乳甘露聚糖主链的甘露糖基和 / 或半乳糖基残基的 C-6 碳原子上。衍生剂能够在主链上附加非离子、阳离子、阴离子或两性取代基及其组合。

[0044] 在以上提及的任选实施方案中,步骤 (i) 的该水 / 有机溶剂混合物中有机溶剂的数量是至少约 30wt%。

[0045] 在上述方法中的另选实施方案中,至少两种不同的胚乳裂片,例如肉桂和瓜尔的裂片,用作胚乳源。在本发明的进一步实施方案中,在本发明的方法中一起加工至少一种半乳甘露聚糖裂片和至少一种其它多糖源。

[0046] 本发明的另一方面涉及降低水解胶体,特别地聚半乳甘露聚糖水解胶体中杂质数量的方法。杂质包括例如,在水解胶体源材料的种子胚乳中天然存在的纤维和各种化合物。如以上讨论的那样,蒽醌衍生物,特别是羟基取代的蒽醌衍生物(大黄素甲醚,大黄酚,芦荟-大黄素,和大黄酸)是聚半乳甘露聚糖水解胶体中的不期望的组分。因此,期望从水解胶体产物中除去这些组分。本发明的附加实施方案涉及从半乳甘露聚糖水解胶体中除去杂

质的方法,该方法包括如下步骤:

- [0047] (i) 用水溶胀至少一种聚半乳甘露聚糖的裂片;
- [0048] (ii) 至少一个湿法切碎溶胀的裂片的步骤;
- [0049] (iii) 将切碎和溶胀的裂片引入水和有机溶剂的混合物中;
- [0050] (iv) 从裂片中分离水 / 有机溶剂混合物以获得纯化的半乳甘露聚糖水解胶体。
- [0051] 在以上步骤 (iii) 中将经切碎和溶胀的裂片组合中的杂质萃取入水的水 / 有机溶剂相。

[0052] 在另选的实施方案中,步骤 (ii) 和 (iii) 可以同时进行,导致如下另选的方法:

- [0053] (i) 用水溶胀至少一种聚半乳甘露聚糖的裂片;
- [0054] (ii) 将溶胀的裂片引入水和有机溶剂的混合物中和湿法切碎溶胀的裂片;和
- [0055] (iii) 从裂片中分离水 / 有机溶剂混合物以获得纯化的聚半乳甘露聚糖水解胶体。

[0056] 本发明的方法得到具有改进的美感性能如透明度(透明性),浊度,气味,味道和颜色,以及改进的物理性能如粘度,断裂强度(也称为外凝胶强度),凝胶强度(经常称为内凝胶强度)和纯度的水解胶体组合物。

[0057] 在本发明的一个实施方案中,由本发明的方法获得的水解胶体衍生自豆科和 Fabraceae 科的种子的胚乳。在本发明另一个实施方案中,*Tamarindus indica*, *Trigonella foenum-graecum*, *Cassia tora*, *Cassia obtusifolia*, *Ceratonia siliqua*, *Caesalpinia spinos*, *Cyamopsis tetragonoloba* 的种子,及其混合物,可以用作方法的胚乳材料源。

[0058] 在此和整个说明书中使用的术语“裂片”表示未经历任何进一步处理的罗望子、葫芦巴、肉桂、刺槐豆、刺云实或瓜尔的粗(原或未加工的)胚乳粉。如本领域已知的那样,术语裂片经常可以与术语“胚乳”互换使用。罗望子,葫芦巴,肉桂,刺槐豆,刺云实和瓜尔的裂片可从市场购得。典型地,肉桂选自小决明、决明或其组合。在自然界中小决明和决明在相同的田地中共同存在和典型地共同收获。

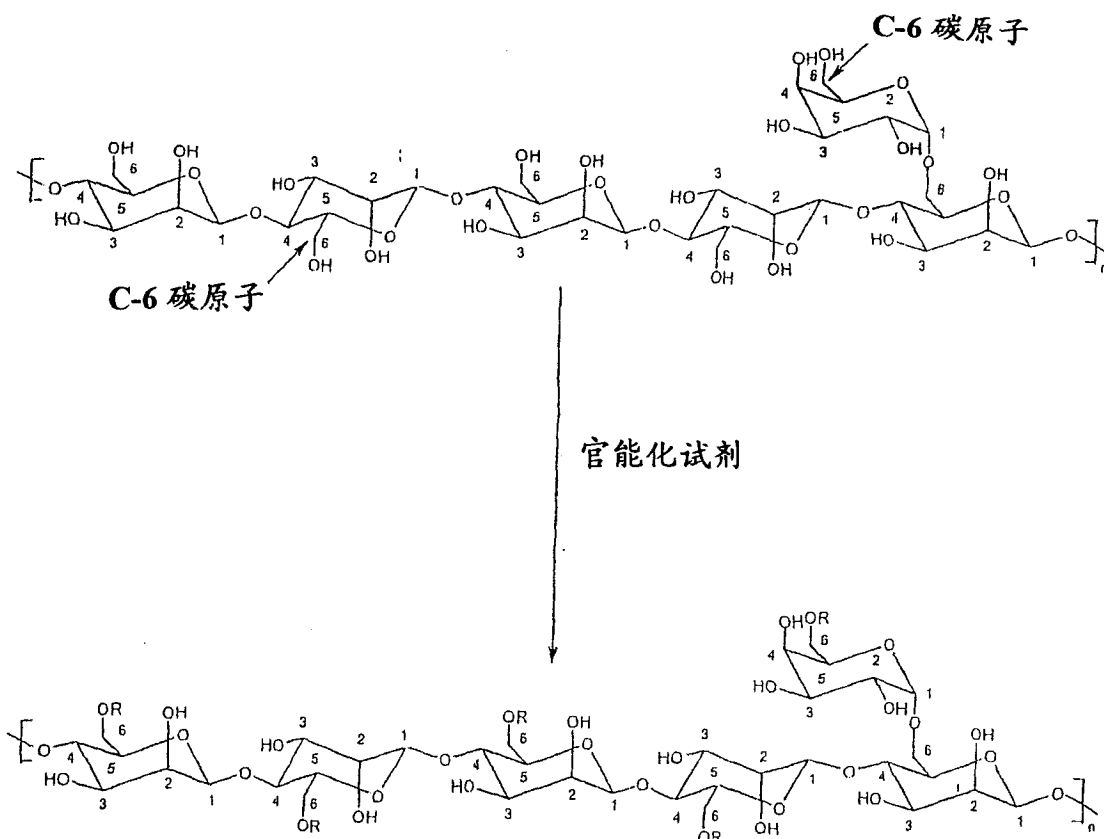
[0059] 在此和整个说明书中使用的术语“半乳甘露聚糖”可以与术语“聚半乳甘露聚糖”互换使用。

[0060] 在此和整个说明书中使用的术语“改性的,官能化的,衍生的,分子水平取代的和分子取代”可互换使用和表示将选自包含非离子、阴离子、阳离子和两性的结构部分及其组合的取代基附加到多糖主链上包含的一个或多个羟基。在本发明的一个实施方案中,羟基位于聚半乳甘露聚糖的半乳糖基和 / 或甘露糖基重复单元的 C-6 碳原子上。

[0061] 用于溶胀胚乳的水可包含选自如下的添加剂:碱度源,如氢氧化钠、氢氧化钾;酸度源,如柠檬酸、乙酸和抗坏血酸;缓冲剂和缓冲体系;酶如蛋白酶、neutrases(中性蛋白酶)、alkalases(碱性蛋白酶)、胃蛋白酶;碱金属盐,如氯化钠或氯化钾;或碱土金属盐,如氯化钙,或所述添加剂的组合。

[0062] 附加地且独立地,用于使半乳甘露聚糖衍生化的试剂可以单独或与上述添加剂结合包含在用于溶胀过程的水中。包含这些结构部分的官能化试剂与键合到构成聚半乳甘露聚糖的半乳糖和甘露糖残基的一个或多个羟基上的羟基反应。以下图解显示采用肉桂衍生的半乳甘露聚糖的例示衍生反应:

[0063]



[0064] 聚半乳甘露聚糖主链

[0065] 在本发明的一些实施方案中,R 独立地表示氢、非离子基团、阴离子基团、阳离子基团和两性基团。在另一个实施方案中,R 是阳离子基团。在其它实施方案中,R 独立地选自通式:

[0066] $-AR^1$

[0067] 其中 A 是包含 1-6 个碳原子的亚烷基间隔基和 R^1 表示非离子取代基、阴离子取代基、阳离子取代基和两性取代基。在另一个实施方案中,亚烷基包含 2、3、4 或 5 个碳原子。亚烷基间隔基非必要地由选自如下的基团单取代或多取代: C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 卤代烷基、 C_1-C_3 羟烷基、羟基、卤素(溴,氯,氟,和碘)及其组合。例示的非离子 R^1 取代基是 $-OH$ 。在 $-AR^1$ 下定义的说明性非离子基团可以由如下通式表示:

[0068] $-$ 亚烷基 $-OH$

[0069] 其中亚烷基间隔基如以上所定义。代表性非离子基团包括但不限于羟甲基、羟乙基、羟丙基和羟丁基,其中亚烷基间隔基如以上所定义。在 R^1 下的另一种例示非离子取代基是烷基醚基团:

[0070] $-$ 亚烷基 $-O-$ 烷基

[0071] 其中亚烷基间隔基如以上所定义,和烷基可以是直链或支化的和包含 1-6 个碳原子。在另一个实施方案中,烷基包含 1-4 个碳原子。醚可以从各自的烷基卤或重氮化合物采用已知的方式制备。

[0072] 例示阴离子 R^1 取代基是 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OP(O)(OH)(OH)$ 和 $-P(O)(OH)(OH)$ 。在 $-AR^1$ 下定义的说明性阴离子基团可以由如下通式表示:

[0073] $-$ 亚烷基 $-COOH$

[0074] - 亚烷基 -SO₃H

[0075] - 亚烷基 -OP(O)(OH)(OH)

[0076] - 亚烷基 -P(O)(OH)(OH)

[0077] 其中亚烷基间隔基如先前所定义。代表性阴离子基团包括但不限于羧甲基、羧乙基、羧丙基等。

[0078] 在 R¹ 下的例示阳离子取代基包括由基团 : -N(R²)₂ 表示的伯、仲和叔胺, 和由基团 : -N(R³)₃⁺X⁻、-S(R³)₂⁺X⁻、-P(R³)₃⁺X⁻ 表示的季铵、铊和磷衍生物, 其中 R² 独立地表示氢、直链和支化 C₁-C₅ 烷基、苯基和苄基; R³ 独立地表示 C₁-C₂₄ 烷基, 优选 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₈ 烷基、苄基和苯基; 和 X 是平衡铊阳离子上的电荷的任何合适的阴离子。在一个优选的实施方案中, X 是选自溴、氯、氟和碘的卤根阴离子。在 R² 和 R³ 下定义的烷基, 苄基和苯基取代基可非必要地由选自如下的基团单取代或多取代: C₁-C₃ 烷基、羟基、卤素 (溴, 氯, 氟, 和碘) 及其组合。在 -AR¹ 下定义的说明性阳离子基团可以由如下通式表示:

[0079] - 亚烷基 -N(R²)₂

[0080] - 亚烷基 -N(R³)₃⁺X⁻

[0081] - 亚烷基 -S(R³)₂⁺X⁻

[0082] - 亚烷基 -P(R³)₃⁺X⁻

[0083] 其中亚烷基, R², R³, 和 X 如先前所定义。在 -AR¹ 下的代表性阳离子基团是包括但不限于如下通式的季铵基团:

[0084] -CHR⁴-CH(OH)-CH₂-N⁺R⁵R⁶R⁷X⁻

[0085] 其中 R⁴ 选自氢和氯; R⁵, R⁶, 和 R⁷ 独立地选自氢和直链和支化 C₁-C₂₀ 烷基; 和 X⁻ 表示卤根。在本发明的一个实施方案中, R⁵ 和 R⁶ 中的至少一个是氢或甲基。在另一个实施方案中, R⁵ 和 R⁶ 两者都是氢, 和在进一步的实施方案中 R⁵ 和 R⁶ 是甲基。在本发明的再进一步方面, R⁷ 选自 C₁₀-C₂₀ 烷基。代表性烷基是癸基、十二烷基、十四烷基 (butadecyl)、椰油烷基、十二烷基和十八烷基。代表性卤素基团是氯根和溴根。典型的阳离子化剂是 3-氯-2-羟基丙基-三甲基氯化铵和 2,3-环氧丙基-三甲基氯化铵。

[0086] 两性取代基可以选自包含正电荷和负电荷两者的任何基团或残基。代表性两性取代基包括甜菜碱、氨基酸、二肽、三肽和多肽残基。

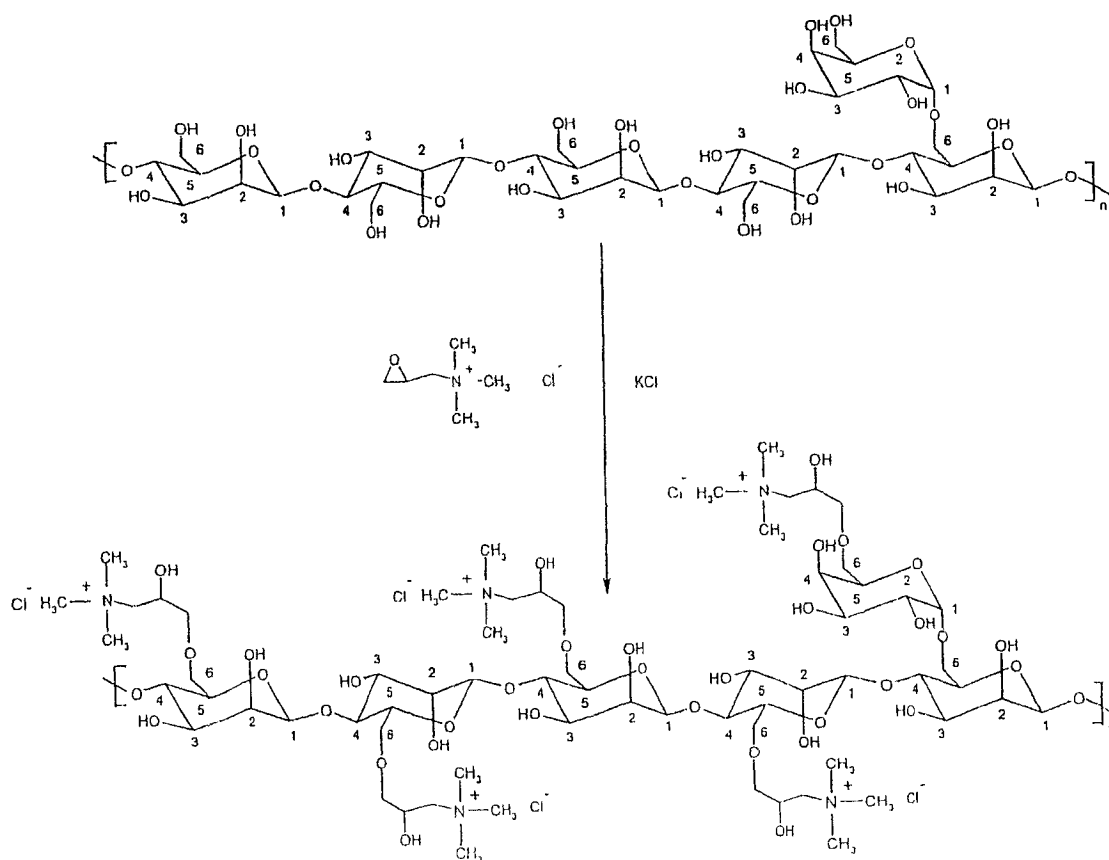
[0087] 相似地, 多糖或聚半乳甘露聚糖主链上的羟基可以由如下方式以非离子形式衍生: 将羟基与环氧乙烷 (EO) 和 / 或环氧丙烷 (PO) 反应以形成各自的羟乙基和 / 或羟丙基醚取代基。

[0088] 聚半乳甘露聚糖如在 C-6 羟基处的衍生可以由本领域技术人员公知的方法完成。一般而言, C-6 羟基可以与能与其反应的任何官能化试剂反应。例如, 为采用本发明的非离子、阴离子、阳离子和两性取代基官能化 C-6 羟基, 将聚半乳甘露聚糖上的 C-6 羟基与官能化试剂反应, 该试剂包含各自的非离子、阴离子、阳离子和两性取代基和能与 C-6 羟基反应的官能结构部分。官能化反应在适当的溶剂中和在适当的温度下进行。可以通过调节加入到聚半乳甘露聚糖中的官能化试剂的化学计量数量控制聚半乳甘露聚糖 C-6 羟基原子上的官能团取代数量 (取代度)。半乳甘露聚糖 (如肉桂) 的官能化方法公开于例如, U. S. 专利 No. 4, 753, 659, 该文献的公开内容因此引入作为参考。衍生聚半乳甘露聚糖的另外方法在 U. S. 专利 No. 5, 733, 854 中提出, 该文献的公开内容也在此引入作为参考。

[0089] 通常,半乳甘露聚糖的改性可以由如下方式完成:将半乳甘露聚糖与各自的聚醚、醇、羧酸、磺酸、磷酸、磷酸,伯、仲或叔铵化合物,铈或磷化合物或选自 $Z-A-R^1$ 的两性化合物反应,其中 A 和 R^1 如先前所定义和 Z 表示选自环氧或环氧烷基、卤代醇基团、卤素(如氯,溴,碘)、 C_1-C_6 -烷基、 C_6-C_8 芳基磺酰氧基、 C_1-C_6 -烷基、 C_6-C_8 芳基硫酸酯和 C_1-C_6 -烷氧基的离去基团。在本发明的一个实施方案中,Z 可以是苯磺酰氧基、三氟甲磺酰基、对甲苯磺酰氧基、甲磺酰氧基或叔丁氧基。

[0090] 在例示的反应中,可以采用共反应性的季铵化合物官能化肉桂胶聚半乳甘露聚糖,该季铵化合物包含环氧基团或卤代醇基团。在一个这样的实施方案中,肉桂聚半乳甘露聚糖可以与缩水甘油基三甲基氯化铵(75%水溶液)在碱性含水介质中在约 52°C 的温度下反应以得到所需的 2-羟基-3-(三甲基铵)丙基肉桂半乳甘露聚糖氯化物产物。以下图解表示该反应:

[0091]



[0092] 聚半乳甘露聚糖的化学改性导致非离子、阴离子、阳离子和两性结构部分及其组合引入到主链上。化学改性导致各种物理性能改变。例如,衍生的肉桂胶显示冷水或改进的冷水溶解度。可以在冷水中水合和通过在冷水中形成胶体触变性分散体而建立粘度。由阳离子取代基衍生的聚半乳甘露聚糖水凝胶体的典型例子是源自肉桂半乳甘露聚糖与 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵由根据本发明的方法的反应的肉桂羟丙基三甲基氯化铵。与根据现有技术的方法获得的衍生的半乳甘露聚糖相反,本发明的原材料可溶于冷水。依赖于取代度,可以适应性剪裁性能特征。例如,具有取代度如 1.0 或更小的阳离子肉桂可容易地溶于冷水和,此外,具有高透明度。

[0093] 在本发明的一个实施方案中,取代度可以为约 0.05- 约 3.0。在另一个实施方案

中,取代度可以为约 0.1-约 1.5,在进一步的实施方案中约 0.3-约 1.0。术语“取代度”定义为附加在多糖主链中的残基上,如附加在半乳甘露聚糖聚合物中的甘露糖基和半乳糖基残基上的官能取代基的平均数目。由于主链中的每个残基包含 3 个潜在可衍生的羟基,所以最大可利用的取代度是 3。

[0094] 在本发明的实施方案中,水(非必要地包含上述的添加剂和/或衍生剂)与粉(裂片)的重量比是至少约 1.5 : 1,和在另一个实施方案中至少约 2 : 1。水与粉的重量比在一个实施方案中应当不超过约 5 : 1,和在另一个实施方案中不超过约 4 : 1(本说明书中采用的重量比表示水与干粉的重量比)。

[0095] 溶胀步骤中水相的 pH 值在约 5 和最高至约 13 之间,和在另一方面在约 6 和最高至约 8 之间。

[0096] 溶胀步骤在本发明的一个方面中需要约 5-120 分钟,和在另一方面中约 10-80 分钟。在本发明的进一步方面,溶胀步骤为约 20-60 分钟。用于溶胀裂片的水的温度范围为约 15-100°C,优选最高至约 50°C,最优选约 20-40°C。可以在溶胀的同时搅拌物料,可以将用于溶胀裂片的水在该步骤开始时全部加入或在搅拌的同时计量加入。理想地,加入水直到不发生进一步的溶胀。

[0097] 根据本发明的一个实施方案,将在步骤(i)中获得的溶胀的胚乳不干燥而按其原状经历湿法切碎步骤(ii)。在本发明的另选实施方案中,将溶胀的胚乳在水/有机溶剂混合物中分散以形成分散体。有机溶剂在该水/有机溶剂混合物中的数量为至少约 30、35、40、45、50、55、60wt%。在另一个实施方案中,溶剂在水/有机溶剂混合物中的数量可以为 70-95wt%,基于水/有机溶剂混合物,在进一步的实施方案中可以是 80wt%。

[0098] 溶胀的胚乳(裂片)与水/有机溶剂混合物的重量比在一个方面中为约 1 : 3-约 1 : 10,和在本发明的另一个方面中约 1 : 5-约 1 : 8。

[0099] 用于非必要的分散步骤(iii)中的水/有机溶剂混合物中存在的有机溶剂选自与水混溶和对健康和安全无害的溶剂。丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇及其混合物可以用作溶剂。食品、饲料、个人护理和健康护理应用如药物目的用的理想有机溶剂是异丙醇或乙醇。合适的水:异丙醇的比例在本发明的一方面中为约 15 : 85-约 85 : 15,和在另一方面中约 25 : 75-50 : 50(所有的比例基于重量比重量)。在进一步的方面,水与异丙醇的比例可以为约 30 : 70(wt/wt)。

[0100] 在此和在整个说明书中使用的术语“溶胀的裂片”意指包括溶胀的裂片自身或在水/有机溶剂混合物中分散的溶胀的裂片,后者在以上描述为本发明的另外实施方案。

[0101] 为了湿法切碎溶胀的胚乳或,另选地,溶胀的胚乳在水/有机溶剂混合物中的分散体,可以使用适于切碎树胶状或粘性材料的任何切碎设备。例示切碎设备是切碎机或撕捏机,和切割碾磨机。常规碎肉机可用于切碎或湿法切碎溶胀的裂片。这些设备是肉加工工业中公知的。在本发明的一个实施方案中,Jupiter 型号 885 碎肉机(JupiterKuechenmaschinenfabrik GmbH+Co.)用于切碎溶胀的裂片。由于由这些设备展现的低剪切,由这些机器在要加工的产品上施加的冲击力低。通常,由切碎加工的产品温度不显著升高,典型地升高不大于约 5°C。这将碎肉机与对加工的产品施加高压力和剪切,导致加工的产品温度的显著升高的常规挤出机区别开来。例如,对于本发明的目的,“切碎”表示在上述切碎条件下在切碎设备中进行的的活动,该切碎设备可以,采用它的最简单形式,

由碎肉机表示。当然,提供上述切碎条件的任何尺寸和容量的相似类型设备同样是合适的。

[0102] 如在此和在说明书中使用的那样,采用术语“切碎”而不采用“研磨”或“粉碎”。术语“研磨”被定义为表示对胚乳粉施加的强撕裂作用。例如,由本发明的定义,和在词典,例如美国遗产词典(The American Heritage Dictionary)(1985, Houghton Mifflin Company)中一般性接受的定义,“切碎”被定义为表示切割或切断成非常小的碎片的作用。这和与现有技术方法结合采用的“研磨”或“粉碎”形成明显的对比。研磨表示由摩擦力,特别地由在两个硬表面之间的摩擦,而压碎、粉碎或粉化的作用。此外,“切碎”也与“碾磨”相区别,“碾磨”表示研磨例如颗粒成粉或粗粉的作用。因此,特别从本发明的范围中排除包括对溶胀的裂片的碾磨和研磨步骤的方法。

[0103] 采用切碎设备,将溶胀的裂片,或溶胀的裂片的分散体,强制通过含有多个穿孔的盘(切割盘)。在一个实施方案中,穿孔的直径为约5mm或更小和在不同的实施方案中可以为约4mm或更小,约3.5mm或更小,约3mm或更小,约2.5mm或更小,和约2mm或更小。对于初始切碎步骤,使用小于约2mm的穿孔直径经证明是无效的。这是由于初始溶胀物料的高粘度。然而,更小的直径对于非必要的第二,第三或第四或另外的切碎步骤是有利的。穿孔盘可包括旋转切割刀片,该刀片当裂片材料通过穿孔盘时,切割裂片材料。切碎步骤可以在单个切碎步骤之间采用或不采用中间另外的溶胀步骤的多步骤切碎工艺。

[0104] 在一个实施方案中,本发明涉及包括至少两个连续湿法切碎步骤的方法,其中穿孔的直径随切碎步骤的次序而降低。例如,对于每个相继的切碎步骤盘中穿孔的直径降低约1mm或0.5mm。在一个实施方案中,采用如下顺序5,4和3mm,随每个相继的切碎步骤降低用于初始切碎步骤的穿孔的直径。最终切碎步骤中穿孔的直径再次以如下顺序2.5,2,1.5,1,和0.5mm降低。在另选的实施方案中,在进行采用更小直径穿孔盘的切碎步骤之前,相继的切碎步骤可以结合相同直径的穿孔盘尺寸进行。在另选的实施方案中,上述的溶胀的裂片的分散体可以在第一,第二,或任何相继的切碎步骤之前形成。如果采用分散体选择方案,则理想地在第一切碎步骤之前形成分散体。

[0105] 本发明方法的步骤(iii)也可以称为萃取步骤。在搅拌的同时将切碎和溶胀的裂片加入到水/有机溶剂混合物中。在步骤(iii)中水/有机溶剂混合物中采用的有机溶剂数量(如果第一次采用,直接在湿法切碎之后)可以为约30-约60wt%,基于水/有机溶剂混合物的总重量。在变化的实施方案中,在水/有机溶剂混合物中存在的溶剂数量是至少约30,35,40,45,50,55,或60wt%,基于水/有机溶剂混合物的总重量。

[0106] 在本发明的一个实施方案中,重复步骤(iii)-(iv)至少两次,即在搅拌下将从水/有机溶剂混合物中(例如由过滤)分离的半精制的水解胶体再次引入(悬浮入)水/有机溶剂混合物中。在一个实施方案中,有机溶剂在水/有机溶剂混合物中的数量在每个相继的步骤中增加。例如,在第二萃取步骤中,有机溶剂在水/有机溶剂混合物中存在的数量增加约10-30wt%。例如,在本发明的例示实施方案中,有机溶剂在水/有机溶剂混合物中的数量在第一浸泡/洗涤步骤(萃取步骤(iii))中是约50wt%,和在接下来的萃取步骤中有机溶剂的数量是约70wt%,和在接下来的萃取步骤中溶剂的数量增加到约80,85,或甚至90wt%。在本发明的实施方案中,重复步骤(iii)和(iv)三次。

[0107] 如果采用多个相继的萃取步骤,则最终萃取步骤的水/溶剂混合物中的有机溶剂可以为约80-约95wt%,基于水/溶剂混合物的重量。

[0108] 在另选的实施方案中,可以将最多至约 1wt% 的少量还原剂加入萃取液体中。例示还原剂是连二亚硫酸盐、亚硫酸盐、抗坏血酸、半胱氨酸和半胱氨酸衍生物等。

[0109] 在再另一个实施方案中,可以将少量可溶性碱性材料加入萃取液体中。例示碱性材料包括碱金属碳酸盐、氢氧化钠、氢氧化钾和氨。

[0110] 这些添加剂,即还原剂和 / 或碱性物质允许不期望物质从裂片材料中更好地分离。因此,可以采用非常纯的形式获得所需的水解胶体。

[0111] 将溶胀的裂片在水 / 有机溶剂中保持足以从裂片中萃取不期望的组分的时间,典型地约 1 分钟 - 约 60 分钟。

[0112] 萃取可以间歇或连续进行。在一个实施方案中,可以采用逆流萃取。例示萃取设备可以选自渗滤器、带式萃取器、旋转萃取器和类似设备。

[0113] 可以通过使用适于从液体中分离固体的任何常规方法,例如采用非必要的压力或抽吸的常规重力过滤器排列进行分离步骤 (iv)。在另选的实施方案中,可以通过离心除去水 / 有机溶剂混合物。

[0114] 典型地,在从本发明方法的步骤 (ii) 或 (iv) 中获得的水解胶体中除去水 / 有机溶剂混合物之后,水解胶体的固体分含量在一个实施方案中是约 20-70%,和在另一个实施方案中约 40-60%。通常,可以根据产物的最终用途调节水解胶体中的固体分水平。如以下将描述的那样,也可以将水解胶体在分离步骤之后干燥。

[0115] 在本发明方法的非必要实施方案中,步骤 (i) 之前可以设置洗涤步骤。典型地,通过采用水清洗胚乳粉进行洗涤。洗涤步骤可以在容器中或通过保留筛上清洗粉而进行。

[0116] 在另选的实施方案中,步骤 (ii) 和 / 或步骤 (iv) 之后可以设置干燥步骤。干燥潮湿的水解胶体可以在任何现有技术干燥设备中进行。例示干燥器包括热流体干燥器、管式干燥器和真空干燥器。为了易于处理和包装,在湿法切碎步骤和干燥步骤之后,可以研磨半乳甘露聚糖以得到细粉末而不有害地影响获得的产物的性能。在此非必要的实施方案中,最大粒度可以在一个方面中小于约 500 μm ,和在另一方面中小于约 250 μm 。在此和整个说明书中提及的术语“干燥半乳甘露聚糖水胶体”或“干燥半乳甘露聚糖”表示水含量在一个实施方案中小于约 15wt%,和在另一个实施方案中小于约 12wt%。典型地,在本领域中“干燥”的定义可以依赖于各自的半乳甘露聚糖水胶体而变化。

[0117] 根据本发明的方法可以作为连续或间歇工艺进行。

[0118] 在一个实施方案中,可以由根据本发明的方法获得的聚半乳甘露聚糖是肉桂和瓜尔胶。在另选的实施方案中,根据本发明的方法加工的肉桂和瓜尔可以由先前讨论的阳离子取代基而阳离子形式改性。由本发明的方法制备的聚半乳甘露聚糖,如肉桂和瓜尔,由 2,3-环氧丙基-三甲基氯化铵或 3-氯-2-羟基丙基-三甲基氯化铵改性。典型地,这样阳离子改性的聚半乳甘露聚糖的平均取代度在一个实施方案中为约 0.1-2,和在另一个实施方案中约 0.5-约 1.5。在进一步的实施方案中,取代度为约 0.6-约 1。

[0119] 本发明的特定实施方案涉及半精制的肉桂和瓜尔胶,它们是采用水 / 溶剂混合物连续萃取经切碎的裂片材料而获得的高度纯化的聚半乳甘露聚糖。与种子和裂片原材料形成明显对比,它们基本不含有不需要的低分子量分子如番泻苷、蒽醌衍生物和纤维质材料。关于肉桂,裂片原材料具有亮黄色和半精制的肉桂胶是米色到轻微米黄色。半精制瓜尔和肉桂产物的胶体溶液是无色的。在粘度和热稳定性性能方面这些产物优于传统碾磨的瓜尔

和肉桂胶。此外,半精制肉桂显示与阴离子聚合物的协同效应。

[0120] 阳离子肉桂是白色到米色粉末。产物在冷水中形成胶体溶液。取代度为约 1 的典型产物显示约 400mPas 的 1%粘度与小于 10 的雾度值。

[0121] 本发明的再进一步方面涉及一种纯化半乳甘露聚糖水解胶体的方法,该方法包括如下步骤:

[0122] (i) 用水溶胀至少一种选自由胡芦巴、肉桂、刺槐豆、刺云实或瓜尔组成的组的裂片以形成溶胀的裂片,非必要地随后在水 / 有机溶剂混合物中分散溶胀的裂片,和

[0123] (ii) 至少一个湿法切碎在 (i) 中获得的产物的步骤;

[0124] (iii) 在搅拌的同时将经切碎和溶胀的裂片引入水和有机溶剂的混合物中;和

[0125] (iv) 从切碎的裂片组合物中分离水 / 有机溶剂混合物以获得半乳甘露聚糖水解胶体。

[0126] 根据本发明的此方面,可以有效除去半乳甘露聚糖的不需要的污染物如脂肪、蛋白质、灰分、纤维和蒽醌。

[0127] 在另一方面,此方法降低颗粒中蒽醌,特别地 1,8- 羟基蒽醌,如大黄素甲醚、芦荟 - 大黄素、大黄酸和大黄酚的水平。本发明的此方面由以上对于半乳甘露聚糖水解胶体的制备所述的方法进行(步骤 (i)-(iv) 和非必要的步骤)。在进一步的实施方案中,本发明涉及降低源自肉桂胚乳粉,例如源自小决明和决明的肉桂水解胶体中该蒽醌的水平的方法。

[0128] 因此,本发明的特别实施方案涉及肉桂的纯化方法,该方法包括:

[0129] (i) 用水溶胀至少一种肉桂裂片;

[0130] (ii) 至少一个湿法切碎溶胀的裂片的步骤;

[0131] (iii) 在搅拌的同时将经切碎和溶胀的裂片引入水和有机溶剂的混合物中;和

[0132] (iv) 从溶胀的裂片组合物中分离水 / 有机溶剂混合物以获得肉桂水解胶体。

[0133] 根据美国专利 4,840,811 中公开的方法,将粉末状胚乳粉(肉桂粉)使用水和有机溶剂的混合物萃取。粒子主要仅在表面上纯化。尽管根据 U. S. ' 811 的方法,更高数量的水改进洗涤效果,但粉末的缓慢溶胀在过滤期间导致严重的问题。此外,由于湿分渗透进入粒子的核中,不需要的化合物在粒子核中累积。根据 ' 811 专利的方法,增加数量的水不显现为溶解需要从胚乳中萃取和除去的化合物。

[0134] 现有技术方法的缺陷已由本发明的方法克服,本发明的方法包括作为必要步骤的,在水中(预)溶胀胚乳的步骤。显而易见地,必须调节粗胚乳粉粒子中一定数量的水以溶解不需要的化合物,例如上述的蒽醌。胚乳裂片仅在水中溶胀但不在有机溶剂如链烷醇或酮(丙酮)中溶胀。如果将有机溶剂加入溶胀的裂片中,裂片粒子的尺寸降低。为便于分离,有利的是粒子再次收缩。由于足够份的有机溶剂的加入,水解胶体粒子开始收缩。由采用相对于溶胀的粒子为增加数量的有机溶剂的加入,从水解胶体中与水一起除去在半乳甘露聚糖水解胶体中不期望的化合物,例如脂肪、蛋白质、纤维、灰分和植物化学品。增加有机溶剂对水的比例促进水和不期望的化合物从半乳甘露聚糖水解胶体中的脱除。可以由本发明的方法获得的半乳甘露聚糖水解胶体是脱色的,无气味和无味道的。然而最重要地,不需要的化合物,如蒽醌,在获得的肉桂水解胶体中基本不存在。按照本发明"基本不存在"表示蒽醌如大黄素甲醚、大黄酚、大黄素、芦荟 - 大黄素和大黄酸在肉桂水解胶体中的总数

量,以给出的顺序递增优选地,在一方面低于约 10ppm 或更小,在另一方面小于 2ppm,在进一步的方面小于 1ppm 和在再进一步的方面小于 0.7ppm,基于肉桂水解胶体干燥固体。葱醌在水解胶体中的存在和数量可以由常规分析方法如 HPLC 或 GC/MS 确定。对于详细情况,参考 S. O. Mueller 等人, Food and Chemical Toxicology (食品 and 化学品毒理学), 37 (1999), 第 481-491 页,该文献的公开内容在此引入作为参考。

[0135] 然而最重要地,根据本发明的方法导致半乳甘露聚糖水解胶体,该水解胶体与采用传统方式制备的半乳甘露聚糖相比,除具有高纯度以外,还在粘度,和胶凝化,如凝胶强度和断裂强度,和热稳定性方面具有改进的性能。

[0136] 水解胶体的上述性能和,特别地在肉桂的情况下,显著降低的植物化学品如葱醌的水平或甚至基本不存在植物化学品如葱醌,使本发明的水解胶体特别适于作为含水体系用的胶凝剂和增稠剂,例如在食品,饲料、化妆品和药物组合物领域中。典型的含水体系是,例如乳液,如油包水或水包油乳液,或含水分散体。胶凝剂和增稠剂理解为加入到水或含水加工流体,或加入到固体或液体食品、饲料或药物,例如在生产和加工阶段期间,以达到所需稠度或粘度的物质。特别地在食品领域,从各自胚乳获得的本发明的水解胶体的特征为具有与其它水解胶体的明胶化相互作用,高效率程度和特别低的所需浓度。

[0137] 本发明的再进一步方面提供具有定制性能分布,即可预见的工作性能如预定的粘度,凝胶强度和断裂强度,或这些性能任何组合的半乳甘露聚糖水解胶体。本发明的此方面由共加工两种或更多种不同裂片而解决。“共加工”表示将至少两种不同的溶胀裂片结合和共切碎,即由上述方法捏合和均化。在此实施方案的方法的第一步骤中,可以一起或单独溶胀不同的裂片。是否一起或单独溶胀裂片依赖于单个裂片的溶胀速率。如果单个裂片的溶胀速率相似,则有利地一起溶胀它们。在其中两种不同裂片的溶胀速率相异的情况下,单独溶胀各裂片。例如,可以通过共加工肉桂与瓜尔以设计最终水解胶体,该水解胶体的性能在典型地涉及肉桂和瓜尔的单个水解胶体的那些之间。同样,由于共加工的肉桂 / 瓜尔的改进性能,可以模拟刺槐豆和 / 或刺云实水解胶体的性能。由于刺云实和刺槐豆胶两者的市场价格比肉桂和瓜尔高得多,所以这是有利的。特别地,通过在两种不同胚乳,即选自葫芦巴、肉桂、刺槐豆、刺云实和瓜尔的两种不同胚乳的混合物存在下进行制备单个水解胶体的上述方法而提供此方面。依赖于最终水解胶体共混物的所需性能,胚乳的(干燥)重量比通常可以选择为约 95 : 5-约 5 : 95,优选约 80 : 20-约 20 : 80。与具有相同定量组成的单个半乳甘露聚糖的混合物相比,共加工的半乳甘露聚糖具有显著更高的(冷和热)粘度(参见图 1)。这导致如下效果:半乳甘露聚糖刺槐豆胶(“LBG”)和刺云实胶可以由根据本发明的共加工肉桂 / 瓜尔体系替代。

[0138] 本发明的水解胶体有效将水增稠,即如果以少量加入,则它们就在相当程度上增加水的粘度。这样形成的增稠的含水组合物典型地在一方面中包含约 0.1wt% - 约 10wt%,在另一方面中约 0.2wt% - 约 7wt%,在进一步的方面中约 0.2wt% - 约 5wt%,基于包含本发明半乳甘露聚糖水解胶体和水的组合物。

[0139] 本发明的半乳甘露聚糖可以与衍生自各种天然和合成来源的多糖共切碎以显著改进增稠和胶凝化效率。在此情况下,本发明的半乳甘露聚糖用作胶凝剂或促进剂。本发明的一种或多种半乳甘露聚糖与一种或多种从如下物质获得的多糖的共加工:乔木和灌木渗出物,如阿拉伯树胶、印度树胶和黄蓍树胶以及果胶;海藻提取物,如藻酸盐和鹿角菜胶;

藻类提取物,如琼脂;微生物多糖,如黄原胶、结冷胶(gellan)和wellan;纤维素醚,如乙基己基乙基纤维素(EHEC)、羟基丁基甲基纤维素(HBMC)、羟基乙基甲基纤维素(HEMC)、羟基丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(MC)、羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)和羟丙基纤维素(HPC);淀粉,如玉米淀粉、木薯淀粉、米淀粉、小麦淀粉、马铃薯淀粉和高粱淀粉,得到具有改进性能的组合。

[0140] 通常,组合物以在一方面中为约 10 : 90wt%至约 90 : 10,在另一方面中为约 20 : 80,和在进一步的方面中为约 80 : 20 的重量比包含半乳甘露聚糖水解胶体和上述多糖。对于单个半乳甘露聚糖水解胶体,如果肉桂水解胶体对以上多糖的比例在一方面中为约 80 : 20 至约 50 : 50,在另一方面中约 70 : 30 至约 55 : 45;刺槐豆胶水解胶体和以上多糖的比例在一方面中为约 10 : 90 至约 40 : 60,在另一方面中约 15 : 85 至约 30 : 70,则可以达到最优的凝胶。瓜尔水解胶体对以上多糖的比例如以上一般性规定的那样。

[0141] 在本发明的一个实施方案中,组合物采用以上规定的比例包含选自肉桂水解胶体、刺槐豆胶水解胶体和刺云实水解胶体的水解胶体并结合有纤维素和它的衍生物、角叉菜胶或黄原胶。可以如上所述将半乳甘露聚糖水解胶体衍生化。

[0142] 如果加入水中,则组合物可形成凝胶。形成的含水凝胶典型地在一方面中占约 0.1wt% - 约 10wt%,在另一方面中约 0.2wt% - 约 7wt%,约 0.2wt% - 约 5wt%,基于包含本发明半乳甘露聚糖和以上多糖的组合物,基于水解胶体、多糖和水的总重量。

[0143] 在凝胶强度,断裂强度和热稳定性,脱水收缩和凝胶凝固温度方面具有特别的有利性能的凝胶可以通过由制备半乳甘露聚糖水解胶体的方法共加工至少一种选自由葫芦巴、肉桂、刺槐豆、刺云实或瓜尔组成的组的裂片与至少一种选自以上所述的多糖获得,所述方法包括以上规定的步骤(i)和(ii)和非必要地步骤(iii)和(iv)。当与胶凝化性多糖一起共加工裂片时,裂片对多糖的重量比通常在一方面中为约 95 : 5-约 5 : 95,和在本发明进一步的方面中约 80 : 20-约 20 : 80。

[0144] 本发明的凝胶在食品、饲料、药物和化妆品领域中具有显著的商业意义。根据本发明的方法获得的半乳甘露聚糖水解胶体特别可用于药物领域,如用于制备控释剂和胶囊用的草本制剂领域。它们可进一步用于家庭护理和个人护理("PC")产品,如以软膏、乳液、乳膏形式的化妆品和作为牙膏用的增稠剂。本发明的水解胶体的进一步应用领域是空气清新组合物,其中水解胶体/凝胶形成包括香料的基体。

[0145] 因此,本发明也涉及食品,饲料,药物,化妆品,纺织品,工业和家庭和个人护理组合物,该组合物包含本发明的半乳甘露聚糖水解胶体。

[0146] 通常,本发明的水解胶体或水解胶体共胶可以作为单一的水解胶体或与其它水解胶体结合在各种食品应用中用作稳定剂、质地成构剂、可溶性纤维源、乳化剂、载体、调味品和药物用的受控活性释放和作为保水剂,如在FDA食品类目(Food Categories),Code of Federal Regulations(联邦条例法典)21C.F.R. § 170.3中规定的那样,该文献在此引入作为参考。

[0147] 发现通过利用与阴离子水解胶体的协同效应,在胶凝化性能方面,半精制肉桂胶优于相关的半乳甘露聚糖刺槐豆胶、刺云实胶和瓜尔胶。通过覆盖约 2 : 1 半乳甘露聚糖到约 5 : 1 半乳甘露聚糖的整个区域,本发明肉桂胶和瓜尔胶的共胶可以是刺槐豆胶或刺云实胶的任何使用的替代品。

[0148] 作为新食品应用的例子,在德国肉类技术研究院对肉类产品和香肠测试肉桂胶与角叉菜胶或其它水解胶体的共混物或共胶。发现它们具有替代磷酸盐的潜在可能性。独立地,可以降低肉含量约 20 wt% 而不损失味道和口感。考虑到通过磷酸盐摄入的骨质疏松症危险和低卡路里产品的生产,这是有特殊意义的。

[0149] 进一步的例子是本发明的半精制肉桂胶在冰淇淋应用中的初始试验。发现本发明的肉桂胶优于 LBG。在代替 LBG 中,获得的冰淇淋提供更高的体积和改进口感和味道。

[0150] 本发明的一些实施方案涉及聚半乳甘露聚糖水解胶体在个人护理、健康护理、家用、公共机构和工业产品应用等中作为多功能聚合物成分的用途。聚半乳甘露聚糖水解胶体可以用作乳化剂、铺展助剂和载体用于增强化学和物理活性成分和化妆品材料的效力,沉积和输送,和作为改进其中包括有它们的配制剂的心理感觉和美感性能的赋形剂(vehicle)。在此使用的术语“个人护理产品”非限制性地包括施加到人类和动物的皮肤、毛发、头皮和指甲上的化妆品、化妆用品、药物化妆品、美容助剂、个人卫生和清洁产品。在此使用的术语“健康护理产品”非限制性地包括药物、药物化妆品、口腔护理产品(口腔,牙齿)、眼护理产品、耳护理产品和非处方产品和器具,如贴片剂、硬膏剂、敷料等。该术语也包括外部施加到或施加入人类和动物身体用于改善健康相关的或医疗的条件的医疗器件。术语“身体”包括整个身体(面部,躯干,四肢,手和脚)的角质(毛发,指甲)和非角质皮肤区域、身体开口的组织和眼睛。术语“皮肤”包括头皮和粘膜。在此使用的术语“家用护理产品”非限制性地包括在家庭中用于表面保护和/或清洁的产品,该产品包括在厨房和浴室中保持卫生条件的杀微生物清洁产品和织物清洁的洗衣产品等。在此使用的术语“公共机构和工业产品”非限制性地包括用于保护和/或清洁或保持在工业和公共机构环境中的卫生条件的产品,所述环境包括医院和健康护理设施等。

[0151] 在给定的组合物或应用中,本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可以,但不需要,起多于一个的功能,如增稠剂和调理剂、成膜剂和载体或沉积助剂等。可以采用的聚半乳甘露聚糖水解胶体的数量依赖于它们包括在配制剂中的目的和可以由配制剂领域的技术人员确定。因此,只要达到物理化学和功能性能,基于总组合物重量计的聚半乳甘露聚糖水解胶体的可使用数量,典型地可以为约 0.01% - 约 25%,但不限于其。

[0152] 非限制性地,可以将包含聚半乳甘露聚糖水解胶体的组合物加以包装和从容器如大口瓶、管、喷雾器、擦拭器、滚装容器、棒等中分配。关于其中可以引入这些衍生物的产品形式没有限制,只要达到产物用于其的目的。例如,可以非限制性地采用凝胶、喷雾剂(液体或泡沫)、乳液(乳膏,洗剂,糊剂)、液体(清洗剂,香波)、条状物、软膏、栓剂等的形式将包含聚半乳甘露聚糖水解胶体的个人和健康护理产品施加到皮肤、毛发、头皮和指甲上,或施加到硬表面或洗衣织物上。

[0153] 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体适于制备个人护理(化妆品,化妆用品,药物化妆品)和局部健康护理产品,该产品非限制性地包括头发护理产品(香波,组合香波,如“二合一”调理香波)、香波后清洗剂、定型和发型维持剂(包括定型助剂,如凝胶和喷雾剂,整饰助剂如润发脂,调理剂,烫发剂,松发剂,头发平滑产品等),皮肤护理产品(面部,身体,手,头皮和脚),如乳膏、洗剂和清洁产品,抗痤疮产品、抗老化产品(剥落剂,角质层分离剂,抗脂肪团剂,防皱剂等)、皮肤保护剂(日光护理产品,如防晒剂、防晒乳膏,隔离乳膏,油,硅氧烷等)、皮肤颜色产品(增白剂,增亮剂,无日光晒黑促进剂等)、头发着色剂

(头发染剂,头发颜色清洗剂,高亮剂 (highlighters),漂白剂等)、着色的皮肤着色剂(面部和身体化妆品,打底乳膏,睫毛膏,胭脂,唇产品等)、洗浴和淋浴产品(身体清洁剂,身体洗涤剂,淋浴凝胶,液体皂,皂条,合成洗涤剂条,调理液体洗浴油,泡沫剂,洗浴粉等)、指甲护理产品(抛光剂,抛光剂去除剂,增强剂,伸长剂,硬化剂,表皮脱除剂,软化剂等)。

[0154] 包含本发明聚半乳甘露聚糖水解胶体的化妆用品及健康和美容助剂可非限制性地包括头发脱除产品(剃须膏和洗剂,脱毛剂,剃须后皮肤调理剂等);除臭剂和止汗剂;口腔护理产品(口腔,牙齿,牙龈),如口洗剂、洁牙剂,如牙膏,牙粉,牙齿抛光剂,牙齿增白剂,呼吸清新剂,牙科粘合剂等;面部和身体毛发漂白剂等。其它健康和美容助剂可包含本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体和衍生的聚半乳甘露聚糖水解胶体,和非限制性地包括无日光晒黑涂敷物,该涂敷物包含人造晒黑促进剂,如二羟基丙酮(DHA)、酪氨酸、酪氨酸酯等;皮肤脱色、增白和增亮,包含这样活性成分如曲酸、对苯二酚、熊果苷、果香、蔬菜或植物提取物(柠檬皮提取物,春黄菊,绿茶,纸桑树提取物等),抗坏血酸衍生物,棕榈酸抗坏血酸酯、硬脂酸抗坏血酸酯、抗坏血酸磷酸镁等);脚护理产品,如角质层分离鸡眼和老茧脱除剂、泡脚剂、脚粉(加药的如抗真菌运动员脚粉,软膏,喷雾剂等,止汗剂粉,或非加药吸湿粉末)、液体脚喷雾剂(非加药的,如冷却,和除臭剂喷雾剂等),和脚和脚趾甲调理剂(洗剂,乳膏,指甲软化剂等)。

[0155] 局部健康和美容助剂可包括本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体作为铺展助剂和成膜剂,包括,但不限于皮肤保护喷雾剂、乳膏、洗剂、凝胶、棒、粉末产品如驱虫剂、减痒剂、防腐剂、消毒剂、防晒乳、防晒剂、皮肤紧绷和调色乳和洗剂、除疣组合物等。

[0156] 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体特别可用作颗粒状物的悬浮剂,使它们适用于包含颗粒状物、微磨料和磨料的皮肤产品,如淋浴凝胶、掩膜和包含剥落物擦除剂的皮肤清洁剂。典型的颗粒状物包括,但不限于壳、种子和石头颗粒,如杏仁、杏(种子,核粉,壳)、鳄梨、椰子、玉米芯、橄榄、桃子、野生玫瑰果种子、胡桃壳等,硅酸铝、加州希蒙得木(蜡,种子粉)、贝类壳粉、夜来香种子、碾磨的赤豆等,聚乙烯(颗粒,球)、聚乙烯(和)羟基纤维素颗粒、微晶纤维素、聚苯乙烯、聚苯乙烯(和)滑石颗粒、研磨的浮石、研磨的丝瓜、研磨的海藻、稻米、燕麦糠、二氧化硅(水合的,胶态的等)、研磨的蛋壳、研磨的蓝罂粟种子,盐,如氯化钠、死海盐等,及其混合物。

[0157] 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可在各种皮肤病学、药物化妆品组合物中用作增稠剂和成膜剂,该组合物用于局部改善由老化、干燥、光损害、痤疮等引起的皮肤状况,包含调理剂,增湿剂,抗氧化剂,剥落剂,角质层分离剂,维生素等。本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可以用作活性皮肤治疗洗剂和乳膏用的增稠剂,该洗剂和乳膏本身包含活性成分,酸性抗老化剂,抗脂肪团剂,和抗痤疮剂,如 α -羟基酸(AHA)、 β -羟基酸(BHA)、 α -氨基酸、 α -酮基酸(AKA)及其混合物。在这样的药物化妆品中,AHA可包括,但不限于乳酸、乙醇酸,果酸,如苹果酸、柠檬酸、酒石酸,包含AHA的天然化合物的提取物,如苹果提取物、杏提取物等,蜂蜜提取物、2-羟基辛酸、甘油酸(二羟基丙酸)、丙醇二酸(羟基丙二酸)、葡糖酸、扁桃酸、二苯乙醇酸、壬二酸、乙酸、 α -lipoic acid、水杨酸,AHA盐和衍生物,如精氨酸乙醇酸盐、乳酸铵、乳酸钠、 α -羟基丁酸、 α -羟基异丁酸、 α -羟基异己酸、 α -羟基异戊酸、阿卓乳酸等。BHA可包括,但不限于3-羟基丙酸、 β -羟基丁酸、 β -苯基乳酸、 β -苯基丙酮酸等。 α -氨基酸包括,但不限于 α -氨基二羧酸,如天冬氨酸、谷氨酸及其混合物,

有时与果酸结合使用。AKA 包括丙酮酸。在一些抗老化组合中,酸性活化剂可以是视黄酸、卤代羧酸,如三氯乙酸,酸性抗氧化剂,如抗坏血酸(维生素 C)、无机酸、植酸、溶血磷脂酸等。一些抗痤疮剂例如,可包括水杨酸、水杨酸衍生物,如 5-辛酰基水杨酸、视黄酸和它的衍生物。

[0158] 其中可以包括有本发明聚半乳甘露聚糖水解胶体的其它健康护理产品是医疗产品,如局部和非局部药物和设备。在药物的配制中,本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可以非限制性地如下产品中用作增稠剂和/或润滑剂:粘结剂、涂料、控释剂、乳膏、润发脂、凝胶、糊剂、软膏、片剂、凝胶胶囊、催泻流体(灌肠剂;催吐剂,结肠类剂等)、栓剂、抗真菌泡沫、眼用产品(眼科产品如滴眼剂,人造眼泪,青光眼药物输送滴剂,接触透镜清洁剂等)、耳用产品(蜡软化剂,蜡脱除剂,耳炎药物输送滴剂等)、鼻用产品(滴剂,软膏,喷雾剂等)、创伤护理产品(液体绷带,创伤敷料,抗生素乳膏,软膏等)。

[0159] 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可用于家庭护理、公共机构和工业应用(I&I)中作为流变改进剂、织物调理剂,特别是用于通过“在表面上粘着”改进效率,或改进消毒剂的效率,和杀微生物剂配制剂的效率,和与传统的织物柔软剂协同改进织物软化效力。可包含本发明聚半乳甘露聚糖水解胶体的典型的家用和 I&I 产品非限制性地包括洗衣和织物护理产品,如洗涤剂、织物柔软剂(液体或片材)、熨烫喷雾剂、干洗助剂、防皱喷雾剂、污迹脱除剂等;用于厨房和浴室和在此采用或位于此的公用设施和器具用的硬表面清洁剂,如抽水马桶凝胶、浴盆和淋浴清洁剂、硬水沉积物脱除剂、地板和瓷砖清洁剂、墙壁清洁剂、地板和铬夹具抛光剂、可碱剥除的乙烯基地板清洁剂、大理石和陶瓷清洁剂、空气清新剂凝胶、盘用液体清洁剂等;消毒剂清洁剂,如抽水马桶和坐浴盆清洁剂、消毒剂手皂、房屋除臭剂等。

[0160] 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可以在工业产品应用,如非限制性地纺织品加工、整理、印刷和染色助剂、保护性可洗涤表面涂料、由非织造织物等、织造或非织造织物和天然或合成纤维的浸透的合成皮革制造中,用作流变改进剂、分散剂、稳定剂、促进剂等);水处理(废水,冷却水,饮用水纯化等);化学品溢出收容(酸溢出吸收剂等);皮革和生皮(加工助剂,整理,压花等);纸和造纸(表面涂料,如着色涂料,抗静电涂料等,纸浆粘结剂,表面上胶,干和湿强度增强剂,合成纤维的制造,如非织造织物,湿法铺网毛毯等);印刷(油墨,抗芯吸喷墨打印机油墨,包含印刷丙烯酸类织物用的阳离子染料的油墨配制剂用增稠剂等);油漆(颜料和研磨添加剂,用于环氧胶乳乳液的交联剂,粘土用颗粒状物悬浮助剂,颜料等);工业装置流出物处理(造纸厂流出物中酚类用絮凝剂等);金属加工(酸蚀刻清洁剂,低 pH 金属涂料,冷轧钢加工中的酸浸剂等);木材防腐;和建筑物和道路用工业建筑产品(水泥增塑剂,在低 pH 下的沥青乳液稳定剂,水泥用酸蚀刻剂,混凝土的稠度改性剂,砂浆,油灰等)。本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体也可用作除锈剂、酸车清洁剂、鳞片脱除剂等用增稠剂,和用作包含颗粒状物,如粘土,颜料(二氧化钛,碳酸钙,和其它矿物质)、磨料等的产品的分散稳定剂,用于各种上述工业应用和用于钻井泥浆和油井压裂流体。

[0161] 上述产品典型地包含各种常规添加剂和本领域已知的佐剂,它们中的一些可起多于一种的功能。采用的数量随产品的目的和特征变化和可以容易地由配制剂领域的技术人员和从文献确定。

[0162] 已知将用于个人护理和局部, 皮肤病学, 健康护理的配制组合物, 它们被施加到皮肤和粘膜上用于清洁或抚慰, 与许多相同或相似的生理学耐受成分混和采用相同或相似的产品形式配制, 不同之处主要在于选择的成分的纯度等级, 由于药剂或制药上接受的化合物的存在, 和由于可以在其下制造产品的受控条件。同样, 家用和 I&I 用产品中采用的许多成分与上述部分相同或相似, 不同之处主要在于采用的数量和材料等级。也已知成分的选择和允许数量也可能在全国, 地区, 局部, 和国际水平上受制于政府规范。因此, 对个人护理和健康护理产品用各种有用成分在此的讨论可适用于家用和 I&I 产品和工业应用。

[0163] 包含本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体的配制组合物中各成分的选择和数量依赖于产品和它的功能而变化, 这是本领域技术人员公知的。除可以不在此显现的先前所述成分以外, 用于个人护理和局部健康护理产品的配制剂成分可典型地包括, 但不限于溶剂, 表面活性剂 (作为清洁剂, 乳化剂, 泡沫促进剂, 助水溶剂, 增溶剂, 和悬浮剂)、非表面活性剂悬浮剂、乳化剂、皮肤调理剂 (润肤剂, 增湿剂等)、头发调理剂、头发固定剂、成膜剂、皮肤保护剂、粘结剂、螯合剂、抗微生物剂、抗真菌剂、抗头皮屑剂、磨料、粘合剂、吸收剂、着色剂、除臭剂、止汗剂、湿润剂、不透明剂和珠光剂、抗氧化剂、防腐剂、推进剂、铺展剂、防晒剂、无日光皮肤晒黑促进剂、紫外光吸收剂、pH 调节剂、药材、头发着色剂、氧化剂、还原剂、皮肤漂白剂、颜料、生理活性剂、抗炎剂、局部麻醉剂、香料和香料增溶剂等。除表面活性剂, 磨料, 湿润剂和调味剂以外, 口腔护理产品, 例如还可包含防龋剂、抗牙石剂和 / 或防斑剂。物质和它们的常规功能和产品类别的广泛列举一般性地出现于 CFTA 词典中, 和特别地出现于第 2 卷, 第 4 和 5 节。

[0164] 由于它的水溶胀性能, 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体经常用作水基体系的胶凝剂。例如, 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可以用作空气处理凝胶的胶凝剂, 该凝胶设计以从凝胶中连续释放挥发性空气处理剂。挥发性空气处理组分可包括空气清新成分如消毒剂、杀细菌剂、杀微生物剂、杀真菌剂、除臭剂、驱害虫剂、气味材料及其混合物。气味材料包括玫瑰油、酸柠檬油、柠檬油、薄荷油、冬青油、雪松油、加拿大枫木油等。这些油可以与芳香剂如芳族酯, 醛, 酮, 和其它共混芳香剂的领域中的技术人员已知的化合物结合使用。胶凝剂的水平在一个实施方案中为约 0.5- 约 25wt%, 在另一个实施方案中约 0.75- 约 15wt%, 和在进一步的实施方案中约 1-5wt%, 其中 wt% 是基于组合物的总重量。

[0165] 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体也可用于形成创伤敷料和医疗器件用的水解胶体凝胶。创伤如源自损伤、外科手术等的创伤的愈合极大地依赖于使用的敷料。常规绷带经常不提供最优的结果。也应当采取特殊的压力解除或降低措施。湿敷料也经常是有益的, 提供脱水组织的再水合, 增加的血管生成 (新血管的增殖), 最小的细菌生长, 物理保护, 和刺激氧释放和允许蛋白水解酶更有效工作的恰当 pH 的维持。

[0166] 形成水解胶体凝胶的可倾注的水基天然或合成水溶性或水可溶胀的凝胶可用于创伤敷料。它们初始是足够流体的以被倾注或铺展到创伤上, 但其在施加之后可形成潮湿固体弹性保护性凝胶, 该凝胶保留在聚合物水解胶体水合状态下。

[0167] 已开发了适应于植入体内以促进体液流动, 以用作血管移植物, 或用于其它目的的医疗器件。典型地, 这些器件包括支架、导管或插管、塞子、收缩器、组织或生物包囊剂等。许多用作植入物的这些器件从耐用的非可降解塑料材料如聚氨酯、聚丙烯酸酯和硅氧烷聚合物等制成。在一些情况下, 它们从可生物降解的聚合物制备, 该聚合物在体内保持稳定一

段时间,但最终生物降解成容易从身体排泄的小分子。从本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体制备的交联水凝胶设想用于这样的医疗器件。它们提供优异的生物相容性和已显示降低诱导血栓症,结壳和炎症的倾向。在这些应用中,水解胶体聚合物凝胶可用于创伤愈合或植入物应用。与水混合的本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体采用或不采用交联剂将形成固体温度不可逆的弹性凝胶,即柔性凝胶,以辅助非流体体系的形成。典型的凝胶包含 3-15wt% 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体。更大数量的聚合物和交联剂提供更为固体的凝胶,或显示更好物理和机械性能(模量,屈服应力,强度)的凝胶。应当存在足够的水以提供倾注或铺展凝胶到创伤上,或在植入物的情况下通过内窥镜将凝胶插入体内所要求的初始流动性。然后使用离子和非离子交联剂以固体化该凝胶,和控制交联密度(即凝胶的最终机械和物理性能)。对于大多数应用,交联剂存在 0-8wt%,更优选 0.1-5wt%。可以使用任何合适的非毒性交联剂,包括半乳糖、甘露糖、包含甘露糖和半乳糖中任一种或两者的低聚糖、硼砂、有机钛酸酯、硼酸、二环氧化物、聚羧酸、戊二醛,二羟基铝、碳酸钠、柠檬酸,和钙、镁和铝的任何阳离子的可溶性源。在植入物的情况下,离子交联点可以在身体内植入物器件的植入之后容易地和选择性地体内替代,导致器件在身体内的溶胀和软化,这增强患者舒适感。器件保留它的初始构型而没有崩解。

[0168] 如果需要,则任何如下物质都可以包括在组合物中:药剂和消毒剂,创伤愈合增强剂如维生素、血液凝结剂、抗生素、氧源等。

[0169] 阳离子聚合物经常用作皮肤和/或头发组合物中的调理剂。季化聚合物用于香波和调理剂中以促进相容性。带正电的氮与带负电的头发纤维键合以形成膜。它们也使头发感觉触摸起来更柔软和更平滑而不产生太多的集结。本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体在调理洗涤剂配制剂中用作阳离子聚合物调理剂包的一部分,该配制剂不仅仅向头发赋予清洁,湿解缠结、干解缠结和易控制性能,而且相对不刺激性。此组合物因此适于由具有敏感性皮肤和眼睛的幼儿和成人使用。在本发明的一个实施方案中,阳离子肉桂和阳离子瓜尔衍生物在这些应用中非常有效。

[0170] 在皮肤护理配制剂中,本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可以在超温和皮肤清洁组合物或增湿组合物中用作聚合物皮肤触感和皮肤温和度助剂。本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体提供皮肤调理,皮肤温和度及增湿作用,同时保持期望的起泡性能。由于通过在多次使用之后将皮肤过度脱脂或过分干燥而避免较少的皮肤刺激,本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体也显示期望的丝光,柔软平滑的使用中触感。特别地,带正电的阳离子聚半乳甘露聚糖,如阳离子肉桂衍生物,可以与皮肤上带负电的位点键合以提供柔软的使用后皮肤触感。它通过降低粘性和油脂性和改进平滑性而改进皮肤上的感官感觉。

[0171] 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可以在乳液中用作流变改进剂或乳液稳定剂。本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体提供具有更好乳液稳定性的发泡乳液组合物。在皮肤病学上相容的组合物中彼此结合清洁和皮肤护理方面的需要在增加。特别地,由于它们的有利的发泡和清洁性能,生物降解性和有利的皮肤病学相容性,烷基低聚糖苷作为非离子表面活性剂的使用是有利的。但包含这样烷基低聚糖苷的乳液缺乏化妆品精致性。凝胶不容易由皮肤吸收。不是形成乳膏状微泡沫,它们仅形成粗的大泡沫。包含本发明的阳离子半乳甘露聚糖水解胶体如阳离子肉桂和瓜尔衍生物的配制剂导致丰富和乳膏状微泡沫的形成,该微泡沫容易由皮肤吸收具有高的清洁和再加脂性能。

[0172] 显示良好调理和起泡沫性能清洁组合物是非常期望的。由于在阴离子表面活性剂（它们显示与其它表面活性剂相比优异的清洁与高起泡沫作用）和阳离子聚合物（它们提供调理作用或将治疗剂送到皮肤或头发）之间的固有不相容性，这难以达到。由于设计洗涤剂以在清洗期间从头发，头皮和皮肤上除去油，油脂和脏物和颗粒状物质，所述那些表面活性剂在清洁组合物中的存在也干扰治疗剂的沉积。在个人护理应用中，本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可以与表面活性剂，水溶性试剂（例如硅氧烷）同时使用以为治疗剂，调理剂，增湿剂等提供增强的输送体系。治疗剂的例子包括，但不限于解缠结 / 湿梳理剂、湿润剂、抗痤疮剂、防头发损失剂、头发生长抑制剂、草本提取物等。

[0173] 油乳液的各种水不溶性颗粒状物，固体物质或液体粒子引入洗涤剂产品中目的在于在用该产品洗涤的表面上赋予一些残余性能或特性。例如，香波组合物包含颗粒状防头皮屑剂，它由在头发和头皮上的沉积和保留而起作用。各种水不溶性颗粒状物（油乳液的固体或液体粒子）引入洗涤剂组合物目的在于在用这样产品洗涤的表面上赋予期望的残余性能。例如，包含颗粒状防头皮屑剂的香波组合物不能起作用，除非在清洗之后这样的试剂沉积和保留在头发和头皮上。颗粒状抗微生物剂也已经用于各种洗衣清洗剂和身体洗涤剂中以向织物和头发和皮肤表面赋予残余抗微生物活性。各种其它水不溶性或微溶性颗粒状材料如防晒剂、织物柔软剂、织物增亮剂、织物增白剂等也已经用于洗涤剂组合物中。它们的活性依赖于在洗涤的底物（皮肤，头发，织物等）上粒子沉积和保留。由于它的非常天然的性质，有效的洗涤剂组合物倾向于最小化在洗涤的表面上颗粒状物质的保留。所以，仅相对小部分的在洗涤剂组合物中存在的活性剂实际上在底物表面的洗涤和清洗之后被保留。由于活性剂的活性依赖于表面上沉积和保留的粒子的数量，增强活性剂沉积和保留的措施是非常期望的。

[0174] 在定型香波中，本发明的阳离子肉桂衍生物作为沉积助剂以增强水不溶性定型聚合物的沉积的使用改进头发的定型性能（调理，卷曲保留，优异的头发触感）。本发明的阳离子肉桂衍生物可以与选自如下的水不溶性头发定型聚合物结合用作沉积助剂：（甲基）丙烯酸酯共聚物和硅氧烷接枝的（甲基）丙烯酸酯。例子包括丙烯酸叔丁酯 / 丙烯酸-2-乙基己酯共聚物、丙烯酸叔丁酯 / 甲基丙烯酸-2-乙基己酯共聚物、丙烯酸叔丁酯 / 甲基丙烯酸-2-乙基己酯 / 聚二甲基硅氧烷大分子单体，和甲基丙烯酸叔丁酯 / 甲基丙烯酸-2-乙基己酯 / 聚二甲基硅氧烷大分子单体共聚物，及其混合物。

[0175] 如先前讨论的那样，各种水不溶性或微溶性颗粒状材料如防晒剂、织物柔软剂、织物增亮剂、织物增白剂、杀微生物剂等用于清洁组合物中。它们的活性依赖于洗涤的体系上的粒子沉积和保留。由于它的非常天然的性质，有效的洗涤剂组合物倾向于最小化在洗涤的表面上颗粒状物质的保留。因此，仅相对少部分的在这样洗涤剂组合物中存在的试剂实际上在表面的洗涤和清洗之后被保留。由于官能剂的活性依赖于表面上沉积和保留的粒子数量，所以增强沉积的措施是非常期望的。阳离子肉桂和瓜尔衍生物可以用作那些颗粒材料用的沉积助剂，例如用于在洗衣工艺期间在织物表面上沉积织物柔软剂，或在卫生处理期间在硬表面上沉积杀微生物剂。例如，阳离子肉桂和瓜尔衍生物连同常规洗衣洗涤剂成分如表面活性剂、助洗剂等的使用显示由于织物柔软剂在表面上的更好沉积而在软化性能方面的改进和显著更多的贮存稳定性。总体组合物的约 0.05- 约 5wt% 用于阳离子肉桂和瓜尔衍生物作为沉积助剂。

[0176] 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体及其改性衍生物也可以在洗衣洗涤剂组合中用作污垢消除剂。在洗衣操作期间,这些聚合物吸收到浸入洗涤溶液中的织物的表面上。吸收的聚合物形成亲水性层,该亲水性层在将织物从洗涤溶液中取出和干燥之后保留在织物上,因此向洗衣织物赋予污垢消除性能。与典型织物柔软剂结合的低水平阳离子肉桂衍生物(0.3-5wt%)可提供污垢消除性能而不有害地影响在重复使用时织物的白度。

[0177] 洗涤剂,香波和身体洗涤剂

[0178] 如先前讨论的,本发明的水解胶体和共加工的水解胶体/多糖组合是有用的个人护理组合。例示个人护理组合是香波和身体洗涤剂。例示洗涤剂组合包括洗盘洗涤剂、洗衣洗涤剂和工业清洁剂。在这样的配制剂中,要包括的非离子和阳离子衍生的聚半乳甘露聚糖的数量在本发明的一方面是配制剂的约0.1-约2.0wt%。在另一方面,该数量可以为约0.3-约1.5wt%,和在再另一方面约0.5-约1.0wt%。

[0179] 在洗涤剂组合中,使用的配制剂可典型地包括一种或多种在含水载体中的表面活性剂。被选择用于生产这样配制剂表面活性剂视为在熟练技术人员的技术范围内和可以选自本领域已知的非离子、阴离子、阳离子、两性离子和两性离子表面活性剂。也可以选择以上表面活性剂的混合物。可以选择的非离子表面活性剂的例子包括脂肪酸酰胺、烷氧基化脂肪醇胺、脂肪酸酯、甘油酯、烷氧基化脂肪酸酯、脱水山梨醇酯、烷氧基化脱水山梨醇酯、烷基酚烷氧基化物、芳族烷氧基化物和醇烷氧基化物。

[0180] 香波组合可包含如下物质,由如下物质组成,或基本由如下物质组成:在此所述的本发明的必要元素和限制,以及任何另外的或非必要的成分,组分,或在此所述的限制。

[0181] 除非另外规定,所有的百分比,份数和比例是基于本发明香波组合物的总重量。除非另外规定,当它们涉及列举的成分时所有这样的重量是基于活性水平和,因此,不包括载体或可能包括在市售材料中的副产物。

[0182] 根据本发明的香波组合可包括一种或多种清洁表面活性剂和乳化表面活性剂,它们是化妆品上可接受的和适于对头发的局部应用。优选本发明的香波组合包括至少一种另外的表面活性剂(除了用作乳化剂的那种)以提供清洁益处。合适的清洁表面活性剂,它们可以单独或结合使用,选自阴离子、两性离子和两性离子表面活性剂、阳离子表面活性剂,及其混合物。清洁表面活性剂可以是与乳化剂相同的表面活性剂,或可以不同。优选的清洁表面活性剂选自阴离子、两性离子和两性离子表面活性剂,及其混合物。以下详细描述包括其必要和一些非必要组分的本发明香波组合。

[0183] 本发明的香波组合包含阴离子去污表面活性剂组分以向组合物提供清洁性能。阴离子去污表面活性剂组分依次包含阴离子去污表面活性剂、两性离子或两性去污表面活性剂,它们含有在组合物pH下是阴离子的连接的基团,或其结合,优选阴离子去污表面活性剂。这样的表面活性剂应当与在此所述的必要组分在物理和化学方面相容,或应当不在其它情况下过度损害产品稳定性,美感或性能。用于此处香波组合物的合适阴离子去污表面活性剂组分包括已知用于头发护理或其它个人护理清洁组合物的那些。阴离子表面活性剂组分在香波组合物中的浓度应当足以提供所需的清洁和起泡沫性能,和通常可以在一方面为约5%-约50%,在另一方面约8%-约30%,在进一步的方面约10%-约25%,和在再进一步的方面约12%-约18%,按组合物的重量计。

[0184] 适用于香波组合物的例示阴离子表面活性剂是烷基和烷基醚硫酸盐。这些材料具

有各自的通式 R^8OSO_3M 和 $R^8O(C_2H_4O)_xSO_3M$, 其中 R^8 是约 8- 约 18 个碳原子的烷基或烯基, x 是数值为 1-10 的整数, 和 M 是阳离子如铵、链烷醇胺, 如三乙醇胺, 单价金属, 如钠和钾, 和多价金属阳离子, 如镁和钙。应当选择阳离子 M 使得阴离子去污表面活性剂组分是水溶性的。表面活性剂的溶解度依赖于选择的特别阴离子去污表面活性剂和阳离子。在一方面, R^8 含有约 8- 约 18 个碳原子, 在另一方面约 10- 约 16 个碳原子, 和在进一步的方面约 12- 约 14 个碳原子。烷基醚硫酸盐典型地制备为环氧乙烷和含有约 8- 约 24 个碳原子的一元醇的缩合产物。醇可以是合成的或它们可以衍生自脂肪, 如椰油、棕榈仁油、动物油。优选是月桂醇和衍生自椰油或棕榈仁油的直链醇。这样的醇与约 0- 约 10, 优选约 2- 约 5, 更优选约 3 摩尔比例的环氧乙烷反应, 和将含有例如, 平均 3 摩尔环氧乙烷 / 摩尔醇的获得的分子物质的混合物硫酸化和中和。

[0185] 可用于本发明香波组合物中的烷基醚硫酸盐的具体非限制性例子包括椰油烷基三甘醇醚硫酸钠盐和铵盐、牛油烷基三甘醇醚硫酸钠盐和铵盐和牛油烷基六(氧基亚乙基)硫酸钠盐和铵盐。非常优选的烷基醚硫酸盐是包含单个化合物的混合物的那些, 其中混合物中的各化合物的平均烷基链长度为约 10- 约 16 个碳原子和平均乙氧基化度为约 1- 约 4 摩尔环氧乙烷。

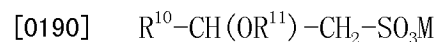
[0186] 其它合适的阴离子去污表面活性剂是符合通式 R^9SO_3M 的有机的硫酸反应产物的水溶性盐, 其中 R^9 是在一方面含有约 8- 约 24, 和在另一方面约 10- 约 18 个碳原子的直链或支链的饱和脂族烃基。 M 是如先前描述的阳离子。这样去污表面活性剂的非限制性例子是含有约 8- 约 24 个碳原子, 优选约 12- 约 18 个碳原子的甲烷系列烃, 包括异-, 新- 和正构型 (pus), 和磺化剂, 如 SO_3 、 H_2SO_4 的有机硫酸反应产物的盐, 根据包括漂白和水解的已知磺化方法获得。优选是碱金属和铵磺化的 C_{10} - C_{18} 正链烷烃。

[0187] 再其它合适的阴离子去污表面活性剂是由羟乙基磺酸酯化和由氢氧化钠中和的脂肪酸的反应产物, 其中例如, 脂肪酸衍生自椰油或棕榈仁油; 甲基氨基乙磺酸盐 (tauride) 的脂肪酸酰胺的钠或钾盐, 其中脂肪酸例如, 衍生自椰油或棕榈仁油。其它相似的阴离子表面活性剂描述于 U. S. Pat. No. 2, 486, 921 ; U. S. Pat. No. 2, 486, 922 ; 和 U. S. Pat. No. 2, 396, 278, 该描述在此引入作为参考。

[0188] 适用于香波组合物中的其它阴离子去污表面活性剂是琥珀酸盐, 其例子包括 N- 十八烷基磺基琥珀酸二钠、月桂基磺基琥珀酸二钠、月桂基磺基琥珀酸二铵、N-(1,2- 二羧基乙基)-N- 十八烷基磺基琥珀酸四钠、磺基琥珀酸钠的二戊基酯、磺基琥珀酸钠的二己基酯和磺基琥珀酸钠的二辛基酯。其它合适的阴离子去污表面活性剂包括含有约 10- 约 24 个碳原子的烯烃磺酸盐。在此上下文中, 术语“ 烯烃磺酸盐” 表示可以由如下方式生产的化合物: 通过未配合三氧化硫将 α - 烯烃磺化, 随后在如下条件下将酸反应混合物中和, 所述条件使得在反应中形成的任何矾水解以得到对应的羟基- 烷烃磺酸盐。三氧化硫可以是液体或气态的, 和通常, 但不是必须地, 当以液体形式使用时由惰性稀释剂, 例如由液体 SO_2 、氯化烃等稀释, 或当以气态形式使用时由空气、氮气、气态 SO_2 等稀释。烯烃磺酸盐衍生自的 α - 烯烃是含有在一方面约 10- 约 24 个碳原子, 和在另一方面约 12- 约 16 个碳原子的单烯烃。在再进一步的方面它们是直链烯烃。依赖于反应条件, 反应物的比例, 起始烯烃的性质和烯烃原料中的杂质和磺化工艺期间的副反应, 除真正的烯烃磺酸盐和一部分羟基- 烷烃磺酸盐以外, 烯烃磺酸盐可能包含次要量其它材料, 如烯烃二磺酸盐。这样 α - 烯

烃磺酸盐混合物的非限制性例子描述于 U. S. Pat. No. 3, 332, 880, 该描述在此引入作为参考。

[0189] 适用于香波组合物的另一类阴离子去污表面活性剂是 β -烷氧基烷烃磺酸盐。这些表面活性剂符合如下通式：



[0191] 其中 R^{10} 是含有约 6- 约 20 个碳原子的直链烷基, R^{11} 是含有约 1- 约 3 个碳原子的低级烷基, 和 M 是上文所述的水溶性阳离子。在一个实施方案中, 用于香波组合物中的阴离子去污表面活性剂包括月桂基硫酸铵、月桂基聚氧乙烯醚硫酸铵、三乙胺月桂基硫酸盐、三乙胺 (triethyine) 月桂基聚氧乙烯醚硫酸盐、三乙醇胺月桂基硫酸盐、三乙醇胺月桂基聚氧乙烯醚硫酸盐、单乙醇胺月桂基硫酸盐、单乙醇胺月桂基聚氧乙烯醚硫酸盐、二乙醇胺月桂基硫酸盐、二乙醇胺月桂基聚氧乙烯醚硫酸盐、月桂酸单甘油酯硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠、月桂基硫酸钾、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钾、月桂基肌氨酸钠、月桂酰基肌氨酸钠、月桂基肌氨酸、椰油酰基肌氨酸、椰油酰基硫酸铵、月桂酰基硫酸铵、椰油酰基硫酸钠、月桂酰基硫酸钠、椰油酰基硫酸钾、月桂基硫酸钾、三乙醇胺月桂基硫酸盐、三乙醇胺月桂基硫酸盐、单乙醇胺椰油酰基硫酸盐、单乙醇胺月桂基硫酸盐 (suite)、十三烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠, 及其组合。

[0192] 用于此处香波组合物的合适两性或两性离子去污表面活性剂包括已知用于头发护理或其它个人护理清洁组合物中, 和包含在香波组合物的 pH 下是阴离子的基团的那些。这样两性去污表面活性剂的浓度可以在一方面为约 0.5% - 约 20%, 和在另一方面约 1% - 约 10%, 按组合物的重量计。合适两性离子或两性表面活性剂的非限制性例子描述于 U. S. Pat. No. 5, 104, 646 和 U. S. Pat. No. 5, 106, 609, 该描述在此引入作为参考。适用于香波组合物的两性去污表面活性剂是本领域公知的, 和包括广义描述为脂族仲和叔胺的衍生物的那些表面活性剂, 其中脂族基团可以是直链或支链和其中一个脂族取代基包含约 8- 约 18 个碳原子和一个包含阴离子水增溶基团如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。

[0193] 适用于香波组合物中的两性离子去污表面活性剂是本领域公知的和包括广义描述为脂族季铵、磷、和钼化合物的衍生物的那些表面活性剂, 其中脂族基团可以是直链或支链和其中一个脂族取代基包含约 8- 约 18 个碳原子和一个包含阴离子基团如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。优选是两性离子如甜菜碱。本发明的香波组合物可进一步包含用于与以上所述阴离子去污表面活性剂组分结合使用的另外表面活性剂。合适的非必要表面活性剂包括非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂及其组合。可以使用本领域已知用于头发或个人护理产品中的任何这样表面活性剂, 条件是非必要的另外表面活性剂也与香波组合物的必要组分在化学和物理方面相容, 或并不在其它情况下过度损害产品性能, 美感或稳定性。适于香波组合物中的非必要另外表面活性剂的浓度可随所需的清洁或起泡沫性能, 选择的非必要表面活性剂, 所需的产物浓度, 组合物中其它组分的存在, 和本领域已知的其它因素而变化。适用于香波组合物的其它阴离子, 两性离子, 两性或非必要的另外表面活性剂的非限制性例子描述于 McCutcheon's Emulsifiers and Detergents (乳化剂和洗涤剂), 1989 年刊, 出版商为 M. C. Publishing Co., 和 U. S. Pat. No. 3, 929, 678, U. S. Pat. No. 2, 658, 072, U. S. Pat. No. 2, 438, 091, U. S. Pat. No. 2, 528, 378, 该描述在此引入作为参考。

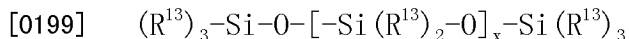
[0194] 香波组合物也可包括助表面活性剂以帮助向组合物赋予美感,物理或清洁性能。优选的例子是非离子表面活性剂,它可以被包括的数量为 0wt% - 约 5wt%, 基于总重量。例如,可以包括在本发明香波组合物中的代表性非离子表面活性剂包括脂族 (C_8-C_{18}) 伯或仲线性或支化链醇或酚与环氧烷烃,通常环氧乙烷和通常含有 6-30 个环氧乙烷基团的缩合产物。其它代表性非离子包括单或二烷基链烷醇酰胺。例子包括椰油单或二乙醇酰胺和椰油单异丙醇酰胺。可以包括在本发明香波组合物中的进一步非离子表面活性剂是烷基聚糖苷 (APG)。典型地,APG 是包含 (非必要地通过桥接基团) 连接到由一个或多个糖基形成的嵌段上的烷基的那种。例示 APG 由如下通式 $R^{12}(G)_n$ 定义,其中 R^{12} 是可以为饱和或不饱和的支化或直链烷基和 G 是糖基团。 R^{12} 可表示约 C_5 - 约 C_{20} 的平均烷基链长度。在一方面, R^{12} 表示约 C_8 - 约 C_{12} 的平均烷基链长度。在另一方面, R^{12} 的数值为约 9.5- 约 10.5。G 选自 C_5 或 C_6 单糖残基,和优选是葡萄糖苷。在 G 下定义的例示基团包括葡萄糖、木糖、乳糖、果糖、甘露糖及其衍生物。聚合度 n 的数值可以为约 1- 约 10 或更大。在一方面, n 的数值为约 1.1- 约 2。在另一方面, n 的数值为约 1.3- 约 1.5。用于本发明中的合适烷基聚糖苷是市售的和包括例如,以 Oramix NS10 识别的从 Seppic 获得的那些材料;以 Plantaren 1200 和 Plantaren 2000 从 Henkel 获得的那些材料。

[0195] 表面活性剂 (包括任何助表面活性剂,和 / 或任何乳化剂) 在本发明香波组合物中的总数量通常在一方面为总香波组合物的 0.1-50wt%, 在另一方面 5-30%, 和在进一步的方面为 10wt% -25wt%。

[0196] 本发明的香波组合物包含与硅氧烷用的非必要悬浮剂结合的硅氧烷头发调理剂。在一方面,硅氧烷头发调理剂是非挥发性的,和在香波组合物中的存在浓度为约 0.01wt% - 约 10wt%, 按香波组合物重量计。合适硅氧烷头发调理剂,和硅氧烷用非必要悬浮剂的非限制性例子描述于 U. S. 再公布专利 34, 584, U. S. Pat. No. 5, 104, 646, U. S. Pat. No. 5, 106, 609, 该描述在此引入作为参考。以下更详细描述非必要的硅氧烷头发调理剂和非必要硅氧烷用的非必要悬浮剂。

[0197] 非必要硅氧烷头发调理剂不溶于香波组合物,和优选是非挥发性的。典型地它混合在香波组合物中以形成分散的、不溶性粒子 (也称为小滴) 的分离的不连续相。这些小滴典型地由非必要的悬浮剂悬浮。非必要的硅氧烷头发调理剂相可包含可以是硅氧烷流体和也可包含其它成分,如有机硅树脂,以改进硅氧烷流体沉积效率或增强头发的光泽度,特别地当使用高折射率 (如大于约 1.46) 的硅氧烷调理剂 (如高度苯基化的硅氧烷) 时。非必要的硅氧烷头发调理剂相可包含挥发性硅氧烷,非挥发性硅氧烷,或其组合。典型地,如果存在挥发性硅氧烷,则它们偶然地用作市售形式非挥发性硅氧烷材料成分,如硅氧烷胶和有机硅树脂用溶剂或载体。用于香波组合物中的非必要硅氧烷头发调理剂在 25°C 下测量的粘度在一方面为约 20- 约 2,000,000 厘沓 (1 厘沓等于 $1 \times 10^{-6} m^2/s$), 在另一方面约 1,000- 约 1,800,000 厘沓,在进一步的方面约 50,000- 约 1,500,000, 在再进一步的方面约 100,000- 约 1,500,000 厘沓。非必要的硅氧烷流体包括硅油,该硅油是具有在 25°C 下的粘度在一方面小于 1,000,000 厘沓,在另一方面约 5-1,000,000 厘沓,和在进一步的方面约 10- 约 100,000 厘沓的可流动硅氧烷材料。合适的硅油包括聚烷基硅氧烷、聚芳基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、聚醚硅氧烷共聚物及其组合。也可以使用具有头发调理性能的其它不溶性,非挥发性硅氧烷流体。

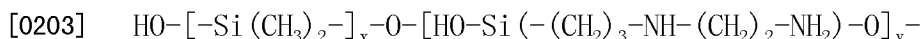
[0198] 非必要的硅油包括符合如下通式的聚烷基或聚芳基硅氧烷：



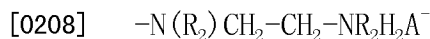
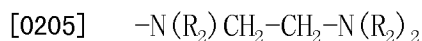
[0200] 其中 R^{13} 是脂族的, 优选烷基或烯基, 或芳基, R^{13} 可以是取代或未取代的, 和 x 是 1-约 8,000 的整数。合适的未取代 R^{13} 基团包括烷氧基、芳氧基、烷芳基、芳烷基、芳基烯基、烷基氨基, 和醚取代的羟基取代的和卤素取代的脂族基团和芳基。合适的 R^{13} 基团也包括阳离子胺和季铵基团。

[0201] 在硅氧烷链上取代的脂族基团或芳基可具有任何结构, 只要获得的硅氧烷在室温下保持流体, 是疏水性的, 当施加到头发上时既不是刺激性的, 毒性的, 也不是其它方面有害的, 与香波组合物的其它组分相容, 在正常使用和贮存条件下是化学稳定的, 不溶于此处的香波组合物, 和能够在头发上沉积和调理头发。在每个硅氧烷单元的硅原子上的 R^{13} 基团可表示相同或不同的基团。在一个实施方案中, 两个 R^{13} 基团表示相同的取代基。在一方面烷基和烯基取代基是 C_1-C_5 烷基和烯基。在另一方面 C_1-C_4 , 和在进一步的方面 C_1-C_2 。其它含烷基-, 烯基-, 或炔基的基团 (如烷氧基, 烷芳基, 和烷基氨基) 的脂族部分可以是直链或支链的和在一方面含有 1-5 个碳原子, 在另一方面 1-4 个碳原子, 在进一步的方面 1-3 个碳原子, 和在再进一步的方面 1-2 个碳原子。如以上讨论的那样, 其中的 R^{13} 取代基也可包含氨基官能度, 如氨基, 它可以是伯、仲或叔胺或季铵基团。这些包括单-, 二-和三-烷基氨基和烷氧基氨基, 其中脂族部分链长度优选如上所述。 R^{13} 取代基也可以由其它基团, 如卤素 (如氯, 氟, 和溴)、卤代脂族基团或芳基, 和羟基 (如羟基取代的脂族基团) 取代。合适的卤代 R 基团可包括例如, 三卤代 (优选氟代) 烷基如 $-R^{14}-C(F)_3$, 其中 R^{14} 是 C_1-C_3 烷基。这样聚硅氧烷的例子包括聚甲基-3,3,3 三氟丙基硅氧烷。合适的 R^{13} 基团包括甲基、乙基、丙基、苯基、甲基苯基和苯基甲苯。例示硅氧烷是聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷。特别优选是聚二甲基硅氧烷。其它合适的 R^{13} 基团包括甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和芳氧基。在硅氧烷末端封端上的三个 R^{13} 基团也可表示相同或不同的基团。可以使用的非挥发性聚烷基硅氧烷流体包括例如, 聚二甲基硅氧烷。这些硅氧烷可例如, 从 General Electric Company 以它们的 Viscasil R 和 SF 96 系列, 和从 Dow Corning 以它们的 Dow Corning 200 系列购得。

[0202] 可以使用的聚烷基芳基硅氧烷流体也包括例如, 聚甲基苯基硅氧烷。这些硅氧烷可例如, 从 General Electric Company 以 SF 1075 甲基苯基流体或从 Dow Corning 以 556 化妆品等级流体购得。可以使用的聚醚硅氧烷共聚物包括例如, 聚环氧丙烷改性的聚二甲基硅氧烷 (如 Dow Corning DC-1248), 尽管也可以使用环氧乙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物。环氧乙烷和聚环氧丙烷浓度必须足够低以防止在水和其组合物中的溶解性。合适的烷基氨基取代的硅氧烷包括符合如下结构的那些：



[0204] 其中 x 和 y 是整数。此聚合物也称为“氨基 (amo) 二甲聚硅氧烷”。合适的阳离子硅氧烷流体包括符合通式 (III) $(R_1)_a G_{3-a}-Si-(SiG_2)_n-(OSiG_b(R_1)_{2-b})_m-O-SiG_{3-a}(R_1)_a$ 的那些, 其中 G 选自氢、苯基、羟基、 C_1-C_8 烷基和优选甲基; a 是 0 或数值为 1-3 的整数, 优选 0; b 是 0 或 1, 优选 1; 总和 $n+m$ 是 1-2,000 和可能地 50-150 的数字, n 能够表示 0-1,999 和优选 49-149 的数字和 m 能够表示 1-2,000 和可能地 1-10 的数字; R_1 是符合通式 $C_qH_{2q}L$ 的单价基团, 其中 q 是数值为 2-8 的整数和 L 选自如下基团：



[0209] 其中 R_2 选自氢、苯基、苄基、饱和烷基, 优选包含 1-20 个碳原子的烷基, 和 A 是卤根离子。

[0210] 对应于先前通式的例示阳离子硅氧烷是如下通式的已知称为“三甲基甲硅烷基氨基二甲聚硅氧烷”的聚合物: $(CH_3)_3Si-[O-Si(CH_3)_2]_n-[O-(CH_3)Si((CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2)]_m-O-Si(CH_3)_3$

[0211] 可用于香波组合物中的其它硅氧烷阳离子聚合物由如下通式表示: $(R^{15})_3Si-O-[(R^{15})(R^{16}CH_2-CHOH-CH_2-N^+(R^{15})_3Q^-)Si-O]_r-[Si(R^{15})_2-O]_s-Si-O-Si(R^{15})_3$

[0212] 其中 R^{15} 表示含有 1-18 个碳原子的单价烃基, 优选烷基或烯基, 如甲基; R^{16} 表示烃基, 优选 C_1-C_{18} 亚烷基, 或 C_1-C_{18} , 和更优选 C_1-C_8 亚烷基氧基; Q^- 是卤根离子, 优选氯根; r 表示在一方面为 2-20, 和在另一方面 2-8 的平均统计值; s 表示在一方面为 20-200, 和在另一方面为 20-50 的平均统计值。此类的优选聚合物可从 Union Carbide 以名称“UCAR SILICONE ALE 56”购得。

[0213] 其它非必要的硅氧烷流体是不溶性硅氧烷胶。这些胶是在 25°C 下的粘度大于或等于 1,000,000 厘沱的聚有机硅氧烷材料。硅氧烷胶描述于 U. S. Pat. No. 4,152,416; No11 和 Walter, 硅氧烷的化学和技术 (Chemistry and Technology of Silicones), 纽约: Academic Press 1968; 和描述于 General Electric (通用电器) 硅橡胶产品数据表 SE30, SE 33, SE 54 和 SE 76, 所有上述文献在此引入作为参考。硅氧烷胶的质量分子量典型地超过约 200,000, 通常约 200,000- 约 1,000,000, 它的具体例子包括聚二甲基硅氧烷、(聚二甲基硅氧烷)(甲基乙烯基硅氧烷)共聚物、聚(二甲基硅氧烷)(二苯基硅氧烷)(甲基乙烯基硅氧烷)共聚物及其混合物。

[0214] 另一类非挥发性, 不溶性硅氧烷流体调理剂是具有折射率在一方面为至少约 1.46, 在另一方面至少约 1.48, 在进一步的方面至少约 1.52, 和在再进一步的方面至少约 1.55 的高折射率硅氧烷。聚硅氧烷流体的折射率通常小于约 1.70, 典型地小于约 1.60。在此上下文中, 聚硅氧烷“流体”包括油以及胶。

[0215] 高折射率聚硅氧烷流体包括由以上通式表示的那些, 以及环状聚硅氧烷, 其中硅氧烷取代基 R 如以上所定义, 和重复单元的数目 n 是在一方面约 3- 约 7, 和在另一方面为 3-5。

[0216] 高折射率聚硅氧烷流体包含足够数量的含芳基的 R 取代基以增加折射率到以上所述的所需水平。此外, 必须选择 R 和 n 使得材料是如以上定义的非挥发性的。

[0217] 含芳基的取代基包含脂环族和杂环五元和六元芳基环, 和包含稠合五元或六元环的取代基。芳基环它们自身可以是取代或未取代的。取代基包括脂族取代基, 和也可以包括烷氧基取代基、酰基取代基、酮、卤素 (如 Cl 和 Br)、胺等。例示含芳基的基团包括取代和未取代的芳烃, 如苯基, 和苯基衍生物, 如含有 C_1-C_5 烷基或烯基取代基的苯基, 如烯丙基苯基、甲基苯基和乙基苯基, 乙烯基苯基如苯乙烯基, 和苯基炔烃 (如苯基 C_2-C_4 炔基)。杂环芳基包括衍生自呋喃、咪唑、吡咯、吡啶等的取代基。稠合芳基环取代基包括例如, 萘、香豆

素和嘌呤。

[0218] 通常,高折射率聚硅氧烷流体的含芳基的取代基的程度为在一方面至少约 15%,在另一方面至少约 20%,在进一步的方面至少约 25%,在再进一步的方面至少约 35%,和在另一方面至少约 50%。典型地,尽管不希望必须限制本发明,但芳基取代度小于约 90%,更通常小于约 85%,优选约 55% - 约 80%。

[0219] 聚硅氧烷流体由于它们的芳基取代也具有特征为相对高的表面张力。通常,其中聚硅氧烷流体的表面张力为至少约 24 达因/cm²,典型地至少约 27 达因/cm²。表面张力对于其目的由 de Nouy 环张力计根据 Dow Corning Corporate 试验方法 CTM 0461,11 月 23 日,1971 测量。表面张力的变化可以根据以上试验方法或根据 ASTM 方法 D1331 测量。

[0220] 例示高折射率聚硅氧烷流体具有苯基或苯基衍生物取代基(优选苯基)与烷基取代基,优选 C₁-C₄ 烷基(最优选甲基)、羟基、C₁₋₄ 烷基氨基(特别地 -R¹⁷NHR¹⁸NH₂,其中 R¹⁷和 R¹⁸各自独立地是 C₁-C₃ 烷基、烯基和/或烷氧基)的组合。高折射率聚硅氧烷可购自 Dow Corning Corporation (Midland, Mich., U. S. A.), Huls America (Piscataway, N. J., U. S. A.), 和 General Electric Silicones (Waterford, N. Y., U. S. A.)。

[0221] 优选在含有铺展剂,如有机硅树脂或表面活性剂的溶液中利用高折射率硅氧烷以降低表面张力以足够的数量而增强铺展作用和因此增强由组合物处理的头发的光泽度(在干燥之后)。通常,足够数量的铺展剂降低高折射率聚硅氧烷流体的表面张力在一方面至少约 5%,在另一方面至少约 10%,在进一步的方面至少约 15%,在再进一步的方面至少约 20%,和在另一方面至少约 25%。聚硅氧烷流体/铺展剂混合物的表面张力的降低可提供头发的改进的光亮增强。

[0222] 同样,铺展剂优选降低表面张力至少约 2 达因/cm²。

[0223] 聚硅氧烷流体和铺展剂的混合物的表面张力在最终产品中存在的比例下是 30 达因/cm²或更小。典型地,表面张力为约 15-约 30。高度芳基化聚硅氧烷流体对铺展剂的重量比通常,在一方面为约 1000 : 1-约 1 : 1,在另一方面约 100 : 1-约 2 : 1,在进一步的方面约 50 : 1-约 2 : 1,和在再进一步的方面约 25 : 1-约 2 : 1。当使用氟化表面活性剂时,由于这些表面活性剂的效率,特别高的聚硅氧烷:铺展剂比例可能是有效的。因此设想可以使用显著大于 1000 : 1 的比例。

[0224] 用于香波组合物中的例示硅氧烷流体公开于 U. S. Pat. No. 2, 826, 551, U. S. Pat. No. 3, 964, 500, U. S. Pat. No. 4, 364, 837, 英国专利 849, 433, 和 Silicon Compounds (硅化合物), Petrarch Systems, Inc. (1984), 所有上述文献在此引入作为参考。

[0225] 有机硅树脂可以包括在硅氧烷调理剂中。这些树脂是高度交联的聚合物硅氧烷体系。在有机硅树脂的制造期间,通过三官能和四官能硅烷与单官能或二官能,或两者硅烷的引入而引入交联。如本领域普遍理解的那样,要求用以导致有机硅树脂的交联度根据引入有机硅树脂的特定硅烷单元而变化。通常,具有足够水平的三官能和四官能硅氧烷单体单元(和因此,足够交联水平)使得它们干燥到刚性或硬膜的硅氧烷材料被视为有机硅树脂。氧原子对硅原子的比例是特定硅氧烷材料中交联水平的指示。含有至少约 1.1 个氧原子/个硅原子的有机硅氧烷材料通常是此处的硅树脂。优选,氧:硅原子的比例是至少约 1.2 : 1.0。用于有机硅树脂制造的硅烷包括单甲基-,二甲基-,三甲基-,单苯基-,二苯基-,甲基苯基-,单乙烯基-,和甲基乙烯基-氯硅烷,和四氯硅烷,其中最通常采用甲基取

代的硅烷。优选的树脂由 General Electric 以 GE SS4230 和 SS4267 提供。市售硅树脂通常在低粘度挥发性或非挥发性硅氧烷流体中的溶解形式供应。在此使用的有机硅树脂应当以这样的溶解形式供应和引入本发明组合物,如对本领域技术人员显而易见的那样。

[0226] 包括讨论硅氧烷流体,胶,和树脂,以及硅氧烷制造的部分的关于硅氧烷的背景材料可以发现于聚合物科学和工程大全,第 15 卷,第二版,第 204-308 页,John Wiley&Sons, Inc.,1989,在此引入作为参考。

[0227] 硅氧烷材料和特别地有机硅树脂,可方便地根据本领域技术人员公知为“MDTQ”命名法的速记命名系统识别。按照此系统,硅氧烷根据构成硅氧烷的各种硅氧烷单体单元的存在而描述。简言之,符号 M 表示单官能单元 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_5$;D 表示二官能单元 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$;T 表示三官能单元 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1.5}$;和 Q 表示四倍或四官能单元 SiO_2 。单元符号的带撇号的字母,如 M',D',T' 和 Q' 表示甲基以外的取代基,和必须对于每种情况具体地定义。典型的另选取代基包括基团如乙烯基、苯基、胺、羟基等。各种单元的摩尔比,或者按照指示每种类型单元在硅氧烷中总数目(或其平均值)的符号下标或作为具体指示的比例,结合分子量,完成按照 MDTQ 系统的硅氧烷材料的描述。有机硅树脂中 T,Q,T' 和 / 或 Q' 对 D,D',M 和 / 或 M' 的更高相对摩尔数量指示更高的交联水平。然而如以前讨论的那样,交联的总体水平也可以由氧对硅的比例指示。

[0228] 用于在此使用的例示有机硅树脂是 MQ,MT,MTQ,MDT 和 MDTD 树脂。在一个实施方案中,硅氧烷取代基是甲基。在一个实施方案中,MQ 树脂的 M:Q 比例为约 0.5:1.0-约 1.5:1.0,和平均分子量为约 1000-约 10,000。

[0229] 折射率小于 1.46 的非挥发性硅氧烷流体对当使用时的有机硅树脂组分的重量比在一方面为约 4:1-约 400:1,在另一方面约 9:1-约 200:1,和在进一步的方面约 19:1-约 100:1,特别地当硅氧烷流体组分是聚二甲基硅氧烷流体或如上述的聚二甲基硅氧烷流体和聚二甲基硅氧烷胶的混合物时。在有机硅树脂在其组合物中形成与硅氧烷流体相同相的一部分的限度内,即调理活性的,流体和树脂的总和应当包括在确定组合物中硅氧烷调理剂的水平过程中。

[0230] 用于本发明头发香波的乳化的硅氧烷典型地具有在组合物中的平均硅氧烷粒度在一方面小于 30,在另一方面小于 20,和在进一步的方面小于 10 微米。通常,降低硅氧烷粒度倾向于改进调理性能。在本发明的一个实施方案中,组合物中乳化硅氧烷的平均硅氧烷粒度小于 2 微米,和理想地它为 0.01-1 微米。平均硅氧烷粒度 < 0.15 微米的硅氧烷乳液通常称为微乳液。粒度可以通过激光光散射技术,使用购自 Malvern Instruments 的 2600D 粒度仪测量。用于本发明中的合适硅氧烷乳液也可以预乳化的形式购得。合适预形成乳液的例子包括乳液 DC2-1766,DC2-1784,和微乳液 DC2-1865 和 DC2-1870,都可购自 DowCorning。这些都是二甲聚硅氧烷醇的乳液/微乳液。交联的硅氧烷胶也可以预乳化的形式获得,它由于配制容易而是有利的。例示材料可从 Dow Corning 以 DC X2-1787 购得,它是交联二甲聚硅氧烷醇胶的乳液。另一种例示材料可从 Dow Corning 以 DC X2-1391 获得,它是交联二甲聚硅氧烷醇胶的微乳液。氨基官能硅氧烷的预形成乳液也可从硅油的供应商如 Dow Corning 和 General Electric 获得。特别合适的是氨基官能硅油与非离子和 / 或阳离子表面活性剂的乳液。具体的例子包括 DC929 阳离子乳液,DC939 阳离子乳液,DC949 阳离子乳液,和非离子乳液 DC2-7224,DC2-8467,DC2-8177 和 DC2-8154(都可购自

DowCorning)。也可以使用任何以上类型硅氧烷的混合物。特别优选是羟基官能硅氧烷、氨基官能硅氧烷及其混合物。合适的氨基官能硅氧烷的具体例子是氨基硅油 DC2-8220, DC2-8166, DC2-8466, 和 DC2-8950-114(都可购自 Dow Corning), 和 GE1149-75(购自 GeneralElectric Silicones)。可用于本发明的四元硅氧烷聚合物的例子是材料 K3474, 可购自 Goldschmidt, 德国。

[0231] 引入本发明的组合物的硅氧烷总数量依赖于所需的调理水平和使用的材料。例示的数量是总组合物的 0.01 约 10wt%, 尽管这些极限不是绝对的。下限由实现调理的最小水平确定和上限由避免使头发和 / 或皮肤不可接受地油腻的最大水平确定。

[0232] 当将硅氧烷作为以上所述的预形成乳液引入时, 乳液的准确数量当然依赖于乳液的浓度, 和应当选择以得到硅氧烷在最终组合物中的所需数量。

[0233] 本发明的香波组合物是含水体系, 该体系包含在一方面约 20% - 约 94%, 在另一方面约 50% - 约 90%, 和在进一步的方面约 60% - 约 85% 的水, 按组合物的重量计。

[0234] 香波组合物可进一步包含悬浮剂或增稠剂。这样材料用的合适悬浮剂是本领域公知的, 和包括结晶和聚合物悬浮剂或增稠剂。

[0235] 非必要的悬浮剂包括结晶悬浮剂, 它可以分类为酰基衍生物、长链胺氧化物, 或其组合, 其浓度在一方面为约 0.1% - 约 5.0%, 和在另一方面约 0.5% - 约 3.0%, 按香波组合物的重量计。这些悬浮剂描述于 U. S. Pat. No. 4, 741, 855, 该描述在此引入作为参考。这些例示悬浮剂包括优选含有约 16- 约 22 个碳原子的脂肪酸的乙二醇酯。更优选是乙二醇硬脂酸酯, 单和二硬脂酸酯两者, 但特别是包含少于约 7% 单硬脂酸酯的二硬脂酸酯。其它合适的悬浮剂包括优选含有约 16- 约 22 个碳原子的脂肪酸的链烷醇酰胺, 其例子包括硬脂酸单乙醇酰胺, 硬脂酸二乙醇酰胺, 硬脂酸单异丙醇酰胺和硬脂酸单乙醇酰胺硬脂酸酯。其它长链酰基衍生物包括长链脂肪酸的长链酯(如硬脂酸硬脂酯, 棕榈酸鲸蜡酯等); 甘油酯(如二硬脂酸甘油酯)和长链链烷醇酰胺的长链酯(如硬脂酰胺二乙醇酰胺硬脂酸酯, 硬脂酰胺单乙醇酰胺硬脂酸酯)。除以上列举的优选材料以外的长链酰基衍生物, 长链羧酸的乙二醇酯, 长链胺氧化物, 和长链羧酸的链烷醇酰胺也可以用作悬浮剂。例如, 设想可以使用含有 C_8-C_{22} 链的长链烃基的悬浮剂。适于用作悬浮剂的其它长链酰基衍生物包括 N, N-二烷基酰氨基苯甲酸及其可溶性盐(如 Na, K), 特别地此族的 N, N-二(氢化的) C_{16} , C_{18} 和牛油酰氨基苯甲酸物质, 它可购自 Stepan Company (Northfield, Ill., USA)。

[0236] 用于香波组合物中的非必要聚合物增稠剂的非限制性例子包括羧基乙烯基聚合物、纤维素醚、聚乙烯醇, 聚乙烯基吡咯烷酮、羟丙基淀粉和淀粉衍生物和黄原胶。悬浮剂或增稠剂描述于 U. S. Pat. No. 2, 798, 053, U. S. Pat. No. 4, 686, 254, U. S. Pat. No. 4, 788, 006, 和 U. S. Pat. No. 5, 275, 761, 该描述在此引入作为参考。

[0237] 用作悬浮剂的合适长链胺氧化物的例子包括烷基 ($C_{16}-C_{22}$) 二甲基胺氧化物, 如硬脂基二甲基胺氧化物。

[0238] 其它合适的悬浮剂包括浓度在一方面为约 0.3% - 约 3%, 和在另一方面约 0.4% - 约 1.2% 的黄原胶, 按香波组合物的重量计。黄原胶作为悬浮剂在含硅氧烷的香波组合物中的用途例如, 描述于 U. S. Pat. No. 4, 788, 006, 该描述在此引入作为参考。长链酰基衍生物和黄原胶的组合也可以用作香波组合物中的悬浮剂。这样的组合描述于 U. S. Pat. No. 4, 704, 272, 该描述在此引入作为参考。

[0239] 其它合适的悬浮剂包括羧基乙烯基聚合物。在这些聚合物中优选的是用聚烯丙基蔗糖交联的丙烯酸的共聚物,如在 U. S. Pat. No. 2, 798, 053 中所述,该描述在此引入作为参考。这些聚合物的例子包括购自 Noveon, Inc 的 Carbopol[®] 934, 940, 941, 和 956 卡波姆(carbomer)。其它合适的悬浮剂包括含有至少约 16 个碳原子的脂肪烷基结构部分的伯胺,其例子包括棕榈胺或硬脂胺,和含有两种各含有至少约 12 个碳原子的脂肪烷基结构部分的仲胺,其例子包括二棕榈酰基胺或二(氢化牛油)胺。再其它合适的悬浮剂包括二(氢化牛油)邻苯二甲酸酰胺,和交联的马来酸酐-甲基乙烯基醚共聚物。

[0240] 其它合适的悬浮剂可用于香波组合物中,包括可向组合物赋予凝胶状粘度的那些,如水溶性或胶体状水溶性聚合物如纤维素醚(如甲基纤维素,羟基丁基甲基纤维素,羟丙基纤维素,羟丙基甲基纤维素,羟乙基乙基纤维素和羟乙基纤维素)、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、淀粉和淀粉衍生物和其它增稠剂、粘度改进剂、胶凝剂等。也可以使用这些材料的混合物。

[0241] 本发明的香波组合物中的进一步组分是选自环状多元醇、糖衍生物及其混合物的多元醇的脂肪酸聚酯。“多元醇”表示含有至少四个羟基的材料。用于制备脂肪酸聚酯的多元醇典型地在一方面含有约 4-12,在另一方面约 4-11,和在进一步的方面约 4-8 个羟基。“脂肪酸聚酯”表示材料,其中至少两个酯基团(彼此独立地)连接到脂肪(C₈-C₂₂ 烷基或烯基)链。对于给定的材料,前缀如“四-”,“五-”指示平均酯化度。化合物作为从单酯到完全酯化酯的材料的混合物存在。

[0242] 环状多元醇是本发明中用于制备脂肪酸聚酯的优选多元醇。例子包括肌醇,和所有形式的糖。特别优选是糖,特别地单糖和二糖。

[0243] 单糖的例子包括木糖、阿拉伯糖、半乳糖、果糖、山梨糖和葡萄糖。

[0244] 二糖的例子包括麦芽糖、乳糖、纤维素二糖和蔗糖。特别优选是蔗糖。合适糖衍生物的例子包括糖醇,如木糖醇、赤藓醇、麦芽糖醇和山梨醇,和糖醚如脱水山梨醇。

[0245] 在本发明中用于制备脂肪酸聚酯的脂肪酸含有 8-22 个碳原子。它们可以是支化或线性的,和饱和或不饱和的。合适脂肪酸的例子包括辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、肉豆蔻脑酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、12-羟基硬脂酸、油酸、蓖麻油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、花生四烯酸、二十二烷酸和芥酸。特别优选是芥酸。包含明显数量的所需不饱和或饱和酸的来自源油的混合脂肪酸结构部分可以用作用以制备脂肪酸聚酯的酸结构部分,该脂肪酸聚酯适用于本发明的头发处理组合物。来自油的混合脂肪酸应当包含至少 30%,优选至少 50%所需的不饱和酸。例如,可以使用高级芥酸油菜籽油脂肪酸代替纯 C₂₀-C₂₂ 不饱和酸,和可以使用硬化,即氢化的高级芥酸油菜籽油脂肪酸代替纯 C₂₀-C₂₂ 饱和酸。优选 C₂₀ 和更高级酸,或它们的衍生物,如甲基或其它低级烷基酯,例如由蒸馏而浓缩。来自棕榈仁油或椰油的脂肪酸可以用作 C₈-C₁₂ 酸的来源,和来自棉籽油和大豆油的那些可以用作 C₁₆-C₁₈ 酸的来源。

[0246] 合适脂肪酸聚酯的具体例子是蔗糖五月桂酸酯、蔗糖四油酸酯、蔗糖五芥酸酯、蔗糖四芥酸酯、蔗糖四硬脂酸酯、蔗糖五油酸酯、蔗糖八油酸酯、蔗糖五牛油酸酯、蔗糖三油菜籽酸酯、蔗糖四油菜籽酸酯、蔗糖五油菜籽酸酯、蔗糖三硬脂酸酯和蔗糖五硬脂酸酯,及其混合物。特别优选是蔗糖五芥酸酯和蔗糖四芥酸酯。这些材料可以 RyotoSugar Esters 购自 Mitsubishi Kasei Foods。

[0247] 如果脂肪酸聚酯的酯基团独立地连接到脂肪 (C_8-C_{22} 烷基或烯基) 链或短链烷基 (C_2-C_8) 链上和其中脂肪酸聚酯分子中 C_8-C_{22} 基团对 C_2-C_8 基团的数目比在一方面为 5 : 3-3 : 5, 在另一方面为 2 : 1-1 : 2, 和在进一步的方面约 1 : 1, 则其也是有利的。用于制备这样材料的多元醇优选是糖, 最优选葡萄糖, 其中是至少五个羟基。这些产物在主体油中和因此容易配制。具体的例子是葡萄糖五酯, 其中分别地约 50% 数目的酯基团是乙酰基和约 50% 数目的酯基团是辛酰基、癸酰基或十二烷酰基。此类型材料的合成描述于 W098/16538。脂肪酸聚酯可以由本领域技术人员公知的各种方法制备。这些方法包括环状多元醇或还原糖用酰氯的酰化; 环状多元醇或还原糖脂肪酸酯使用各种催化剂的酯交换; 环状多元醇或还原糖用酸酐的酰化和环状多元醇或还原糖用脂肪酸的酰化。这些材料的典型制备公开于美国专利 No. 4, 386, 213 和澳大利亚 AU 14416/88。

[0248] 脂肪酸聚酯在本发明的头发处理组合物中的总数量通常在一方面为 0.001-10wt%, 在另一方面 0.01-5wt%, 和在进一步的方面 0.01wt% -3wt%, 按总头发处理组合物重量计。

[0249] 本发明的香波组合物可进一步包含已知用于头发护理或个人护理产品中的一种或多种非必要组分, 条件是非必要的组分与在此所述的必要组分在物理和化学方面相容, 或不在其它方面过度损害产品稳定性, 美感或性能。这样非必要组分的浓度典型地和单独地为香波组合物的约 0.001wt% - 约 10wt%。

[0250] 用于香波组合物中的非必要组分的非限制性例子包括抗静电剂, 抗头皮屑剂, 调理剂 (烃油, 在此所述的合成酯以外的脂肪酯, 硅氧烷) 染料, 有机溶剂或稀释剂, 珠光助剂, 泡沫促进剂, 另外的表面活性剂或助表面活性剂 (非离子, 阳离子), 杀虱剂, pH 调节剂, 香料, 防腐剂, 蛋白质, 皮肤活性剂, 定型聚合物, 防晒剂, 维生素, 和粘度调节剂。

[0251] 本发明的组合物可包含正常用于头发处理配制剂中的任何其它成分。这些其它成分可包括粘度改进剂, 防腐剂, 着色剂, 多元醇如甘油和聚丙二醇, 螯合剂如 EDTA, 抗氧化剂如维生素 E 乙酸酯, 芳香剂, 抗微生物剂和防晒剂。每种这些成分存在的数量有效完成它的目的。通常, 这些非必要成分单独地以总组合物的最多至约 5wt% 的水平被包括。

[0252] 本发明的香波组合物也可包含适于头发护理的佐剂。通常这样成分单独地以总组合物的最多至 2wt% 的水平被包括。合适的头发护理佐剂是: (i) 天然发根营养素, 如氨基酸和糖。合适氨基酸的例子包括精氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、甲硫氨酸、丝氨酸和缬氨酸, 和 / 或其前体和衍生物。氨基酸可以单一加入, 以混合物加入, 或以肽, 如二肽和三肽的形式加入。氨基酸也可以采用蛋白质水解产物, 如角蛋白或胶原水解产物的形式加入。合适的糖是葡萄糖、右旋糖和果糖。这些可以单一加入或以例如水果提取物的形式加入。(ii) 头发纤维益处剂。例子是: 神经酰胺, 用于增湿纤维和保持角质层整体性。神经酰胺可由从天然来源的提取获得, 或作为合成神经酰胺和假神经酰胺。优选的神经酰胺是神经酰胺 II, 购自 Quest。神经酰胺的混合物也是合适的, 如神经酰胺 LS, 购自 Laboratoires Serobiologiques。游离脂肪酸用于角质层修复和损害预防。例子是支链脂肪酸如 18- 甲基二十烷酸和此系列的其它同系物, 直链脂肪酸如硬脂酸、肉豆蔻酸和棕榈酸, 和不饱和脂肪酸如油酸、亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸。优选的脂肪酸是油酸。脂肪酸可以单一加入, 作为混合物加入, 或以衍生自例如羊毛脂的提取物的共混物形式加入。也可以使用任何上述活性成分的混合物。

[0253] 本发明的香波组合物包含湿法切碎或共切碎的阳离子半乳甘露聚糖聚合物作为衍生自本发明方法的头发调理剂或沉积助剂。香波组合物中的湿法切碎或共切碎阳离子型调理聚合物的浓度应当足以提供所需的调理益处。这样的浓度通常在一方面为约 0.025% - 约 3%，在另一方面约 0.05% - 约 2%，和进一步方面约 0.1% - 约 1%，按香波组合物的重量计。

[0254] 本发明的湿法切碎或共切碎的阳离子调理聚合物包含阳离子含氮结构部分如季铵或阳离子质子化的氨基结构部分。依赖于特定的物质和选择的香波组合物的 pH，阳离子质子化胺可以是伯、仲或叔胺（优选仲或叔）。任何阴离子反荷离子可以与阳离子调理聚合物结合使用，只要聚合物保持能溶于水，溶于香波组合物，或溶于香波组合物的凝聚层相，和只要反荷离子与香波组合物的组分在物理和化学方面相容或不在其它方面过度损害产品性能，稳定性或美感。这样反荷离子的非限制性例子包括卤根（如氯，氟，溴，碘）、硫酸根和甲基硫酸根。

[0255] 阳离子聚合物的阳离子含氮结构部分通常在其所有单体单元上，或更典型地的一些单体单元上作为取代基存在。因此，用于香波组合物中的阳离子聚合物包括如下物质的均聚物、共聚物、三元共聚物等：季铵或阳离子胺取代单体单元，非必要地结合有在此称为间隔单体的非阳离子单体。这样聚合物的非限制性例子描述于 CTFA 化妆品成分词典，第 3 版，编辑为 Estrin, Crosley, 和 Haynes, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, Inc., Washington, D. C. (1982), 该描述在此引入作为参考。

[0256] 阳离子含氮基团通常在阳离子聚合物的总单体单元的一部分上作为取代基存在。因此，当聚合物不是均聚物时，它可包含间隔非阳离子单体单元。这样的聚合物描述于 CTFA 化妆品成分词典，第 3 版。选择阳离子对非阳离子单体单元的比例以得到阳离子电荷密度在要求范围内的聚合物。

[0257] 本发明的香波组合物以常规方式用于清洁和调理头发或皮肤。将有效量的用于清洁和调理头发或皮肤的组合物施加到头发或皮肤上；该头发或皮肤优选由水润湿，和然后清洗掉。这样的有效数量通常在一方面为约 1gm - 约 50gm，和在另一方面约 1gm - 约 20gm。对头发的施加典型地包括通过头发施用组合物，使得大多数或所有头发与组合物接触。

[0258] 用于清洁和调理头发或皮肤的此方法包括如下步骤：a) 用水润湿头发或皮肤，b) 施加有效量的香波组合物到头发或皮肤上，和 c) 用水清洗皮肤或头发的施加区域。这些步骤可以重复如所需一样多的次数以达到所需的清洁和调理益处。

[0259] 牙膏

[0260] 本发明的湿法切碎和共切碎水解胶体组合物可用于制备经增稠和稳定的牙膏和其它化妆品材料，如凝胶和糊剂香波、硬清洁剂、皮肤清新剂、皮肤清洁剂和香料。同样，可以改进相关类型的组合物，如油膏和软膏，增稠的液体皂和洗涤剂和各种其它制剂，其中湿法切碎或共切碎的水解胶体用于稳定和 / 或增稠产品。以下，具体提及牙膏，它由于不溶性颗粒状材料的包含和由于它们口服采用而对这样产品施加的更严格标准，它们通常更难以稳定和增稠。

[0261] 洁牙剂组合物，如牙膏，正常包含湿润剂赋形剂，抛光剂，胶凝剂（粘结剂）和表面活性剂或去污材料。洁牙剂用的通常赋形剂是水和每个分子 3-6 个羟基和 3-6 个碳原子的低级多元醇。例示湿润剂赋形剂是甘油和山梨醇或其混合物，通常在含水介质中。当制造

经常称为凝胶洁牙剂的透明洁牙剂时,使用的赋形剂的折射率大约与抛光剂的相同和产品中水分的比例经常保持到最小值。代替甘油和山梨醇,也可以采用其它液体多元醇。例示多元醇包括如聚乙二醇、甘露糖醇(其它糖醇)和聚氧乙烯醇。

[0262] 洁牙剂抛光剂通常是具有如下粒度的细分的水不溶性粉状材料使得它们通过 140 目筛网(孔尺寸:140 微米),U. S. 标准筛系列。在本发明的一方面,粒度范围是约 1- 约 40 微米的直径,在另一方面约 2- 约 20 微米的直径。合适无机水不溶性粉状材料的例子是磷酸二钙、磷酸三钙、不溶性偏磷酸钠、结晶二氧化硅、胶体二氧化硅、复合硅铝酸盐、氢氧化铝(包括三水合氧化铝)、磷酸镁、碳酸镁、碳酸钙、焦磷酸钙、膨润土、滑石、硅酸钙、铝酸钙、氧化铝、硅酸铝和二氧化硅干凝胶,所有它们具有抛光活性但不是不适宜的磨料。

[0263] 可用于本发明组合中的合成有机洗涤剂或表面活性剂协助均匀地乳化或在其它情况下分散洁牙剂的组分和向产品增加它们的清洁作用。在一些情况下,它们是杀菌的和有助于预防。尽管使用的有机表面活性材料可以是阴离子,非离子,两性或阳离子的,但通常优选采用至少作为主要去污组分的阴离子或非离子材料或其混合物。在阴离子和阳离子类中,通常发现阴离子类在大多数组合中是优越的和这样优越性的原因是除它们的优越清洁能力以外,它们的期望的发泡作用。通常,阴离子洗涤剂包括长链疏水性脂肪或聚低级烷氧基加上亲水性基团。这些洗涤剂正常为盐,特别地碱金属的水溶性盐的形式。在有用的阴离子洗涤剂中可以提及高级脂肪酸甘油单酯硫酸盐、高级烷基硫酸盐、高级线性烷基芳基磺酸盐、高级烯烃磺酸盐、高级烷基磺基乙酸盐,低级脂族氨基羧酸化合物的高级脂族酰基酰胺,高级烷基聚低级烷氧基(具有 3-100 个烷氧基)硫酸盐和高级脂肪酸皂。正常地,高级烷基是 10-18 或 12-16 个碳原子,如高级烯烃那样,脂族基团是烷基,优选正烷基,和芳族基团是苯。这样材料的例子包括氢化椰油脂肪酸甘油单酯单硫酸钠、月桂基硫酸钠、线性十三烷基苯磺酸钠、N-月桂酰基肌氨酸钠和椰油酸钠(sodium cocate)。在非离子洗涤剂中是包括低级环氧烷烃,如环氧乙烷,环氧丙烷的链的那些,其中环氧乙烷链构成亲水性部分。这样的材料可以如下商标购得:Pluronic™,Igepal™,Ucon™,Neodol™和 Tergitol™。在本发明的一方面,采用 Neodol 25-7 洗涤剂和 Neodol 45-11 洗涤剂。另外的合适洗涤剂叙述于文本 Surface Active Agents(表面活性剂),第 II 卷(1958),由 Schwartz, Perry 和 Berch 编辑。

[0264] 除洁牙剂的四种主要类型的组分以外,仍然要讨论其中的胶凝剂,已认识到在许多洁牙剂中存在各种其它材料,包括调味料,釉质硬化剂,抗细菌化合物,收敛性化合物,蛋白质沉淀剂和泡腾混合物。任何合适的调味或增甜材料可用于配制本发明组合物的香味。合适调味组分的例子包括调味油,如薄荷、欧薄荷、冬青、黄樟、丁香、鼠尾草、桉树、甘牛至、肉桂、柠檬和橙子的油,以及水杨酸甲酯。合适的增甜剂包括蔗糖、乳糖、麦芽糖、山梨醇、环磺酸(cyclamate)钠,U. S. Pat. No. 3, 939, 261 的糖精钠二肽和 U. S. Pat. No. 3, 932, 606 的氧杂噻嗪盐。合适的调味剂和增甜剂可一起构成组合物的约 0.01-5%或更多。

[0265] 包含膦酸基团的抗成核剂已经在本领域中描述为洁牙剂组分。已认识到它们向牙膏组合物提供期望的防牙石(anticalculus)或防斑性能。抗成核剂公开于如下 U. S. 专利:U. S. 专利号 4, 348, 381, 4, 224, 309, 和 4, 224, 308, 4, 215, 105, 4, 183, 915, 4, 177, 258, 4, 144, 324, 4, 143, 128, 4, 137, 303, 4, 123, 512, 4, 100, 270, 4, 098, 880, 4, 042, 679, 4, 064, 164, 4, 108, 962, 4, 108, 961, 4, 034, 086, 3, 988, 443, 3, 960, 888, 3, 941, 772,

3, 925, 456, 3, 959, 458, 4, 025, 616, 3, 937, 807, 和 3, 934, 002。要用于组合物中的抗成核剂的数量可以在一方面为约 0.01-10wt%，在另一方面 0.1-5wt%，和在进一步的方面约 1-3wt%，基于组合物的重量。它们包括酸和非毒性药物耐受盐（如铵和碱金属，特别地 2- 膦酰基丁烷三羧酸 -1,2,4 的钠盐；膦酰基乙酸；包含 1-10 个亚烷基的亚烷基二胺四亚甲基膦酸；聚烷基双-(膦酰基亚甲基)胺酸；U. S. Pat. No. 4, 064, 164 中说明的 1,3-二-氨基-烷烃-1,1-二膦酸；3-氨基-1-羟基丙烷-1,1-二膦酸；在杂环中包含 4-6 个碳原子的氮杂环烷烃-2,2-二膦酸；吡咯烷酮-5,5-二膦酸，其中杂-N 原子被氢或包含 1-6 个碳原子的烷基取代；氮杂环烷烃-2,2-二膦酸，其中杂-N 原子被氢或在杂环中包含 1-3 个碳原子和包含 4-6 个碳原子的烷基取代；U. S. Pat. No. 3, 925, 456 中说明的 2-羟基-2-氧代-3-氨基-3-膦酰基-5-氧代-1-氮杂-2-磷杂-环烷烃；以乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸为典型的 U. S. Pat. No. 3, 959, 458 的防牙垢剂。优选是亚烷基二胺四亚甲基膦酸盐，特别地乙二胺四亚甲基膦酸钠盐。

[0266] 洁牙剂可包含化合物，该化合物提供至少约 100ppm 氟根，典型地约 100-10000ppm，典型地约 750-2000ppm。提供氟的化合物包括氟化钠、氟化亚锡、氟化钾、氟化钾亚锡、六氟锡酸钠、氯氟化亚锡、单氟磷酸钠和胺氟化物包括其混合物。最典型地根据本发明可以采用氟化钠、单氟磷酸钠或单氟磷酸钠和氟化钠的混合物。

[0267] 洁牙剂可优选包含一定数量以提供在一方面约 100-10000ppm 氟，在另一方面约 750-2000ppm，在进一步的方面约 1400-2000ppm，和在再进一步的方面 1400-1670ppm 氟的氟化钠或单氟磷酸钠或单氟磷酸钠和氟化钠的混合物。期望地使用单氟磷酸钠和氟化钠的二元氟化物体系，其中约 30-40% 氟由氟化钠提供。

[0268] 市售单氟磷酸钠， $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ，在纯度方面变化相当大。它可以在任何合适的纯度水平下使用，条件是杂质不有害地影响所需的性能。通常，单氟磷酸钠期望地是至少 80% 纯。为了更好的结果，它应当是至少 85% 纯，和为了更好的结果至少 90% 纯，其中余量主要由制造的副产物如氟化钠和水溶性磷酸钠盐组成。以另一种方式表达，采用的单氟磷酸钠的总氟根含量应当在一方面大于 12%，和在另一方面大于 12.7%。此外，它的氟化钠含量应当不大于 1.5% 和优选不大于 1.2%。

[0269] 各种其它材料可以引入本发明的洁牙剂中。其例子是着色剂或增白剂，防腐剂，如对羟基苯甲酸甲酯或苯甲酸钠，稳定剂，硅氧烷，叶绿素化合物和氮化材料如脲、磷酸二铵及其混合物。以不明显有害影响所需性能和特性的数量将这些佐剂引入本发明组合物中和合适地选择和以常规数量使用。

[0270] 对于一些应用，必须在本发明的组合物中包括抗菌剂。可以采用按洁牙剂组合物的重量计约 0.01% - 约 5%，优选约 0.05% - 约 1.0% 的数量使用的典型抗菌剂包括 N^1 -4(氯苄基)- N^5 -(2,4-二氯苄基)双胍、对氯苄基双胍、4-氯二苄甲基双胍、4-氯二苄甲基脘基脲、 N -3-月桂氧基丙基- N^5 -对氯苄基双胍、1,6-二-对氯苄基双胍己烷、1-(月桂基二甲基铵)-8-(对氯苄基二甲基铵)辛烷二氯化物、5,6-二氯-2-胍基苯并咪唑、 N^1 -对氯苄基- N^5 -月桂基双胍、5-氨基-1,3-双(2-乙基己基)-5-甲基六氢嘧啶；和它们的非毒性酸加成盐。

[0271] 洁牙剂应当具有对于用途可实施的 pH。5-9 的 pH 范围是特别期望的。对 pH 的提及表示直接对洁牙剂的 pH 测定。如果所需，则材料如苯甲酸或柠檬酸，可以加入以调节 pH

到 5.5-6.5。

[0272] 洁牙剂的典型乳膏状或凝胶稠度由胶凝剂或粘结剂赋予,这有时由非胶凝增稠剂补充。胶凝剂如纤维素类材料,海藻衍生物,和黄原胶的许多组合可以根据本发明的方法与聚半乳甘露聚糖裂片共切碎以形成满足牙膏配制剂增稠标准的增稠剂。

[0273] 黄原胶是由黄杆菌属细菌对碳水化合物的作用制备的发酵产物。四类黄杆菌种,即野油菜黄单胞菌 (*X. campestris*), 菜豆疫病黄单胞菌 (*X. phaseoli*), 锦葵黄单胞菌 (*X. malvoearum*) 和胡萝卜黄单胞菌 (*X. carotae*), 在文献中报导为最有效的树胶操作过程。尽管未确定精确的化学结构,但它通常接受为几百万分子量的杂多糖。它包含摩尔比为 2.8 : 3.2.0 的 D-葡萄糖, D-甘露糖和 D-葡糖醛酸。分子包含 4.7% 乙酰基和约 3% 丙酮酸酯。提出的化学结构构型可以发现于 McNeely and Kang, *Industrial Gums* (工业树胶), 编者为 R. L. Whistler, CH XXI, 第 2 版, 纽约, 1973。也在该公开文献中发现用于生长, 分离, 和纯化黄原胶的操作方法。黄原胶的进一步描述发现于 *Manufacturing Chemist*, 1960 年 5 月, 第 206-208 页 (包括在第 208 页提及其中描述的树脂用于配制牙膏的潜在用途)。

[0274] 羧甲基纤维素钠、羟乙基羧乙基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、黄蓍树胶、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、淀粉、淀粉乙醇酸盐、聚乙烯醇、海藻酸钠、角豆树胶和亲水性胶体羟基乙烯基聚合物, 如 Carbopol[®] 卡波姆, 也可用于增稠牙膏配制剂。

[0275] 不仅仅市售角叉菜胶, 如 λ 和 κ 角叉菜胶的钠盐的混合物, 可用于本发明的方法, 也成功地采用其它角叉菜胶盐, 如 λ , κ 和 ι 角叉菜胶的钙、钾和钠盐, 和到它们的各种混合物。由于 κ 角叉菜胶产生凝胶, 而 λ 角叉菜胶并不胶凝化 (反而增稠), 最坚固的凝胶要求主要比例的 κ 或 ι 类型或其混合物。由于 κ 角叉菜胶用钾离子最有效地胶凝化和 ι 角叉菜胶用钙离子最有效地胶凝化, 所以当在牙膏配制剂中存在钾离子或钙离子时期望使用一种或另一种角叉菜胶。正常地, 牙膏或其它化妆品介质在中性或碱性 pH 下, 或如果它是酸性的, 它将接近中性。酸性 pH, 和特别地强酸性 pH, 倾向于水解角叉菜胶溶液, 尽管当它们处于胶凝化态时, 但它们如果为 κ 或 ι 形式, 则通常视为稳定的 (λ 水解和不胶凝化)。角叉菜胶的分子量正常为 5,000-约 500,000, 其中商业采用的那些大多数是约 100,000-500,000。角叉菜胶的凝胶-溶胶转变温度依赖于特定的角叉菜胶或角叉菜胶混合物和它存在于其中的介质的组成而变化。因此, 对于在水中 1% 的 κ 角叉菜胶, 通过将钾离子含量从 0 增加到约 1%, 胶凝化温度可以从约 5°C 升高至 60°C。相似地, 关于 ι 角叉菜胶, 钙离子含量从 0 到 1% 的增加可将胶凝化温度从约 44°C 升到 72°C。通常通过加热到约 70°C 或更大的温度, 随后冷却, 进行 κ 角叉菜胶的胶凝化, 其中坚固的凝胶通常在 45°C -65°C 的温度下形成, 它当温度升至高于凝固温度 10°C -20°C 时再熔融。当混合 λ 角叉菜胶与 κ 角叉菜胶时, 发现在描述的洁牙剂组合物中, 凝胶-溶胶点可以为 45°C -49°C。如果此温度不导致凝胶-溶胶转变, 则可以通过加热它到这样的温度或更高而获得产物粘度的改进。以商标 Viscarin[™]GMC 销售例示角叉菜胶混合物, 但其它商业产品, 如 Gelcarin[™]HWG, SeaGel[™]GH, Gelcarin DG, Gelcarin SI, SeaKem[™]5, Seaspen[™]PF, Seaspen IN, Gelcarin LMR, Gelcarin MMR, Gelcarin HMR, Gelcarin MAC, GelcarinMIF, SeaKem C, SeaKem D, SeaKem 9 和 SeaKem FL2 也是适用的。这样产品可购自 FMC Corporation 的 Marine Colloids Division (海洋胶体部门) 和这样产品的更详细描述发现于 Marine Colloids, Inc. 的专著第 1 期和题目为技术研讨会记录 (Technical Seminar Notes) 由

FMC Corporation 的 Marine Colloids Division, Springfield, N. J. 07081 出版的技术公报 (Technical Bulletin)。

[0276] 在本发明牙膏配制剂中,采用的湿法切碎或共切碎水解胶体的比例通常为总组合物的 0.1-5wt%。当本发明的湿法切碎或共切碎水解胶体与其它胶凝剂或流变改进剂结合采用时,湿法切碎和共切碎水解胶体构成牙膏配制剂中存在的总胶凝剂的至少 20%。存在的胶凝剂总数量不大于牙膏的 5wt%。正常地,当湿法切碎或共切碎水解胶体用作增稠剂时,牙膏包含约 10-70 或 75% 颗粒状抛光剂,0.2-3% 湿法切碎或共切碎水解胶体,0.2-20% 发泡剂,2-50% 多元醇和 5-50% 水。另外的佐剂,如果存在的话,一方面构成不大于 20wt%,在另一方面不大于 10wt%,和在牙膏组合物的进一步的方面不大于 5wt%。在一些牙膏制剂中,可以完全消除多元醇,和在其它配制剂中可以将水含量最小化。然而,水或多元醇和优选两者的混合物将存在作为赋形剂。同样,为了良好的微波加热一些电介质材料,如水或其它极性和高度介电物质应当存在。对于本发明的目的是产品中高度期望的组分。

[0277] 对于含水牙膏组合物,各组分的比例是 40-60wt% 抛光剂,0.5-2wt% 湿法切碎或共切碎水解胶体(或增稠剂混合物),0.2-10wt% 发泡剂或洗涤剂,5-35wt% 多元醇,和 8-30wt% 水。对于凝胶类型洁牙剂组合物,上述比例可以是 10-50wt% 抛光剂,0.5-2wt% 湿法切碎或共切碎水解胶体,5-15wt% 发泡剂或洗涤剂,30-75wt% 多元醇和 10-30wt% 水。两种牙膏配制剂的佐剂含量都可以为组合物的 0.5-5wt%,其中调味剂为组合物的 0.5-2.5wt%。当氯仿存在作为调味措施或净化助剂时,它可构成产品的另外 1-5wt%。存在的任何其它佐剂通常不超过总产品重量的 5wt%。本发明的洁牙剂的制造方法描述于 U. S. 专利号 3,711,604 和 3,840,657。洁牙剂通常由冷工艺,如在约 25°C,或由热工艺,如在约 60°C 下制造。

[0278] 头发固定剂

[0279] 本发明的湿法切碎和共切碎阳离子聚合物是用于头发固定剂配制剂,如气溶胶和非气溶胶头发喷雾剂、喷射剂 (spritz)、凝胶、喷雾凝胶、摩丝、定型乳膏、松发剂等的配制的合适添加剂。由于所述聚合物可溶于水和醇混合物,所以它们适于配制降低的挥发性有机化合物 (VOC) 的固定剂配制剂。共聚物可用于制备 80%,55%,30%,或更少 VOC,和无醇配制剂。

[0280] 特别地,设计本发明的阳离子聚合物以提供在高湿度下持久发型保留,自然感觉,良好的头发梳理,降低的剥落,无累积,和良好的头发定型性和再定型的结合。它们良好的成膜剂,可以用水和香波洗涤。

[0281] 可以将引入湿法切碎和共切碎阳离子聚合物的配制剂从水溶液或水-醇溶液、分散体或乳液中输送。可以通过在溶剂中分散湿法切碎和共切碎阳离子聚合物和采用有机或无机碱调节 pH 在 pH3 和 pH12 之间,将聚合物溶于水、水-乙醇或水-溶剂混合物中。例示 pH 范围是 5.0-9.0。在此 pH 范围中,可以制备湿法切碎和共切碎阳离子聚合物的水透明溶液。

[0282] 在制备引入湿法切碎和共切碎阳离子聚合物的头发定型组合物中,将粉状或液体形式的聚合物与溶剂体系结合,或与溶剂/推进剂体系结合。优选,湿法切碎和共切碎阳离子聚合物构成组合物总重量的约 0.01-20wt%,更优选 0.5-10wt%。溶剂体系优选包括水

和有机溶剂。合适的有机溶剂包括醇、二醇和酮，如乙醇、异丙醇、丙酮、二甲氧甲烷或甲基乙基酮、丙二醇、己二醇和丁二醇。对于低 VOC 组合物，溶剂体系包括至少 20-50wt% 水，和非必要地最多至 100% 水。优选使用不大于约 25wt% 有机溶剂。

[0283] 头发定型组合物的形式可以为气溶胶或非气溶胶喷雾剂、摩丝、凝胶或头发固定洗剂。组合物可包含在本发明一方面最多至 60wt% 或在另一方面最多至 35wt% 液化气体。典型的推进剂包括醚、压缩气体、卤代烃和烃。例示推进剂是二甲基醚、压缩氮气、空气或二氧化碳、丙烷、丁烷和 1,1-二氟乙烷。非必要地，溶剂可用作推进剂。

[0284] 组合物可进一步包括其它材料或配制剂添加剂，如芳香剂、防腐剂、染料和其它着色剂、增塑剂、乳化剂、调理剂、中和剂、光泽化剂、润滑剂、渗透剂、UV 吸收剂等。根据本发明的摩丝可进一步包含在一方面约 0.25-6wt%，和在其它方面 0.25-3wt% 乳化剂。乳化剂可以是非离子，阳离子，阴离子，或两性的。

[0285] 用于头发固定剂的配制剂添加剂是典型地用于头发，皮肤和指甲产品的配制中的那些，包括调理剂如先前所述的硅氧烷。

[0286] 可以包括在本发明组合物中的另一种特别合适调理剂是挥发性烃，如包括约 10- 约 30 个碳原子的烃，它具有足够的挥发性以在气溶胶或非气溶胶定型助剂组合物的施加之后从头发上缓慢挥发。挥发性烃提供与硅氧烷调理剂基本相同的益处。例示挥发性烃化合物是包括约 12- 约 24 个碳原子，和沸点约 100°C - 约 300°C 的脂族烃。用于本发明的组合物的挥发性烃的例子是以商标 PERMETHYL 99A 和 PERMETHYL 101A 销售的市售化合物，购自 Permethyl Corporation, Frazer, PA。挥发性烃化合物可单独，与另一种挥发性烃结合，或与挥发性硅氧烷结合用于本发明的组合物中。可以引入本发明的气溶胶或非气溶胶含水定型助剂组合物的其它合适水不溶性调理剂的例子包括如下物质：聚硅氧烷聚醚共聚物；聚硅氧烷聚二甲基二甲基乙酸铵共聚物；乙酰化羊毛脂醇；二甲基二烷基氯化铵；改性烷基二甲基苄基氯化铵；月桂基二甲基胺氧化物；硬脂基二甲基苄基氯化铵；对甾醇酯的羊毛脂衍生的甾醇提取物；羊毛脂醇浓缩物；羊毛脂脂肪酸的异丙酯；富硫氨基酸浓缩物；羊毛脂脂肪酸的异丙酯；硬脂基二甲基苄基氯化铵；鲸蜡基三甲基氯化铵；油基二甲基苄基氯化铵；油醇；硬脂醇；硬脂基二甲基苄基氯化铵；硬脂酰氨基丙基二甲基肉豆蔻基乙酸酯；多元醇脂肪酸；脂肪酰氨基胺；瓜尔羟丙基氯化三甲胺；鲸蜡基 / 硬脂基醇；季化蛋白质；角蛋白衍生物；异硬脂酰氨基丙基二甲基胺；硬脂酰氨基丙基二甲基胺；溴化十六烷基三甲胺；溴化十四烷基三甲胺；硬脂基二甲苄基氯化铵；鲸蜡基三甲基氯化铵；月桂基氯化吡啶鎓；三（低聚氧乙基）烷基磷酸铵；氨基官能硅氧烷；拉匹氯铵；羊毛酸 (lanolic acid) 异丙基酯；乙氧基化 (30) 蓖麻油；乙酰化羊毛脂醇；羊毛脂的脂肪醇级分；矿物油和羊毛脂醇混合物；羊毛脂的高分子量酯；quatanium-75；乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物；烷基三甲基氯化铵；大豆甾醇的 5 摩尔环氧乙烷加合物；大豆甾醇的 10 摩尔环氧乙烷加合物；乙氧基化 (20 摩尔) 甲基葡糖苷的硬脂酸酯；聚羟基羧酸的钠盐；羟基化羊毛脂；椰油酰氨基丙基二甲基胺乙酸盐；椰油酰氨基丙基二甲基胺丙酸盐；椰油酰氨基丙基吗啉乳酸盐；异硬脂酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐；异硬脂酰氨基丙基吗啉乳酸盐；油酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐；亚油酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐；硬脂酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐，乙二醇单硬脂酸酯和丙二醇混合物；硬脂酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐；乙酰胺 MEA；乳酰胺 MEA；硬脂酰胺 MEA；二十二烷基二甲苄基氯化铵 (behenal

koniumchloride);二十二烷基三甲基甲硫酸铵和鲸蜡基硬脂基醇混合物;鲸蜡基硬脂基醇;异硬脂酰氨基丙基二甲苄基氯化铵;亚油酰氨基丙基二甲苄基氯化铵;油基二甲苄基氯化铵;牛油甲硫酸咪唑鎓;硬脂基二甲苄基氯化铵;硬脂基甲硫酸三甲铵;混合乙氧基化和丙氧基化长链醇;硬脂酰氨基丙基二甲基胺乳酸盐;polonitomine 氧化物;油胺氧化物;硬脂胺氧化物;大豆乙基乙硫酸二甲铵;羟丙基双月桂基-氯化二甲铵;羟丙基双鲸蜡基-氯化二甲铵;羟丙基双硬脂基氯化二甲铵;羟丙基双二十二烷基氯化二甲铵;蓖麻油酰氨基丙基乙硫酸乙基二甲铵;油基二甲苄基氯化铵;硬脂基二甲苄基氯化铵;N-(3-异硬脂酰氨基丙基)-N,N-二甲基氨基乙醇酸酯;N-(3-异硬脂酰氨基丙基)-N,N-二甲基氨基葡萄糖酸酯;水解的动物角蛋白;乙基水解的动物角蛋白;硬脂基氯化铵;硬脂酰氨基乙基二乙基胺;椰油酰氨基丙基二甲基胺;月桂酰氨基丙基二甲基胺;油酰氨基丙基二甲基胺;棕榈酰氨基丙基二甲基胺;硬脂酰氨基丙基二甲基胺;鳄梨油;甜杏仁油;葡萄籽油;霍霍巴油;杏仁油;芝麻油;混杂红花油;小麦胚芽油;椰油酰氨基胺乳酸盐;蓖麻油酰氨基胺乳酸盐;硬脂酰氨基胺乳酸盐;硬脂酰氨基吗啉乳酸盐;异硬脂酰氨基胺乳酸盐;异硬脂酰氨基吗啉乳酸盐;小麦胚芽酰氨基二甲基胺乳酸盐;二十二烷酸酰氨基丙基甜菜碱;蓖麻油酰氨基丙基甜菜碱;小麦胚芽酰氨基丙基二甲基胺氧化物;异硬脂酰氨基 MEA 磺基琥珀酸二钠;油酰胺 PEG-2 磺基琥珀酸二钠;油酰胺 MEA 磺基琥珀酸二钠;蓖麻油酰基 (ricinoleyl) MEA 磺基琥珀酸二钠;小麦胚芽酰氨基 MEA 磺基琥珀酸二钠;小麦胚芽酰氨基 PEG-2 磺基琥珀酸二钠;硬脂基二甲苄基氯化铵;硬脂基二甲苄基氯化铵;硬脂酰氨基胺;硬脂酰氨基吗啉;异硬脂酰氨基胺;异硬脂酰氨基吗啉;聚乙二醇 (400) 单和二硬脂酸酯;合成硅酸钙;异硬脂酸链烷醇酰胺;水解动物蛋白质的乙基酯;鲸蜡基和硬脂基醇与乙氧基化鲸蜡基或硬脂基醇的共混物;酰氨基胺;多酰氨基胺;棕榈基酰氨基甜菜碱;丙氧基化 (1-20 摩尔) 羊毛脂醇;异硬脂酰胺 DEA;和水解的胶原蛋白。当一种或多种的这些水不溶性调理剂以组合物总重量的约 0.5% - 约 10% 的数量包括在本发明的组合物中时,组合物也可包括数量为组合物总重量的约 0.5% - 约 10% 的调理剂用悬浮剂。特定的悬浮剂不是关键的和可以选自己知用于将水不溶性液体悬浮在水中的任何材料。合适的悬浮剂是例如,二硬脂基邻氨甲酰苯甲酸;脂肪酸链烷醇酰胺;多元醇和糖的酯;聚乙二醇;乙氧基化或丙氧基化烷基酚;乙氧基化或丙氧基化脂肪醇;及环氧乙烷与长链酰胺的缩合产物。这些悬浮剂,以及许多未在此引用的其它物质是本领域公知的和完全描述于文献,如 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, 1989 年刊,出版商为 McCutcheon Division, MC Publishing Co. 非离子链烷醇酰胺也以约 0.1wt% - 约 5wt% 的数量在定型助剂组合物中非必要地被包括,该组合物包括调理剂以提供水不溶性调理剂的特别稳定的乳化和有助于增稠和泡沫稳定性。可以使用其它有用的悬浮剂和增稠剂代替链烷醇酰胺如海藻酸钠;瓜尔胶;黄原胶;阿拉伯树胶;纤维素衍生物,如甲基纤维素、羟丁基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和羧甲基纤维素;和各种合成聚合物增稠剂,如聚丙烯酸衍生物。合适的链烷醇酰胺包括,但不限于,头发护理配制剂领域已知的那些,如椰油酰胺单乙醇酰胺 (MEA)、椰油酰胺二乙醇酰胺 (DEA)、大豆酰胺 DEA、月桂酰胺 DEA、油酰胺单异丙基酰胺 (MI PA)、硬脂酰胺 MEA、肉豆蔻酰胺 MEA、月桂酰胺 MEA、癸酰胺 DEA、蓖麻油酰胺 DEA、肉豆蔻酰胺 DEA、硬脂酰胺 DEA、油酰胺 DEA、牛油酰胺 DEA、月桂酰胺 MIPA、牛油酰胺 MEA、异硬脂酰胺 DEA、异硬脂酰胺 MEA 及其组合。

[0287] 典型地包括在本发明的气溶胶组合物中的推进剂气体可以是通常用于气溶胶容器的任何可液化气体。适于用作推进剂的材料例子是单一或掺混使用的三氯氟甲烷、二氯二氟甲烷、二氯四氟乙烷、单氯二氟甲烷、三氯三氟乙烷、二甲基醚、丙烷、正丁烷和异丁烷。水溶性气体如二甲基醚、二氧化碳和 / 或一氧化二氮也可用于获得具有降低的可燃性的气溶胶。水不混溶的液化烃和卤代烃气体如丙烷、丁烷和含氯氟烃可以有利地用于输送气溶胶容器的内容物而没有与其它可混溶气体相关的急剧压降。由于液化气体位于含水配制剂的顶部和容器内部的压力总是饱和烃蒸气的蒸气压, 所以在此不担心在气溶胶容器内部留下顶部空间。其它不溶性压缩气体如氮气、氦气和完全氟化的氧杂环丁烷和氧杂环庚烷 (oxepane) 也可用于从气溶胶容器中输送组合物。上述含水定型助剂组合物的其它输送措施包括泵喷雾器、所有形式的罐中袋 (bag-in-can) 设备、原位二氧化碳 (CO₂) 发生器系统、压缩器等。推进剂气体的数量由气溶胶领域公知的正常因素支配。对于摩丝, 推进剂的水平通常在一方面为总组合物的约 3% - 约 30%, 和在另一方面约 5% - 约 15%。如果推进剂如二甲基醚采用蒸气压抑制剂 (如三氯乙烷或二氯甲烷), 则对于重量百分比计算, 抑制剂的数量被包括作为推进剂的一部分。

[0288] 头发定型组合物也可包含适于使这样组合物美感上更可接受的各种其它非必要的任选组分。这样的常规非必要成分是本领域技术人员公知的, 如其它乳化剂如阴离子 (如烷基硫酸钠); 防腐剂如苄醇、对羟苯甲酸 (paraben) 甲酯、对羟苯甲酸丙酯碘代丙烯基丁基氨基甲酸酯、苯甲酸钠、戊二醛和咪唑烷基脲; 阳离子乳化剂 / 调理剂如鲸蜡基三甲基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵和二 (部分氢化牛油) 二甲基氯化铵; 粘度改进剂如长链脂肪酸的二乙醇酰胺、脂肪醇 (即鲸蜡基硬脂基醇)、氯化钠、硫酸钠和乙醇; pH 调节剂如柠檬酸、琥珀酸、氢氧化钠和三乙醇胺; 着色剂如任何 FD&C 或 D&C 染料; 头发氧化 (漂白) 剂如过氧化氢、过硼酸盐和过硫酸盐; 头发还原剂如巯基乙酸盐; 香料油; 螯合剂如乙二胺四乙酸; 和在许多其它试剂中, 聚合物增塑剂如甘油和丙二醇。这些非必要的材料通常单独地在一方面约 0.01% - 约 19%, 在另一方面约 0.5% - 约 5% 的水平下使用, 按总组合物的重量计。本发明的含水配制剂也可包含常规头发喷雾佐剂, 该佐剂的数量通常在一方面为总组合物的约 0.1-2wt%, 和在另一方面约 0.75-1wt%。可以采用的添加剂中有增塑剂如二乙醇、邻苯二甲酸酯和甘油; 硅氧烷; 润肤剂; 润滑剂和渗透剂如各种羊毛脂化合物; 蛋白质水解产物和其它蛋白质衍生物; 乙烯加合物和聚氧乙烯胆甾醇; 染料、色料 (tint) 和其它着色剂; 和香料。

[0289] 可以引入本发明头发组合物中的另一种添加剂是可溶性表面张力降低化合物。它是能降低在头发定型组合物和头发定型组合物上方的气体气氛之间的表面张力的任何可溶性化合物。由“气体气氛”表示推进剂或空气。可溶性表面张力降低化合物可以是例如头发定型组合物中的增塑剂或表面活性剂。可溶性表面张力降低化合物包括例如二甲聚硅氧烷共聚多元醇、泛醇、含氟表面活性剂、甘油 POE、PPG28 Buteth35、PEG75 羊毛脂、oxtoxynol-9、PEG-25 氢化蓖麻油、聚乙二醇 25 甘油基三油酸酯、oleth-3 磷酸酯、PPG-5-ceteth-10 磷酸酯、PEG-20 甲基葡萄糖醚或 glycereth-7- 三乙酸酯、glycereth-7- 苯甲酸酯或其组合。优选, 可溶性表面张力化合物是二甲聚硅氧烷共聚多元醇、泛醇、glycereth-7- 苯甲酸酯, 或其组合。

[0290] 可溶性表面张力降低化合物典型地在低起泡、低 VOC 头发定型组合物中在一方面

在 0.01-1wt% 的浓度下,和在另一方面在 0.01-0.25wt% 的浓度下存在,基于组合物的总重量。

[0291] 同样,有用的添加剂是增塑化合物。第一类增塑化合物是可溶性多羧酸酯。多羧酸酯含有 3-12 个碳原子的碳主链和 3 个或更多个连接到其上的羧酸 C₁-C₅ 烷基酯基团。合适的多羧酸酯包括例如,柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、邻苯二甲酸三乙酯、邻苯二甲酸三丁酯、邻苯二甲酸三苯酯或其组合。优选,多羧酸酯选自柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、邻苯二甲酸三丁酯,或其组合,和更优选选自柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯,或其组合。将增塑化合物加入头发定型组合物以提供在一方面 0.01-1.0wt% 增塑化合物,和在另一方面 0.1-0.5wt% 增塑化合物的总浓度,基于头发定型组合物的总重量。

[0292] 配制剂可非必要地包含一种或多种数量为基于总组合物计最多至约 5wt% 的非活性佐剂。这样的非活性添加剂包括缓蚀剂,表面活性剂,膜硬化剂,头发卷曲剂,着色剂,光泽剂 (lustrant),螯合剂,防腐剂等。典型的缓蚀剂包括甲基乙基胺硼酸盐、甲基异丙基胺硼酸盐、无机氢氧化物如氢氧化铵、氢氧化钠和氢氧化钾、硝基甲烷、二甲基噁唑烷、2-二甲氨基氨基-2-甲基-1-丙醇和氨基甲基丙醇。

[0293] 极性溶剂典型地用于制备化妆品或头发组合物。优选使用水、二醇和醇。用于组合物中的非必要醇是含有 2-4 个碳原子的脂族直链或支链一元醇。例示醇是异丙醇、乙醇。醇在组合物的浓度应当在一方面小于约 40wt%,和在另一方面令人惊奇地可以低至 0wt%。醇的数量典型地在一方面为总组合物的 0-约 30wt%,和在另一方面约 5-约 20wt%。

[0294] 引入湿法切碎和共切碎阳离子聚合物的头发定型组合物显示这样组合物的期望特性,该特性包括高湿度下持久发型保留,自然感觉,良好的头发梳理,降低的粘性,降低的剥落,良好的定型性和再定型,无飞发 (fly away) 等。

[0295] 在此提供非气溶胶,低 VOC 泵头发喷雾组合物,该组合物能够由使用者施加为细喷雾,该喷雾在头发上快速干燥,和提供低卷曲下垂和在其上的有效卷曲保留性能。组合物包括本发明的湿法切碎和共切碎阳离子聚合物作为头发固定剂聚合物,和醇、水和二甲氧基甲烷 (DMM) 的混合物作为用于其的助溶剂。这样的配制剂也可以制备为无水配方或在含水介质中制备,制备为头发喷雾剂或作为摩丝产品。对于这些应用,优选使用较低分子量嵌段共聚物和喷雾的小滴尺寸应当小至实际的那样以达到膜的快速干燥。合适的嵌段共聚物公开于 U. S. 专利 No. 6, 410, 005。由于这些嵌段共聚物比用于这样配制剂中的其它聚合物能在更大的程度上抑制卷曲下垂,所以本发明的嵌段共聚物比常规固定剂聚合物表现得明显更好。头发固定剂聚合物在约 1-约 15wt% 的固体水平下存在,醇以约 50-约 70wt% 的数量存在,水为约 10-约 30wt%,和 DMM 为约 10-约 30wt%,所有都基于总组合物的重量。

[0296] 硬表面清洁剂

[0297] 酸性,中性和碱性清洁组合物许多年来就已用于从硬表面等脱除污垢如油脂,无机沉积物和污迹等。酸性清洁组合物也有效用于从抽水马桶,浴盆,洗涤盆和水龙头上脱除水垢沉积物,条件是这样的清洁剂与要脱除的污垢保持物理接触足够的时间。这样的沉积物通常在其中水是硬水的情况下累积。当钙和镁盐沉积物结块到这些表面上时,它们变得特别难以脱除。此外,这样清洁剂可以施加到其上的表面经常是垂直的,倾斜的或不规则形状的,使得难以保持清洁剂与表面基材接触。低粘度液体酸性清洁剂可能滴下和有时当施加时从这样的表面流走。结果是,液体酸性清洁组合物不可能具有足够的接触时间和不难

达到水垢沉积物或其它污垢的所需脱除程度。

[0298] 在提供液体流掉问题的解决方案的尝试中,将流变改进剂加入液体酸性清洁剂以增稠和向它们提供主体。增加清洁剂的粘度使得它以降低的滴落和流掉施加到表面,使得酸清洁剂可与被处理清洁的沾污表面具有更长的接触时间。获得的组合物的流变性能必须也如此使清洁剂组合物能填充入瓶子,触发器-组合件或其它合适方便的容器和其后通过喷口,喷嘴或喷雾设备施加到沾污表面,该设备促进向容易、适度和难以达到的表面上的均匀分布。流变性能必须也这样容易地使在达到清洁效果之后使用水清洗表面或采用海绵或布擦拭表面。

[0299] 本发明的湿法切碎或共切碎水解胶体在很多种应用中可用作流变改进剂。先前已说明了适于本发明共切碎工艺的半乳甘露聚糖和多糖。它们当在水中分散时水合和溶解以生产粘稠溶液或凝胶。

[0300] 黄原胶在很多种应用中,特别地在硬表面清洁剂中公知作为流变改进剂。包含黄原胶的共切碎胶是硬表面清洁剂用的有效流变改进剂。本发明的黄原胶基共切碎胶在含水组合物中的流变性能,特别地它的高假塑性剪切-变稀特征的程度,使得它非常适于在酸性清洁剂中的应用。在静止或低剪切的条件下,包含本发明的黄原胶基共切碎胶的酸性清洁剂显示非常高的粘度,因此得到有效的表面粘合,耐流掉性能和可以引入清洁剂中的任何磨料粒子的悬浮。在高剪切的条件下,清洁剂显示低粘度,因此使得在发生清洁作用之后它容易填充入容器和从容器施加和容易从表面脱除。

[0301] 用于清洁组合物中的共切碎聚合物数量通常在一方面为约 0.1-约 3.0wt%,在另一方面约 0.25-约 1.0wt%,和在进一步的方面约 0.4-约 0.8wt%,基于总组合物的重量。

[0302] 包含二羧酸,胺和水的 pH 为约 1-约 3 的酸清洁剂和增亮剂浓缩物组合物可用于从车辆,如铁路全部车辆(rolling stock)脱除牢固污垢,如锈蚀,变色,腐蚀和氧化产物,而没有随后损害表面,包括涂覆的聚碳酸酯玻璃替代物。

[0303] 有效的消毒剂也可用作组合物的组分。这不仅仅对通常消毒抽水马桶有用,而且当由于溶液的粘度而保持在污迹附近时也是特别有用的,这是由于消毒剂这样易于有效地操作以侵袭和破坏细菌,该细菌经常与这样污迹相伴和经常用于胶接或胶合这样的污迹在一起和保护这样的污迹免受无机酸的侵袭和免由磨料的擦除。

[0304] 由于它的容易获得性,低成本和高效力,最经常用于组合物中的无机酸是盐酸。也可以使用其它无机酸,例如,草酸、磷酸、硫酸等。通常,要求至少约 2wt%无机酸以有效溶解掉硬水和铁污迹。无机酸也用于提供非常有效的短期消毒剂作用。无机酸对于家庭使用的存在数量为约 5wt%-约 12wt%,尽管更高的数量,如最多至 30wt%,也可用于工业清洁剂。在一方面,无机酸浓度的范围是约 6wt%-约 10wt%,基于总组合物的重量。

[0305] 液体清洁组合物此外包含作为必要成分的一种或多种洗涤剂活性材料,该活性材料可以是阴离子,非离子和两性离子类型洗涤剂活性物或其混合物。通常可以使用阴离子合成洗涤剂,如烷基苯磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐或其混合物。为向清洁剂组合物提供显著的清洁性能,期望的和事实上必要的是非离子表面活性剂通常存在的数量为约 0.05wt%-约 5wt%,基于总组合物的重量。任何通常的商业聚(氧化烯)醇如非离子 Triton(在" Triton 烷基苯氧基表面活性剂",Rohm and Haas, Philadelphia, 1966 中描述的烷基苯氧基聚乙氧基乙醇)和符合如下通式的 Pluronic 的那些:

[0306] $(\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a - (\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_b - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c)_n\text{H}$

[0307] 其中 a, b 和 c 是整数, 由 BASF Wyandotte Corporation 销售) 系列是合适的非离子表面活性剂。重要的是非离子表面活性剂的数量为约 0.05wt% - 约 5wt%, 基于组合物的重量。Triton X-100 和 Pluronic P75 两者都可用于清洁剂, 其中优选是 Pluronic P75, 这是由于仅需要单一组分悬浮剂。在一个实施方案中, 非离子表面活性剂的数量可以为组合物的约 0.1wt% - 约 3wt%。重要的是非离子表面活性剂的浓度保持在所需的范围内。如果浓度太低, 则会得到不足够的清洁力。如果浓度太高, 则不利地影响清洁剂的粘度。采用高度有效的表面活性剂, 如 Pluronic P75, 表面活性剂的数量为总组合物的约 0.1wt% - 约 0.5wt%。采用一定程度上较低有效的表面活性剂, 如 Triton X-100, 约 2wt% 的使用是期望的, 基于组合物的重量。

[0308] 研磨剂必须在清洁剂中以组合物的约 2wt% - 约 40wt% 的数量存在和悬浮。在另一个实施方案中, 研磨剂存在的数量在一方面为约 5wt% - 约 25wt%, 和在另一方面约 5wt% - 约 15wt%, 基于组合物的总重量。可以使用任何合适的酸稳定性研磨剂, 尽管由于它的容易获得和低成本而优选是沙子。通常, 研磨剂应当以约 40- 约 400 目 (对应于 420 μm -37 μm 的网孔尺寸) 的粒度存在。在另一个实施方案中, 网孔尺寸是 140-200 目 (105 μm -74 μm)。当粒子是 100-400 目 (150 μm -37 μm) 尺寸范围时, 它们可以容易地悬浮入均匀稳定的液体分散体中, 然而它们足够大以提供足够的擦洗性能。其它研磨剂如例如, 高岭土、浮石、硅藻土、硅藻石、硅质粘土、长石等可以部分或完全替代沙子。研磨剂的数量应当不小于组合物的约 2wt%, 否则得到不足够的研磨性能, 和浓度应当不大于组合物的约 40wt%, 否则很难导致获得均匀和稳定的液体分散体。通常, 研磨剂的莫氏硬度值应当为约 2- 约 7。更软的研磨剂仅是部分有效的和更硬的研磨剂可能损害抽水马桶, 洗涤盆等的瓷制表面。采用莫氏硬度为 2-3 的磨料, 粒度应当大于约 250 微米 (60 目), 和采用莫氏硬度大于约 5.5 的磨料 (它足够硬以致擦划瓷器), 粒度应当不大于 100 微米和优选不大于约 50 微米 (270 目)。

[0309] 有效的消毒剂存在的数量应当优选为组合物的约 0.05wt% - 约 8wt%。例示消毒剂是季铵化合物, 尽管也可以采用其它相容性消毒剂。优选, 如果它是季铵化合物, 则消毒剂存在的数量应当为组合物的约 0.5wt% - 约 5wt%。可以使用许多种季铵化合物中的任何一种。一种特别优选的季铵化合物包含商标为 BARDAC-20 由 Lonza, Inc 销售和描述于 "BARQUAT 和 BARDAC 季铵化合物", L-40, Fair Lawn, 1973 中的辛基癸基二甲基氯化铵, 二辛基二甲基氯化铵和二癸基二甲基氯化铵的市售混合物。Rohm and Haas Company 以商标 Hyamine 3500 销售一种可使用的季铵化合物和 Onyx Chemical Company 以商标 BTC 2125M 销售另一种这样的化合物。这两种化合物都是苄基烷基铵阳离子类型。有用的酚类消毒剂包括浓度为 0.05% - 1% 的 2,2' - 亚甲基双 (4- 氯苯酚) 和它的水溶性盐。此化合物可以 Preventol 商标从 General Aniline & Film Corporation 获得和描述于 "Preventol GD 和 Preventol GDC", 技术公报 7543-065, General Aniline & Film Corporation, 1966。

[0310] 特别的悬浮剂可用于组合物中。悬浮剂必须包含至少约 0.5% 亲水性二氧化硅。优选, 亲水性二氧化硅的数量为约 1% - 约 5%。亲水性二氧化硅是当溶于水时能够与水形成氢键的相对低堆密度的颗粒状粉状材料。通常, 亲水性二氧化硅具有通常在一方面至少 100m²/克, 在另一方面 100m²/克 - 500m²/克, 和在进一步的方面约 150m²/克 - 约 250m²/

克的大表面积。通过在水蒸汽存在下分解 SiCl_4 而制备的市售热解法二氧化硅（如以商标 Cabosil M-5 由 Cabot Corporation, 波士顿, 马萨诸塞销售的产品）是特别有用形式的亲水性二氧化硅。合适性能的亲水性二氧化硅也可以由二氧化硅从溶液中的小心沉淀制备。沉淀的亲水性二氧化硅例如, 可从 Philadelphia Quartz Company 购得和以商标 QUSO 销售。此类型亲水性二氧化硅和它的制备的进一步描述发现于 U. S. Pat. No. 3, 208, 823。当将足够数量的亲水性二氧化硅溶于水溶液时得到触变凝胶。用于本发明清洁剂中的亲水性二氧化硅数量总是保持低于会引起触变凝胶形成的数量。这是有用的以保证如下情况: 清洁剂具有足够的自由流动特性而不必须搅动它以临时破坏凝胶。

[0311] 亲水性二氧化硅必须在一些情况下与至少约 0.01% 由本发明的共切碎水解胶体组成的助悬浮剂结合使用。如先前所述, 已经发现用一些非离子表面活性剂, 如用 Triton X-100 需要助悬浮剂, 而采用其它非离子表面活性剂, 如 Pluronic P75, 则不需要助悬浮剂。这可以通过简单地构成本发明的清洁剂溶液而不采用助悬浮剂和注意研磨剂是否在其中保持悬浮而没有其胶凝化, 而非常简单地测试特定的非离子表面活性剂。如果不, 则助悬浮剂与亲水性二氧化硅结合使用。

[0312] 足够的悬浮剂用于保持磨料悬浮, 和使清洁剂自由流动, 使得它可容易地倾注或从瓶子等中喷出, 但仍然足够粘稠以粘合到平滑表面和粘合到污迹上。

[0313] 组合物的剩余部分, 酸中存在的通常至少约 25% 以上, 是水, 尽管可以加入各种佐剂, 气味等, 如本领域公知的那样。可以将染料采用足够的数量非常有利地加入清洁剂以向其赋予颜色。采用本发明的特别清洁剂, 颜色用于除简单地使清洁剂美学上更令人愉快以外的非常区别性的目的。特别地, 颜色指示清洁剂粘合到的桶的何部分, 例如邻近的污迹。由于清洁剂的粘合性能, 使用它的人然后知道桶中的每部分污迹含有邻近它们的足够, 但不过量的清洁剂, 使得它们可以有效地擦除。

[0314] 为获得均匀稳定的液体分散体, 混合清洁剂的成分的顺序是重要的。特别地, 必须在其混合磨料之前在水中分散悬浮剂和采用足够的搅动加入磨料以导致稳定均匀分散体的形成。如果不这样做, 则磨料会从溶液中沉降出和不会得到均匀的液体分散体。然后用获得的稳定均匀的分散体掺混清洁剂的其它组分。

[0315] 食品应用

[0316] 本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体可以单独, 彼此结合和 / 或其它胶如刺槐豆胶、角叉菜胶、黄原胶或刺云实胶、淀粉或明胶一起使用而用于很多种食品产品, 包括宠物 - 食品, 如湿宠物 - 食品。该产品可以衍生化, 其中采用食品可接受的取代基。组合物可采用单 - , 二 - 或三价阳离子的食品可接受盐, 防腐剂如苯甲酸钠, 柠檬酸或山梨酸, 或离子螯合剂如柠檬酸、酒石酸或正磷酸。可以将产品干燥和然后贮存, 当由在冷水或温水体系中的水合转化成凝胶或溶胶形式时, 这样形成的触变粘稠性胶体分散体可以直接用于食品组合物中。显现的粘度在一定程度上在低浓度下是剪切敏感的和依赖于温度, 浓度, pH, 离子强度以及诱导的搅动。粘度可以由旋转的剪切类型粘度计, 毛细管粘度计在低浓度下和挤出流变仪在更高浓度下测量。典型地, 粘度由 Brookfield RVT 粘度计 (Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, Mass. 02072) 在 20rpm 下使用转轴 3 测量。

[0317] 设想用于与根据本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体一起使用的食品产品选自烘烤商品和烘烤混合料, 包括所有即食和即烘产品、面粉和要求在服务之前制备的混合料; 酒

精饮料,包括麦芽饮料、葡萄酒、蒸馏酒和鸡尾酒混合物;非酒精饮料和饮料基料,包括仅有特种或加香料茶、软饮料、咖啡替代物和水果和蔬菜调味的明胶饮料;早餐谷类,包括即食和速食和常规热谷类;干酪,包括凝乳和乳清干酪、乳膏,天然、揉碎 (grating)、加工的、铺展、浸渍和混杂干酪;口香糖,包括所有的形式;咖啡和茶,包括常规、除咖啡因的和速食类型;调味品和调味料,包括单纯调制的作料和涂抹食品、橄榄、泡菜和调味料,但不是香料或草药;蜜饯和糖霜,包括糖果和加味糖霜、药蜀葵、烘焙巧克力,和棕色,块状,岩石状,槭树,粉状,和原糖;奶制品类似物,包括非乳品奶、冷冻或液体乳膏剂、咖啡增白剂,食物浇料和其它非乳制品;蛋产品,包括液体、冷冻或干燥的蛋,和从其制备的蛋菜肴,即蛋卷、芙蓉 (foo young) 蛋、蛋沙拉和冷冻多道蛋膳食,但不是鲜蛋;脂肪和油,包括人造黄油、沙拉用敷料、奶油、沙拉油、起酥油和烹调油;鱼产品,包括所有准备的主菜肴、沙拉、开胃菜、冷冻多道膳食和包含鱼的涂抹食品、贝类和其它水生动物,但不是鲜鱼;鲜蛋,包括烹调蛋和仅从新鲜有壳蛋制备的蛋菜肴;鲜鱼,仅包括新鲜和冷冻鱼,和贝类,和其它水生动物;鲜水果和果汁,仅包括生水果、柑橘、甜瓜和浆果,和家制" ades" 和从其制备的果汁混合饮料;鲜肉,仅包括新鲜或家庭冷冻的牛肉或小牛肉、猪肉、羔羊肉或羊肉和家制含鲜肉的菜肴、沙拉、开胃菜,或从其制备的三明治涂抹食品;鲜家禽,仅包括新鲜或家庭冷冻的家禽和猎鸟和家制含鲜家禽的菜肴、沙拉、开胃菜,或从其制备的三明治涂抹食品;鲜蔬菜、番茄和土豆,仅包括新鲜和家制的蔬菜;冷冻乳品点心和混合物,包括冰淇淋、冰奶、果汁粉和其它冷冻乳品点心和特制品;果水冰,包括所有冷冻的果水冰;明胶、布丁和填充物,包括调味的明胶点心、布丁、乳蛋糕、冻糕、馅饼填充物和明胶基沙拉;谷物产品和面糊 (pastas),包括通心粉和面条产品、米菜肴和冷冻多道膳食,没有肉或蔬菜;肉汁和调味汁,包括所有的肉类调味汁和肉汁,和番茄、牛奶、奶油和特种调味汁;硬糖果和咳嗽滴剂,包括所有硬类型的糖果;草药、种子,香料、调味品、共混物、提取物和调味料,包括所有的天然和人造香料、共混物和调味品;家制的果酱和胶冻,仅包括家制果酱、胶冻、水果奶油、罐头食品和甜涂抹食品;商业果酱和胶冻,仅包括商业加工的果酱、胶冻、水果奶油、罐头食品和甜涂抹食品;肉产品,包括所有的肉和包含肉的菜肴、沙拉、开胃菜、冷冻多道肉膳食和由商业加工或使用商业加工的肉由家庭制备方法制备的三明治成分;全脂奶和脱脂奶,仅包括全脂、低脂和脱脂流体奶;奶产品,包括调味奶和奶饮料、干燥奶、食物浇料、快餐浸料、涂抹食品、减肥奶饮料和其它奶源产品;坚果和坚果产品,包括完整或有壳树上坚果、花生、椰子和坚果和花生涂抹食品;植物蛋白产品,包括 National Academy of Sciences/National Research Council" 重组的蔬菜蛋白质" 类别、和肉、家禽和鱼替代物、类似物和从植物蛋白质制备的增量剂产品;家禽产品,包括所有的家禽和含家禽的菜肴、沙拉、开胃菜、冷冻多道家禽膳食,和从商业加工或使用商业加工的家禽由家庭制备方法制备的三明治成分;加工的水果和果汁,包括所有商业加工水果、柑橘、浆果和混合物;沙拉、果汁和果汁混合饮料、浓缩物、稀释物、" ades" 和从其制备的饮料替代物;加工的蔬菜和蔬菜汁,包括所有商业加工的蔬菜、蔬菜菜肴、冷冻的多道蔬菜膳食,和蔬菜汁和共混物;快餐食品,包括薄片、双圈饼干和其它新颖快餐;软糖果,包括糖果棒、巧克力、软糖、薄荷和其它咀嚼型或牛轧糖果;家制汤,包括肉、鱼、家禽、蔬菜和组合家制汤;汤和汤混合物,包括商业加工的肉、鱼、家禽,蔬菜和组合汤和汤混合物;糖替代物,包括粒状、液体和片剂糖替代物;和甜酱、食物浇料和糖浆,包括巧克力、浆果、水果、玉米糖浆和槭树甜酱和食物浇料。如上所述,可以将根据本发

明的半乳甘露聚糖水解胶体加入肉和研磨肉,如用于制备香肠和,例如汉堡包小馅饼而没有不利地损害味道和口感。

[0318] 因此,本发明也涉及包含本发明的聚半乳甘露聚糖水解胶体的食品和饲料组合物。聚半乳甘露聚糖水解胶体在食品/饲料组合物中的数量依赖于食品/饲料的类型。

[0319] 实施例

[0320] 以下的实施例用于说明性的目的和不希望以任何方式限制本发明。在此相当详细地描述本发明以遵守专利法规和向本领域技术人员提供需要用于适用本发明新颖性原则的信息。然而,应理解本发明可以由不同的装置和设备进行,和关于起始材料、装置详细情况和操作方法两者的各种改进可以不背离要求保护的发明的真正主旨和范围而完成。

[0321] 操作方法

[0322] 1. 原料(如果不另外规定):

[0323] (a) 肉桂:市原生小决明/决明裂片(胶),脂肪含量约 1.5%,蛋白质含量约 7%,灰分含量 1.3%,大黄酚含量 9.5ppm(HPLC)

[0324] (b) 刺槐豆:市售原刺槐豆裂片(胶),脂肪含量约 1.3%,蛋白质含量约 7%,灰分含量 1.2%

[0325] (c) 刺云实:市售原刺云实裂片(胶),脂肪含量约 1.4%,蛋白质含量约 8%,灰分含量 1.2%

[0326] (d) 瓜尔:市售原瓜尔裂片(胶),脂肪含量约 1.1%,蛋白质含量约 10%,灰分含量 1.5%

[0327] (e) 角叉菜胶:标准半精制角叉菜胶,购自 FMC GmbH, Frankfurt, 德国的 Danagel PF 8263

[0328] 碎肉机:电动碎肉机,购自 Jupiter, 德国, 牌号 885, 320 瓦

[0329] 2. 测量方法:

[0330] 在此以下描述的测量方法是例示的。

[0331] 2.1 11% 粘度

[0332] 向 396g 蒸馏水中在室温下加入 4g 的 4.00g 粉状水解胶体样品(粒度 < 250 μ m)和在约 700rpm 下搅拌。在团块形成的情况下必须重复此试验。

[0333] 2.2 冷粘度 v_{20}^{20}

[0334] 将水解胶体在室温(20°C)下搅拌 30 分钟和在 20°C 的温度下保持另外一小时。通过使用 Brookfield RVT 数字粘度计在 20rpm 的速度下测量粘度。合适的 RVT Brookfield 转轴依赖于粘度。

[0335] 2.3 热粘度 v_{20}^{90}

[0336] 将水解胶体在室温下搅拌 30 分钟和在热水浴中加热到 90°C。在冷却到 60-70°C 之后,补充水的损失和将溶液保持在 20°C 的温度下另外一小时。通过使用 Brookfield 数字粘度计在 20rpm 的速度下测量粘度。合适的 RVT Brookfield 转轴依赖于粘度。

[0337] 2.4 断裂强度凝胶测试

[0338] 2.4.1 标准方法

[0339] 将 5gKCl 在室温下溶于 985g 蒸馏水中。将 10g 水解胶体加入搅拌的溶液中和搅拌持续另外 5 分钟。将搅拌的混合物在热水浴中加热到 90°C。在冷却到 70-75°C 之后,补

充水的损失。将溶液填充在立方体胶冻盒 (5.0×5.0×5.0cm) 中和由 PE 膜覆盖。让胶冻盒在室温下不受干扰地静置至少 3 小时。其后,将盒子在恒温箱中在 20℃ 下贮存至少另一小时。

[0340] 凝胶测试采用购自 Stable Micro Systems 的纹理分析仪,类型 TA XT2 进行。条件:具有 1.00cm² 底表面的圆柱形冲压器,速度:1mm/sec,距离:15mm。断裂强度以克计获得,凝胶变形以 mm 计获得和斜率以 g/mm 计获得。

[0341] 2.4.2 干馏法

[0342] 将 5gKCl 在室温下溶于 985g 蒸馏水。将 10g 水解胶体加入搅拌的溶液中和搅拌持续 15 分钟。将搅拌的混合物在热水浴中加热到 90℃。在冷却到 70-75℃ 之后,补充水的损失。将溶液填充在罐中,密封和在 129℃ 下干馏 1 小时。在冷却到 70-75℃ 之后,可以打开罐。将溶液填充在立方体胶冻盒 (5.0×5.0×5.0cm) 中和由 PE 膜覆盖。让胶冻盒在室温 (20℃) 下不受干扰地静置至少 3 小时。其后,将它们在恒温箱中在 20℃ 下贮存至少另一小时。测试如在 2.1 中所述。

[0343] 2.5 凝胶强度

[0344] 2.5.1 原理

[0345] 在磷酸盐缓冲剂中在氯化钾存在下肉桂胶与角叉菜胶形成凝胶。在 FIRA 胶冻测试仪上由浸入的浆叶 (6.54cm² = 1in²) 测量此凝胶的耐破裂性,此浆叶旋转 30°。

[0346] 2.5.2 定义

[0347] 凝胶强度定义为用于在 FIRA 胶冻测试仪 (购自 H. A. Gaydon&CoLtd, Clyde Works; Clyde Road, Wallington, Surrey SM6 8PZ, 英国) 上得到 30° 偏转所要求的以克计的水重量。

[0348] 缓冲剂溶液 (pH = 6.60):将 8g 磷酸二氢钠二水合物 (NaH₂PO₄·2H₂O), 5g 无水磷酸氢二钠 (Na₂HPO₄), 和 3g 无水氯化钾 (KCl) 加入 1,000ml 测量烧瓶中,加入蒸馏水 / 去离子水以溶解盐,将烧瓶用该水填充到 1,000ml 和检查 pH (pH = 6.60 ± 0.05)。

[0349] 2.5.3 制备胶冻溶液

[0350] 将 497g 缓冲剂溶液 (pH = 6.60) 放入装配有磁力搅拌器,和磁力搅拌棒的 1,000ml 烧杯。将 1.50g 要测试的样品 (例如, Diagam CS) 和 1.50g 标准角叉菜胶缓慢地一起加入冷搅拌的缓冲剂溶液。测定总重量 [烧杯 + 磁力搅拌棒 + 缓冲剂溶液 + 凝胶粉末]。随后,将搅拌的溶液的温度升高到沸点 (约 95-100℃) 和保持该温度 5 分钟。将烧杯从加热设备上取出和放置在冷搅拌器上和在室温下搅拌 5 分钟。然后将烧杯放置在天平上和采用冷蒸馏水填充直到总重量以补充蒸发时的损失。将测试溶液搅拌一分钟和在仍然热的同时倾注入 3 个胶冻盒。让胶冻盒在室温下 (或在低于 30℃ 的任何情况下) 不受干扰地静置至少 4 小时。然后,将胶冻盒放入在 20 ± 0.1℃ 下的恒温箱中另一小时。凝胶然后准备用于凝胶强度测试。

[0351] 2.5.4 凝胶测试

[0352] 将 FIRA 胶冻测试仪吊桶放置在平衡态和再设定刺云实重量;在 FIRA 胶冻测试仪上悬挂吊桶和配重。在 SET ZERO 上采用阻尼制动装置将刻度尺设定到零。将胶冻盒放置在 FIRA 胶冻测试仪上,升高平台直到浆叶渗透入胶冻直到浆叶轴上的下标记。从 SET ZERO 释放阻尼制动装置到 TEST。压下水阀键和让水流入吊桶,当刻度尺通过 30° 偏转时立即停

止水流入吊桶。从测试仪上卸下吊桶和放置在平衡态。记录水的重量。获得的测量结果是等于以克计的水重量的凝胶强度。

[0353] 2.6 低温扫描电子显微镜

[0354] 由低温扫描电子显微镜 (CryoSEM) 使用具有 Oxford CT1500 低温转移台的 LEO 435VP 扫描电镜观察各种样品的形态。通用操作方法由在玻璃小瓶中制备样品材料在去离子水中的 1wt% 均匀分散体组成。将一部分样品使用棉签的裸露棒端从小瓶中取出和放置到在 CryoSEM 样品夹具中安装的样品载体上。样品载体是含有孔, 密闭端和开孔端的圆柱体。将样品载体安装在样品夹具中使得开孔端朝上。将样品放置在样品载体的开孔端上使得在样品载体上形成稳定的小滴。如果小滴流入样品载体孔, 则尝试在载体上形成稳定小滴的随后尝试。然后将反转的样品载体 (开孔端朝下) 放置在样品载体上, 保持样品小滴以形成载体 / 小滴 / 载体组合体。通过将 CryoSEM 载体 / 小滴 / 载体夹具组合体浸入 8 盎司 (oz.) 吹制泡沫苯乙烯杯而预冷冻样品, 该杯由液氮 (LN_2) 在约 -195°C 下半满填充 2-5 秒。然后将整个组合体转移到约 -195°C 下的包含混合物 LN_2 和冷冻 N_2 的浴中。将含有样品的夹具组合体浸入浴中和立即取出。将夹具组合体在真空下放入真空室以完全冷冻样品。在冷冻时, 将真空室排气和将样品夹具组合体转移到 CryoSEM 预备室。一旦在预备室中, 使用远端探针将载体 / 小滴 / 载体组合体破碎开以使冷冻小滴断裂 (已知为“冷冻断裂”)。将含有新断裂样品的 CryoSEM 样品夹具转移入 CryoSEM 预备室, 该室在真空下和保持在 -140°C 到 -120°C 的温度下。将样品从 CryoSEM 预备室取出和放置在 CryoSEM 的样品台上和采用 15-20 千伏的 SEM 加速电压观察。通过将 LN_2 加入到低温循环系统而保持样品台温度在所需的温度下。通过加热样品台到 -95°C 以升华掉在样品中的水而蚀刻样品。蚀刻工艺的长度依赖于存在的样品数量和水是如何较好结合的。对于本发明中所述的样品, 时间为 2-10 分钟。在蚀刻工艺完成时, 将台加热器关闭和让台冷却回到 -120°C 或以下。将样品放回低温预备室 (仍然在真空下和在约 -130°C 或更低下) 用于金属化。将样品采用 Au/Pd 金属溅射涂覆 2 分钟以使它对电子束是传导性的。一旦被涂覆, 将样品通过 SEM 观察和成像。依赖于样品均匀性和特征尺寸而在各种放大率下捕获图像。

[0355] 2.7 透明度

[0356] 采用 Brinkman PC920 比色计以在 420nm 下的透射率的百分比计测量样品透明度。比色计的干燥样品比色杯完全由测试样品填充。将比色杯放入仪器中和记录最低的读数 (显示的透射率百分比数字)。

[0357] 2.8 浊度

[0358] 浊度由液体中由于悬浮的固体引起透明度的不足而表示。样品的浊度采用浊度计 (购自 HF Instruments 的 DRT 100B) 测量和以比浊计浊度单位 (NTU) 计测量。浊度计的干燥样品比色杯完全由测试样品填充。将比色杯放入仪器和记录最低的显示读数。

[0359] 2.9 由纹理分析仪的凝胶性能

[0360] 凝胶性能由购自 Stable Micro Systems, 类型 TA XT2i 的纹理分析仪测量。具有 258mm^2 (0.4in^2) 底表面的圆柱体冲压器在 1mm/s 的速度下渗透入凝胶达 15mm 的设定深度距离。测试高度 45mm 和直径 50mm 的圆柱形凝胶样品 [在购自 Parkway 的 56.7g (2 盎司) 广口瓶中制备的凝胶]。获得由图 9 表示的典型曲线。

[0361] 断裂强度以克获得和表示圆柱体冲压器尖端在它断裂之前初始渗透入凝胶的最

大力,凝胶刚度(以 g/s 或 g/mm 计)由在凝胶断裂之前曲线的斜率测量,和渗透入凝胶的功,即内部凝胶强度(以 g. s 或 g. mm 计)的间接量度,由在最大力下曲线下方的面积测量。

[0362] 2. 10 泡沫高度

[0363] 泡沫高度由如下方法通过称重 1g 配制的样品与 85g 去离子水入 100ml 烧杯中而测量。将体系混合 3 分钟和然后缓慢倾注入 500ml 有刻度的量筒中。另外的去离子水用于使水的水平面达到 100ml。然后将量筒盖紧和,采用延长的臂,将量筒旋转 180 度连续五次。通过避免大空间单一气泡在顶部上的夹杂和减去 100ml 初始混合物体积而测量泡沫高度。

[0364] 3. 通用操作方法

[0365] 将一份各自的肉桂、刺槐豆、刺云实或瓜尔裂片(原胚乳粉)在 0.5mm 筛网上采用水清洗约一分钟。其后,将裂片称重和转移入烧杯和加入水使得裂片对水的比例为 1-2.5。在一些分钟之后,水完全由裂片吸收。随后,通过使用穿孔将湿裂片通过常规碎肉机三次,该穿孔在每个步骤中从 3mm(开始)降低到 2mm 和在最终切碎步骤中 1mm。通过 Ultraturrax 将这样加工的湿原物料引入 50 : 50 异丙醇 / 水混合物(50%异丙醇)。在搅拌一些分钟之后,将固体从醇 / 水混合物中由过滤分离。通过将固体引入包含 70wt%异丙醇的异丙醇 / 水混合物将分离出的固体洗涤另一次。将固体再次滤出和分离和采用包含 85wt%异丙醇的异丙醇 / 水混合物洗涤。在过滤之后,将代表各自水解胶体的固体分离和仔细干燥。抛弃每个单个步骤的滤液。收率通常为 90-95%。测试获得的水解胶体关于它们的粘度,凝胶和断裂强度,透明度,和浊度。

[0366] 为制备衍生 / 改性的聚半乳甘露聚糖,衍生剂已经在溶胀步骤中含水溶胀溶液中存在。优选,依赖于衍生剂,水 / 有机溶剂混合物用于溶胀步骤。此外,依赖于衍生剂,可以合适地调节溶胀介质的 pH 到碱性 pH,例如通过加入氢氧化钾。加入的碱和衍生剂数量依赖于要达到的取代度。因此,如果要增加取代度,则使用更多的氢氧化钾和衍生剂,和反之亦然。同样,可以有利地增加反应时间和温度以驱动反应到完全。在反应完全之后,依赖于 pH,可能有必要通过加入合适数量的,例如盐酸,而调节 pH 到中性或轻微碱性。以下的整理如以上所述。

[0367] 肉桂采用 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(也称为缩水甘油基三甲基氯化铵以 Quab[®] 151 购自 Degussa AG,德国)的衍生在碱性(KOH)水 / 异丙醇混合物中进行。反应温度可以升高到 70°C,反应时间为约 3h。在过滤,洗涤,干燥和碾磨之前采用盐酸(10%)中和到约 8.5 的 pH 已证明是有利的。例示的取代度是 0.64 和 0.91。

[0368] 如果不另外在以下的实施例中说明,根据本发明的阳离子肉桂是由 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵衍生的取代度为 0.64 的肉桂,它根据上述方法制备。

[0369] 阳离子化或阳离子电荷密度经常通过取代度测量。在此采用的术语“取代度”是聚半乳甘露聚糖胶中每个脱水糖单元的平均官能团取代度。在瓜尔胶中,聚合物的基础单元由含有糖苷键的两个甘露糖单元和连接到甘露糖单元之一的 C6 羟基上的半乳糖单元组成。在肉桂胶中,聚合物的基础单元由含有糖苷键的五个甘露糖单元和连接到甘露糖单元之一的 C6 羟基上的半乳糖单元组成。平均每个脱水糖单元包含三个可利用的羟基位点。取代度为 3 意味着所有可利用的羟基位点已用官能团酯化。取代度表达为摩尔阳离子试剂 / 脱水糖单元和然后可以从如下公式计算:

[0370] 取代度 = %氮 × 162.15 / (1401 - %氮 × 151.62)

[0371] 脱水糖单元的分子量 :162.15g/mol

[0372] 阳离子取代基的分子量 :151.62g/mol

[0373] 氮含量由阳离子取代基 2-羟基丙基三甲基氯化铵的元素分析测量。

样品	组合物	氮含量 (wt%)	取代度
A	阳离子肉桂	4.25	0.91
B	阳离子肉桂	4.14	0.87
C	阳离子肉桂	3.78	0.74
D	阳离子肉桂	3.45	0.64
E	阳离子肉桂	2.43	0.38
F	阳离子瓜尔	4.05	0.83
G	阳离子肉桂 / 阳离子瓜尔 50/50	1.85	0.27
Jaguar™Excel	阳离子瓜尔	1.37	0.19
Jaguar™C13S	阳离子瓜尔	1.37	0.19

[0374] 实施例 1

[0375] 遵循本发明的通用操作方法,加工一份具有初始大黄酚含量为 9.5ppm(由 HPLC 测定)的肉桂裂片(肉桂胚乳粉)。大黄酚在获得的水解胶体中的水平由 HPLC 测定为小于 1ppm。

[0376] 在对比试验中遵循在美国专利 No. 4,840,811 中描述的条件,从相同的肉桂裂片开始,萘醌水平仅降低 50%,甚至在几次洗涤之后也如此。

[0377] 实施例 2

[0378] 将肉桂的裂片使用传统碾磨技术碾磨到粒度小于 250 μm 的粉末。获得的产物标记为“Diagum™CS 肉桂标准物”。

[0379] 将相同的原肉桂裂片采用 1 : 3 的肉桂裂片 : 水比例用水溶胀。随后,将溶胀的材料使用市售碎肉机切碎和均化。将仍然潮湿的产物干燥,筛分和将粒度 > 250 μm 的粒子进行进一步的研磨步骤。

[0380] 将如上制备的肉桂凝胶,2.50g κ-角叉菜胶 (Danagel PF8263) 和 250g 氯化钾干燥混合和其后加入 192.5g 水中。将悬浮液在搅拌的同时在水浴中在 90°C 下加热。将获得的溶液倾注入罐中。在冷却到约 70°C 之后,补充水的损失。将溶液倾注入上述的立方体胶冻盒和让其在 20°C 下静置 4 小时。

[0381] 为确定产物的热稳定性,将溶液在高压釜中在 129°C 下保持 60 分钟(干馏法)以模拟食品罐头的制造条件。在冷却到 70°C 之后,它如上所述继续进行。结果见下表:

	在干馏之前的断裂强度 (g/cm ²)	在干馏之后的断裂强度 (g/cm ²)
Diagum™CS 肉桂标准物	1103.1	654.2
湿法切碎肉桂	1360.4	1158.5

[0382] 实施例 3

[0383] 在如下实验中,展示如果根据本发明的方法一起湿法加工不同水解胶体的裂片,则半乳甘露聚糖水解胶体(共混物)与混合的半乳甘露聚糖水解胶体的混合物相比具有更好的性能特性。

[0384] a) 肉桂水解胶体根据上述方法制备。将粉末状肉桂水解胶体与各种比例的 κ-角叉菜胶 (Danage1 PF8263) 和 KCl 干燥混合和测量该共混物的性能。

[0385] b) 将各种比例的肉桂裂片和角叉菜胶的混合物采用水以 1 : 3 的重量比溶胀,混合和随后在碎肉机中一起切碎。切碎步骤重复 5 次。将获得的产物如上所述进一步加工和测定该共加工体系的性能。在所有的情况下,凝胶由 1% 水解胶体(半乳甘露聚糖水解胶体和角叉菜胶),0.5% KCl 和 98.5wt% 水组成。结果总结于下表:

比例*	没有干馏的断裂强度 (g/cm ²)		采用干馏的断裂强度 (g/cm ²)**	
	共混物	共加工的	共混物	共加工的
40:60	860	1163	735	1120
50:50	971	1194	800	1198
60:40	1090	1198	996	1149

[0386] * 肉桂水解胶体:角叉菜胶的重量比

[0387] ** 在 129°C 下热压处理 1 小时

[0388] 如从上表显而易见的那样,如果根据本发明制备,则对于凝胶获得更高的断裂强度。

[0389] 进一步发现,用于完全水合肉桂/角叉菜胶共混物所必需的时间和温度是至少 80°C 下 10 分钟以达到最大的凝胶强度。根据本发明的方法制备的相同体系(共加工体系)需要更少得多的时间和更低的温度以达到最大的凝胶强度。因此,水合温度可以下降至少 10°C。

[0390] 实施例 4

[0391] 下表展示选择的本发明水解胶体对角叉菜胶凝胶的凝胶强度和断裂强度的协同作用。

凝胶*	凝胶强度 (g)	断裂强度 (g/cm ²)
1%角叉菜胶	105	423

凝胶*	凝胶强度 (g)	断裂强度 (g/cm ²)
0.5%角叉菜胶 0.5%刺云实	141	408
0.5%角叉菜胶 0.5%刺槐豆	206	743
0.5%角叉菜胶 0.5%肉桂	251	1130

[0392] *凝胶包含(按重量计)0.5% KCl, 98.5%水和1%角叉菜胶或角叉菜胶/水解胶体

[0393] 如显而易见的那样,采用对应部分的本发明半乳甘露聚糖水解胶体替代一部分角叉菜胶显著改进凝胶强度和断裂强度两者。

[0394] 实施例 5

[0395] 将由本发明的方法制备的肉桂和瓜尔水解胶体的共切碎共混物的热和冷水粘度值与单个切碎的肉桂和瓜尔的常规共混物比较。

[0396] 将肉桂和瓜尔裂片单独在三倍量的水(w/w)中浸泡直到完全水合。将各种重量百分比(参见图1)的水合肉桂和瓜尔裂片共混在一起和在肉磨机(Jupiter 型号 885)上共切碎。将共-共混物通过3mm穿孔盘在切碎机上加工3次,随后采用2mm穿孔盘重复3次。为了对比的目的,将水合肉桂和瓜尔裂片的样品单独在相同的碎肉机上切碎。将单独切碎的肉桂和瓜尔裂片通常采用与共切碎肉桂/瓜尔共混物相同的重量百分比共混。评价共切碎肉桂/瓜尔共混物(体系)和单独切碎肉桂/瓜尔常规共混物(共混物)的1wt%含水分散体的冷和热粘度性能并作曲线图。

[0397] 在图1中显示比较共切碎肉桂/瓜尔共混物和由常规混合共混的单独切碎的肉桂和瓜尔的冷和热粘度值的曲线图。作图曲线的方程和R²值如下:

[0398] 热粘度体系 $y = 74.036x^3 + 610.39x^2 - 4100.3x + 3480$ $R^2 = 0.987$

[0399] 热粘度共混物 $y = 991.99x^3 + 1437.4x^2 - 5783.6x + 3480$ $R^2 = 0.990$

[0400] 冷粘度体系 $y = -939.91x^3 + 3038.5x^2 - 4288.3x + 2260$ $R^2 = 0.998$

[0401] 冷粘度共混物 $y = -5816.3x^3 + 12557x^2 - 8958.6x + 2260$ $R^2 = 0.989$

[0402] 如图1中的曲线图所示,共切碎肉桂/瓜尔胶(体系)的冷和热粘度显著高于单独切碎肉桂和瓜尔的共混物(共混物)。冷水溶解度的曲线显示共切碎肉桂/瓜尔体系具有与单独切碎肉桂和瓜尔常规共混物相比更低得多的水合温度。

[0403] 因此,更昂贵的半乳甘露聚糖如刺槐豆胶(LBG)和刺云实胶可以由共切碎肉桂/瓜尔体系替代。例如,LBG是半乳糖对甘露糖比例为4:1的半乳甘露聚糖。包含80%肉桂胶(半乳糖对甘露糖比例5:1)和20%瓜尔胶(半乳糖对甘露糖比例2:1)的共切碎体系平均得到与具有以上半乳糖对甘露糖比例的LBG相同的碳水化合物组合物。性能的差异是在水解胶体的自然范围内;结果总结于下表。

性能	冷粘度
共切碎 (80 : 20) 肉桂 / 瓜尔体系 :	293mPas
LBG(食品级)(Industrias Agricolas Mallorca SA)	72mPas

[0404] 根据本发明的共切碎体系在冷水溶解度方面更好,甚至没有采用异丙醇的纯化,它是达到食品级纯度所必需的。此处理显著增加体系的性能参数。由本发明的方法不仅仅可以调节任何天然存在的半乳甘露聚糖性能参数,而且也可以达到超过天然存在的半乳甘露聚糖的单个性能的性能平衡。

[0405] 实施例 6

[0406] 肉桂水解胶体根据上述根据本发明的通用操作方法制备。将获得的产物与根据 U. S. Pat. No. 2, 891, 050 的方法获得的肉桂水解胶体比较。在相同条件下测量的单个水解胶体的性能总结于下表。

性能参数	传统碾磨 (USPN2, 891, 050)	湿法切碎	达到的改进
布氏粘度 (1% ;20rpm)	175mPas	924mPas	+528%
凝胶强度 [FIRA]	148g	216g	+46%
相对标准物的干馏稳定性 (130°C /1h)	1.06	1.75	+65%

[0407] 以上的结果显示制备半乳甘露聚糖水凝胶体的本发明的方法导致性能参数,如布氏粘度,凝胶强度和干馏稳定性的显著增加。对于刺云实、刺槐豆和瓜尔胶同样获得相似的结果。

[0408] 实施例 7

[0409] 肉桂分散体

[0410] 将由本发明的切碎方法制备的肉桂水解胶体样品的形态和物理性能与由 U. S. 专利 No. 2, 891, 050 中所述的剥落 / 研磨方法制备的肉桂水解胶体样品比较。将采用肉桂水解胶体的由本发明的方法制备的肉桂水解胶体分散体和由 U. S. 专利 2, 891, 050 中所述方法制备的肉桂水解胶体根据按照上述 CryoSEM 协议说明的操作方法 (操作方法 2.6) 制备显微照片,区别在于制备在去离子水中的 2wt% 分散体。如图 2,4 和 6 中所示,由本发明的切碎方法制备的肉桂水解胶体的形态是相对球形的,其中在连续泡孔之间具有完好定义的壁。在鲜明的对比下,如图 3,5 和 7 中所示,由现有技术方法制备的肉桂水解胶体的多孔结构被拉长,其中连续泡孔之间的大多数泡孔壁被损害。

[0411] 记录在 20rpm 下的布氏粘度和屈服值。通过从在 1rpm 下的布氏粘度中减去在 0.5rpm 下测量的布氏粘度,并将结果除以 100,估计屈服值。获得如下结果。

	在 20rpm 下的布氏粘度 (mPas)	屈服值 (达因 /cm ²)
标准肉桂	1245(转轴 3)	30(转轴 3)
湿法切碎肉桂	19400(转轴 5)	467(转轴 5)

[0412] 相信由现有技术方法采用的剥落和研磨步骤施加的机械压缩和撕裂力损害水解胶体结构的多孔结构,导致减弱的物理性能。

[0413] 实施例 8

[0414] 空气清新剂配制剂

[0415] 采用由湿法切碎肉桂或标准肉桂,标准瓜尔和 K-角叉菜胶(购自 Marcell 的 Aquagel MM60)组成的水解胶体共混物制备空气清新剂凝胶。空气清新剂凝胶采用两种不同的表面活性剂吐温(Tween)80或Cromophor C040制备,其中所有的配制剂包含 2.5wt% SpringtimeFresh Fragrance(购自 American Fragrance Supply)。配制剂包含含有 2.6wt%水解胶体共混物的总体胶凝化包,如下所示。

实施例		8A	对比例 8A	8B	对比例 8B
		(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
湿法切碎肉桂		0.65		0.65	
标准肉桂	Novegum C865(Noveon)		0.65		0.65
K-角叉菜胶	Aquagel MM60(Marcel)	0.98	0.98	0.98	0.98
瓜尔	EX-888(Noveon)	0.38	0.38	0.38	0.38
乙酸钙一水合物		0.31	0.31	0.31	0.31
KCl		0.24	0.24	0.24	0.24
亚硫酸氢钠		0.05	0.05	0.05	0.05
POE(20)-脱水山梨醇单油酸酯	吐温 80(Uniqema)	2.5	2.5		
乙氧基化蓖麻油	Cromophor C040(BASF)			2.5	2.5
香料油	Springtime Fresh	2.5	2.5	2.5	2.5
甲醛	37%	0.3	0.3	0.3	0.3

实施例		8A	对比例 8A	8B	对比例 8B
去离子水		93.6	93.6	93.6	93.6
总计 (g)		100	100	100	100

[0416] 将水解胶体凝胶化包在水中在 75°C 下分散约 30 分钟直到所有的水解胶体和盐完全水合。将混合物冷却到 55°C, 然后在混合下加入芳香剂, 表面活性剂和防腐剂。将热空气清新剂溶液放入小容器和让其冷却和在室温下不受干扰地静置过夜。凝胶性能由购自 StableMicroSystems, 类型 TA XT2i 的纹理分析仪测量。具有 258mm² (0.4in²) 底表面的圆柱体冲压器在 1mm/s 的速度下渗透入凝胶样品 15mm 的设定深度距离。

[0417] 断裂强度以克计获得和表示圆柱体冲压器尖端在凝胶断裂之前初始渗透入凝胶的最大力, 凝胶刚度 (以 g/s 或 g/mm 计) 由在凝胶断裂之前曲线的斜率, 和内部凝胶强度的间接量度 (以 g. s 或 g. mm 计) 测量和由在最大力下曲线下方的面积测量。结果总结于下表。

	断裂强度	刚度	渗透入凝胶的功 [*]
	力 (g)	斜率 (g/s)	面积 (g. s)
实施例 8A	2567	714	4433
对比例 8A	1619	623	2083
%改进	58%	14%	113%
实施例 8B	2576	673	4830
相对 8B 的对比例	2140	688	3445
%改进	20%	-2%	40%

[0418] * 内部凝胶强度的指示

[0419] 纹理分析仪结果指示, 与从标准肉桂制备的凝胶相比, 从湿法切碎肉桂制备的凝胶具有更高的断裂强度, 更高的内部凝胶强度和相对等同的刚度。此外, 从湿法切碎肉桂制备的凝胶显示更好的颜色: 与源自标准肉桂的不透明棕色凝胶相比, 采用湿法切碎肉桂获得白色半透明凝胶。

[0420] 实施例 9

[0421] 黄原胶基共切碎分散体

[0422] 将通过湿法切碎的包含共切碎肉桂裂片 (小决明) 和黄原胶 (购自 C. E. Roeper 的 Ceroga) 的含水凝胶与从常规加工的肉桂和黄原胶的物理共混物制备的凝胶比较。通过在水中在 50°C 下分散和水合肉桂 / 黄原胶组合物制备凝胶。每个凝胶样品包含 2wt% 水解

胶体,其中各自组成为 50wt% 肉桂和 50wt% 黄原胶。凝胶性能由纹理分析仪,在与先前所述相同的条件下测量。结果总结于下表。

	断裂强度	刚度	渗透入凝胶的功*
	力 (g)	斜率 (g/s)	面积 (g.s)
实施例 9A 肉桂 / 黄原胶 50/50 共切碎的 平均值 sdt dev	1469 52	22.2 0.5	6526 700
相对 9B 的对比例 肉桂 / 黄原胶 50/50 共混的 平均值 sdt dev	1372 160	22.6 0.5	5513 481
%改进	7	-2	18

[0423] * 凝胶强度的指示

[0424] 纹理分析仪结果指示,与从等同物理共混物制备的凝胶相比,从共切碎肉桂 - 黄原胶制备的凝胶显示更高的断裂强度,更高的内部凝胶强度和相对等同的弹性。

[0425] 实施例 10

[0426] 硅氧烷香波

[0427] 包含硅氧烷乳液和阳离子多糖的各种二合一调理香波根据以下说明的配制剂制备。如先前说明的那样通过采用下表所述的顺序在混合下加入各成分制备香波。以下总结在 20rpm 下测量的布氏粘度和泡沫高度的结果。

配制剂		对比例 10A	对比例 10B	10
		(wt%)	(wt%)	(wt%)
去离子水		适量 (q. s) 到 100	适量到 100	适量到 100
阳离子瓜尔	Jaguar™ Excel (Rhodia) N=1.37%	0.3		
阳离子瓜尔	Jaguar™ C13S (Rhodia) N=1.37%			
阳离子肉桂	样品 A N=4.25%			0.3
椰油酰氨基丙基甜菜碱 (50%)	Tego 甜菜碱 F50 (Degussa)	16.2	16.2	16.2
月桂基聚氧乙烯醚-2 硫酸钠 (2 摩尔, 26%)	Standapol BS2 (Cognis)	18.5	18.5	18.5
丙二醇		2	2	2
PG (和) 二偶氮利定脲 MeParaben (对羟苯甲 酸甲酯) 对羟苯甲酸 丙酯	Germaben II (Sutton)	0.5	0.5	0.5
硅氧烷乳液	Dow Fluid HMW2220 (Dow Corning)	3	3	3
柠檬酸 (50%)		pH 调节到 5.5		
在 20 rpm, 转轴 4 下的布氏粘度 (Cps)		2240	2940	2090
泡沫高度 (ml)		240	190	225

[0428] 结果显示所有的香波显示相似的粘度和泡沫高度。

[0429] 将漂白的发绀采用 1 克香波洗涤一次 30 秒。将香波留在头发上约 3 分钟, 然后将香波在温水下从发绀上清洗掉约一分钟。通过根据方向差异的标准试验的评审试验 (panel test) 评价湿梳理 (ASTME2164-01)。结果指示评审小组成员在含湿法切碎阳离子肉桂的香波与包含商业阳离子瓜尔的香波相比的湿梳理性能中不能检测出任何显著的差异, 指示在一次洗涤之后相似的调理性能。通过根据方向差异的标准成对试验的评审试验评价干燥梳理 (ASTM E2164-01)。结果指示 64% 的评审小组成员发现与包含商业阳离子瓜尔 (Jaguar excel) 的香波相比, 对于包含阳离子肉桂的香波, 梳理干燥头发 (干燥梳理) 所需的力较低。

[0430] 硅氧烷沉积

[0431] 将漂白的发绀采用那些香波 (实施例 12 系列), 根据先前所述的方法洗涤 5 次。头发上的硅氧烷和氯含量由 ICP-AA (电离耦合的等离子体原子吸收) 测量。结果列表如下。

	硅氧烷含量 ($\mu\text{g/g}$ 头发)	氯含量 ($\mu\text{g/g}$ 头发)
未洗涤的头发	< 22	28
采用对比例 12A 香波洗涤的头发	< 20	76
采用对比例 12B 香波洗涤的头发	< 24	52
采用香波 12 洗涤的头发	150	58

[0432] 结果显示本发明包含湿法切碎阳离子肉桂的香波在沉积硅氧烷到头发上方面比市售阳离子瓜尔更有效（优异的硅氧烷沉积助剂），如由头发上测量的硅氧烷数量所见到的那样。在头发上测量的氯数量中没有检测到显著的差异，指示阳离子聚合物的相似沉积。

[0433] 实施例 11

[0434] 浴室和瓷砖清洁剂凝胶

[0435] 根据如下配方配制设计用以清洁水盆，浴缸或瓷砖的草酸基凝胶：

		配制剂
		(wt%)
去离子水		53.7
黄原胶	Ceroga (C. E. Roeper)	0.8
硅酸铝镁	Van GelB (Vanderbilt)	3
草酸脱水物 (12.5% 水溶液)		40
聚山梨酸酯 40	吐温 40 (Uniqema)	3
NaOH (50%)		调节 pH 到 4.5

[0436] 将胶在水（如需要采用轻微加热以允许完全水合）中分散 30 分钟。在混合下采用上述列表的顺序加入其它成分。然后将黄原胶与各种胶根据本发明的湿法切碎方法共切碎和在相同的浓度 (0.8wt%) 下引入配制剂。以下总结在 20rpm 下的布氏粘度和屈服值的结果：

实施例		在 20rpm 下的布氏粘度 (mPas)	屈服值 (达因 / cm^2)
对比例 11	黄原胶	3820 (转轴 5)	356 (转轴 5)
11A	共切碎黄原胶 / 瓜尔 50/50	5790 (转轴 5)	368 (转轴 5)

实施例		在 20rpm 下的布氏粘度 (mPas)	屈服值 (达因 /cm ²)
11B	共切碎黄原胶 / 肉桂 75/25	4840 (转轴 5)	460 (转轴 5)

[0437] 结果指示依赖于共切碎胶组成,与纯黄原胶相比,一些在增稠草酸基配制剂中更有效。

[0438] 实施例 12

[0439] 浴室和瓷砖清洁剂凝胶

[0440] 根据如下配方配制设计用以清洁水盆,浴缸或瓷砖的碳酸钙基凝胶:

		配制剂
		(wt%)
去离子水		43.4
黄原胶	Ceroga (C. E. Roeper)	0.4
硅酸铝镁	Veegum T (Vanderbilt)	1.2
苄基烷基磺酸	Bio-Soft S-100	15
碳酸钙		50
NaOH (50%)		调节 pH 到 8-9

[0441] 将胶在水(如需要采用轻微加热以允许完全水合)中分散 30 分钟。在混合下采用以上列表的顺序加入其它成分。然后将黄原胶与各种胶根据本发明的湿法切碎方法共切碎和在相同的浓度(0.4wt%)下引入配制剂。以下总结在 20rpm 下的布氏粘度和屈服值的结果:

实施例		在 20rpm 下的布氏粘度 (mPas)	屈服值 (达因 /cm ²)
对比例 12	黄原胶	15050 (转轴 6)	300 (转轴 6)
12A	共切碎黄原胶 / 肉桂 50/50	44200 (转轴 7)	1480 (转轴 7)
12B	共切碎黄原胶 / 瓜尔 50/50	10600 (转轴 6)	210 (转轴 6)
12C	共切碎黄原胶 / 肉桂 75/25	18350 (转轴 6)	260 (转轴 6)

实施例		在 20rpm 下的布氏粘度 (mPas)	屈服值 (达因/cm ²)
12D	共切碎黄原胶 / 肉桂 25/75	19350 (转轴 6)	1740 (转轴 6)

[0442] 结果指示,与纯黄原胶相比,共切碎胶在增稠碳酸钙基配制剂中更有效。

[0443] 实施例 13

[0444] 调理处理剂

[0445] 根据如下配方采用阳离子胶配制免洗 (leave in) 调理处理剂。在混合下采用列出的顺序加入所有的成分。

配制剂		对比例 13	13
		(wt%)	(wt%)
去离子水		适量到 100	适量到 100
阳离子瓜尔	Jaguar Excel (Rhodia) N = 1.37%	0.5	
阳离子肉桂	样品 A N = 4.25%		0.5
乙酰胺 MEA	Schercomid AME (Scher Chemical)	5	5
月桂基二甲铵羟丙基 水解胶原	Croquat L (Croda Inc.)	1.5	1.5
二硬脂基氯化二甲铵	Arosurf TA-100 (Witco)	1.5	1.5
DMDM 乙内酰脲	Glydant (Lonza)	0.3	0.3
柠檬酸 (50%)		pH 调节	pH 调节
总计 (g)		100	100

[0446] 将漂白的发绺采用 1g 免洗调理处理剂处理。与调理紧密相关的属性是梳理的容易性。通过根据方向差异的标准试验的评审试验评价湿梳理 (ASTM E2164-01)。结果指示,75%评审小组成员发现与包含商业阳离子瓜尔的配制剂相比,在含阳离子肉桂的配制剂的情况下,用于梳理湿头发 (湿梳理) 所需的力更低。

[0447] 实施例 14

[0448] 透明香波

[0449] 透明香波采用各种阳离子聚合物（由本发明的方法制备）和阴离子和两性表面活性剂，月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠和椰油两性二乙酸二钠配制。购自 Rhodia 的市售阳离子瓜尔 Jaguar™Excel 用作对比。将阳离子胶在去离子水中分散直到完全水合。首先将椰油两性二乙酸二钠在混合下缓慢加入，随后加入月桂基聚氧乙烯醚-2 硫酸钠。然后将剩余的成分在混合下采用以下配制剂表中所述的顺序加入。记录在 20rpm 下的布氏粘度，浊度和泡沫高度。

配制剂	来源	对比例 14	14A	14B
		(wt%)	(wt%)	(wt%)
去离子水		57.8	57.8	57.8
阳离子瓜尔	Jaguar™Excel (Rhodia) N=1.37%	0.25		
阳离子肉桂	样品 A N=4.25%		0.25	
阳离子肉桂	样品 C N=3.78%			0.25
椰油两性二乙酸二钠	Monateric CLV (50%) (Uniqema)	16.2	16.2	16.2
月桂基聚氧乙烯醚-2 硫酸钠 (2 摩尔, 26%)	Standapol ES2 (Cognis)	18.5	18.5	18.5
PPG2 羟乙基椰油/异硬脂酰胺	Propidium (Uniqema)	2 4	4	4
丙二醇		2	2	2
PG(和)二偶氮利定脲对羟苯甲酸甲酯对羟苯甲酸丙酯	Germaben II (Sutton)	0.25	0.25	0.25
柠檬酸		如需要将 pH 达到 6.1		
总计 (g)		100	100	100

配制剂	对比例 14	14A	14B
在 20rpm 转轴 3 下的布氏粘度 (mPas)	相分离	405	270
浊度 (NTU)		11.7	16.1
泡沫高度 (ml)		190	205

[0450] 结果显示，与采用商业阳离子瓜尔配制的香波（由于与各种表面活性剂的不相容性而沉淀）相比，包含阳离子肉桂的本发明香波形成稳定的配制剂。获得的配制的香波具有良好的透明性和良好的起泡性。

[0451] 实施例 15

[0452] 透明香波配制剂

[0453] 透明香波采用本发明的各种阳离子聚合物和阴离子和两性表面活性剂,月桂基聚氧乙烯醚-2-硫酸钠和椰油酰氨基丙基甜菜碱,根据如下配方配制。市售阳离子瓜尔(购自Rhodia的Jaguar™C13S)用作对比。采用与先前所述相似的方式制备香波。记录在20rpm下的布氏粘度,浊度和泡沫高度。

实施例	对比例 15 (wt%)	15A (wt%)	15B (wt%)	15C (wt%)	15D (wt%)	15E (wt%)
DI 水	0.25					
阳离子瓜尔	Jaguar™C13S (Rhodia) N=1.37%					
阳离子肉桂	样品 B N=4.14%	0.25				
阳离子肉桂	样品 E N=2.43%		0.25			
阳离子肉桂	样品 D N=3.45%			0.25		
阳离子瓜尔	样品 F N=4.05%				0.25	
共切碎阳离子肉桂瓜尔 50/50	样品 G N=1.85%					0.25
椰油酰氨基丙基甜菜碱 (50%)	Tego 甜 菜 碱 F50 (Degussa)	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2
月桂基聚氧乙烯醚-2 硫酸钠 (2 摩尔, 26%)	Standapol ES2 (Cognis)	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5
PPG2 羟乙基椰油/异硬脂酰胺	Promidium 2 (Uniqema)	4	4	4	4	4
丙二醇		2	2	2	2	2
PG(和)二偶氮利定脲对羟苯甲酸甲酯对羟苯甲酸丙酯	Germaben II (Sutton)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
柠檬酸		如需要将 pH 达到 6.1				
总量 (g)	100	100	100	100	100	100

[0454] 以下列表示出在 20rpm 下的布氏粘度, 浊度, 在 420nm 下的透明度和泡沫高度的结果:

	对比例 15	15A	5B	15C	15D	15E
透明度 (在 420nm 下的 %透射率)	28.1	77.7	64.4	77.2	81	74.3
浊度 (NTU)	34	14.8	13.3	11.4	10.5	14.5

[0455] 结果显示,所有的香波显示相似的粘度和泡沫高度。与采用市售阳离子瓜尔 Jaguar™C13S 配制的香波相比,采用由本发明的方法获得的阳离子聚合物配制的香波显示更高得多的透明度和更低得多的浊度。

[0456] 实施例 16

[0457] 香波

[0458] 采用如以上说明的各种本发明阳离子聚合物配制透明香波。测量和记录透明度和浊度值。

		对比例 16 (wt%)	16A (wt%)	16B (wt%)
去离子水			57.05	57.05
阳离子瓜尔	Jaguar™C13S (Rhodia) N=1.37%	0.25		
阳离子肉桂	样品 A N=4.25%		0.25	
阳离子肉桂	样品 C N=3.78%			0.25
椰油酰氨基丙基甜菜碱 (50%)	Tego 甜 菜 碱 F50 (Degussa)	16.2	16.2	16.2
月桂基聚氧乙烯醚-2 硫酸钠 (2 摩尔, 26%)	Standapol ES2 (Cognis)	18.5	18.5	18.5
PPG2 羟乙基椰油/异硬脂 酰胺	Promidium 2 (Uniqema)	4	4	4
丙二醇		2	2	2
PG(和)二偶氮利定脲对 羟苯甲酸甲酯对羟苯甲 酸丙酯	Germaben II (Sutton)	0.25	0.25	0.25
柠檬酸	如需要将 pH 达到 6.1			
总计 (g)		100	100	100
透明度 (在 420nm 下的 % 透射率)		28.1	76.8	76.6
浊度 (NTU)		34	8.2	6.8

[0459] 结果显示,与采用市售阳离子瓜尔 (Jaguar™C13S) 配制的香波相比,采用由本发明的方法获得的阳离子聚合物配制的香波显示更高得多的透明度和更低得多的浊度值。

[0460] 实施例 17

[0461] 成膜性能

[0462] 由在去离子水中 1wt% 湿法切碎阳离子胶分散体在受控环境室中的蒸发制备膜。

膜试样根据 ASTM D1708 制备。拉伸性能在 0.8mm/s 下, 根据 ASTM D882, 在购自 Stable Micro Systems 的 TA XT PLUS 仪器上测量。以下总结拉伸性能:

聚合物	%氮	伸长率 (%)	拉伸强度 (MPa)
阳离子瓜尔	样品 A N = 4.05%	66.1	3.6
	Std dev	9.8	0.9
阳离子肉桂	样品 B N = 3.45%	23.5	20.5
	Std dev	6.8	3.4
阳离子肉桂	样品 C N = 4.1%	59.0	6.8
	Std dev	4.8	0.7
Jaguar™Excel (Rhodia)	N = 1.37%	7.5	45.1
	Std dev	1.2	7.0

[0463] 如由结果说明的那样, 采用本发明的方法获得的阳离子肉桂和瓜尔样品是优异的成膜剂, 其中性能依赖于阳离子电荷含量。随衍生自本发明方法的阳离子产物的阳离子电荷密度增加 (氮含量增加), 伸长率百分比增加和拉伸强度降低。对于含有 4% 氮的阳离子聚合物 (381 和 390) 观察到弹性体类型拉伸曲线, 而对于具有低于 4% 氮含量的聚合物观察到塑料类型拉伸曲线。在市售阳离子瓜尔 Jaguar™Excel 的情况下获得非常脆的膜。

[0464] 实施例 18

[0465] 头发固定剂

[0466] 头发固定剂树脂应当也包括许多主观和客观的性能如配制剂的卷曲容易性, 头发上的触感, 卷曲保留, 快速干燥性和低粘性, 与辅助配制添加剂的相容性等。评价本发明的阳离子肉桂样品 (样品 B 和 E) 关于它们的潜在头发固定剂性能。

[0467] 头发触感: 在由固定剂树脂涂覆之后头发获得的触感是特别重要的。目前的聚合物倾向于留下头发为粗糙, 干燥, 树胶状, 油脂状等。测试的阳离子肉桂样品显示良好的触感特性。它们留下头发为柔软和自然的。

[0468] 粘性: 大多数目前的固定剂聚合物倾向于吸收水分和因此变粘性。测试的阳离子肉桂样品显示低粘性。

[0469] 剥落: 固定剂聚合物, 在头发上干燥之后, 显示在梳理之后的高薄片水平, 使头发具有头皮屑状的外观。测试的阳离子肉桂样品不显示剥落。

[0470] 头发固定剂聚合物也必须具有的重要工作性能是在相对高湿度下的场所中它能保持发型, 即卷曲保留。测量本发明的阳离子肉桂样品的卷曲保留能力。

[0471] 卷曲保留实验方案: 几种阳离子肉桂分散体在 1wt% 浓度下在去离子水中制备。将 0.85g 分散体施加和涂抹在清洁的 2 克, 15.24cm (6in) 头发样品上。将样品卷在美发厅

卷发筒 (salon roller) 上,干燥和过夜调理。将样品在 27℃,和 90%相对湿度下在湿度腔内部安装。卷曲保留记录为时间的函数和计算为:

[0472] $(L-L_{(t)}/L-L_{(0)}) \times 100 = \text{卷曲保留}(\%)$

[0473] 其中:L =完全伸长的头发长度,L₍₀₎ =在对高湿度曝露之前的头发长度,L_(t) =在时间(t)时的曝露之后的头发长度。

[0474] 以下列表显示卷曲保留的结果:

		在 27℃和 90%RH 下的卷曲保留百分比			
		在 8 小时之后		在 24 小时之后	
		平均	Std. Dev	平均	Std. Dev
实施例 18A	阳离子肉桂样品 A N=4.14%	92.3	4.3	92.3	4.3
实施例 18B	阳离子肉桂样品 B N=2.43%	95.8	0.2	95.8	0.2

[0475] (RH =相对湿度)

[0476] 如由结果所示,湿法切碎阳离子半乳甘露聚糖水解胶体,特别地本发明的湿法切碎阳离子肉桂聚合物,在潮湿环境下得到优异的卷曲保留能力。

[0477] 实施例 19

[0478] 包含酶的聚半乳甘露聚糖水解胶体

[0479] 将 50g 根据上述通用操作方法制备的干燥肉桂水解胶体加入 0.75g 木瓜蛋白酶在 150g 软化水中的溶液中。获得的凝胶的凝胶强度测定为 1557g,粘度是 490mPas。

[0480] 50g 干燥肉桂水解胶体在 150g 软化水中的对应凝胶导致获得的凝胶的凝胶强度为 1222g 和粘度为 252mPas。

[0481] 如显而易见的那样,酶在本发明的水解胶体中的存在没有不利地影响凝胶的最终性能。相反,凝胶强度和粘度两者都由酶的存在而改进。

[0482] 实施例 20

[0483] 身体洗涤剂

[0484] 根据如下配方制备包含具有各种组成和电荷密度的阳离子多糖的身体洗涤剂。将所有的成分采用与对于调理香波先前所述的相似方式混合。在下表中总结结果。

		对比例 17	17
		(wt%)	(wt%)
去离子水		适量到 100	适量到 100
EDTA		0.05	0.05

		对比例 17	17
阳离子瓜尔	Jaguar™C13S (Rhodia) N = 1.37%	0.2	
阳离子肉桂	样品 B N = 4.25%		0.2
椰油酰氨基丙基甜菜碱 (50%)	Tego 甜菜碱 F50 (Degussa)	15	15
月桂基聚氧乙烯醚 -2 硫酸钠 (2 摩尔, 26%)	Standapol ES2 (Cognis)	10.6	10.6
椰油酰胺 MEA	Comperlan 100 (Cognis)	0.9	0.9
椰油酰氨基丙基甜菜碱 (35%)	Velvatex BK-35 (Cognis)	4.75	4.75
二甲聚硅氧烷醇, TEA-十二烷基苯磺酸盐	Dow Corning 1784 (Dow Corning)	2	2
苯氧基乙醇 对羟苯甲酸乙酯 对羟苯甲酸甲酯 对羟苯甲酸丙酯 对羟苯甲酸丁酯 对羟苯甲酸异丁酯	Phenonip (Clariant)	0.5	0.5
总计 (g)		100	100
在 20rpm, 转轴 5 下的布氏粘度 (Cps)		9400	10560
屈服值 (达因/cm ²) 转轴 5		8	8
泡沫高度 (ml)		185	135

		对比例 17	17
在 45℃下的稳定性		在 3 周之后相分离	稳定的

[0485] 结果显示,所有的身体洗涤剂显示相似的粘度,屈服值和泡沫高度。采用根据本发明制备的阳离子衍生的肉桂的身体洗涤剂组合物比市售阳离子瓜尔显示更好的在 45℃下的稳定性。

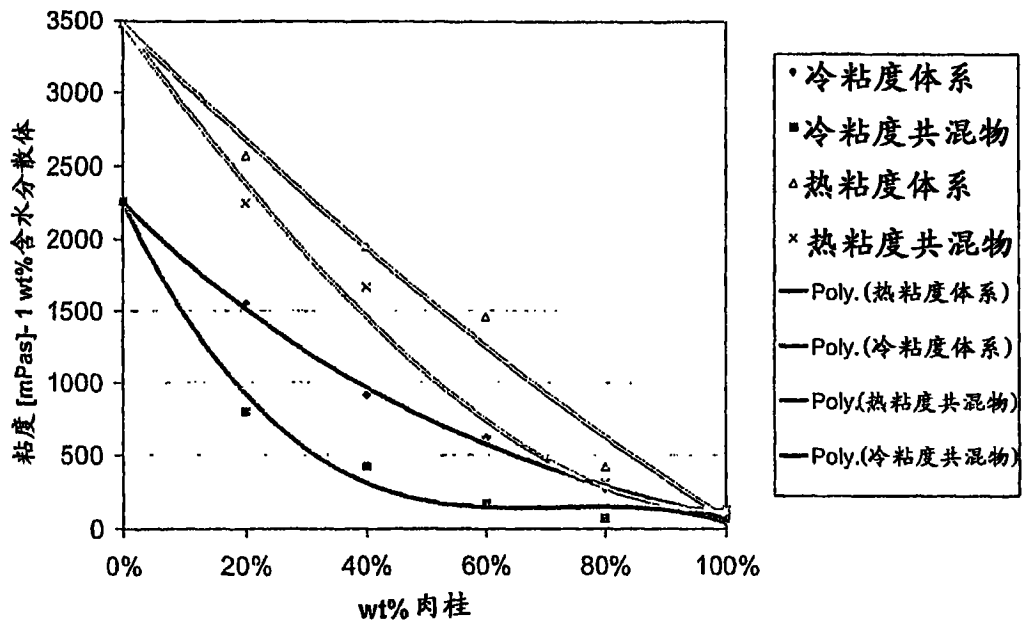


图 1

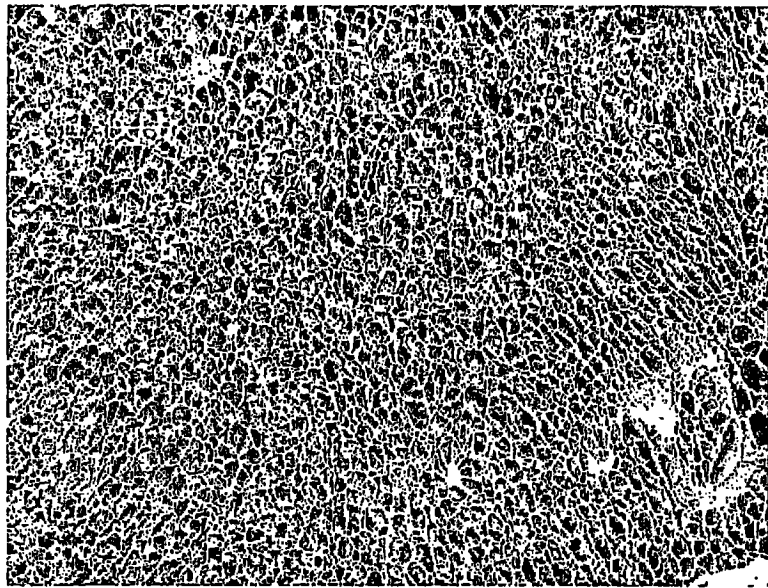


图 2

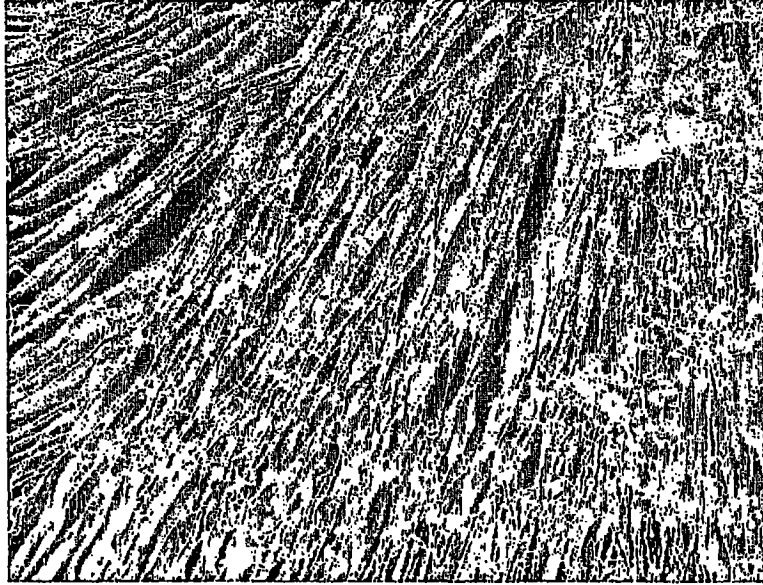


图 3

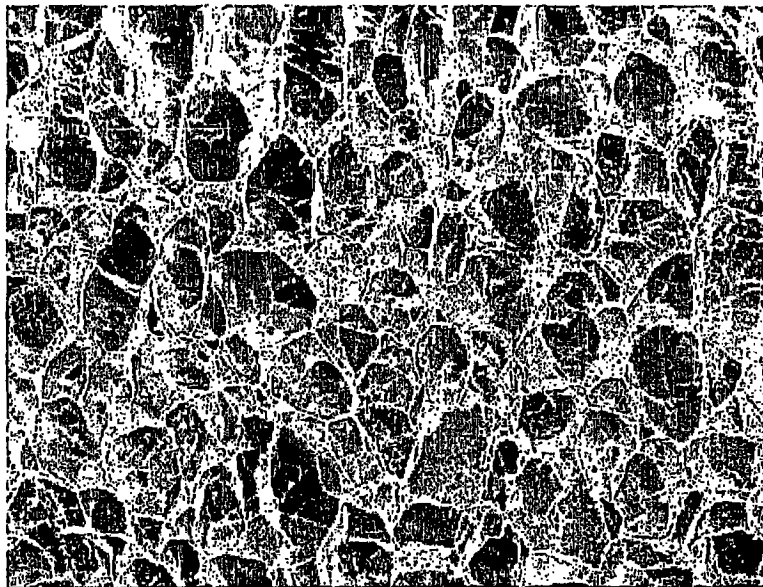


图 4

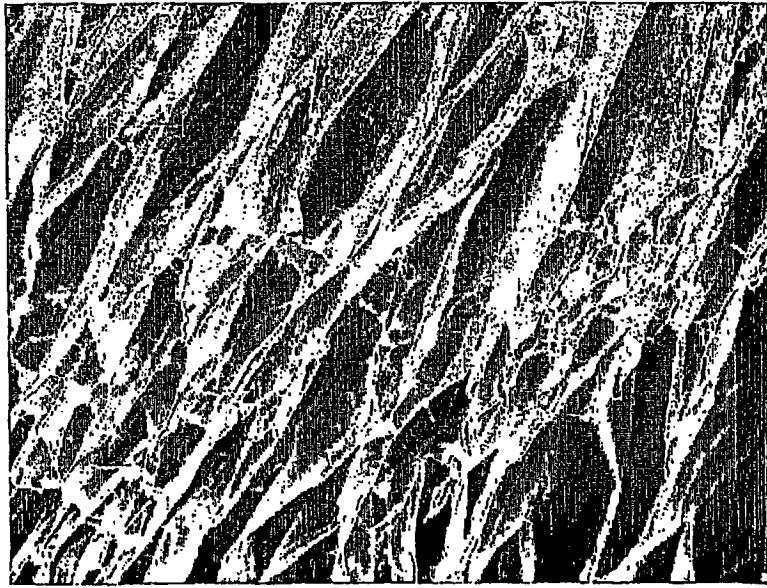


图 5

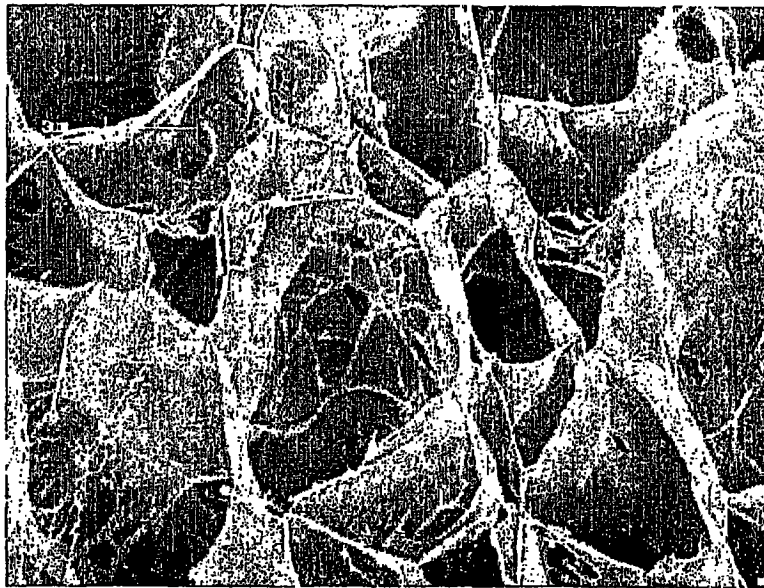


图 6



图 7

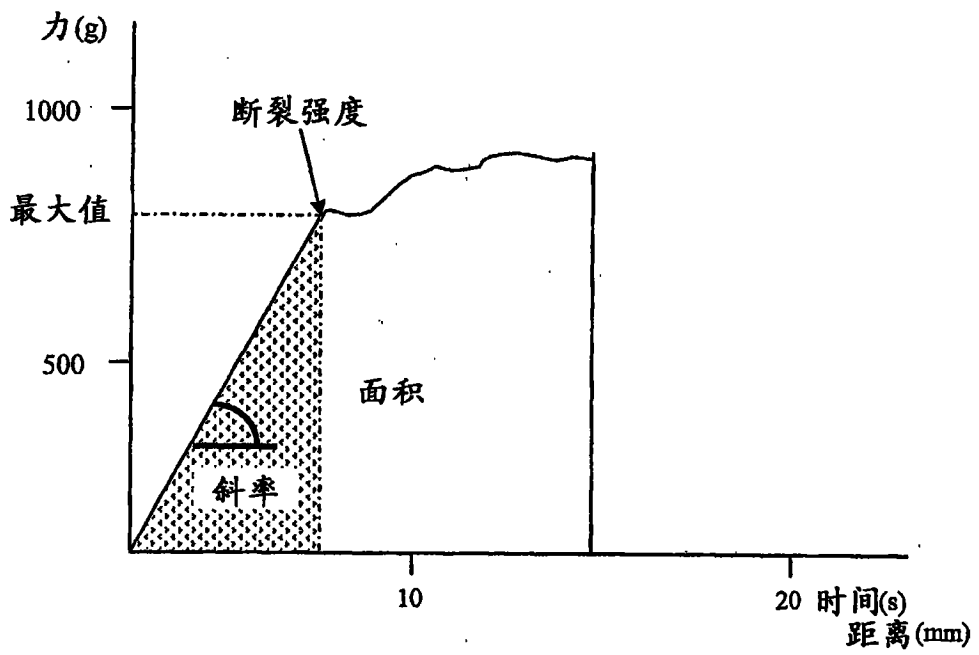


图 8