



(10) **DE 21 2017 000 348 U1** 2020.10.22

(12)

Gebrauchsmusterschrift

(21) Aktenzeichen: **21 2017 000 348.0**

(22) Anmeldetag: **18.12.2017**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CN2017/116925**

(87) PCT-Veröffentlichungstag: **27.06.2019**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2019/119208**

(47) Eintragungstag: **11.09.2020**

(45) Bekanntmachungstag im Patentblatt: **22.10.2020**

(51) Int Cl.: **C08B 37/00 (2006.01)**
A01P 1/00 (2006.01)

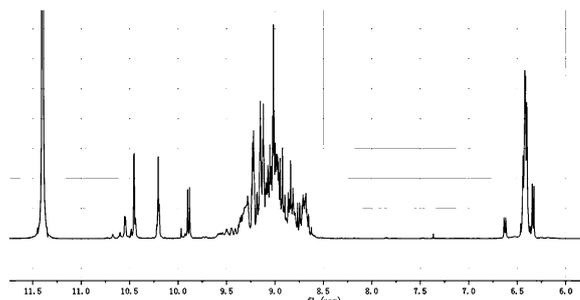
(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:
**SUZHOU SYNERGUAR HYDROCOLLOID
TECHNOLOGY CO., LTD., Suzhou, Jiangsu, JP**

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:
**DREISS Patentanwälte PartG mbB, 70174
Stuttgart, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Hydroxypropyl-Guargummi**

(57) Hauptanspruch: Hydroxypropyl-Guargummi, umfassend die folgenden Herstellungrohstoffe: Guarkernmehl, eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid, und Propylenoxid, wobei das Hydroxypropyl-Guargummi einen molaren Substitutionsgrad von Hydroxypropyl von 1 bis 2 aufweist, wobei das Natriumhydroxid in der wässrigen Lösung von Natriumhydroxid eine Massenkonzentration von 5 bis 30 % aufweist, und wobei das Propylenoxid in einer das 1- bis 8-fache einer molaren Menge des Guarkernmehls entsprechenden Menge verwendet wird.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung gehört zum technischen Gebiet von Chemikalien des täglichen Bedarfs und betrifft ein Hydroxypropyl-Guargummi.

HINTERGRUND

[0002] Guargummi ist ein natürliches, nichtionisches, hydrophiles Polygalaktomannan, welches aus den Guarkern einer Hülsenfrucht, *Cyamopsis tetragonoloba*, gewonnen wird, die hauptsächlich aus Indien und Pakistan stammt. Der zur Herstellung von Guargummi verwendete Guarkern besteht aus einem Paar zäher und nicht spröder Endosperm-Bruchteilen. Die Endosperm-Bruchteile werden allgemein als Guarsplit bezeichnet, zwischen denen ein spröder Keim eingebunden ist. Nach dem Schälen wird der Guarkern gespalten, und der Keim (43% bis 47% eines Guarkerns) wird durch Sieben entfernt. Der Guarsplit umfasst etwa 78% bis 82% Guargummi und eine geringe Menge an Proteinmaterialien, anorganischen Salzen, wasserunlöslichem Gummi und Zellmembranen sowie einige Reste von Guarkernhäuten und Guarkernkeimen.

[0003] Guargummi hat ein Molekulargewicht von etwa 2 Millionen. Die Molekularstruktur ist linear, die Hauptkette enthält D-Mannose-Einheiten, und die Verzweigungskette enthält D-Galaktose-Einheiten. Das genaue Verhältnis von Galaktose zu Mannose variiert je nach Wachstumsaison. Guargummi ist in verschiedenen Arten von kaltem/heißen Wasser und Kochsalzlösung mit unterschiedlichen Salzgehalten gut dispergierbar. Guargummi kann als Emulgator, Verdickungsmittel und Stabilisator verwendet werden und ist für ein breites Spektrum von Lebensmitteln, Kosmetika und Medikamenten zugelassen.

[0004] Guargummi ist in einer wässrigen Lösung gut lösbar, jedoch wurde stark chemisch modifiziertes Guargummi hinsichtlich der Klarheit der Lösung, der Löslichkeit in Alkohol und einer verbesserten thermischen Stabilität entwickelt. Das modifizierte Guargummi ist ein Polymer, das durch chemische Modifizierung des Guargummis erzeugt wird. Die chemische Modifikation wird gewöhnlich als Derivatisierung bezeichnet. Die Modifikation führt zu Nebengruppen an der Hauptkette des Guargummi-Polymers. Die Nebengruppen sind normalerweise über Ether-Bindungen an die Hauptkette gebunden. Durchschnittlich können drei Hydroxylgruppen für die Derivatisierung an den D-Mannose-Einheiten oder D-Galaktose-Einheiten im Guargummi verwendet werden. Der maximale theoretische Substitutionsgrad (DS: degree of substitution) in einem solchen Molekül beträgt 3. Die Substitution der Hydroxylgruppen durch Ether wie Hydroxypropyl-Gruppen ermöglicht eine Verlängerung der Nebengruppen, was die Löslichkeit und andere Eigenschaften des Guargummis verändern kann. Die molare Substitution (MS: molar substitution) ist definiert als die durchschnittliche Anzahl der Hydroxylgruppen enthaltenden Substituentengruppen pro Zuckereinheit, und sie kann aufgrund der zusätzlichen Verfügbarkeit der Hydroxylgruppe mehr als 3 betragen.

[0005] CN103641927A offenbart ein Verfahren zur Herstellung von sich schnell auflösendem Guargummi, das für kontinuierliches Mischen unter Niedrigtemperaturbedingungen anwendbar ist. Diese Zubereitungs-methode umfasst insbesondere: Durchführung einer chemischen Modifikation und einer neutralen Reaktion unter Verwendung eines Guargummi-Stücks in einer Knetmaschine, um ein Hydroxypropyl-Guargummi-Stück herzustellen, Durchführung einer Oberflächenmodifikation durch Zugabe eines Nanomaterials und eines Oberflächenbehandlungsmittels, um ein oberflächenmodifiziertes Material zu erhalten, und dann Unterziehen des oberflächenmodifizierten Materials einer Mahltechnik auf der Grundlage einer Vierwalzenmaschine, einer anschließenden Streck- und Verklebungstechnik, einer Trocknungstechnik mit turbulenter Strömung und einer Luftstromwirbel-Mikropulver-Zerkleinerungs- und Trenntechnik, um das sich schnell auflösende Guargummi zu erhalten, das für eine kontinuierliche Mischung unter Niedrigtemperaturbedingungen geeignet ist. Diese Erfindung befasst sich jedoch weder mit dem Problem des Grades der molaren Substitution von Hydroxypropyl, noch wird die Probe einer Reinigungsprozedur unterzogen.

[0006] CN103113486A offenbart ein mit Sulfonsäure modifiziertes Carboxymethyl-Hydroxypropyl-Guargummi, ein Herstellungsverfahren dafür und dessen Verwendung. Das mit Sulfonsäure modifizierte Carboxymethyl-Hydroxypropyl-Guargummi der offenbarten Erfindung hat die folgende Strukturformel: wobei R ist H und n ist 1, 2 oder 3; oder R ist OH und n ist 0 bis 6. Der Grad der molaren Substitution von Hydroxypropyl, der in der offenbarten Erfindung erwähnt wird, beträgt 0,15 bis 0,4.

[0007] CN104130337A offenbart ein einstufiges Verfahren zur Herstellung eines Carboxymethyl-Hydroxypropyl-Guarkernmehl aus Guargummi-Stücken. Dieses Verfahren umfasst: Zugabe von Guargummi-Stücken in

eine gemischte, organische Lösungsmittel-Wasser-Lösung, Erhitzen auf 30°C bis 80°C, Zugabe einer Natriumhydroxid-Lösung, Durchführung einer Alkalisierung für 2 min bis 60 min, Zugabe eines Veretherungsmittels nach Beendigung der Alkalisierung, Reaktion bei 30°C bis 80°C für 30 min bis 180 min, Abkühlen nach Beendigung der Reaktion, Filtrieren, Waschen, Pulverisieren und Trocknen, um das Endprodukt zu erhalten. Der in dieser Erfindung erwähnte molare Substitutionsgrad von Hydroxypropyl beträgt 0,8.

[0008] Das nach dem Stand der Technik hergestellte Hydroxypropyl-Guargummi weist im Allgemeinen einen geringen Substitutionsgrad auf, und die Löslichkeits- und Verdickungseigenschaften müssen weiter verbessert werden.

KURZZUSAMMENFASSUNG

[0009] Zum einen liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, hinsichtlich der im Stand der Technik aufgezeigten Mängel ein Hydroxypropyl-Guargummi mit einem hohen molaren Substitutionsgrad von Hydroxypropyl von 1 bis 2 und mit einer guten Löslichkeit und guten Verdickungseigenschaften bereitzustellen.

[0010] Zur Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung werden die folgenden technischen Lösungen angewandt.

[0011] Es ist ein Hydroxypropyl-Guargummi mit den folgenden Zubereitungsrohstoffen bereitgestellt: Guarkernmehl, eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid, und Propylenoxid, wobei das Hydroxypropyl-Guargummi einen molaren Substitutionsgrad von Hydroxypropyl von 1 bis 2 aufweist, und wobei das Natriumhydroxid in der wässrigen Lösung von Natriumhydroxid eine Massenkonzentration von 5 bis 30 % aufweist und wobei das Propylenoxid in einer Menge verwendet wird, die das 1- bis 8-fache der molaren Menge des Guarkernmehls beträgt.

[0012] Das Hydroxypropyl-Guargummi ist ein Guargummi-Derivat, das durch die Veretherungsreaktion zwischen dem Guargummi und Propylenoxid gewonnen wird. Seine Auflösungs geschwindigkeit, sein Gehalt an wasserunlöslicher Substanz, seine Stabilität und andere Eigenschaften sind offensichtlich besser als beim bekannten Guargummi-Pulver. Der Grad der molaren Substitution von Hydroxypropyl ist einer der Hauptfaktoren, die die Eigenschaften eines Hydroxypropyl-Guargummis beeinflussen. Es ist zu beachten, dass der in der vorliegenden Anwendung beschriebene hohe Substitutionsgrad bedeutet, dass der molare Substitutionsgrad von Hydroxypropyl des Guargummis über 1 liegt, und insbesondere, dass der molare Substitutionsgrad von Hydroxypropyl des Guargummis 1 bis 2 beträgt.

[0013] Das Hydroxypropyl-Guargummi mit einem hohen Substitutionsgrad ist ein Derivat des natürlichen Polysaccharids-Guargummi. Guargummi-Derivate sind in Kosmetika weit verbreitet, und der Zusatz von Guargummi-Derivaten kann das Hautgefühl von chemischen Produkten des täglichen Bedarfs steigern. In der vorliegenden Erfindung hat das Natriumhydroxid in der wässrigen Lösung von Natriumhydroxid eine Massenkonzentration von 5% bis 30%. Zum Beispiel hat das Natriumhydroxid in der wässrigen Lösung von Natriumhydroxid eine Massenkonzentration von 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%, 15%, 16%, 17%, 18%, 19%, 20%, 21%, 22%, 23%, 24%, 25%, 26%, 27%, 28%, 29%, 30%. Das Propylenoxid wird in einer Menge verwendet, die das 1- bis 8-fache der molaren Menge des Guarkernmehls beträgt. Zum Beispiel wird das Propylenoxid in einer Menge verwendet, die das 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-fache der molaren Menge des Guarkernmehls beträgt.

[0014] Ferner wird das Propylenoxid in einer Menge verwendet, die das 2- bis 5-fache der molaren Menge des Guarkernmehls beträgt.

[0015] Darüber hinaus hat das Natriumhydroxid in der wässrigen Natriumhydroxid-Lösung eine Massenkonzentration von 5% bis 20%.

[0016] Zum Stand der Technik hat die vorliegende Erfindung die folgenden Vorteile.

(1) Das in der vorliegenden Erfindung hergestellte hochsubstituierte Hydroxypropyl-Guargummi weist einen hohen molaren Substitutionsgrad von Hydroxypropyl zwischen 1 und 2 auf, und die 0,5%ige wässrige Lösung des hochsubstituierten Hydroxypropyl-Guargummis hat bei einer Wellenlänge von 600 nm eine Lichtdurchlässigkeit von mehr als 90%.

(2) Das in der vorliegenden Erfindung hergestellte hochsubstituierte Hydroxypropyl-Guargummi hat eine gute Löslichkeit und gute Verdickungseigenschaften in einer hochkonzentrierten Ethanollösung (das Massenverhältnis von Ethanol in der wässrigen Ethanollösung beträgt 50 % bis 75 %) und kann als Verdickungsmittel für ein Desinfektionsgel auf Ethanolbasis verwendet werden.

Figurenliste

[0017] Es zeigen

Fig. 1 den Graphen einer H-NMR des Guarkernmehls des Standes der Technik; und

Fig. 2 den Graphen einer H-NMR des hochsubstituierten Hydroxypropyl-Guargummi nach Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0018] Die Lösungen der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend durch spezifische Ausführungsformen in Verbindung mit den **Fig. 1** und **Fig. 2** näher beschrieben.

Beispiel 1

[0019] 162 g Guarkernmehl und 100 g einer 25%igen wässrigen Natriumhydroxid-Lösung wurden innerhalb von 10 Minuten zusammengegeben, und die Mischung wurde 15 Minuten lang unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Die Mischung wurde dann auf 70 °C erhitzt, und insgesamt 160 g Propylenoxid wurde innerhalb von 2 Stunden portionsweise zugegeben, und die Mischung wurde 3 Stunden lang bei 70°C gehalten. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von Eisessig auf einen pH-Wert von 7 neutralisiert. Die Mischung wurde zweimal mit 1000 ml einer 50%igen wässrigen Aceton-Lösung gewaschen und filtriert und dann mit 1000 ml Aceton gewaschen und filtriert. Der Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet und pulverisiert, um ein hochsubstituiertes Hydroxypropyl-Guargummi zu erhalten.

[0020] Der Grad der molaren Substitution von Hydroxypropyl des hochsubstituierten Hydroxypropyl-Guargummi der vorliegenden Erfindung beträgt 1,5. Die Viskosität von 1% hochsubstituierter Hydroxypropyl-Guargummilösung bei 25°C beträgt 1900 cp (Brookfield-Viskosimeter, 20 U/min), und die 0,5% hochsubstituierte Hydroxypropyl-Guargummilösung hat bei einer Wellenlänge von 600 nm eine Lichtdurchlässigkeit von 92%. Die H-NMR des verwendeten Rohmaterials, das Guargummi, ist in **Fig. 1** dargestellt. Die H-NMR des hochsubstituierten Hydroxypropyl-Guargummi, das in der vorliegenden Anwendung hergestellt wurde, ist in **Fig. 2** dargestellt. Im Vergleich zu **Fig. 1** gibt es in **Fig. 2** einen deutlichen charakteristischen Peak bei etwa 6,4 ppm, was darauf hinweist, dass Hydroxypropyl in die Molekülkette des Guargummi substituiert wurde.

Beispiele 2-12

[0021] Die Menge der Rohstoffe für das hochsubstituierte Hydroxypropyl-Guargummi wurde geändert und ist in Tabelle 1 spezifisch aufgeführt. Schritte ähnlich den Schritten in Beispiel 1 wurden durchgeführt, um unterschiedliche MS-Werte zu erhalten. Die Viskosität von 1% hochsubstituierten Hydroxypropyl-Guargummilösungen bei 25°C und die Lichtdurchlässigkeit von 0,5% hochsubstituierten Hydroxypropyl-Guargummilösungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1

Bsp.	Guarkernmehl/g	25%ige Natriumhydroxid-Lösung/g	Propylenoxid/g	Reaktionstemperatur/°C	Gesamtreaktionszeit/h
2	162	80	120	60	3
3	162	80	120	55	3
4	162	120	180	70	5
5	162	100	165	70	5
6	162	90	120	55	4
7	162	80	120	55	3

Bsp.	Guar-kern-mehl/g	25%ige Natriumhydroxid-Lösung/g	Propylenoxid/g	Reaktions-temperatur/°C	Gesamtreaktionszeit/h
8	162	110	170	65	5
9	162	90	120	65	3
10	162	90	125	65	4
11	162	130	180	70	5
12	162	120	180	70	5

Tabelle 2

Bsp.	MS	Viskosität der 1% hochsubstituierten Hydroxypropyl-Guargummi-Lösung (cp)	Lichtdurchlässigkeit von 0,5% hochsubstituierter Hydroxypropyl-Guargummi-Lösung (%)
2	1.2	2200	91
3	1.1	2480	91
4	1.8	1760	92
5	1.6	1950	93
6	1.2	2280	90
7	1.0	2570	90
8	1.7	1770	95
9	1.2	2380	91
10	1.3	2150	90
11	2.0	1580	95
12	1.8	1900	92

Die in den Beispielen 1 bis 12 hergestellten hochsubstituierten Hydroxypropyl-Guargummi wurden zur Herstellung transparenter waschfreier Desinfektionsgele verwendet, deren spezifische Zusammensetzung in Tabelle 3 dargestellt ist. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass für eine desinfizierende Wirkung eines desinfizierenden Gels eine Lösung mit mehr als 60% Ethanol und mehr als 0,5% Chlorhexidin-Acetat eine ausgezeichnete Desinfektionswirkung erzielt.

Tabelle 3

Rohstoffe des Einweg-Desinfektions-Kristallgels	Massenprozentualer Inhalt (%)
Chlorhexidin-Acetat	0.5
Ethanol	60
Hochsubstituiertes Hydroxypropyl-Guargummi	1.5
pH-Regler	0.1
Glyzerin	5
Wasser	Rest auf 100

Transparente waschfreie Desinfektionsgele, die gemäß der Zusammensetzung in Tabelle 3 hergestellt wurden, sind als Beispiele 13 bis 24 bezeichnet und wurden hinsichtlich Viskosität (cp, Brookfield-Viskosimeter, 20 U/min) und Lichtdurchlässigkeit (600 nm) untersucht. Die Testergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Beispiel	Viskosität (cp)	Lichtdurchlässigkeit (%)
13	10290	85
14	12180	80
15	11050	88
16	9770	88
17	12990	87
18	10580	83
19	12120	82
20	8640	90
21	13920	85
22	12200	86
23	11800	87
24	13100	81

[0022] Das hochsubstituierte Hydroxypropyl-Guargummi der vorliegenden Erfindung hat einen hohen molaren Substitutionsgrad von Hydroxypropyl im Bereich von 1 bis 2, und die 0,5%ige wässrige Lösung des hochsubstituierten Hydroxypropyl-Guargummis hat bei einer Wellenlänge von 600 nm eine Lichtdurchlässigkeit von mehr als 90%. Das hochsubstituierte Hydroxypropyl-Guargummi der vorliegenden Anwendung hat eine gute Löslichkeit und gute Verdickungseigenschaften und kann als Verdickungsmittel für ein Desinfektionsgel auf Ethanolbasis verwendet werden, insbesondere als Verdickungsmittel für eine hochkonzentrierte Ethanollösung (das Massenverhältnis von Ethanol in der wässrigen Ethanollösung beträgt 50% bis 75%).

[0023] Die genannten Ausführungsformen sollen lediglich die detaillierten Methoden der vorliegenden Erfindung veranschaulichen. Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die dargestellten Methoden beschränkt, d.h. die Umsetzung der vorliegenden Erfindung muss nicht auf den oben genannten Methoden beruhen. Es ist für den Fachmann offensichtlich, dass alle Verbesserungen, die an der vorliegenden Erfindung vorgenommen werden, gleichwertiger Ersatz von Rohstoffen des Produkts der vorliegenden Erfindung, Zusätze von Hilfsstoffen im Produkt der vorliegenden Erfindung und die Auswahl spezifischer Methoden usw., in den Schutzbereich und den offengelegten Anwendungsbereich der vorliegenden Erfindung fallen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

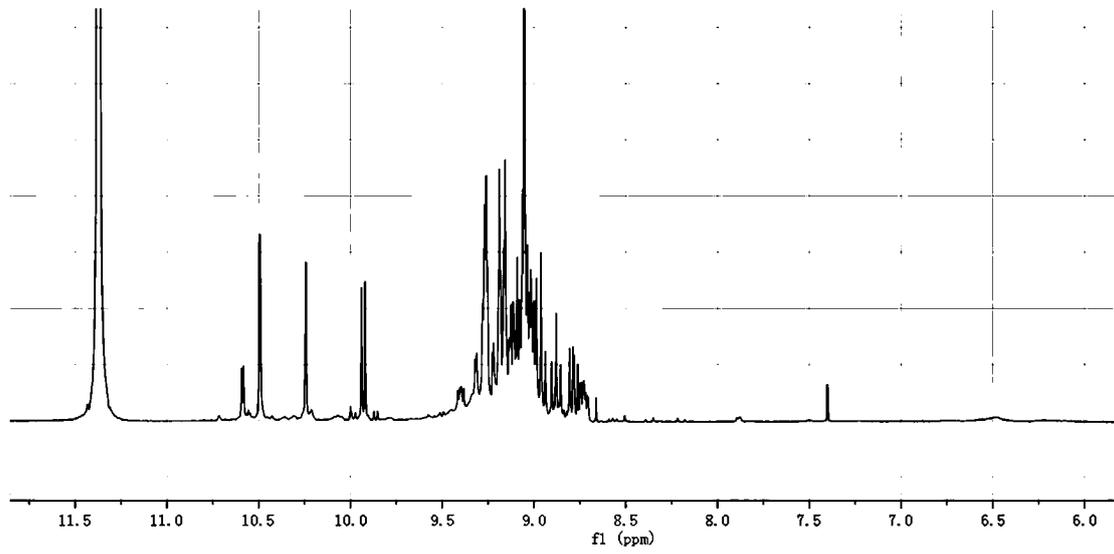
- CN 103641927 A [0005]
- CN 103113486 A [0006]
- CN 104130337 A [0007]

Schutzansprüche

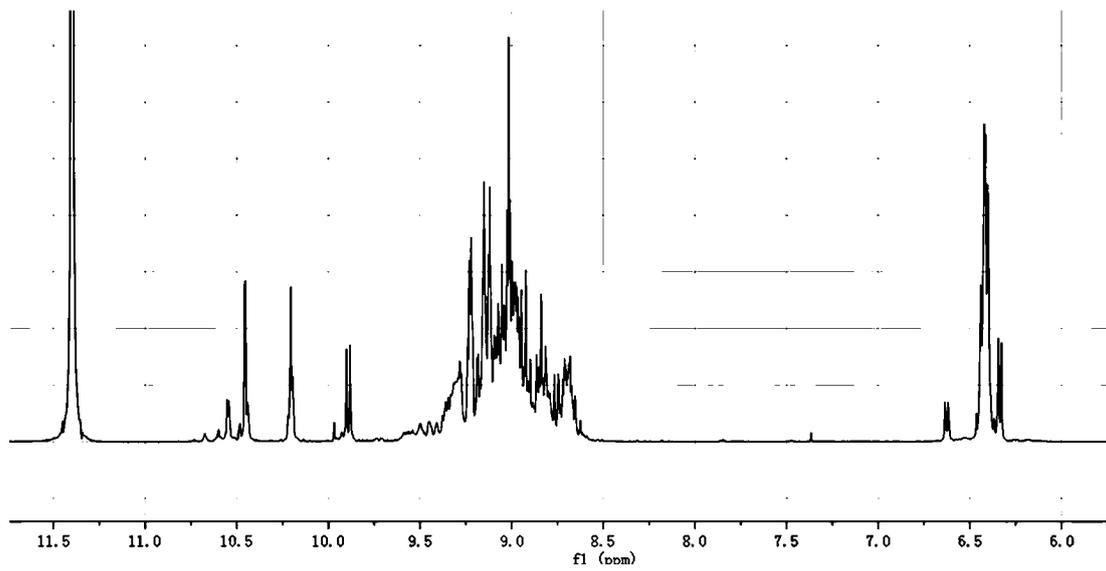
1. Hydroxypropyl-Guargummi, umfassend die folgenden Herstellungsrohstoffe: Guarkernmehl, eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid, und Propylenoxid, wobei das Hydroxypropyl-Guargummi einen molaren Substitutionsgrad von Hydroxypropyl von 1 bis 2 aufweist, wobei das Natriumhydroxid in der wässrigen Lösung von Natriumhydroxid eine Massenkonzentration von 5 bis 30 % aufweist, und wobei das Propylenoxid in einer das 1- bis 8-fache einer molaren Menge des Guarkernmehls entsprechenden Menge verwendet wird.
2. Hydroxypropyl-Guargummi nach Anspruch 1, wobei das Propylenoxid in einer das 2- bis 5-fache der molaren Menge des Guarkernmehls entsprechenden Menge verwendet wird.
3. Hydroxypropyl-Guargummi nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Natriumhydroxid in der wässrigen Natriumhydroxid-Lösung eine Massenkonzentration von 5% bis 20% aufweist.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2