



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95104857.0

[51]Int.Cl⁶

C08G 69/08

[43]公开日 1995 年 12 月 13 日

[22]申请日 95.5.16

[30]优先权

[32]94.5.16 [33]JP[31]101203/94

[71]申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 铃木正司 藏持真弓

大沼吉信 金山薰

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 孟八一

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 酸性氨基酸树脂

[57]摘要

通过用多元胺将由酸性氨基酸例如天冬氨酸聚合得到的脱水聚(酸性氨基酸)部分交联,并用碱金属化合物将其水解制得具有高度可生物降解性并可用作增稠剂、吸水性树脂等的酸性氨基酸树脂。

1. 一种酸性氨基酸树脂, 是通过将用多元胺部分交联的脱水聚(酸性氨基酸) 水解制得的。

2. 按照权利要求1 的树脂, 其中所述脱水聚(酸性氨基酸) 的平均聚合度为10-100,000。

3. 按照权利要求2 的树脂, 其中它具有0.01-50 %的脱水聚(酸性氨基酸) 的酰亚胺环基团的交联密度。

4. 按照权利要求1 的树脂, 其中所述酸性氨基酸是天冬氨酸。

5. 制备聚(酸性氨基酸) 树脂的方法, 包括以下步骤: 用多元胺使脱水(酸性氨基酸) 发生部分交联反应, 制得部分交联物, 然后用碱性金属化合物将得到的部分交联物水解。

6. 按照权利要求5 的方法, 其中对于1 当量的脱水聚(酸性氨基酸) 的酰亚胺环基团使用0.0001-0.5 当量的多元胺的氨基。

酸性氨基酸树脂

本发明涉及新的亲水性树脂。具体来讲，本发明涉及衍生自脱水聚(酸性氨基酸) (anhydrous poly (acidic amino acid)) 的酸性氨基酸树脂，该树脂具有高度可生物降解性，且可用作增稠剂，吸水性树脂等等，还涉及所述树脂的生产方法。

本发明的酸性氨基酸树脂可用作各种聚合物乳液、胶乳等的增稠剂，或者作为吸水性树脂用作一次性卫生材料、家庭用品、隔水材料、土壤改良剂、防滴状凝结剂等。

迄今已知多种亲水性树脂，例如聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚(丙烯酸钠)。作为用作吸水性树脂的交联性树脂的实例已知的有：交联羧甲基纤维素、部分交联的聚氧化乙烯、淀粉-丙烯腈接枝共聚物、部分交联的聚丙烯酸酯、乙烯醇-丙烯酸酯共聚物等。

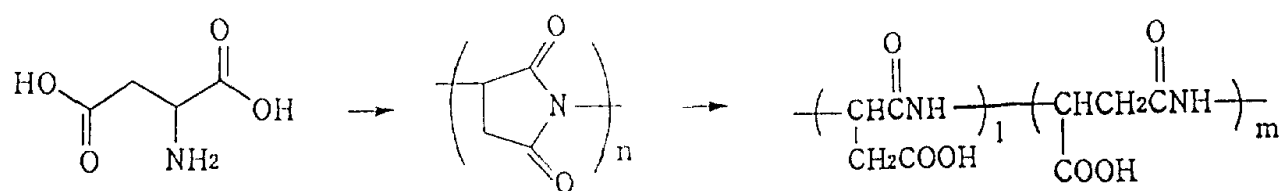
然而，这些树脂均不具有充分的性能。其问题在于在加压状态吸水性或持水能力低，或者由于其可生物降解性低，在抛弃后仍在自然环境中存留，并给环境造成负担。

另一方面，对于酸性氨基酸树脂，通过氨基醇与酸性氨基酸反应制得的羟基烷基酰胺的聚合物具有等离子补充剂的性能是已知的(日本专利公告第48-20638号)，也已知聚天冬氨酸可用作碳酸钙和磷酸钙的抑制剂(日本专利公开第5-506615号)。

本发明的一个目的是提供可望有多种工业用途的具有可生物降解性氨基酸聚合物主链的新的亲水性树脂及其生产方法。

相应地，本发明提供通过将用多元胺部分交联的脱水聚(酸性氨基酸)水解制得的酸性氨基酸树脂及其生产方法。

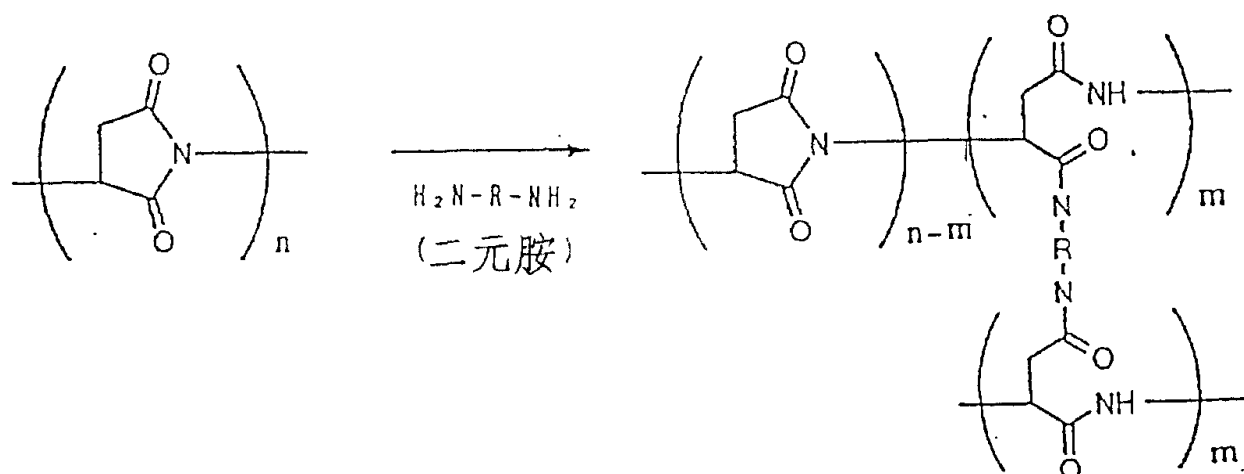
所述脱水聚(酸性氨基酸)是通过在磷酸存在或不存在下将酸性氨基酸即一氨基二羧酸例如天冬氨酸、谷氨酸或其混合物热缩合制得的(见日本专利公告第48-20638号; P. Neri 等, J. Med. Chem. 16, 893(1973)等)。通过将脱水聚(酸性氨基酸)水解制备聚(酸性氨基酸)的反应是已知的。对于天冬氨酸这些反应可用下式表示:



脱水聚(酸性氨基酸)的聚合度取决于热缩合温度、脱水剂例如磷酸、多磷酸等和压力(减压程度)。然而,平均聚合度通常在10-100000之间,优选100-100000,最优选200-100000。

在使用少于当量的多元胺时,假定形成了用多元胺部分交联的脱水聚(酸性氨基酸),使多元胺的一个氨基与脱水聚(酸性氨基酸)的一个酸酐基团发生加成反应而打开酐环,而剩余的氨基与另外的酸酐以同样方式进行加成反应而开环。假设该过程按下式进行,用脱水聚天冬氨酸与二元胺之间的反应表示。

该反应进行得非常快。根据游离多元胺的消失可很容易地判断反应完全。



为生产出具有与具体目的相应的部分交联密度的产物，应将多元胺用量的选择控制在多元胺的氨基在少于1当量的范围内，通常不超过0.9当量，优选0.0001—0.5当量，最优选0.001—0.4当量(相对于当量的脱水聚(酸性氨基酸)的酰亚胺环基团)。本发明树脂的性能取决于所述聚(酸性氨基酸)的分子量和交联密度。

若交联密度小，得到水溶性树脂，且树脂成为溶胀凝胶，若交联密度大，则树脂具有高强度或刚性，而吸水能力则降低。若交联密度过高，则整个反应体系成为凝胶，水解反应降低，这是不理想的。

可使用分子中具有两个或更多个氨基的多元胺作本发明的多元胺交联剂，包括例如线型脂族多元胺，如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、1,6-己二胺和聚醚多元胺；脂环族多元胺例如**莰**二胺(menthene diamine)、异佛尔酮二胺、二(4-氨基环己基)甲烷和3,9-二(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷；脂族芳族多元胺例如间亚二甲苯基二胺和对亚二甲苯基二胺；芳族多元胺例如间苯二胺、4,4'-亚甲基二苯胺和二氨基二苯基砜；由二聚酸和脂族多元胺得到的聚酰胺；和碱性氨基酸例如赖氨酸。

其中，从反应活性和可生物降解性的角度考虑优选脂族多元胺。

交联反应通过将预定量的脱水聚(酸性氨基酸)与多元胺直接或在溶剂中混合，并可选地加热来进行，反应温度为0-200℃，优选较低的温度以避免脱水聚(酸性氨基酸)的主链的降解，特别是不超过80℃，通常在室温下搅拌0.01-24小时。

至于反应溶剂，可使用二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮或其混合溶剂。溶剂的用量为相对于1重量份脱水聚(酸性氨基酸)1-10重量份，优选3-50重量份。

本发明的酸性氨基酸树脂是通过用碱性金属化合物将通过上述方法得到的部分交联物的未反应的酰亚胺环水解制得的。在水解反应中，通过上述部分交联反应制得的反应混合物可在随后直接进行水解反应。或者，所述部分交联的脱水聚(酸性氨基酸)可通过将反应混合物用水、甲醇、乙醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯、二恶烷、氯仿等沉淀来分离，并直接进行水解反应或在溶于适当溶剂中之后进行。

水解反应例如应如下进行：在交联反应后向反应混合物中滴加碱性水溶液或将分离的部分交联物加入到碱性水溶液中，上述加入过程在0-100℃，优选20-50℃进行0.5-24小时。

优选用氢氧化物或碳酸盐作碱金属化合物。通常氢氧化钠水溶液的使用浓度为0.1-40%(重量)。碱金属化合物的加入量为每1mol部分交联物的酰亚胺环基团0.2-2.0mol。水的用量为每1重量份部分交联物1-200重量份。随着水解反应的进行，反应体系由部分交联物分散在碱性溶液中的状态变成透明的溶胀凝胶分散在碱性溶液中的状态。从部分交联物分散体系的消失而形成均相体系可知道水解反应的完全。另外，也可用IR谱，根据酰亚胺环在1710 cm^{-1} 处吸收的消失进行确认。

在反应完全后，通过将反应混合物引入到大量甲醇、乙醇或丙酮

等中然后沉积或通过蒸发水和有机溶剂得到干燥固体而将酸性氨基酸树脂分离。

所得到的酸性氨基酸树脂是可在水中溶解或溶胀的白色或黄色固体。它通常在有机溶剂中是不溶的，而且即使在加热后也不熔融。

下面将参照实施例更详细地解释本发明。在下列实施例中，树脂的吸水能力按下面等式计算，其中将100 ml 0.9%的氯化钠水溶液加入到200 ml 烧杯中，向其中加入0.5 g 树脂并搅拌，然后将其在室温静置30 分钟，接着加压过滤收集树脂的溶胀凝胶。

$$WA = (GW - AR) / AR$$

其中

WA: 吸水能力

GW: 凝胶重量(g)

AR: 吸水树脂的量(g)

参考实施例

将L- 天冬氨酸(100 g) 和磷酸(50 g) 加入到茄形烧瓶(2 L) 中，并在约5 mmHg 的减压下，在180℃的浴温下反应3.5 小时，同时用旋转式汽化器进行旋转。随着反应的进行，其内容物由浆状非均相体系转变为玻璃状固体。

反应完全后，向茄形烧瓶中加入DMF(400 ml) ，并将所述淡棕色玻璃状产物在120℃的浴温下均匀溶解。通过将所得溶液滴加到纯水(1.5 L) 中将所得树脂再次沉淀，然后用混合器将浆液磨细以在减压下过滤。随后用纯水漂洗滤液直至滤液变中性。然后将过滤得到的滤饼用150℃热空气干燥24 小时，得到71.2 g 白色粉末状脱水聚(酸性氨基酸) (收率: 97.8 %) 。GPC测得平均聚合度约为1000。

实施例1

将参考例中得到的脱水聚(酸性氨基酸) (3 g) 溶于DMF(20 g)

中。向其中加入1,6-己二胺(12mg, 0.103mmol)溶于DMF(10g)中得到的溶液,在室温下搅拌10小时。

然后将反应混合物滴加到400g水中。减压过滤所得沉淀,然后用水洗涤,用热空气在100℃干燥16小时得到2.9g部分交联的脱水聚(酸性氨基酸)。

将该部分交联物(2g)加入到氢氧化钠(0.8g)溶于水(100g)得到的溶液中。在室温下搅拌该物质的溶液3小时使之水解,得到粘性液体,向液体中加入甲醇(600ml)以生成沉淀,减压下将生成的沉淀过滤,接着用甲醇洗涤,在减压下于60℃干燥12小时得到1.6g白色粉末状树脂。

将树脂溶于水中,其水溶液(0.5g/100g)的粘度为220cps(E型粘度计,25℃)。它不溶于丙酮和甲苯中,加热时不熔融,使用热重分析仪,在空气中,在10℃/分钟的升温速度下测得起始热分解温度为274℃。

比较例1

按照与实施例1相同的方法得到树脂(1.3g),只是不进行部分交联反应,直接使脱水聚(酸性氨基酸)(2g)进行水解反应。

树脂水溶液(1g/100g)的粘度不超过10cps(25℃)。

实施例2

按照与实施例1相同的方法得到部分交联的脱水聚(酸性氨基酸)(2.8g),只是1,6-己二胺的量变为54mg(0.465mmol)。按照同样方法使该部分交联物(2g)进行水解反应,得到溶胀的凝胶,按相同方式干燥,得到1.9g白色粉末状树脂。

该树脂在0.9%NaCl水溶液中溶胀。它不溶于甲苯,加热时不熔融,起始热分解温度为280℃。

该树脂在0.9%NaCl水溶液中吸水能力为49g/g。

实施例3

按照与实施例2相同的方法得到白色粉末状树脂(2.0g) , 只是用3,9-二(3-氨基丙基) -2,4,8,10-四氧杂螺[5,5] 十一烷(125mg, 0.456mmol) 代替1,6-己二胺。

该树脂在0.9%NaCl 水溶液中溶胀。它不溶于甲苯, 加热时不熔融, 起始热分解温度为275℃。

树脂吸水能力为45g / g。

实施例4

按照与实施例2相同的方法得到白色粉末状树脂(2.0g) , 只是1,6-己二胺的量变为89mg(0.766mmol) 。

该树脂在0.9%NaCl 水溶液中溶胀。它不溶于甲苯, 加热时不熔融, 起始热分解温度为283℃。

树脂吸水能力为29g / g。

实施例5

按照与实施例2相同的方法得到白色粉末状树脂(2.3g) , 只是1,6-己二胺的量变为360mg(3.1mmol) 。

该树脂在0.9%NaCl 水溶液中略微溶胀。它不溶于甲苯, 加热时不熔融, 起始热分解温度为283℃。

树脂吸水能力为18g / g。即使在用手指按压下吸水后的凝胶也几乎不破裂。