

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08H 5/02

C08F289/00

C12P 7/22

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94190707.4

[45]授权公告日 1999年3月17日

[11]授权公告号 CN 1042544C

[22]申请日 94.9.20 [24]颁证日 98.12.4

[21]申请号 94190707.4

[30]优先权

[32]93.9.20 [33]DE [31]P4331878.9

[86]国际申请 PCT/EP94/03142 94.9.20

[87]国际公布 WO95/08588 德 95.3.30

[85]进入国家阶段日期 95.5.19

[73]专利权人 阿劳伊斯·赫尤特曼

地址 联邦德国格廷根

[72]发明人 阿劳伊斯·赫尤特曼

[56]参考文献

CN10564078 1991. 8.28 C08F289/00

US4432921 1984. 2.21 B29J5/00

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER
CHEMISTRY EDITION, VOLUME3 1993. 6. 1
ALEXANDER M. BLINKOVSKY, PEROXIDASE -
CATALYZED SYNTHESIS OF LIGNINPHENOL
COPL

审查员 00 00

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 王达佐

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含木质素和有机化合物的聚合物和其制备方法

[57]摘要

如此制备含木质素和有机化合物的聚合物,即在自由基氧化酶和形成其被酶作用物的氧化剂存在下聚合木质素和有机化合物,该有机化合物含有至少3个碳原子以及氧、氮、和/或重键官能团,所述有机化合物不含苯酚类化合物。

权利要求书

1. 含木质素和有机化合物的聚合物的制备方法,其特征
在于,在自由基氧化酶和形成其被酶作用物的氧化剂存在
下,将木质素与有机化合物聚合,该有机化合物含有至少 3
个碳原子以及至少一个含氧官能团和/或含氮官能团和/或
至少一个重键官能团,其中,用含有羟基,羰基和/或醚官能
团的化合物作为含氧官能团的有机化合物,用含胺、亚胺、酰
胺、腈、异腈和/或偶氮官能团的化合物作为含氮官能团的有
机化合物,条件是所述的有机化合物不包含苯酚类化合物。
2. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,使用过氧化物
酶和/或酚氧化酶作为自由基氧化酶。
3. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,使用氧和/或过
氧化氢作为氧化剂。
4. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,用含至少一个
C-C 双键和/或三键的化合物作为含重键官能团的化合物。
5. 按照权利要求 4 的方法,其特征在于,用含 C—C 双
键的化合物作为含重键官能团化合物。
6. 按照权利要求 1 的方法,其特征在于,在水和/或有机
溶剂中进行聚合反应。
7. 按权利要求 1 至 6 的任一项得到的含木质素和有机
化合物的聚合物。

说明书

含木质素和有机化合物的 聚合物和其制备方法

本发明涉及一种含木质素和有机化合物的聚合物的制备方法以及按该方法制备的聚合物。

由 US-A4687828 已知木质素-(2-丙烯酰胺)-(Na-2,2-二甲基-3-亚氨基-4-氧代己-5-烯-1-磺酸酯)的接枝共聚物及其制造方法。按该方法不能制造其它聚合物。

由 EP-A-91102118.6 已知木质素和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的接枝共聚物。它们必须在无氧气氛下制造,按该方法仅能制造含丙烯酸或甲基丙烯酸的衍生物。

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 第 31 卷,第 1839-1846 页(1993 年 6 月)公开了一种苯酚类化合物与木质素在催化剂辣根过氧化物存在下进行共聚的方法及其共聚物,但所述反应条件仅适合苯酚类化合物与木质素的聚合。

本发明的任务是制造聚合物和其制造方法,该聚合物由木质素和有机化合物组成,该聚合物可以以简单方式生产和在制造时不必无氧气氛。

通过具有主权利要求特征标记的一类方法来完成该任务。

按照本发明的方法,全部有机化合物与木质素反应,所述有机化合物含有至少3个碳原子和至少一个氧和/或氮和/或至少一个重键官能团,条件是所述的有机化合物不包含苯酚类化合物。对于该方法来说不需要无氧气氛。

用作原料的木质素可以是天然植物木质素,例如木材的木质素。但是,优选使用的木质素是在纤维素生产时同时大量产生的,例如以亚硫酸酯木质素或碱木质素[牛皮纸木质素(kraftlignin)]。因此,本发明公开了一种能使用到目前为止正难以利用的废料产物的可能性。

已经指出,含有低于3个碳原子的有机化合物难以与木质素聚合反应。特别简单的是用丙烯酰基衍生物或用含5个或更多碳原子的有机化合物进行聚合反应。

适于本发明聚合反应的尤其是含至少三个碳原子的下述物质:

含氧官能团的物质,象例如羰基化合物,尤其醛和酮;羟基化合物,尤其一元或多元醇;醚化合物,尤其单或多醚,环氧化合物。

含氮官能团的物质,象例如胺,亚胺,酰胺,脘类,脞,异脞,偶氮化合物。

含至少一个重键官能团的物质,象例如含至少一个双键和/或三键的、优选含C—C双键的化合物。

该化合物还可含有多个上述的官能团,象例如是羧酸,羧酸酐,酰胺,脘类,尿素,羧酸酯,过氧化物。另外,化合物中还可以含有其它官能团,象例如羧卤化物,硫醇和类似物。

所有所述的化合物可以以脂族、芳香、环脂族或杂环化合物的形式存在。

作为自由基氧化酶可以使用下述化合物：

过氧化物酶，如锰—过氧化物酶，小红萝卜—过氧化物酶；酚氧化酶，如虫漆酶，Thyrosinase。

在实施聚合反应时必须存在氧化剂，对于相应的酶该氧化剂形成被酶作用物。在使用过氧化物酶时氧化剂是过氧化氢，在使用酚氧化酶时它是氧。此外，无机过氧化物和有机过氧化物和氢过氧化物适用作被酶作用物。然而，不同的酶和被酶作用物可以作为混合物加到聚合反应中。

可以在水溶剂和/或有机溶剂或在用这样溶剂形成的分散液中进行该反应。在使用有机溶剂时，优选酶以酶—母体—配合物的形式加入，象在 DE 3827001C1 中所述。

按照本发明的方法，所有与木质素聚合的有机化合物含有至少 3 个、优选多于 5 个碳原子。还可聚合高分子原料，例如糖，淀粉，纤维素，半纤维素或所述原料的衍生物，以及合成的聚合物。仅在空间阻碍的情况下才能影响聚合反应。

在聚合中使用的木质素溶解或悬浮在所用的溶剂中，添加共聚物组分和加入含酶混合物以及添加辅被作用物，例如氧或过氧化氢。在使用酚氧化酶时，在反应空间存在的空气氧常常就是以使聚合反应开始。可在室温下进行该反应。在较高的温度可加速反应，因此，可在高达 70 至 80°C 温度范围内、优选高达 60°C 进行该反应。此外，可在绝热或等温条件下和在增压或减压下进行该聚合反应。在温度超过 80°C

时酶一般将失活。一般几小时或几天后结束聚合反应。

下面将借助实施例更详细说明本发明,在实施例中包含的所有说明被认为是本发明的本质。

实施例 1

有机溶解木质素与葡糖的聚合

将 1g 具有克分子量为约 6000 的有机溶胶本质素悬浮在 20ml 水中并加入 1g 用 C^{14} 标记的葡糖,然后加入虫漆酶溶液,直到溶液中达到 1000U/ml 浓度。该溶液在室温聚合 4 个小时。

通过加入 pH 值为 2 的酸沉淀生成的聚合物和在碱中溶解生成的沉淀物。再用酸沉淀,直到水相不再呈放射性。

在生成的聚合物中,纤维素共价连接在木质素上。通过测量沉淀物中的放射性来证明。因此,在 Sephadex LH 20(隔离界限 20000)上进行沉淀物的凝胶色谱并测量高分子馏份的放射性。共聚物的分子量在 20000 以上。

实施例 2

有机溶胶木质素与香草酸的聚合

相应于实施例 1 用 1g 有机溶胶木质素与用 C^{14} 标记的 1g 香草酸在二噁烷作溶剂中进行聚合。加入 Dextrangel Vom Typ Sepharose CL 6B 的以母体—配合物形式存在的酶。

象实施例 1 那样描述聚合物的特征。

实施例 3

有机溶胶木质素与山梨醇的聚合

象实施例 1 那样将有机溶胶木质素与山梨醇聚合。如实

施例 1 中那样描述聚合物的特征。

实施例 4

有机溶胶木质素与丙烯酰胺的聚合

在 1000U/ml 虫漆酶存在下于 7:3 的二噁烷—水中将 0.4g 有机溶胶木质素与 3.2g 丙烯酰胺聚合 3 小时。在此情况下,在反应开始 20 分钟长的时间加入氧。如实施例 2 那样以酶—母体—络合物形式加入虫漆酶。

用层析分离生成的聚合物。用盐酸沉淀溶解部分。它含有两个馏分,一个馏分具有克分子量超过 12000,它由 402mg 含 75.1% 丙烯酸酯成分的聚合物组成。第二馏份由 535mg 具有克分子量超过 20000 和含 14.8% 丙烯酸酯成份的聚合物组成。