

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21H 17/32

C08B 37/14 C12P 19/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98812813.6

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1187499C

[22] 申请日 1998.12.30 [21] 申请号 98812813.6

[30] 优先权

[32] 1997.12.31 [33] US [31] 09/001,789

[86] 国际申请 PCT/US1998/027535 1998.12.30

[87] 国际公布 WO1999/033879 英 1999.7.8

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.30

[71] 专利权人 赫尔克里士公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 理查德·李·布雷迪

雷蒙德·托马斯·利布弗里德

图耶恩·坦·源

审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 甘 玲

权利要求书 10 页 说明书 17 页

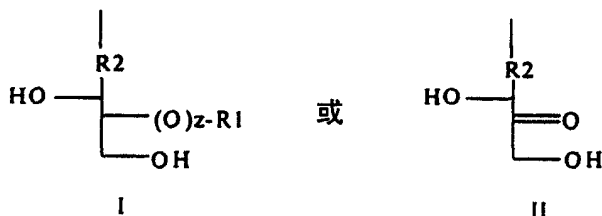
[54] 发明名称 含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的
固态氧化反应

[57] 摘要

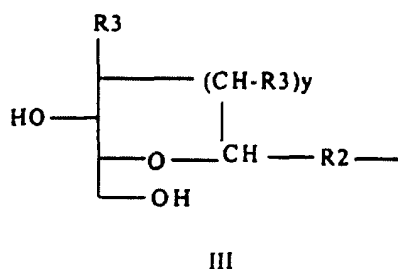
一种组合物，其包含含可氧化半乳糖型醇构型的
固态聚合物(例如瓜耳胶)和半乳糖氧化酶。此
种氧化聚合物在造纸工艺中应用得到极佳的纸张强
度性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种用于改进纸张强度的组合物，其包含(a)含可氧化半乳糖型醇构型的固态聚合物和(b)半乳糖氧化酶，其中可氧化半乳糖型醇构型由下列化学结构表示：



或



其中，R1 是由通式 $\text{C}(n)\text{H}(2n+1)$ 表示的烷基，其中 n 是 0-20； z 为 0 或 1；

R2 是一连接基，其包括亚烷基、或芳香亚烷基、或亚烷基醚、或亚烷基酯、或亚烷基酰胺、或亚烷基氨基甲酸乙酯二自由基，其中此种连接基的碳原子总数为 2-20；

R3 为 H, -OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉, -OOCR₅, -NH₂, -NH-CO-R₅，其中 R₅ 为具有 1-5 个碳原子的烷基自由基；且 y 是 0 或 1；且其中所述含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物选自于半乳甘露聚糖胶或它们的醚衍生物、阿拉伯半乳聚糖胶或它们的醚衍生物、卡如宾糖、地衣多糖、罗望子胶、土豆半乳聚糖或它们的醚衍生物、以及半乳葡甘露聚糖半纤维素或它们的醚衍生物；且其中所述含可氧化半乳

糖型醇构型的聚合物的含量为基于组合物重量的 85%—98%，且半乳糖氧化酶的含量为 10—3000 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

2、如权利要求 1 所述的组合物，其包括可分解过氧化氢的试剂。

3、如权利要求 2 所述的组合物，其中可分解过氧化氢的试剂是过氧化氢酶、铁络合物或过硫酸盐。

4、如权利要求 1 所述的组合物，其中含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物是至少含有 20 摩尔%半乳糖的多糖。

5、如权利要求 1 所述的组合物，其中半乳糖氧化酶的下限为 25 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

6、如权利要求 1 所述的组合物，其中半乳糖氧化酶的上限为 2000 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

7、如权利要求 1 所述的组合物，其还包括过氧化氢酶。

8、如权利要求 7 所述的组合物，其包括至少 1 单位过氧化氢酶/每单位半乳糖氧化酶。

9、如权利要求 7 所述的组合物，其包含至多为 10000 单位过氧化氢酶/每单位半乳糖氧化酶。

10、如权利要求 1 所述的组合物，其还包括氧化促进剂。

11、如权利要求 10 所述的组合物，其中氧化促进剂为有机羧酸盐化合物，有机杂环化合物、氯代有机化合物或有机季铵化合物。

12、如权利要求 11 所述的组合物，其中所述有机羧酸盐化合物为山梨酸、水杨酸、苯甲酸、甲苯甲酸、邻苯二甲酸或它们的相应盐，有机杂环化合物是 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮或 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，氯代有机化合物是 5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，且季铵化合物是十六烷基三甲基溴化铵或环氧基季铵。

13、如权利要求 10 所述的组合物，其中基于含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的重量，氧化促进剂的下限为 0.1%。

14、如权利要求 10 所述的组合物，其中基于含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的重量，氧化促进剂的上限为 5%。

15、如权利要求 1 所述的组合物，其中半乳甘露聚糖胶是瓜耳胶、刺槐豆荚胶、刺云实荚胶、葫芦巴胶或它们的醚衍生物；阿拉伯半乳聚糖胶是阿拉伯胶、落叶松胶、黄蓍胶或它们的醚衍生物。

16、如权利要求 4 所述的组合物，其包括至少 1—10000 单位的过氧化氢酶/每单位半乳糖氧化酶，其中半乳糖氧化酶的含量为 25—2000 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

17、如权利要求 15 所述的组合物，其包括至少 1—10000 单位的过氧化氢酶/每单位半乳糖氧化酶，其中所述半乳糖氧化酶的含量为 25—2000 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

18、如权利要求 16 所述的组合物，其还包括基于可氧化半乳糖型醇构型聚合物的重量的 0.1%—5%的氧化促进剂，该氧化促进剂为有机羧酸盐化合物，有机杂环化合物、氯代有机化合物或有机季铵化合物。

19、如权利要求 18 所述的组合物，其中过氧化氢酶的含量至少为 50 单位/每单位半乳糖氧化酶，氧化促进剂的含量至少是基于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的重量 0.5%，且在 2%水溶液中，含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的粘度至少为 15cps。

20、如权利要求 18 所述的组合物，其中过氧化氢酶的含量至多为 5000 单位/每单位半乳糖氧化酶，氧化促进剂的含量至多是基于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的重量的 3%，且在 1%水溶液中，含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的粘度至多为 10000cps。

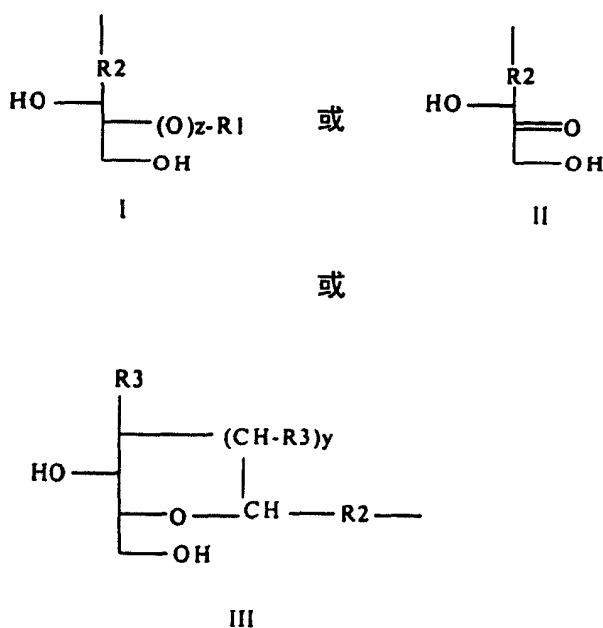
21、如权利要求 18 所述的组合物，其中过氧化氢酶的含量至少为 100 单位/每单位半乳糖氧化酶，氧化促进剂的含量至少是基于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的重量 1%，且在 1% 水溶液中，含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的粘度至少为 100cps，半乳糖氧化酶的含量至少为 35 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型聚合物。

22、如权利要求 18 所述的组合物，其中过氧化氢酶的含量至多为 1000 单位/每单位半乳糖氧化酶，氧化促进剂的含量至多是基于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的重量的 2%，且在 1% 水溶液中，含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的粘度至多为 6000cps，半乳糖氧化酶的含量至多为 1000 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型聚合物。

23、如权利要求 18 所述的组合物，其中所述有机羧酸盐化合物为山梨酸、水杨酸、苯甲酸、甲苯甲酸、邻苯二甲酸或它们的相应盐，有机杂环化合物是 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮或 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，氯代有机化合物是 5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，且季铵化合物是十六烷基三甲基溴化铵或环氧基季铵。

24、如权利要求 17 所述的组合物，其中所述含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物是阳离子型瓜耳胶、阴离子型瓜耳胶、两性型瓜耳胶、羟丙基瓜耳胶、二羟丙基瓜耳胶或羟乙基瓜耳胶。

25、一种对含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物进行氧化的方法，其包括：提供含可氧化半乳糖型醇构型的固态聚合物和半乳糖氧化酶，并将它们接触在一起，其中可氧化半乳糖型醇构型由下列化学结构表示：



其中, R1 是由通式 $\text{C}(n)\text{H}(2n+1)$ 表示的烷基, 其中 n 是 0-20; z 为 0 或 1;

R2 是一连接基, 其包括亚烷基、或芳香亚烷基、或亚烷基醚、或亚烷基酯、或亚烷基酰胺、或亚烷基氨基甲酸乙酯二自由基, 其中此种连接基的碳原子总数为 2-20;

R3 为 H, -OH, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OC₄H₉, -OOCR₅, -NH₂, -NH-CO-R₅, 其中 R₅ 为具有 1-5 个碳原子的烷基自由基; 且 y 是 0 或 1;

且其中所述含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物选自于半乳甘露聚糖胶或它们的醚衍生物、阿拉伯半乳聚糖胶或它们的醚衍生物、卡如宾糖、地衣多糖、罗望子胶、土豆半乳聚糖或它们的醚衍生物、以及半乳葡甘露聚糖半纤维素或它们的醚衍生物; 且其中所述含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的含量为基于组合物重量的 85%—98%, 且半乳糖氧化酶的含量为 10—3000 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

26、如权利要求 25 所述的方法, 其中所述半乳糖氧化酶是固态。

27、如权利要求 26 所述的方法，其中将所述含可氧化半乳糖型醇构型的固态聚合物与半乳糖氧化酶在水性介质中接触，致使基于组合物重量的 0.1%以下的含可氧化半乳糖型醇构型聚合物溶解在该水性介质中。

28、如权利要求 25 所述的方法，其中将所述含可氧化半乳糖型醇构型的固态聚合物与半乳糖氧化酶在水性介质中接触，致使基于组合物重量的 0.1%以下的含可氧化半乳糖型醇构型聚合物溶解在该水性介质中。

29、如权利要求 25 所述的方法，其包括添加可分解过氧化氢的试剂。

30、如权利要求 29 所述的方法，其中可分解过氧化氢的试剂是过氧化氢酶、铁络合物或过硫酸盐。

31、如权利要求 25 所述的方法，其中所述含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物是阳离子型瓜耳胶、阴离子型瓜耳胶、两性型瓜耳胶、羟丙基瓜耳胶、二羟丙基瓜耳胶或羟乙基瓜耳胶。

32、如权利要求 25 所述的方法，其中所述半乳糖氧化酶是固态，且半乳糖氧化酶的下限为 25 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

33、如权利要求 25 所述的方法，其中所述半乳糖氧化酶是固态，且半乳糖氧化酶的上限为 2000 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

34、如权利要求 25 所述的方法，其还包括添加过氧化氢酶。

35、如权利要求 25 所述的方法，其还包括添加至少 1 单位过氧化氢酶/每单位半乳糖氧化酶。

36、如权利要求 25 所述的方法，其还包含添加至多为 10000 单位

过氧化氢酶/每单位半乳糖氧化酶。

37、如权利要求 36 所述的方法，其还包括添加氧化促进剂。

38、如权利要求 37 所述的方法，其中氧化促进剂为有机羧酸盐化合物，有机杂环化合物、氯代有机化合物或有机季铵化合物。

39、如权利要求 38 所述的方法，其中所述有机羧酸盐化合物为山梨酸、水杨酸、苯甲酸、甲苯甲酸、邻苯二甲酸或它们的相应盐，有机杂环化合物是 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮或 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，氯代有机化合物是 5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，且季铵化合物是十六烷基三甲基溴化铵或环氧基季铵，它们的用量至少为基于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物重量的 0.1%。

40、如权利要求 38 所述的方法，其中所述有机羧酸盐化合物为山梨酸、水杨酸、苯甲酸、甲苯甲酸、邻苯二甲酸或它们的相应盐，有机杂环化合物是 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮或 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，氯代有机化合物是 5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，且季铵化合物是十六烷基三甲基溴化铵或环氧基季铵，且它们的含量至多为基于含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物重量的 5%。

41、如权利要求 29 所述的方法，其包括相对于每单位半乳糖氧化酶添加 1—10000 单位过氧化氢酶，且半乳糖氧化酶的含量为 25—2000/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

42、如权利要求 41 所述的方法，其还包括添加基于可氧化半乳糖型醇构型聚合物的重量的 0.1%—5% 的氧化促进剂，该氧化促进剂选自山梨酸、水杨酸、苯甲酸、甲苯甲酸、邻苯二甲酸或它们的相应盐，1,2-苯并异噻唑啉-3-酮，2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮，十六烷基三甲基溴化铵或环氧基季铵。

43、如权利要求 42 所述的方法，其中过氧化氢酶的含量至少为

50 单位/每单位半乳糖氧化酶, 氧化促进剂的含量至少是基于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的重量的 0.5%, 且在 2% 水溶液中, 含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的粘度至少为 15cps。

44、如权利要求 42 所述的方法, 其中过氧化氢酶的含量至多为 5000 单位/每单位半乳糖氧化酶, 氧化促进剂的含量至多是基于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的重量的 3%, 且在 1% 水溶液中, 含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的粘度至多为 10000cps。

45、如权利要求 42 所述的方法, 其中过氧化氢酶的含量至少为 100 单位/每单位半乳糖氧化酶, 氧化促进剂的含量至少是基于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的重量的 1%, 且在 1% 水溶液中, 含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的粘度至少为 100cps, 半乳糖氧化酶的含量至少为 35 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型聚合物。

46、如权利要求 42 所述的方法, 其中过氧化氢酶的含量至多为 1000 单位/每单位半乳糖氧化酶, 氧化促进剂的含量至多是基于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的重量的 2%, 且在 1% 水溶液中, 含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的粘度至多为 6000cps, 半乳糖氧化酶的含量至多为 1000 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型聚合物。

47、如权利要求 41 所述的方法, 其中所述半乳糖氧化酶是固态, 且半乳糖氧化酶的下限为 25 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

48、如权利要求 41 所述的方法, 其中所述半乳糖氧化酶是固态, 含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的上限为 95%, 且半乳糖氧化酶的上限为 2000 单位/每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

49、如权利要求 41 所述的方法, 其中将所述含可氧化半乳糖型醇构型的固态聚合物与半乳糖氧化酶在水性介质中接触, 致使基于组合

物重量的 0.1%以下的含可氧化半乳糖型醇构型聚合物溶解在该水性介质中。

50、如权利要求 25 所述的方法，其包括干混各组份。

51、如权利要求 26 所述的方法，其包括干混各组份。

52、如权利要求 29 所述的方法，其包括干混各组份。

53、如权利要求 36 所述的方法，其包括干混各组份。

54、如权利要求 41 所述的方法，其包括干混各组份。

55、如权利要求 25 所述的方法，其还包括含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的一种非溶剂。

56、如权利要求 27 所述的方法，其还包括含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的一种非溶剂。

57、如权利要求 28 所述的方法，其还包括含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的一种非溶剂，其中该非溶剂是醇类或酮类。

58、如权利要求 49 所述的方法，其还包括含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的一种非溶剂，其中该非溶剂是甲醇。

59、如权利要求 1 所述的组合物，其作为一种自由流动的颗粒状组合物。

60、如权利要求 59 所述的组合物，其包含基于该组合物重量的 5 %的水。

61、如权利要求 59 所述的组合物，其包含基于该组合物重量的至多 30 %的水。

62、如权利要求 59 所述的组合物，其中所述含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的可氧化半乳糖型醇构型的至少 10 摩尔%被氧化成醛且至少 10 重量%的半乳糖氧化酶为活性形态。

63、如权利要求 62 所述的组合物，其中所述含可氧化半乳糖型醇

构型聚合物的可氧化半乳糖型醇构型的至少 15 摩尔%被氧化成醛且至少 30 重量%的半乳糖氧化酶为活性形态。

64、如权利要求 63 所述的组合物，其中所述含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的可氧化半乳糖型醇构型的至少 20 摩尔%被氧化成醛且至少 50 重量%的半乳糖氧化酶为活性形态。

65、制备具有改进强度性能的纸张的方法，其包括：将权利要求 1、2 和 16 之一的组合物加入至纸浆中、成形纸页并干燥纸页。

66、包含如权利要求 1、2 和 16 之一的组合物的纸张。

含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的固态氧化反应

发明背景

1、发明领域

本发明涉及含可氧化半乳糖型醇构型的固态聚合物的氧化，且更具体地说，本发明涉及为制得优异的纸张强度添加剂而用半乳糖氧化酶的氧化瓜耳胶固体。

2、现有技术

F. J. Germino 在美国专利 US3297604 中公开了使用半乳糖氧化酶氧化瓜耳胶和其它含半乳糖的多糖的水溶液而制得的产物。将含有醛的氧化产物通过沉淀方法从用于酶反应的水溶液中分离出来。Germino 介绍了所述的氧化产物在造纸中的应用。已公开含醛的氧化产物也适合用于交联多氨基聚合物、多羟基聚合物和蛋白质。

C. W. Chiu 等人在 US5554745 公开了(1) 含有阳离子型半乳糖的多糖的制备方法和(2) 含有阳离子型半乳糖的多糖与半乳糖氧化酶在水溶液中的酶氧化反应。已公开，氧化后的阳离子型多糖可用于改进纸张的强度性能。

发明概述

本发明提供了一种包括有含可氧化半乳糖型醇构型的固态聚合物和半乳糖氧化酶的组合物。含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物可以是半乳甘露聚糖胶或它们的醚衍生物、阿拉伯半乳聚糖胶或它们的醚衍生物、其它胶或它们的醚衍生物、半乳葡甘露聚糖半纤维素或它们的醚衍生物及合成或酶改性的聚合物。优选地，也可包含能够分解过氧化氢的试剂例如过氧化氢酶，和氧化促进剂。

本发明也提供了含部分氧化的可氧化半乳糖型醇构型的自由流动

颗粒状聚合物和基本为活性形态的半乳糖氧化酶以及含可氧化半乳糖型醇构型聚合物和氧化酶的可流动凝胶。

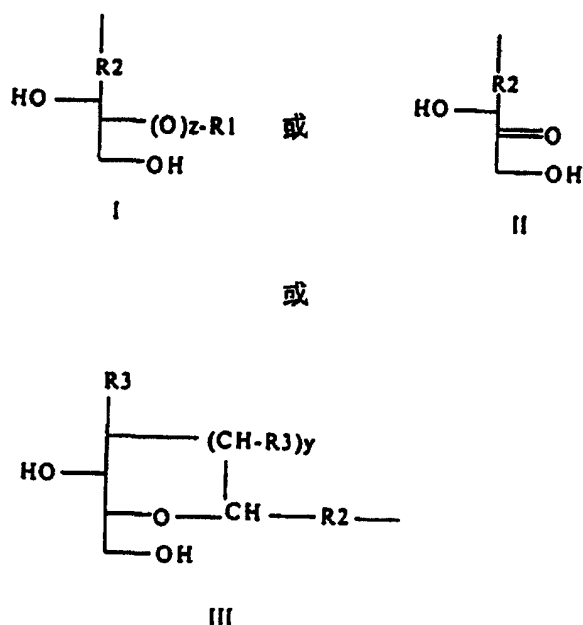
本发明也提供了一种用含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物和半乳糖氧化酶组合物造纸的方法，以及由此制得的纸张。

本发明又提供了一种方法，其包括：提供含可氧化半乳糖型醇构型的固态聚合物和半乳糖氧化酶，并使它们接触。

发明的详细描述

令人惊讶地发现，含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物例如瓜耳胶可用半乳糖氧化酶在固态下进行氧化。在本发明中所用术语“固态”是指，聚合物为颗粒状，也就是聚合物优选由可裸眼看见的离散颗粒组成。这个定义包括了经溶胀的聚合物颗粒，也就是被半乳糖氧化酶溶液或过氧化氢酶溶液溶剂化的聚合物颗粒。当将本发明的含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物、半乳糖氧化酶和过氧化氢酶用于造纸工艺中时，得到优异的纸张强度性能。

可氧化半乳糖型醇构型可由下列化学结构表示：



其中, R1 是由通式 $C(n)H(2n+1)$ 表示的烷基, 其中 $n=0-20$; $z=0,1$;

R2 是一连接基, 其包括亚烷基、或芳香亚烷基、或亚烷基醚、或亚烷基酯、或亚烷基酰胺、亚烷基氨基甲酸乙酯二自由基。此种连接基的碳原子总数为 2-20;

R3 为 $-H$, $-OH$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OC_3H_7$, $-OC_4H_9$, $-OOCR_5$ (其中 R_5 为具有 1-5 个碳原子的烷基自由基), $-NH_2$, $-NH-CO-R_5$; $y=0, 1$ 。

含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物可以是半乳甘露聚糖胶或它们的醚衍生物、阿拉伯半乳聚糖胶或它们的醚衍生物、其它胶或它们的醚衍生物、半乳葡甘露聚糖半纤维素或它们的醚衍生物及合成或酶改性的聚合物。优选的半乳甘露聚糖胶为瓜耳胶、刺槐豆荚胶、刺云实荚胶和葫芦巴胶。优选的阿拉伯半乳聚糖胶是阿拉伯胶、落叶松胶、黄蓍胶。优选的合成或酶改性的聚合物是低半乳糖含量的多糖、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚乙烯醇和聚醋酸乙烯酯。最优选的此种聚合物是淀粉和聚丙烯酸酯。在本申请中使用的术语“低半乳糖含量”是指含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物包含 20% 以下的可氧化半乳糖型醇构型。优选的其它胶是卡如宾糖、地衣多糖和罗望子胶和土豆半乳聚糖。最优选的含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物是瓜耳胶和它的醚衍生物诸如阳离子型瓜耳胶、阴离子型瓜耳胶、两性型瓜耳胶、羟丙基瓜耳胶、二羟丙基瓜耳胶和羟乙基瓜耳胶。

合成或酶改性的聚合物可以通过将可氧化半乳糖型醇构型连接至聚合物上, 或通过聚合含可氧化半乳糖型醇构型的单体而得到。

本发明中的含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物组份由至少约 5 摩尔%的可氧化半乳糖型醇构型被氧化成醛。优选地, 有至少约 25 摩尔%和最优选有至少约 50 摩尔%的此种醇被氧化成醛。用于氧化反应的含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物可具有广泛的分子量选择范围。

它可以是高分子量、或者可以是解聚的(低粘度的)聚合物。通常地,含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的重均分子量下限可以约为 5000。含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的重均分子量上限可以约为 5000000。由室温下 Brookfield 粘度显示的分子量范围是, 2wt.%水溶液优选至少是约 15cps, 1wt.%水溶液最优选至少是约 100cps。1wt.%水溶液的室温 Brookfield 粘度优选可以至多为约 10000cps, 最优选至多为约 6000cps。(以带有小试样适配器的 Brookfield 粘度计进行测定, 25°C, 芯轴 31, 速度为 3 rpm)。

优选将瓜耳胶用作本发明中的含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。本发明在某些情况下是专门针对于瓜耳胶, 然而, 本领域的一般技术人员将意识到, 这些教导总体上可适用于含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物。

半乳糖氧化酶(EC 1.1.3.9)是一种铜氧化酶, 其通过将氧还原成过氧化氢而将可氧化半乳糖型醇构型转化成相应的醛基(由此制得氧化后的半乳糖)。铜必须处于适合于进行该氧化的确定氧化态(Cu^{2+})和该铜离子必须保留在半乳糖氧化酶中。

根据 Mazur(碳水化合物合成中的酶, 2/7/91, 100 页), 溶解的铜离子可有利地用在造纸工艺中和使用半乳糖氧化酶防止蛋白质使铜损失。

如果在缺氧条件下将半乳糖氧化酶溶液与任何可氧化的基材储存在一起, 它可能失去活性。半乳糖氧化酶可通过用反应试剂诸如铁氰化钾对铜进行氧化而被再活化。或者可通过添加过氧化物酶并对该酶溶液进行氧化而使铜保持在合适的氧化态。另一种半乳糖氧化酶中铜的氧化方法是电化学氧化方法。

半乳糖氧化酶可通过任何合适的方法得到, 例如通过发酵各种野

生型和克隆真菌，但通常从镰孢(NRRL 2903)得到。培养物也可从美国培养物保藏中心以 *Datylum Dendroides* ATCC46032 得到且它们可以按 Tressel 和 Kasman 方法制得。酶学方法, 卷 89(1982), 163-172。所述酶活性形态的基因用 *E.coli* and *Aspergillus* 表达, 且这种发展趋向于得到更稳定和酶的活性形态, 以及更大的产量。基因或改进形也可在植物中培植, 这可以得到更高含量的酶而没有在发酵肉汤中由蛋白酶破坏酶的危险。

酶也可通过其它有机体表达, 这些有机体包括: 稻恶苗赤霉, 禾谷镰孢 和 *Bettraniella porticensis*。

在 25℃下和 PH 7.0, 一国际单位(IU)半乳糖氧化酶每分钟内可将一毫当量的含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物转变成醛。所述单位可通过偶联分析法进行测量, 在该方法中将副产物 H_2O_2 通过过氧化物酶氧化成具有一个发色团的染料前驱体。发色团的制得是通过在适合于所用染料的波长处(邻联甲苯胺, 425nm; 邻联(二)茴香胺, 436nm; 2,2'-偶氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸), 二铵盐(ABTS), 405nm)的吸光性而测得。将使用 2,2'-偶氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)的方法用于测定国际单位(IU)。

半乳糖氧化酶在由含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物、半乳糖氧化酶和选择性的半乳糖氧化酶组成的组合物中应是足够稳定的, 也就是活性形态的, 由此在混合、储存和在水中溶解的过程中将催化含可氧化半乳糖型醇构型转变成醛。如果在组合物中有用于半乳糖氧化酶的氧化剂存在, 则由氧化酶进行的这个催化氧化反应得以提高。氧化促进剂促进了半乳糖氧化酶的活性氧化形态在它的催化部位形成。氧化剂可以是可溶解的盐例如铁氰化钾或它可是过氧化物酶例如大豆过氧化物酶或辣木过氧化物酶。

用半乳糖氧化酶对含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物进行氧化优选在有益于分解对在可氧化半乳糖型醇构型转变成醛的过程中产生的过氧化氢的试剂存在下而进行。分解过氧化氢的试剂优选是过氧化氢酶。

其它金属络合物和化合物也可用于分解在氧化反应中形成的过氧化氢。将与过氧化氢完成氧化还原反应的化学物质是铁络合物，例如与多胺类的络合物(主要是三亚乙基四胺)和过硫酸盐。

氧化反应程度的增长和纸张强度性能的相应增长是在 1997 年 12 月 31 日递交的同族专利申请 09/001,785 的主题(赫尔克里士文献号 PCH5522, “氧化促进剂含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的氧化中的应用”, R.L.Brady, R.T.Leibfield 和 T. T. Nguyen), 其公开内容在此引为参考。

氧化促进剂优选是有机羧酸盐化合物, 有机杂环化合物、氯代有机化合物和/或有机季铵化合物。有机羧酸盐化合物优选为山梨酸、水杨酸、苯甲酸、甲基甲酸、邻苯二甲酸和它们的相应盐, 有机杂环化合物是 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮和/或 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮, 氯代有机化合物是 5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮且季铵化合物是十六烷基三甲基溴化铵和/或环氧基季铵。

当半乳糖氧化酶以固态使用时, 含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的下限可以是基于组合物重量的约 50%。当半乳糖氧化酶为固体形式使用时, 所述下限优选是约 70%且最优选是约 85%。当半乳糖氧化酶以固态使用时, 含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的上限可以是基于组合物重量的约 100%, 可优选是约 98%且最优选是约 95%。

当将含可氧化半乳糖型醇构型的固态聚合物与半乳糖氧化酶在水性介质中接触时, 含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的下限可以是约

4%，优选是 6%且最优选是约 8%。在这种情况下，含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的上限可以是约 50%，优选是约 30%且最优选是约 20%，所有均基于组合物的重量。

对每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物半乳糖氧化酶的下限可以是约 10 单位，对每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物所述下限优选为约 25 单位且最优选为约 35 单位。对每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物半乳糖氧化酶的上限可以是约 3000 单位。对每克含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物所述上限优选为约 2000 单位且最优选为约 1000 单位。

对每单位的半乳糖氧化酶过氧化氢酶的下限可以是约 1，优选为约 50 和最优选为 100 单位。对每单位半乳糖氧化酶过氧化氢酶的上限是可以由约 10000，优选约 5000 和最优选为 1000 单位的过氧化氢酶。在 PH 7.0 和 25℃下，1 单位的过氧化氢酶每分钟内将 1 毫摩尔(10^{-6} 摩尔)过氧化氢转变成水和氧气。

氧化促进剂的下限可以是基于含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的重量的约 0.1%。氧化促进剂的下限优选是 0.5%且最优选是 1%。氧化促进剂的上限可以是基于含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的重量的约 5%，优选是约 3%且最优选是约 2%。

本发明的产物可以是由含部分氧化的半乳糖型醇构型的聚合物和基本上为活性形态的半乳糖氧化酶以及基于该组合物的重量至多为 30 %的水组成的自由流动颗粒状组合物。该自由流动颗粒状组合物通常含有至少为约 5 %的水。或者，本发明的产物也可是包括有含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物，基本上为活性形态的半乳糖氧化酶和基于该组合物的重量至多为约 90 %、优选至多为约 50 %的水组成的可流动凝胶组合物。本申请中所用术语“可流动凝胶”是可以被搅拌或泵

送的溶胀的凝胶颗粒。本申请所用术语“基本上为活性形态”是指至少约 10 重量%的半乳糖氧化酶为活性形态，优选至少约 30 重量%和最优选至少约 50 重量%的半乳糖氧化酶是为活性形态。

使用半乳糖氧化酶对含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的氧化可在固态下有效地进行。氧化反应可通过[1]使用捏合机（奥斯特、韦林氏、湍流）对含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物和半乳糖氧化酶进行常温分散，[2]对含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物和氧化酶固体进行干和湿研磨及[3]在有或无含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物的非溶剂存在下、将含可氧化半乳糖型醇构型的固态聚合物悬浮在半乳糖氧化酶的水性溶液中而进行。这后一方法是本发明的氧化方法的优选实施方式。在本申请文档中用于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的术语“非溶剂”是指在室温下有 0.1 重量%以下的含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物可溶解在该非溶剂中。适合用在本发明中的非溶剂可以是水溶性的、分子量至多为约 500 的有机化合物例如醇类、酮类和醚类。该非溶剂优选为醇类和酮类。该非溶剂最优选是甲醇。

半乳糖氧化酶和过氧化氢酶固体可在奥斯特捏合机中与瓜耳胶粉末常温混合 15 秒而得到可在室温下稳定 1 个月的组合物。这个分散步骤在于瓜耳胶内有至多为约 50%的水存在下进行。半乳糖氧化酶和过氧化氢酶可以固体或溶液的形式加入。随着储存时间的增长在含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物固体中发生部分氧化，也就是含可氧化半乳糖型醇构型的聚合物（如瓜耳胶）的至少约 10 摩尔%可氧化半乳糖型醇构型被氧化成醛。大的连续捏合机可在较小的加工空间内按极有效的制备方式下以每小时 2000lb 固体的量制得该组合物。

本发明用于制备含更高氧化度的可氧化半乳糖型醇构型的聚合物颗粒悬浮液的优选方法是将各种尺寸的含可氧化半乳糖型醇构型的固

体聚合物颗粒悬浮在含有半乳糖氧化酶、过氧化氢酶和溶解有氧气的水液中。用含有半乳糖氧化酶、过氧化氢酶和溶解有氧气的水液溶胀该固体颗粒，其中的氧气提供了极好的氧化条件。氧化速率也可通过喷射纯氧至反应器中而提高，并在以几个大气压力喷射氧气而进一步提高。如果将较干的聚合物颗粒在压力下与用氧饱和了的水以及氧化酶和过氧化氢酶接触，溶胀的固体包含了反应所需的氧气因而大大降低了对进一步加氧的需要。这个步骤可在增强的连续混合器中进行，用螺杆进料固体而通过水溶液离析出氧气。

必须仔细地控制悬浮体中的混合强度以避免过分溶解（也就是有基于含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的水悬浮液重量的 0.1%以下溶解）和形成连续的凝胶。稍微凝胶状溶胀固体颗粒可以被晃动、轻微搅拌或泵送（隔膜，蠕动）以提高氧气传送量和产物转送，而没有明显增长悬浮体的粘度。一个具有低雷诺数的泵送循环的连续混合器对于实施本发明的氧化是足够低成本的方式。晃动方式可在能保持溶胀颗粒的均匀性的旋风反应器中实施。

最优选方式是将含可氧化半乳糖型醇构型聚合物在含有作为含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的一种非溶剂的半乳糖氧化酶和过氧化氢酶的水性溶液中形成的悬浮体。

选择性地可干燥和磨碎含经氧化的可氧化半乳糖型醇构型聚合物的悬浮体。

可通过对优选还含有过氧化氢酶或与其功能等同物及氧化促进剂各组份进行干混合而使含可氧化半乳糖型醇构型聚合物与半乳糖氧化酶接触。本申请中所用术语“干混合”是指具有至多为约 50 重量%水的含可氧化半乳糖型醇构型聚合物颗粒与固体半乳糖氧化酶或与半乳糖的水溶液接触，以至于所得的混合物含有至多为约 50 重量%

的水。或者，将含有半乳糖的固体聚合物可与半乳糖氧化酶在一水性介质中接触，在该介质中至少溶解了 0.1 重量%以下的含半乳糖的聚合物。作为另一选择是，含半乳糖的聚合物可与半乳糖氧化酶在一也含有作为含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的非溶剂的水性介质中接触，但该水性介质溶解了 0.1 重量%以下的含半乳糖的聚合物。在进行了所需程度的氧化后，可将固体过滤出且液体可再使用。

实施氧化反应的另一方法包括将瓜耳胶细颗粒溶胀在水悬浮液中。所述颗粒可通过在 PH 约为 9 或更高下与硼酸钠反应而在其表面上硼酸化以防止其早期溶解。将干燥的硼酸化颗粒悬浮在半乳糖氧化酶和过氧化氢酶的活化溶液中，并且提供足够氧气以使氧化进行至所需的程度。颗粒可经用纯氧在压力下饱和的酶溶液溶胀以在颗粒内部提供足够的氧使氧化实施至所需的程度。另一种提供充足氧气的方法是将过氧化氢的稀溶液添加至已经由半乳糖氧化酶和过氧化氢酶溶液溶胀的颗粒中。在溶胀的颗粒中过氧化氢酶分解过氧化氢以提供用于反应的氧气。

酶溶液也可添加至粉末状形式的瓜耳胶中且酶反应的速率是相关于粉末状颗粒的尺寸大小的。也可将酶溶液用于溶胀干粉末和颗粒，可能将酶放到颗粒中以及其表面上。酶氧化在这些瓜耳胶粉末和颗粒（其中实际上组合物之中的 10—90%是水）的储存过程中进行。水混溶性溶剂（其不溶解瓜耳胶，也就是瓜耳胶的非溶剂）的存在可用于防止将产生固体处理问题的瓜耳胶颗粒的过度溶解（也就是超过约 0.1 重量%）。

常温混和的固态氧化反应的优点是：(1)通过常温共混实现快速反应，(2)需要最小或甚至不需要用于制得可流动粉末状产物的干燥能量，(3)不需要加入过量的水和(4)用户能够将所述产物配制成自由流

动颗粒状组合物，例如粉末和并按他自己的需要制备溶液。

水悬浮液方法将使得在容易搅拌的反应体（其中氧气转移量足够实施更高程度的氧化反应）中实施更高程度的氧化反应。反应之后，水能够相当容易地通过固体的过滤和离心除去，随后将固体在热空气中干燥并磨碎。该方法的优点是（1）使用最小量的水，（2）更高的氧化程度和（3）容易在现有的工厂设备中生产粉末。水性浆液能够制成溶胀的水凝胶形式，其能以该形式快速制成溶液。因为氧化的聚合物颗粒已经是水合化的且溶液将在几分钟之内形成，且仅需要较小体积的溶液制备设备。

瓜耳胶和其它含可氧化半乳糖型醇构型聚合物在按现有技术参考文献中制成的溶液中氧化反应得到低聚合物浓度、极高粘度的溶液。瓜耳胶的浓度必须保持在 1% 之下以防止在氧化过程中形成难以加工的凝胶。而且，如果需要制成一个干产物，必须添加大量作为含可氧化半乳糖型醇构型聚合物的水溶性非溶剂（基于水的重量为 50% 或更多）以在过滤和干燥前沉淀氧化产物。需要一个大的蒸馏设备以回收非溶剂。制造设备必须处理极大量的水和非溶剂以回收少量的产物（300/1 液体/固体）。必须制定一些规则以使得氧化溶液不至于通过分子间的半缩醛而凝胶，且必须大量地添加用于稳定溶液的试剂（醇类、二亚硫酸钠、胺类等）。这要求回收和再利用更多的反应物。

氧化产物例如氧化瓜耳胶相比于对应的未氧化材料增长了纸张干抗张强度。除了干强度之外，其它性能例如 Z 向抗张强度、Scott 粘结强度、Mullen 耐破度、环压强度、抗张能量吸收和断裂韧性、湿强度、和瞬时湿强度也可通过使用氧化产物得以提高。

例如，含经氧化的可氧化半乳糖型醇构型的聚合物例如瓜耳胶在纸张中的性能通过（1）在塞璐玢上的搭接剪切测试，和（2）制备实验室手

抄纸和通过强度测试而进行测量。搭接剪切测试按如下进行：

1、用去离子水在铝盘中制备 100-200g 0.01%或 0.001%浓度的添加剂溶液。

2、将塞璐玢胶片（产物 195 PUT 002, 由 Flexel, Inc.提供）纸页用剪刀裁剪成 1 密耳×4 英寸×3 英寸。纵向是纸页的纵向且最终成为搭接剪切测试的拉伸方向。

3、将 4 个胶片纸页在溶液中浸泡 1 分钟。然后取下纸页并将其放置在 100 目造纸筛网上而得到两个搭接的纸页。将搭接尽可能好地控制到 2.5 毫米。将纸巾放置在筛网之下以吸收多余的溶液。

4、将纸页与一纸巾轻轻地接触以除去其表面水分。将第二个筛网放置在上面以将所述纸页夹在筛网之间。将 1/8 英寸厚的铝框放置在筛网的上面和下面以使筛网接触得更紧，但能让空气通过。

5、将纸页/筛网/框架的结构放置在 105℃炉中且将胶片干燥 30 分钟。然后将取出纸页并使其冷却至室温。沿搭接纸页的纵向用剪刀切成条，并且中心重叠。纸条通常宽为 8-12 毫米且长度为 5 英寸。

6、首先在 Instron 1000 上使用 1.5 英寸的标定距离和 2 英寸/分钟的速度测定搭接剪切测试。用纸带罩住试样以防止其在测试之前被刻画。在测试之前用肉眼观察搭接区域是否脱粘。由于干应力引起脱粘的任何试样都不能再进行测试。在搭接区域之外破坏的试样被认为是无效的。

7、从 Instron 上读出最大载荷(破裂载荷)并除以搭接面积而得到粘结强度。然后将平均粘结强度和归一化成 2.5mm 的搭接。通常计算 5 个试样或更多个用于平均值。

8、稍后，用 Alwetron TH1 强度测试仪(由 Lorentzen and Wettre USA, Inc.制造)测试样品。在这种情况下，不需使用标签，因为握距样

式不同。标定距离是 100mm 且速度是 90 毫米/分钟。可以肯定的是两台机器得到相同的数值。

在这些例子中，使用 PH 控制为 7.5 的标准硬水在 Noble and Wood 造纸机(Noble and Wood Machine Co., Hoosick Fall, N.Y)上制得手抄纸。标准硬水(50ppm 碱度和 100ppm 硬度)是通过将去离子水与 CaCl_2 和 NaHCO_3 混合而得到。PH 的控制是通过使用 NaOH 和 H_2SO_4 而实现的。将漂白牛皮浆打浆成加拿大标准游离度为 455 且浓度为 2.5 重量%。将打制浆以受控量(依赖于最终所需的基重)添加至配浆箱中并用标准硬水稀释至 18 升。对于 80 lb/3000ft² 的基重，使用 4000ml 的纸浆混合料。将化学添加剂和 PH 调节剂按所需的量添加至配浆箱中，并且不断搅拌。

将一个干净和润湿的 100 目筛网放置在打开的定幅箱中，然后将其关闭。将取自配浆箱中的标准硬水和 920 ml 混合浆料然后添加至定幅箱中，并混合。然后将水从箱中滤干，并取出纸页。将纸页在毛布之间进行湿压榨，调整压榨重量为使固体含量为 33-34%。然后将纸层和筛网放置在滚筒干燥机上，并根据基重将其温度调节为 228-232°F 及处理时间为 50-100 秒。最终纸张的水分含量为 3-5%。对每组实验至少测试 5 个纸样。

根据 TAPPI 方法 T 494 om-88 (“TAPPI 测试方法” . TAPPI Press, Atlanta, Ga 1996)对手抄纸进行抗张强度测试。

本发明所要求保护的范围不受下列实施例的限制，这些实施例仅仅用于说明的目的。除非另外提及，所有份分数和百分比均是基于重量。

实施例 1

本实施例显示了用过氧化氢酶和半乳糖氧化酶处理阳离子型瓜耳

胶颗粒以制备氧化的瓜耳胶产物。

在该实施例中将阳离子型瓜耳胶颗粒按初始固含量为 35.6% (64.4%水) 使用。所用装置是在一小型球磨机上口宽为两盎司的瓷罐并将涂覆有聚四氟乙烯 2 英寸磁搅拌棒加入以随瓷罐混炼时进行附加的混合使用剪切力将颗粒 (5.63g=2g 干重) 与过氧化氢酶(0.374g Sigma C40,由 Sigma Chemical Company 出品, 7854IU)混合并在瓷罐中混炼一夜。随后, 将半乳糖氧化酶(0.2251g Sigma G7400, 1945IU,由 Sigma Chemical Company 出品)添加至所述瓷罐中并在室温下搅拌一夜。将所得产物在 4°C 的冷室中放置一夜。

使用螺旋桨搅拌计剧烈搅拌一夜而将所得产物溶解在酸化的蒸馏水(在 99.4g 水中有 0.617g, 0.0035g 10%HCl)中。通过碘量滴定或 DNS 法测得醛含量。用硫代硫酸钠滴定过量 I_2 的醛碘量分析法($I_2 + CHO \rightarrow COOH + 2I^-$)表明, 所述溶液包含 0.67 毫当量/每克 CHO (理论上 C_6 完全反应的值是 2.06 毫当量/克)。

实施例 2

本实施例显示了阳离子型瓜耳胶粉末的处理和相比于未氧化产物, 所得的搭接剪切粘结强度性能。用 2.18g Galactosol SP813D 阳离子型瓜耳胶粉末(由赫尔克里士公司生产, 91.9%固含量)、0.276g Sigma C10 过氧化氢酶(由 Sigma Chemical Company 出品, 3977IU/每 IU 半乳糖氧化酶)和 0.225g 半乳糖氧化酶(SIGMA 7400, 1945IU, 972IU/每克瓜耳胶)装入口宽为两盎司的瓷罐中。将所得混合物混炼约 48 小时。最后所得的干粉在室温下储存 72 小时之后具有肉桂糖的外观。用 0.2% 瓜耳胶固体在实施例 1 中所述的酸化水中制成溶液。

由上述的氧化瓜耳胶制得的搭接剪切试样(0.01% 溶液)在搭接区

域之外破坏，这表明粘结强度至少为 300psi。在相同浓度下测试未氧化的 SP813D 瓜耳胶得到 197psi 的粘结强度。

实施例 3

本实施例显示了使用未改性（中性的）的磨细瓜耳胶和过氧化氢酶和半乳糖氧化酶制得本发明的氧化瓜耳胶固体产物。当磨细的瓜耳胶在室温下储存时进行酶氧化反应。

将未改性的碎瓜耳胶在研杵中磨制成粉末状瓜耳胶固体原料(41%水含量)。将过氧化氢酶(Sigma C40, 0.601g)进一步用 8.94g 瓜耳胶固体磨细以制得细颗粒，并将 0.563g Sigma G7400 半乳糖氧化酶在研磨下加入。将所得颗粒在旋涡混合器中混合 45 小时并然后在室温下于广口瓶中晃动 24 小时以得到一种氧化瓜耳胶固体产物。在室温下储存 48 小时之后，将 0.191g 所述产物溶解在 4.819g 0.1N NaOH 溶液中以制成溶液，其中半乳糖氧化酶完全失去活性。该溶液的碘量分析法显示，瓜耳胶含有 0.79 毫当量/每克醛(I₂ 反应当量)。在 0.001%搭接剪切测试表明氧化瓜耳胶的粘结强度为 157psi，而仅碱性处理的中性（未氧化的）瓜耳胶为 125psi。

实施例 4

这个实施例显示了磨细瓜耳胶的酶处理及相比于未氧化的瓜耳胶，氧化瓜耳胶提高了纸张强度。

将中性的磨细瓜耳胶用研杵磨成设定的粉末状瓜耳胶(55.9%固体)。将 0.600g 过氧化氢酶(Sigma C40, 9×10⁶IU)和 0.563g Sigma G7400 半乳糖氧化酶(4860 IU)加入到 8.94g 上述粉末中，并在每次加料后研磨。将所得混合物在室温下晃动 72 小时。

将上述制得的固体混合物(9.015g, 4.7g 固体)添加至 2340g 纯水中

并剧烈搅拌制成用于纸张产物测试的 0.2%溶液。根据上述的通常方法制成手抄纸（基重为 80 lb/3000ft²，用漂白牛皮浆和基于纸浆重量的 1%含量的添加剂）。没有添加剂的纸张具有 41.5lb/英寸的干抗张强度。而未氧化的中性瓜耳胶为 41.8lb/英寸，而氧化的瓜耳胶具有 50.6lb/英寸的干抗张强度。

实施例 5 常温混合干瓜耳胶和干过氧化氢酶和半乳糖氧化酶

将 0.50g 过氧化氢酶(Sigma C40)添加至 10.85g Galactosol SP813D(91.9%固体)阳离子型瓜耳胶在奥斯特捏合机中以低辊距混合。在以低辊距混合 15 秒后，添加入 0.241g 半乳糖氧化酶(Worthington Cat. No. 4523,由 Worthington 生物化学公司制造)并继续混合 15 秒就得到一个颜色均匀、混合充分的共混物。在室温下储放一天后，对上述混合物的 0.25 水溶液进行碘滴定，表明在瓜耳胶中有 64%的半乳糖氧化成醛。对这个试样，搭接剪切测试表明，其有 246psi 的粘结强度。

实施例 6 瓜耳胶的水浆液的氧化

将 11.14g Supercol U 瓜耳胶(9.9g 固体，由赫尔克里士公司出品)分散在 88.7g 水中以得到一连续的凝胶，并将其装入广口瓷罐中。将瓷罐晃动 6 天就得到凝胶颗粒的浆液，其可容易地加以搅拌。

将 5.5g 0.05M K₂HPO₄缓冲溶液和 0.1791g 过氧化氢酶(Sigma C40)添加至 10g 瓜耳胶浆液中。将 0.1127g 半乳糖氧化酶(Sigma G7400)以在 5.5ml 水中的溶液形式加入，用 K₂HPO₄缓冲溶液将 PH 调节至 7。将所得 4.7%固含量的浆液轻微搅拌 17 小时以使得瓜耳胶中有 48%的半乳糖被氧化，且搭接剪切为 154psi，未氧化瓜耳胶为 125psi。

实施例 7 在瓜耳胶的非溶剂存在下在浆液中对瓜耳胶进行氧化

将 1.4875g 叔丁醇和 0.02g 1,2-苯并噻唑啉-3-酮溶解在 3.4707g

水中。将 0.1125g 半乳糖氧化酶(Sigma G7400), 0.1800g 过氧化氢酶(Sigma C40)和 1.1142g Supercol U 瓜耳胶添加至所得溶液中制得不溶的不透明瓜耳胶浆液, 其可容易地搅拌。在室温下搅拌两天后, 瓜耳胶中有 43% 的半乳糖被氧化。

实施例 8—11

将几种胶, 所有含半乳糖型醇构型的聚合物与半乳糖氧化酶、过氧化氢酶和 Proxel 干混合, 并通过氧化得到醛。下表显示了进行干混合的胶、半乳糖氧化酶、过氧化氢酶和 Proxel(1,2-苯并噻唑啉-3-酮)的用量。通过采用二亚硝基水杨酸进行醛含量分析, 其是按照 Ghose 在理论和应用化学, 59, 257 页(1987)中所述的方法进行比色测定的。

胶 g	半乳糖氧化酶 540IU/每克胶, mg	1000IU 过氧化 氢酶/IU 半乳糖 氧化酶	PROXEL mg	微摩尔 CHO/mg
落叶松 ¹ 0.1675	4.4	8.5	1.6	0.486
刺云实荚 ² 0.1678	4.4	7.7	1.9	0.678
刺槐豆荚 ³ 0.1734	4.4	8.1	1.5	0.715
黄耆胶 ⁴ 0.1715	4.4	8.1	1.5	0.193

(1) 落叶松 (Sigma Lot#31H7751)

(2) 刺云实荚胶 Polygum 43/1, 购自 AEP 胶体公司

(3) 刺槐豆荚 (Sigma G0753)

(4) 黄耆胶 (Sigma G1128)