



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111065633 A

(43)申请公布日 2020.04.24

(21)申请号 201880055862.0

(22)申请日 2018.08.24

(30)优先权数据

2017-163731 2017.08.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/031261 2018.08.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/044672 JA 2019.03.07

(71)申请人 株式会社NBC纱网技术

地址 日本东京都

(72)发明人 高桥绘里歌 藤森良枝 直原洋平

中山鹤雄

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 张兵兵

(51)Int.Cl.

C07D 311/62(2006.01)

B01J 23/30(2006.01)

B01J 23/42(2006.01)

B01J 23/44(2006.01)

B01J 23/46(2006.01)

B01J 23/50(2006.01)

B01J 23/52(2006.01)

B01J 23/72(2006.01)

B01J 23/745(2006.01)

C07B 61/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

多酚生产方法

(57)摘要

【技术问题】为了提供用于合成多酚的新颖方法。【技术方案】一种生产多酚的方法,其包括使儿茶素在氧化剂和催化剂的存在下反应,其中所述催化剂包括金属氧化物和/或复合物,所述复合物包括表面上具有无机材料的底物;和附着到所述无机材料的表面上、粒径为0.5-100nm的粒径。

1. 一种生产多酚的方法,其包括使儿茶素在氧化剂和催化剂的存在下反应,其中所述催化剂包括

金属氧化物和/或

复合物,所述复合物包括底物,该底物具有包含无机材料的表面和附着到所述无机材料的表面上、粒径为0.5nm以上且100nm以下的金属纳米颗粒。

2. 根据权利要求1所述的生产多酚的方法,其中所述催化剂包含所述复合物,并且所述金属纳米颗粒是选自Au、Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、Ag及其氧化物中的一种或多种。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的生产多酚的方法,其中所述催化剂包括复合物,所述复合物包含附着在选自SiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、C和TiO₂的一种或多种无机材料的表面上的金属纳米颗粒。

4. 根据权利要求1至权利要求3中任一项所述的生产多酚的方法,其中所述催化剂包含一种或多种选自WO₃、Fe₂O₃、Ag₂O和CuO的金属氧化物。

5. 根据权利要求1至权利要求4中任一项所述的用于生产多酚的方法,其中所述氧化剂是过氧化氢或氧气。

6. 根据权利要求1至权利要求5中任一项所述的生产多酚的方法,其中在所述反应中,所述儿茶素和所述氧化剂之间的摩尔比为1:1至1:50。

7. 根据权利要求1至权利要求6中任一项所述的生产多酚的方法,其中所述反应在溶剂中进行并且在15°C以上且所述溶剂的沸点以下的温度下进行。

8. 根据权利要求7所述的生产多酚的方法,其中所述溶剂是水。

9. 根据权利要求1至权利要求8中任一项所述的生产多酚的方法,其中所述多酚的数均分子量为9000以上且18000以下。

多酚生产方法

技术领域

本发明涉及用于生产多酚的方法。

背景技术

日本人已经喝了很长时间的日本茶作为一种含有各种功能物质的茶而引起了人们的注意。典型的物质是儿茶素。理化研究所Tsujiura博士等人于1929年首次确认了这些儿茶素的存在,其后发现了它们的各种功能,例如抗氧化作用、抗菌作用、癌症预防和降低血胆固醇浓度,因此,用于特定健康用途的饮料和补品已经商品化。

然而,含有大量儿茶素的绿茶的生产仅限于某些地区,例如日本和中国,并且在世界约80%的地区,生产发酵茶(如黑茶或乌龙茶)。近年来,已经不断发现,在这种发酵茶中也包含具有与儿茶素相似功能的被称为茶黄素的物质,并且这些物质引起了人们的注意(专利文献1)。此外,还研究了茶黄素等的合成方法(专利文献2和3)。

除了儿茶素和茶黄素的有用性之外,还发现了数均分子量为9000至18000的多酚在生理活动(诸如抑制肝脏的脂肪积聚)中的有用性,并且从发酵茶中提取多酚的方法已被公开(专利文献4)。另外,已经公开了通过使用路易斯酸催化剂使儿茶素衍生物缩合来生产低聚物的方法(专利文献5)。

除了儿茶素和茶黄素以外,通过在酸性溶液中加热来自天然物质的提取物而得到的多酚的组合物也已被公开了(专利文献6)。

引用列表

专利文献

专利文献1:JP2004-155784

专利文献2:JP2010-035548

专利文献3:JP2011-172514

专利文献4:JP2012-005413

专利文献5:JP2017-001982

专利文献6:WO 2006/090830

专利文献7:WO 2015/198614

发明内容

技术问题

然而,在如专利文献2和3中所述的使用酶反应或使用培养的细胞的这些方法中,存在的问题是,进行合成的条件极其严格并且操作性差,或者由于不容易进行纯化(例如反应后酶的去),需要复杂的步骤,例如色谱法,这不适用于大量生产。关于如专利文献4中所述的从天然物质中提取来说,提取效率低,并且为了提高纯度,需要对粗提取物进行分离和纯化步骤,从而导致生产工艺复杂的问题。在专利文献5的方法中,儿茶素不是直接低聚化的,在作为低聚步骤的缩合反应的前段中,需要保护儿茶素的羟基的反应和引入离去基团的前

处理。另外,在缩合反应之后,需要去除保护基的后处理。因此,该方法是需要多阶段处理的复杂方法。

专利文献6的组合物是这样的组合物,其中高分子物质被酸裂解从而分子量降低,并且用酸的化学裂解产生具有各种分子量和结构的物质,因此获得所需的物质的效率低下。此外,难以控制分解反应,并且难以制备具有期望的分子量和结构的多酚。

本申请人已经应用了用于合成茶黄素的催化剂和使用该催化剂来合成茶黄素的方法(专利文献7),但是尚未阐明合成茶黄素以外的多酚的方法。

本发明的一个目的是提供一种合成多酚的新颖方法。

问题的解决方案

也就是说,本发明的要旨如下。

[1]一种生产多酚的方法,其包括使儿茶素在氧化剂和催化剂的存在下反应,其中所述催化剂包括

金属氧化物和/或

复合物,所述复合物包括底物,该底物具有包含无机材料的表面和附着到所述无机材料的表面上、粒径为0.5nm以上且100nm以下的金属纳米颗粒。

[2]根据[1]所述的生产多酚的方法,其中所述催化剂包含所述复合物,并且所述金属纳米颗粒是选自Au、Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、Ag及其氧化物中的一种或多种。

[3]根据[1]或[2]所述的生产多酚的方法,其中所述催化剂包括复合物,所述复合物包含的包含金属纳米颗粒附着在选自SiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、C和TiO₂的一种或多种无机材料的表面上。

[4]根据[1]至[3]中任一项所述的生产多酚的方法,其中所述催化剂包含一种或多种选自WO₃、Fe₂O₃、Ag₂O和CuO的金属氧化物。

[5]根据[1]至[4]中任一项所述的用于生产多酚的方法,其中所述氧化剂是过氧化氢或氧气。

[6]根据[1]至[5]中任一项所述的生产多酚的方法,其中在所述反应中,所述儿茶素和所述氧化剂之间的摩尔比为1:1至1:50。

[7]根据[1]至[6]中任一项所述的生产多酚的方法,其中所述反应在溶剂中进行并且在15°C以上且所述溶剂的沸点以下的温度下进行。

[8]根据[7]所述的生产多酚的方法,其中所述溶剂是水。

[9]根据[1]至[8]中任一项所述的生产多酚的方法,其中所述多酚的数均分子量为9000以上且18000以下。

本发明的有益效果

根据本发明,可以提供一种合成多酚的新颖方法。

附图简要说明

[图1]图1显示了实施例19中获得的多酚的红外吸收光谱。

实施方式的说明

以下,对本实施方式的多酚的合成方法进行详细说明。

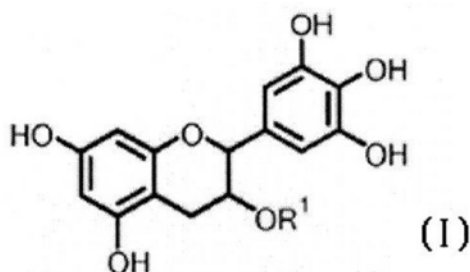
本实施方式涉及多酚的合成方法,包括使儿茶素在后述的用于多酚合成的氧化剂和催化剂的存在下进行反应。

多酚是指具有多个酚羟基的化合物,特别是在本说明书中,其是指在从结构上被分类为多酚的化合物中不同于儿茶素的化合物。根据本实施方式的多酚的实例包括通过儿茶素的双分子反应获得的茶黄素和通过儿茶素的氧化聚合获得的儿茶素聚合物。

在本实施方式的合成方法中,以儿茶素为原料进行反应。

儿茶素被分为邻苯三酚型儿茶素和儿茶酚型儿茶素。儿茶酚型儿茶素的实例包括儿茶素(C)、作为儿茶素的立体异构体的表儿茶素(EC)和表儿茶素没食子酸酯(ECg)。邻苯三酚型儿茶素的实例包括表没食子儿茶素(EGC)和表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCg)。在本说明书中,儿茶素是指由以下通式(I)(其中 R^1 为氢原子或没食子酰基)或以下通式(II)(其中 R^2 为氢原子或没食子酰基)表示的化合物。邻苯三酚型儿茶素由以下通式(I)表示,儿茶酚型儿茶素由以下通式(II)表示。在本实施方式中,这些儿茶素中的一种可以用作原料,或者它们中的两种或更多种的混合物可被用作原料。用作原料的儿茶素可以是商品,也可以是茶叶的提取物。

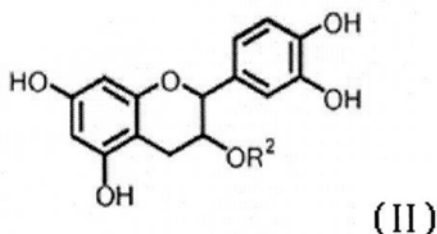
[0012] [式1]



EGC: $R^1=H$

EGCg: $R^1=$ 没食子酰基

[式2]



C, EC: $R^2=H$

ECg: $R^2=$ 没食子酰基

式(I)中, R^1 表示氢原子或没食子酰基。表没食子儿茶素(EGC)是其中 R^1 是氢原子的式(I)的化合物,而没食子儿茶素没食子酸酯(EGCg)是其中 R^1 是没食子酰基的式(I)的化合物。式(II)中, R^2 表示氢原子或没食子酰基。儿茶素(C)和表儿茶素(EC)分别为其中 R^2 为氢原子的式(II)的化合物,表儿茶素没食子酸酯(ECg)为其中 R^2 为没食子酰基的式(II)的化合物。

在本实施方式中,反应可以在例如溶液中进行。

用于合成反应的溶剂没有特别限制,只要其可以溶解儿茶素即可,并且本领域技术人员已知的溶剂例如水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、甲酸、乙酸、磷酸、丙酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮、乙腈、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和乙酸乙酯,可

以单独使用或两种或更多种混合使用。优选水作为反应溶剂,因为它具有高的安全性并且经常还可以溶解作为产物的多酚。

接下来,将描述在本实施方式中使用的用于多酚合成的催化剂。根据本实施方式的用于多酚合成的催化剂包含金属氧化物和/或复合物。该复合物包括底物,该底物具有包含无机材料的表面和附着到所述无机材料的表面上、粒径为0.5nm以上且100nm以下的金属纳米颗粒。在该复合物中,金属纳米颗粒附着在底物表面的无机材料上,从而该复合物具有极高的氧化催化能力。可以通过后述的各种方法使金属纳米颗粒附着于无机材料。

可用于本实施方式的复合物的底物没有特别限制,只要其表面包含无机材料即可。底物的具体实例包括表面由无机材料构成的底物和整体由无机材料构成的底物。

无机材料可以由沸石、磷灰石、碳材料如活性炭、硅藻土、金属氧化物等中的一种或多种构成。在这些材料中,无机材料优选由的金属氧化物构成。

形成表面包含金属氧化物的底物的方法的实例包括,但不特别限于,通过阳极氧化电化学形成金属氧化物膜的薄膜的方法、通过热处理使金属表面氧化的方法以及通过溅射或离子镀形成氧化物薄膜的方法。整个底物可以由金属氧化物组成。

通过由金属氧化物构成无机材料,可以积极地进行氧分子的交换,因此可以进一步提高催化活性。作为金属氧化物,优选硅、锆、锌、钛、铬、铁、铜、锡、铝等的氧化物,例如,无机材料可以由这些金属氧化物中的一种或多种构成。特别地,无机材料更优选由SiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、C和TiO₂中的一种或多种构成,因为从与上述金属纳米颗粒的附着量相关的角度出发,催化活性进一步提高,无机材料还要更优选由SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃和TiO₂中的一种或多种构成。

作为本实施方式的金属纳米颗粒,优选选择例如金(Au)、银(Ag)、钯(Pd)、铂(Pt)、铑(Rh)、铱(Ir)、钌(Ru)及其氧化物中的一种或多种,因为可以提高多酚的生产率。出于同样的原因,更优选使用选自金、钯、铂、铑和铱中的一种或多种作为根据本实施方式的金属纳米颗粒。

在本说明书中,金属纳米颗粒是指粒径小于1 μ m的金属颗粒。

在本实施方式中,金属纳米颗粒的平均粒径优选为0.5nm以上且100nm以下,更优选为0.5nm以上且20nm以下,进一步优选为0.5nm以上且10nm以下。平均粒径小于0.5nm的金属纳米颗粒与平均粒径为0.5nm以上的金属纳米颗粒相比作为一种物质趋于更不稳定,平均粒径大于100nm的金属纳米颗粒与平均粒径为100nm以下的金属纳米颗粒相比在催化活性方面是降低的。另一方面,通过将平均粒径设定为100nm以下(更优选为20nm以下,进一步优选为10nm以下),可以进一步提高催化活性。

本说明书中提到的平均粒径是在TEM图像上实际测量的300个以上金属纳米颗粒的粒径的平均值。

粒径的控制可以通过例如基于公知的方法在金属纳米颗粒的制备中控制溶液的pH来进行。

用于将金属纳米颗粒附着到底物的无机材料的方法不受特别限制,并且可以适当设定。例如,可以通过粘合剂、通过加热干燥等将金属纳米颗粒附着至底物表面的无机材料上。

此外,可以通过将胶体施加到底物表面的无机材料部分上并干燥它们来将金属纳米颗

粒附着到无机材料上。

例如,当钯或氧化钯被附着到无机材料上时,钯离子可以通过化学方法(例如 ζ 电势)或钯离子的扩散来吸附到无机材料,以使钯或氧化钯附着到无机材料上。此外,使钯或氧化钯的纳米颗粒附着到无机材料上可以通过如下进行:将表面包含无机材料的底物浸入包含钯离子的水溶液中以进行涂布,然后将底物浸入包含还原剂(诸如有机酸、甲醛或肼)的水溶液中,或者在氢气还原气氛中对底物进行还原处理。

此外,例如,可以将具有半球形等的金属纳米颗粒紧密地结合至无机材料,并且通过该结合,可以在无机材料中形成结合界面周界(bonded interface perimeter)。在这种情况下,利用无机材料和金属纳米颗粒之间的 ζ 电位差,将金属纳米颗粒直接结合到无机材料上。本说明书中所指的结合是指无机材料和金属纳米颗粒在界面(结合界面)处接触并彼此附着,而结合界面周界是指结合界面的外周界(perimeter)。在本说明书中,直接结合是指底物表面的无机材料和金属纳米颗粒彼此附着,而在它们之间没有任何其他材料例如粘合剂。

金属纳米颗粒直接结合到底物表面的无机材料上,结合界面周界以暴露于催化剂表面的状态存在,并且具有在底物和金属纳米颗粒之间的结合界面周界的催化剂对儿茶素起作用,从而进一步进行多酚合成反应。为了具体描述这一点,在结合界面周界上容易形成氧缺陷,并且推测在此进行氧分子或氢分子的活化。因此,为了增强氧化催化活性或选择性,这种结合界面周界的存在是有利的。因此,本实施方式优选具有通过金属纳米颗粒和无机材料彼此结合而形成的结合界面周界。

在通过直接结合形成了结合界面周界的状态下,将金属纳米颗粒附着至无机材料表面上的方法没有特别限制。其具体实例包括共沉淀法、浸渍法、溶胶-凝胶法、滴加中和沉淀法、还原剂添加法、pH控制中和沉淀法、金属羧酸盐添加法、胶体法、沉积沉淀法(DP法)、尿素法、沉淀还原法、固相混合法(SG法)和共沉淀法(一锅法),此外,这些方法可以根据底物表面的无机材料的种类适当地使用。

以下,以沉积沉淀法为例,对使用金化合物制备本实施方式的多酚合成用催化剂的方法进行具体说明。在具体的沉积沉淀法中,首先,将溶解有金化合物的水溶液加热至20至90 $^{\circ}\text{C}$,优选50至70 $^{\circ}\text{C}$,并且在搅拌的同时,用碱溶液将溶液的pH调节至3至10,优选5至8。之后,向溶液中加入成为底物的无机材料,然后在50至70 $^{\circ}\text{C}$ 下进一步搅拌所得混合物,然后将混合物过滤并烧结,由此可以获得用于本实施方式的多酚合成的催化剂。

可用于制备金化合物水溶液的金化合物的实例包括 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4AuCl_4 、 $\text{KAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAu}(\text{CN})_4$ 、 Na_2AuCl_4 、 $\text{KAuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaAuBr_4 。对金化合物水溶液中的金化合物的浓度没有特别限定,优选为 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

对负载在无机材料上的金属纳米颗粒的量没有特别限制,但基于无机材料,其优选为0.5~30质量%,更优选为0.5~25质量%。0.5至25质量%的量更优选的原因是,与其量在上述范围内的情况相比,如果以大于25质量%的比例负载金属纳米颗粒,则金属纳米颗粒易于彼此聚集,并且氧化还原作用降低。

在上述复合物中,金属纳米颗粒附着在底物表面的无机材料上,此外,还可以在其上负载例如钛、铝或铁的氧化物颗粒。用于使无机材料表面负载氧化物颗粒的方法没有特别限制,例如,可以通过热喷涂法将氧化物颗粒负载在无机材料上。负载在无机材料上的氧化物

颗粒可以防止抑制金属纳米颗粒的催化活性的物质附着到金属纳米颗粒上,可以长期持续稳定地进行氧化还原作用。

用于多酚合成的催化剂可以具有金属氧化物来代替复合物,或者除复合物外还具有金属氧化物。

可以使用的金属氧化物没有特别限制,只要其具有氧化催化能力即可,其优选实例包括 Al_2O_3 、 Ag_2O 、 CeO_2 、 CuO 、 Cu_2O 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 和 WO_3 。特别是在 Ag_2O 、 Fe_2O_3 、 WO_3 和 CuO 的情况下,多酚的收率进一步提高,使得金属氧化物更优选由它们中的至少一种构成,还更优选由 Ag_2O 和/或 WO_3 构成。尽管对金属氧化物的形状没有特别限制,但是优选为颗粒状,这是因为增加了比表面积并且提高了催化活性。可以将金属氧化物固定至底物。

作为用于多酚合成的催化剂,上述金属氧化物可以单独使用或以两种以上的混合物使用。此外,金属氧化物和上述复合材料可以组合使用。

根据本实施方式的用于多酚合成的催化剂可以具有各种形状。对用于控制形状的方法没有特别限制,可以由本领域技术人员适当地设定。当多酚合成用催化剂具有上述复合物时,可以通过例如控制底物的形状而将催化剂成型为任意形状。例如,可以使本实施方式的多酚合成用催化剂具有粉末、颗粒、通过加压成型得到的片型等形状。此外,通过使用分别由纤维状无机材料形成的机织织物或针织物、无纺布或片材作为底物,或者通过使用箔状或板状的金属氧化物等作为底物,可以使本实施方式的多酚合成用催化剂具有过滤器、片状等形状。

当本实施方式的多酚合成用催化剂具有上述粉末、颗粒或通过加压成型获得的片型的形状时,可以给出催化剂包含在纤维状结构中或固定在纤维状结构的外表面上的实施方式。

对于使纤维状结构包括本实施方式的多酚合成用催化剂或使催化剂固定于纤维状结构的具体处理没有特别限定,可以由本领域技术人员适当选择。例如,通过将催化剂添加到聚合物材料中,然后将混合物捏合并纺丝,可以将本实施方式的多酚合成用催化剂包括在纤维状结构中。此外,可以使用粘合剂、偶联剂等将多酚合成用催化剂固定在诸如纺织物或无纺布的纤维状结构上。另外,将多酚合成用催化剂固定在无机材料(例如沸石等)上,然后将固定有多酚合成用催化剂的无机材料固定在纤维状结构上,从而生产多酚合成用催化剂过滤器,或者将由例如无机氧化物颗粒组成的底物固定在纤维状基体上,将该底物浸入溶解有金属纳米颗粒材料的水合物中,从而可以将金属纳米颗粒沉积在无机氧化物颗粒等的表面上。在本说明书中,包含多酚合成用催化剂的概念还包括其中多酚合成用催化剂暴露在纤维状结构外部的情况。

对粘合剂成分没有特别限定,可以考虑对纤维状基体的粘附性等适当选择。例如,作为合成树脂,可以使用聚酯树脂、氨基树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸类树脂、水溶性树脂、乙烯基树脂、氟树脂、硅树脂、纤维素基树脂、酚醛树脂、二甲苯树脂、甲苯树脂等。作为天然树脂,可以使用蓖麻油、亚麻子油和桐油等干性油。

在将本发明的多酚合成用催化剂固定到纤维状基体上时,可以使用粘合剂等将催化剂固定在其上。或者,固定可以通过如下进行:将通过回流处理等化学键合了具有不饱和键的硅烷单体的本实施方式的多酚合成用催化剂分散在溶剂(例如甲醇等)中,用得到的分散液涂布纤维状基体或将纤维状基体浸入分散液中,然后用电子射线等射线照射,并通过接枝

聚合进行化学结合。

所使用的硅烷单体的一些实例包括乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、N-β-(N-乙烯基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷的盐酸盐、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、双(三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、特殊氨基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、己基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、含可水解基团的硅氧烷、含氟代烷基的低聚物、甲基氢硅氧烷和硅酮季铵盐。

纤维状结构体的制造方法的具体例是这样的方法，其中当通过纤维缠结而成的无纺布物、通过将纸浆和粘合剂混合而成的混合纸等被制造成基体时，混合本实施方式的多酚合成用催化剂，并且通过该方法，催化剂可以保持在基体内部的空间内。本实施方式的多酚合成用催化剂可以通过如下固定：通过喷嘴将热塑性树脂、反应性热熔粘合剂或通过粒子射线（例如紫外线、电子射线等）反应固化的树脂喷出到纤维中，在纤维的表面具有粘性时使本实施方式的多酚合成用催化剂与这样经喷射的纤维接触，然后进行固化反应处理。该固定可以通过如下进行：将热熔粘合剂的温度重新调节至室温以粘附催化剂，或者使反应性热熔粘合剂与空气中的水分反应固化，或者采用紫外线或电子射线照射树脂来进行固化反应，该树脂通过紫外线或电子射线进行交联。

如上所述使用的树脂的实例包括热熔粘合剂，其包含如下树脂作为主要成分，例如低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、聚丙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物树脂、乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物树脂和乙烯/丙烯酸乙酯共聚物树脂；以氨基甲酸酯聚合物为主体的反应性热熔粘合剂，以及以聚氨酯丙烯酸酯和/或聚酯树脂为主要成分并通过紫外线或电子射线进行交联的树脂。

接下来，将通过举例说明生产多酚的方法。

首先，将作为原料的儿茶素添加到溶剂中，搅拌并溶解以获得溶液（以下称为儿茶素溶液）。儿茶素溶液中儿茶素的浓度没有特别限定，可以由本领域技术人员适当设定，但多酚合成用催化剂上负载的金属纳米颗粒的浓度（ $\mu\text{mol}/\text{mL}$ ）和/或金属氧化物的浓度（ $\mu\text{mol}/\text{mL}$ ）与儿茶素总浓度（ $\mu\text{mol}/\text{mL}$ ）之比优选为1:1以上，因为可以提高多酚的收率。金属纳米颗粒的浓度（ $\mu\text{mol}/\text{mL}$ ）和/或金属氧化物的浓度（ $\mu\text{mol}/\text{mL}$ ）与儿茶素总浓度（ $\mu\text{mol}/\text{mL}$ ）之比的上限没有特别限定，但是如果儿茶素浓度相对于催化剂浓度的比例高时，则反应速度降低，因此从生产率的观点出发，优选为1:1000以下。当使用水作为溶剂时，儿茶素稳定存在，因此，

其可以以酸性状态使用。为了增强儿茶素的溶解性,可以将醇例如乙醇添加到儿茶素溶液中。

作为用于本实施方式的反应的氧化剂,可以使用本领域技术人员已知的氧化剂,例如高锰酸类(诸如高锰酸钠、高锰酸钾、高锰酸锌、高锰酸钙和高锰酸镁)、重铬酸盐(例如重铬酸钾)、铬酸盐(例如铬酸钾)、过硫酸盐(例如过硫酸铵,过硫酸钠和过硫酸钾)、稀硝酸、氧气、臭氧和过氧化氢。其中,优选氧气和过氧化氢,因为它们易于处理。通过鼓泡,可以很容易地将氧气供应到儿茶素溶液中。反应前可将过氧化氢溶解在儿茶素溶液中。即使在反应完成后氧气和过氧化氢保持未反应的状态,它们也可以通过减压或加热或自然挥发的操作容易地分解和除去,因此具有在所得的多酚中几乎不作为杂质残留的优点。

在本实施方式的反应中,例如,将上述多酚合成用催化剂和氧化剂添加到上述儿茶素溶液中以促进反应。

关于在本实施方式的反应中使用的氧化剂的量,儿茶素和氧化剂之间的摩尔比优选为1:1至1:200,更优选为1:1至1:50。

如果氧化剂的比例低于摩尔比为1:1的比例,则与氧化剂的比例在上述范围内的情况相比,该反应不容易进行,从而产生的多酚的分子量较低,残留了大量未反应的儿茶素。

当氧化剂的比例高于摩尔比为1:50的情况和氧化剂的比例低于摩尔比为1:50的情况且其他反应条件相同时,所获得的多酚的分子量差异不大,并且在氧化剂的比例高于摩尔比1:200的情况和氧化剂的比例等于或小于摩尔比1:200摩尔比的情况之间,该差异进一步减小。因此,没有必要以大于摩尔比为1:200的情况的量使用氧化剂。

只要溶液以液体形式存在,反应温度就没有特别限制,但是优选为4°C以上且溶剂的沸点以下,更优选为15°C以上(在此温度下催化剂的反应效率进一步提高)且溶剂的沸点以下。随着反应温度的升高,反应速率增加,但是在溶剂的沸点以上的温度下的反应需要压力容器,并且反应装置变得复杂,因此这种温度是不希望的。

该反应例如在搅拌下进行,并且当达到一定时间时,可以通过除去催化剂等的方法终止反应。由于分子量随反应时间而增加,因此仅需要根据所需分子量来控制反应时间。

通过本实施方式的反应生成的多酚没有特别限定,但从进一步提高生理活性的观点出发,优选数均分子量为3000以上且20000以下的多酚。数均分子量9000以上且18000以下的多酚是更优选的,因为生理活性还被进一步提高。

生理活性的例子包括专利文献4中描述的抑制脂肪在肝脏上积聚的作用和抗氧化剂活性。

在本实施方式中,可以通过测量产物的分子量并检测在其结构中具有多个酚羟基的产物来确认反应是否已经进行。

产物的分子量可以通过凝胶渗透色谱法或常规的仪器分析如GPC-MALS方法或MALDI-TOFMS方法来测量。例如,在后述的实施例中,作为产物的多酚的数均分子量由在以下条件下的基于凝胶渗透色谱法的聚苯乙烯的分子量表示。

柱:TSKgel α -3000(东曹株式会社)

洗脱液:10mM含氯化锂的二甲基甲酰胺

流速:0.6毫升/分钟

温度:40°C

探测器:紫外线探测器(测量波长:275nm)

产物是否具有多个酚羟基可以通过例如红外吸收光谱测量或通过Folin-Ciocalteu方法的吸光度测量来检测。此外,例如通过已知方法对所得化合物的分子结构进行进一步鉴定,可以确认该化合物具有多个酚羟基。

反应完成后,将包含所得多酚和多酚合成用催化剂的悬浮液进行离心,使用过滤器过滤等,以除去多酚合成用催化剂,从而得到含有多酚的溶液(此后称为多酚溶液)。

所得的多酚溶液可以直接使用,或者可以通过蒸发、再沉淀等从多酚溶液中除去溶剂,从而分离和回收多酚。

必要时,通过透析、色谱法等方法,可以除去低分子组分,例如未反应的儿茶素,或者提取活性特别高的组分。

通过离心分离等分离出的多酚合成用催化剂可以反复进行多酚的合成。

如前所述,在本实施方式中,与使用酶等进行反应的情况不同,在生产多酚后,可以通过过滤等方法将催化剂容易地从产物中除去,因此该方法简单。在使用酶等进行反应的情况下,除非采用特殊条件(如温度和pH),否则不能有效地合成多酚,但是在本实施方式中,可以在更宽的条件范围内有效地进行反应。因此,通过选择起始材料和反应条件,可以生产具有各种结构和分子量的多酚。在常规的化学合成方法中,有机溶剂是必需的,并且有时需要诸如将保护基引入儿茶素中的预处理,但是本实施方式的方法是容易且安全的生产方法,在该方法中,反应甚至可以在环境负担小的水溶剂中进行,而且在反应前后也不需要任何处理。

实施例

接下来,将参考实施例更具体地描述本发明。但是,本发明绝不仅限于这些实施例。

(多酚合成用催化剂的制备)

(制备例1):Pd

称量氯化钯水溶液,使钯的负载量相对于底物为1wt%,然后将溶液溶于1.5mL蒸馏水中,并向所得溶液中加入50 μ L乙二醇加入,从而制备复合溶液。称量1g的二氧化钛粉末作为底物,并向粉末中添加1.5mL的蒸馏水以使粉末悬浮。随后,在搅拌的同时,将复合溶液加入到作为底物的二氧化钛粉末的悬浮液中,并将所得混合物用干燥器在60 $^{\circ}$ C下干燥直至没有水分残留,从而将混合物粉末化。将该干燥粉末在250 $^{\circ}$ C下煅烧1小时,然后粉碎,得到负载有钯纳米颗粒的多酚合成用催化剂。负载的钯纳米颗粒的粒径为12.5nm。

(制备例2):Ir

除了将氯化钯变更为氯化铱以外,以与制备例1同样的方法得到了负载有铱纳米颗粒的多酚合成用催化剂。负载的铱纳米颗粒的粒径为5.7nm。

(制备例3):Ag

除了将氯化钯变更为硝酸银以外,以与制备例1同样的方法得到了负载有银纳米颗粒的多酚合成用催化剂。负载的银纳米颗粒的粒径为9.8nm。

(制备例4):Pt

以与制备例1中相同的方式得到了多酚合成用负载有铂纳米颗粒的催化剂,不同之处在于,将氯化钯变更为氯铂酸,并且将底物变更为氧化硅。负载的铂纳米颗粒的粒径为

6.8nm。

(制备例5):金

在100mL的水中,溶解0.5mmol的氯金酸水溶液,然后将所得溶液加热至70℃,并用NaOH水溶液将溶液的pH调节至7.0。向该水溶液中加入1g二氧化钛粉末作为底物,并将混合物搅拌1小时。此后,将混合物进行固液分离,然后真空干燥,在300℃下煅烧4小时并粉碎,从而获得负载有金纳米颗粒的多酚合成用催化剂。负载的金纳米颗粒的粒径为1.8nm。

(多酚的合成)

(实施例1)

作为原料,将表儿茶素(EC)和表没食子儿茶素(EGC)各自以其量为3.2mM的方式添加到纯水中,并溶解在其中以得到儿茶素水溶液。在5mL的试管中,分别以2mL的量放置儿茶素水溶液,并向其中加入100 μ L3%的过氧化氢溶液,从而制备反应溶液。儿茶素类物质和过氧化氢之间的摩尔比设定为1:25。然后,称量13mg在制备例1中制备的负载有钯纳米颗粒的催化剂,并将其添加到反应溶液中,并将混合物搅拌过夜。反应完成后,使反应溶液通过孔径为0.45 μ m的过滤器以除去催化剂,随后通过蒸发除去水,从而获得多酚。

(实施例2)

通过将催化剂变更为在制备例2中制备的负载有铈纳米颗粒的催化剂并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例3)

通过将催化剂变更为在制备例3中制备的负载有银纳米颗粒的催化剂并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例4)

通过将催化剂改变为制备实施例4中制备的负载有铂纳米颗粒的催化剂,并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例5)

通过将催化剂变更为在制备例5中制备的负载有金纳米颗粒的催化剂并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例6)

通过将催化剂变更为市售的负载有1%金的氧化铁催化剂(Haruta Gold Inc.)并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例7)

通过将催化剂变更为市售的负载有1%金的碳(科琴黑)催化剂(Haruta Gold Inc.)并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例8)

通过将催化剂变更为市售的负载有5%铈的氧化铝催化剂(Wako Pure Chemical Industries,Ltd)并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例9)

通过将催化剂变更为市售的负载有0.5%钨的氧化铝催化剂(N.E.CHEMCAT Corporation)并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例10)

通过将催化剂变更为市售的氧化银(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例11)

通过将催化剂变更为市售的氧化铜(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例12)

通过将催化剂变更为市售的氧化钨(JUNSEI CHEMICAL CO.LTD.)并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例13)

通过将催化剂变更为市售的氧化铁(Haruta Gold Inc.)并以与实施例1相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例14)

通过以与实施例5相同的方式进行反应,从而获得多酚,不同之处在于将作为原料的儿茶素类物质变更为仅表儿茶素(EC)。

(实施例15)

通过以与实施例5相同的方式进行反应,从而获得多酚,不同之处在于将作为原料的儿茶素类物质变更为仅表没食子儿茶素(ECG)。

(实施例16)

通过以与实施例5相同的方式进行反应,从而获得多酚,不同之处在于将作为原料的儿茶素类物质变更为仅表儿茶素没食子酸酯(ECg)。

(实施例17)

通过以与实施例5相同的方式进行反应,从而获得多酚,不同之处在于将作为原料的儿茶素类物质变更为仅表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCg)。

(实施例18)

通过以与实施例5相同的方式进行反应,从而获得多酚,不同之处在于将作为原料的儿茶素类物质变更为仅儿茶素(C)。

(实施例19)

作为原料,将表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCg)以其量为156mM的方式添加到纯水中,并溶解在其中以获得儿茶素水溶液。在5mL管中,放置2mL所得儿茶素水溶液,并向其中加入50 μ L的30%的过氧化氢溶液,从而制备反应溶液。

儿茶素和过氧化氢之间的摩尔比设定为1:5.2。然后,称量66mg在制备实施例中制备的负载有金纳米颗粒的催化剂,并将其添加到反应溶液中,并将混合物在60 $^{\circ}$ C下搅拌0.5小时。反应完成后,使反应溶液通过孔径为0.45 μ m的过滤器以除去催化剂,随后通过蒸发除去水,从而获得多酚。

(实施例20)

除了使反应时间变更为1小时以外,以与实施例19相同的方式进行反应,得到多酚。

(实施例21)

通过以与实施例19相同的方式进行反应,从而获得多酚,不同之处在于将反应时间变更为24小时。

(实施例22)

通过与实施例19相同的方式进行反应,从而获得多酚,不同之处在于将30%的过氧化氢溶液的添加量变更为100 μ L(儿茶素与过氧化氢之间的摩尔比为1:10.4)。

(实施例23)

通过与实施例19相同的方式进行反应,从而获得多酚,不同之处在于将30%的过氧化氢溶液的添加量变更为25 μ L(儿茶素与过氧化氢的摩尔比为1:2.6),反应时间变更为1小时。

(比较例1)

通过将催化剂变更为市售氧化硅(Haruta Gold Inc.)并以与实施例1相同的方式进行反应,从而获得多酚。

(比较例2)

除了不添加催化剂以外,以与实施例1同样的方式进行反应,从而获得多酚。

(比较例3)

除了不添加过氧化氢以外,以与实施例19同样的方式进行反应,从而获得多酚。

(具有多个酚羟基的确认及分子量测定(多酚生产的确认))

如下证实该产物是多酚。

分别对实施例和比较例的产品进行红外吸收光谱测量,以检查是否存在显示羟基(3500至3200 cm^{-1})的峰,并通过Folin-Ciocalteu法基于IS014502-1:2005测量吸光度(波长:765nm),由此证实产物具有多个酚羟基。

在图1中,以实施例19中获得的多酚的红外吸收光谱为例。

此外,将产物进行凝胶渗透色谱法(GPC)进行分析,并计算产物的量。以聚苯乙烯换算,每种产物的分子量均为3000以上。每种产物的量以产物组分的面积与GPC中总峰面积之比表示。同时,计算产物的数均分子量。

作为柱,使用TSKgel α -3000(东曹株式会社),并且使用标准聚苯乙烯计算分子量。检测波长设定为275nm。

产物的量和数均分子量的结果列于表1。如表1所示,在实施例1至23中证实了多酚的生产,但是在比较例1至3中几乎没有证实到多酚的生产。

表1

	原料	金属物种	底物	原料：氧化剂 摩尔比	反应温度	反应时间	多酚面积比 (%)	数均分子量
实施例 1	EC+EGC	Pd	TiO ₂	1:25	室温	过夜	83.3	10400
实施例 2	EC+EGC	Ir	TiO ₂	1:25	室温	过夜	70.4	9430
实施例 3	EC+EGC	Ag	TiO ₂	1:25	室温	过夜	23.8	3540
实施例 4	EC+EGC	Pt	SiO ₂	1:25	室温	过夜	39.7	5050
实施例 5	EC+EGC	Au	TiO ₂	1:25	室温	过夜	59.3	38500
实施例 6	EC+EGC	Au	Fe ₂ O ₃	1:25	室温	过夜	63.1	31400
实施例 7	EC+EGC	Au	C	1:25	室温	过夜	55.0	35300
实施例 8	EC+EGC	Rh	Al ₂ O ₃	1:25	室温	过夜	65.0	24600
实施例 9	EC+EGC	Ru	Al ₂ O ₃	1:25	室温	过夜	40.8	9540
实施例 10	EC+EGC	Ag ₂ O		1:25	室温	过夜	65.4	42300
实施例 11	EC+EGC	CuO		1:25	室温	过夜	50.5	14,500
实施例 12	EC+EGC	WO ₃		1:25	室温	过夜	69.9	41500
实施例 13	EC+EGC	Fe ₂ O ₃		1:25	室温	过夜	56.0	17200
实施例 14	EC	Au	TiO ₂	1:25	室温	过夜	40.8	34900
实施例 15	EGC	Au	TiO ₂	1:25	室温	过夜	49.6	18100
实施例 16	ECg	Au	TiO ₂	1:25	室温	过夜	62.1	53700
实施例 17	EGCg	Au	TiO ₂	1:25	室温	过夜	75.0	43800
实施例 18	C	Au	TiO ₂	1:25	室温	过夜	43.1	9880
实施例 19	EGCg	Au	TiO ₂	1:5.2	60 °C	0.5h	32.9	12400
实施例 20	EGCg	Au	TiO ₂	1:5.2	60 °C	1h	36.0	11600
实施例 21	EGCg	Au	TiO ₂	1:5.2	60 °C	24 h	68.1	48300
实施例 22	EGCg	Au	TiO ₂	1:10.4	60 °C	0.5 h	51.3	16100
实施例 23	EGCg	Au	TiO ₂	1:2.6	60 °C	1h	25.5	12200
对比例 1	EC+EGC	SiO ₂		1:25	室温	过夜	11.5	4840
对比例 2	EC+EGC	无		1:25	室温	过夜	11.4	7750
对比例 3	EGCg	Au	TiO ₂	—	60 °C	1h	10.1	8060

如上所述,通过使用本发明的制备方法,可以容易地合成多酚。

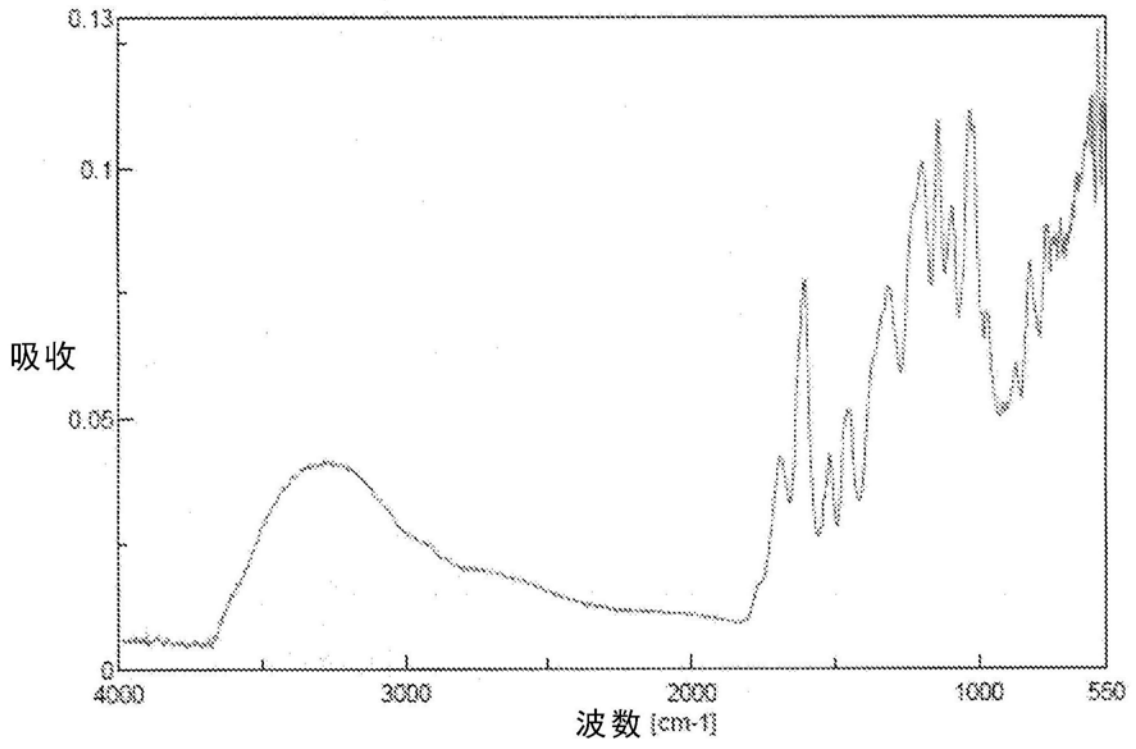


图1