



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102558375 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201110418604. 4

(22) 申请日 2011. 12. 15

(71) 申请人 昆山京昆油田化学科技开发公司
地址 215300 江苏省苏州市昆山市昆太路
210 号

(72) 发明人 彭树华 赵永超 邓明宇 何建平
孙雪莲 何俊 江波 尹恒

(74) 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任
公司 51202

代理人 唐丽蓉

(51) Int. Cl.

C08B 37/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种胺基瓜尔胶衍生物的制备方法

(57) 摘要

本发明公开的一种胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,其特征在于该方法是先通过羟烷基瓜尔胶与对甲苯磺酰氯反应制得对甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶,然后再用胺基化试剂对之进行亲核取代反应,脱去对甲苯磺酸酯基团来获得胺基瓜尔胶衍生物。本发明首先为本领域提供了一种制备胺基瓜尔胶衍生物的新方法,且方法简单易行,反应容易控制;其次因选用不同的胺基化试剂参与反应,可以获得高氮含量的不同结构的胺基瓜尔胶衍生物,为进一步制备高阳离子含量的羟烷基瓜尔胶产品,拓展其在造纸,油田化学,日用化妆品等行业的广泛的应用奠定了良好的基础。

1. 一种胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,其特征在于该方法是先通过羟烷基瓜尔胶与对甲苯磺酰氯反应制得对甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶,然后再用胺基化试剂对之进行亲核取代反应,脱去对甲苯磺酸酯基团,获得胺基瓜尔胶衍生物,其具体的工艺步骤和条件如下:

1) 在 7°C 下将质量份为 4 份的羟烷基瓜尔胶加入体积份为 25-35 份反应介质中,然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 26-40% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 25-35 体积份,继后在 7-25°C 下反应 3-10h,将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物;

2) 将制得的质量份为 4 份甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物和体积份为 10-40 份的胺基化试剂加入体积份为 10-30 份有机溶剂中搅拌混合均匀,然后升温至 40-80°C 反应 10-48h,将反应液倒入丙酮中使之沉淀,并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。

2. 根据权利要求 1 所述的胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,其特征在于该方法中所用的羟烷基瓜尔胶的摩尔取代度为 0.8-2.5。

3. 根据权利要求 1 所述的胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,其特征在于该方法中所用的羟烷基瓜尔胶的摩尔取代度为 1.5-2.5。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,其特征在于该方法中所用的胺基化试剂为乙醇胺,乙二胺,β-氨基异丙醇或氨基葡萄糖中的任一种。

5. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,其特征在于该方法中第 1) 步骤所用的反应介质为吡啶或二氯甲烷。

6. 根据权利要求 4 所述的胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,其特征在于该方法中第 1) 步骤所用的反应介质为吡啶或二氯甲烷。

7. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,其特征在于该方法中第 2) 步骤所用的有机溶剂为二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺或乙醇胺中的任一种。

8. 根据权利要求 6 所述的胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,其特征在于该方法中第 2) 步骤所用的有机溶剂为二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺或乙醇胺中的任一种。

一种胺基瓜尔胶衍生物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于瓜尔胶衍生物的制备技术领域,具体涉及一种胺基瓜尔胶衍生物的制备方法。

背景技术

[0002] 在对富含胺基的聚多糖或通过胺基修饰的聚多糖衍生物的研究中发现,它们都具有一些潜在的生物活性或重金属离子吸附性。例如:壳聚糖具有良好的生物相容性和抗菌性,在絮凝剂,水处理等方面存在潜在的应用前景 (Dutta P. K., Ravikumar M. N. V., Dutta J. . Macromol. Scin. C :Polym. Rev [J], 2002, 42(3) :307 ;Ravi Kumar M. N. V. . Reactive and Functional Polymers [J], 2000, 46(1) :1 ;Hejaji R., Amiji M. . Controlled Release [J]. 2003. 89(2) :151 ;Jayakumar M. R., Prabahara M., Reis R. L., Mano R. J. F. . Carbohydr. Polym [J], 2005, 62(2) :142) ;在通过胺基修饰的葡聚糖实验中发现其对胆胆酸的吸附性能比原粉葡聚糖有很大的提高,而且有明显的抗大肠杆菌和枯草孢芽杆菌性,和对血管紧张肽转化酶的抑制作用 (Shin M. S., Lee S., Lee K. Y., Lee H. G. . Agric. Food Chem [J], 2005, 53(14), 5554) ;淀粉经胺基修饰后,可以用来吸附水中的重金属离子 (Xie G. R. ;Shang X. Q. ;Liu R. F. ;Hu J. ;Liao S. F. . Carbohydr. Polym [J], 2010, 84(1), 430)。

[0003] 瓜尔胶是一种天然的非离子亲水聚多糖,其主要成分是半乳甘露聚糖,其主链是甘露糖通过 β -1,4 糖苷键连接而成,侧链半乳糖则是通过 α -1,6 糖苷键连接在主链上。但由于瓜尔胶分子结构中只含有羟基,因此它的金属离子吸附性及其生物活性均较差,在工业上一般都只能作为增稠剂、稳定剂和乳化剂使用。为了扩展其应用范围,人们开始尝试向瓜尔胶分子中引入胺基来赋予其新的性能。如有文献 (Brij Raj Sharma., Vineet Kumar., P. L. Soni. . Carbohydrate Polymers, 2004, 58(4), 449 ;) 报道了使用丙烯酰胺在碱催化下制备胺基瓜尔胶衍生物。该方法虽然能够得到含氮量较高的产品,但是该方法由于是在碱催化条件下制备,因而丙烯酰胺不可避免的会产生水解,导致瓜尔胶衍生物分子上带入了羧基和酯基,致使产物的进一步改性受到限制。另有文献 (Das, D., Ara, T., Dutta, S., Mukherjee, A. . Biores. Tech. 2011, 102, 5878.) 又报道了使用环氧氯丙烷和氢氧化铵在 pH 为 8-9 的条件下制备胺基瓜尔胶的改性方法。这种方法虽然能够得到胺基瓜尔胶衍生物,但其反应条件苛刻且容易导致分子之间发生交联,使之难以得到高氮含量的胺基瓜尔胶衍生物。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术存在的缺陷,提供了一种新的胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,且该方法可以通过选用不同的胺基化试剂而得到不同结构的胺基瓜尔胶衍生物。

[0005] 本发明提供的胺基瓜尔胶衍生物的制备方法,其特征在于该方法是先通过羟烷基瓜尔胶与对甲苯磺酰氯反应制备得到对甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶,然后再用胺基化试剂对

之进行亲核取代反应,脱去对甲苯磺酸酯基团,获得胺基瓜尔胶衍生物,其具体的工艺步骤和条件如下:

[0006] 1) 在 7°C 下将质量份为 4 份的羟烷基瓜尔胶加入体积份为 25-35 份反应介质中,然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 26-40% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 25-35 体积份,继后在 7-25°C 下反应 3-10h,将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物;

[0007] 2) 将制得的质量份为 4 份甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物和体积份为 10-40 份的胺基化试剂加入体积份为 10-30 份有机溶剂中搅拌混合均匀,然后升温至 40-80°C 反应 10-48h,将反应液倒入丙酮中使之沉淀,并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。

[0008] 以上方法所用的羟烷基瓜尔胶优选摩尔取代度为 0.8-2.5,更优选摩尔取代度为 1.5-2.5。

[0009] 以上方法所用的胺基化试剂为乙醇胺,乙二胺, β -氨基异丙醇或氨基葡萄糖中的任一种。

[0010] 以上方法中第 1) 步骤所用的有机溶剂为吡啶或二氯甲烷。

[0011] 以上方法中第 2) 步骤所用的有机溶剂为二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺或乙醇胺中的任一种。当胺基化试剂选用乙醇胺时,因其同时也可以充当溶剂,故可不再采用有机溶剂进行反应。当然再同时采用其它有机溶剂也是可以的。

[0012] 本发明与现有技术相比,具有以下优点:

[0013] 1、由于本发明是先通过羟烷基瓜尔胶与对甲苯磺酰氯反应,然后再用胺基化试剂对之进行亲核取代反应来获得胺基瓜尔胶衍生物,因而不仅为本领域提供了一种制备胺基瓜尔胶衍生物的新方法,而且方法简单易行,反应容易控制。

[0014] 2、由于本发明提供的是以对甲苯磺酸酯活化羟基,进而进行亲核取代反应来制备胺基瓜尔胶衍生物,加之因选用不同的胺基化试剂参与反应,因而既可以获得高氮含量的不同结构的胺基瓜尔胶衍生物,又不会导致因带入其它基团产生的负面影响。

[0015] 3、由于本发明制备的是高氮含量的胺基瓜尔胶衍生物,因而为进一步制备高阳离子含量的羟烷基瓜尔胶产品,拓展其在造纸,油田化学,日用化妆品等行业的广泛的应用奠定了良好的基础。

具体实施方式

[0016] 下面给出实施例以对本发明作更详细的说明,有必要指出的是以下实施例不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术熟练人员根据上述本发明内容对本发明作出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

[0017] 值得说明的是,以下实施例产品中的氮元素含量是采用 Euro Vector S.P.A 公司生产的 Euro EA3000 仪器测定的。

[0018] 实施例 1

[0019] 在 7°C 下将 4g 摩尔取代度为 0.8 的羟烷基瓜尔胶加入 25ml 二氯甲烷溶液中,然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 32% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 25ml,继后升温至 15°C 下反应 10h,将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物;将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 20ml 乙醇胺中搅拌混合均匀,然后升

温至 40℃ 反应 48h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 2.12%。

[0020] 实施例 2

[0021] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 1.5 的羟烷基瓜尔胶加入 25ml 吡啶溶液中, 然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 32% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 25ml, 继后升温至 15℃ 下反应 10h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 20ml 乙醇胺中搅拌混合均匀, 然后升温至 50℃ 反应 10h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 3.23%。

[0022] 实施例 3

[0023] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 1.5 的羟烷基瓜尔胶加入 30ml 吡啶溶液中, 然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 33.3% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 30ml, 继后升温至 20℃ 下反应 6h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 10ml 乙醇胺和 10ml N,N-二甲基甲酰胺混合液中搅拌混合均匀, 然后升温至 50℃ 反应 24h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 4.01%。

[0024] 实施例 4

[0025] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 2.5 的羟烷基瓜尔胶加入 35ml 吡啶溶液中, 然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 40% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 30ml, 继后升温至 25℃ 下反应 3h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 10ml 乙醇胺和 20ml 二甲亚砷混合液中搅拌混合均匀, 然后升温至 50℃ 反应 24h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 4.74%。

[0026] 实施例 5

[0027] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 1.7 的羟烷基瓜尔胶加入 30ml 吡啶溶液中, 然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 26% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 30ml, 继后升温至 25℃ 下反应 5h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 20ml 乙二胺和 20ml 二甲亚砷混合液中搅拌混合均匀, 然后升温至 50℃ 反应 10h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 5.82%。

[0028] 实施例 6

[0029] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 1.7 的羟烷基瓜尔胶加入 30ml 吡啶溶液中, 然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 26% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 30ml, 继后升温至 25℃ 下反应 5h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 16ml β -氨基异丙醇和 30ml 二甲亚砷混合液中搅拌混合均匀, 然后升温至 70℃ 反应 24h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 3.03%。

[0030] 实施例 7

[0031] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 2.1 的羟烷基瓜尔胶加入 30ml 吡啶溶液中, 然后边

搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 33.3% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 30ml, 继后升温至 22℃ 下反应 6h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 30ml 氨基葡萄糖的二甲亚砷饱和溶液 (80℃) 中搅拌混合均匀, 然后升温至 80℃ 反应 24h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 2.06%。

[0032] 实施例 8

[0033] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 2.1 的羟烷基瓜尔胶加入 30ml 二氯甲烷溶液中, 然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 40% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 30ml, 继后升温至 15℃ 下反应 10h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 20ml 乙醇胺中搅拌混合均匀, 然后升温至 50℃ 反应 24h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 3.54%。

[0034] 实施例 9

[0035] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 1.5 的羟烷基瓜尔胶加入 30ml 吡啶溶液中, 然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 33.3% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 30ml, 继后升温至 22℃ 下反应 5h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 30ml 乙二胺和 10ml 二甲亚砷混合液中搅拌混合均匀, 然后升温至 50℃ 反应 10h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 4.86%。

[0036] 实施例 10

[0037] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 1.2 的羟烷基瓜尔胶加入 30ml 吡啶溶液中, 然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 40% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 30ml, 继后升温至 15℃ 下反应 6h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 40ml 乙二胺和 20ml N,N-二甲基甲酰胺混合液中搅拌混合均匀, 然后升温至 50℃ 反应 10h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 4.02%。

[0038] 实施例 11

[0039] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 1.7 的羟烷基瓜尔胶加入 30ml 吡啶溶液中, 然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 40% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 30ml, 继后升温至 7℃ 下反应 8h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 30ml 乙醇胺溶液中搅拌混合均匀, 然后升温至 50℃ 反应 10h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。产品的氮元素含量为 3.11%。

[0040] 实施例 12

[0041] 在 7℃ 下将 4g 摩尔取代度为 1.7 的羟烷基瓜尔胶加入 30ml 吡啶溶液中, 然后边搅拌边在 1h 内滴加完质量浓度为 40% 对甲苯磺酰氯的吡啶溶液 30ml, 继后升温至 7℃ 下反应 10h, 将反应液倒入乙醇中使之充分沉淀出甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物; 将沉淀分离所得的 4g 甲苯磺酸酯羟烷基瓜尔胶产物加入到 30ml 乙醇胺溶液中搅拌混合均匀, 然后升温至 40℃ 反应 48h, 将反应液倒入丙酮中使之沉淀, 并用丙酮洗涤即得最终产物胺基瓜尔胶衍生物。

物。产品的氮元素含量为 3.57%。