

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97101031

※ 申請日期： 97.1.10

※ I P C 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

水性溶液組成物

COMPOSITION OF AQUEOUS SOLUTION

C08L⁵/₀₈ (2006.01,

C08B³⁷/₀₈ (2006.01,

B32B²⁷/₀₀ (2006.01,

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

大日精化工業股份有限公司

DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

高橋 靖 / TAKAHASHI Osamu

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6

7-6, Nihonbashi Bakuro-cho 1-chome, Chuo-ku,

Tokyo 103-8383 Japan

國 籍：(中文/英文) 日本/Japan

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 小林 誠幸 / KOBAYASHI Nobuyuki

2. 土田 真也 / TSUCHIDA Shinya

3. 山南 隆德 / SANNAN Takanori

國 籍：(中文/英文) 日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本/2007 年 1 月 16 日/特願 2007-006609

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明為一種含有去乙醯化幾丁質及/或去乙醯化幾丁質衍生物與乙醛酸作為必要成分之組成物、由該組成物生成的含溶液凝膠、非水溶性幾丁聚糖被膜及以該組成物處理基材所製成的物品。根據上述之本發明，可提供一種幾丁聚糖組成物，具「1 液型」下的可使用時間，且對基材塗佈、浸漬後即使常溫乾燥，也可使幾丁聚糖被膜不溶於水，此外幾丁聚糖被膜的黃變少。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a composition containing deacetylated chitin and/or deacetylated chitin derivatives and glyoxylic acid as the essential gradients, a solution-containing gel formed by the composition, a non-water soluble chitosan film, and an article made of a substrate treated by the composition.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (無) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有去乙醯化幾丁質 (deacetylation chitin) 及/或去乙醯化幾丁質衍生物 (以下統稱兩者為「幾丁聚糖」，此「幾丁聚糖」也包含幾丁聚糖的衍生物) 之水性溶液組成物 (以下也有僅稱為「組成物」的情況)，更詳細而言，係關於含有幾丁聚糖與乙醛酸作為必要成分之組成物、由該組成物生成之含溶液凝膠、非水溶性幾丁聚糖被膜及以該組成物處理基材所製成的物品。

【先前技術】

幾丁質 (Chitin)、幾丁聚糖 (Chitosan) 係以來自天然的機能性多醣而受到矚目，並被利用在各個領域。幾丁質、幾丁聚糖乃是慣用名，兩者並沒有明確統一定義的區分公式。因而，只由 N-乙醯基氨基葡糖 (N-acetyl glucosamine) 所形成的多醣，在本發明中稱為幾丁質，而由 N-乙醯基氨基葡糖與氨基葡糖 (glucosamine) 共存，或是只由氨基葡糖所形成的多醣或其衍生物，在本發明中稱為幾丁聚糖。幾丁聚糖為天然存在之物係廣為人知，而且工業上少數生產的氨基多醣中，來自其氨基的機能，例如酸性物質的吸著能力、其結果產生的陽離子 (cation) 性於多方面被利用。具體而言，如將幾丁聚糖與纖維以各種方法複合

後的成品，係販售作為抗菌防臭纖維。

將纖維與幾丁聚糖複合的最簡單的方法之一，是將幾丁聚糖的稀酸水溶液對纖維或纖維製品塗佈、浸漬及乾燥的方法。依由此方法所做的處理，能付予纖維製品抗菌防臭的機能。然而，由於此處理中纖維所被賦予的幾丁聚糖並未不溶於水，因此在洗滌時，幾丁聚糖容易從纖維上流失，即無法確保所謂的幾丁聚糖處理纖維的耐洗程度。不僅是此幾丁聚糖的耐洗程度的確保，在活用幾丁聚糖時，能隨意使幾丁聚糖不溶於水，就成為重要的關鍵技術。因此，用以讓幾丁聚糖不溶於水的各種方法乃不斷地被嘗試。

例如，嘗試有將幾丁聚糖加入酸性水溶液，使幾丁聚糖當作和酸的鹽（幾丁聚糖鹽）溶解的水溶液，將其對適當的基材塗佈、浸漬、乾燥後，以氫氧化鈉或碳酸氫鈉（sodium bicarbonate）等鹼性水溶液中中和上述的酸，使非水溶性的幾丁聚糖游離，基材所塗佈、浸漬的幾丁聚糖鹽，以海藻酸（alginic acid）或羧甲基纖維素（Carboxymethyl cellulose）等負離子性聚合物溶液處理，形成幾丁聚糖與上述負離子性聚合物的聚離子複合物

（Polyion Complex），而使幾丁聚糖不溶於水。即使是這些方法能令幾丁聚糖鹽可不溶於水，但由得到的幾丁聚糖所形成的被膜，強度並不足夠，並非 1 液型處理而是 2 液型處理，因此導致上述處理工程變得過久，於處理成本方面也相當不利。另外，關

於使用交聯劑的幾丁聚糖的不溶於水，也嘗試過各種方法。

再者，本發明中「1 液型」是表示用只有一種的幾丁聚糖溶液形成被膜，「2 液型」是表示幾丁聚糖被膜的形成時，使用幾丁聚糖溶液與使幾丁聚糖不溶於水的其他溶液（上述的鹼溶液、負離子性聚合物溶液、交聯劑溶液等）形成被膜。

例如，專利文獻 1 中揭示一種將含有氨基的幾丁聚糖以具有縮水甘油醚基團（glycidyl ether group）的聚甲二醇衍生物交聯而不溶於水的技術，專利文獻 2 中雖然記載一種將水溶性幾丁聚糖以分子末端含有氨基甲酸酯基磺酸酯基團（carbamoyl sulfonate group）之水溶性氨基甲酸乙酯預聚合物（urethane prepolymer）交聯而不溶於水的技術，但於被膜形成時都需要 150°C 的加熱處理，上述技術係如同感熱紙的處理，不能利用於無法高溫處理的用途。

另外，於幾丁聚糖鹽溶液混合乙二醛（glyoxal）或戊二醛（glutaraldehyde）等二醛化合物後的混合溶液，對基材塗佈、浸漬後，加熱乾燥不用說係可得到非水溶性被膜，而於常溫乾燥也可得到。然而，上述混合溶液是「1 液型」，而「1 液型」的溶液可使用時間（耐用壽命）短，因此於使用上受限。而最重要的是，使用這些二醛的交聯幾丁聚糖被膜係無法避免經時地嚴重黃變，而能形成黃變少的交聯幾丁聚糖被膜的「1 液型」幾丁聚糖溶液之開發乃備受期待。

作為改善「1 液型」的可使用時間性能後的幾丁聚糖溶液，且使由該溶液所得的幾丁聚糖被膜不溶於水的方法之一，本案發明人係揭示有「1 液型」之幾丁聚糖與多鹽基酸的水溶液於常溫下長期連續穩定，且如果將其對基材塗佈、浸漬、乾燥後，以 150°C 以上加熱處理則幾丁聚糖被膜成為非水溶性的技術（專利文獻 3）。此方法雖可藉加熱處理得到防水性佳的幾丁聚糖被膜，但於上述方法，常溫（低溫）乾燥時則無法得到防水性佳的幾丁聚糖被膜。

如上，具「1 液型」的可使用時間，且對基材塗佈、浸漬後即使常溫乾燥也可使幾丁聚糖被膜不溶於水，此外幾丁聚糖被膜的黃變少的幾丁聚糖組成物，其開發乃受到期待。

【專利文獻 1】特開平 11-247067 號公報

【專利文獻 2】特開 4-253705 號公報

【專利文獻 3】特開 2003-206409 號公報

【發明內容】

本發明為鑑於上述問題點所完成之發明，本發明之目的係提供一種幾丁聚糖組成物、由該組成物生成的含溶液凝膠、非水溶性幾丁聚糖被膜及以該組成物處理基材所製成的物品，該組成物具「1 液型」下的可使用時間，且對基材塗佈、浸漬後即使常溫乾燥也可使幾丁聚糖被膜不溶於水，此外幾丁聚糖被膜的黃變少。

本案發明人為達成上述目的而不斷鑽研的結果，發現含有幾

丁聚糖與乙醛酸 (glyoxylic acid) 作為必要成分的組成物，其作為「1 液型」可使用時間長，如果將其對基材塗佈、浸漬後，不用高溫乾燥，即使是常溫乾燥也可達到不溶於水的幾丁聚糖被膜的形成，進而完成本發明。

亦即本發明係提供一種含有幾丁聚糖與乙醛酸作為必要成分的組成物。

於上述組成物，理想的是，幾丁聚糖的含有量是 30 質量%以下；乙醛酸的含有量是幾丁聚糖的 0.1~3 倍質量；幾丁聚糖於分子內至少有 1 個 1 級氨基；除乙醛酸之外，至少含有 1 種酸性成分；酸性成分有幾丁聚糖的溶解力。

又，本發明係提供：一種含溶液凝膠，具有由上述本發明之組成物形成為特徵之含溶液凝膠；一種非水溶性幾丁聚糖被膜，具有由上述本發明之組成物乾燥而得之物為特徵之非水溶性幾丁聚糖被膜；一種複合體，以上述本發明之組成物處理基材，使幾丁聚糖不溶於水為特徵之複合體。

上述基材係例如：板狀、鋁箔狀、海綿狀、纖維狀、或是立體成型物，而這些材質可為金屬、玻璃、陶磁、水泥、紙、樹脂、木材、有機高分子或無機高分子。

根據本發明，可提供一種組成物、由該組成物生成的含溶液凝膠、非水溶性幾丁聚糖被膜及以該組成物處理基材所製成的物品，該組成物作為「1 液型」之可使用時間長，如果將其對基材塗

佈、浸漬後，不用高溫乾燥，即使是常溫乾燥也可達到不溶於水的幾丁聚糖被膜的形成。

【實施方式】

以下列舉最佳實施形態以進一步詳細說明本發明。本案發明人繼續深入習知討論的結果，用習知高溫加熱得到幾丁聚糖被膜的不溶解技術是不可能的，因而開發出新的幾丁聚糖被膜的不溶於水之技術。

本發明的組成物係將溶液對基材塗佈、浸漬後，不經過加熱而能形成非水溶性的幾丁聚糖被膜；同時可抑制幾丁聚糖被膜的著色。本發明的組成物係以幾丁聚糖和乙醛酸為必要成分，然後溶解於水性媒介（「水性媒介」的含意是以水為主要溶媒，也可另外含有有機溶媒）。

本發明使用之去乙醯化幾丁質（幾丁聚糖）是指，由 N-乙醯基氨基葡糖與氨基葡糖（glucosamine）共存或是只由氨基葡糖所形成的多醣。此外，也包含以該幾丁聚糖為原料而被化學修飾過的幾丁聚糖衍生物。這些的各種幾丁聚糖可單獨或是當作混合物使用。

幾丁聚糖一般是溶於酸性水溶液，而不溶解於水。幾丁聚糖係天然機能性高分子，其以存在作為菌類細胞壁的構成要素而廣為人知。工業上能從螃蟹或蝦等甲殼類的外殼等，以鹽酸處理除

去鈣等所形成的灰分、以鹼處理除去蛋白質而得到幾丁質，此外將幾丁質去乙醯化 (deacetylation)，製造幾丁聚糖。任一者皆是由於沒有溶解幾丁聚糖的步驟之不均勻反應所組成的製造方法。

相對於幾丁質是以 N-乙醯基-D-氨基葡糖 (N-acetyl-D-glucosamine) 為主要構成單位，幾丁聚糖則是以 D-氨基葡糖為主要構成單位，一般也包含若干程度 N-乙醯基-D-氨基葡糖單位，本發明中不限於這些其比例並沒有限定，任何幾丁聚糖也可。

上述幾丁聚糖本身係已經被工業性生產，而可由市場上取得各種等級的幾丁聚糖。這些公知的幾丁聚糖任一者皆可於本發明中使用，對幾丁聚糖的去乙醯度 (Degree of deacetylation) 程度或聚合度並無特別限制，依照用途來適當選擇最合適者即可。

若提及關於幾丁聚糖的去乙醯度，本發明中去乙醯度為 25 莫耳%以上的幾丁聚糖為理想，更理想地若考量幾丁聚糖衍生物合成的容易度，則以去乙醯度 40~100 莫耳%的幾丁聚糖為理想。幾丁聚糖的去乙醯度則是用向來所公知的膠體滴定來測量。

(去乙醯度測量方法)

幾丁聚糖的去乙醯度係可從以膠體滴定所測量的滴定量算出。具體而言，係在指示劑裡使用甲苯胺藍 (toluidine blue)

溶液，藉由用聚乙烯醇硫酸鉀水溶液進行膠體滴定，定量幾丁聚糖分子之遊離氨基，求出幾丁聚糖的去乙醯度。以下，本發明之試料調製及滴定實驗是於約 20℃ 的室溫下進行。

（去乙醯度試料調製及滴定實驗）

在 0.5 質量％醋酸水溶液中，添加預定量的幾丁聚糖，將幾丁聚糖純度濃度為 0.5 質量％的調製液正確以 100g 後攪拌溶解。接著，正確萃取此調製液 10g 及離子交換水 90g 後攪拌混合，調製 0.05 質量％的幾丁聚糖溶液。此外，再從此 0.05 質量％的幾丁聚糖溶液中正確測量並取出 10g，然後添加離子交換水 50ml、甲苯胺藍溶液約 0.2ml，用聚乙烯醇硫酸鉀溶液（N/400PVSK）滴定遊離氨基。使滴定速度為 2ml/分～5ml/分，測定溶液從藍變為紅紫色後，滴定量維持在 30 秒以上為終點的滴定量。

（空白實驗）

使用離子交換水代替上述滴定實驗所使用的調製液，進行同樣的試驗。

（計算方法）

$$X = 1/400 \times 161 \times f \times (V - B) / 1000 = 0.4025 \times f \times (V - B) / 1000$$

$$Y = 0.5/100 - X$$

X：幾丁聚糖中的遊離氨基質量（相當於氨基葡糖殘基質量）

Y = 幾丁聚糖中的結合氨基質量(相當於 N-乙醯基氨基葡糖殘基質量)

f : N/400PVSK 的力價

V : 試料的滴定量 (ml)

B : 空白實驗滴定量 (ml)

去乙醯度 (莫耳%) = (遊離氨基) / {(遊離氨基) + (結合氨基)} $\times 100 = (X/161) / (X/161 + Y/203) \times 100$

再者，161 是氨基葡糖殘基的當量分子量，203 是 N-乙醯基氨基葡糖殘基的當量分子量。

再者，對低去乙醯度的幾丁聚糖的去乙醯度的測量，以下的方法尤其有效。例如，以 p-甲苯磺酸 (p-toluenesulfonic acid) 加水分解幾丁聚糖，使碘吸收遊離醋酸，將殘留的碘以硫代硫酸鈉滴定而藉此求得醋酸的莫耳數 (m)。此 (m) 同時是幾丁聚糖中的 N-乙醯基氨基葡糖單位的莫耳數。若使幾丁聚糖中氨基葡糖單位的莫耳數為 (n)，則如以下所示。

$n = (\text{幾丁聚糖 質量} - 203m) / 161$

去乙醯度 (莫耳%) = $n / (m + n) \times 100$

上述分析，基本上是以 EKEK 和 HARTE 方法 (Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8 (4) 267 (1936)) 進行，因為幾丁聚糖吸濕性高，難以精確秤量。因此，合併使用以下要領以進行分析。

先將幾丁聚糖於真空乾燥機中減壓下，以 60°C 預備乾燥 24 小時。另外，溶解派瑞斯 (PYREX) (登錄商標) 玻璃管的一端而封閉後，使其膨脹製作成浮沈子。其大小為能夠插入之後分析所要用的玻璃容器的程度。準備可密閉此浮沈子開口的一端、聚丙烯製 (確認其不含會對之後的分析產生妨礙的物質) 的蓋子。將此浮沈子及蓋子於真空乾燥機中減壓下，以 60°C 預備乾燥 24 小時，以及使用放入乾燥劑的保乾器以一般的方法恆重，測量質量 (A 質量部)。接著，於此浮沈子中放入幾丁聚糖，將浮沈子開口的一端保持開放狀態並朝上而垂直豎立，與聚丙烯製的蓋子同時於真空乾燥機中減壓下，以 60°C 乾燥 24 小時後，慢慢解除減壓，於常壓下以 105°C 乾燥 2 小時。之後打開乾燥機，在乾燥機中快速地用聚丙烯製的蓋子塞住浮沈子的開口，放在保乾器中冷卻後測量質量 (B 質量部)。

其次，打開浮沈子的蓋子，放入用以 EKEK 和 HARTE 法加水分解的玻璃燒瓶中。之後，從玻璃燒瓶的上部放入玻璃棒，切割燒瓶中浮沈子膨脹的部分後，將玻璃棒在燒瓶中以少量蒸餾水洗淨後拔出，將滴液漏斗、冷凝器、接受器、減壓線、幾丁聚糖以外的試藥依照 EKEK 和 HARTE 法佈置。為慎重起見，加水分解為 5 小時，之後進行對生成醋酸的碘液吸收、碘液的硫代硫酸鈉滴定，從滴定量求得醋酸的莫耳數 (m)，使用其與預備好的幾丁聚糖質量 (B-A) 一起使用以上述公式算出去乙醯度。

又，本發明中的幾丁聚糖，以使用含有 1 質量%幾丁聚糖之醋酸水溶液的粘度為 $1\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 10,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的幾丁聚糖為理想。關於詳細的粘度測量，使幾丁聚糖的純度濃度成為 1 質量%所調製的醋酸水溶液，將其於恒溫槽裡保持 20°C 且使用 B 型回轉粘度計，藉由選定以 30rpm 條件可測量的轉子以進行粘度測量。純度是表示幾丁聚糖試料的固形分之換算，具體而言，就是幾丁聚糖試料在 105°C 乾燥 2 小時後所求得之固形分質量。

上述粘度未滿 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的情況下，無法得到不溶於水後幾丁聚糖被膜的有效性質，另一方面，於上述粘度超過 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的幾丁聚糖方面，粘度過高且幾丁聚糖溶液的使用與不溶於水的處理就變得沒有效率。也就是說，本發明所用的幾丁聚糖，依有效獲得幾丁聚糖的有用特性與反應性的觀點，以去乙醯度為 40 莫耳% ~ 100 莫耳%，且含有 1 質量%幾丁聚糖的幾丁聚糖水溶液的粘度為 $2\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 1,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的幾丁聚糖為更理想。

本發明所使用的幾丁聚糖衍生物，是以上述幾丁聚糖為原料，用以往所公知的方法化學修飾幾丁聚糖後所得的衍生物。幾丁聚糖衍生物可列舉有，例如幾丁聚糖的烷基化物、烯丙基化物、醯基化物、硫酸化物、磷酸化物等。具體而言，可列舉有於起始原料之幾丁聚糖的羥基及/或氨基，將甲基、乙基等烷基、羥乙基、羥丙基、羥丁基、二羥丁基 (dihydroxybutyl) 等羥烷基、羧甲基、羧乙基等羧烷 (carboxyalkyl) 基、琥珀醯基 (succinyl)、

衣康醯基 (Itaconoyl)、馬來醯基 (maleoyl)、戊二醯基、鄰苯二甲醯基 (phthaloyl) 等羧基醯基 (carboxyacyl)、羥基乙醯基 (glycolyl)、乳醯基 (lactoyl) 等羥基醯基 (hydroxyacyl)、氫硫基乙醯基 (thioglycolyl) 等硫醯基 (thioacyl)、硫酸 (sulfate) 基、磷酸 (phosphate) 基之單獨或是 2 種以上組合而導入的衍生物及其鹽。

此外，可列舉有於幾丁聚糖的羥基及／或氨基，附加丙烯酸 (acrylic acid)、甲基丙烯酸 (methacrylic acid)、丙烯胺 (acrylamide)、丙烯酸酯 (acrylic acid ester)、丙烯腈 (acrylonitrile) 等乙烯基化合物後所得的化合物、包含甲醛 (formaldehyde)、乙醛 (acetaldehyde)、乙醛酸 (glyoxylic acid) 和乳糖 (lactose)、葡聚糖 (dextran)、D-葡萄糖 (D-glucose)、D-葡萄糖胺 (D-glucosamine)、纖維二糖 (cellobiose) 等還原糖 (reducing sugar) 之醛類化合物 (aldehyde) 與幾丁聚糖的羥基及／或胺基反應形成席夫鹼 (schiff base) 後，以氰基硼氫化鈉 (sodium cyanoborohydride) 等還原所得之化合物。

另，可列舉有於幾丁聚糖的羥基及／或氨基，使氰酸 (cyanate)、硫氰酸 (thiocyanate) 反應後所得的尿素 (urea) 化物、硫尿素 (thiourea) 化物及二烷基二甲基銨鹵化物 (diallyl dimethyl ammonium halides) 或 2-氯-N,N-二乙基乙胺鹽或者其酸鹽 (hydrochloride)、3-氯-2-羥丙基二乙胺 (3-chloro-2

hydroxypropyl diethylamine)、2,3-環氧丙基二乙胺(2,3-epoxy propyl dimethylamine)、3-氯-2-羥丙基三甲基氯化銨(3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride)、或2,3-環氧丙基三甲基氯化銨(2,3-epoxy propyl trimethyl ammonium chloride)反應後所得的化合物。

此外，普通名稱可列舉有甲基幾丁聚糖、乙基幾丁聚糖、羥乙基幾丁聚糖、羥丙基幾丁聚糖、羥丁基幾丁聚糖、羥丙基羥丁基(hydroxypropyl hydroxybutyl)幾丁聚糖、二羥丙基(dihydroxy propyl)幾丁聚糖、2-羥丙基二乙胺(2-hydroxypropyl diethylamine)幾丁聚糖、氯化2-羥丙基三甲基銨(2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride)幾丁聚糖、羧甲基(Carboxy methyl)幾丁聚糖、羧乙基(Carboxy ethyl)幾丁聚糖、羧丁基(Carboxy butyl)幾丁聚糖、琥珀醯基羧甲基(succinyl Carboxy methyl)幾丁聚糖、琥珀醯基幾丁聚糖、衣康醯基(Itaconoyl)幾丁聚糖、馬來醯基(maleoyl)幾丁聚糖、乙醯基硫琥珀醯基(acetyl thio succinoyl)幾丁聚糖、戊二醯基幾丁聚糖、鄰苯二甲醯基(phthaloyl)幾丁聚糖、羥乙醯基(glycoloyl)幾丁聚糖、乳醯基(Lactoyl)幾丁聚糖、甲基羥乙醯基(methyl glycolyl)幾丁聚糖、硫羥乙醯基(thioglycolyl)幾丁聚糖、氰基乙基(cyanoethyl)幾丁聚糖、以上的鹽及其共聚物等。

本發明之組成物的幾丁聚糖濃度，係以 0.1 質量％以上為理想。幾丁聚糖的濃度未滿 0.1 質量％的情況下，不容易得到固化或不溶於水後的幾丁聚糖被膜的有效性質。又，本發明之組成物的用途之一係對基材的塗布，所以幾丁聚糖濃度以 30 質量％以下為理想。濃度比上述再高的情況下，組成物就會粘度太高，因此不適合塗層。

本發明之組成物所含有的乙醛酸，是至今所公知的交聯劑，和例如乙二醛、戊二醛等聚醛（polyaldehyde）相比，根據乙醛酸而不溶化之幾丁聚糖被膜黃變較少。

又，幾丁聚糖的不溶於水，由於和幾丁聚糖中的 1 級氨基有很強的關連，本發明中使用的幾丁聚糖，以至少 1 分子中存在 1 個以上的 1 級氨基為理想。

本發明之組成物所用的溶媒，係使用水及/或水溶性有機溶媒，其種類或質量比則所得的組成物之使用目的而調整。考慮例如組成物所含的成分之親水性、疎水性、組成物之調整、幾丁聚糖的不溶於水乾燥處理環境、基材的防水性、組成物的保管、移送、安全方面等，進而適當選擇水與有機溶媒的混合比為理想。使用水與有機溶媒的混合物時，尤其是使用酒精時，從安全性的觀點，使組成物中所含的水的含有率為 40 質量％以上者為理想。

再者，於本發明之組成物的乙醛酸的含有量，以上述幾丁聚糖的 0.1~3 倍質量為理想，同時本發明之組成物也可因 pH 調整、

溶液黏度調整等目的而包含乙醛酸以外之酸性成分、鹼成份、或者鹽等。這些其他成分的添加量並無特別限制，例如，以乙醛酸的 0.01~20 倍質量的範圍內而使用，但以維持組成物的安定性之前提下為理想。

此外，為了增加對幾丁聚糖的水介質的溶解性，於幾丁聚糖溶解時，也可將水介質加溫或是冷卻。又，本發明之組成物，為了本發明之目的之抑制處理基材的著色，最後其 pH 調整為 2 以上為理想。pH 未滿 2 的情況，於組成物其本身，或是於用該組成物所處理的基材（複合材料），會觀察到經時的著色。

上述乙醛酸以外之酸性成分，水介質中可使用溶解性的有機酸或無機酸，例如，可列舉有甲酸（formic acid）、乙酸（acetic acid）、丙酸（propionic acid）、丁酸（butyric acid）、牛磺酸（Taurine）、吡咯烷酮羧酸（Pyrrolidonecarboxyl acid）、檸檬酸（citric acid）、蘋果酸（malic acid）、乳酸（lactic acid）、羥基丙二酸酯（hydroxymalonnate）、丙二酸（Malonic acid）、琥珀酸（succinic acid）、己二酸（adipic acid）、苯甲酸（benzoic acid）、水楊酸（salicylic acid）、胺基苯甲酸（Aminobenzoic acid）、鄰苯二甲酸（Phthalic acid）、桂皮酸（Cinnamic acid）、三氯乙酸（trichloroacetic acid, TCA）、維生素 C 等有機酸、鹽酸、磷酸、硝酸、硫酸等無機酸，其中至少一種酸即可。

再者，本發明組成物之 pH 調整等所使用的鹼物質，眾所周知

的鹼金屬的氫氧化物，或碳酸鹽、氨 (ammonia)、胺，例如，列舉有氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、氨、嗎福啉 (morpholine)、N-甲基嗎福啉

(N-methylmorpholine)、三甲基胺 (trimethylamine)、三乙基胺 (triethylamine)、乙醇胺 (ethanolamine)、二乙醇胺 (diethanolamine)、三乙醇胺 (triethanolamine)、丙醇胺 (propanolamine)、二丙醇胺 (dipropanolamine)、三丙醇胺 (tripropanolamine)、N-甲基乙醇胺 (N-methylethanolamine)、N,N-二甲基乙醇胺 (N,N-dimethylethanolamine)、N-乙基乙醇胺 (N-ethylethanolamine)、N,N-二乙基乙醇胺 (N,N-diethylethanolamine)、N-甲基二乙醇胺 (N-methyldiethanolamine)、N-乙基二乙醇胺 (N-ethyldiethanolamine)、N-甲基丙醇胺 (N-methylpropanolamine)、N,N-二甲基丙醇胺 (N,N-dimethylpropanolamine)、胺基甲基丙醇 (aminomethylpropanol) 等，其中至少使用 1 種。

再者，本發明組成物添加的鹽，溶媒裡可溶的鹽，可列舉例如鹼金屬鹽、鹼土類金屬鹽、無機銨鹽等無機鹽類，例如硫鹽 (sulfonium salts)、氧鎗鹽 (oxonium salts)、有機銨鹽等有機鹽類。這些的代表例，可列舉碳酸鈉 (sodium carbonate)、碳酸鉀 (potassium carbonate)、碳酸鋰 (lithium carbonate)、

碳酸鎂 (magnesium carbonate)、碳酸氫鈉 (Sodium hydrogen carbonate)、氯化鈉 (sodium chloride)、氯化鉀 (potassium chloride)、氯化鋰 (lithium chloride)、氯化鎂 (magnesium chloride)、氯化銨 (ammonium chloride)、硫酸鈉 (sodium sulfate)、磷酸二氫鈉 (sodium dihydrogenphosphate)、溴化鈉 (sodium bromide)、溴化鉀 (potassium bromide)、碘化鈉 (sodium iodide)、碘化鉀 (potassium iodide)、碘化四甲基銨 (tetramethylammonium iodide)、氫氧化四甲基銨 (tetra butyl ammonium hydroxide)、甲醇化鈉 (Sodium methoxide)、甲醇化鉀 (potassium methoxide)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide)、氫氧化鉀 (potassium hydroxide)、硫酸鈉 (sodium sulfate)、硝酸鉀 (potassium nitrate)、酒石酸鈉 (sodium tartrate)、乳酸鈉 (sodium lactate)、醋酸鈉 (sodium acetate)、甲磺酸鈉 (sodium methanesulfonate)、檸檬酸鈉 (sodium citrate)、硼酸鈉 (sodium borate) 等，配合量 (濃度) 也無特別限制，添加足以付予的適合狀態即可。

本發明之組成物使用之水介質，通常是水或水與水溶性有機溶媒的混合溶媒，以水而言，例如可選擇蒸餾水，離子交換水，水道水等。另外，以有機溶媒而言，列舉有丙酮 (acetone)、甲基乙基酮 (methylethylketone) 等酮類 (ketones)、甲醇 (methanol)、乙醇 (ethyl alcohol)、異丙醇 (Isopropyl alcohol)

等的醇類 (alcohols)、N-甲基吡咯烷酮 (N-methylpyrrolidone)、二甲亞砜 (dimethylsulfoxide)、N,N-二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide)、二甲基乙醯胺 (dimethyl acetamide)、六甲基磷醯胺 (hexamethyl phosphoramidate)、鹵化烴類 (halogenated hydrocarbons) 等水溶性有機溶媒。

使用本發明之組成物之非水溶性幾丁聚糖被膜形成方法，係不需要將塗佈、浸漬物高溫加熱，從低溫開始用常溫進行幾丁聚糖的不溶於水，於基材表面及/或內部堆積組成物後，根據需要而除去該組成物中存在的溶媒，藉此使幾丁聚糖固化和不溶於水，而能以不溶於水幾丁聚糖覆蓋，或成為包含不溶於水幾丁聚糖的處理基材（複合體）。再者，上述不溶於水時當然也可根據需要而進行加熱。

關於上述幾丁聚糖的固化或不溶於水之機構雖然並不明顯，但或許很可認為是，因本發明之組成物所含有的幾丁聚糖的氨基與對乙醛酸反應性高的醛基之間的反應，進而達成不溶於水。

上述幾丁聚糖的不溶於水係根據本發明之組成物所含的成分或者是基材的熱敏感性，選擇不溶化條件（例如溫度或時間）即可。將本發明之組成物，應用在包含如感熱印刷紙等對熱敏感的化合物之基材時，例如，以 50℃ 以下的溫度將組成物塗佈、浸漬及乾燥即可。進一步要將溶媒從塗佈、浸漬物除去時，也可以使用低溫或減壓乾燥等方法。另一方面，以本發明之組成物來處理

具有 100°C 以上耐熱性的基材時，也可用 100°C 以上的溫度乾燥。為了更加抑制本發明之特徵之處理基材的黃變著色，係以 0°C～50°C 的溫度進行上述不溶於水處理為理想。

再者，作為本發明之組成物之固化物或不溶於水物的特性評價，係藉由保持在恆溫水槽進行上述固化物或不溶於水物的防水性評價及可使用時間特性評價。此外，關於添加香料於本發明之組成物所調製的含溶液凝膠，藉由觀察臭氣的持續過程，進行含溶液凝膠的持續釋放性的確認。

從低溫開始將本發明之組成物以常溫固化或不溶於水，再將藉此而由本發明之組成物所形成的含溶液凝膠及上述組成物，基材表面以及/或內部付予後，進行固化或不溶於水後所得的基材（複合體），為了使幾丁聚糖包含 1 級、2 級、3 級之全部之氨基，或者是包含 4 級銨基、羧基，上述複合體擁有幾丁聚糖原本的抗菌性，噴墨紀錄紙等的情況時，紀錄紙中的幾丁聚糖與墨水中的染料之間的反應性良好，且紀錄物的防水性優異。

將本發明之組成物之上述特徵，有效利用的用途係，用本發明之組成物處理的基材為，例如板狀、鋁箔狀、海綿狀、纖維狀或是立體成型物，這些的材質可列舉有金屬、玻璃、陶瓷、水泥、紙、樹脂、木材等有機、無機高分子。特別是本發明之組成物中的幾丁聚糖的不溶於水，不需要高溫處理，是以低溫進行而且著色性低，故本發明之組成物對例如紙或底片等的印刷紙、更具體

而言的噴墨紀錄紙等的處理係有用的。

〔實施例〕

接著，列舉出實施例及比較例，以更具體地說明本發明。又，本發明並不限於這些實施例。文中的「部」或「％」，在沒有特別註明的情況下係為質量基準。實施例使用的組成物的組成表示於表 1，其方法如下所述。

<實施例 1>

將 10 部幾丁聚糖（重量平均分子量 8 萬、去乙醯度 85％）分散於 80 部離子交換水中；加入 50％乙醛酸水溶液 10 部，室溫下攪拌溶解 4 小時，得到本發明之組成物。

<實施例 2～12>

幾丁聚糖（A 成分）的種類、分子量、去乙醯度（DAC）、配合量，以及乙醛酸（B 成分）、酸性成分（C 成分）、水以外的溶媒（D 成分）的種類及配合量如表 1 所示變更後的組成物，依照與實施例 1 相同的方法調製。

<比較例>

比較例使用的組成物的組成表示於表 1，其方法如下所述。

<比較例 1>

將 10 部幾丁聚糖（重量平均分子量 8 萬、去乙醯度 85%）分散於 85 部離子交換水中，加入 5 部醋酸，室溫下攪拌溶解 4 小時，得到比較例 1 之組成物。

<比較例 2>

將 10 部幾丁聚糖（重量平均分子量 8 萬、去乙醯度 85%）分散於 85 部離子交換水中，加入 5 部乳酸，室溫下攪拌溶解 4 小時。接著攪拌混合 40% 乙二醛水溶液 5 部，得到比較例 2 之組成物。

<比較例 3>

。將 10 部幾丁聚糖（重量平均分子量 8 萬、去乙醯度 85%）分散於 85 部離子交換水中，加入 5 部乳酸，室溫下攪拌溶解 4 小時。接著攪拌混合封閉異氰酸酯（blocked isocyanate）（第一工業製藥（株）製、伊拉斯頓（Elastron）BAP）60 部，得到比較例 3 之組成物。

表 1-1 組成物

實施例 比較例	A 成份				B 成份	
	種類	分子 量	DAC	配合量	種類	配合量
實施例 1	幾丁聚糖	8 萬	85%	10 部	50%GOW	10 部
實施例 2	幾丁聚糖	5 萬	94%	10 部	GOMH	5 部
實施例 3	幾丁聚糖	1 萬	98%	20 部	GOMH	5 部
實施例 4	幾丁聚糖	72 萬	83%	1 部	50%GOW	2 部
實施例 5	幾丁聚糖	13 萬	85%	5 部	50%GOW	5 部
實施例 6	幾丁聚糖	13 萬	85%	5 部	GOMH	4 部
實施例 7	幾丁聚糖	5 萬	94%	2 部	GOMH	3 部
實施例 8	甘油化幾丁聚糖	10 萬	85%	10 部	GOMH	5 部
實施例 9	甘油化幾丁聚糖	10 萬	94%	10 部	GOMH	5 部
實施例 10	陽離子化幾丁聚糖	12 萬	98%	5 部	50%GOW	5 部
實施例 11	羥丙基幾丁聚糖	9 萬	85%	5 部	50%GOW	5 部
實施例 12	羥丁基幾丁聚糖	11 萬	85%	5 部	50%GOW	5 部
比較例 1	幾丁聚糖	8 萬	85%	10 部	—	—
比較例 2	幾丁聚糖	8 萬	85%	10 部	—	—
比較例 3	幾丁聚糖	8 萬	85%	10 部	—	—

A 成份：幾丁聚糖類

DAC：去乙醯度

B 成份：乙醛酸

50%GOW：50%乙醛酸水溶液

GOMH：乙醛酸單水合物（GOMH）

表 1-2 組成物

實施例 比較例	C 成份		D 成份		E 成份		水
	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	配合量
實施例 1	—	—	—	—	—	—	80 部
實施例 2	乳酸	5 部	—	—	—	—	80 部
實施例 3	醋酸	10 部	—	—	—	—	65 部
實施例 4	—	—	—	—	—	—	97 部
實施例 5	—	—	IPA	10 部	—	—	80 部
實施例 6	乳酸	1 部	乙醇	5 部	—	—	85 部
實施例 7	—	—	甲醇	20 部	—	—	75 部
實施例 8	—	—	IPA	40 部	—	—	45 部
實施例 9	檸檬酸	3 部	—	—	—	—	82 部
實施例 10	—	—	NMP	5 部	—	—	85 部
實施例 11	—	—	—	—	—	—	90 部
實施例 12	—	—	—	—	—	—	90 部
比較例 1	醋酸	5 部	—	—	—	—	85 部
比較例 2	乳酸	5 部	—	—	交聯劑 A	5 部	85 部
比較例 3	乳酸	5 部	—	—	交聯劑 B	60 部	85 部

C 成份：酸性成份

D 成份：水以外的溶媒 IPA：異丙醇

NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮

E 成份：交聯劑 交聯劑 A：40% 乙二醛水溶液

交聯劑 B：伊拉斯頓 (Elastron)

(第一工業製藥 (股) 製)

使用依照表 1 所示的組成所調製的組成物，進行根據下述被膜形成方法所得到的被膜的防水性評價實驗以及可使用時間評價試驗。評價結果表示於表 2。

<被膜形成方法以及防水性評價方法>

將 5g 的實施例 1~12 及比較例 1~3 的組成物分別於直徑 9cm 的玻璃培養皿 (Petri Dish) 內流延後，各溶液各準備 2 份。1 份以 120°C×1 小時的加熱乾燥、另 1 份以室溫×1 星期的常溫乾燥製成被膜。被膜製成後，於玻璃培養皿中注入 40°C 的水 80ml 後，靜置於 40°C 的恆溫槽內。每 8 小時替換 40°C 的水共 2 次，觀察 24 小時後的被膜狀態，評價被膜的防水性。又，評價係按照下述的基準進行。

<防水性評價基準>

◎：不溶且膨脹也很少。

○：不溶但膨脹。

△：一部分溶解或不成形。

×：全部溶解或幾乎溶解。

<可使用時間評價方法>

將實施例 1~12 及比較例 1~3 的組成物 30 g 分別裝入 50CC 樣本瓶內拴緊，於設定為 25°C 的恒温槽內，依表 2 所記載的期間放置，觀察並評價溶液的狀態變化。又，評價係按照下述的基準進行。

<可使用時間評價基準>

○：保持不增加粘度而穩定的溶液狀態。

△：粘度增加而流動性降低。

×：凝膠化而沒有流動性。

表 2 被膜防水性評價以及可使用時間評價

實施例 比較例	被膜的防水性評價		可使用時間（保存期限）					
	加熱乾燥 之被膜	常溫乾燥 之被膜	1 小時	1 天	4 天	1 週	2 週	1 個月
實施例 1	◎	○	○	○	○	○	△	×
實施例 2	○	○	○	○	○	○	○	△
實施例 3	○	○	○	○	○	△	×	×
實施例 4	◎	◎	○	○	○	○	○	○
實施例 5	◎	◎	○	○	○	○	○	○
實施例 6	◎	◎	○	○	○	○	○	△
實施例 7	◎	○	○	○	○	○	○	○
實施例 8	◎	○	○	○	○	○	○	○
實施例 9	◎	○	○	○	○	○	○	○
實施例 10	◎	○	○	○	○	○	○	○
實施例 11	◎	○	○	○	○	○	○	○
實施例 12	◎	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	×	×	○	○	○	○	○	○
比較例 2	◎	◎	×	×	×	×	×	×
比較例 3	◎	×	○	○	○	○	○	○

從表 2 所示之防水性評價結果以及可使用時間評價結果可

知，由本發明之組成物所得之被膜，即使於常溫乾燥也具有足夠的防水性，另「1 液型」擁有一週以上的可使用時間。實施例 1～4 雖改變幾丁聚糖的分子量，但其結果相當良好。實施例 5～7 雖將溶媒換成含水酒精，但顯示出足夠的防水性和可使用時間。實施例 8～12 雖改變幾丁聚糖衍生物的種類，但任一者都是良好的結果。

比較例 1 沒有配合交聯劑，僅僅是幾丁聚糖醋酸水溶液，但常溫乾燥就不用說，於加熱乾燥所形成之被膜也沒有防水性而溶解。比較例 2 是使用乙二醛當作交聯劑，被膜防水性雖於常溫乾燥也相當良好，但可使用時間非常短。比較例 3 是使用封閉異氰酸酯化合物作為交聯劑，可使用時間良好，但若不加熱乾燥就無法得到被膜防水性。

<應用例 1>

於實施例 1 的組成物 100 g 添加 0.1 g 水溶性香料，攪拌混合 30 分鐘後，改移至可栓緊的容器內，靜置於設定為 60℃ 的恆溫槽裡。24 小時後從恆溫槽取出時，得到凝膠化的含溶液凝膠，其溶液全部呈寒天狀。打開栓放置於室內，得到的含溶液凝膠的香料臭氣持續經過一個月以上，可有效作為持續釋放性的凝膠狀負載體。

<應用例 2>

於以 0.1N 氫氧化鈉水溶液脫脂處理的鋁板表面上，將實施例 1 的組成物用塗布棒 (Bar coater) (NO.6) 塗佈，室溫下放置乾燥一週而製作處理板。因寬膠布 (登錄商標) 的剝離以確認被膜的密着性，沒有發現被膜的剝離，被膜與基材間的密着性係良好。又，所得的處理板浸漬在水中 24 小時後進行觀察，被膜沒有脫落，且將其風乾後測量被膜重量，由浸漬水前後的被膜重量測量被膜殘存率時，被膜殘存率大約為 100%。

<應用例 3>

將實施例 1 和比較例 2 的組成物，分別用塗布棒 (Bar coater) 以固形分 $5\text{g}/\text{cm}^2$ 的比例塗佈於上質紙，以 50°C 乾燥後，為了促進被膜的著色，於 120°C 的送風乾燥機進行 5 小時後，目測比較被膜的著色程度。相對於由比較例 2 的組成物所製作的被膜黃變成黃褐色，由實施例 1 的組成物所製作的被膜是著色較淺的淡黃色，與乙二醛交聯的被膜相比，黃變程度相當被抑制。

根據本發明，可提供一種組成物、由該組成物生成的含溶液凝膠、非水溶性幾丁聚糖被膜及以該組成物處理基材所製成的物品，該組成物作為「1 液型」之可使用時間長，一旦將其對基材塗佈後，不需要高溫乾燥，即使常溫乾燥，也可形成不溶於水之幾丁聚糖被膜。

【圖式簡單說明】

【主要元件符號說明】

十、申請專利範圍：

- 1.一種水性溶液組成物，其特徵係至少含有去乙醯化幾丁質及/或去乙醯化幾丁質衍生物與乙醛酸，用以使非水溶性的幾丁聚糖被膜以 50°C 以下的溫度乾燥而形成；
該去乙醯化幾丁質及/或去乙醯化幾丁質衍生物的含有量為 0.1 ~ 30 質量%，該乙醛酸的含有量為該去乙醯化幾丁質及/或去乙醯化幾丁質衍生物的 0.1 ~ 3 倍質量；
該去乙醯化幾丁質及/或去乙醯化幾丁質衍生物與乙醛酸溶解於水性媒介。
- 2.如申請專利範圍第 1 項所記載之水性溶液組成物，去乙醯化幾丁質及/或去乙醯化幾丁質衍生物係於分子內至少有 1 個 1 級氨基。
- 3.如申請專利範圍第 1 項所記載之水性溶液組成物，除乙醛酸之外至少包含 1 種酸性成分。
- 4.如申請專利範圍第 3 項所記載之水性溶液組成物，所述酸性成分具有去乙醯化幾丁質及/或去乙醯化幾丁質衍生物的溶解力。
- 5.一種含溶液凝膠，其特徵係由如申請專利範圍第 1 項所記載之水性溶液組成物所形成。
- 6.一種非水溶性被膜，其特徵係將如申請專利範圍第 1 項所記載之水性溶液組成物乾燥後所得。
- 7.一種複合體，其特徵係以如申請專利範圍第 1 項所記載之水性溶液組成物處理基材，並使去乙醯化幾丁質及/或去乙醯化幾丁質

衍生物不溶於水後製成。

- 8.如申請專利範圍第 7 項所記載之複合體，所述基材為板狀、鋁箔狀、海綿狀、纖維狀、或是立體成型物，而這些材質可為金屬、玻璃、陶磁、水泥、紙、樹脂、木材、有機高分子、或無機高分子。

年	月	日	修正	替換	頁
102	7	12			

102.7.12

十一、圖式：