

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09D105/08

C09D 5/00

F28F 13/18



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01812540.9

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1226359C

[22] 申请日 2001.7.6 [21] 申请号 01812540.9

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 12 [33] JP [31] 211677/00

[86] 国际申请 PCT/JP2001/005919 2001.7.6

[87] 国际公布 WO2002/006410 英 2002.1.24

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.9

[71] 专利权人 大日精化工业株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 日本帕卡濑精株式会社

[72] 发明人 小林诚幸 土田真也 山南隆德

田中和也 大槻哲郎 森田良治

审查员 蔡文克

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 含水组合物和用该含水组合物对制品进行表面改性

[57] 摘要

一种含水组合物的用途，其通过下列组分在含水介质中而制备：(A)二羟丙基壳聚糖，和(B)1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸，从而可以提供亲水性、抗菌性、除臭活性、手感、抗起雾性、纸张强度、染色性、防水性、防污性和/或等优良的各种制品。

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

- 1、一种为溶解在含水介质中形式的含水组合物，包括下列组分(A)和(B):  
(A)二羟丙基壳聚糖，和  
5 (B)1,2,3,4-丁烷四羧酸，  
其中所述的含水组合物当干燥并固化时可形成防水涂层；1,2,3,4-丁烷四羧酸(B)与二羟丙基壳聚糖(A)的重量比 B/A 为 0.1-3，以固体物计。
- 2、权利要求 1 的含水组合物，其中二羟丙基壳聚糖(A)的重均分子量为 10,000-3,000,000。
- 10 3、权利要求 1 的含水组合物，其中二羟丙基壳聚糖(A)的二羟基丙基化程度为 0.1-5。
- 4、权利要求 1 的含水组合物，其中所述的含水组合物的固体浓度为 1-40%重量。
- 5、权利要求 1 的含水组合物，还包括下述组分(C):  
15 (C)非离子有机化合物，所述非离子有机化合物(C)与二羟丙基壳聚糖(A)的重量比 C/A 为 0.03-3，以固体物计。
- 6、权利要求 1 的含水组合物，还包括下述组分(C')：  
(C')含氧亚烷基单元的有机化合物，所述有机化合物(C')与二羟丙基壳聚糖(A)的重量比 C'/A 为 0.03-3，以固体物计。
- 20 7、权利要求 1 的含水组合物，还包括下列组分(D):  
(D)表面活性剂，所述表面活性剂(D)与二羟丙基壳聚糖(A)的重量比 D/A 为 0.01/0.15，以固体物计。
- 8、权利要求 1 的含水组合物，还包括着色剂。
- 9、改性制品表面的方法，该方法包括下列步骤：  
25 把权利要求 1-8 中任一项的含水组合物涂布到所述制品的所述表面上；  
和  
干燥并固化由此涂布的含水组合物。
- 10、权利要求 9 的表面改性方法，其中所说的含水组合物以按固体计为 0.01-10g/m<sup>2</sup> 的涂层重量进行涂布。
- 30 11、权利要求 9 的表面改性方法，其中当干燥和固化时，在至少 100℃ 的温度下把所述的涂布含水组合物加热至少 1 秒钟。

- 12、权利要求 9 的表面改性方法，其中所述制品由选自金属、纤维、布、纸、木材、塑料、合成树脂、玻璃、和陶瓷的材料构成。
- 13、权利要求 9 的表面改性方法，其中所述的制品选自铁、铜、镁、锌、铝、和其合金。
- 5 14、权利要求 13 的表面改性方法，其中把权利要求 1-8 中任一项的含水组合物直接涂布到权利要求 13 中所述的至少一种金属的表面上，然后干燥并固化。
- 15、权利要求 14 的表面改性的方法，其中所述制品是用于空调的翅盖 (fin blank)。
- 10 16、一种制品，包括在其表面上通过干燥和固化权利要求 1-8 中任一项的含水组合物而形成的表面改性涂层。
- 17、权利要求 16 的制品，其是用于空调的翅盖。
- 18、通过干燥和固化权利要求 1-8 中任一项的含水组合物而得到的模制件或类似形成的产品。

15

含水组合物和用该含水组合物对制品进行表面改性技术领域

5 本发明涉及含水组合物，并涉及通过用该含水组合物对制品进行表面改性，更具体地，涉及用于改性制品表面的含水组合物，并涉及通过用该含水组合物对制品进行表面改性的方法。本发明提供了亲水性、抗菌性、除臭活性、手感、抗起雾性、纸张强度、染色性、防水性、防污性和/或等优良的各种产品。

10 背景技术

提供冷却、加热和脱湿功能的空调在其热交换器处装有热交换翅片。通常，形成这些热交换翅片的翅盖是由铝或铝合金制所的，这是由于希望它们具有轻的重量、优良的工作性和极好的导热性。

15 当这种空调以制冷模式运行时，把热交换器放到其室外侧等于或低于空气中水分的露点的温度下，使得引起空气中水冷凝并粘附在装在热交换器翅片门上。冷凝水在翅片表面上具有的形状取决于翅片表面和水的润湿性。在低润湿性翅片表面，冷凝水会基本上呈半球状水滴形式，并在翅片之间进一步形成水桥，从而对通过热交换器的空气流动产生阻力，因此，不利于空气的流动，还产生噪音。在一些情况中，冷凝水可能四处分散，弄脏了空调四周。

20 为了克服这些问题，已把翅盖的表面进行亲水处理。提出的方法包括：例如，使用由水玻璃等作为主要成分的组成的无机亲水剂(JP 2-42389, JP 3-77440B)；和使用有机亲水剂如组合使用多元醇、特定的水可溶聚合物和交联剂(JP 1-299877A)；使用聚丙烯酰胺(JP 1-270977A)；使用特定的亲水乙烯基单体的共聚物(JP 6-306247)，使用羧甲基纤维素聚合物、N-羟甲基丙烯酰胺、聚丙烯酸或锆化合物(日本专利 2,520,308)。

25 使用无机亲水剂的方法赋予翅盖优异的亲水性。然而，同时带来这样一个问题，即当压制如翅盖时模具要经受严重的磨损，这是因为在翅盖表面上形成的亲水涂层是由二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )作为主要组分而形成硬材料制成的。还涉及另一个问题，即在开始冷却时感到有令人不愉快的气味，这是由于亲水涂层有易于从周围环境中吸附令人不愉快气味的性能。

另一方面，在利用有机亲水剂的方法中，亲水剂本身作为微生物的营养源，从而微生物会在处理浴和在亲水涂层中生长，因此，需要防止微生物的生长。在这些方法中，若需要，向处理浴中赋予防腐性。为了防止腐烂，向处理浴中加入抗菌剂或多或少有效。向涂层中赋予抗菌活性的任何努力本身  
5 需要大量加入抗菌剂，产生了损坏涂层的亲水性的问题。为了使亲水涂层的亲水性持续更长，还提出把抗菌物质从亲水涂层的表面溶解掉。只要抗菌物质溶出，亲水涂层表现出抗菌活性，但限于表现出抗菌活性的时间内。

考虑在解决上述问题中要赋予亲水涂层抗菌活性，还提出使用具有抗菌活性的壳聚糖作为涂层形成材料，以在翅盖上形成含壳聚糖的涂层  
10 (JP7-190676 A)。这种方法需要使用有机酸或无机酸来把壳聚糖形成水溶液，因为壳聚糖不溶于水。然而，这种酸被上述冷凝水洗掉，产生了壳聚糖涂层丧失了膜强度和抗菌活性的问题。也提出了使用聚合物酸如聚丙烯酸作为上述有机酸(JP 11-293149 A)。然而，使用壳聚糖的这些方法都产生了一个问题，即当在翅盖的表面烘烤涂层时放出非常难闻的气味。因此，这些翅盖不能满  
15 意地作为空调用的翅盖。

除非把抗腐蚀涂层处理如铬处理在其上形成亲水涂层之前用于翅盖表面，大多数上述传统方法产生了一个问题，即当长期使用亲水涂层腐蚀铝并粉化。因此，在翅盖表面处理时，需要抗腐蚀底涂。从而，表面处理必须分两个步骤进行。这从经济上是不优选的。

因此，本发明的一个目的是提供一种含水组合物，其具有下列性能：优良的亲水涂层，不形成水滴，可用一步处理形成，具体地通过把含水组合物直接涂布到制品上并干燥和固化由此涂布的含水组合物而形成；涂层具有优良的机械强度，甚至在带水的湿态下也如此(后而把这种性能称为“防水”或“防水性”)，从而其具有优异的防水性和抗腐蚀性，注润滑性也极好，可经受  
20 苛刻的成形条件，并具有可以忍受的亲水性而不被粘附的润滑油等所污染；另外，涂层不从涂层形成材料中发出难闻的气味，并长期保持不出现微生物如霉菌。换句话说，涂层结合了优良的防水强度和亲水性。本发明的另一目的是提供通过使用该含水组合物对制品表面改性的方法。

#### 发明内容

30 通过下述的本发明可达到上述目的。更具体地，本发明提供了一种呈溶解在含水介质中形式的含水组合物，包括下列组分(A)和(B):

(A)二羟基丙基壳聚糖, 和  
(B)1,2,3,4-丁烷四羧酸(以下称为“BTC (B)”),

其中所述的含水组合物当干燥并固化时可形成防水涂层; 还提供了一种改性制品表面的方法, 该方法包括下列步骤:

5 把该含水组合物涂布到所述制品的所述表面上; 和干燥并固化由此涂布的含水组合物。

本发明的表面改性方法中, 当干燥和固化时, 在至少 100°C 的温度下把所述的涂布含水组合物加热至少 1 秒钟。

10 本发明的表面改性方法中, 所涂布的制品由选自金属、纤维、布、纸、木材、塑料、合成树脂、玻璃、和陶瓷的材料构成。

本发明的表面改性方法中, 所涂布的制品选自铁、铜、镁、锌、铝、和其合金。

本发明还包括通过干燥和固化上述含水组合物而得到的模制件或类似形成的产品。

15 具体实施方式

下面基于一些优选的实施方式更详细介绍本发明。

20 用于实施本发明的“二羟基丙基壳聚糖(A)”是 JP 59-8701A 中公开的物质, 并可通过如缩水甘油(2,3-环氧-1-丙醇)与壳聚糖以适当的比例反应而制备, 其中壳聚糖由 60-100%的脱乙酰基的壳多糖组成。还可以不同的商品名“甘油基-壳聚糖”在市场购得而用于本发明。

25 二羟基丙基壳聚糖为纯态不是绝对必要的。其可含有一定程度的由上述反应形成的副产物, 并可为粉状或水溶液状。二羟基丙基壳聚糖包括三种壳聚糖衍生物, 即 N-(2,3-二羟基丙基)壳聚糖、O-(2,3-二羟基丙基)壳聚糖、和 N,O-(2,3-二羟基丙基)壳聚糖。这些壳聚糖衍生物都可用于本发明。然而, 优选使用 N-(2,3-二羟基丙基)壳聚糖、或 N,O-(2,3-二羟基丙基)壳聚糖或其混合物。

30 用于本发明的二羟基丙基壳聚糖的二羟基丙基化程度可优选为约 0.1-5、优选 0.4-5。其重均分子量可优选 10,000-3,000,000, 更优选 50,000-1,000,000。重均分子量低于 10000, 造成形成强度不足的涂层, 而重均分子量超过 3,000,000 导致含水组合物的粘度过高, 从而除了把二羟基丙基壳聚糖(A)的浓度限定到相当低的量以外没有别的选择。

35 另一方面, 用于实施本发明的 BTC(B)本身也是已知的, 并可在市场上购得而用于本发明。另外, 已知把 BTC(B)与磷的含氧酸(phosphorus oxo-acid)的盐组合使用作为含羟基可水溶聚合物的催化剂(JP 7-102110A)。另一方面, 不知道防水涂层通过二羟基丙基壳聚糖(A)与 BTC(B)单独反应而制备, 而不借助于催化剂如磷的含氧酸盐。还应强调该反应不需要加入催化剂。即使该

反应不用催化剂,但该反应形成了没有微生物如霉菌生长的强防水的亲水涂层。另外,由二羟基丙基壳聚糖(A)和除了BTC(B)之外的交联剂之间反应而制备的涂层产生不愉快的气味,该气味严格限制了该体系的使用。然而,不知道二羟基丙基壳聚糖(A)和BTC(B)之间的反应防止了产生难闻的气味。

5 本发明的含水组合物可通过把作为基本组分的二羟基丙基壳聚糖(A)和BTC(B)溶解在含水介质而制备。当把该基本组分溶解在含水介质中时,若需要可进行加热。用于本发明的含水介质可优选蒸馏水,但取决于本发明含水组合物的用途,常规的自来水也可使用。另外一种方法,可使用亲水有机溶剂如醇或酮和水的混合溶剂,若需要。

10 关于用于本发明中BTC(B)与二羟基丙基壳聚糖(A)的比例,以固含量计,其重量比B/A可为0.1-3,优选0.2-2。以B/A比小于0.1使用BTC(B)异致形成防水性不足的涂层,从而在烘烤时不能充分抑止从二羟基丙基壳聚糖产生难闻的气味。另一方面,以B/A比大于3使用BTC(B)异致形成降低亲水性和柔软性的涂层,而且由于涂层的防水性不与BTC的量成比例地提高,也不经济。

15 如上所述,本发明的含水组合物也可通过把上述基本组分加入到含水介质中并任选在加热下溶解它们而制备。对基本组分的浓度没有特别限制。然而,考虑使用含水组合物的操作性,优选基本组分的总固体浓度为1-40%重量。

20 除了二羟基丙基壳聚糖(A)和BTC(B)外,本发明的含水组合物还含有非离子有机化合物(C)或含氧亚烷基单元(氧化烯的开环单元)的有机化合物(C')。

25 非离子有机化合物(C)或含氧亚烷基单元的有机化合物(C')的例子可包括,但不限于:聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚环氧丁烷、环氧乙烷和环氧丙烷的无规或嵌段共聚物、聚乙烯醇、聚氧乙烯烷基醚、含氧化亚烷基单元的聚酯、含氧化亚烷基单元的聚酰胺、用氧化乙烯单元接枝的聚乙烯醇、高级烷基醚、氧化乙烯烷基醚、烷基糖甙、烷基聚糖甙、蔗糖脂肪酸酯、甘油烷基醚、和甘油烷基酯。它们可组合或单独使用。关于它们的分子量,没有特别限制。

30 若把通过使用本发明的含水组合物而得到的制品经受苛刻的成形条件如深度拉伸或纺丝或烫平,在该含水组合物中含有非离子有机化合物(C)或含氧亚烷基单元的有机化合物(C')非常有利。

在这种情况下,非离子有机化合物(C)或含氧亚烷基单元(氧化烯的开环单元)的有机化合物(C')与二羟基丙基壳聚糖(A)之比,C/A或C'/A可优选为

35

0.3-3, 以固体物重量计。小于 0.03 的比例导致没有润滑性改善的效果。比例大于 3 导致该效果饱和并且是不优选的。

本发明的含水组合物也可含有表面活性剂(D)。关于表面活性剂(D), 可使用阴离子表面活性剂、阳离子表面或两性表面活性剂。其例子可包括、但不  
5 不限于: 聚氧乙烯十二烷基胺、聚氧乙烯十八烷基胺、二甲基十二烷基甜菜碱、烷基二氨基乙基甘氨酸、N(N'-羊毛脂脂肪酸酰胺丙基)N-乙基-N, N-二甲基铵乙基硫酸盐、月桂基甜菜碱、烷基磷酸酯甜菜碱、烷基咪唑啉、高级醇硫酸酯、高级烷基醚硫酸酯、和二烷基硫代磺基琥珀酸盐。

表面活性剂(D)与二羟基丙基壳聚糖(A)的比例 D/A 可优选为 0.01-0.15,  
10 以固体物重量计。在含水组合物中包括表面活性剂(D)可减少亲水性变差, 这是当涂布的制件在成形时在制件表面涂布的辅助润滑剂引起的。固体重量比小于 0.01 不能使生成的含水组合物具有亲水性改善的效果。另一方面, 固体重量比大于 0.15 导致差的涂层, 使得当使涂层在具有水的湿态下长期放置时涂层的防水性和耐腐蚀性变差。因此, 不优选固体重量比不在上述范围内。

15 向本发明的含水组合物中, 加入一种或多种易溶于水的壳聚糖和衍生物如羟乙基壳聚糖和羟丙基壳聚糖、低级单或二羧酸作为辅助溶剂、二酰肼如己二酸二酰肼作为稳定剂、防腐剂、防霉剂、有机溶剂、细颗粒填料、润滑剂、着色剂等。具体地, 考虑各种耐久性, 着色剂(D')的代表例是有机颜料如酞菁、偶氮、蒽醌、喹吡啶酮颜料; 无机颜料如二氧化钛、氧化铁、和复  
20 合金金属氧化物; 和炭黑。在本发明的组合物中, 这些着色剂(D')的使用量可为 0.1-10%重量。

如上述制备的本发明含水组合物, 尽管包括 BTC(B), 仍然稳定, 甚至在 5-30°C 下保存 1 个月或更长也不变稠或凝胶。因此, 其可用作一个包装处  
25 理。通过在制件表面涂布含水组合物, 并干燥由此涂布的含水组合物, 形成防水性优良的亲水涂层。当在干燥或固化时把形成的涂层暴露于 100°C 或更高的极限温度下, 得到涂层, 作为坚固粘附在制件表面上的防水涂层。

本发明的含水组合物可用于各种领域中。例如, 通过喷雾干燥该含水组  
30 合物, 可得到二羟基丙基壳聚糖的颗粒, 所述颗粒具有高的亲水性。这些颗粒可用于, 例如作为用于各种色谱技术的载体。本发明的含水组合物也可用作由天然或合成纤维制成的纤维制品、纸、合成纤维、木材、玻璃、陶瓷、陶器和陶瓷器、和合成树脂制品的表面改性剂, 并提供亲水性、抗菌活性和



除臭活性、可染性、防水性、防污性、和/或等性能优良的各种产品。本发明的含水组合物也可用于金属制品，特别是由选自铁、铜、铝、和其合金的一种金属制成的金属制品的表面处理。下面介绍把本发明的含水组合物涂布到空调用的铝制的翅盖上，把其作为代表例。

5 对在铝制翅盖的表面上形成亲水涂层的方法没有特别限制。然而，该方法可由如下所述的通过把热交换翅盖作为例子来进行。

首先，对铝盖的表面进行脱脂。可用的脱脂介质的代表例包括：但不具体限于：溶剂、表面活性剂、碱的水溶液、酸的水溶液。若表面没有玷污或盖上有油或尘埃，可简单地用 60-80℃热水洗涤表面来进行脱脂。为了可直接涂布本发明的含水组合物，得到清洁的铝表面是很重要的。

10 本发明的含水组合物直接涂布到铝表面上，然后干燥并固化。为了进一步改善抗腐蚀性，更优选事先对铝表面进行一些抗腐蚀涂布处理。对处理方法和要得到的抗腐蚀涂层的种类没有特定要求。处理方法的代表例是浸渍处理、喷雾处理、和涂布处理。抗腐蚀涂料可包括无机抗腐蚀涂料如铬酸磷和

15 锆涂料；和有机抗腐蚀涂料如聚氨酯树脂、丙烯酸酯类树脂、和苯酚树脂涂料。

向铝翅盖的清洁表面上用适宜的涂布方法涂布本发明的含水组合物，涂布方法例如为辊涂、棒涂、喷涂或浸涂，以得到 0.01-10g/m<sup>2</sup> 干涂层重量。然后在至少 100℃、更优选 130-220℃的极限温度的条件下干燥和固化因此

20 涂布的含水组合物，固化时间为 1 秒至 30 分钟，使得在翅盖上形成亲水涂层。把上述制备的热交换翅盖涂上辅助润滑油，进行成形，然后干燥，从而得到所需的热交换用的翅盖。

本发明的含水组合物也可涂在由铝组件组成的热交换器上(后涂布处理)。在这种情况下，不需要辅助润滑油，从而热交换器没有其效果。

25 当把上述制备的热交换器用作冷却装置的室内翅盖时，通过冷却的冷凝的水扩散到翅盖的整个表面，使得不形成水滴。当不形成冷凝水时，在翅盖之间不形成桥。另外，冷凝水也不造成噪音，也不扩散到四周而污染四周。另外，由本发明的含水组合物形成的涂层不发出异味，即使在其烘烤时也如此，虽然它为有机涂层。再有，该涂层基本上具有显著的抗菌和脱味活性。

30 甚至当涂有该涂层的翅盖组装在空调中如室内冷却装置或汽车冷却器并长时间使用时，在使用时也不会产生该涂层形成材料引起的异味，也不会产生

霉味或其它异味，对其使用的初始阶段也没有什么异味。另外，甚至不进行处理用铬酸盐的抗腐蚀涂布处理时，长期使用也不发生粉化。

#### 实施例

下面通过实施例和比较例更详细介绍本发明，其中所有“%”是重量百分数。然而本发明并不局限于这些实施例。用作实施例和比较例的含水组合物的配方列于表 1-1 至表层 1-3。

下面介绍作为实施例的含水组合物的制备方法。

#### 实施例 1

把二羟基丙基壳聚糖(二羟基丙基化程度: 1.1, MW: 100,000)(5g)分散在纯水(80g)中。接下来加入 BTC(15g)，把生成的混合物在室温下搅拌 4 小时以溶解，得到本发明的含水组合物。

#### 实施例 2-19

以类似于实施例 1 的方式制备本发明的含水组合物，除了改变二羟基丙基壳聚糖的二羟基丙基化程度和重均分子量(MW)和 BTC 与二羟基丙基壳聚糖的混合比，如表 1-1 和表 1-2 所示。

#### 实施例 20

把二羟基丙基壳聚糖(二羟基丙基化程度: 1.1, MW: 100,000)(5g)分散在纯水(70g)中。接下来加入 BTC(5g)，把生成的混合物在室温下搅拌 4 小时以溶解。加入浓度已调到 5%的聚环氧乙烷(MW:20000)的水溶液(5g)，接着加入纯水，使其总量为 100g。把由此得到的混合物搅拌 30 分钟，得到本发明的含水组合物。

#### 实施例 21

把二羟基丙基壳聚糖(二羟基丙基化程度: 1.1, MW: 100,000)(5g)分散在纯水(50g)中。接下来加入 BTC(5g)，把生成的混合物在室温下搅拌 4 小时以溶解。加入浓度已调到 40%的 PEO(Sanyo Chemical Industries, Ltd.的产品, MW:20000)的水溶液(12.5g)，和浓度已调到 40%的 PEO-PPO 共聚物(聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物)的水溶液(12.5g)。最后加入纯水，使其总量为 100g，由此得到本发明的含水组合物。

#### 实施例 22

以类似于实施例 20 的方法制备本发明的含水组合物，除了在用纯水最后调节总量之前，加入浓度已调到 10%的聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠(加入的

乙烯的摩尔数为 2)的水溶液(5g)。

#### 实施例 23

以类似于实施例 20 的方法制备本发明的含水组合物，除了在用纯水最后调节总量之前，加入浓度已调到 10%的 2-甲基羧甲基羟基-乙基咪唑啉翁的水溶液(10g)。

#### 实施例 24

以类似于实施例 20 的方法制备本发明的含水组合物，除了用 5%聚环氧乙烷(商品名“EENKA POVAL”，Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 的产品)的水溶液(4g)和酞菁颜料的水分散液(1g)代替聚环氧乙烷的 5%水溶液，所述水分散液的固含量为 40%。

#### 实施例 25

以类似于实施例 21 的方法制备本发明的含水组合物，除了在用纯水最后调节总量之前，加入浓度已调到 10%的 2-甲基羧甲基羟基-乙基咪唑啉翁的水溶液(10g)。

下面介绍用作比较例的含水组合物的制备方法。

#### 比较例 1

使用乳酸作为酸组分制备比较例 1。把二羟基丙基壳聚糖(二羟基丙基化程度：1.1，MW：100,000)(5g)分散在纯水(80g)中。接下来加入乳酸(5g)，把生成的混合物在室温下搅拌 4 小时以溶解。然后加入纯水得到总量为 100g，得到该比较例的含水组合物。

#### 比较例 2

使用乳酸作为酸组分，且所用的乳酸相对于二羟基丙基壳聚糖的比小于比较例 1，来制备比较例 2 的含水组合物。把二羟基丙基壳聚糖(二羟基丙基化程度：2.2，MW：70,000)(10g)分散在纯水(80g)中。接下来加入乳酸(5g)，把生成的混合物在室温下搅拌 4 小时以溶解。然后加入纯水得到总量为 100g，得到该比较例的含水组合物。

#### 比较例 3

比较例 3 是使用不经过二羟基丙基化的壳聚糖(二羟基丙基化程度：0，MW：100,000，下面简称为“壳聚糖”)。以类似于实施例 1 的方法制备该比较例 1 的含水组合物。

#### 比较例 4

把壳聚糖 (3g)分散在纯水(50g)中。接下来加入柠檬酸(6g),把生成的混合物在室温下搅拌 4 小时以溶解。之后,加入聚丙烯酸(商品名“Jurymer AC10H, Nihon Junyaku Co., Ltd.)的 20%水溶液(35g)。然后加入纯水得到总量为 100g,得到该比较例的含水组合物。

5 比较例 5

向纯水(30g)中加入浓度已调到 10%的聚乙烯醇(商品名“DENKA POVAL K05”; Denka Kagaku Kogyo kabushiki Kaisha 的产品)的水溶液(50g)。接着加入 BTC(5g),把得到的混合物在室温下搅拌 1 小时。最后加入纯水得到总量为 100g,从而制备该比较例的含水组合物。

10 比较例 6

向纯水(30g)中加入浓度已调到 10%的聚乙烯醇(商品名“DENKA POVAL K05”; Denka Kagaku Kogyo kabushiki Kaisha 的产品)的水溶液(50g)。接着加入脲树脂(商品名“Cymel UFR65”, Mitrui Chemicals, Inc.的产品)的 65%水溶液(4g),把得到的混合物搅拌 1 小时。另外,把浓度已调到 50%的聚酰胺树脂(商品名“AQ Nlyon P-70”, Toray Industries, Inc.的产品)的水溶液(10g),接着在室温下搅拌 1 小时。最后加入纯水得到总量为 100g,从而制备该比较例的含水组合物。

表 1-1  
含水组合物

	组分(A)			组分(B)		组分(C)和/或 C'		组分(D)和/或 D'		水 重量份
	二羟基丙 基化程度	MW ( $\times 10^4$ )	重量份	种类	重量份	种类	重量份	种类	重量份	
实施例 1	1.1	10	5	BTC	15	—	—	—	—	80
实施例 2	1.1	10	5	BTC	10	—	—	—	—	85
实施例 3	1.1	10	5	BTC	5	—	—	—	—	90
实施例 4	1.1	10	5	BTC	1	—	—	—	—	94
实施例 5	0.5	9	5	BTC	5	—	—	—	—	90
实施例 6	1.8	10	5	BTC	5	—	—	—	—	90
实施例 7	3.7	11	5	BTC	5	—	—	—	—	90
实施例 8	5	13	5	BTC	5	—	—	—	—	90
实施例 9	1.1	5	15	BTC	15	—	—	—	—	70
实施例 10	1.1	40	3	BTC	3	—	—	—	—	94
实施例 11	2.2	7	10	BTC	5	—	—	—	—	85
实施例 12	2.3	70	1.5	BTC	1	—	—	—	—	97.5

表 1-2  
含水组合物

	组分(A)			组分(B)		组分(C)和/或 C'		组分(D)和/或 D'		水	
	二羟基丙基化程度	MW ( $\times 10^4$ )	重量份	种类	重量份	种类	重量份	种类	重量份	种类	重量份
实施例 13	1.1	10	5	BTC	1.5	—	—	—	—	—	93.5
实施例 14	1.3	8	5	BTC	5	—	—	—	—	—	90
实施例 15	1.3	8	5	BTC	5	—	—	—	—	—	90
实施例 16	1.3	8	5	BTC	5	—	—	—	—	—	90
实施例 17	1.1	10	5	BTC	1.3	—	—	—	—	—	94.7
实施例 18	0.25	9	5	BTC	5	—	—	—	—	—	90
实施例 19	1.3	8	5	BTC	5	—	—	—	—	—	90
实施例 20	1.1	10	5	BTC	5	PEO	0.25	—	—	—	89.75
实施例 21	1.1	10	5	BTC	5	PEO/ PEO+PPO	5/5	—	—	—	80
实施例 22	1.1	10	5	BTC	5	PEO	0.25	阴离子表面活性剂	0.5	—	89.25
实施例 23	1.1	10	5	BTC	5	PEO	0.25	两性表面活性剂	1	—	88.75

表 1-3 含水组合物

	组分(A)		组分(B)		组分(C)和/或 C'		组分(D)和/或 D'		水 重量份
	二羟基丙 基化程度	MW ( $\times 10^4$ )	种类	重量份	种类	重量 份	种类	重量份	
实施例 25	1.1	10	BTC	5	PEO/ PEO+PPO	5/5	两性表面 活性剂	1	79
对比例 1	1.1	10	乳酸	5	—	—	—	—	90
对比例 2	2.2	7	乳酸	5	—	—	—	—	85
对比例 3	壳聚糖(5份), BTC(15份)								
对比例 4	壳聚糖(3份), 聚丙烯酸(7份), 柠檬酸(6份)								
对比例 5	PVA(5份), BTC(5份)								
对比例 6	PVA(5份), 脲树脂(2.6份), 聚酰胺树脂(5份)								

组分(A): 二羟基丙基壳聚糖; 组分(B): BTC; 组分(C): 非离有机化合物; 组分(C'): 含氧化亚烷基单元的有机化合物; 组分(D): 表面活性剂; 组分(D'): 着色剂 PVA: 聚乙烯醇。

比较例 3 - 6 中的括号中的份数为“重量份”。

聚丙烯酸: 使用“Jurymer AC10H(商品名, Nihon Junyaku Co., Ltd.的产品, 固体浓度: 20%; MW: 50,000)。

聚乙烯醇: 使用“DENKA POVAL K05”; (商品名 Denki Kagaku Kogyo kabushiki Kaisha 的产品)。

脲树脂: 使用“Cymel UFR65”(商品名, Mitru Chemicals, Inc.的产品, 固体浓度: 65%)。

聚酰胺树脂: 使用“AQ Nylon P-70”(商品名, Toray Industries, Inc.的产品, 100%)。

根据表 1-1 至表 1-3 中的配方制备含水组合物, 通过下述亲水涂层形成方法制备铝翅盖, 并通过下述评估方法进行其评估测试。评估测试结果列于表 2-1-表 2-5。

#### 预处理方法

- 5 把碱性脱脂剂, “Fine Cleaner 4377K”(商品名, Nihon Parkerizing Co., Ltd. 的产品)用自来水稀释到 2%, 得到水溶液。对着 100-110 $\mu$ m 厚的每个铝板的表面, 在 60 $^{\circ}$ C 下喷淋该水溶液 10 秒钟进行碱性脱脂。然后用自来水洗涤铝板并干燥, 得到清洁的铝板。

#### 亲水涂层的形成方法

- 10 向如上所述的通过碱性脱脂处理而清洁的铝板(10cmx10cm)的表面上, 通过棒涂仪分别涂布实施例 1-25 和比较例 1-6 的含水组合物, 得到 1g/m<sup>2</sup> 的干涂层重。然后在表 2-1-表 2-5 所示的相应条件下干燥和固化在其上涂有含水组合物的铝板, 得到用于下列评估的样品。

#### (1)无味评估测试

- 15 使用这些样品, 立即进行感官测试。根据下列标准在 6 个阶段评估其味道。

#### 评估标准

- 5: 甚至往样品上呵气后闻样品也没有味道。  
4: 往样品上呵气后闻样品有非常小的味道。  
20 3: 不向样品上吹气时没有气味, 但往样品上呵气后有轻微味道。  
2: 不向样品上吹气时没有气味, 但往样品上呵气后有味道。  
1: 甚至当不向样品吹气时也明显有气味。  
0: 甚至当不向样品吹气时有强烈气味。

#### (2)防水性评估测试

- 25 把每个样品浸在纯水中 24 小时, 然后在控制在 100 $^{\circ}$ C 的鼓风干燥器中干燥 30 分钟。让样品冷却到室温后, 对样品进行称重。根据下式测定涂层残余物的百分数, 并根据下列标准把样品的防水性分成五个等级。

C-A

涂层残余物的百分数=  $\frac{\text{C-A}}{\text{B-A}}$  x 100 (%)

30

B-A



其中

A: 在对表面进行亲水处理之前的铝板的重量。

B: 在对表面进行亲水处理之后的铝板的重量。

C: 在对表面亲水处理后在水中浸泡 24 小时后铝板的重量。

5 防水性的评估标准

5: 涂层残余物的百分数 $\geq 95\%$

4:  $95\% >$  涂层残余物的百分数 $\geq 80\%$

3:  $80\% >$  涂层残余物的百分数 $\geq 70\%$

2:  $70\% >$  涂层残余物的百分数 $\geq 50\%$

10 1:  $50\% >$  涂层残余物的百分数

(3)亲水性评估

(3)-1 初始亲水性

把纯水(2 $\mu$ L)滴到保持在水平位置上的每个样品的表面上。通过接触角仪(“CA-X Model”, 商品名, 由 KYOWA INTERFACE SCIENCE CO., LTD.

15 制造)测量由此形成的水滴的接触角, 根据下列标准评估其初始亲水性。

初始亲水性的评估标准

5: 接触角 $< 5^\circ$

4:  $5^\circ \leq$ 接触角 $< 10^\circ$

3:  $10^\circ \leq$ 接触角 $< 15^\circ$

20 2:  $15^\circ \leq$ 接触角 $< 20^\circ$

1:  $20^\circ \leq$ 接触角 $< 30^\circ$

0:  $30^\circ \leq$ 接触角

(3)-2 可以忍受的亲水性

25 在挥发压制油”RF-190”(商品名, Showa Shell Sekiyu K.K.的产品)把每个样品浸泡 1 分钟后, 对样品在  $150^\circ\text{C}$  进行干燥 5 分钟。把两类样品, 一类是不用挥发性压制油处理(可忍受的亲水性 A), 另一类是用挥发性压制油处理(可忍受的亲水性 B), 在流动的纯水中浸泡 200 小时, 然后在控制在  $80^\circ\text{C}$  的鼓风干燥器中干燥 1 小时, 以类似于初始亲水性测试中的方式测量水滴的接触角, 根据下列标准评估其可忍受的亲水性。

30 可忍受的亲水性 A 的评估标准

5: 接触角 $< 10^\circ$

- 4:  $10^{\circ} \leq \text{接触角} < 15^{\circ}$   
 3:  $15^{\circ} \leq \text{接触角} < 20^{\circ}$   
 2:  $20^{\circ} \leq \text{接触角} < 30^{\circ}$   
 1:  $30^{\circ} \leq \text{接触角} < 40^{\circ}$
- 5 0:  $40^{\circ} \leq \text{接触角}$
- 可忍受的亲水性 B 的评估标准
- 5: 接触角  $< 10^{\circ}$   
 4:  $10^{\circ} \leq \text{接触角} < 20^{\circ}$   
 10 3:  $20^{\circ} \leq \text{接触角} < 30^{\circ}$   
 2:  $30^{\circ} \leq \text{接触角} < 40^{\circ}$   
 1:  $40^{\circ} \leq \text{接触角} < 50^{\circ}$   
 0:  $50^{\circ} \leq \text{接触角}$
- (4)耐腐蚀评估
- 15 把每个样品进行喷盐试验,最多进行到第 500 个小时。在纯水在样品表面上并沿着表面流动后,在控制在  $80^{\circ}\text{C}$  的鼓风干燥器中干燥 1 小时,根据下列标准评估其外观。
- 耐腐蚀性评估标准
- 5: 腐蚀面积百分数=0%  
 20 4:  $0\% < \text{腐蚀面积百分数} < 5\%$   
 3:  $5\% < \text{腐蚀面积百分数} < 10\%$   
 2:  $10\% < \text{腐蚀面积百分数} < 30\%$   
 1:  $30\% < \text{腐蚀面积百分数} < 70\%$   
 0:  $70\% < \text{腐蚀面积百分数}$
- 25 (5)润滑性评估测试
- 为了评估每个样品的润滑性,测定其摩擦的 Bowden 系数。在样品的表面设定 Bowden 球/平面摩擦系数和磨损测试仪(由 Toyo Baldwin Co.制造),滑动工/16`钢球来计算初始摩擦系数。按照下列评估标准。
- 润滑性的评估标准
- 30 5: 摩擦系数  $< 0.1$   
 4:  $0.1 \leq \text{摩擦系数} < 0.15$

3:  $0.15 \leq \text{摩擦系数} < 0.2$

2:  $0.2 \leq \text{摩擦系数} < 0.3$

1:  $0.3 \leq \text{摩擦系数} < 0.4$

0:  $0.4 \leq \text{摩擦系数}$

- 5 评估润滑性可模拟成形性。上述评估标准的至少 3 分表示实际使用时不会产生问题的成形水平。

表 2-1  
评估结果

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
金属		A1	A1	A1	A1	A1	A1
预处理		只脱脂	只脱脂	只脱脂	注 2	只脱脂	只脱脂
染色 和 固化 条件	温度(°C)	200	200	200	200	200	200
	时间	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒
评 估 的 性 能	无味	5	5	5	4	5	5
	防水性	4	4	5	5	4	5
	初始的亲水性	4	4	5	4	4	5
	可以忍受的亲水性 A	4	4	5	4	4	5
	可以忍受的亲水性 B	4	4	4	4	4	4
	耐腐蚀性	5	注 1	5	5	5	5
	润滑性	4	4	4	4	4	4

注 1: 在实施例 2 中, 将铜(JIS C1220)作为金属, 省去抗腐蚀评估。

- 5 注 2: 在实施例 4 中, 用铬酸磷处理作为预处理。用“ALCHROM K702”(商品名, Nihon Parkerizing Co., Ltd.的产品), 在 50°C 下喷雾处理 5 秒钟, 得到 20mg/m<sup>2</sup> 的 Cr 涂层重。

表 2-2

评估结果

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
金属		A1	A1	A1	A1	A1	A1
预处理		只脱脂	只脱脂	只脱脂	只脱脂	只脱脂	只脱脂
染色 和 固化 条件	温度(°C)	200	200	200	200	200	200
	时间	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒
评估的 性能	无味	5	5	5	5	5	5
	防水性	5	5	5	5	5	5
	初始的亲水性	5	5	5	5	5	5
	可以忍受的亲水性	5	5	5	5	5	5
	可以忍受的亲水性	4	4	4	4	4	4
	耐腐蚀性	4	5	5	5	4	4
	润滑性	4	4	4	4	4	4

表 2-3

## 评估结果

		实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
金属		A1	A1	A1	A1	A1	A1
预处理		只脱脂	只脱脂	只脱脂	只脱脂	只脱脂	只脱脂
染色 和 固化 条件	温度(°C)	220	220	160	130	200	200
	时间	1 分钟	15 秒	1 分钟	30 分钟	30 秒	30 秒
评 估 的 性 能	无味	4	5	4	5	3	5
	防水性	4	5	4	5	3	4
	初始的亲水性	4	5	4	4	4	3
	可以忍受的亲水性	4	5	5	5	3	3
	可以忍受的亲水性	4	4	4	4	3	3
	耐腐蚀性	5	5	4	4	4	4
	润滑性	4	4	4	4	4	4

表 2-4

## 评估结果

		实施 例 19	实施 例 20	实施 例 21	实施 例 22	实施 例 23	实施 例 24	实施 例 25
金属		A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
预处理		只脱 脂	只脱 脂	只脱 脂	只脱 脂	只脱 脂	只脱 脂	只脱 脂
染色 和 固化 条件	温度(°C)	90	200	200	200	200	200	200
	时间	30 分 钟	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒
评估的 性能	无味	3	5	5	5	5	5	5
	防水性	4	5	5	4	4	4	3
	初始的亲 水性	4	5	5	5	5	5	5
	可以忍受 的亲水性	3	5	5	5	5	5	5
	可以忍受 的亲水性	4	4	4	5	5	5	5
	耐腐蚀性	3	5	5	4	4	4	3
	润滑性	3	5	5	5	5	5	5

表 2-5

## 评估结果

		对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6
金属		A1	A1	A1	A1	A1	A1
预处理		只脱脂	只脱脂	只脱脂	只脱脂	只脱脂	只脱脂
染色 和 固化 条件	温度(°C)	200	200	200	200	200	200
	时间	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒	30 秒
评 估 的 性 能	无味	0	0	4	0	2	4
	防水性	2	2	4	1	4	4
	初始的亲水性	3	4	2	4	3	3
	可以忍受的亲水性	1	1	2	1	2	2
	可以忍受的亲水性	0	0	1	0	0	0
	耐腐蚀性	2	2	1	0	2	2
	润滑性	1	1	2	2	1	2



关于评估结果,认为至少为3的分数在实际使用中不会产生任何问题。

从表面活性剂 2-1 至表 2-5 中可知,由于在本发明中使用 BTC(B),在所有的无异味性、防水性和亲水性方面均有好的结果。在实施例 1-4 中,通过以变量加入 BTC 来制备含水组合物。它们在表 2-1 中所示的评估结果良好。

5 在实施例 5-8 中,通过使用二羟基丙基化程度改变的二羟基丙基壳聚糖(A)来制备含水组合物。它们的评估结果良好。在实施例 9-12 中,用具有变化的重均分子量二羟基丙基壳聚糖样品(A)来进行测试,且生所的含水组合物具有不同的浓度。在实施例 13-16 中,用变化的干燥和固化条件来进行测试。实施例 9-16 的结果均可以接受。

10 另外,甚至在实施例 2 中当把亲水涂层涂到不同的金属上,或甚至在实施例 4 中把抗腐蚀涂布处理作为预处理时,也可得到良好的性能。

在实施例 17 中,用 BTC(B)和二羟基丙基壳聚糖(A)以 B/A 重量比为 0.06 制备含水组合物。在无异味性、防水性和可以忍受的亲水性方面性能稍降落低。在实施例 18 中,使用二羟基丙基化程度为 0.25 的二羟基丙基壳聚糖(A),  
15 使得亲水性稍微降低。从这些结果可知,更优选 BTC(B)与二羟基丙基壳聚糖(A)的重量比, B/A, 为 0.1-3, 还优选二羟基丙基壳聚糖(A)的二羟基丙基化程度为 0.4-5。

从实施例 19 可知,干燥或固化温度低于 100°C 导致可以忍受的亲水性一些降低,因此,优选干燥或固化温度为 100°C 或更高。

20 在实施例 20-25 中,加入二羟基丙基壳聚糖(A)和 BTC(B)的含水组合物,和具有氧化亚烷基单元的非离子有机化合物(C)或有机化合物(C')、表面活性剂(D)或着色剂(D')。相比实施例 1-19 中的含水组合物,这些含水组合物使得在用压制油处理后提高了可以忍受的亲水性和润滑性两者。因此,知道:当把其上具有亲水涂层的制品擦上压制油和/或苛刻成形时更优选实施例  
25 20-24 的含水组合物。

从实施例 25 可知:表面活性剂(D)和二羟基丙基壳聚糖(A)以 D/A 重量比为 0.2 加以使用,使得耐腐蚀性和防水性有一些降低,因此,更优选 D/A 的重量比为 0.15 或更低。

另外,没有一个实施例中的含水组合物变稠或凝胶,甚至过了 30 天后  
30 也如此。

在比较例 1 和 2 中,通过把酸组分从 BTC(B)变成乳酸来制备含水组合

物。这种变化导致在无异味性、防水性、可忍受的亲水性和润滑性方面变差。

在比较例 3 中，用未二羟基丙基化的简单壳聚糖和 BTC(B)来制备含水组合物。除了无异味性和防水性外，该含水组合物的所有性能均差。

5 在比较例 4 中，用壳聚糖和聚丙烯酸来制备含水组合物。该含水组合物在无异味性、防水性、可忍受的亲水性和耐腐蚀性方面结果差。

在比较例 5-6 中，用其它的水可溶高分子化合物制备含水组合物。在用压制油处理后这两种含水组合物在可忍受的亲水性上都差。

下面介绍本发明的含水组合物的一些其它的应用例。

#### 应用例 1

10 以 1: 1 的重量比，配制二羟基丙基壳聚糖(二羟基丙基化程度: 1.1, 分子量: 100,000)和 BTC 成为二羟基丙基壳聚糖浓度为 0.5%的水溶液。把 40x40cm 见方的布浸入该含水组合物中，在辊式绞拧机上以 100%的绞速绞扭该含水溶液。在热空气干燥器上在 150℃下热处理 5 分钟，把防水涂层牢固地涂在布上。由此处理的布手感软。根据 JIS L1902-98 测定处理后的布的  
15 抗菌活性。

样品细菌: 金黄色酿脓葡萄球菌

循环洗涤(10 循环, JIS L0217 103)

可接受的标准: 制菌活性 $\geq$ 2.2

20	制菌活性	
	洗涤前	洗涤后
棉	5.1	4.3
聚酯/棉混合	4.5	3.9
丙烯酸酯纤维	3.5	3.0
丝	4.2	4.0
25 羊毛	3.7	3.0

从上面结果可知: 根据本发明处理的布甚至在洗涤 10 次后仍保留充分的抗菌活性。

#### 应用例 2

30 以 1: 1 的重量比向实施例 1 的含水组合物中加入异丙醇制备溶液，用棒涂仪把该溶液分别涂布到透明的聚酯膜、白纸张和层压的木板上，得到 0.5g/m<sup>2</sup>的干涂层重量，然后在热空气干燥器上在 130℃下热处理 3 分钟。把

一滴水滴到处理的聚酯膜的处理表面上，观察处理表面上可能有的变化。在涂层上没有观察到明显的溶胀，甚至当摩擦时涂层也没有分层。用染料基油墨，用 Seiko Epson Corporation 制造的喷墨打印机印刷处理的白纸张。处理的白纸张成功印刷而没有出现任何问题。为了比较，把印刷的处理的纸张和未处理的类似印刷的纸张放置 1 天，把水滴到其印刷的表面上。在未处理的纸张中油墨模糊，而根据本发明处理的纸张中印刷品基本上不出现污点。因此，本发明的处理对染料的固定非常有效。另外，把笔刷在用本发明的方法处理的层压木板上画画。与未处理的层压木板相比，处理的木板在染色后色彩优异，并使画面具有良好的防水性。

#### 10 应用例 3

把实施例 1 的含水组合物涂到镜子的玻璃面上，得到  $1\text{g}/\text{m}^2$  的干涂层重，然后在  $180^\circ\text{C}$  下热处理 2 分钟。把由此处理的镜子放在浴室中，观察带有蒸气和附上水滴的起雾或发混情况。该镜子有良好的抗起雾性能。另外，把处理后的镜子浸在水中 24 小时，测量处理表面的铅笔硬度。发现其铅笔硬度为“H”，对涂层的粘附性也好。

#### 工业用途的开发

如上所述，本发明可提供含水组合物和通过使用该含水组合物而进行表面改性的方法。该含水组合物和表面改性的方法具有特别的性能。具体是，每种含水组合物通过单步处理，具体是直接把含水组合物涂到制件的表面上并对其干燥和固化，可形成优良的亲水涂层，在其上不允许形成水滴。另外，该涂层具有优良的防水强度，甚至在具有水的湿态下也如此，因此，防水性和耐腐蚀性好。涂层润滑性好，从而可经受苛刻的成形条件。涂层具有可忍受的亲水性，而不会粘上润滑油等而被弄脏。另外，涂层不会从涂层形成材料中发出异味，并且长时间后仍不会出现如霉菌的微生物。

25