

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：97108484 (由36116838分割)

※ 申請日期：96.5.11

※ I P C 分類：

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

羥烷基化幾丁聚醣溶液

SOLUTION OF HYDROXYALKYLATED CHITOSAN

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 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 山崎 哲 / YAMAZAKI Akira

2. 佐藤 貴哉 / SATO Takaya

3. 山南 隆德 / SANNAN Takanori

4. 小林 誠幸 / KOBAYASHI Nobuyuki

5. 土田 真也 / TSUCHIDA Shinya

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：

日本/2006 年 8 月 4 日/特願 2006-213786

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種羥烷基化幾丁聚醣（Hydroxyalkylation chitosan）溶液及其使用。

【先前技術】

幾丁聚醣係天然存在的多糖，工業上藉由將自蝦或蟹等甲殼類分離之幾丁質（chitin）進行脫乙酰（acetyl）化而生產。由於該幾丁聚醣具有制膜性、抗菌性、保水性及凝集能力等功能，因此作為功能性高分子實用於各方面，尤其是最近作為可賦予該等功能之安全性功能賦予劑推進應用於各種基材中。例如，於專利文獻1中，揭示有含有幾丁聚醣類及金屬化合物之水性底層處理劑。又，亦廣泛用作各種薄膜、不織布及纖維產品中之抗菌性賦予塗布劑。該等塗布劑中，業者期望之技術之一係使用幾丁聚醣或其衍生物之水以外之溶劑的溶液。

幾丁聚醣其本身不溶解於水中，亦不溶解於有機溶劑中，但於檸檬酸、乙酸或乳酸等有機酸之稀酸水溶液中，幾丁聚醣與有機酸形成鹽而溶解。將該幾丁聚醣之稀酸水溶液塗布於各種基材上，且使水分蒸發，藉此可形成乾燥狀態下牢固之薄膜，可將幾丁聚醣所具有之獨特功能簡單賦予各種基材上。

又，塗布幾丁聚醣溶液之基材表面為親水性之情形時，幾丁

聚醣溶液亦可係水溶液，但基材表面為疏水性或親油性之情形時，若塗布幾丁聚醣衍生物之水溶液，則該塗液中引起排斥而無法獲得均質被膜。因此，對於表面為疏水性或親油性之基材，期望一種使用除水以外之溶劑之幾丁聚醣衍生物之溶液，但至今未知還未發現適於塗布疏水性或親油性之表面的使用除水以外之溶劑之幾丁聚醣衍生物溶液。

又，雖然幾丁聚醣可良好溶解於稀酸水溶液中，但還未發現除了稀酸水溶液以外，可有效溶解幾丁聚醣之溶劑、尤其是適於塗布用途之溶劑。關於幾丁聚醣衍生物，若除去取代度高者，則亦未發現除了稀酸水溶液以外，適於溶解之溶劑、尤其是適於塗布用途之溶劑。因此，業者期望開發一種可製備適於塗布疏水性或親油性表面之幾丁聚醣衍生物溶液的除水以外之溶劑（有機溶劑）。

進而，從至今為止普遍使用之幾丁聚醣水溶液獲得之乾燥薄膜中，殘存有機酸，故存在該薄膜表示對於水之溶解性且欠缺耐水性之課題。

又，與普通高分子之情形相同地，亦可於幾丁聚醣水溶液中添加各種交聯劑，交聯所形成之被膜（例如，參照日本發明專利第 2781990 號公報）。該方法係藉由準確選擇所使用之交聯劑或使用條件，亦可以一個步驟簡單交聯，並且具有在水中幾乎不膨脹之高耐水性，故不溶解於水中，但具有很多吸收水且可調整大

幅度膨脹為止之被覆膜之性質等優點，因此廣泛應用於普通工業用途。

然而，因至今所知之交聯劑具有高反應性，故其存在著於混合交聯劑後之溶液中之適用期 (pot life) 短；以及，所形成之被膜之耐水性增加，但該被膜所具有之幾丁聚醣原先性質減弱等問題。

【專利文獻 1】日本專利特開 2003-201576 號公報

【發明內容】

因此，本發明之目的在於提供一種可形成於常溫下無法交聯且穩定、加熱乾燥後耐水性優異之幾丁聚醣被膜，並適於塗布單成分疏水性或親油性表面之幾丁聚醣衍生物之溶液及使用該溶液之基材之包覆方法。

上述目的可藉由以下本發明而實現。即，本發明提供一種羥烷基化幾丁聚醣溶液，其特徵在於：於非質子性極性溶劑中，含有羥烷基化幾丁聚醣及有機酸或其衍生物。

於上述本發明中，較佳地非質子性極性溶劑為自 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及二甲亞砜所組成族群中選擇之至少 1 種；有機酸為多元酸；多元酸為自均苯四甲酸、檸檬酸、偏苯三甲酸、蘋果酸、聚順丁烯二酸、鄰苯二甲酸及琥珀酸所組

成族群中選擇之至少 1 種。

又，於上述本發明中，較佳地有機酸或其衍生物之使用量係相對於每 100 質量份之羥烷基化幾丁聚醣，為 20~300 質量份；羥烷基化幾丁聚醣之濃度為 1~40 質量%；羥烷基化幾丁聚醣之羥烷基化度為 0.2 以上；羥烷基化幾丁聚醣係以 1 質量%濃度溶解於脫乙酰化度為 30%以上且 1 質量%之乙酸水溶液中時之黏度為 1 mPa·s~10,000 mPa·s 的幾丁聚醣之羥烷基化物。

又，本發明提供一種基材之包覆方法，其特徵在於，包括：使上述本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液附著於基材表面之步驟，及將該步驟中獲得之基材，於 100℃ 以上加熱 1 秒鐘以上之步驟。於該方法中，較好的是上述羥烷基化幾丁聚醣溶液含有有機或無機粒子，基材為金屬性物品。

根據本發明，可提供一種無需使用交聯劑等其他藥劑，亦可於疏水性或親油性表面形成耐水性優異之幾丁聚醣被膜之羥烷基化幾丁聚醣溶液及使用該溶液之基材之被覆方法。

【實施方式】

其次，列舉較佳實施形態，更詳細說明本發明。

如上所述，至今未知還未發現使用適於塗布疏水性或親油性表面之有機溶劑的幾丁聚醣衍生物（羥烷基化幾丁聚醣）之溶液。因此，本發明者等人積極討論用以使羥烷基化幾丁聚醣溶解於有

機溶劑之條件，結果發現若將羥烷基化幾丁聚醣及有機酸或其衍生物（以下，有時包括衍生物稱作「有機酸」）添加至各種非質子性極性溶劑中，則使羥烷基化幾丁聚醣與有機酸進行相互作用，從而可獲得羥烷基化幾丁聚醣溶液。

又，使上述羥烷基化幾丁聚醣溶液塗布於基材表面，繼而藉由減壓乾燥蒸發去除溶劑形成被膜，且將該基材於 180°C 以上加熱 30 秒後，將基材浸漬於水中時，即便 24 小時後，目視被覆膜亦無任何變化，確認所形成之被膜為耐水性被膜。

上述本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液，其特徵在於：於非質子性極性溶劑中，含有羥烷基化幾丁聚醣及有機酸。

作為本發明中所使用之羥烷基化幾丁聚醣，較好的是例如，如羥乙基幾丁聚醣、羥丙基幾丁聚醣、羥丁基幾丁聚醣、甘油化幾丁聚醣般具有幾丁聚醣之胺基中加成氧化烯（Alkylene Oxide）或環氧乙烷甲醇（Oxirane methanol）之結構，且使幾丁聚醣與氧化烯或環氧乙烷甲醇反應而製造，但本發明中所使用之羥烷基化幾丁聚醣並未限定於此，亦可相同之方式使用藉由其他方法製造之羥烷基化幾丁聚醣。又，上述氧化烯或環氧乙烷甲醇可單獨使用，亦可將複數種混合使用。

使幾丁聚醣與氧化烯進行反應而製造本發明中所使用之羥烷基化幾丁聚醣之情形時，將幾丁聚醣，攪拌分散至例如含水異丙醇（isopropyl alcohol）等含水醇介質中或水中，從而實施。此

處，例如使用氫氧化鈉等調整為鹼性後，添加氧化烯，進行加熱攪拌，藉此可獲得羥烷基化幾丁聚醣。

又，使幾丁聚醣與環氧乙烷甲醇進行反應而製造本發明中所使用之甘油化幾丁聚醣之情形時，將幾丁聚醣，預先攪拌分散至例如含水異丙醇中，於其中添加環氧乙烷甲醇，繼而進行加熱攪拌，藉此可獲得甘油化幾丁聚醣。再者，於本發明中，下述甘油化幾丁聚醣亦包含於羥烷基化幾丁聚醣中。

如上所述，就非質子性極性溶劑中之羥烷基化幾丁聚醣之溶解性方面而言，幾丁聚醣中之氧化烯或環氧乙烷甲醇之加成率（羥烷基化度：無單元）較好的是構成幾丁聚醣之每 1 個（1 莫耳）吡喃糖環（pyranose）之 0.2（莫耳）以上且 4（莫耳）以下。為了獲得上述羥烷基化度，較好的是實施上述方法時，添加構成幾丁聚醣之每 1 個（1 莫耳）吡喃糖環之 0.3（莫耳）以上且 10（莫耳）以下之氧化烯或環氧乙烷甲醇，進行反應。若上述羥烷基化度未達 0.2，則非質子性極性溶劑中之溶解性不充分，另一方面，即便上述羥烷基化度超過 4，非質子性極性溶劑中之溶解性亦無改變，因此設定羥烷基化度大於上述範圍，較為不經濟。

於本發明中，對於成為上述羥烷基化幾丁聚醣之原料之幾丁聚醣之起源及製造方法，並無特別限定，可使用自先前工業上生產之任一幾丁聚醣。又，對於幾丁聚醣之脫乙酰化度及聚合度，亦無特別限制，幾丁聚醣之脫乙酰化度較好的是 30% 以上，更好

的是 70%~100%，更好的是 80%~100%。

又，上述幾丁聚醣，較好的是含有 1 質量%該幾丁聚醣及 1 質量%乙酸之水溶液中，該水溶液（20℃）之黏度為 1 mPa·s~10,000 mPa·s。若上述脫乙醯化度未達 30%，則非質子性極性溶劑中之藉由與氧化烯或環氧乙烷甲醇之反應而獲得之羥烷基化幾丁聚醣之溶解性不充分，若上述黏度未達 1 mPa·s，則所形成之被膜之強度不充分，另一方面，若上述黏度超過 10,000 mPa·s，則羥烷基化幾丁聚醣溶液之黏度過高，必須明顯降低羥烷基化幾丁聚醣之濃度，故較不理想。

作為成為本發明中所使用之羥烷基化幾丁聚醣原料之幾丁聚醣，就溶解性及塗布被膜之強度方面而言，脫乙醯化度為 80%~100%，且，含有 1 質量%該幾丁聚醣及 1 質量%乙酸之水溶液中，該水溶液之黏度更好的是 3 mPa·s~100 mPa·s。

作為本發明中所使用之有機酸或其衍生物，可使用先前眾所周知者，可列舉水楊酸、均苯四甲酸、檸檬酸、偏苯三甲酸、蘋果酸、吡咯烷酮羧酸、聚順丁烯二酸、鄰苯二甲酸、琥珀酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸（1,2,3,4-butane tetra carboxylic acid）等有機酸，較好的是多元酸、彼等之酸酐、彼等多元酸之一部分或全部羧基之鹽，尤其是可列舉銨鹽或胺鹽、多元酸之一部分或全部羧基之烷基酯、醯胺、醯亞胺、醯胺醯亞胺等。作為該等多元酸之衍生物，較好的是對隨後形成之被膜進行加熱時，再生多

元酸之化合物。

又，更好的是多元酸為自均苯四甲酸、檸檬酸、偏苯三甲酸、蘋果酸、聚順丁烯二酸、鄰苯二甲酸及琥珀酸所組成族群中選擇之至少 1 種。

就有機溶劑中之羥烷基化幾丁聚醣之溶解性及羥烷基化幾丁聚醣之交聯性方面而言，尤其好的是作為 3 元以上之芳香族多元羧酸 (polycarboxylic acid) 之均苯四甲酸、偏苯三甲酸及彼等之酸酐。本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液中之有機酸之使用量，較好的是每 100 質量份之羥烷基化幾丁聚醣，為 20~300 質量份。若上述有機酸之使用量未達 20 質量份，則所形成之被膜之耐水性不充分，另一方面，若上述使用量超過 300 質量份，則所形成之被膜之可撓性下降，且被膜之耐水性並未相應有機酸之使用量而上升，故較不經濟。

作為本發明中所使用之非質子性極性溶劑，可使用先前眾所周知者，例如可列舉：醚類（二乙醚、二異丙醚、四氫呋喃 (tetrahydrofuran)、1,2-二噁烷 (1,2-dioxane) 等）、碳酸酯類（乙二醇碳酸酯 (ethylene carbonate)、碳酸乙基甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯等）、醯胺類（甲醯胺 (formamide)、N-甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N-乙基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺 (acetamide)、N-甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基

乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、哌啶酮 (piperidone)、N-甲基哌啶酮、N-乙基哌啶酮、六甲基磷酸三胺 (Hexamethylphosphoric triamide)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮 (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、甲基噁唑烷酮 (methyloxazolidinone)、乙基噁唑烷酮等)、亞砜 (sulphoxide) 類 (二甲基亞砜等) 及砜類 (四甲基砜等) 等。該等之中，更好的是 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及二甲基亞砜。該等非質子性極性溶劑可相應用途適當選擇，亦可單獨使用，亦可混合使用。

作為本發明中所使用之有機酸及非質子性極性溶劑，可直接使用普通市售品，但亦可相應需要進行純化後使用。關於羥烷基化幾丁聚醣，亦可將藉由上述方法製造而成者，以含有反應溶劑及/或副生成物等之狀態直接使用，或者，亦可進行純化後使用。

將本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液中之羥烷基化幾丁聚醣及有機酸，溶解於非質子性極性溶劑中時，添加到溶劑中之順序，亦可以任一羥烷基化幾丁聚醣或有機酸為先，亦可同時添加。作為溶解方法，室溫下攪拌就足矣，亦可相應需要進行加熱。

又，相應需要使用之各添加劑中所含之水分，或由於有機酸為水合物等所引起之水分之存在，不影響本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液或藉由該溶液形成之基材之被膜，故不受任何制約。

本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液中之羥烷基化幾丁聚醣之濃度，就塗布適合性、搬運成本等觀點而言，較好的是1~40 質量%，更好的是5~10 質量%。若上述濃度未達1 質量%，則難以獲得穩定之被膜，且搬運成本方面亦不利，另一方面，若上述濃度超過40 質量%，則難以獲得均勻溶液。

本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液，亦可直接用於被覆基材，但為了改善基材中之適合性，可添加陽離子（cation）系介面活性劑、非離子（nonion）系介面活性劑，或者親水性或疏水性有機溶劑等有機物或無機填充劑等。進而，對於防腐劑或防黴劑等之添加，亦無特別限制。進而，相應需要亦可於羥烷基化幾丁聚醣溶液中追加有機酸以外之交聯劑。

作為有機酸以外之交聯劑，例如可列舉：如乙二醇二縮水甘油醚（ethyleneglycol diglycidyl ether）、聚乙二醇二縮水甘油醚、甘油聚縮水甘油醚之環氧化合物；如甲苯二異氰酸酯

（Toluylene diisocyanate）、苯二甲基二異氰酸酯（xylylene diisocyanate）、六亞甲基二異氰酸酯（hexamethylene diisocyanate）、苯基二異氰酸酯之異氰酸酯化合物，或將彼用苯酚類、醇類、活性亞甲基類、硫醇（mercaptan）類、酸醯胺類、醯亞胺類、胺類、咪唑類、尿素類、胺基甲酸（carbamic acid）類、亞胺類、肟（oxime）類、亞硫酸類等阻斷劑進行嵌段而成之嵌段異氰酸酯化合物；乙二醛（glyoxal）、戊二醛

(glutaraldehyde)、二醛澱粉之醛化合物；如聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯之(甲基)丙烯酸酯化合物；如羥甲基三聚氰胺(methylol melamine)、二羥甲基尿素之羥甲基化合物；如乙酸鋯、碳酸鋯、乳酸鈦之有機酸金屬鹽；如三甲醇鋁(aluminum trimethoxide)、三丁醇鋁、四乙醇鈦、四丁醇鈦、四丁醇鋯、二丙醇乙醯丙酮酸鋁、雙(乙醯丙酮酸)二甲氧化鈦、雙(乙基乙醯乙酸根)二丁氧化鈦之金屬烷氧化物；碳二醯亞胺(carbodiimide)化合物等。並非必須使用該等交聯劑，但使用之情形時，交聯劑量較佳的是羥烷基化幾丁聚醣之0.1~200 質量%。

本發明之基材之被覆方法，其特徵在於，包括：使上述本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液附著於基材表面之步驟，及將該步驟中獲得之基材，於100℃以上加熱1秒鐘以上之步驟。作為被本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液覆蓋之基材之例子，可列舉玻璃、陶瓷、塑膠、金屬、纖維、不織布產品及包裝材料（例如，塑膠薄膜、鋁與樹脂之複合薄膜）等，但並未限定於該等。

又，於本發明之被覆方法中，將羥烷基化幾丁聚醣噴附於基材上，使之塗布或浸漬，從而形成被膜後，使被膜中之溶劑蒸發直至成為羥烷基化幾丁聚醣品質之15%以下，較好的是5%以下，藉此可獲得附著有含有有機酸之羥烷基化幾丁聚醣之被膜的各種基材。對於藉由上述方法形成之被膜之厚度，並無特別限定，通

常是 1~500 μm 左右。塗布該羥烷基化幾丁聚醣溶液之基材之乾燥，較好的是減壓或常壓下，於溶劑沸點以上之溫度進行。又，為了提高所形成之被膜之耐水性，乾燥後，較好的是於 100°C 以上加熱 1 秒鐘以上，更好的是於 150~250°C 下加熱 1 秒鐘至 10 分鐘。若加熱處理條件未達 100°C 或未達 1 秒，則無法獲得耐水性優異之被膜。

於上述基材為製造非水電解液二次電池之電極板時使用之鋁箔或銅箔之情形時，本發明尤其有用。即，若本發明之上述溶液中添加電極用活性物質層，而於作為集電體之鋁箔或銅箔之表面形成活性物質層，則可形成對於集電體具有優異之密著性的活性物質層。

又，本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液之用途，並未限定於藉由噴附、塗布或浸漬等之基材被覆。例如，藉由利用噴霧乾燥（spray dry）等方法，空氣中乾燥本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液，可獲得含有羥烷基化幾丁聚醣之固體粒子。又，藉由玻璃板上鑄造後，進行乾燥，藉此獲得含有羥烷基化幾丁聚醣之薄膜。

如上所述，本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液，其必須構成要素僅為羥烷基化幾丁聚醣、有機酸及非質子性極性溶劑，其製造簡單，尤其是作為具有至今為止難以使用幾丁聚醣等之水溶液塗布的疏水性或親水性之基材表面及金屬物品表面上之功能性及耐水性的被膜形成劑，極為有用。

〔實施例〕

其次，列舉實施例及比較例，更具體說明本發明。再者，本發明並未限定於該等實施例。

＜甘油化幾丁聚醣之實施例及比較例＞

表 1 中表示作為實施例及比較例使用之各甘油化幾丁聚醣溶液之組成。實施例 14～16 之組成分別相同，但由於本發明之被覆方法中之條件有所不同，故重複記載。表中，所謂「原料幾丁聚醣 1%黏度」係指含有 1 質量%甘油化幾丁聚醣原料之幾丁聚醣的 1 質量%乙酸溶液之黏度（黏度測定方法：測定溫度為 20℃、測定旋轉數為 30 rpm 之條件下，使用布氏（Brookfield）旋轉黏度計測定）。又，各甘油化幾丁聚醣溶液中所使用之非質子性極性溶劑，將 N-甲基-2-吡咯烷酮（N-methyl-2-pyrrolidone）略稱作 NMP，N,N-二甲基甲醯胺（dimethyl formamide）略稱作 DMF，二甲基亞砜（dimethyl sulfoxide）略稱作 DMSO，N,N-二甲基乙醯胺（N,N-dimethyl acetamide）略稱作 DMAC，及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮（1,3-dimethyl-2-imidazolidinone）略稱作 DMI。

＜實施例 1＞

80 質量份之 NMP 中，分散 10 質量份之甘油化幾丁聚醣（原料幾丁聚醣之脫乙醯化度為 83%），該分散液中添加 10 質量份之水

楊酸後，室溫下攪拌溶解 4 小時，放置一晚後，再次於室溫下攪拌溶解 1 小時，從而製備 100 質量份之甘油化幾丁聚醣溶液。

<實施例 2~21>

如表 1 所示，藉由與實施例 1 相同之方法，製備改變含有 1 質量%甘油化幾丁聚醣之原料幾丁聚醣的 1 質量%乙酸水溶液之黏度、甘油化幾丁聚醣之甘油化度及品質、有機酸種類及品質、甘油化幾丁聚醣與有機酸之調配比或非質子性極性溶劑種類及品質的本發明之甘油化幾丁聚醣溶液。又，所使用之原料幾丁聚醣之脫乙酰化度為 83%。再者，室溫攪拌下難以溶解甘油化幾丁聚醣之情形時，進行加熱攪拌製備溶液。

以下，記述作為比較例使用之各種溶液之作成方法。

<比較例 1>

比較例 1 係使用未實施甘油化反應之幾丁聚醣（脫乙酰化度為 85%，甘油化度為 0，含有 1 質量%該幾丁聚醣之 1 質量%乙酸水溶液之黏度為 6 mPa·s，以下簡單稱作「幾丁聚醣」）者。90 質量份之 NMP 中，分散 5 質量份之幾丁聚醣，添加 5 質量份之聚苯四甲酸後，室溫下攪拌 4 小時，但未被溶解。因此，將 NMP 加熱至 80℃，攪拌 2 小時，但幾丁聚醣未被完全溶解，從而無法獲得幾丁聚醣 NMP 溶液。

<比較例 2>

比較例 2 係不使用任何有機酸，製備溶液而成者。90 質量份之 NMP 中，分散 10 質量份之甘油化幾丁聚醣（原料幾丁聚醣之脫乙醯化度為 83%），室溫下攪拌 4 小時，放置一晚後，再次於室溫下攪拌溶解 1 小時，從而製備 100 質量份之甘油化幾丁聚醣溶液。

<比較例 3>

90 質量份之 NMP 中，分散 5 質量份之甘油化幾丁聚醣（原料幾丁聚醣之脫乙醯化度為 85%），添加 5 質量份之均苯四甲酸後，室溫下攪拌溶解 4 小時，放置一晚後，再次於室溫下攪拌溶解 1 小時，從而製備 100 質量份之甘油化幾丁聚醣溶液。

表 1-1：甘油化幾丁聚醣溶液

	原料幾丁聚醣之 1%黏度 (mPa·s)	甘油化幾丁聚醣		有機酸類		非質子性極性溶劑	
		甘油化度	質量份	種類	質量份	種類	質量份
實施例 1	8	1.1	10	水楊酸	10	NMP	80
實施例 2	7	1.8	5	檸檬酸	5	NMP	90
實施例 3	2	2.3	20	蘋果酸	5	NMP	75
實施例 4	130	1.8	2	吡咯烷酮羧酸	2	NMP	96
實施例 5	4120	3.7	1	順丁烯二酸	1	NMP	98
實施例 6	6	0.5	5	聚順丁烯二酸	5	NMP	90
實施例 7	6	1.1	10	偏苯三甲酸	10	NMP	80
實施例 8	15	1.5	3	偏苯三甲酸酐	3	NMP	94
實施例 9	6	1.1	10	均苯四甲酸	5	NMP	85
實施例 10	6	1.1	5	均苯四甲酸酐	5	NMP	90
實施例 11	6	1.1	5	琥珀酸酐	5	NMP	90
實施例 12	6	1.1	10	鄰苯二甲酸酐	10	NMP	80
實施例 13	6	1.5	5	均苯四甲酸	1	NMP	94
實施例 14	6	1.1	5	均苯四甲酸	5	NMP	90
實施例 15	6	1.1	5	均苯四甲酸	5	NMP	90

表 1-2：甘油化幾丁聚醣溶液

	原料幾丁聚醣之 1%黏度 (mPa·s)	甘油化幾丁聚醣		有機酸類		非質子性極性溶劑	
		甘油化度	質量份	種類	質量份	種類	質量份
實施例 16	6	1.1	5	均苯四甲酸	5	NMP	90
實施例 17	6	1.1	10	均苯四甲酸	5	DMF	85
實施例 18	6	1.1	10	均苯四甲酸	5	DMAC	85
實施例 19	6	1.1	10	均苯四甲酸	5	DMI	85
實施例 20	6	1.1	10	均苯四甲酸	5	DMSO	85
實施例 21	6	1.1	2	均苯四甲酸	5	NMP	93
比較例 1	6	幾丁聚醣 5		均苯四甲酸	5	NMP	90
比較例 2	8	3.2	10	—	—	NMP	90
比較例 3	6	1.1	5	均苯四甲酸	5	NMP	90

使用根據表 1 所示之組成製備之各甘油化幾丁聚醣溶液，進行藉由下述被膜形成方法獲得之被膜之耐水性評價試驗。將評價結果示於表 2。

＜被膜形成方法＞

未實施有任何脫脂處理等前處理之不銹鋼板（SUS304、板厚

度 1mm×縱 10cm×橫 10cm)之表面上，使用刮棒塗布機(bar coater)塗布實施例 1~21 以及比較例 2 及 3 之各種溶液直至成為 2 g/m²之乾燥被膜量，繼而於表 2 所示之條件下進行乾燥。將其作為下述評價試驗中所使用之供試材料。

<耐水性評價試驗法>

將供試材料，24 小時浸漬於純水中，繼而於調整為 105°C 之送風乾燥機內加熱乾燥 1 小時。放冷至室溫後，測定重量，根據以下所示之式，算出被膜殘存率。

$$(C-A) / (B-A) \times 100 (\%)$$

此處，

A：塗布各溶液前之不銹鋼板之重量。

B：塗布/乾燥各溶液後之不銹鋼板之重量。

C：塗布/乾燥各溶液後，24 小時浸漬於水中後，再次進行乾燥之不銹鋼板之重量。

<耐水性評價標準>

根據自上述式獲得之值，分為 4 個階段評價各被膜之耐水性。評價方法為如下所述。

◎：塗膜殘存率為 95% 以上。

○：塗膜殘存率為 80% 以上且未達 95%。

△：塗膜殘存率為 50% 以上且未達 80%。

×：塗膜殘存率未達 50%。

表 2-1：乾燥條件及被膜耐水性評價結果

	真空乾燥條件			加熱乾燥條件(常壓)		被膜耐水性	
	真空度 (Pa)	溫度 (℃)	時間 (分)	溫度 (℃)	時間 (秒)	被膜殘存率 (%)	耐水性
實施例 1	—	—	—	220	60	67	△
實施例 2	—	—	—	220	60	100	◎
實施例 3	—	—	—	220	60	81	○
實施例 4	—	—	—	220	60	55	△
實施例 5	—	—	—	220	60	95	◎
實施例 6	—	—	—	220	60	100	◎
實施例 7	—	—	—	220	60	100	◎
實施例 8	—	—	—	220	60	100	◎
實施例 9	—	—	—	220	60	100	◎
實施例 10	—	—	—	220	60	100	◎
實施例 11	—	—	—	220	60	92	○
實施例 12	—	—	—	220	60	88	○
實施例 13	—	—	—	220	60	72	△
實施例 14	—	—	—	250	30	100	◎
實施例 15	100	40	30	180	60	100	◎

表 2-2：乾燥條件及被膜耐水性評價結果

	真空乾燥條件			加熱乾燥條件(常壓)		被膜耐水性	
	真空度 (Pa)	溫度 (℃)	時間 (分)	溫度 (℃)	時間 (秒)	被膜殘存率 (%)	耐水性
實施例 16	100	40	30	150	300	100	◎
實施例 17	—	—	—	220	60	100	◎
實施例 18	—	—	—	220	60	100	◎
實施例 19	—	—	—	240	60	92	○
實施例 20	—	—	—	220	60	98	◎
實施例 21	—	—	—	220	60	97	◎
實施例 1	—	—	—	—	—	—	—
實施例 2	—	—	—	220	60	0	×
實施例 3	100	40	30	—	—	0	×

如上述表 2 之結果所明示，使用本發明之甘油化幾丁聚醣溶液所形成之被膜之耐水性評價結果良好。比較例 1 係將甘油化幾丁聚醣改變為幾丁聚醣後使用之例子，但幾丁聚醣不溶解於 NMP 中，從而無法製備溶液。比較例 2 係不使用有機酸而使用高置換

度（甘油化度為 3.2）之甘油化幾丁聚醣而製備 NMP 溶液者，但自該溶液形成之被膜完全不具有耐水性。比較例 3 係使用真空乾燥器，不進行高溫加熱乾燥而形成被膜者，但導致被膜之耐水性不良之結果。

其次，為了評價上述甘油化幾丁聚醣溶液之適用期（pot life），將實施例 1~21 之各溶液（實施例 14~16 之溶液相同）分別保存於室內（20~28℃）及恒溫槽內（50℃），觀察溶液狀態下之經時變化。即便經過 3 個月以上，各溶液亦均未產生增黏或凝膠（gel），可用於覆蓋基材。

<實施例 22>

對於厚度為 50 μm 之聚醯亞胺薄膜（10cm×5cm），使用刮棒塗布機塗布實施例 14 之 5 質量％甘油化幾丁聚醣溶液（溶液黏度：174 mPa·s）時，該 NMP 溶液中未見任何排斥，可均勻塗布於表面疏水性之聚醯亞胺薄膜。

<比較例 4>

對於厚度為 50 μm 之聚醯亞胺薄膜（10cm×5cm），使用刮棒塗布機塗布含有 5 質量％幾丁聚醣之檸檬酸 5 質量％水溶液（溶液黏度：186 mPa·s）時，該水溶液中產生排斥，故無法均勻塗布於聚醯亞胺薄膜。

< 實施例 23～25 >

表 3 中表示作為實施例 23～25 使用之各羥烷基化幾丁聚醣溶液之組成。各羥烷基化幾丁聚醣溶液中所使用之非質子性極性溶劑之略號，亦與上述相同。再者，根據眾所周知之方法，製造羥烷基化幾丁聚醣。羥烷基化幾丁聚醣之原料幾丁聚醣，與上述實施例 6 相同。

表 3：羥烷基（HA）化幾丁聚醣溶液

	HA 化幾丁聚醣			有機酸類		非質子性極性溶劑	
	HA	HA 化度	質量份	種類	質量份	種類	質量份
實施例 23	羥乙基	1.9	5	均苯 四甲酸	5	NMP	90
實施例 24	羥丙基	1.8	5	均苯 四甲酸	5	DMF	90
實施例 25	羥丁基	1.8	5	均苯 四甲酸	5	DMAC	90

又，使用表 3 所示之羥烷基化幾丁聚醣溶液，與上述相同之方式，進行藉由與甘油化幾丁聚醣之情形相同之被膜形成方法獲得之被膜之耐水性評價試驗。將評價結果示於表 4。

表 4：乾燥條件及被膜耐水性評價結果

	真空乾燥條件			加熱乾燥條件 (常壓)		被膜耐水性	
	真空度 (Pa)	溫度 (℃)	時間 (分)	溫度 (℃)	時間 (分)	被膜殘存率 (%)	耐水性
實施例 23	—	—	—	220	60	100	◎
實施例 24	—	—	—	220	60	99	◎
實施例 25	—	—	—	220	60	100	◎

如上述表 4 之結果所明示，使用本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液所形成之被膜之耐水性評價結果良好。

<電池中之應用例>

應用例 1（塗層液、電極板）

使用以下方法，製作本例中所使用之含有正極活性物質之正極塗層液。作為正極塗層液之材料，以 90 質量份之具有 1~100 μ m 粒徑之 LiCoO_2 粉末、作為導電助劑之 5 質量份之乙炔黑 (acetylene black)、作為黏合劑 (binding agent) 之 50 質量份之上述表 1 之實施例 14 之溶液的調配比，使用行星混合器以 60 rpm 之旋轉數攪拌混合 120 分鐘，藉此獲得含有漿料狀正極活性物

質之正極塗層液。

使用上述中獲得之正極塗層液，將包含厚度為 $20\ \mu\text{m}$ 之鋁箔之極電體作為基體，該基體上之單面使用刮刀式輥塗機 (comma roll coater) 塗布正極塗層液後， 110°C 之烘箱中乾燥處理 2 分鐘，進而 150°C 之烘箱中乾燥 2 分鐘，去除溶劑之同時交聯黏合劑，藉此極電體上形成乾燥膜厚為 $100\ \mu\text{m}$ 之活性物質層的正極板。將藉由上述方法獲得之正極板，於 $5,000\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 之條件下進行壓制 (press)，從而使膜均勻化。其次， 80°C 之真空烘箱中老化 48 小時，從而完全去除揮發成分 (溶劑或未反應之多元酸等)。

上述活性物質層上，使用切割機以 $1\ \text{mm}$ 之間隔，縱橫上各劃 11 根正交之平行線， $1\ \text{cm}^2$ 中形成 100 個網。該面上黏貼隱形膠帶 (Mending tape)，然後，剝離膠帶，算出未剝離之網個數，將其作為密著性之標準。10 次平均值為 98.0 個。又，將形成上述網之電極板，於分別以 1:1:2 之體積比調配 EC (碳酸伸乙酯): PC (碳酸丙烯酯): DME (二甲氧基乙烷) 之混合溶液中， 50°C 下浸漬 24 小時後，觀察活性物質層之狀態，結果並未發現活性物質層之剝離或膨脹。

應用例 2 (塗層液、電極液)

藉由以下方法，製作本例中所使用之含有負極活性物質之負極塗層液。以 90 質量份之 1, 200°C 下熱解煤碳所得之碳粉末、5

質量份之作為導電助劑之乙炔黑及 50 質量份之上述實施例 8 之溶液之調配比，使用行星混合器以 60 rpm 之旋轉數攪拌混合 120 分鐘，藉此獲得含有漿料狀負極活性物質的塗層液。

將上述中獲得之含負極活性物質之塗層液，使用刮刀式輥塗機塗布於銅箔集電體上，經由乾燥步驟後，110°C 之烘箱中乾燥處理 2 分鐘，進而 150°C 之烘箱中乾燥 2 分鐘，去除溶劑之同時交聯黏合劑，從而集電體上形成乾燥膜厚為 100 μm 之活性物質層。

又，將藉由上述方法獲得之負極板，於 5,000 kgf/cm² 之條件下進行壓制，從而使膜均勻化。其次，80°C 之真空烘箱中老化(aging) 48 小時，從而完全去除揮發成分（溶劑或未反應之多元酸等）。

上述活性物質層上，使用切割機以 1 mm 之間隔，縱橫各劃 11 根正交之平行線，1 cm² 中形成 100 個網。該面上黏貼隱形膠帶（mending tape），然後，剝離膠帶，算出未剝離之網數，將其作為密著性之標準。10 次平均值為 96 個。又，並未發現活性物質層之溶解/膨脹性。

應用例 3（電池）

使用上述中獲得之應用例 1 之正極板及應用例 2 之負極板，介隔由具有面積大於正極板之三維空孔結構（海綿狀）之聚烯烴系（聚丙烯、聚乙烯或彼等之共聚物）多孔性薄膜而成之隔離膜，卷成漩渦狀，首先形成電極體。其次，將該電極體插入兼具負極

端子之有底圓筒狀之不銹鋼容器內，以 AA 大小組裝額定電容為 500 mAh 之電池。該電池內，作為電解液注射分別按體積比 1:1:2 之比例製備 EC（碳酸伸乙酯）: PC（碳酸丙烯酯）: DME（二甲氧基乙烷）直至總量成為 1 公升的溶劑中，作為支持鹽溶解 1 莫耳之 LiPF_6 而成者。

測定電池特性時，使用充放電測定裝置， 25°C 之溫度條件下，各以 20 電池，充電電流為 0.2 CA 之電流值，首先從充電方向充電直至電池電壓成為 4.1 V，停止 10 分鐘後，以相同電流放電直至成為 2.75 V，停止 10 分鐘後，下述相同條件下，重複充放電 100 次迴圈，測定充放電特性。將第 1 次迴圈之充放電電容值設為 100 之情形時，第 100 次充放電電容值為 96。

本發明之羥烷基化幾丁聚醣溶液，其製造簡單，尤其是作為形成具有至今為止難以使用水溶液塗布的疏水性或親油性表面上之功能性及耐水性之被膜的塗布劑，極其有用。又，作為製作電池之電極板時之黏合劑（binder），亦較為有用。

【圖式簡單說明】

【主要元件符號說明】

五、中文發明摘要：

本發明係一種羥烷基化幾丁聚醣溶液，其特徵在於：於非質子性極性溶劑中，含有羥烷基化幾丁聚醣及有機酸或其衍生物。又，本發明係一種基材之包覆方法，其特徵在於，包括：使上述羥烷基化幾丁聚醣溶液附著於基材表面之步驟，及將該步驟中獲得之基材，於 100°C 以上加熱 1 秒鐘以上之步驟。根據上述本發明，可提供一種可形成常溫下不交聯且穩定、加熱乾燥後耐水性優異之幾丁聚醣被覆膜，並適於塗布單成分疏水性或親油性表面之幾丁聚醣衍生物之溶液及使用該溶液之基材之包覆方法。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a solution of hydroxyalkylated chitosan, which comprises hydroxyalkylated chitosan and organic acid or derivate thereof solved in a non-protonic polar solvent. The present invention further relates to a coating method of substrate, which comprises the steps of adhering the hydroxyalkylated chitosan solution to the surface of a substrate, and heating the substrate at more than 100°C for more than 1 second. The present invention provides a chitosan coating, which is not cross-linked and stable at normal temperature and has excellent water resistance, and provides a solution of chitosan derivate useful in coating a single-component hydrophobic or lipophilic surface, and a substrate coating method comprising using the solution.

十、申請專利範圍：

- 1.一種羥烷基化幾丁聚醣溶液，其特徵在於：於非質子性極性溶劑中，含有羥烷基化幾丁聚醣及有機酸或其衍生物。
- 2.如申請專利範圍第 1 項所述之羥烷基化幾丁聚醣溶液，其中非質子性極性溶劑係自 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及二甲基亞砷所組成族群中選擇之至少 1 種。
- 3.如申請專利範圍第 1 項所述之羥烷基化幾丁聚醣溶液，其中有機酸係多元酸。
- 4.如申請專利範圍第 3 項所述之羥烷基化幾丁聚醣溶液，其中多元酸係自均苯四甲酸、檸檬酸、偏苯三甲酸、蘋果酸、聚順丁烯二酸、鄰苯二甲酸及琥珀酸所組成族群中選擇之至少 1 種。
- 5.如申請專利範圍第 1 項所述之羥烷基化幾丁聚醣溶液，其中有機酸或其衍生物之使用量，相對於每 100 質量份之羥烷基化幾丁聚醣，為 20~300 質量份。
- 6.如申請專利範圍第 1 項所述之羥烷基化幾丁聚醣溶液，其中羥烷基化幾丁聚醣之濃度為 1~40 質量%。
- 7.如申請專利範圍第 1 項所述之羥烷基化幾丁聚醣溶液，其中羥烷基化幾丁聚醣之羥烷基化度為 0.2 以上。
- 8.如申請專利範圍第 1 項所述之羥烷基化幾丁聚醣溶液，其中羥烷基化幾丁聚醣係脫乙酰化度為 30% 以上且以 1 質量%之濃度溶

解於 1 質量%乙酸水溶液中時之黏度為 1 mPa·s~10,000 mPa·s 之幾丁聚醣之羥烷基化物。

9.一種基材之包覆方法，其特徵在於，包括：使如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之羥烷基化幾丁聚醣溶液附著於基材表面之步驟，及將該步驟中獲得之基材，於 100°C 以上加熱 1 秒鐘以上之步驟。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之基材之包覆方法，其中羥烷基化幾丁聚醣溶液含有有機或無機粒子，基材為金屬性物品。

十一、圖式：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(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：