

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C09D101/02

C09D 5/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98103332.6

[43]公开日 1999年3月17日

[11]公开号 CN 1210876A

[22]申请日 98.7.28 [21]申请号 98103332.6

[30]优先权

[32]97.7.28 [33]US[31]900138

[71]申请人 赫尔克里士公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 阿里温·钱德拉·萨乌

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

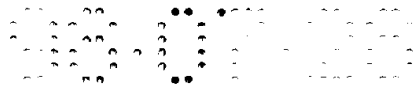
代理人 刘国平

权利要求书 5 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 生物稳定的水性涂料及其制备方法

[57]摘要

本发明披露了包含抗酶水解的分子量降低的多糖衍生物的水性涂料。该水性涂料是生物稳定的,在用多糖水解酶对它们进行接种 24 小时后,至少保留其起始粘度的约 80%。本发明还披露了一种生物稳定的水性涂料的制备方法,包括:a)在含水介质中用多糖水解酶对前体多糖衍生物进行处理,处理时间足以得到分子量降低的多糖衍生物为准;和 b)将该多糖衍生物与有效量的至少一种另外的水性涂料配料混合,以得到一水性涂料。



权 利 要 求 书

1.一种易于应用的水性涂料组合物,包含至少一种分子量降低的、抗多糖水解酶酶水解的多糖衍生物,和至少一种其它的水性涂料配料。

2.如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,分子量降低的多糖衍生物的 1%水溶液的粘度从 5 至 60,000cps。

3. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,分子量降低的多糖衍生物的 1%水溶液的粘度从 50 至 60,000cps。

4. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,分子量降低的多糖衍生物的特征在于,其 1%的水溶液在用多糖水解酶接种 24 小时后至少应保留其约 55%的起始粘度。

5. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,分子量降低的多糖衍生物的特征在于,其 1%的水溶液在用多糖水解酶接种 24 小时后至少应保留其约 75%的起始粘度。

6.如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,分子量降低的多糖衍生物选自:纤维素衍生物,瓜耳树胶衍生物,淀粉衍生物,果胶衍生物,出芽短梗孢糖衍生物,藻酸盐衍生物,凝胶衍生物,黄原胶衍生物及其混合物。

7. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,分子量降低的多糖衍生物选自:多糖的醚衍生物,多糖的酯衍生物,多糖的酰胺衍生物,多糖的氨基甲酸乙酯衍生物及其混合物。

8. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,分子量降低的多糖衍生物是纤维素衍生物,多糖水解酶为纤维素酶。

9.如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,多糖水解酶是纤维素酶,分子量降低的多糖衍生物是纤维素醚,它们选自:羟乙基



纤维素(HEC),羟丙基纤维素(HPC),水溶性乙基羟乙基纤维素(EHEC),羧甲基纤维素(CMC),羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC),羟丙基羟乙基纤维素(HPHEC),甲基纤维素(MC),甲基羟丙基纤维素(MHPC),甲基羟乙基纤维素(MHEC),羧甲基甲基纤维素(CMMC),疏水改性的羧甲基纤维素(HMCMC),疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC),疏水改性的羟丙基纤维素(HMHPC),疏水改性的乙基羟乙基纤维素(HMEHEC),疏水改性的羧甲基羟乙基纤维素(HMCMHEC),疏水改性的羟丙基羟乙基纤维素(HMHPHEC),疏水改性的甲基纤维素(HMMC),疏水改性的甲基羟丙基纤维素(HMMHPC),疏水改性的甲基羟乙基纤维素(HMMHEC),疏水改性的羧甲基甲基纤维素(HMCMMC),阳离子羟乙基纤维素(阳离子 HEC),和阳离子疏水改性的羟乙基纤维素(阳离子 HMHEC)及其混合物。

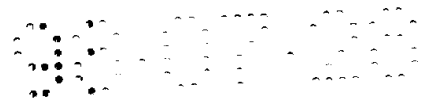
10.如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,多糖水解酶是纤维素酶,分子量降低的多糖衍生物是羟乙基纤维素(HEC)。

11. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,多糖水解酶是纤维素酶,分子量降低的多糖衍生物是疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC)。

12. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,多糖水解酶是纤维素酶,分子量降低的多糖衍生物是疏水改性的乙基羟乙基纤维素(HMEHEC)。

13.如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,疏水改性的羟乙基纤维素是用含量为 0.1-3%重量的 10-24 个碳原子的长链烷基基团取代的羟乙基纤维素。

14. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,疏水改性的羟乙基纤维素是用含量为 0.1-3%重量的 10-24 个碳原子的烷芳基基团取代的羟乙基纤维素。



15. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,分子量降低的多糖衍生物是瓜耳树胶醚,多糖水解酶是甘露聚糖酶。

16. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中多糖水解酶是甘露聚糖酶,分子量降低的多糖衍生物是瓜耳树胶醚,它们选自: 羧甲基瓜耳树胶(CM 瓜耳树胶),羟乙基瓜耳树胶(HE 瓜耳树胶),羟丙基瓜耳树胶(HP 瓜耳树胶),羧甲基羟丙基瓜耳树胶(CMHP 瓜耳树胶),阳离子瓜耳树胶,疏水改性的瓜耳树胶(HM 瓜耳树胶),疏水改性的羧甲基瓜耳树胶(HMCM 瓜耳树胶),疏水改性的羟乙基瓜耳树胶(HMHE 瓜耳树胶),疏水改性的羟丙基瓜耳树胶(HMHP 瓜耳树胶),阳离子疏水改性的羟丙基瓜耳树胶(阳离子 HMHP 瓜耳树胶),疏水改性的羧甲基羟丙基瓜耳树胶(HMCMHP 瓜耳树胶),和疏水改性的阳离子瓜耳树胶(HM 阳离子瓜耳树胶)及其混合物。

17. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,其它的水性涂料配料选自:颜料和乳胶成膜聚合粘结剂。

18. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中颜料体积浓度(PVC)为 15-85%。

19. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,在用多糖水解酶对其进行接种 24 小时后,至少保留其起始粘度的 80%。

20. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,在用多糖水解酶对其进行接种 24 小时后,至少保留其起始粘度的 95%。

21. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,在用多糖水解酶对其进行接种 24 小时后,至少保留其起始粘度的 80%,其中,其它的水性涂料配料选自颜料和乳胶成膜聚合粘结剂;该涂料的颜料体积浓度(PVC)为 15-85%;分子量降低的多糖衍生物选自纤维素衍生物,瓜耳树胶衍生物,淀粉衍生物,以及果胶衍生物;其特征在于,其 1%水溶液的粘度为 5-60,000cps,在用多糖水解酶对该溶液进行接种 24 小时后,至



少保留其起始粘度的 55%。

22. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,在用多糖水解酶对其进行接种 24 小时后,至少保留其起始粘度的 80%,其中,其它的水性涂料配料选自颜料和乳胶成膜聚合粘结剂;该涂料的颜料体积浓度(PVC)为 15-85%;多糖水解酶是纤维素酶;分子量降低的多糖衍生物是纤维素醚,其特征在于,其 1%水溶液的粘度为 5-60,000cps,在用纤维素酶对该溶液进行接种 24 小时后,至少保留其起始粘度的 55%。

23. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,在用多糖水解酶对其进行接种 24 小时后,至少保留其起始粘度的 80%,其中,其它的水性涂料配料选自颜料和乳胶成膜聚合粘结剂;该涂料的颜料体积浓度(PVC)为 15-85%;多糖水解酶是甘露聚糖酶;分子量降低的多糖衍生物是瓜耳树胶醚,其特征在于,其 1%水溶液的粘度为 5-60,000cps,在用甘露聚糖酶对该溶液进行接种 24 小时后,至少保留其起始粘度的 55%。

24. 如权利要求 1 的易于应用的水性涂料组合物,其中,抗酶水解的分子量降低的多糖衍生物由下述方法制备,所述方法包括:用多糖水解酶对前体多糖衍生物处理一段时间,所述时间以能使前体多糖衍生物的酶可断裂的配糖键断裂并因此使分子量降低为准。

25.如前述任一项权利要求的易于应用的水性涂料组合物,所述组合物不含生物杀伤剂。

26.一种制备前述任一项权利要求的易于应用的水性涂料组合物的方法,包括:

- a)提供分子量降低的抗多糖水解酶酶水解的多糖衍生物; 和
- (b)将该分子量降低的多糖衍生物与有效量的至少一种另外的水性涂料配料混合。

27.由权利要求 26 的方法制得的易于应用的水性涂料组合物,该



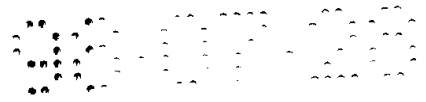
组合物是生物稳定的。

28.一种制备权利要求 1-25 任一项的、易于应用的水性涂料组合物的方法，包括：

a)在含水介质中用多糖水解酶对前体多糖衍生物进行处理，处理时间以足以得到分子量降低的多糖衍生物为准；和

b) 将该分子量降低的多糖衍生物与有效量的至少一种另外的水性涂料配料混合，以得到一水性涂料。

29.由权利要求 28 的方法制得的易于应用的水性涂料组合物，该组合物是生物稳定的。



说 明 书

生物稳定的水性涂料及其制备方法

本发明涉及生物稳定的水性涂料,所述涂料包含有抗酶水解的、分子量降低的多糖衍生物。

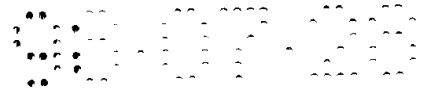
多糖广泛用作水性涂料、特别是乳胶漆的增稠剂。多糖的例子包括:羟乙基纤维素(HEC),疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC),乙基羟乙基纤维素(EHEC),疏水改性的乙基羟乙基纤维素(HMEHEC),羧甲基纤维素(CMC),甲基纤维素(MC),甲基羟丙基纤维素(MHPC),淀粉衍生物,瓜耳树胶衍生物如羟乙基瓜耳树胶,羟丙基瓜耳树胶,刺槐豆胶,黄原胶(xanthan)和藻酸盐类。这些多糖衍生物的作用包括增加涂料的粘度,在储存期间保持粘度,并且在使用期间提供希望的流变性。

水溶性纤维素醚广泛地用于对水性涂料的增稠。所述的纤维素醚类通常通过用许多取代基如羟乙基、羟丙基和羧甲基等对纤维素的羟基进行化学醚化而制得。纤维素是通过 1-4 β -配糖键连接的葡萄糖单元的线性聚合物,并且分子量从约 500 至约 1,000,000。

纤维素和纤维素衍生物的配糖键易于发生酶水解,即,通过纤维素酶使配糖键断裂的水催化过程,这将导致链的断裂和分子量降低。其它的多糖和多糖衍生物也将通过适于特定多糖的多糖水解酶的催化进行类似的水解。

许多微生物释放出纤维素酶和 / 或其它的多糖水解酶,因此,用纤维素衍生物或其它多糖衍生物增稠且参杂有这些微生物的乳胶漆在储存期间,由于多糖增稠剂分子量的降低将使之粘度降低。

Springle 在 Journal of Oil and Colour Chemists' Association(第(71)4



卷,第 109-113 页)中论述了这种作用。由于粘度降低将使之不适于使用,并将使涂膜的质量下降,因此,涂料的粘度下降是特别不希望的。

业已用来使涂料中多糖衍生物的酶降解最小化的一种方法是,在涂料中掺入生物杀伤材料,从而破坏产生水解酶的微生物。在纤维素衍生物的情况下,业已作出了相当大的努力,以使它们通过化学改性而抗酶水解。其中一种方法涉及纤维素改性,它是通过控制取代反应的条件,沿纤维素链均匀地替代取代基而使纤维素具有很高的取代度。该方法披露于 US3,709,876;3,769,247;4,009,329 和 4,084,060 中。

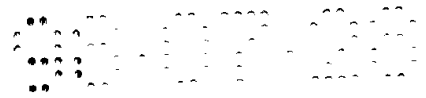
加拿大专利 CA1,014,289 披露了包含特定羟乙基纤维素(HEC)的水基防护涂料组合物,所述的羟乙基纤维素将赋予该组合物明显增加的生物稳定性。对于摩尔取代值在 1.5 和 2 之间而言,HEC 中未取代的葡萄糖单元的最大百分数约为 11。

目前,市售的纤维素衍生物并不能充分地抗酶的侵蚀。因此,需要开发出纤维素和其它的多糖衍生物,当存在纤维素酶或其它多糖水解酶时它们不会造成分子量下降。

M.G.Wirick 在聚合物科学杂志(A-1 部分,第 6 卷,第 1705-1718 页,1968)中讨论了羟乙基纤维素的取代方案,以及它们与酶降解的关系。在聚合物科学杂志(A-1 部分,第 6 卷,第 1965-1974 页,1968)中,M.G.Wirick 论述了在若干取代值时羧甲基纤维素的酶降解。

US3,974,032 披露了一种低 D.E.的淀粉水解产物,所述产物具有窄的分子量分布,包含低于约 20%重量、聚合度大于约 200 的淀粉低聚糖,并具有降低的酶敏感度。其中公开了将低 D.E.淀粉水解产物用于制备固含量为 50-80%的糖浆的用途。

US5,366,755;5,525,368 和 5,569,483 披露了多糖或多糖衍生物的



降解产物,以及在食品中的应用。其中优选的多糖衍生物是纤维素衍生物, 优选的降解方式是酶降解。

US5,566,759 公开了一种降低纤维素粘度的方法,所述纤维素包含在油井和气井断裂期间使用的流体。将酶用来使聚合物降解。其中所列出的聚合物的例子有: 羟乙基纤维素和羧甲基羟乙基纤维素。

英国专利申请 GB2281073A 描述了通过酶水解降低水溶性纤维素醚的分子量。分子量被降低的材料的 2%水溶液的粘度为 1-10cps。其中披露了所述材料用于纸张的颜料涂层和用于增加纸张湿强度的用途。

EP382577B 涉及纤维素衍生物的酶水解,从而形成低聚物的混合物,所述低聚物的平均聚合度为 3-300,分子量为 500-100,000。其中还描述了所述低聚物在食品中的用途。

荷兰专利申请 NL7413972 披露了通过在水解剂的存在下的水解而改性的天然胶,如阿拉伯胶,黄耆树胶,藻酸,茄替胶等;所述的的水解剂可以是酶。所述产物可得到稳定性改善和低粘度的水包油型乳状液, 例如, 蜡乳状液。

本发明的易于应用的水性涂料组合物包含至少一种抗酶水解的分子量降低的多糖衍生物, 和至少一种另外的水性涂料配料。优选的是, 新制备的水性涂料组合物在用多糖水解酶接种 24 小时后至少应保留其约 80%的起始粘度,该多糖衍生物的特征在于,其 1%的水溶液在用多糖水解酶接种 24 小时后至少应保留其约 55%的起始粘度。

抗酶水解的水性涂料的制备方法包括: (a)提供至少一种分子量降低的、抗酶水解的多糖衍生物; 和(b)将该多糖衍生物与有效量的至少一种另外的水性涂料配料混合, 以得到一水性涂料。

根据本发明的另一个实施方案, 生物稳定的水性涂料的制备方



法包括：a)在含水介质中用多糖水解酶对前体多糖衍生物进行处理，处理时间以足以得到分子量降低的多糖衍生物为准；b) 将该多糖衍生物与有效量的至少一种另外的水性涂料配料混合，以得到一水性涂料。

如上所述，已知的是，用纤维素衍生物或其它多糖衍生物增稠、且参杂有微生物或酶的乳胶漆在储存期间，由于多糖增稠剂分子量的降低将使之粘度降低，从而使涂料不适于应用。因此，本发明的结果，即通过使用分子量已降低的多糖衍生物可制得生物稳定的涂料是意想不到的。

就本发明的水性涂料组合物而言，术语“易于应用的水性涂料”被定义为，对于预定的应用具有适当性能的涂料，即，通过常规的方法如刷涂、喷涂或辊涂可施加至希望的基材上，并且在干燥时形成完整的薄膜。因此，该术语不包括：在储存时粘度明显下降或增加，组分明显分离或严重失水的涂料。

其聚合物主链包括一种或多种糖单体如葡萄糖，半乳糖，阿糖，甘露糖，果糖，半乳糖醛酸，鼠李糖和木糖或它们的衍生物的多糖衍生物是制备本发明抗酶多糖衍生物的合适的前体。所述的聚合物主链可以是直链或支链的。所述多糖的例子包括但不限于：纤维素，淀粉，瓜耳树胶，果胶，出芽短梗孢糖，藻酸盐，黄原胶和凝胶。优选的是纤维素，淀粉和瓜耳树胶。最优选的是纤维素。

用于本发明的多糖的例子包括但不限于：多糖醚，多糖酯，多糖酰胺，多糖氨基甲酸乙酯，和多糖碳酸酯。

许多纤维素的醚衍生物是切实可行的并适用于制备本发明的水性涂料。前体纤维素醚的例子包括：羟乙基纤维素(HEC)，羟丙基纤维素(HPC)，水溶性乙基羟乙基纤维素(EHEC)，羧甲基纤维素(CMC)，羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC)，羟丙基羟乙基纤维素(HPHEC)，甲基纤



纤维素(MC),甲基羟丙基纤维素(MHPC),甲基羟乙基纤维素(MHEC),羧甲基甲基纤维素(CMMC),疏水改性的羧甲基纤维素(HMCMC),疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC),疏水改性的羟丙基纤维素(HMHPC),疏水改性的乙基羟乙基纤维素(HMEHEC),疏水改性的羧甲基羟乙基纤维素(HMCMHEC),疏水改性的羟丙基羟乙基纤维素(HMHPEHC),疏水改性的甲基纤维素(HMMC),疏水改性的甲基羟丙基纤维素(HMMHPC),疏水改性的甲基羟乙基纤维素(HMMHEC),疏水改性的羧甲基甲基纤维素(HMCMMC),阳离子羟乙基纤维素(阳离子 HEC),和阳离子疏水改性的羟乙基纤维素(阳离子 HMHEC)。优选的纤维素醚是羟乙基纤维素(HEC),羧甲基纤维素(CMC),疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC),甲基羟丙基纤维素(MHPC),乙基羟乙基纤维素(EHEC),和疏水改性的乙基羟乙基纤维素(HMEHEC)。最优选的纤维素醚是羟乙基纤维素和疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC)。

上面列出的纤维素醚也可以包含少量其它的官能团,只要所述的这些官能团的量不大到影响纤维素醚的水溶性就行。所述其它官能团的例子包括但不局限于酯和氨基甲酸乙酯。

t' Sas 在 US4,939,192 中披露了,通过将羟乙基纤维素与烷基甘油醚反应而生产疏水改性的羟乙基纤维素的方法;其中所述的烷基包含 1-10 个碳原子。Landoll 的 US4,228,277 披露了,通过用从约 10-24 个碳原子的烃基进行取代而生产疏水改性的非离子水溶性纤维素醚的方法。在该专利中,公开了许多连接烃基团的化学方法,例如通过醚键,酯键,酰胺键和氨基甲酸乙酯键。Just 等人的 US.Re34,904(再颁 US5,120,838)披露了用 C₁-C₂₄ 长链烷芳基改性的水溶性纤维素醚。这些专利所披露的内容包括:在烷芳基和连接至纤维素分子的连接基之间带有各种长度间隔基的纤维素醚。Angerer 的 US5,290,829 披露了,用全氟化烷基疏水甘油酯疏水改性的羟乙基纤维素和羟丙基



纤维素。

对于本发明而言,将羟乙基纤维素用包含约 10-24 个碳原子的基团(约 0.1 至约 3%重量)进行醚化是优选的。最优选的疏水改性的羟乙基纤维素是被包含约 16 个碳原子的有机基团(约 0.1 至约 3%重量)取代。

用于本发明的前体瓜耳树胶衍生物的例子包括:羧甲基瓜耳树胶(CM 瓜耳树胶),羟乙基瓜耳树胶(HE 瓜耳树胶),羟丙基瓜耳树胶(HP 瓜耳树胶),羧甲基羟丙基瓜耳树胶(CMHP 瓜耳树胶),阳离子瓜耳树胶,疏水改性的瓜耳树胶(HM 瓜耳树胶),疏水改性的羧甲基瓜耳树胶(HMCM 瓜耳树胶),疏水改性的羟乙基瓜耳树胶(HMHE 瓜耳树胶),疏水改性的羟丙基瓜耳树胶(HMHP 瓜耳树胶),阳离子疏水改性的羟丙基瓜耳树胶(阳离子 HMHP 瓜耳树胶),疏水改性的羧甲基羟丙基瓜耳树胶(HMCMHP 瓜耳树胶,和疏水改性的阳离子瓜耳树胶(HM 阳离子瓜耳树胶)。上面列出的瓜耳树胶衍生物也可以包含少量其它的官能团,只要所述的这些官能团的量不大到影响瓜耳树胶衍生物的水溶性就行。所述其它官能团的例子包括但不限于酯和氨基甲酸乙酯。

就淀粉,果胶,瓜耳树胶,出芽短梗孢糖,藻酸盐和凝胶的衍生物而言,优选水溶性醚和酯。果胶衍生物也包括酰胺化的果胶衍生物。

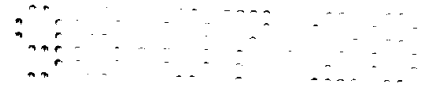
多糖衍生物可以由其取代度(DS)来表征。DS 指的是,在多糖主链中每个单体单元所包含的被其它基团如羧甲基或羟乙基取代的平均羟基数。例如 DS 为 2,表示单体单元中三个羟基基团平均两个被取代。当多糖衍生物是羟烷基化衍生物时,它们还可以由其摩尔取代度(MS)来表征,摩尔取代度指的是,连接至多糖中每个单体单元上的环氧烷例如环氧乙烷的平均摩尔数。对于本发明而言,前体多糖衍

生物的最小取代度(DS)优选约 0.5,更优选约 1。优选的最大取代度约 2.9。当分子量降低的、抗酶的多糖衍生物是纤维素或瓜耳树胶衍生物时,其取代度(DS)较高,并常常高于其前体的取代度。为了保证水溶性,前体羟烷基化多糖的 MS 优选约为 1 或更高。

本发明的分子量降低的抗酶多糖衍生物可通过用适当的多糖水解酶对前体多糖衍生物进行处理而制得。酶的选择取决于被处理的多糖衍生物。例如,在纤维素衍生物の場合,酶将包含纤维素酶或改性的纤维素酶。这些酶是由微生物,通常是霉菌或细菌衍生的,并且是市售产品。所述微生物的非限定性例子是: *Trichoderma reesi*, 黑曲霉和青霉素。在淀粉衍生物の場合,如淀粉酶这样的酶是合适的。适于处理本发明的前体多糖衍生物的其他多糖水解酶的例子是果胶酶,甘露聚糖酶和出芽短梗孢糖酶。

可在含水介质的溶液中、在含水介质的固体浆液中、或在含水介质存在下在固体多糖衍生物上用酶对前体多糖衍生物进行处理。除水以外,含水介质还可包含有机溶剂。举例性的有机溶剂的例子有:丙酮,醇类,己烷和庚烷。当酶处理在溶液中进行时,对于多糖衍生物的浓度并不是十分严格的,该浓度的上限仅受可能会导致高浓度并且最终将难于搅拌和加工的溶液的高粘度所限制。

当酶处理在含水介质的前体多糖衍生物的固体浆液中进行,或在含水介质存在下的固体前体多糖衍生物上进行时,以含水介质和前体多糖的总重量计,最低的含水介质量优选约为 15%重量,更优选约 20%重量,最优选约 25%重量。最高的含水介质量约 70%重量,更优选约 60%重量,最优选约 50%重量。在少量包含多糖水解酶的含水介质的存在下,通过对固体衍生物的搅拌,可对固体前体多糖衍生物进行处理。为使分子量降低,优选将含酶的含水介质喷至搅拌的固体衍生物上。



在酶处理过程中，用少量多糖水解酶对如上所述的多糖衍生物进行处理，所述多糖衍生物呈包含含水介质的溶液、浆液或固体状；然后对反应混合物混合一段时间，所述时间以能在酶可断裂的配糖键处使多糖链断裂并因此使分子量降低为准。在该处理结束后，使酶去活化。在此可以使用任何去活化方法。其例子包括但不局限于加热，改变 pH，用蛋白酶处理，以及用金属离子抑制酶的活性位置。

酶处理的时间和温度取决于许多因素，包括：特定的多糖衍生物、所使用的酶、酶的用量以及反应温度。所述反应温度优选从约室温即约 20-25℃ 至酶可能将钝化的温度，如约 80-85℃。可以使用低于室温的温度，但相应地将增加反应时间。

对于用来进行处理的多糖水解酶的用量并不是十分严格的。即使以低的速率，甚至很少量的水解酶也能使反应进行。优选酶的最低用量约为：每克多糖衍生物 1 单位的酶，更优选的是约 2 单位/克，最优选的是约 5 单位/克。优选酶的最高用量约为：每克多糖衍生物 100 单位的酶。更优选的最大酶用量为每克多糖衍生物 75 单位的酶，最优选的是约 50 单位/克。一“单位”酶为：以 1 微摩尔葡萄糖/分的还原能力，在标准 pH 和温度条件下将“标准的多糖”分解成还原碳水化合物的酶的用量。对于不同的酶体系，“标准的多糖”是各不相同的。例如，对于纤维素酶，标准的多糖为羧甲基纤维素。

本发明的分子量降低的、抗酶的多糖衍生物是水溶性的，即在室温在水中至少具有约 1% 的溶解度。在酶去活化以后，可以对它们进行干燥，或用于制备本发明生物稳定的溶液、浆液、或水湿润状 (water-wet form) 的水性涂料中。由于仅使用少量酶进行处理，因此，使用不除去酶残余物的产物通常是令人满意的。如果希望或需要的话，可使用本领域熟知的标准提纯方法，以进一步提纯生物稳定的多糖衍生物产物。

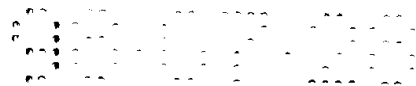


以足以将前体多糖衍生物的分子量降低至所希望值的时间，进行酶处理。酶处理时间将随多糖衍生物前体的同一性、其分子量、温度、酶活性以及本领域熟练技术人员熟知的其它因素而改变。通过测量在此所述多糖衍生物的酶阻(enzyme resistance)，可确定是否分子量已充分降低至可得到抗酶的多糖衍生物。

在用适当的多糖水解酶对分子量降低的多糖衍生物进行接种之后，通过测量该衍生物水溶液的粘度稳定性，可确定其酶阻。例如，通过用纤维素酶对羟乙基纤维素的水溶液进行接种可确定其生物稳定性，通过用甘露聚糖酶对羟乙基瓜耳树胶水溶液进行接种，可确定其生物稳定性。在约 2 单位多糖水解酶/克多糖衍生物对 1% 的抗酶多糖水溶液接种 24 小时后，其优选能保留至少约 55% 的起始粘度。在相同的条件下，更优选的是 1% 的水溶液至少能保留约 75% 的起始粘度，最优选的是，至少能保留约 80% 的起始粘度。

用多糖水解酶对前体多糖衍生物进行处理将降低它们的分子量并同时降低它们的溶液粘度。为制备本发明的生物稳定的水性涂料，分子量降低的多糖衍生物的 1% 水溶液优选的最小粘度约为 5cps。更优选的最小粘度约为 50cps。更为优选的最小粘度约为 150cps，最优选的最小粘度约为 500cps。分子量降低的多糖衍生物优选的最大粘度约为 60,000cps。

典型的水性涂料组合物包含水、乳胶成膜聚合粘结剂、颜料和增稠剂。乳胶聚合物的种类和用量并不是至关重要的，并可根据现有技术中熟知的步骤来提供。典型的乳胶聚合物包括但不限于丙烯酸，醇酸树脂，纤维素，氧茛树脂，环氧化物，酯，烃，蜜胺，天然树脂，含油树脂，酚醛树脂，聚酰胺，聚酯，松香，聚硅氧烷，苯乙烯，萘烯，尿素，氨基甲基乙酯，乙烯聚合物，丙烯酸乙烯酯等。说明性的乳胶成膜聚合粘结剂包括但不限于包含一种或多种



下列单体的一种或多种均聚物或共聚物:(甲基)丙烯酸酯,乙酸乙烯酯,苯乙烯,乙烯,氯乙烯,丁二烯,偏二氯乙烯,叔羧酸乙烯酯 (Vinyl versatate),丙酸乙烯酯,丙烯酸叔丁酯,丙烯腈,马来酸酯,富马酸酯等,包括它们的塑化产物或其它的衍生物。

二氧化钛是涂料中最为常用的颜料。此外,还可使用许多不同的有色颜料。它们可以是金属氧化物,例如氧化铁或氧化铬,或合成的有机颜料。

涂料的共同特征在于其颜料体积浓度(PVC),PVC 是干涂膜中颜料与粘结剂的体积关系。PVC(通常以百分比表示)等于总的颜料体积(V_p)除以干燥薄膜中颜料和粘结剂(V_b)的总体积,或者

$$PVC(\%) = \frac{100 \times V_p}{V_p + V_b}$$

对于本发明的水性涂料而言,PVC 的最小值优选约为 15%。最大值优选约为 85%,最佳约为 80%。

用于本发明水性涂料的分子量降低的多糖衍生物的量,给涂料组合物提供所希望的增稠和流变性的有效量,因此该量将取决于所希望的流变性和所使用的特定的分子量降低的多糖衍生物。通常,当使用纤维素醚时,优选的最小量约为涂料组合物重量的 0.01%重量,最优选的最小量约为 0.05%重量。优选的最大量为 10%重量,最优选的最大量约为 5%重量。

另外,本发明的水性涂料还可包含常用于所述组合物中的其它的组分。典型的组分包括但不限于一种或多种下列的物质:溶剂,填料,干燥剂,平光剂,增塑剂,稳定剂,分散剂,表面活性剂,粘性剂(viscosifiers),悬浮剂,流动调节剂,消泡剂,防结皮剂,防腐剂,增充剂,成膜助剂,交联剂,表面改性剂,腐蚀抑制剂,以



及用于水性涂料组合物中的其它配料。

本发明水性涂料的特征在于其生物稳定性。也就是它们抗由于存在的多糖衍生物的酶水解而造成的粘度下降。优选的是，新制备的本发明的涂料在用约 5 单位多糖水解酶 / 100 克涂料接种 24 小时后至少应保留其约 80% 的起始粘度。更优选的是，在这些条件下，在接种 24 小时后，它们至少应保留其约 90% 的起始粘度，更为优选的是至少应保留其起始粘度的约 95%，最优选的是保留其约 98% 的起始粘度。用来测试涂料生物稳定性的多糖水解酶是可水解涂料中存在的特定的多糖的一种或多种酶。也就是说，如果增稠剂为纤维素衍生物的话，酶是纤维素酶，如果增稠剂是瓜耳树胶衍生物的话，酶为甘露聚糖酶。对于淀粉衍生物，合适的酶为淀粉酶。

用于本发明水性涂料的增稠剂优选为如上所述制备的分子量降低的纤维素醚，瓜耳树胶醚或淀粉醚。更优选的是，选自下述的分子量降低的纤维素醚：羟乙基纤维素(HEC),羧甲基纤维素(CMC),疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC),甲基羟丙基纤维素(MHPC),乙基羟乙基纤维素(EHEC),疏水改性的乙基羟乙基纤维素(HMEHEC)及其混合物。最优选的是如上所述的羟乙基纤维素(HEC)和疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC)。

本发明将通过下面的实施例进行说明，这些实施例仅仅是说明性的并不是限定性的。除非另有说明，所有百分比，份数等均以重量计。

步骤

多糖衍生物溶液的溶液粘度—于室温，利用 Brookfield 粘度计于 30rpm 测量多糖衍生物的 1% 水溶液的溶液粘度。结果以厘泊(cps)表示。



分子量测量—通过尺寸排阻色谱法(SEC)测量纤维素衍生物的重均分子量。在 0.20M 乙酸锂缓冲剂(pH4.8)和 0.25%无规甲基 β -环糊精(RAMEB-CD)流动相中,利用温度恒定在 40℃的多个色谱柱和折射率检测器,进行 SEC 测量。以 1.0ml/min 的流率,通过一组 TSK-Gel 柱(3 个 GMPWXL 线性柱+G3000PWXL 串联)而对该聚合物进行色谱分析。使用 0.20%的试样浓度,注射体积为 200 μ l。分子量分布数据是相对于聚环氧乙烷 / 聚乙二醇的校正值,并不是绝对值。

酶处理过的多糖的涂料性能—将酶处理过的 HEC' s 掺入 UCAR367 乙烯基-丙烯酸乳胶基内用平光配方(颜料体积浓度=60%)中,得到 95-100Kreb Units(KU)的起始 Stormer 粘度。乙烯基-丙烯酸平光漆配方的细节列于下表 1 中。

材料

得自 Rohm and Haas Co.(Philadelphia,PA)的 Tamol[®]731A 分散剂

得自联合碳化物公司(Danbury,CT)的 Triton[®]N-101 表面活性剂

得自 Angus 化学公司(Buffalo Grove,IL)的 AMP-95(2-氨基-2-甲基-1-丙醇)

得自 Rhone-Poulenc Inc.(Kennesaw,GA)的 Colloid 640 消泡剂

得自 E.I.DuPont de Nemours&Co.(Wilmington,DE)的 Ti-Pure[®]R-931 二氧化钛

得自 Engelhard Industries(Edison,NJ)的 Satintone[®]W 煅烧粘土

得自 ECC International(Sylacauga,AL)的 ECC#1 白色碳酸钙

得自联合碳化物公司(Danbury,CT)的 UCAR[®]367 乙烯基-丙烯酸乳胶

得自 Eastman 化学公司(Kingsport,TN)的 Texanol[®]聚结剂

得自 ICI Americas(Wilmington,DE)的 Proxel[®]GXL 生物杀伤剂。



表 1 乙烯基-丙烯酸内用平光漆配方

底漆

色浆

配料	克/1000 克
水	130.5
分散剂(Tamol®731A)	4.8
分散剂(三多磷酸钾)	1.0
Triton®N-101 表面活性剂	2.3
AMP-95	1.0
丙二醇	18.1
Colloid640 消泡剂	2.0
水(当有效分散体 需要时任意添加)	97.0
二氧化钛(Ti-Pure®R-931)	156.6
Satintone®W 煅烧粘土	130.5
ECC#1 白色碳酸钙	208.8

如下,以较慢的速度分散至赫格曼 4-5,并进行调漆。

调漆

配料	克/1000 克
UCAR®367 乙烯基-丙烯酸乳胶	236.2
Texanol®聚结剂	8.2
Colloid640 消泡剂	2.0
生物杀伤剂(Proxel®GXL)	1.0
色浆(上述)	752.6
总量	1,000



将上底漆(230 克)与适量的增稠剂(如 0.3-2 重量%的水溶液)混合,以便将该底漆的 Stormer 粘度调节至 97 ± 2 KU。水和增稠剂的总重量为 50 克。

用于增稠涂料的配方常数

颜料体积浓度	60%
非挥发性体积	33%
非挥发性重量	52%
磅/加仑	11.63
Stormer 粘度 (起始)	95KU
pH	8.0

实施例 1

本例描述羟乙基纤维素(HEC)水溶液的酶处理。

按如下制备活性为 100 单位/克的 Celluclast®1.5L 纤维素酶的原液(得自 Novo Nordisk A/S,丹麦)。将 5 克活性为 1,500 单位/克的酶溶液与 70 克 (0.05 摩尔)的乙酸钠缓冲液混合,形成活性为 100 单位/克的原液。—“单位”酶为:以 1 微摩尔葡萄糖/分的还原能力,在标准条件(pH4.8,40 °C,20 分钟)下将 CMC 7LFD 羧甲基纤维素(Hercules Incorporated, Wilmington,DE)分解成还原碳水化合物的酶的用量。

将 600 克蒸馏水、0.98 克 10%的盐酸溶液和 3 克原酶液添加至一反应器中。将得到的混合物加热至 60 °C,随后,经 10 分钟(同时轻柔搅拌)缓慢地添加 52.5 克乙二醛交联的羟乙基纤维素(Natrosol®250MBR,1%溶液粘度~770cps)。然后在 60 °C对得到的混合物加热 1 小时,再在 95 °C加热 15 分钟,以使酶纯化。接着,将反应混合物冷却至室温,并用 3.6 克 Proxel®GXL 生物杀伤剂进行处理。



通过用水对反应混合物进行适当的稀释，制得了酶处理过的 HEC 的 1%水溶液。其粘度为 244cps。

实施例 2

本例描述羟乙基纤维素(HEC)含水浆液的酶处理。

将 30 克 Natrosol®250MBR 乙二醛交联的 HEC(1%溶液的粘度-770cps)添加至含 200 克蒸馏水的玻璃缸中。所述浆液的 pH 为 6.4。向该 HEC 浆液中滴加盐酸溶液,从而将浆液的 pH 调节至 5,然后添加 3 克实施例 1 制备的原酶液。将最终得到的反应混合物于 18℃搅拌 3.5 小时。将得到的 HEC 浆液在强烈搅拌下倒至丙酮(1000ml)上,从而使部分溶解的 HEC 馏分不溶解。对不溶的 HEC 进行过滤,残留物用 500ml 一份的丙酮洗涤两次。在对流烘箱中于 61℃对如此得到的酶处理过的 HEC 干燥 2.5 天,然后在 90℃干燥 1 小时,从而使留在试样中的酶纯化。

1%水溶液的粘度为 275cps。

实施例 3

本例描述疏水改性的羟乙基纤维素(HMHEC)水溶液的酶处理。

将 576 克蒸馏水、0.6 克 10%的盐酸溶液和 3 克实施例 1 所述的原酶液添加至一反应器中。将得到的混合物加热至 60℃,随后,经 10 分钟(同时轻柔搅拌)缓慢地添加 25.3 克 Natrosol Plus®HM-HEC(Grade331) (1%溶液粘度,280cps)(得自 Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware)。然后在 60℃对得到的混合物加热 2 小时,再在 95℃加热 15 分钟,以使酶纯化。接着,将反应混合物冷却至室温,并用 0.6 克 Proxel®GXL 生物杀伤剂进行处理。

通过用水对反应混合物进行适当的稀释，制得了酶处理过的

HMHEC 的 1%水溶液。其粘度为 175cps。

实施例 4

本例描述高分子量 HEC 的制备和酶处理。

向包含有 925 克叔丁醇、120 克水和 27 克氢氧化钠混合物的 Chemco 反应器中添加 84 克 Buckeye HVE 纤维素(得自 Buckeye Corp.,Spartanburg,SC)。在室温对得到的混合物剧烈搅拌 1 小时,然后添加 80 克环氧乙烷。在 70℃对得到的混合物加热 1 小时。然后,将该反应混合物冷却至 50℃,再添加 52 克 70%的硝酸和 57 克环氧乙烷。将得到的反应混合物于 95℃加热 90 分钟,冷却至 50℃,再用 9 克 70%的硝酸进行中和。接着对该混合物进行过滤,并用 80:20 的丙酮/水混合物对残留物洗涤三次;然后,用丙酮使提纯的聚合物脱水。脱水的聚合物在流化床干燥器中于 50℃进一步干燥 0.5 小时。

如此分离的 HEC 的羟乙基摩尔取代度(MS)为 4.3,其 1%溶液的粘度为 3350cps。

根据实施例 1 所述的步骤,用纤维素酶在 pH5.1 对 HEC 进行处理。处理时使用如下制剂: HEC,25.3 克;水,576 克; Celluclast®1.5L 纤维素酶(活性:100 单位/克),3 克;Proxel GXL,0.6 克。

酶处理过的 HEC 其 1%溶液的粘度为 780cps。

实施例 5

本例描述高分子量疏水改性的 HEC(HMHEC)的制备和酶处理。

使用 US4,902,733 所述的步骤,用氢氧化钠,以及用环氧乙烷和鲸蜡基缩水甘油醚对 Rayonex F 纤维素(得自 Rayonier Inc.,Stamford,CT)进行处理。产物的羟乙基摩尔取代度为 2.95,鲸蜡基含量为 0.7%。1%溶液的粘度为 1,072cps。



借助实施例 4 所述的步骤,用纤维素酶对 HMHEC 进行处理。产物的 1%水溶液的粘度为 122cps。

实施例 6

本例描述乙基羟乙基纤维素(EHEC)的酶处理。

使用实施例 3 所述的条件来处理 Bermocoll®乙基羟乙基纤维素(得自 Akzo Nobel,Amersfoort,荷兰),其 1%溶液的粘度为 3,400cps。酶处理过的产物的 1%溶液的粘度为 185cps。

实施例 7

本例描述甲基羟丙基纤维素(MHPC)的酶处理。

使用实施例 3 所述的条件来处理 Methocel®J75MS MHPC(得自道康宁化学公司,Midland,Michigan),其 1%溶液的粘度为 1,500cps。酶处理过的产物的 1%溶液的粘度为 480cps。

实施例 8

本例描述疏水改性的乙基羟乙基纤维素(HMEHEC)的酶处理。

使用实施例 3 所述的条件来处理 Bermocoll®EHM100 疏水改性的乙基羟乙基纤维素(得自 Akzo Nobel,Amersfoort,荷兰),其 1%溶液的粘度约为 3,200cps。产物的 1%溶液的粘度为 100cps。

实施例 9

本例描述,当用纤维素酶进行接种时,前述实施例的方法制备的分子量降低的纤维素醚试样的水溶液的粘度稳定性,以及包含分子量降低的纤维素醚的含水涂料配方的粘度稳定性。

用来进行试验的酶是取自 *Aspergillus niger* 的 Sigma C-1424 纤维



素酶(γ -照射)(得自 Sigma 化学公司,St.Louis,MO),其活性为 4.9 单位/mg。纤维素酶的单位被定义为:在 pH5 和 37°C,以 1.0 微摩尔葡萄糖/分钟降解羧甲基纤维素所需的酶量。

对于水溶液试验,用酶对纤维素醚的 1%水溶液(除非另外指出的)进行接种,酶的用量为 2.45 单位/克多糖衍生物。在室温 24 小时后测量粘度。结果列于表 2 中。在所有情况下,“对比”例使用用来制备相应的分子量降低的纤维素醚的前体纤维素醚。

对于涂料试验,用酶对上述步骤制备的涂料配方进行接种,酶的用量为 4.9 单位/100 克涂料。在室温 24 小时后测量粘度。

结果清楚地表明,分子量降低的纤维素醚的水溶液和包含所述纤维素醚的水性涂料,在存在纤维素酶时,其保留的粘度百分比将明显地大于相应的前体纤维素醚的水溶液和包含所述前体纤维素醚的涂料。

实施例 10

本例描述借助高固体处理而使羟乙基纤维素发生的酶解分子量降低。

向 Abbe ribbon 共混反应器中添加 500 克、其 1%水溶液的 Brookfield 粘度为 1900cps 的 Natrosol®250HBR 羟乙基纤维素(得自 Hercules Incorporated,Wilmington, Delaware),和八片一平方英寸的齿形 Teflon®片。在关闭反应器后,起动共混机,对 HEC 粉末进行搅拌。经 15 分钟的周期,将在 500ml 水中的、70 克实施例 1 的原酶液溶液喷至充分搅拌的 HEC 粉末上。然后,在 60-65°C对得到的纤维素酶处理过的 HEC 加热 4 小时,再在 90°C加热 0.5 小时。冷却至室温后,排出反应器内含物,并在流化床干燥器中于 50°C干燥 1 小时。产物的 1%水溶液的 Brookfield 粘度为 330cps。

如前面实施例所述，将分子量降低的 HEC 配制成涂料。其 Stormer 粘度为 96KU。以 4.9 单位/100 克涂料的用量，用酶对制得的涂料配方进行接种。24 小时后于室温测量粘度，粘度值为 95KU，这表明粘度保留率为 99%。

利用没经酶处理降低分子量的 Natrosol®250HBR 羟乙基纤维素，以相同的方式配制对比涂料配方，在相同的酶阻试验中，其粘度保留率仅为 87%。

表 2 酶处理过的纤维素醚的粘度稳定性

纤维素醚	实施例的 方法所制的	1%水溶液			水基涂料		
		起始 粘度,cps	以 2.45 单位/ 克 HEC 的纤维 素酶接种 24 小 时后的粘度	粘度 保留 率%	起始粘度 Stormer KU	以 4.9 单位/克 涂料的纤维素 酶接种 24 小时 后的粘度	粘度 保留 率%
HEC	4	524	468	89	100	99	99
	对比例	2496	672	27	98	87	89
HEC	4	116	112	97	91 ^b	91	100
	对比例	2780	344	12	100	81	81
EHEC	6	100	68	68	74 ^b	62	84
	对比例	2560	264	10	99	57	58
HMEHEC	8	204	156	76	79 ^b	73	92
	对比例	3180	1490	47	99	72	73
MHPC	7	1148 ^a	784	68	95	78	82
	对比例	780	88	11	98	69	70

HEC=羟乙基纤维素;EHEC=乙基羟乙基纤维素;HMEHEC=疏水改性的乙基羟乙基纤维素;MHPC=甲基羟丙基纤维素



a)2%的水溶液

b)这些试样不足以达到 95KU 的原始 Stormer 粘度目标。

在此列出的实施例并不意味着对本发明构成限定，它们只是对本发明的某些具体实施方案进行说明。在不脱离所附权利要求范围内，对本发明可进行各种改进和变更。