(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115515996 A
(43)申请公布日 2022.12.23

(21)申请号 202180033486.7
(22)申请日 2021.09.22
(30)优先权数据
2020-160112 2020.09.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/034863 2021.09.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/065384 JA 2022.03.31
(71)申请人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 柴田俊 上原彻也 野口太甫 山口希 南晋一 福田晃之
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 崔仁娜
(51)Int.Cl.
C08F 251/00(2006.01)
C07H 1/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

酰胺化合物

(57)摘要

本发明能够利用在生物基材料上修饰有碳原子数7～40的长链烃基和酰胺基的酰胺化合物,提供使用了生物基材料的能够赋予高温耐油性的耐油剂。

CN 115515996 A

1.一种酰胺化合物，其为在生物基材料上修饰有碳原子数7～40的长链烃基和酰胺基的酰胺化合物。

2.如权利要求1所述的酰胺化合物，其特征在于，

包含选自下列长链烃酰胺基中的至少一种：

－NHC(＝O)－R、

－C(＝O)NH－R、

－NHC(＝O)O－R、

－OC(＝O)NH－R、

－NHC(＝O)NH－R、

－NH－S(＝O)$_2$－R、和

－S(＝O)$_2$－NH－R，

式中，各个R独立地为碳原子数7～40的长链烃基。

3.如权利要求1或2所述的酰胺化合物，其特征在于，

所述生物基材料为高分子材料。

4.如权利要求1～3中任一项所述的酰胺化合物，其特征在于，

所述生物基材料为糖类。

5.如权利要求1～4中任一项所述的酰胺化合物，其特征在于，

所述酰胺化合物是在所述生物基材料上接枝修饰有具有碳原子数7～40的长链烃基的聚合物的接枝聚合物。

6.如权利要求5所述的酰胺化合物，其特征在于，

所述聚合物具有源自酰胺单体(a1)的重复单元，

所述酰胺单体(a1)由以下式表示，并且具有至少1个酰胺基，

CH_2＝C(－X^1)－C(＝O)－Y^1－Z(－Y^2－R^1)$_n$

式中，R^1分别独立地为碳原子数7～40的长链烃基，

X^1为氢原子、1价的有机基团或卤原子，

Y^1为－O－或－NH－，

Y^2分别独立地为由选自价键、－O－、－C(＝O)－、－S(＝O)$_2$－或－NH－中的至少1个以上构成的基团，

Z为价键、或者2价或3价的碳原子数1～5的烃基，

n为1或2。

7.如权利要求1～6中任一项所述的酰胺化合物，其特征在于，

所述长链烃基的碳原子数为12以上。

8.如权利要求1～7中任一项所述的酰胺化合物，其特征在于，

根据ASTM D6866测得的生物基含量为40％以上。

9.一种含有权利要求1～8中任一项所述的酰胺化合物的耐油剂。

10.如权利要求9所述的耐油剂，其特征在于，

所述耐油剂是纸用添加剂。

11.一种附着有权利要求1～8中任一项所述的酰胺化合物的纤维制品。

12.如权利要求11所述的纤维制品，其特征在于，

所述纤维制品是纸制品。

13.如权利要求12所述的纤维制品,其特征在于,

所述纸是食品包装材料。

酰胺化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及酰胺化合物、特别是适合在耐油剂中利用的酰胺化合物。

背景技术

[0002] 纸容器被期待作为一次性塑料容器的替代品。对于纸制的食品包装材料和食品容器而言，需要防止食品的水分和油分渗出，因而以内添方式或外添方式在纸中应用耐油剂。另外，从考虑环境的观点出发，生物降解性材料和生物基材料的需求也正在逐步提升。

[0003] 在专利文献1中，作为利用组合物对纤维素性材料进行处理以提升该材料的疏水性和/或疏油性，且不牺牲其生物降解性的可调整的方法，公开了在纤维素性材料上结合糖脂肪酸酯的方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:US2018/0066073A1

发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 专利文献1没有关于高温耐油性的描述。高温耐油性对于意图在高温下使用的制品(例如食品包装材料)而言是重要的特性。本发明的目的在于提供一种使用了生物基材料的能够赋予高温耐油性的耐油剂。

[0009] 用于解决技术问题的技术手段

[0010] 本发明的优选方式如下。

[0011] [项1]一种在生物基材料上修饰有碳原子数7～40的长链烃基和酰胺基的酰胺化合物。

[0012] [项2]如项1所述的酰胺化合物，其包含选自下列长链烃酰胺基中的至少一种，

[0013] －NHC(＝O)－R、

[0014] －C(＝O)NH－R、

[0015] －NHC(＝O)O－R、

[0016] －OC(＝O)NH－R、

[0017] －NHC(＝O)NH－R、

[0018] －NH－S(＝O)$_2$－R、和

[0019] －S(＝O)$_2$－NH－R。

[0020] [式中，各个R独立地为碳原子数7～40的长链烃基。]

[0021] [项3]如项1或2所述的酰胺化合物，其中，上述生物基材料为高分子材料。

[0022] [项4]如项1～3中任一项所述的酰胺化合物，其中，上述生物基材料为糖类。

[0023] [项5]如项1～4中任一项所述的酰胺化合物，其中，上述酰胺化合物是在上述生物基材料上接枝修饰有具有碳原子数7～40的长链烃基的聚合物的接枝聚合物。

[0024] [项6]如项5所述的酰胺化合物，其中，

[0025] 上述聚合物具有源自酰胺单体(a1)的重复单元，

[0026] 上述酰胺单体(a1)由以下式表示，并且具有至少1个酰胺基。

[0027] $CH_2=C(-X^1)-C(=O)-Y^1-Z(-Y^2-R^1)_n$

[0028] [式中，R^1分别独立地为碳原子数7～40的长链烃基，

[0029] X^1为氢原子、1价的有机基团或卤原子，

[0030] Y^1为－O－或－NH－，

[0031] Y^2分别独立地为由选自价键、－O－、－C(=O)－、$-S(=O)_2-$或－NH－中的至少1个以上构成的基团，

[0032] Z为价键、或者2价或3价的碳原子数1～5的烃基，

[0033] n为1或2。]

[0034] [项7]如项1～6中任一项所述的酰胺化合物，其中，上述长链烃基的碳原子数为12以上。

[0035] [项8]如项1～7中任一项所述的酰胺化合物，其中，根据ASTM D6866测得的生物基含量为40％以上。

[0036] [项9]一种含有项1～8中任一项所述的酰胺化合物的耐油剂。

[0037] [项10]如项9所述的耐油剂，其中，上述耐油剂是纸用添加剂。

[0038] [项11]一种附着有项1～8中任一项所述的酰胺化合物的纤维制品。

[0039] [项12]如项11所述的纤维制品，其中，上述纤维制品是纸制品。

[0040] [项13]如项12所述的纤维制品，其中，上述纸是食品包装材料。

[0041] 发明效果

[0042] 本发明的酰胺化合物能够对基材赋予优异的耐油性和/或耐水性，特别是能够赋予高温耐油性。本发明的酰胺化合物来自于生物基材料，因而对环境造成的负担小。

具体实施方式

[0043] ＜酰胺化合物＞

[0044] 酰胺化合物是在生物基材料上修饰有碳原子数7～40的长链烃基和酰胺基的化合物。酰胺化合物可以是不具有氟代烷基的化合物，也可以是不含氟的化合物。

[0045] [长链烃基]

[0046] 长链烃基的碳原子数可以为7以上、10以上、12以上、14以上、16以上、18以上或20以上，优选为10以上或12以上。长链烃基的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、22以下、20以下或18以下，优选为30以下。

[0047] 长链烃基优选为脂肪族烃基，更优选为1价的脂肪族烃基。长链烃基可以为直链状、支链状或环状，优选为直链状。长链烃基可以为不饱和(例如一价不饱和、二价不饱和、三价不饱和、四价不饱和或多价不饱和)或饱和，例如为烷基。

[0048] 作为长链烃基的具体例，可以列举辛基、月桂基、棕榈基、硬脂基、山萮基、2－乙基己基、异硬脂基等的烷基；油基、棕榈烯基、二十烯基等的烯基等。

[0049] [酰胺基]

[0050] 酰胺基不需要在酰胺基的两端结合有碳，也可以是氨基甲酸酯基或脲基的部分酰

胺基。并且，酰胺基除了羧酸的酰胺之外，还可以包括磺酰胺。酰胺基优选与长链烃基相邻接。

[0051] [长链烃酰胺基]

[0052] 酰胺化合物优选具有长链烃酰胺基。长链烃酰胺基可以为选自下列长链烃酰胺基中的至少一种：

[0053] －NHC(＝O)－R、

[0054] －C(＝O)NH－R、

[0055] －NHC(＝O)O－R、

[0056] －OC(＝O)NH－R、

[0057] －NHC(＝O)NH－R、

[0058] －NH－S(＝O)$_2$－R、和

[0059] －S(＝O)$_2$－NH－R。

[0060] [式中，各个R独立地为碳原子数7～40的长链烃基。]

[0061] R可以与上述的长链烃基相同。

[0062] [结合性基团]

[0063] 酰胺化合物优选具有以化学方式或物理方式与基材所具有的官能团(例如纸中的纤维素所具有的羟基)结合的结合性基团。所谓化学方式的结合例如指共价键。物理方式的结合例如指离子键、氢键等。结合性基团可以来自生物基材料。通过具有结合性基团，酰胺化合物高度地固定于纤维素，纸制品能够很好地展现出耐油性和/或拨水性。结合性基团通常来自生物基材料。

[0064] 结合性基团特别地可以为极性基团，尤其是酰胺基以外的极性基团。作为极性基团的示例，可以列举含活泼氢基、活泼氢反应性基团、含阳离子供给基的基团、和阴离子供给基等。作为极性基团的具体例，可以列举羟基、氨基、硫醇基、酰肼基、三聚氰胺、醛基、环氧基、(封端)异氰酸酯基、脲基、氨基甲酸酯基、卤素基、羧酸基、磺酸基、磷酸基、铵基等。在形成离子时，也可以为它们的共轭碱或共轭酸。

[0065] [酰胺基的量等]

[0066] 酰胺化合物中的长链烃基含量可以为1重量％以上、3重量％以上、5重量％以上、10重量％以上、20重量％以上或30重量％以上，优选为5重量％以上。酰胺化合物中的长链烃基含量可以为80重量％以下、70重量％以下、60重量％以下、50重量％以下、40重量％以下、30重量％以下或25重量％以下，优选为70重量％以下。

[0067] 酰胺化合物中的酰胺基含量可以为0.5重量％以上、1重量％以上、3重量％以上、5重量％以上或10重量％以上，优选为1重量％以上。酰胺化合物中的酰胺基含量可以为30重量％以下、20重量％以下、10重量％以下、5重量％以下、1重量％以下或0.5重量％以下，优选为10重量％以下。其中，酰胺化合物中的酰胺基含量意指NHC(＝O)部分在酰胺化合物中所占的重量比率。

[0068] 酰胺化合物中的结合性基团含量可以为0.5重量％以上、1重量％以上、3重量％以上、5重量％以上、10重量％以上或20重量％以上，优选为3重量％以上。酰胺化合物中的结合性基团含量可以为70重量％以下、50重量％以下、30重量％以下、20重量％以下、10重量％以下或5重量％以下，优选为30重量％以下。

[0069] [生物基含量]

[0070] 酰胺化合物的根据ASTM D6866测得的生物基含量可以为40％以上、50％以上、60％以上、70％以上、80％以上、90％以上或95％以上，优选为80％以上，更优选为95％以上。生物基含量高意味着以石油等为代表的化石资源系材料的使用量少。从这种观点来看，可以说酰胺化合物的生物基含量越高越好。

[0071] [生物基材料]

[0072] “生物基材料”是来自动物、植物、微生物等生物体分子的材料。另外，在本技术领域中已知半衰期约为5,700年的碳14(C－14)在生物基材料中存在，但在化石燃料中不存在。本领域技术人员已知半衰期约为5,700年的碳14(C－14)在生物基材料中存在，但在化石燃料中不存在。因此，“生物基材料”可以指其中的碳来自于除化石以外的生物源的有机材料。

[0073] 生物基材料可以为低分子(例如分子量1000以下或500以下)，也可以为高分子(天然高分子)。在生物基材料为高分子的情况下，其重均分子量可以为1000以上、3000以上、5000以上、7500以上、10000以上、30000以上、100000以上、300000以上或500000以上。聚合物的重均分子量可以为10000000以下、7500000以下、5000000以下、3000000以下、1000000以下、750000以下、500000以下、3000000以下、100000以下、75000以下或50000以下。

[0074] 生物基材料通常具有极性基团。作为极性基团的例示，有羟基、氨基、羧酸基等。

[0075] 作为生物基材料的例示，可以列举糖类、醇类、氨基酸或肽化合物、核酸碱基或核酸类、生物碱化合物、甾族化合物、激素、多酚、维生素类等。

[0076] 作为糖化合物的具体例，可以列举葡萄糖、蔗糖、半乳糖、乳糖、右旋糖、赤藓糖醇、麦芽糖醇、山梨糖醇、木糖醇、甘露醇、异麦芽酚、乳糖醇、甘油羧基烷基多糖类、羧甲基纤维素、壳多糖、壳聚糖、左聚糖、普鲁兰、凝胶多糖、黄原胶、卡拉胶、刺槐豆胶、果胶、糊精、淀粉、瓜尔豆胶、海藻酸、木质素等。

[0077] 作为醇类的具体例，可以列举甘油、丙二醇、1,3-丁二醇、聚乙二醇、山梨糖醇(糖醇)、木糖醇(糖醇)等。

[0078] 作为氨基酸或肽类的具体例，可以列举丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、胶原蛋白、多肽、蛋白酶、脂肪酶、加氧酶、过氧化物酶等的各种酶等。

[0079] 作为核酸碱基或核酸类的具体例，可以列举尿嘧啶、腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶、胸腺嘧啶、核苷酸类、脱氧核糖核酸(DNA)、核糖核酸(RNA)等。

[0080] 作为脂肪酸或油脂类的具体例，可以列举丁酸、戊酸、己酸、庚酸、癸酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七烷酸、硬脂酸、油酸、异油酸、α-亚麻酸、亚油酸、γ-亚麻酸、桐酸、花生酸、米德酸(mead acid)、花生四烯酸、山萮酸、二十四烷酸、神经酸、二十六烷酸、褐煤酸、蜂花酸、它们的脂肪酸酯、小烛树蜡、巴西棕榈蜡、米糠蜡、木蜡、霍霍巴固体蜡等的植物油脂、蜜蜡、羊毛脂、鲸蜡等的动物油脂等。

[0081] 此外，作为生物基材料的具体例，可以列举异黄酮、原花青素、花青素、儿茶素、芦丁、橙皮苷、单宁、鞣花酸、木脂素、姜黄素、香豆素、甜茶多酚、绿原酸、白藜芦醇、玫瑰多酚、虾青素、叶黄素、岩藻黄素、玉米黄质、β-隐黄素等。

[0082] (糖类)

[0083] 生物基材料可以为糖类。作为糖类,可以列举单糖类、衍生糖、寡糖类、多糖类、糖醇、淀粉类等。

[0084] 所谓单糖类,是糖类中不会因水解而变成更为简单的分子的基本物质,是寡糖类和多糖类的构成单元。单糖类可以是以下通式:$C_nH_{2n}O_n$[式中,碳原子数(n)为2、3、4、5、6、7、8、9和10(可以分别称为二碳糖、三碳糖、四碳糖、五碳糖、六碳糖、七碳糖、八碳糖、九碳糖和十碳糖)]所示的化合物。单糖类中,将具有醛基的分类为醛糖,将具有酮基的分类为酮糖。n=3以上的单糖具有不对称碳原子,对应于不对称碳的数目可能会存在大量的立体异构体,而自然界已知的是其一部分。天然存在最多的是戊糖和己糖。作为本发明所使用的单糖类,作为n=5以上的链式多元醇的醛的醛糖因在自然界大量存在而优选。作为这样的单糖类,例如可以列举葡萄糖、甘露糖、半乳糖、木糖等,其中,更优选葡萄糖和半乳糖。单糖类可以分别单独使用,或者也可以将2种以上组合使用。还可以是单糖的一部分发生了变化的衍生糖。例如,可以列举糖首酸(aldonic acid)、糖尾酸(uronic acid)、糖醇、氨基糖等。

[0085] 所谓糖醇是指将醛糖或酮糖还原而得到的多羟基烷烃。作为本发明所使用的糖醇,优选链式多元醇。这样的糖醇可以为以下通式:$C_nH_{2n+1}O_n$[式中,n为3、4、5、6、7、8、9和10(可以称为丙糖醇、丁糖醇、戊糖醇、己糖醇、庚糖醇、辛糖醇、壬糖醇和癸糖醇)。]所示的化合物。这些糖醇中,对应于不对称碳原子的数目可能会存在大量的立体异构体。在本发明中,优选使用n=3～6的糖醇。作为糖醇的具体例,可以列举山梨糖醇、甘露醇、半乳糖醇、木糖醇、赤藓糖醇、甘油等。糖醇可以分别单独使用,或也可以将2种以上组合使用。

[0086] 将具有2个以上至10个左右的单糖通过糖苷键键合而成的结构的糖类称为寡糖(少糖)。根据单糖的数目分为二糖、三糖、四糖、五糖等。作为具体例,可以列举蔗糖、乳糖、海藻糖、纤维二糖、麦芽糖、棉子糖、水苏糖等。并且,也可以使用将这些寡糖的末端醇化而成的物质(末端醇化寡糖)。

[0087] 所谓多糖类,是指单糖类发生多糖基化而成的高分子化合物(例如聚合度10以上)的总称,将构成糖的种类为1种的情况称为同多糖(同聚糖),将2种以上的情况称为杂多糖(杂聚糖)。多糖类作为储备多糖(淀粉类等)、结构多糖(纤维素等)、功能多糖(肝素等)广泛地存在于动物、植物、微生物界。

[0088] 多糖类是主要以己醛糖和戊醛糖为构成单元、它们通过糖苷键以直链状、支链状或环状连接起来的高分子化合物。戊醛糖和己醛糖在C1位的醛和C5位的醇之间利用分子内半缩醛键而形成被称为吡喃糖环的6元环结构。天然多糖类分子中的己醛糖和戊醛糖主要采取该吡喃糖环结构。包括作为天然多糖类的构成单元的己醛糖的硫酸酯、磷酸酯、其它有机酸酯或甲醚、仅将伯醇基氧化成羧基的糖尾酸、己醛糖的C2位的羟基被氨基取代的己糖胺或作为其衍生物的N-乙酰基己糖胺、在C3位和C6位的羟基之间形成了醚的3,6-无水化己醛糖等。天然多糖类广泛分布于动植物界,在植物中作为高等植物或海藻类的细胞壁构成成分和未参与细胞壁构成的成分存在,在微生物类中作为细胞构成成分存在。作为未参与高等植物或海藻类的细胞壁构成的成分,有细胞液中所含的粘质物或淀粉等储备物质。在动物中,作为糖原等储备物质、或者肝素或硫酸软骨素等粘液的构成成分存在。天然多糖类根据其构成成分进行分类时,分为中性多糖、酸性多糖和碱性多糖。另外,作为杂多糖,仅由己糖构成的化合物包含在魔芋或瓜尔糖等中,仅由戊糖构成的化合物包含在木聚糖或阿拉

伯木聚糖等中。另一方面，作为含有己糖和戊糖的植物，已知罗望子树和褐枝猕猴桃等。作为酸性多糖，作为仅含有糖尾酸的物质、含有半乳糖醛酸和中性糖的物质，有黄蜀葵或果胶等，作为含有葡萄糖醛酸和中性糖的物质，有洋甘菊、芦笋等，此外，还有含有中性糖的硫酸酯、磷酸酯、有机酸酯、甲醚或3,6-无水物的酸性多糖。作为碱性多糖，有含有葡糖胺或半乳糖胺作为构成单糖的物质。在本发明所使用的多糖类中，除了这些天然多糖类之外，还包括：通过将有机酸或无机酸、进而这些多糖类的水解酶作为催化剂，将这些多糖类以固相、液相或固液混合相根据需要加热而进行水解得到的化合物；对天然多糖类及对其实施了上述水解处理的化合物进一步实施加工处理的化合物。淀粉的重均分子量可以为1000～10000000、优选为5000～7500000以上、更优选为7500～5000000以下。

[0089] 淀粉类包括在上述多糖类中，下面，对本发明所使用的淀粉类更详细地进行说明。作为本发明所使用的淀粉类，除小麦淀粉、玉米淀粉、蜡质玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、大米淀粉、甘薯淀粉、西米淀粉等生淀粉(未改性淀粉)之外，还有各种加工淀粉。作为加工淀粉，可以列举例如：α化淀粉、分离纯化直链淀粉、分离纯化支链淀粉、湿热处理淀粉等物理改性淀粉；水解糊精、酶解糊精、直链淀粉等的酶改性淀粉；酸处理淀粉、次氯酸氧化淀粉、二醛淀粉等化学分解改性淀粉；酯化淀粉(醋酸酯化淀粉、琥珀酸酯化淀粉、硝酸酯化淀粉、磷酸酯化淀粉、尿素磷酸酯化淀粉、黄原酸酯化淀粉、乙酰乙酸酯化淀粉等)、醚化淀粉(烯丙基醚化淀粉、甲醚化淀粉、羧甲基醚化淀粉、羟乙基醚化淀粉、羟丙基醚化淀粉等)、阳离子化淀粉(淀粉和2-二乙基氨基乙基氯化物的反应物、淀粉和2,3-环氧丙基三甲基氯化铵的反应物等)、交联淀粉(甲醛交联淀粉、表氯醇交联淀粉、磷酸交联淀粉、丙烯醛交联淀粉等)等化学改性淀粉；将单体接枝聚合于各种淀粉类而得到的接枝化淀粉〔作为单体，有：乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔丁基乙烯基醚、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、(甲基)丙烯酸乙氧基烷基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基-3-氯丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、苯乙烯、马来酸酐、衣康酸等〕等。这些淀粉类中，优选可溶于水的加工淀粉。淀粉类可以为含水物。另外，这些淀粉类分别可以单独使用，或者将2种以上组合使用。

[0090] [长链烃基和酰胺基对生物基材料的修饰方法]

[0091] 本发明的酰胺化合物是在生物基材料上修饰有长链烃基和酰胺基的化合物。作为在生物基材料上修饰长链烃基和酰胺基的方法，没有特别限定。例如，可以列举醚化反应、酰基化反应(酯化、酰胺化)、使用环氧基的反应、使用异氰酸酯基的反应、接枝修饰等。

[0092] 酰胺化合物是通过使生物基材料与含长链烃基反应体反应而得到的化合物。在此，“含长链烃基反应体”是指具有长链烃基的、与生物基材料反应而得到的化合物。

[0093] 酰胺化合物中的酰胺基可以是生物基材料与含长链烃基反应体的反应时形成的。例如，酰胺化合物中的酰胺基也可以通过使作为含长链烃基反应体的脂肪族胺与生物基材料的羧酸基发生脱水缩合反应、使作为含长链烃基反应体的脂肪族异氰酸酯与生物基材料的羟基或氨基反应的方法形成。或者相反，酰胺化合物中的酰胺基还可以通过使生物基材料的氨基与作为含长链烃基反应体的含长链烃基羧酸基发生脱水缩合反应等形成。在反应中，可以适当使用酰化剂、缩合剂、催化剂等。

[0094] 酰胺化合物中的酰胺基也可以是含长链烃基反应体所具有的。含长链烃基反应体例如可以是除了具有长链烃酰胺基(－NHC(＝O)－R、－C(＝O)NH－R、－NHC(＝O)O－R、－

OC(=O)NH－R、－NHC(=O)NH－R、－NH－S(=O)$_2$－R、－S(=O)$_2$－NH－R[式中，各个R独立地为碳原子数7～40的长链烃基])之外、还具有对生物基材料具有反应性的基团(例如氨基、羟基、羧酸基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基、环氧基等、酸酐、酰卤基)的化合物。

[0095] 含长链烃基反应体的示例如下。

[0096] H_2N－R

[0097] HO－R

[0098] HO(O=)C－R

[0099] X(O=)C－R

[0100] RC(=O)OC(=O)R

[0101] O=C=N－R

[0102] S=C=N－R

[0103] $(CH_2OCH)CH_2OR$

[0104] [式中，各个R独立地为碳原子数7～40的长链烃基，X为F、Cl、Br或I。]

[0105] (氨基甲酸酯键的形成)

[0106] 酰胺化合物中的氨基甲酸酯键可以通过使具有羟基的生物基材料与长链烃异氰酸酯反应而形成。反应时可以使用锡催化剂或胺作为催化剂。作为合成方法，例如，在使含羟基生物基材料与长链烃异氰酸酯在有机溶剂中反应一定时间时，羟基与异氰酸酯基反应，得到含有氨基甲酸酯键和长链烃基的酰胺化合物。在此，作为长链烃异氰酸酯的示例，作为脂肪族异氰酸酯的具体例，可以列举：异氰酸庚酯、异氰酸辛酯、异氰酸壬酯、异氰酸癸酯、异氰酸十二烷基酯、异氰酸十八烷基酯等饱和脂肪族异氰酸酯；异氰酸辛烯基酯、异氰酸十二烯基酯等不饱和脂肪族异氰酸酯等。

[0107] (脲键形成)

[0108] 酰胺化合物中的脲键可以通过使具有氨基的生物基材料与长链烃异氰酸酯反应而形成。在反应时可以适当利用催化剂。作为合成方法，例如，在使含氨基生物基材料与长链烃异氰酸酯在有机溶剂中反应数小时时，氨基与异氰酸酯基发生反应，得到含有脲键和长链烃基的酰胺化合物。在此，长链烃异氰酸酯的示例同上。

[0109] [作为接枝聚合物的酰胺化合物]

[0110] 酰胺化合物可以是在生物基材料上接枝修饰有具有长链烃基和酰胺基的含长链烃基聚合物的接枝聚合物。接枝聚合物包括来自生物基材料的主干部分、和与该主干部分结合的作为含长链烃基聚合物的分枝部分(延长部分、接枝)双方。

[0111] 含长链烃基聚合物具有由单体(a)形成的重复单元，该单体(a)具有包含碳原子数7～40长链烃基的长链烃基，具有长链烃基的单体(a)包含酰胺单体(a1)。丙烯酸单体(a)可以进一步包含非酰胺单体(a2)。具有长链烃基的单体(a)可以仅由单体(a1)构成。

[0112] 含长链烃基聚合物可以具有由包含亲水性基团的丙烯酸单体(b)形成的重复单元。含长链烃基聚合物可以具有包含离子供给基的单体(c)形成的重复单元。含长链烃基聚合物还可以具有由单体(a)～(c)的单体以外的其它单体(d)形成的重复单元。

[0113] (具有长链烃基的单体(a))

[0114] 具有长链烃基的单体(a)是具有碳原子数7～40的长链烃基的丙烯酸单体。碳原子数7～40的长链烃基优选为碳原子数7～40的直链状或支链状的烃基。长链烃基的碳原子数

优选为10～40、例如为12～30、特别是15～30。或者，长链烃基的碳原子数可以为18～40。

[0115] •酰胺单体(a1)

[0116] 酰胺单体(a1)具有长链烃基和酰胺基。长链烃基和酰胺基可以如上所述。

[0117] 酰胺单体(a1)是具有长链烃基和酰胺基、还可以具有由选自－O－、－C(＝O)－、－S(＝O)$_2$－或－NH－的至少1个以上构成的基团的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺。在本说明书中，“(甲基)丙烯酸”意指丙烯酸或甲基丙烯酸。例如，“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。丙烯酸酯的α位原子不限于氢原子，也可以是其它基团。

[0118] 酰胺单体(a1)由式：$CH_2=C(-X^1)-C(=O)-Y^1-Z(-Y^2-R^1)_n$表示，可以是具有至少1个酰胺基的化合物。

[0119] [式中，R^1分别独立地为碳原子数7～40的长链烃基，

[0120] X^1为氢原子、1价有机基团或卤原子，

[0121] Y^1为－O－或－NH－，

[0122] Y^2分别独立地为由选自价键、－O－、－C(＝O)－、－S(＝O)$_2$－或－NH－中的至少1个以上构成的基团，

[0123] Z为价键、或者2价或3价的碳原子数1～5的烃基，

[0124] n为1或2。]

[0125] R^1为长链烃基，优选为脂肪族烃基，特别优选为饱和的长链烃基，特别是烷基。长链烃基的碳原子数可以为7以上、10以上、12以上、14以上、16以上、18以上或20以上，优选为10以上或12以上。长链烃基的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、22以下、20以下或18以下，优选为30以下。

[0126] X^1可以为氢原子、甲基、卤素(例如F、Cl、Br、I，可以不包括氟)、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基，优选为氢原子、甲基或氯原子。

[0127] Y^1可以为－Y′－、－Y′－Y′－、－Y′－C(＝O)－、－C(＝O)－Y′－、－Y′－C(＝O)－Y′－、－Y′－R′－、－Y′－R′－Y′－、－Y′－R′－Y′－C(＝O)－、－Y′－R′－C(＝O)－Y′－、－Y′－R′－Y′－C(＝O)－Y′－或－Y′－R′－Y′－R′－。

[0128] [式中，Y′分别独立地为价键、－O－、－NH－或－S(＝O)$_2$－，

[0129] R′为－$(CH_2)_m$－(m为1～5的整数)、碳原子数1～5的具有不饱和键的直链状的烃基、碳原子数1～5的具有支链结构的烃基或－$(CH_2)_1$－C_6H_4－$(CH_2)_1$－(1分别独立地为0～5的整数，－C_6H_4－为亚苯基)。]

[0130] Y^2的具体例有价键、－O－、－NH－、－O－C(＝O)－、－C(＝O)－O－、－C(＝O)－NH－、－NH－C(＝O)－、－NH－S(＝O)$_2$－、－S(＝O)$_2$－NH－、－O－C(＝O)－NH－、－NH－C(＝O)－O－、－NH－C(＝O)－NH－、－O－C_6H_4－、－NH－C_6H_4－、－O－$(CH_2)_m$－O－、－NH－$(CH_2)_m$－NH－、－O－$(CH_2)_m$－NH－、－NH－$(CH_2)_m$－O－、－O－$(CH_2)_m$－O－C(＝O)－、－O－$(CH_2)_m$－C(＝O)－O－、－NH－$(CH_2)_m$－O－C(＝O)－、－NH－$(CH_2)_m$－C(＝O)－O－、－O－$(CH_2)_m$－O－C(＝O)－NH－、－O－$(CH_2)_m$－NH－C(＝O)－O－、－O－$(CH_2)_m$－C(＝O)－NH－、－O－$(CH_2)_m$－NH－C(＝O)－、－O－$(CH_2)_m$－NH－C(＝O)－NH－、－O－$(CH_2)_m$－O－C_6H_4－、－NH－$(CH_2)_m$－O－C(＝O)－NH－、－NH－$(CH_2)_m$－NH－C(＝O)－O－、－NH－$(CH_2)_m$－C(＝O)－NH－、－NH－$(CH_2)_m$－NH－C(＝O)－、－NH－$(CH_2)_m$－NH－C(＝O)－NH－、－NH－$(CH_2)_m$－O－C_6H_4－、－NH－$(CH_2)_m$－NH－C_6H_4－[式中，m为1～5的整数]。

[0131] Y^2优选为－O－、－NH－、－O－C(=O)－、－C(=O)－O－、－C(=O)－NH－、－NH－C(=O)－、－NH－S(=O)$_2$－、－S(=O)$_2$－NH－、－O－C(=O)－NH－、－NH－C(=O)－O－、－NH－C(=O)－NH－、－O－C_6H_4－。Y^2更优选为－NH－C(=O)－、－C(=O)－NH－、－O－C(=O)－NH－、－NH－C(=O)－O－或－NH－C(=O)－NH－。优选Y^2不为烃基。

[0132] 优选Y^1和Y^2的至少一方具有酰胺基。即，优选在Y^1不为NH基时，Y^2具有酰胺基，在Y^2不具有酰胺基时，Y^1为NH基。

[0133] Z为价键、或者2价或3价的碳原子数1～5的烃基，可以具有直链结构，也可以具有支链结构。Z的碳原子数优选为2～4、特别优选为2。Z的具体例有价键、－CH_2－、－CH_2CH_2－、－$CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$－、具有支链结构的－CH_2CH＝、具有支链结构的－CH_2(CH－)CH_2－、具有支链结构的－CH_2CH_2CH＝、具有支链结构的－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH$＝、具有支链结构的－CH_2CH_2(CH－)CH_2－、具有支链结构的－$CH_2CH_2CH_2CH$＝。

[0134] Z可以不为价键，Y^2和Z可以不同时为价键。

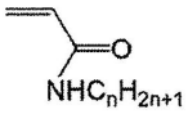
[0135] 酰胺单体(a1)优选为CH_2＝C(－X^5)－C(=O)－O－(CH_2)$_m$－NH－C(=O)－R^3、CH_2＝C(－X^5)－C(=O)－O－(CH_2)$_m$－O－C(=O)－NH－R^3、CH_2＝C(－X^5)－C(=O)－O－(CH_2)$_m$－NH－C(=O)－O－R^3、CH_2＝C(－X^5)－C(=O)－O－(CH_2)$_m$－NH－C(=O)－NH－R^3[其中，R^3和X^5的含义同上]。

[0136] 酰胺单体(a1)特别优选为CH_2＝C(－X^5)－C(=O)－O－(CH_2)$_m$－NH－C(=O)－R^3。

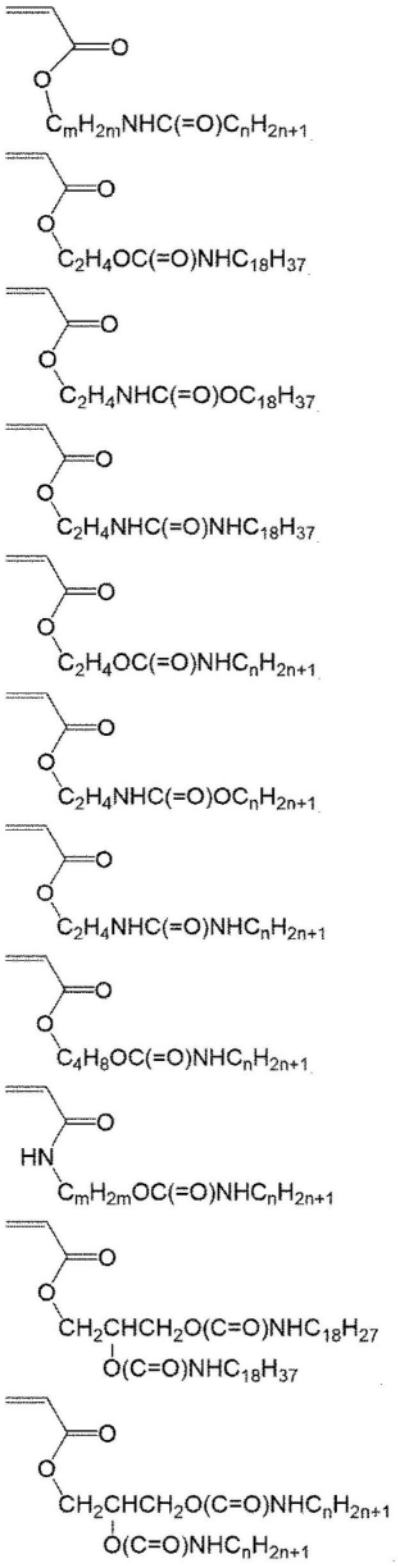
[0137] 酰胺单体(a1)可以通过使含羟基(甲基)丙烯酸酯或含羟基(甲基)丙烯酰胺(例如羟基烷基(甲基)丙烯酸酯或羟基烷基(甲基)丙烯酰胺)、或者含氨基(甲基)丙烯酸酯或含氨基(甲基)丙烯酰胺(例如氨基烷基(甲基)丙烯酸酯或氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)与长链烷基异氰酸酯反应而制造。作为长链烷基异氰酸酯，例如有月桂基异氰酸酯、肉豆蔻基异氰酸酯、鲸蜡基异氰酸酯、硬脂基异氰酸酯、油基异氰酸酯、山萮基异氰酸酯等。

[0138] 或者，酰胺单体(a1)还可以通过使侧链具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯例如2－甲基丙烯酰氧基乙基-甲基丙烯酸酯与长链烷基胺或长链烷基醇反应而制造。作为长链烷基胺，例如有月桂胺、肉豆蔻胺、鲸蜡胺、硬脂胺、油胺、山萮胺等。作为长链烷基醇，例如有月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、油醇、山萮醇等。

[0139] 作为酰胺单体(a1)，可以例示以下结构。

[0140] 

[0141]



[0142] [上述式中,n为7～40的数,m为1～5的数。]

[0143] 上述化学式的化合物是α位为氢原子的丙烯酸化合物,但具体例可以是α位为甲基的甲基丙烯酸化合物和α位为氯原子的α-氯丙烯酸化合物。

[0144] 作为酰胺单体(a)的具体例,可以列举:硬脂基(甲基)丙烯酰胺、二十烷基(甲基)丙烯酰胺、山萮基(甲基)丙烯酰胺等的烷基丙烯酰胺;棕榈酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、山萮酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、肉豆蔻酰胺乙基(甲基)丙烯酸

酯、月桂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、异硬脂酸乙酰胺(甲基)丙烯酸酯、油酸乙酰胺(甲基)丙烯酸酯、叔丁基环己基己酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、金刚烷羧酸乙酰胺(甲基)丙烯酸酯、萘羧酸酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、蒽羧酸酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、棕榈酰胺丙基(甲基)丙烯酸酯、硬脂酰胺丙基(甲基)丙烯酸酯等的羧酸酰胺烷基(甲基)丙烯酸酯;或者它们的混合物。酰胺单体(a)优选为硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯。酰胺单体(a)可以为羧酸酰胺烷基(甲基)丙烯酸酯,其中,可以为含有硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的混合物。在含有硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的混合物中,硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的量相对于全部酰胺单体(a)的重量例如可以为55～99重量%、优选为60～85重量%、更优选为65～80重量%,剩余的单体例如可以为棕榈酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯。

[0145] 具有长链烃基的酰胺单体(a1)的熔点优选为10℃以上、更优选为25℃以上。

[0146] •非酰胺单体(a2)

[0147] 非酰胺单体(a2)具有源自具有长链烃基且不具有酰胺基的单体(a1)的重复单元。长链烃基可以如上所述。

[0148] 非酰胺单体(a2)可以为式:$CH_2=C(-X^2)-C(=O)-Y^2-R^2$所示的化合物[式中,$R^2$为碳原子数7～40的烃基,$X^2$为氢原子、1价有机基团或卤原子,$Y^2$为－O－]。

[0149] 非酰胺单体(a2)可以是Y^2为－O－的长链丙烯酸酯单体。

[0150] R^2可以为长链烃基,优选为脂肪族烃基,特别优选为饱和的脂肪族烃基,特别是烷基。长链烃基的碳原子数可以为7以上、10以上、12以上、14以上、16以上、18以上或20以上,优选为10以上或12以上。长链烃基的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、22以下、20以下或18以下,优选为30以下。

[0151] X^2可以为氢原子、甲基、卤素(例如F、Cl、Br、I,可以不包括氟)、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基,优选为氢原子、甲基或氯原子。

[0152] 非酰胺单体(a2)的优选的具体例有月桂基(甲基)丙烯酸酯、硬脂基(甲基)丙烯酸酯、二十烷基(甲基)丙烯酸酯、山萮基(甲基)丙烯酸酯、硬脂基-α-氯丙烯酸酯、二十烷基-α-氯丙烯酸酯、山萮基-α-氯丙烯酸酯等。

[0153] (亲水性基团单体(b))

[0154] 亲水性单体(b)是具有亲水性基团的丙烯酸单体。亲水性基团单体(b)是酰胺单体(a)以外的单体,亲水性基团优选为氧亚烷基(亚烷基的碳原子数为2～6)。亲水性基团单体(b)特别优选为聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯和/或聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯或羟乙基丙烯酰胺。

[0155] (具有离子供给基的单体(c))

[0156] 具有离子供给基的单体(c)优选为具有烯属碳－碳双键和离子供给基的单体。离子供给基为阴离子供给基和/或阳离子供给基。

[0157] 作为具有阴离子供给基的单体,可以列举具有羧基、磺酸基或磷酸基的单体。具有阴离子供给基的单体的具体例有(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、磷酸(甲基)丙烯酸酯、乙烯基苯磺酸、丙烯酰胺叔丁基磺酸等、或者它们的盐。

[0158] 作为阴离子供给基的盐,可以列举碱金属盐、碱土金属盐或铵盐,例如甲基铵盐、

乙醇铵盐、三乙醇铵盐等。

[0159] 在具有阳离子供给基的单体中，阳离子供给基的示例有氨基，优选叔氨基和季氨基。在叔氨基中，优选与氮原子结合的2个基团相同或不同地为碳原子数1～5的脂肪族基团(特别是烷基)、碳原子数6～20的芳香族基团(芳基)或碳原子数7～25的芳香脂肪族基团(特别是芳烷基、例如苄基($C_6H_5-CH_2-$))。在季氨基中，优选与氮原子结合的3个基团相同或不同地为碳原子数1～5的脂肪族基团(特别是烷基)、碳原子数6～20的芳香族基团(芳基)或碳原子数7～25的芳香脂肪族基团(特别是芳烷基、例如苄基($C_6H_5-CH_2-$))。在叔氨基和季氨基中，与氮原子结合的剩余的1个基可以具有碳－碳双键。阳离子供给基可以为盐的形式。

[0160] 作为盐的阳离子供给基可以是与酸(有机酸或无机酸)的盐。优选有机酸，例如碳原子数1～20的羧酸(特别是乙酸、丙酸、丁酸、硬脂酸等的单羧酸)。优选二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯和二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯以及它们的盐。

[0161] (其它的单体(d))

[0162] 其它的单体(d)是单体(a)、(b)和(c)以外的单体。作为这样的其它的单体，可以列举乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、氟乙烯、卤化乙烯基苯乙烯、α－甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、聚氧亚烷基单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、羟甲基化(甲基)丙烯酰胺、N－羟甲基(甲基)丙烯酰胺、烷基乙烯基醚、卤化烷基乙烯基醚、烷基乙烯基酮、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯、氮丙啶基(甲基)丙烯酸酯、苄基(甲基)丙烯酸酯、异氰酸酯乙基(甲基)丙烯酸酯、环己基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、短链烷基(甲基)丙烯酸酯、马来酸酐、具有聚二甲基硅氧烷基的(甲基)丙烯酸酯、N－乙烯基吡唑。

[0163] 上述的单体(a)～(d)可以不具有碳原子数1以上、3以上、6以上或8以上的氟代烷基(特别是全氟烷基)。上述的单体(a)～(d)可以不具有氟原子。

[0164] (作为接枝聚合物的酰胺化合物的组成等)

[0165] 相对于主干部分(生物基材料)和分枝部分(含脂肪族烃基聚合物)的合计，分枝部分的重量比可以为1重量％以上、5重量％以上、10重量％以上、30重量％以上、50重量％以上、70重量％以上或90重量％以上。相对于主干部分(生物基材料)和分枝部分(含脂肪族烃基聚合物)的合计，分枝部分的重量比可以为95重量％以下、85重量％以下、75重量％以下、65重量％以下、45重量％以下、35重量％以下、25重量％以下或15重量％以下。

[0166] 由单体(a)形成的重复单元(重复单元(a))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)～(d)的合计)可以为20重量％以上、30重量％以上、40重量％以上、45重量％以上、50重量％以上、60重量％以上或75重量％以上。由单体(a)形成的重复单元(重复单元(a))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)～(d)的合计)可以为95重量％以下、75重量％以下、60重量％以下或50重量％以下。

[0167] 由单体(a1)形成的重复单元(重复单元(a1))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)～(d)的合计)可以为10重量％以上、15重量％以上、20重量％以上、25重量％以上、30重量％以上、40重量％以上、50重量％以上或60重量％以上。由单体(a1)形成的重复单元(重复单元(a1))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)～(d)的合计)可以为95重量％以下、75重量％以下、60重量％以下、50重量％以下、40重量％以下或30重量％以下。

[0168] 由单体(b)形成的重复单元(重复单元(b))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)～(d)的合计)可以为0.1重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上或30重量%以上。由单体(b)形成的重复单元(重复单元(b))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)～(d)的合计)可以为75重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下或5重量%以下。

[0169] 由单体(c)形成的重复单元(重复单元(c))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)～(d)的合计)可以为0.1重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上或30重量%以上。由单体(c)形成的重复单元(重复单元(c))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)～(d)的合计)可以为75重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下或5重量%以下。

[0170] 由单体(d)形成的重复单元(重复单元(d))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)～(d)的合计)可以为0.1重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上或30重量%以上。由单体(d)形成的重复单元(重复单元(d))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)～(d)的合计)可以为50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下或5重量%以下。

[0171] 接枝聚合物的分枝部分(含长链烃基聚合物)的重均分子量可以为1000以上、3000以上、5000以上、7500以上、10000以上或30000以上。聚合物的重均分子量可以为10000000以下、5000000以下、1000000以下、500000以下、300000以下或100000以下。重均分子量是利用凝胶渗透色谱由聚苯乙烯换算求出的值。关于接枝聚合,可以参考教科书《聚合原理》(G.G.Odian、Wiley Interscience、1991年、第3版、715－725页)等。

[0172] [聚合物的制造方法]

[0173] 作为本发明的酰胺化合物的制造方法,可以包括在生物基材料上接枝修饰具有长链烃基和酰胺基的聚合物的工序。例如,可以采用本领域技术人员公知的Grafting-to法、Grafting-from法等。关于接枝修饰、接枝聚合,可以参考教科书《聚合原理》(G.G.Odian、Wiley Interscience、1991年、第三版、715-725页)等。

[0174] 例如,作为分枝部分的含长链烃基聚合物先聚合,所得到的聚合物对作为主干部分的生物基材料发生化学键合,可以通过这样的接枝修饰手法得到作为接枝聚合物的酰胺化合物。发生化学键合的方法没有特别限定,可以利用醚化反应、酰化反应(酯化、酰胺化)、使用环氧基的反应、使用异氰酸酯基的反应。此时,需要具有反应性基以使得生物基材料与含长链烃基聚合物彼此键合。例如,可以使生物基材料的羟基与含长链烃基聚合物所具有的羧酸基反应。为了使反应进行,可以适当使用反应催化剂等。

[0175] 例如,可以将主干部分的官能团作为聚合引发基团,使作为主干部分的接枝链从该聚合引发基团生长。在该方法中,可以通过在生物基材料的存在下使单体聚合,得到作为接枝聚合物的酰胺化合物。在该方法中,在生物基材料侧链形成活性位点(特别是游离基)、接着从该活性位点进行单体(a)～(d)的聚合。活性位点的形成可以由单体的聚合过程中的链转移反应引发。通过聚合物的自由基反应末端与活性位点结合,可以得到接枝聚合物。在使用含有羟基(例如仲醇)的生物基材料时,可以利用该方法。

[0176] 为了得到含长链烃基聚合物，可以选择溶液聚合、乳液聚合、放射线聚合等各种聚合方法。例如，可以是使用水或有机溶剂的溶液聚合、并用有机溶剂和水的悬浮聚合、或使用表面活性剂的或自分散型的乳液聚合。接枝修饰可以在生物基材料的存在下进行，优选在生物基材料分散(优选溶解)的条件下进行。

[0177] 本发明的含长链烃基聚合物的制造方法优选包括在生物基材料的存在下使上述的单体聚合的工序。通过本制造方法，能够得到含长链烃基聚合物、含有含长链烃基聚合物与生物基材料的团簇和/或含长链烃基聚合物与生物基材料的混合物的含聚合物的组合物。通过本制造方法得到的聚合物或含聚合物的组合物具有优异的耐油性能。

[0178] 作为聚合引发剂的示例，可以使用：水溶性聚合引发剂，例如2,2′－偶氮双异丁基脒2盐酸盐、2,2′－偶氮双(2－甲基丙基脒)盐酸盐、2,2′－偶氮双[2－(2－咪唑啉－2－基)丙烷]盐酸盐、2,2′－偶氮双[2－(2－咪唑啉－2－基)丙烷]硫酸盐水合物、2,2′－偶氮双[2－(5－甲基－2－咪唑啉－2－基)丙烷]盐酸盐、过硫酸钾、过硫酸钡、过硫酸铵、过氧化氢；以及油溶性聚合引发剂，例如2,2′－偶氮双(2－甲基丙腈)、2,2′－偶氮双(2－甲基丁腈)、2,2′－偶氮双(2、4－二甲基戊腈)、2,2′－偶氮双(2,4－二甲基－4－甲氧基戊腈)、1,1′－偶氮双(环己烷－1－甲腈)、二甲基－2,2′－偶氮双(2－甲基丙酸酯)、2,2′－偶氮双(2－异丁腈)、过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、月桂基过氧化物、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化新戊酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯、过氧化新戊酸叔丁酯等。引发剂可以为氧化剂引发剂、还原剂引发剂或氧化还原引发剂，例如可以包含过氧化物与还原剂的组合、无机的还原剂与氧化剂的组合、无机－有机的氧化还原物质对。作为引发剂，可以使用选自Ce^{4+}、V^{5+}、Cr^{6+}和Mn^{3+}的多价离子。相对于单体100重量份，引发剂的使用范围可以为10重量份以下、0.01～5重量份。

[0179] 另外，为了调节分子量，可以使用链转移剂，例如含巯基的化合物，作为其具体例，可以列举2－巯基乙醇、硫代丙酸、烷基硫醇等。相对于单体100重量份，链转移剂的使用范围可以为10重量份以下、0.01～5重量份。

[0180] ＜耐油剂＞

[0181] 耐油剂是含有上述酰胺化合物的耐油剂。耐油剂具有耐油性，可以还具有耐水性、拨水性、拨油性。耐油剂除了含有酰胺化合物之外，还可以含有液态介质(水、有机溶剂或它们的混合溶液)。耐油剂可以还含有选自表面活性剂以及其它添加剂等中的至少一种。

[0182] 相对于耐油剂，酰胺化合物的量可以为0.1重量％以上、1重量％以上、3重量％以上、5重量％以上、10重量％以上、20重量％以上或50重量％以上。相对于耐油剂，酰胺化合物的量可以为100重量％以下、75重量％以下、50重量％以下或25重量％以下。

[0183] 耐油剂可以含有水性介质。液态介质可以单独为水、单独为有机溶剂、或为水与有机溶剂的混合物，优选单独为水、或为水与有机溶剂的混合物。

[0184] 相对于耐油剂，液态介质的量可以为30重量％以上、50重量％以上、60重量％以上、75重量％以上或90重量％以上。相对于耐油剂，液态介质的量可以为95重量％以下、75重量％以下或50重量％以下。

[0185] 在液态介质为水与有机溶剂的混合物时，相对于液态介质，有机溶剂的量可以为3重量％以上、10重量％以上、30重量％以上、50重量％以上或75重量％以上。相对于液态介质，有机溶剂的量可以为90重量％以下、50重量％以下、30重量％以下或10重量％以下。

[0186] [表面活性剂或分散剂]

[0187] 耐油剂可以不含表面活性剂(乳化剂)或分散剂,或者也可以含有。通常情况下,为了聚合中颗粒的稳定化、聚合后水分散体的稳定化,可以在聚合时添加少量(例如相对于酰胺化合物100重量份为0.01～45重量份、0.01～30重量份或0.01～15重量份)的表面活性剂或分散剂,或者也可以在聚合后添加表面活性剂或分散剂。

[0188] 在被处理物为纤维制品的情况下,特别优选在耐油剂中表面活性剂或分散剂含有非离子性表面活性剂。表面活性剂优选还含有选自阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂和两性表面活性剂中的一种以上的表面活性剂。优选使用非离子性表面活性剂与阳离子性表面活性剂的组合。

[0189] 非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂和两性表面活性剂分别可以为一种或二种以上的组合。

[0190] 相对于酰胺化合物量的合计100重量份,表面活性剂或分散剂的量可以为15重量份以下、10重量份以下、7.5重量份以下、5重量份以下、2.5重量份以下。相对于酰胺化合物量100重量份,表面活性剂或分散剂的量可以为0.1重量份以上、1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、7.5重量份以上或10重量份以上。通常,在添加表面活性剂或分散剂时,水分散体的稳定性和在纤维制品中的浸透性提高。

[0191] [封端异氰酸酯化合物]

[0192] 耐油剂可以不含封端异氰酸酯化合物,或者也可以含有。封端异氰酸酯化合物可以在聚合前添加,也可以在聚合后(例如在聚合后的固化工序前)添加。

[0193] 封端异氰酸酯化合物可以通过使异氰酸酯(可以为$A(NCO)_m$[式中,A是由异氰酸酯化合物除去异氰酸酯基后剩余的基团,m为2～8的整数]所示的化合物)与封端剂(可以为RH[式中,R是可以被氮原子或氧原子那样的杂原子取代的烃基,H为氢原子]所示的化合物)反应而制造。

[0194] $A(NCO)_m$例如为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等。形成R基的封端剂的示例有肟、酚、醇、硫醇、酰胺、酰亚胺、咪唑、尿素、胺、亚胺、吡唑和活性亚甲基化合物等。

[0195] 作为封端异氰酸酯化合物,优选肟封端甲苯二异氰酸酯、封端六亚甲基二异氰酸酯、封端二苯基甲烷二异氰酸酯等的封端异氰酸酯。

[0196] 相对于单体的合计100重量份(或相对于酰胺化合物的合计100重量份),封端异氰酸酯化合物的量可以为15重量份以下、10重量份以下、7.5重量份以下、5重量份以下或2.5重量份以下。

[0197] [其它的添加剂]

[0198] 耐油剂可以含有其它的添加剂。其它的添加剂的示例有粘合剂树脂、分散剂、耐水剂、耐油剂、拨水剂、拨油剂、干燥速度调整剂、交联剂、造膜助剂、增容剂、防冻剂、粘度调整剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调整剂、消泡剂、手感调整剂、滑动性调整剂、抗静电剂、亲水化剂、抗菌剂、防腐剂、防虫剂、芳香剂、阻燃剂、施胶剂、纸力增强剂等。相对于单体的合计100重量份(或者相对于酰胺化合物的合计100重量份),其它的添加剂的量可以为0.1～20重量份、例如0.1～10重量份。

[0199] [酰胺化合物的用途等]

[0200] 酰胺化合物可以作为耐油剂、耐水剂、拨水剂、拨油剂、防污剂、去污剂、剥离剂或脱模剂等各种制剂或其它的成分使用。酰胺化合物可以作为外部处理剂(表面处理剂)、内部处理剂或其它的成分使用。

[0201] 通过利用酰胺化合物对基材进行处理,酰胺化合物能够在基材表面形成表面涂层结构。

[0202] 对于被处理后被处理物(基材),为了表现拨液性,优选进行干燥,优选例如以共聚物的Tg以上的温度、例如100℃～200℃进行加热。通过以共聚物的Tg以上的温度进行处理,基材表面被共聚物覆盖,进一步诱导侧链的排列。由此,能够形成疏水性优异的表面涂层结构。

[0203] 表面涂层结构可以通过利用现有已知的方法将酰胺化合物应用于被处理物(基材),使共聚物附着在基材表面而形成。通常,可以采用将酰胺化合物分散在有机溶剂或水中进行稀释,通过浸渍涂布、喷涂、泡沫涂布等现有的方法使其附着于被处理物的表面并进行干燥的方法。并且,如果需要,也可以同时使用适当的交联剂(例如封端异氰酸酯化合物)进行固化。并且,还可以在酰胺化合物中添加防虫剂、柔软剂、抗菌剂、阻燃剂、抗静电剂、涂料固定剂、防皱剂、施胶剂、纸力强化剂等进行并用。

[0204] 作为利用含有酰胺化合物的制剂处理的被处理物,可以列举纤维制品、石材、过滤器(例如静电过滤器)、防尘面具、燃料电池的部件(例如气体扩散电极和气体扩散支承体)、玻璃、木材、皮革、毛皮、石棉、砖、水泥、金属和氧化物、陶瓷制品、塑料、涂布面和石膏等。

[0205] 作为纤维制品,可以列举各种示例,例如可列举布制品或纸制品。

[0206] 作为布制品的示例,可以列举棉、麻、羊毛、丝绸等动植物性天然纤维、聚酰胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等合成纤维、人造丝、醋酸酯等半合成纤维、玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维等无机纤维、或者它们的混合纤维。布制品包括机织物、针织物和无纺布、衣物品形态的布和地毯,可以对制成布之前的状态的纤维、线、中间纤维制品(例如纱条或粗丝等)进行处理。

[0207] 作为纸制品的示例,可以列举由牛皮纸浆或亚硫酸盐纸浆等的漂白或未漂白化学纸浆、碎木纸浆、机械纸浆或热机械纸浆等的漂白或未漂白高收率纸浆、旧报纸、旧杂志纸、旧瓦楞纸或旧脱墨纸等旧纸纸浆的构成的纸、由纸制成的容器、由纸制成的成型体等。作为纸制品的具体例,有食品用包装用纸、石膏板原纸、涂层原纸、中质纸、一般衬纸和中芯、中性纯白卷筒纸、中性衬纸、防锈衬纸和金属复合纸、牛皮纸、中性印刷书写用纸、中性涂层原纸、中性PPC用纸、中性热敏用纸、中性压敏原纸、中性喷墨用纸和中性信息用纸、模制纸(模制容器)等。本发明的酰胺化合物由于高温耐油性优异,所以适用于需要高温下的耐油性的用途,特别适用于食品包装材料。

[0208] 酰胺化合物可以通过已知的用于利用液体对纤维制品进行处理的任意方法应用于纤维状基材(例如纤维制品等)。在纤维制品为布时,可以将布浸渍在溶液中,或者也可以在布上附着溶液或向布喷雾溶液。处理可以为外添处理,也可以为内添处理。在纤维制品为纸时,可以在纸上涂布,或者也可以在纸上附着溶液或向纸喷雾溶液,或者还可以在抄造前与纸浆浆料混合再进行处理。处理可以为外添处理,也可以为内添处理。

[0209] 酰胺化合物可以应用于预先形成的纤维制品(特别是纸、布等),或者也可以在制纸的各个阶段、例如在纸的干燥过程中应用。酰胺化合物可以通过洗涤法应用于纤维制品,

例如可以通过水洗应用或干洗法等应用于纤维制品。

[0210] 或者,纤维状基材可以为皮革。为了使皮革呈疏水性和疏油性,可以在皮革加工的各个阶段、例如皮革的润湿加工过程中或皮革的精加工过程中,将共聚物由水溶液或水性乳化物应用于皮革。

[0211] 酰胺化合物还可以作为外部脱模剂使用。例如,能够将基材的表面容易地从其他的表面(该基材的其他的表面、或者其他基材的表面)剥离。

[0212] “处理”意指通过浸渍、喷雾、涂布等将处理剂应用于被处理物。通过处理,处理剂的作为有效成分的共聚物浸透至被处理物的内部和/或附着于被处理物的表面。

[0213] ＜纸用添加剂＞

[0214] 酰胺化合物适合用于纸用添加剂。含有酰胺化合物的纸用添加剂能够用作耐水剂、耐油剂、拨水剂、拨油剂。纸用添加剂优选为溶液、乳液或气溶胶的形态。纸用添加剂可以含有酰胺化合物和介质(例如有机溶剂和水等的液态介质)。纸用添加剂优选为酰胺化合物的水分散体。在纸用添加剂中,酰胺化合物的浓度例如可以为0.01～50重量%。纸用添加剂可以不含表面活性剂。

[0215] 纸用添加剂所含的液态介质(例如有机溶剂或水)的去除可以通过将聚合物溶液(优选在减压下)(例如30℃以上、例如50～120℃)加热而进行。

[0216] 关于纸用添加剂的量,在内添时,酰胺化合物的固态成分量相对于纸浆100重量份可以为0.1重量份以上、0.5%重量份以上、1重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、20重量份以上或30重量份以上的量。关于纸用添加剂的量,酰胺化合物的固态成分量相对于纸浆100重量份可以为80重量份以下、60重量份以下、40重量份以下、20重量份以下或10重量份以下的量。在外添时,耐油层所含的酰胺化合物的量可以为0.01g/m^2以上、0.03g/m^2以上、0.05g/m^2以上、0.10g/m^2以上、0.30g/m^2以上或0.50g以上。耐油层所含的酰胺化合物的量可以为5g/m^2以下、3g/m^2以下、2g/m^2以下、1.5g/m^2以下、0.30g/m^2以下或0.50g/m^2以下。

[0217] 纸用添加剂能够用于对纸基材进行处理(例如表面处理)。纸用添加剂可以通过现有已知的方法应用于被处理物。通常采用将纸用添加剂分散在有机溶剂或水中进行稀释,通过浸涂、喷涂、泡涂等已知的方法附着于被处理物的表面,再进行干燥的方法(表面处理)。作为被处理物的纸基材,可以列举纸、由纸形成的容器、由纸形成的成型体(例如纸浆塑模)等。本发明的酰胺化合物能够很好地附着于纸基材。这里所说的附着是指物理方式的结合或化学方式的结合。

[0218] 以上对实施方式进行了说明,但应当理解在不脱离请求保护的范围的主旨和范围内可以进行方式和细节的多种变更。

[0219] [实施例]

[0220] 下面,列举实施例对本发明进行具体说明。但这些说明并不用于限定本发明。以下,只要没有特别说明,份、%或比表示重量份、重量%或重量比。

[0221] 以下所使用的试验方法如下。

[0222] (耐油性(KIT))

[0223] 耐油性(KIT法)按照TAPPI T－559cm－02进行测定。KIT试验液是蓖麻油、甲苯、庚烷按照表1的比率混合的试验液。将1滴表1所示的试验液置于纸上,15秒后观察油的浸透状态。将不显示浸透的KIT试验液所带来的耐油度的最高值作为耐油性。KIT试验液的编号越

高耐油性就越高。

[0224] [表1]

[0225] 混合比(vol%)

[0226]

耐油度（KIT试验液）	蓖麻油	甲苯	庚烷
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	45	55
12	0	50	50

[0227] (耐油性(实用油试验1))

[0228] 在所得到的纸盘或处理纸上滴加市售的橄榄油约1g(处理纸约为0.1g),在室温(20℃)放置15分钟后,观察纸盘或处理纸的背面侧的渗入情况。根据背面侧的渗入程度如下设定评价数值。

[0229] 5:0－5%;

[0230] 4:6－20%;

[0231] 3:21－50%;

[0232] 2:51－75%;

[0233] 1:76－100%。

[0234] (耐油性(实用油试验2))

[0235] 在成型为容器状的纸浆塑模制品中注入80℃的评价液(玉米油)100ml,静置30分钟后弃去评价液,按照以下标准通过目视对评价液向纸浆塑模制品(容器)的渗透情况进行评价。

[0236] 4:纸浆塑模容器底的内侧几乎看不到渗油;

[0237] 3:纸浆塑模容器底的外侧看不到渗油;

[0238] 2:纸浆塑模容器底的外侧可见小于5%面积的渗油;

[0239] 1:纸浆塑模容器底的外侧可见5%以上且小于50%面积的渗油;

[0240] 0:纸浆塑模容器底的外侧可见50%以上面积的渗油。

[0241] (耐水性(实用水试验))

[0242] 在成型为容器状的纸浆塑模制品中注入80℃的评价液(自来水)100ml,静置30分钟后弃去评价液,按照以下基准目视评价评价液向纸浆塑模制品(容器)的浸渗情况。

[0243] 4:纸浆塑模容器底的内侧几乎看不到渗水;

[0244] 3:纸浆塑模容器底的外侧看不到渗水;

[0245] 2:纸浆塑模容器底的外侧可以看到小于5%面积的渗水;

[0246] 1:纸浆塑模容器底的外侧可以看到5%以上且小于50%面积的渗水;

[0247] 0:纸浆塑模容器底的外侧可以看到50%以上面积的渗水。

[0248] (合成例1)

[0249] 在具有搅拌机和加热器的反应装置中,将加工木薯淀粉(商品名:TSK-13、日本食品化工株式会社制品)60份在搅拌下悬浮在水700份中,升温至90℃使其糊化。将硬脂酰胺丙烯酸酯(C18AmEA、熔点:70℃)15.0份、硬脂基三甲基氯化铵11.9份以80℃溶解,在上述的经过糊化的淀粉溶液中利用超声波乳化,进行微分散使得液滴的平均粒径达到500nm以下。接着,加入引发剂硝酸二铵铈1.32份,将该混合物在氮气氛下以60℃混合搅拌5小时,发生接枝聚合。所得到的含淀粉接枝聚合物的溶液的固态成分为10重量%。

[0250] (合成例2)

[0251] 在硬脂酸单乙醇酰胺24.6份和十二烷基苯磺酸(DBSA)2.5份的水溶液300份中添加葡糖酸32.7份,以75℃搅拌10小时。反应溶液成为白色浑浊的乳液。经过10小时后,加入$NaHCO_3$停止反应。利用乙酸乙酯对粗产物进行提取,利用盐水清洗,在Na_2SO_4上干燥后,进行脱溶剂,得到反应生成物。将反应生成物分散于水100份,调整为固态成分10重量%。

[0252] (合成例3)

[0253] 在具有搅拌机和加热器的反应装置中,将蔗糖60份在搅拌下悬浮在水700份中,升温至90℃使其糊化。将硬脂酰胺丙烯酸酯(C18AmEA、熔点:70℃)15.0份、硬脂基三甲基氯化铵11.9份以80℃溶解,在上述的经过糊化的淀粉溶液中利用超声波乳化,进行微分散使得液滴的平均粒径达到500nm以下。接着,加入引发剂硝酸二铵铈1.32份,将该混合物在氮气氛下以60℃混合搅拌5小时,发生接枝聚合。所得到的含淀粉接枝聚合物的溶液的固态成分为10重量%。

[0254] (比较合成例1)

[0255] 在硬脂醇24.6份和十二烷基苯磺酸(DBSA、2.5份)的水溶液300份中添加葡糖酸32.7份,以75℃搅拌10小时。反应溶液成为白色浑浊的乳液。经过10小时后,加入$NaHCO_3$停止反应。利用乙酸乙酯对粗产物进行提取,利用盐水清洗,在Na_2SO_4上干燥后,进行脱溶剂,得到反应生成物。在反应生成物中加入水100份,调整为固态成分10重量%。

[0256] (比较合成例2)

[0257] 在具有搅拌机和加热器的反应装置中,添加溶剂甲乙酮(MEK)100份,在搅拌下依次添加丙烯酸硬脂酯(StA、熔点:30℃)的单体100份和引发剂PERBUTYL PV 1.2份。将该混合物在65－75℃氮气氛下混合搅拌12小时进行共聚。所得到的含共聚物的溶液的固态成分浓度为50重量%。

[0258] 作为后处理,在所得到的共聚物溶液50g中添加0.4%的乙酸水溶液142g,分散后使用蒸发器在加热、减压下蒸馏除去MEK,得到淡褐色的共聚水分散液(挥发性有机溶剂的含量为1重量%以下)。再在该水分散液中加入离子交换水,得到固态成分浓度为15重量%的水分散液。

[0259] (实施例1)

[0260] [利用外添法时的评价]

[0261] 作为木材纸浆,制备LBKP(阔叶树漂白牛皮纸浆)与NBKP(针叶树漂白牛皮纸浆)的

重量比率为60重量％和40重量％、并且纸浆的滤水度为400ml(Canadian Standard Freeness,加拿大标准游离度)的纸浆浆料,在该纸浆浆料中添加湿润纸力增强剂、施胶剂,利用长网造纸机,将纸密度0.58g/cm^{3}的克重45g/m^{2}的纸用作外添处理(施胶压榨处理)的原纸。该原纸的耐油性(KIT值)为0。

[0262] 将合成例1中得到的酰胺化合物的水分散液用作耐油剂,按照以下配方得到耐油纸(加工纸)。处理液以合成例1中得到的酰胺化合物的水分散液的固态成分浓度达到2.4重量％、并且羟乙基化淀粉(商品名:Penford290、Penford公司制品)的固态成分浓度达到7％的方式制备,在利用施胶压榨机处理后,利用干燥滚筒干燥,得到耐油纸(加工纸)。所得到的耐油纸的淀粉和酰胺化合物的固态成分的涂敷量为1.3g/m^2(共聚物的涂敷量为0.33g/m^2)。使用所得到的原纸作为试验纸,进行试验。将结果示于表1(KIT值、实用油试验1)。

[0263] [利用内添法时的评价]

[0264] 将打浆成滤水度550cc(加拿大游离度)的70份阔叶树漂白牛皮纸浆与30份针叶树漂白牛皮纸浆的混合物的0.5重量％的水分散液2400g一边搅拌一边添加,接着添加烷基烯酮二聚体(AKD)(Solenis生产的Hercon(注册商标)79)的5％固态成分水溶液0.18g,继续搅拌1分钟,接着用水将合成例1的酰胺化合物的水分散液稀释成固态成分10％,添加稀释物36g,继续搅拌1分钟。

[0265] 将上述纸浆浆料加入金属制的槽中。设有多个抽吸孔的金属制的纸浆塑模成型模具以其上配置有网状体的状态存在于该槽的下部。利用真空泵从纸浆塑模成型模具的与配置有网状体的一侧相反的一侧经由纸浆塑模成型模具和网状体对含纸浆水性组合物进行抽吸、脱水,含纸浆水性组合物所含的固态成分(纸浆等)在网状体上堆积,得到纸浆塑模中间体。接着,利用加热至60～200℃的金属制的成型阳模和成型阴模从上下对所得到的纸浆塑模中间体进行加压,使其干燥。由此,制造成型为容器形状的纸浆塑模制品。评价所得到的纸浆塑模制品的各成分相对于纸浆的含有比例和高温耐油性能(实用耐油试验2)、高温耐水性能(实用水试验),将评价结果示于表1。

[0266] (实施例2)

[0267] 代替实施例1中的合成例1的酰胺化合物的水分散液,使用合成例2的酰胺化合物的水分散液,除此之外与实施例1同样地进行实验。

[0268] 所得到的耐油纸的淀粉和酰胺化合物的固态成分的涂敷量为0.9g/m^2(共聚物的涂敷量为0.23g/m^2)。将进行试验的结果示于表1。

[0269] 并且,将所得到的纸浆塑模制品的评价结果示于表1。

[0270] (实施例3)

[0271] 代替实施例1中的合成例1的酰胺化合物的水分散液,使用合成例3的酰胺化合物的水分散液,除此之外与实施例1同样地进行实验。

[0272] 所得到的耐油纸的淀粉和酰胺化合物的固态成分的涂敷量为1.0g/m^2(共聚物的涂敷量为0.26g/m^2)。将进行试验的结果示于表1。

[0273] 并且,将所得到的纸浆塑模制品的评价结果示于表1。

[0274] (比较例1)

[0275] 代替实施例1中的合成例1的酰胺化合物的水分散液,使用比较合成例2的酯化合物的水分散液,除此之外与实施例1同样地进行实验。

[0276] 所得到的耐油纸的淀粉和酯化合物的固态成分的涂敷量为0.8g/m^2(共聚物的涂敷量为0.20g/m^2)。将进行试验的结果示于表1。

[0277] 并且,将所得到的纸浆塑模制品的评价结果示于表1。

[0278] (比较例2)

[0279] 代替实施例1中的合成例1的酰胺化合物的水分散液,使用比较合成例3的酯化合物的水分散液,除此之外与实施例1同样进行实验。

[0280] 所得到的耐油纸的淀粉和酯化合物的固态成分的涂敷量为1.1g/m^2(共聚物的涂敷量为0.28g/m^2)。将进行试验的结果示于表1。

[0281] 并且,将所得到的纸浆塑模制品的评价结果示于表1。

[0282] [表1]

[0283]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
化合物	合成例	合成例 1	合成例 2	合成例 3	比较合成例 1	比较合成例 2
	主链	多糖	单糖	二糖	单糖	聚丙烯酸酯
	侧链	烷基酰胺	烷基酰胺	烷基酰胺	烷基酯	烷基酯
耐油性	KIT 值	4	3	4	3	4
	实用油试验 1	5	3	4	2	5
	实用油试验 2	4	3	3	1	2
耐水性	实用水试验	4	3	4	2	2