(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119278243 A
(43)申请公布日 2025.01.07

(21)申请号 202380042113.5
(22)申请日 2023.05.18
(30)优先权数据
2022-090335 2022.06.02 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/018639 2023.05.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/234060 JA 2023.12.07
(71)申请人 明成化学工业株式会社
地址 日本国京都府
(72)发明人 古泽浩基 大久保和纪 松村达也
(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
专利代理师 李宏轩 王刚
(51)Int.Cl.
C09K 3/00(2006.01)
D21H 19/20(2006.01)
D21H 21/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书26页

(54)发明名称

耐油剂组合物及耐油制品

(57)摘要

本发明提供一种非氟系耐油剂组合物,其能够不使用氟系化合物而对基材赋予优异的耐油性,特别是在对纸基材进行处理的情况下,能够得到兼具优异的耐油性和透气性的耐油纸。一种非氟系耐油剂组合物,其包含至少在结构单元中具有碳原子数1～60的烃基和被中和的酸性官能团的非氟系化合物,并且,非氟系化合物的所述被中和的酸性官能团所占的比例为0.4～21质量%,在所述非氟系化合物为包含源自具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体、具有酸性官能团的不饱和单体和具有非离子性官能团的不饱和单体的结构单元的共聚物,所述具有非离子性官能团的不饱和单体为具有作为非离子性官能团的羟基的不饱和单体的情况下,所述具有羟基的不饱和单体相对于所述具有酸性官能团的不饱和单体的质量比(具有羟基的不饱和单体/具有酸性官能团的不饱和单体)为2.6以下。

CN 119278243 A

1.一种非氟系耐油剂组合物,其特征在于,包含至少在结构单元中具有碳原子数1～60的烃基和被中和的酸性官能团的非氟系化合物,并且,

非氟系化合物的所述被中和的酸性官能团所占的比例为0.4～21质量%,

在所述非氟系化合物为包含源自具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体、具有酸性官能团的不饱和单体和具有非离子性官能团的不饱和单体的结构单元的共聚物,所述具有非离子性官能团的不饱和单体为具有作为非离子性官能团的羟基的不饱和单体的情况下,所述具有羟基的不饱和单体相对于所述具有酸性官能团的不饱和单体的质量比,即,具有羟基的不饱和单体/具有酸性官能团的不饱和单体为2.6以下。

2.根据权利要求1所述的非氟系耐油剂组合物,其中,所述非氟系化合物包含源自所述具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体和所述具有酸性官能团的不饱和单体的结构。

3.根据权利要求1或2所述的非氟系耐油剂组合物,其中,所述非氟系化合物还包含源自所述具有非离子性官能团的不饱和单体的结构。

4.根据权利要求3所述的非氟系耐油剂组合物,其中,所述非离子性官能团为选自羟基、酚羟基、腈基、酰胺基、(硫代)氨基甲酸酯基、(硫代)脲基、(硫代)碳酸酯基和酯基中的至少1种。

5.根据权利要求1或2所述的非氟系耐油剂组合物,其中,所述非氟系耐油剂组合物用于纸用途。

6.根据权利要求1或2所述的非氟系耐油剂组合物,其中,所述非氟系耐油剂组合物用于食品接触用途。

7.一种耐油制品,其特征在于,权利要求1或2中所述的非氟系化合物存在于基材的表面和内部中的至少一者。

8.一种耐油纸,其特征在于,包含权利要求1或2中所述的非氟系化合物,

按照TAPPI UM-557的规定测定得到的所述耐油纸的平面部的Kit值为1～6。

9.根据权利要求8所述的耐油纸,其中,按照JIS P 8117:2009的规定测定得到的所述耐油纸的Gurley透气度为1000秒以下。

耐油剂组合物及耐油制品

技术领域

[0001] 本发明涉及耐油剂组合物及使用其得到的耐油制品(特别是耐油纸)。

背景技术

[0002] 以往,在纤维领域、纸领域等各种领域中,进行了用于对基材赋予防污功能的研究。作为防污功能,可举出拒水性所致的水性污垢的防附着(防浸透)、拒油性或耐油性所致的油性污垢的防附着(防浸透)、洗涤等所致的附着的污垢的除去等。

[0003] 以往,由于能够赋予优异的拒水性、拒油性、耐油性,因此使用具有全氟烷基的化合物。然而,近年来,全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)的毒性、环境残留性被视为问题,开始避免使用包含它们的药剂以及在环境中释放后可能分解生成它们的药剂。进而,正在进行向由不使用氟系化合物自身的非氟系化合物构成的药剂的替代。

[0004] 上述防污功能中,对于拒油性和耐油性,依赖于全氟烷基的特性的方面大,难以向非氟系药剂切换。

[0005] 作为使用这样的药剂的耐油制品,例如可举出耐油纸,作为洗剂、点心、干燥食品等的包装容器用原材料而被广泛使用。作为其用途,有各种各样的用途,关于赋予了耐油性的板纸,多用于点心等食品用的箱子,特别是大量包含油脂成分的巧克力点心等的箱子,关于对薄页纸赋予了耐油性的纸,多用于包装快餐等油炸食品的容器、百货商店、便利店等中的外卖食材的包装容器等。

[0006] 作为对纸赋予耐油性的手段,例如可举出在纸、板纸的表面涂布氟系耐油剂而设置有耐油层的烹饪片材或在纸层间设置有氟系耐油剂层的用于点心箱的耐油板纸等。但是,使用了氟系耐油剂的纸在100~180℃的食品烹调温度下加热时,确认到生成氟调聚醇等,进一步要求不使用氟系耐油剂的耐油纸。

[0007] 作为代替氟系耐油剂的耐油纸,公开了在纸基材上涂布非氟系丙烯酸系树脂耐油剂而成的耐油纸、聚乙烯膜贴合纸、涂布聚乙烯树脂而成的耐油纸、使用硅酮系、蜡系耐油剂而成的耐油纸等耐油纸以及该耐油纸的制造技术,但由于各有优缺点,因此虽然一部分被实用化,但来自使用者的改善要求仍然很强烈。

[0008] 然而,使用了氟系耐油剂的耐油纸以少量的耐油剂使用量得到耐油性,因此主要采用在制纸工序中的纸浆浆料内部添加、或者在制纸后通过施胶压榨涂布于表面的方法。

[0009] 另一方面,在使用非氟系化合物的情况下,与氟系化合物相比拒油性不足,通常是在纸的表层设置具有厚度的耐油层来防止油脂成分等的渗透的手段。例如,可举出通过非氟系丙烯酸系树脂乳液的涂布而得到无针孔地成膜的耐油层的方法、层压聚乙烯膜的方法等。

[0010] 然而,通过上述方法得到的耐油纸为了表现出与氟系耐油剂同等的耐油性,需要使用大量的耐油剂来形成耐油层,与此伴随,存在完全得不到透气度或者透气度大幅降低的问题。在向没有充分的透气性的包装材料中放入热的食品的情况下、用微波炉等进行再加热的情况下,产生的水蒸气难以向外部释放,产生重视刚制作好的口感的例如炸薯片、可

乐饼、天妇罗等食品的口感恶化等问题。

[0011] 在此,例如,在专利文献1中提出了一种耐油纸(王研式透气度为10000秒以下),其具有纸基材和在所述纸基材的两面的耐油层,其中,所述纸基材含有阔叶树漂白牛皮纸浆和针叶树漂白牛皮纸浆作为纸浆,该纸浆的配合比为0/100～70/30(质量比)的范围,基于肖伯尔-瑞格勒法的打浆度为45°SR以上,体积密度为0.45g/cm^{3}以上且0.75g/cm^{3}以下,并且, Stockigt施胶度为5秒以上,所述耐油层至少含有苯乙烯-丙烯酸共聚树脂和石蜡作为耐油剂,苯乙烯-丙烯酸共聚树脂和石蜡的配合比为90:10～10:90(质量比)。

[0012] 另外,例如,在专利文献2中提出了一种耐油纸,其为在纸支撑体的至少一面上形成有耐油剂层的耐油纸,其中,所述耐油剂层包含含有疏水基的淀粉和蜡,并且所述耐油纸的按照JAPAN TAPPI 纸浆试验方法No.5-2:2000的规定测定得到的王研式透气度为2000秒以下。

[0013] 另外,作为能够对纸赋予耐油性和耐水性的耐油剂,例如,在专利文献3中提出了一种含有非氟共聚物而成的纸用耐油剂,所述非氟共聚物具有:a)由具有碳原子数7～40的长链烃基的丙烯酸单体形成的重复单元、以及(b)由具有亲水性基团的丙烯酸单体形成的重复单元。

[0014] 另外,例如,专利文献4中公开了使用非氟系材料得到的耐油纸及其制造方法,提出了使用将(a)含烯属不饱和羧酸的单体:5～80质量%、(b)(甲基)丙烯酸烷基酯单体:10～95质量%、(c)选自能够与这些单体共聚的其他单体中的至少1种单体:0～80质量%的单体混合物乳液聚合而得到的丙烯酸系共聚物作为耐油剂。

[0015] 然而,专利文献1～4中公开的通过耐油剂的涂布而获得的耐油纸虽然可获得耐油性,但透气性依然不充分,具有对于食品的口感恶化等问题。

[0016] 另外,关于耐油性,有时也因纸基材的制法等的影响而未表现出充分的性能。

[0017] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开2020-122250号公报

专利文献2:日本特开2013-237941号公报

专利文献3:国际公开2020/054856号公报

专利文献4:日本特开2014-025163号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的技术问题

本发明的主要目的在于提供一种非氟系耐油剂组合物,其能够不使用氟系化合物而对基材赋予优异的耐油性,特别是在对纸基材进行处理的情况下,能够得到兼具优异的耐油性和透气性的耐油纸。

[0019] 用于解决技术问题的技术方案

本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过包含至少在结构中具有碳原子数1～60的烃基和被中和的酸性官能团的非氟系化合物,并且将该被中和的酸性官能团所占的比例(不包括中和剂的质量)控制在规定的范围内,从而,尽管不包含氟系化合物,也能够对纸赋予优异的耐油性和优异的透气性。本发明是基于这样的见解进一

步反复深入研究而完成的发明。

[0020] 即,本发明提供具备下述的构成的发明。

[0021] 项1. 一种非氟系耐油剂组合物,其包含至少在结构单元中具有碳原子数1～60的烃基和被中和的酸性官能团的非氟系化合物,并且,

非氟系化合物的所述被中和的酸性官能团所占的比例为0.4～21质量%,

在所述非氟系化合物为包含源自具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体、具有酸性官能团的不饱和单体和具有非离子性官能团的不饱和单体的结构单元的共聚物,所述具有非离子性官能团的不饱和单体为具有作为非离子性官能团的羟基的不饱和单体的情况下,所述具有羟基的不饱和单体相对于所述具有酸性官能团的不饱和单体的质量比(具有羟基的不饱和单体/具有酸性官能团的不饱和单体)为2.6以下。

[0022] 项2. 根据项1所述的非氟系耐油剂组合物,其中,所述非氟系化合物包含源自所述具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体和所述具有酸性官能团的不饱和单体的结构。

[0023] 项3. 根据项1或2所述的非氟系耐油剂组合物,其中,所述非氟系化合物还包含源自所述具有非离子性官能团的不饱和单体的结构。

[0024] 项4. 根据项1～3中任一项所述的非氟系耐油剂组合物,其中,所述非离子性官能团为选自羟基、酚羟基、腈基、酰胺基、(硫代)氨基甲酸酯基、(硫代)脲基、(硫代)碳酸酯基和酯基中的至少1种。

[0025] 项5. 根据项1～4中任一项所述的非氟系耐油剂组合物,其用于纸用途。

[0026] 项6. 根据项1～5中任一项所述的非氟系耐油剂组合物,其用于食品接触用途。

[0027] 项7. 一种耐油制品,其中,项1～6中任一项中所述的非氟系化合物存在于基材的表面和内部中的至少一者。

[0028] 项8. 一种耐油纸,其包含项1～6中任一项中所述的非氟系化合物,

按照TAPPI UM-557的规定测定得到的所述耐油纸的平面部的Kit值为1～6。

[0029] 项9. 根据项8所述的耐油纸,其中,按照JIS P 8117:2009的规定测定得到的所述耐油纸的Gurley透气度为1000秒以下。

[0030] 发明效果

通过使用本发明的非氟系耐油剂组合物对基材进行处理,能够不使用氟系化合物而对基材赋予优异的耐油性。特别是,使用本发明的非氟系耐油剂组合物对纸进行处理而得到的耐油纸不仅耐油性(Kit法)优异,并且透气性也优异。因此,在使用本发明的非氟系耐油剂组合物制造耐油纸的情况下,能够有效地抑制食品的口感恶化等。

[0031] 另外,本发明的非氟系耐油剂组合物容易调节亲水疏水性平衡,也可以根据印刷适应性等要求来调节耐水性。

具体实施方式

[0032] 本发明的非氟系耐油剂组合物是包含至少在结构中具有碳原子数1～60的烃基和被中和的酸性官能团的非氟系化合物、并且非氟系化合物中的该被中和的酸性官能团所占的比例(不包括中和剂的质量)为0.4～21质量%的非氟系耐油剂组合物。其中,在本发明的非氟系耐油剂组合物中,在非氟系化合物为包含源自具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体、具有酸性官能团的不饱和单体和具有非离子性官能团的不饱和单体的结构单元的共

聚物,上述具有非离子性官能团的不饱和单体为具有作为非离子性官能团的羟基的不饱和单体的情况下,上述具有羟基的不饱和单体相对于上述具有酸性官能团的不饱和单体的质量比(具有羟基的不饱和单体/具有酸性官能团的不饱和单体)为2.6以下。需要说明的是,本发明中,该质量比与酸性官能团的中和的有无无关,“具有酸性官能团的不饱和单体的质量”以具有未被中和的酸性官能团的不饱和单体的质量的形式算出。

[0033] 本发明的非氟系耐油剂组合物通过具备该结构,能够不使用氟系化合物而对基材赋予优异的耐油性。特别是,使用本发明的非氟系耐油剂组合物对纸进行处理而得到的耐油纸不仅耐油性(Kit法)优异,并且透气性也优异。以下,对本发明的非氟系耐油剂组合物进行详述。

[0034] <非氟系化合物>

本发明的非氟系耐油剂组合物中包含的非氟系化合物至少在结构中具有碳原子数1~60的烃基和被中和的酸性官能团。进而,非氟系化合物的该被中和的酸性官能团所占的比例(不包括中和剂的质量)为0.4~21质量%。因此,非氟系化合物可以为低分子化合物,也可以为高分子化合物。

[0035] 其中,在非氟系化合物为包含源自具有碳原子数1~60的烃基的不饱和单体、具有酸性官能团的不饱和单体和具有非离子性官能团的不饱和单体的结构单元的共聚物,非离子性官能团为羟基的情况下,形成共聚物的单体中的质量比(即,具有作为非离子性官能团的羟基的不饱和单体相对于具有酸性官能团的不饱和单体的质量比(具有羟基的不饱和单体/具有酸性官能团的不饱和单体))为2.6以下。

[0036] 作为上述碳原子数1~60的烃基,没有特别限定,可举出1价的脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基。另外,这些官能团可以是在不脱离碳原子数1~60的范围的范围内进一步包含选自1价以上的脂肪族烃基和脂环式烃基、芳香族烃基中的1种以上的官能团。需要说明的是,上述烃基的一部分或全部可以被卤化(氟除外)。

[0037] 碳原子数1~60的烃基可以根据性能要求适当选择,例如,从提高耐水性的观点出发,优选包含任选具有1个以上不饱和键的脂肪族烃基,优选包含直链或支链的烷基,最优选包含直链的烷基。

[0038] 另外,作为烃基,优选包含碳原子数为4以上的烃基,更优选为8以上,进一步优选为12以上,最优选为16以上。作为上限,优选为50以下,更优选为40以下,进一步优选为30以下,最优选为28以下。特别优选包含碳原子数16~24的烃基。

[0039] 作为上述酸性官能团,可举出羧基(-COOH)、磺酸基(-SO_3H)、硫酸酯基(-OSO_3H)、磷酸酯基(-OPO_3H)、磷酸酯基的单酯体(-OP(=O)(OH)O-)、膦酸基(-P(=O)$(OH)_2$)、膦酸基的单酯体(-P(=O)(OH)O-)、次膦酸基(-P(=O)(OH)-)等显示酸性的官能团。

[0040] 作为上述酸性官能团的中和剂,可以优选使用碱金属、碱土金属的氢氧化物,特别优选氢氧化钠、氢氧化钾。另外,也可以优选使用氨、有机胺类。作为有机胺,可以使用伯胺、仲胺、叔胺化合物,例如可举出单乙胺、二乙胺、三乙胺等烷基胺类、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇等氨基醇类、吗啉、哌嗪等杂环式胺类。可以优选使用氨、三乙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇。可以组合使用上述中和剂中的2种以上。

[0041] 本发明的非氟系化合物只要至少在结构中具有碳原子数1~60的烃基和被中和的

酸性官能团、且该被中和的酸性官能团所占的比例(不包括中和剂的质量)为0.4～21质量%即可,从耐油性的观点出发,作为下限,优选为0.6质量%以上,更优选为0.7质量%以上,进一步优选为1.0质量%以上,特别优选为1.5质量%以上,最优选为2.0质量%以上。另外,作为上限,优选为20质量%以下,更优选为19质量%以下,进一步优选为18质量%以下,特别优选为17质量%以下,最优选为16质量%以下。

[0042] 上述非氟系化合物中,作为低分子化合物,具体而言,可举出肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、十九烷酸、花生酸、二十一烷酸、山嵛酸、二十三烷酸、二十四烷酸、褐煤酸等的中和盐、磺基琥珀酸二硬脂酯等磺基琥珀酸二烷基酯类的中和盐、双十二烷基萘磺酸等二烷基萘磺酸类的中和盐、磷酸二肉豆蔻酯、磷酸二鲸蜡酯、磷酸二硬脂酯等磷酸二烷基酯类的中和盐。

[0043] 另一方面,在非氟系化合物为高分子化合物的情况下,可举出包含源自具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体和具有酸性官能团的不饱和单体的结构单元的共聚物。

[0044] 作为具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体,只要是在结构中具有聚合性不饱和键和碳原子数1～60的烃基的单体就没有特别限制。例如,聚合性不饱和键与碳原子数1～60的烃基可以直接键合,也可以经由2价以上的原子团键合。

[0045] 作为具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体,优选为下述通式(1)所示的化合物。

[0046] CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-R ・・・(1)

[式中, X为氢原子、1价的有机基团(例如甲基、乙基等)、卤素原子(氟原子除外)、氰基或基团-CH_2-C(=O)-Y-R,Y为具有选自-O-和-NH-中的至少1个基团的2价～4价的连接基团或-NR-,R为碳原子数1～60的烃基。需要说明的是,Y和R分别在分子中存在多个时,各自可以相同也可以不同。]

上述通式(1)中,优选Y为-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'-,Y'为直接键合、-O-或-NH-,R'为-$(CH_2)_m$-(m为1～5的整数)或-C_6H_6-(亚苯基)。

[0047] 作为上述通式(1)所示的单体,例如可以优选使用(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸山嵛酯等,也可以使用日本特开2019-26746号公报的第0027段～第0030段中记载的具有环状烃基的(甲基)丙烯酸酯,例如可举出(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。

[0048] 另外,可以优选使用日本特开2017-66325号公报中公开的“α取代丙烯酸酯”。例如,可以优选使用α-氯丙烯酸丁酯、α-氯丙烯酸月桂酯、α-氯丙烯酸硬脂酯、α-氯丙烯酸二十烷基酯、α-氯丙烯酸山嵛酯、α-氰基丙烯酸甲酯、α-氰基丙烯酸乙酯、α-氰基丙烯酸丁酯、α-氰基丙烯酸辛酯、α-氰基丙烯酸月桂酯、α-氰基丙烯酸硬脂酯、α-氰基丙烯酸二十烷基酯、α-氰基丙烯酸山嵛酯等。

[0049] 进而,可以使用国际公开第2019/026593号、日本特开2019-26747号公报中公开的“含酰胺基的单体”中的丙烯酸系单体。例如,优选可以使用月桂酸酰胺乙基(甲基)丙烯酸

酯、肉豆蔻酸酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、棕榈酸酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、硬脂酸酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、山嵛酸酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酰胺、鲸蜡基(甲基)丙烯酰胺、硬脂基(甲基)丙烯酰胺、山嵛基(甲基)丙烯酰胺等。

[0050] 另外,可以使用日本特开2019-26746号公报、日本特表2018-506657号公报中公开的“含氨基甲酸酯基或脲基的单体”。例如,可以优选使用:使(甲基)丙烯酸羟基烷基酯或羟基烷基(甲基)丙烯酰胺与异氰酸烷基酯(例如异氰酸丁酯、异氰酸月桂酯、异氰酸肉豆蔻酯、异氰酸鲸蜡酯、异氰酸硬脂酯、异氰酸山嵛酯等)反应而得到的化合物,或者,使侧链具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯等)与烷基胺(例如丁胺、月桂胺、肉豆蔻胺、鲸蜡胺、硬脂胺、山嵛胺等)或烷基醇(例如丁醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、山嵛醇等)反应而得到的化合物。

[0051] 另外,通式(1)所示的单体可以使用国际公开第2016/178429号中公开的“源自衣康酸的单体”,例如可以优选使用衣康酸二甲酯、衣康酸二硬脂酯等。

[0052] 作为上述通式(1)以外的单体,可以使用日本特表2017-538793号公报的第0016段～第0034段中记载的单体,例如可以优选使用山梨糖醇酐三硬脂酸酯甲基丙烯酸酯(第0077段记载)、山梨糖醇酐三硬脂酸酯氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯(第0078段记载)、山梨糖醇酐三硬脂酸酯氨基甲酸酯苯乙烯单体(第0079段记载)、山梨糖醇酐三油酸酯甲基丙烯酸酯(第0080段记载)等。

[0053] 另外,作为上述通式(1)以外的单体,可以使用日本特开2021-014482号公报中公开的“含磺酰胺基的单体”,可以优选使用下述通式(2)所示的化合物。

[0054] $CH_2=CA^1-C(=O)-O-R^1-A^2-R^2$ ・・・(2)

[式中,

A^1为氢原子、甲基、氯原子、溴原子或碘原子,

A^2为$-NH-SO_2-$或$-SO_2-NH-$,

R^1为碳原子数1～5的烃基,

R^2为碳原子数1～60的烃基。]

例如,可以优选使用下述通式(3)所示的化合物。

[0055] $CH_2=CHC(=O)OC_2H_4NHSO_2C_{18}H_{37}$ ・・・(3)

另外,作为通式(1)～(2)以外的单体,可以使用国际公开第2019/026593号中公开的“含酰胺基的单体”中的丙烯酸系以外的单体。例如,可以优选使用棕榈酸酰胺乙基乙烯基醚、硬脂酰胺乙基乙烯基醚、棕榈酰胺乙基烯丙基醚、硬脂酰胺乙基烯丙基醚。

[0056] 另外,作为通式(1)～(2)以外的单体,可以使用“含碳酸酯基的单体”,例如可以优选使用碳酸烯丙基甲酯、碳酸烯丙基乙酯、碳酸烯丙基苯酯等。

[0057] 另外,作为通式(1)～(2)以外的单体,可以使用“乙烯基酯单体”,例如可举出乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯。

[0058] 另外,作为通式(1)～(2)以外的单体,可以使用“烯烃系单体”,例如可举出丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-十八碳烯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯等。

[0059] 另外,作为通式(1)～(2)以外的单体,可以使用“硅酮系单体”,例如可以使用具有

碳原子数1～60的烃基、在末端和/或侧链具有乙烯基、(甲基)丙烯酸基等不饱和基团的单体,具体而言,可举出单末端(甲基)丙烯酸改性硅酮、两末端(甲基)丙烯酸改性硅酮等。

[0060] 上述具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0061] 在本发明的非氟系化合物中,以构成该非氟系化合物的单体成分的总量(不包括中和剂的质量)为基准,具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体的含有比例为30质量%以上即可,从更适当地实现本发明的效果的观点出发,优选为30～99.5质量%,更优选为40～99质量%,进一步优选为45～97质量%,最优选为50～96质量%。

[0062] 作为本发明中可以使用的具有酸性官能团的不饱和单体,例如可举出(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、乙烯基苯磺酸、丙烯酰胺叔丁基磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺-2-乙基丙磺酸、2-丙烯酰胺丁磺酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯等。

[0063] 在本发明的非氟系化合物中,以构成该非氟系化合物的单体成分的总量(不包括中和剂的质量)为基准,具有酸性官能团的不饱和单体的含有比例为0.5质量%以上即可,从更适当地实现本发明的效果的观点出发,优选为1～60质量%,更优选为3～55质量%,进一步优选为4～50质量%。

[0064] 本发明的非氟系化合物中,除了具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体、具有酸性官能团的不饱和单体以外,也可包含源自具有非离子性官能团的不饱和单体的结构单元。

[0065] 具体而言,作为该非离子性官能团,可举出羟基、酚羟基、腈基、酰胺基、(硫代)氨基甲酸酯基、(硫代)脲基、(硫代)碳酸酯基、酯基。

[0066] 上述具有非离子性官能团的不饱和单体中,作为具有羟基的单体的具体例,可举出(甲基)丙烯酸2-羟基甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-氯丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-烯丙氧基丙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟乙基-邻苯二甲酸、甘油单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、N-(羟甲基)(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)(甲基)丙烯酰胺等丙烯酸系单体;烯丙醇、3-烯丙氧基-1,2-丙二醇、乙二醇单烯丙基醚、柠檬酸三烯丙酯等烯丙基系单体;2-羟乙基乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚等乙烯基系单体等。

[0067] 上述具有非离子性官能团的不饱和单体中,作为具有酚羟基的单体的具体例,可举出4-羟基苯基(甲基)丙烯酸酯、N-(4-羟基苯基)(甲基)丙烯酰胺、2-(2,3-二羟基苯氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、ω-(2,3-二羟基苯氧基)聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-(2,3-二羟基苯氧基羰基氨基)乙基(甲基)丙烯酸酯、ω-(2,3-二羟基苯氧基羰基氨基)聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0068] 上述具有非离子性官能团的不饱和单体中,作为具有腈基的单体的具体例,可举出(甲基)丙烯腈、2-乙基丙烯腈、2-丙基丙烯腈、2-氯丙烯腈、2-丁烯腈等。

[0069] 上述具有非离子性官能团的不饱和单体中,具有酰胺基的单体只要在结构中具有酰胺基,就没有特别限制,但不具有碳原子数1～60的一价烃基。作为具体例,可举出(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、具有环状结构的N-乙

烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮等。

[0070] 上述具有非离子性官能团的不饱和单体中,具有(硫代)氨基甲酸酯基的单体只要在结构中具有(硫代)氨基甲酸酯基,就没有特别限制,但不具有碳原子数1～60的一价烃基。例如,作为市售品,可举出:氨基甲酸酯丙烯酸酯AH-600(共荣社化学株式会社制造:苯基缩水甘油醚丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物)、氨基甲酸酯丙烯酸酯UA-306H(共荣社化学株式会社制造:季戊四醇三丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物)、氨基甲酸酯丙烯酸酯UA-306T(共荣社化学株式会社制造:季戊四醇三丙烯酸酯甲苯二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物)、氨基甲酸酯丙烯酸酯UA-306I(共荣社化学株式会社制造:季戊四醇三丙烯酸酯异佛尔酮二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物)、氨基甲酸酯丙烯酸酯UA-510H(共荣社化学株式会社制造:二季戊四醇五丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物)等。

[0071] 上述具有非离子性官能团的不饱和单体中,具有(硫代)脲基的单体只要在结构中具有(硫代)脲基,就没有特别限制,但不具有碳原子数1～60的一价烃基。例如可举出(甲基)丙烯酸2-(2-氧代咪唑烷-1-基)乙酯等。

[0072] 上述具有非离子性官能团的不饱和单体中,具有(硫代)碳酸酯基的单体只要在结构中具有(硫代)碳酸酯,就没有特别限制,但不具有碳原子数1～60的一价烃基。例如可举出甲基丙烯酸(2-氧代-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯等。

[0073] 上述具有非离子性官能团的不饱和单体中,具有酯基的单体只要在结构中具有酯基,就没有特别限制,但不具有碳原子数1～60的一价烃基。例如可举出:1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、作为具有环状结构的物质的γ-丁内酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0074] 另外,也可以是结构中具有2种以上这些非离子性官能团的单体,例如可举出:使聚碳酸酯二醇和二异氰酸酯、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯反应而得到的具有碳酸酯基和氨基甲酸酯基、酯基的单体等。

[0075] 以构成非氟系化合物的单体成分的总量(不包括中和剂的质量)为基准,分子中具有非离子性官能团的不饱和单体的含有比例优选为0.1～69.5质量%,更优选为1～60质量%,进一步优选为3～50质量%。在该范围内使用时,能够进一步提高耐油性。

[0076] 需要说明的是,本发明的非氟系耐油剂组合物中,从耐油性的观点出发,在非氟系化合物为包含源自具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体、具有酸性官能团的不饱和单体和具有非离子性官能团的不饱和单体的结构单元的共聚物,上述具有非离子性官能团的不饱和单体为具有作为非离子性官能团的羟基的不饱和单体的情况下,具有羟基的不饱和单体相对于具有酸性官能团的不饱和单体的质量比(具有羟基的不饱和单体/具有酸性官能团的不饱和单体)为2.6以下。如前所述,本发明中,该质量比与酸性官能团的中和的有无无关,“具有酸性官能团的不饱和单体的质量”以具有未被中和的酸性官能团的不饱和单体的质量的形式算出。

[0077] 本发明的非氟系化合物中也可以含有具有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体、具有酸性官能团的不饱和单体、具有非离子性官能团的不饱和单体以外的其他不饱和单

体。

[0078] 作为这样的其他不饱和单体,例如可举出:乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、烯丙胺、二烯丙胺、乙烯基改性二氧化硅、(甲基)丙烯酸改性二氧化硅等。这些单体可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0079] 从容易对基材进行处理的方面出发,上述非氟系化合物优选制成溶解或分散于水、有机溶剂等介质中的形态。需要说明的是,由于作为分散质的上述非氟系化合物的物性(溶解度、熔点等)的影响,根据耐油剂组合物的温度(制造温度、保管温度),有时分散质的状态(固体、液体)不同、有时难以确定,因此,对于本说明书中的“分散”、“乳化”或与它们类似的表述,只要没有特别说明,则不明确地区分乳化状态、悬浮状态等。

[0080] 作为上述介质,例如可举出:水;甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、己醇、2-乙基己醇等脂肪族醇类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等酮类;乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯等酯类;二乙醚、二异丙醚、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、二恶烷、甲基叔丁基醚等醚类;乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇等二醇类;乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇等二醇醚类;乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯等二醇酯类;甲酰胺、乙酰胺、苯甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰苯胺等酰胺类,可以单独使用它们中的1种或组合使用2种以上。虽没有特别限制,但从对基材进行处理时的作业安全性、环境负荷的观点出发,优选以水作为主体。从制造装置的规格、对基剂的损伤的观点等出发,在无法设置充分的干燥温度、时间的情况下,也可以以乙醇等挥发性高的有机溶剂为主体。

[0081] 非氟系化合物可以通过公知的方法溶解或分散于介质中。例如,可以使用均质混合器、均质机、高压均质机、超声波均质机等装置。另外,可以使非氟系化合物自分散,也可以添加表面活性剂作为分散剂。

[0082] 作为分散剂的含量,可以考虑耐油性、耐油剂组合物的分散稳定性而适当选择,例如,相对于非氟系化合物100质量份,以固体成分换算计优选为0.01～40质量份,更优选为0.1～30质量份,进一步优选为0.3～20质量份,最优选为0.5～15质量份。

[0083] 作为分散剂,可以使用公知的分散剂,例如可举出阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂,可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0084] 作为阴离子性表面活性剂,例如可以使用各种脂肪酸盐、烷基苯磺酸盐、烷烃磺酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基磷酸酯盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯取代苯基醚硫酸盐、聚羧酸盐等,抗衡离子可举出钠、钾、钙、铵、三乙醇胺等,但不限于这些。

[0085] 作为非离子性表面活性剂,例如可举出各种高级脂肪酸甘油酯等脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脂肪酸烷醇酰胺、烷基葡糖苷、高级醇、Pluronic型乳化剂、烷基二甲基胺-N-氧化物等,但不限于这些。

[0086] 作为阳离子性表面活性剂,例如除了各种烷基三甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基氯化吡啶鎓盐、聚氧乙烯烷基胺的季化物等季盐以外,还可以使用将烷基胺盐、烷基二甲基胺盐、聚氧乙烯烷基胺盐等那样的胺用适当的酸中和而得到的胺盐。作为抗衡离子,可举出氯离子、溴离子、硫酸根离子、甲酸根离子、乙酸根离子、甲基硫酸

根离子、乙基硫酸根离子等,但不限于这些。

[0087] 作为两性表面活性剂,例如可举出烷基甜菜碱型两性表面活性剂、酰胺甜菜碱型两性表面活性剂、磺基甜菜碱型两性表面活性剂、磷酸酯甜菜碱型两性表面活性剂、咪唑啉甜菜碱型两性表面活性剂、烷基氧化胺型两性表面活性剂、氨基酸型两性表面活性剂、磷酸酯型两性表面活性剂等,但不限于这些。

[0088] 高分子化合物型的非氟系化合物可以通过使用公知的本体聚合、溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合、辐射聚合等各种聚合方法(自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合)使上述单体共聚来制造。作为乳液聚合法,例如可举出:一次性加入单体的单体一次性加入法、连续滴加单体的单体滴加法等。另外,也可以在利用高压均质机等进行机械处理后进行聚合。另外,在采用溶液聚合的情况下,例如可以在聚合后加入水后进行脱溶剂,使共聚物分散于水中。不一定需要加入分散剂,可以制造自分散液。

[0089] 作为聚合时可以使用的分散剂,没有特别限定,可举出上述阴离子性表面活性剂、上述非离子性表面活性剂、上述阳离子性表面活性剂、上述两性表面活性剂、以及反应性表面活性剂(具备与上述单体的反应性的反应性阴离子性表面活性剂、反应性非离子性表面活性剂、反应性阳离子性表面活性剂、反应性两性表面活性剂)。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0090] 作为反应性表面活性剂,除了各种分子量(EO加成摩尔数不同)的聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磺酸铵、聚乙二醇的单马来酸酯及其衍生物、(甲基)丙烯酰基聚氧亚烷基烷基醚磷酸酯以外,还可举出日本特开2017-155095号公报的0074段～0094段中记载的反应性表面活性剂等。

[0091] 作为聚合引发剂,可以适当使用偶氮系、过氧化物系或氧化还原系等公知的聚合引发剂。聚合引发剂的含量,例如,相对于构成上述非氟系化合物的全部单体100质量份,优选为0.01～10质量份,进一步优选为5质量份以下,特别优选为2质量份以下。另外,通过使用过硫酸铵、过硫酸钠等,也可以在聚合物中导入酸性官能团。

[0092] 在聚合反应中,为了调整分子量,也可以使用十二烷基硫醇、叔丁醇、巯基乙酸等链转移剂、阻聚剂。

[0093] 另外,通过使用具有巯基的高分子化合物(包含低聚物),能够在非氟化合物中导入源自上述高分子化合物的结构,制造嵌段共聚物、接枝共聚物。作为这样的高分子化合物,例如可举出巯基改性硅酮、巯基·氨基改性硅酮等。

[0094] 作为聚合反应的温度,可以适当选择,例如优选为20℃～150℃。

[0095] 在聚合反应中,得到的非氟系化合物的重均分子量可以通过上述的聚合引发剂、链转移剂、阻聚剂的使用量的增减、聚合温度来调整。

[0096] 作为聚合时的单体浓度,从反应控制、操作性的观点出发,优选为10～70质量%,更优选为15～60质量%。

[0097] 另外,在制造耐油剂组合物时使用有机溶剂的情况下,可以根据需要设置除去工序,例如可举出在常压或减压下进行加热的方法等。

[0098] 对于本发明中使用的非氟系耐油剂组合物的分散液,为了减少未反应的单体、未反应的聚合引发剂等,优选根据需要实施除去残留单体、残留聚合引发剂等的操作。

[0099] 具体而言,作为从聚合体系中除去残留单体的方法,例如可举出:使蒸汽通过收容

有丙烯酸系树脂乳液的罐内的方法;在多级塔内使丙烯酸系树脂乳液与蒸汽对流接触的所谓汽提法等。

[0100] 本发明的非氟系耐油剂组合物可以将其本身的状态作为处理液,也可以作为原液,作为固体成分浓度,可以根据处理方法、操作性等适当选择。例如,作为固体成分浓度,优选为0.01～70质量%左右,更优选为0.5～60质量%左右,特别优选为0.7～50质量%左右,最优选为0.9～40质量%左右。

[0101] 在本发明的非氟系耐油剂组合物中,也可以根据需要加入添加剂等。作为添加剂,可举出其他耐油剂、拒水剂、纸力剂、施胶剂、颜料、渗透剂、消泡剂、pH调节剂、抗菌剂、防霉剂、着色剂、抗氧化剂、除臭剂、各种有机溶剂、螯合剂、抗静电剂、催化剂、交联剂、抗菌防臭剂、阻燃剂、柔顺剂、防皱剂等。

[0102] 作为消泡剂,例如可举出:蓖麻油、芝麻油、亚麻籽油、动植物油等油脂系消泡剂;硬脂酸、油酸、棕榈酸等脂肪酸系消泡剂;硬脂酸异戊酯、琥珀酸二硬脂酯、乙二醇二硬脂酸酯、硬脂酸丁酯等脂肪酸酯系消泡剂;聚氧化烯一元醇二叔戊基苯氧基乙醇、3-庚醇、2-乙基己醇等醇系消泡剂;二叔戊基苯氧基乙醇、3-庚基溶纤剂、壬基溶纤剂、3-庚基卡必醇等醚系消泡剂;磷酸三丁酯、磷酸三(丁氧基乙基)酯等磷酸酯系消泡剂;二戊胺等胺系消泡剂;聚亚烷基酰胺、酰化多胺等酰胺系消泡剂;月桂基硫酸酯钠等硫酸酯系消泡剂;矿物油等。消泡剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0103] 作为抗静电剂,可以使用不易阻碍耐油性的抗静电剂。作为抗静电剂,例如可举出:高级醇硫酸酯盐、硫酸化油、磺酸盐等阴离子性抗静电剂,季铵盐、咪唑啉型季盐等阳离子性抗静电剂,聚乙二醇型、多元醇酯型等非离子性抗静电剂,咪唑啉型季盐、丙氨酸型、甜菜碱型等两性抗静电剂,高分子化合物型的控电性聚合物,聚烷基胺等。抗静电剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0104] 通过使本发明的非氟系耐油剂组合物附着于基材并干燥,能够赋予优异的耐油性。在基材为纸的情况下,除了耐油性以外,还发挥极其优异的透气性。即,本发明的耐油制品是上述非氟系化合物存在于基材的表面和内部中的至少一者的制品。另外,如后所述,本发明的耐油纸为包含上述非氟系化合物的耐油纸,优选为按照TAPPI UM-557的规定测定得到的上述耐油纸的平面部的kit值为1～6的耐油纸。

[0105] <耐油纸>

(纸基材)

作为本发明的耐油纸中使用的纸基材,没有特别限制,可以使用公知的耐油纸中使用的纸基材。作为该纸基材,可举出非涂布纸、涂布纸。

[0106] 作为非涂布纸,可举出单独使用1种纸浆、或以任意的配合率混合2种以上进行抄纸而成的纸。

[0107] 作为纸浆,可举出针叶树的漂白牛皮纸浆(NBKP)、阔叶树的漂白牛皮纸浆(LBKP)、磨木纸浆(GP)、热磨机械纸浆(TMP)、化学热磨机械纸浆(CTMP)、脱墨纸浆(DIP)等。

[0108] 作为纸浆,优选将加拿大标准游离度(CSF)调整为350～550mL的纸浆。如果纸浆的CSF为350mL以上,则容易表现耐油性。如果纸浆的CSF为550mL以下,则纸力充分。纸浆的CSF可以通过打浆纸浆来调整。在使用2种以上的纸浆的情况下,可以将分别打浆后的纸浆混合来调整CSF,也可以将预先混合的纸浆打浆来调整CSF。

[0109] 纸基材可以包含填料。作为填料,可举出常规的抄纸中使用的填料。作为填料,例如可举出高岭土、煅烧高岭土、分层高岭土、伊利石、重质碳酸钙、轻质碳酸钙、轻质碳酸钙-二氧化硅复合物、碳酸镁、碳酸钡、二氧化钛、氧化锌、氧化硅、无定形二氧化硅、氢氧化铝、氢氧化钙和氢氧化镁等无机填料等。填料可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0110] 纸基材可以为非施胶纸,也可以内部添加有施胶剂,另外,也可以外部添加有施胶剂。

[0111] 作为施胶剂,在酸性抄造的情况下,可举出松香系施胶剂、松香乳液系施胶剂、α-羧甲基饱和脂肪酸等。在中性抄造的情况下,可举出中性抄纸用松香系施胶剂、烷基烯酮二聚体、烯基琥珀酸酐、阳离子聚合物系施胶剂等。施胶剂的添加量没有特别限定。在使用施胶压榨等的外部添加中,可以使用表面施胶剂(松香系施胶剂、合成树脂系施胶剂等)。

[0112] 另外,从提高本发明的耐油纸的耐油性的观点出发,纸基材优选包含阳离子性高分子。

[0113] 作为阳离子性高分子,可举出常规的抄纸中使用的阳离子性纸力增强剂等。作为阳离子性高分子,可举出:多胺表氯醇树脂、聚酰胺表氯醇树脂、阳离子化淀粉、阳离子性聚丙烯酰胺(丙烯酰胺-烯丙胺共聚物、丙烯酰胺-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯共聚物、丙烯酰胺-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯共聚物、丙烯酰胺-季铵化二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯共聚物、丙烯酰胺-季铵化二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯共聚物等)、阳离子改性聚乙烯醇、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚烯丙基胺、聚乙烯基胺、聚乙烯亚胺、N-乙烯基甲酰胺-乙烯基胺共聚物、三聚氰胺树脂、聚酰胺环氧系树脂等。

[0114] 作为阳离子性高分子,从得到的耐油纸的耐油性优异的观点出发,优选多胺表氯醇树脂、聚酰胺表氯醇树脂、阳离子化淀粉、阳离子性聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺等。阳离子性高分子可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0115] 纸基材中包含的阳离子性高分子的含量优选满足下式(I)的关系,更优选满足下式(II)的关系。

[0116] $1 \leqslant D \times (C/100) \leqslant 120$ ・・・(I)

$3 \leqslant D \times (C/100) \leqslant 60$ ・・・(II)

其中, D为阳离子性高分子的阳离子电荷密度(μeq/g), C为阳离子性高分子相对于构成纸基材的纸浆(100质量%)的含有比例(质量%)。

[0117] $D \times (C/100)$ (μeq/g)是纸基材的阳离子化的指标。如果$D \times (C/100)$为上述范围的下限值以上,则纸基材的阳离子性充分变高,非氟系化合物更充分地固定于纸基材的表面。因此,得到的耐油纸的耐油性更优异。如果$D \times (C/100)$为上述范围的上限值以下,则非氟系化合物的固定性充分,且不需要大量的阳离子性高分子,因此能够抑制耐油纸的制造成本。

[0118] 纸基材也可以在不损害本发明的效果的范围内包含填料、施胶剂、阳离子性高分子以外的其他并用剂。作为其他并用剂,可举出固定剂、干燥纸力剂、湿润纸力剂、硫酸铝、成品率提高剂、染料、颜料等。其他并用剂可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0119] 纸基材可以通过公知的抄纸机适当制造。抄纸条件没有特别限定。作为抄纸机,可举出长网抄纸机、双网抄纸机、圆网抄纸机等。

[0120] 在本发明中,在上述纸基材的至少一面设有颜料涂布层的涂布纸也可以作为纸基材使用。

[0121] 作为上述纸基材,也可以使用实施了压光处理的纸基材。

[0122] <耐油纸的制造方法>

作为在纸基材上处理本发明的非氟系耐油剂组合物的方法,可以采用涂布、施胶压榨、内部添加到纸浆浆料中等公知的方法,特别优选与涂布、施胶压榨类似的方法。

[0123] 作为本发明的非氟系耐油剂组合物的处理量,没有特别限定,从耐油性的观点出发,例如,上述非氟系化合物相对于纸基材的存在量(附着量)优选为0.5～30g/m^2左右,更优选为1～20g/m^2左右,进一步优选为1.5～15g/m^2左右,特别优选为2～10g/m^2左右。从透气性、处理后的干燥负荷、成本的观点出发,优选为15g/m^2以下。

[0124] 本发明的耐油纸只要按照TAPPI UM-557的规定测定得到的耐油纸的平面部的Kit值为1以上就可以说具备耐油性。虽然也取决于使用用途中的性能要求,但例如在用耐油纸包装食品时,从减少油向相反侧渗透的目的出发,Kit值优选为1以上,更优选为2以上,进一步优选为3以上,特别优选为4以上。

[0125] 本发明的耐油纸也可以根据印刷适应性等性能要求而具有耐水性,如果根据JIS P-8122:2004测定的Stockigt施胶度为2秒以上,则可以说具有耐水性。优选为5秒以上,更优选为10～500秒。

[0126] 本发明的耐油纸根据JIS P-8117:2009测定的Gurley透气度优选为1000秒以下,更优选为500秒以下,特别优选为100秒以下。如果耐油纸的Gurley透气度超过1000秒,则用耐油纸包装食品时的风味、保存性有可能降低。

[0127] 作为非氟系耐油剂组合物对纸基材的处理方法,可以通过使用公知的涂布机的方法来实施。作为涂布机,可举出施胶压榨机、涂布机、印刷机等。作为施胶压榨,可举出双辊施胶压榨、膜转移施胶压榨、压光施胶压榨等。作为涂布机,可举出辊涂机、气刀涂布机、狭缝式涂布机、齿轮式涂布机、刮刀涂布机、棒式刮刀涂布机(rod blade coater)、喙式刮刀涂布机(bill blade coater)、短驻留刮刀涂布机(short dwell blade coater)、棒涂机、帘式涂布机、直接凹版涂布机、胶印凹版涂布机等。作为印刷机,可举出凹版印刷机、柔版印刷机、胶版印刷机等。

[0128] 可以在对纸基材附着处理非氟系耐油剂组合物后设置干燥工序。可以通过自然干燥进行,但优选进行加热使其干燥。例如,作为使用上述公知的涂布机时的一般的干燥温度,优选低于120℃,更优选80～110℃,进一步优选90～110℃。

[0129] 可以在对纸基材附着处理非氟系耐油剂组合物后设置压光工序。作为压光机,可举出超级压光机、软压光机等。

[0130] 通过以上的制造方法,能够适当地制造本发明的耐油纸。

[0131] 需要说明的是,本发明中,也可以通过将本发明的非氟系耐油剂组合物对作为基材的纸以外的膜、纤维、编织物、无纺布等进行处理,来制造耐油性制品。

[0132] 实施例

以下,以使用了本发明的非氟系耐油剂组合物的耐油纸为中心进行具体说明,但本发明并不限定于这些实施例。另外,只要没有特别说明,实施例中的“份”和“%”表示“质量份”和“质量%”。

[0133] 〔耐油性试验〕

<TAPPI KIT法>

按照TAPPI UM-557的规定,将1滴蓖麻油、甲苯、正庚烷的混合比不同的试验液(下述表1的Kit编号的混合比)滴加到耐油纸的表面,15秒后,通过目视评价由试验液的渗透导致的耐油纸表面颜色的变化。试验的结果是以表面颜色不变浓的试验液中数字最大的试验液的编号(Kit值)表示。数字越大,意味着耐油性越优异。

[0134] [表1]

Kit编号	混合比(体积%)		
	蓖麻油	甲苯	正庚烷
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	50	50
12	0	45	55

[0135] 从耐油纸剪裁出纸试样(2.5cm×3.5cm),根据上述基准测定耐油纸的耐油剂涂布平面部的耐油度。

[0136] <耐水性试验法>

耐油纸的耐水性按照JIS P 8122:2004的规定评价Stockigt施胶度。

[0137] <耐油纸的制造>

对以下的纸基材处理耐油剂组合物,制造实施例1~37和比较例1~14的耐油纸。然后,对各耐油纸进行上述的耐油性试验。

[0138] (纸基材)

• 原纸A(未添加药剂)

作为原料纸浆,使用LBKP(阔叶树漂白牛皮纸浆)和NBKP(针叶树漂白牛皮纸浆)。将LBKP和NBKP以70:30(质量比)混合,利用打浆机打浆至CSF成为440mL,得到纸浆浆料后,以基重成为40g/m^2的方式进行抄纸,得到基重为40g/m^2的纸基材。得到的纸基材的Stockigt施胶为0秒。另外,透气度为2秒。

[0139] • 原纸B(添加有湿润纸力增强剂)

作为原料纸浆,使用LBKP(阔叶树漂白牛皮纸浆)和NBKP(针叶树漂白牛皮纸浆)。将LBKP和NBKP以70:30(质量比)混合,利用打浆机打浆至CSF成为440mL,得到纸浆浆料。在该纸浆浆料中添加相对于纸浆(固体成分量)为0.4质量%的湿润纸力增强剂(商品名:“FW-7281”星光PMC株式会社制造,多胺表氯醇树脂的水溶液;固体成分浓度25%)后,以基重成为40g/m^2的方式进行抄纸,得到基重为40g/m^2的纸基材。得到的纸基材的Stockigt施胶为0秒。另外,透气度为2秒。

[0140] • 原纸C(添加有湿润纸力增强剂和施胶剂)

作为原料纸浆,使用LBKP(阔叶树漂白牛皮纸浆)和NBKP(针叶树漂白牛皮纸浆)。将LBKP和NBKP以70:30(质量比)混合,利用打浆机打浆至CSF成为440mL,得到纸浆浆料。在该纸浆浆料中添加相对于纸浆为1.0质量%的松香施胶剂,利用硫酸铝将纸浆浆料pH调整为5.0,进一步添加相对于纸浆(固体成分量)为0.4质量%的湿润纸力增强剂(商品名:"FW-7281"星光PMC株式会社制造,多胺表氯醇树脂的水溶液;固体成分浓度25%)后,以基重成为40g/m^2的方式进行抄纸,得到基重为40g/m^2的纸基材。得到的纸基材的Stockigt施胶为10秒。另外,透气度为2秒。

[0141] (处理方法)

• 施胶压榨

作为涂布机,使用双辊施胶压榨机,使耐油剂组合物附着于纸基材,使用旋转型干燥机在105℃下干燥1分钟。需要说明的是,表中记载的"干燥处理量"是使用纸基材的耐油剂组合物的附着前后的质量变化量(湿吸浆率(wet pick up))和组合物中的非氟系化合物含有率而算出的。

[0142] • 棒涂

使用迈耶棒,在纸基材上涂布耐油剂组合物,利用热风干燥机在110℃下干燥5分钟。另外,根据需要重复相同的处理,以成为表中记载的"干燥处理量"的方式进行处理。需要说明的是,表中记载的"干燥处理量"是使用纸基材的耐油剂组合物的附着前后的质量变化量(湿吸浆率)和组合物中的非氟系化合物含有率而算出的。

[0143] • 非氟系耐油剂组合物的制造方法

对于制造例1~23、比较制造例1~2,在表中记载的条件下,通过下述任一方法制造耐油剂组合物。

[0144] (方法A)

在反应容器中加入各单体和聚合引发剂、链转移剂、表面活性剂、聚合介质,在氮气气氛下搅拌和升温,进行自由基聚合。然后,使用离子交换水以成为表中记载的聚合物含有率的方式进行浓度调节,得到水系耐油剂组合物。

[0145] (方法B)

在反应容器中混合各单体和表面活性剂、聚合介质,将得到的混合液利用高压均质机(400bar)进行处理。然后,添加聚合引发剂、链转移剂,在氮气气氛下搅拌和升温,进行自由基聚合。然后,使用离子交换水以成为表中记载的聚合物含有率的方式进行浓度调节,得到水系耐油剂组合物。

[0146] (方法C)

在反应容器中加入各单体和聚合引发剂、链转移剂、聚合介质,在氮气气氛下搅拌和升温,进行自由基聚合。然后,一边维持内温,一边以成为表中记载的中和度的方式添加4.8%氢氧化钠水溶液,然后,适当添加离子交换水来进行粘度调节,蒸馏除去有机溶剂。然后,使用离子交换水以成为表中记载的聚合物含有率的方式进行浓度调节,得到水系耐油剂组合物。

[0147] (制造例15)

在反应容器中加入各单体和聚合引发剂、聚合介质、三乙醇胺(10.8份),在氮气气氛下搅拌和升温,进行自由基聚合。然后,适当添加离子交换水来进行粘度调节,蒸馏除去

有机溶剂。然后,使用离子交换水以成为表中记载的聚合物含有率的方式进行浓度调节,得到水系耐油剂组合物。

[0148] <表中简称>

MMA:甲基丙烯酸甲酯

EA:丙烯酸乙酯

BA:丙烯酸丁酯

BI-HEA:丙烯酸2-[(丁基氨基甲酰基)氧基]乙酯

※异氰酸丁酯与丙烯酸2-羟基乙酯的反应物

EHA:丙烯酸2-乙基己酯

LA:丙烯酸月桂酯

SA:丙烯酸硬脂酯

SMA:甲基丙烯酸硬脂酯

AA:丙烯酸

MAA:甲基丙烯酸

AAMPS:2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸

AN:丙烯腈

HEMA:甲基丙烯酸2-羟基乙酯

VP:N-乙烯基-2-吡咯烷酮

APS:过硫酸铵

V-601:2,2'-偶氮双(异丁酸二甲酯)(富士胶片和光纯药公司制造)

LSH:月桂基硫醇

ABS:十二烷基苯磺酸钠(软型)

(NEOPELEX G-15、花王公司制造、固体成分浓度16%)

AES:聚氧化烯烷基醚硫酸酯铵

(ELEMINOL CLS-20、三洋化成工业株式会社制造、固体成分浓度100%)

MEK:甲乙酮

IPA:异丙醇

TEA:三乙醇胺

[表2]

表2		制造例1	制造例2	制造例3	制造例4	制造例5	制造例6	制造例7	制造例8	制造例9
含烃基的单体[质量%]	MMA	16	42	4	6	16				
	EA				72					
	BA	51	53	51						
	BI-HEA					51				
	EHA						95	80		
	LA								95	80
	SA									
	SMA									
含酸性基团的单体[质量%]	AA	5	5	5	4	5	5	20	5	20
	MAA									
	AAMPS									
含非离子性官能团的单体[质量%]	AN	28		40	16	28				
	HEMA				2					
	VP									
单体合计量[份]		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
聚合引发剂[份]	APS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1	0.1	1
	V-601									
链转移剂[份]	LSH									
表面活性剂[份] ※括号内为有效成分量	ABS	17.5(2.8)	17.5(2.8)	17.5(2.8)	17.5(2.8)					
	AES					2.7	2.7		2.7	
聚合介质[份]	离子交换水	200	200	200	200	215	215		215	
	MEK							100		100
	IPA									
聚合方法		A	A	A	A	A	B	C	B	C
聚合温度[℃]		约60	约60	约60	约60	约60	约60	约80	约60	约80
聚合时间[h]		6	6	6	6	6	6	8	6	8
水系分散体中的聚合物含有率[质量%]※1※2		30	30	30	30	30	30	20	30	17
酸性官能团		-COOH, $-OSO_3H$	-COOH, $-OSO_3H$	-COOH, $-OSO_3H$	-COOH, $-OSO_3H$	-COOH, $-OSO_3H$	-COOH, $-OSO_3H$	-COOH	-COOH, $-OSO_3H$	-COOH
酸性官能团的含有率[质量%]※1	源自单体	3.1	3.1	3.1	2.5	3.1	3.1	12.4	3.1	12.4
	源自引发剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
	合计	3.2	3.2	3.2	2.6	3.2	3.2	12.4	3.2	12.4
酸性官能团的中和度[mol%]	源自单体	0	0	0	0	0	0	70	0	70
	源自引发剂	100	100	100	100	100	100		100	
被中和的酸性官能团的含有率[质量%]※1※2	源自单体	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.7	0.0	8.7
	源自引发剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
	合计	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	8.7	0.1	8.7

※1 聚合引发剂和链转移剂全部嵌入聚合物结构中。
※2 不包括中和剂的重量。

[0149] [表3]

表3		制造例10	制造例11	制造例12	制造例13	制造例14	制造例15	制造例16	制造例17	制造例18
含烃基的单体[质量%]	MMA									
	EA									
	BA									
	BI-HEA									
	EHA									
	LA									
	SA	95	80	70	60	80	85	70	75	70
	SMA									
含酸性基团的单体[质量%]	AA	5	20	30	40			20	20	20
	MAA					20				
	AAMPS						15			
含非离子性官能团的单体[质量%]	AN							10		
	HEMA								5	10
	VP									
单体合计量[份]		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
聚合引发剂[份]	APS	0.1								
	V-601		1	1	1	1	1	1	1	1
链转移剂[份]	LSH				1.5					
表面活性剂[份] ※括号内为有效成分量	ABS									
	AES	2.7								
聚合介质[份]	离子交换水	215					25			
	MEK		100	100	100	100	100	100	100	100
	IPA					50	75			
聚合方法		B	C	C	C	C	-	C	C	C
聚合温度[℃]		约60	约80	约80	约80	约80	约80	约75	约80	约80
聚合时间[h]		6	8	8	8	8	8	8	8	8
水系分散体中的聚合物含有率[质量%]※1※2		30	20	20	15	20	20	20	20	20
酸性官能团		-COOH, $-OSO_3H$	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	$-SO_3H$	-COOH	-COOH	-COOH
酸性官能团的含有率[质量%]※1	源自单体	3.1	12.4	18.6	24.4	10.4	5.8	12.4	12.4	12.4
	源自引发剂	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	合计	3.2	12.4	18.6	24.4	10.4	5.8	12.4	12.4	12.4
酸性官能团的中和度[mol%]	源自单体	0	70	70	70	70	100	70	70	70
	源自引发剂	100								
被中和的酸性官能团的含有率[质量%]※1※2	源自单体	0.0	8.7	13.0	17.1	7.3	5.8	8.7	8.7	8.7
	源自引发剂	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	合计	0.1	8.7	13.0	17.1	7.3	5.8	8.7	8.7	8.7

※1 聚合引发剂和链转移剂全部嵌入聚合物结构中。

※2 不包括中和剂的重量。

[0150] [表4]

表4		制造例19	制造例20	制造例21	制造例22	制造例23	比较制造例1	比较制造例2
含烃基的单体[质量%]	MMA						17	
	EA							
	BA						52	
	BI-HEA							
	EHA							
	LA							
	SA	70		90	85	82		80
	SMA		80					
含酸性基团的单体[质量%]	AA	20		5	5	5		5
	MAA		20					
	AAMPS							
含非离子性官能团的单体[质量%]	AN						28	
	HEMA			5	10	13	3	15
	VP	10						
单体合计量[份]		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
聚合引发剂[份]	APS			0.1	0.1		0.1	
	V-601	1	1			1		1
链转移剂[份]	LSH							
表面活性剂[份] ※括号内为有效成分量	ABS						17.5(2.8)	
	AES			2.7	2.7			
聚合介质[份]	离子交换水			215	215		200	
	MEK	170	100			100		100
	IPA							
聚合方法		C	C	B	B	C	A	C
聚合温度[℃]		约80	约80	约60	约60	约80	约60	约80
聚合时间[h]		8	8	14	14	8	6	8
水系分散体中的聚合物含有率[质量%]※1※2		15	20	30	30	20	30	20
酸性官能团		-COOH	-COOH	-COOH、-OSO_3H	-COOH、-OSO_3H	-COOH	-OSO_3H	-COOH
酸性官能团的含有率[质量%]※1	源自单体	12.4	10.4	3.1	3.1	3.1	0.0	3.1
	源自引发剂	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
	合计	12.4	10.4	3.2	3.2	3.1	0.1	3.1
酸性官能团的中和度[mol%]		70	70	0	0	70		70
	源自单体			100	100		100	
	源自引发剂							
被中和的酸性官能团的含有率[质量%]※1※2	源自单体	8.7	7.3	0.0	0.0	2.2	0.0	2.2
	源自引发剂	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
	合计	8.7	7.3	0.1	0.1	2.2	0.1	2.2

※1 聚合引发剂和链转移剂全部嵌入聚合物结构中。

※2 不包括中和剂的重量。

[0151] 〈实施例1～33、比较例1～9〉

根据需要在耐油剂组合物中追加中和剂,制备成表中记载的中和度,通过施胶压榨进行处理。

[0152] [表5]

表5		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2
耐油剂		制造例1	制造例1	制造例1	制造例1	制造例1	比较制造例1
中和剂（追加成分）		NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	-	-
被中和的酸性官能团的含有率[质量%]※1※2		0.4	0.7	1.6	3.2	0.1	0.1
处理方法		施胶压榨					
干燥处理量[g/m²]※2※3		10	10	10	10	10	10
耐油性（平面KIT）	原纸A	1	2	3	3	0-1	0
	原纸C	2-3	3	3	5	0-1	0
透气性[s]	原纸A	28	50	55	33	66	36
	原纸C	15	40	49	34	83	35

※1 聚合引发剂和链转移剂全部嵌入聚合物结构中。

※2 不包括中和剂的重量。

※3 不包括表面活性剂等添加剂的重量。

[0153] 通过使聚合物中的被中和的酸性官能团的含有率为本发明的规定的范围,可以得到优异的耐油性和透气性。进而,在原纸中添加有阳离子性的湿润纸力增强剂的情况下,大

概是由于基于离子性的吸附,观察到耐油性与未添加的原纸相比提高的趋势。另外,令人惊讶的是,认为未添加药剂的原纸通常带有阴离子性,从基于离子性的吸附的观点出发,优选阳离子性的耐油剂,明确了通过将聚合物中的被中和的酸性官能团的含有率设为本发明的规定的范围,在这样的原纸中耐油性也提高。

[0154] [表6]

表6		实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
耐油剂		制造例1	制造例2	制造例3	制造例4	制造例5	制造例6	制造例6	制造例7	制造例8	制造例8	制造例9	制造例4	制造例5	制造例6	制造例8
中和剂（追加成分）		TEA	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	-	NaOH	NaOH	-	-	-	-	-
被中和的酸性官能团的含有率[质量%]※1※2		3.2	2.0	2.0	2.6	3.2	0.4	2.3	8.7	0.4	2.3	8.7	0.1	0.1	0.1	0.1
处理方法		施胶压榨														
干燥处理量[g/m²]※2※3		8.0	10	10	13	7.8	7.5	9.9	6.2	7.6	9.7	5.6	8.7	7.8	7.5	7.6
耐油性（平面KIT）	原纸A	2	3	1	/	2	/	4	3	/	3	2	/	0	/	/
	原纸B	3	3	2	5	2	1	4	4	2	5	2	0	0	0	0-1
	原纸C	3	3	/	/	1	/	4	3	/	4	1	/	0	/	/
透气性[s]	原纸A	15	29	9	/	8	/	13	32	/	5	5	/	6	/	/
	原纸B	41	54	12	10	8	8	15	28	8	32	7	9	8	8	4
	原纸C	27	41	/	/	13	/	12	14	/	16	14	/	9	/	/

※1 聚合引发剂和链转移剂全部嵌入聚合物结构中。

※2 不包括中和剂的重量。

※3 不包括表面活性剂等添加剂的重量。

[0155] [表7]

表7		实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	比较例7	比较例8
耐油剂		制造例10	制造例10	制造例11	制造例11	制造例12	制造例12	制造例12	制造例13	制造例10	制造例13
中和剂（追加成分）		NaOH	NaOH	-	NaOH	-	NaOH	NaOH	NaOH	-	NaOH
被中和的酸性官能团的含有率[质量%]※1※2		2.3	3.2	8.7	12.4	13.0	14.9	18.6	20.7	0.1	24.4
处理方法		施胶压榨									
干燥处理量[g/m²]※2※3		7.5	7.5	6.3	6.3	5.6	5.6	5.6	4.7	7.5	4.7
耐油性（平面KIT）	原纸A	4	4	1	3	2	1	1	0-1	0	0
	原纸B	5	5	2	4	2-3	1-2	1	1	0-1	0
	原纸C	5	5	2	3	2	1	1	1	0	0
透气性[s]	原纸A	11	8	42	18	9	14	8	7	7	4
	原纸B	13	17	53	39	17	17	14	16	20	12
	原纸C	16	5	46	30	12	8	5	9	13	11

※1 聚合引发剂和链转移剂全部嵌入聚合物结构中。

※2 不包括中和剂的重量。

※3 不包括表面活性剂等添加剂的重量。

[0156] [表8]

表8		实施例24	实施例25	实施例26	实施例27	实施例28	实施例29	实施例30	实施例31	实施例32	实施例33	比较例9
耐油剂		制造例14	制造例15	制造例16	制造例17	制造例18	制造例19	制造例20	制造例21	制造例22	制造例23	比较制造例2
中和剂（追加成分）		-	-	-	-	-	-	-	NaOH	NaOH	-	-
被中和的酸性官能团的含有率[质量%]※1※2		7.3	5.8	8.7	8.7	8.7	8.7	7.3	2.3	2.3	2.2	2.2
处理方法		施胶压榨										
干燥处理量[g/m²]※2※3		6.4	6.5	6.8	6.5	6.5	5.7	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
耐油性（平面KIT）	原纸A	3		3	2	3	4-5	3				0
	原纸B	4	1	3-4	3	4	4-5	4	5	5	5	0
	原纸C	3		3	3	4	4	3				0
透气性[s]	原纸A	18		8	14	18	12	14				11
	原纸B	39	5	21	26	26	36	36	5	7	18	27
	原纸C	30		11	21	9	19	11				9

※1 聚合引发剂和链转移剂全部嵌入聚合物结构中。

※2 不包括中和剂的重量。

※3 不包括表面活性剂等添加剂的重量。

[0157] 通过设为本发明的规定的范围,可以得到优异的耐油性和透气性。另外,由实施例33和比较例9的结果可知,专利文献3中公开的发明无法得到充分的耐油性,在包含源自具

有碳原子数1～60的烃基的不饱和单体、具有酸性官能团的不饱和单体和具有非离子性官能团的不饱和单体的结构单元的共聚物的非离子性官能团为羟基的情况下,重要的是将具有作为非离子性官能团的羟基的不饱和单体相对于具有酸性官能团的不饱和单体的质量比(具有羟基的不饱和单体/具有酸性官能团的不饱和单体)控制在2.6以下。需要说明的是,关于上述质量比,实施例33为2.6,比较例9为3.0。另外,专利文献3中公开的实施例为2.67以上。

[0158] 评价实施例8和18的耐水性,结果原纸B的Stockigt施胶度分别为2秒和11秒,通过控制烃基的链长,能够在维持耐油性和透气性的状态下调节耐水性。

[0159] •非氟系耐油剂组合物的制造方法

〈制造例24〉

在反应容器中加入硬脂酸(1.0份)和48%氢氧化钠水溶液(0.3份)、乙醇(50.0份)、离子交换水(48.7份),加热回流至无法目视确认固体,冷却至40℃,得到分散液。

[0160] ＜制造例25＞

加入Phoslex A-18(1.0份, SC有机化学公司制造,酸式磷酸硬脂酯:Mw437(平均值))和4.8%氢氧化钠水溶液(3.2份)、离子交换水(75.8份),加热回流至无法目视确认固体。然后,冷却至40℃,加入乙醇(20份),得到分散液。需要说明的是,酸式磷酸硬脂酯为单酯体(Mw350.47)与二酯体(Mw602.95)的混合物,二酯体符合本发明的规定的范围。

[0161] 〈实施例34和35〉

将作为包含低分子化合物的耐油剂组合物的制造例24和25棒涂在纸基材上而得到的结果示于表9。

[0162] [表9]

表9		实施例34	实施例35
耐油剂		制造例24	制造例25
酸性官能团		-COOH	-OP(=O)(OH)O-
酸性官能团的中和度[mol%]		100	100
被中和的酸性官能团的含有率[质量%]※2		15.8	15.9
处理方法		棒涂	
处理次数		3次	7次
干燥处理量[g/m²]※2		2.1	2.2
耐油性（平面KIT）	原纸C	5	6
透气性[s]	原纸C	53	100

※2 不包括中和剂的重量。

[0163] 将专利文献4中公开的“Joncryl PDX-7326(BASF公司制造、不挥发成分38.5%)”与本申请发明进行比较。

[0164] [表10]

表10		实施例36	实施例37	比较例10	比较例11	比较例12	比较例13	比较例14
耐油剂		制造例19	制造例19	PDX-7326	PDX-7326	PDX-7326	PDX-7326	PDX-7326
被中和的酸性官能团的含有率[质量%]※2		8.7	8.7	-	-	-	-	-
处理方法		棒涂		施胶压榨		棒涂		
处理次数		1次	1次			1次	1次	1次
干燥处理量[g/m²]※2		3.3	4.3	7.6	13.3	5.5	7.9	4.3
耐油性（平面KIT）	原纸A	5		0	0	0	0	
	原纸B			0	1			
	原纸C		5	0	0-1			6
透气性[s]	原纸A	34		15	104	<3	<3	
	原纸B			17	>2000			
	原纸C		80	14	77			1705

※2 不包括中和剂的重量。

[0165] 本申请发明的耐油性和透气性优异,但在专利文献4中记载的耐油剂中难以兼顾。

[0166] 工业实用性

通过使用本发明的非氟系耐油剂组合物,能够提供耐油性物品。

[0167] 本发明的耐油纸作为食品包装容器、食品包装纸、食品用垫纸等是有用的。