



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I773473 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：110128500 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08F220/22 (2006.01) C08F220/24 (2006.01)  
 C09D133/16 (2006.01) C09D5/00 (2006.01)  
 D21H21/16 (2006.01) D21H17/37 (2006.01)  
 D21H19/20 (2006.01) D21H19/58 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/27 日本 2016-089101

(71)申請人：日商 AGC 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)  
 日本

(72)發明人：河名淳介 KAWANA, JUNSUKE (JP)；竹村元宏 TAKEMURA, MOTOHIRO (JP)；  
 森本英治 MORIMOTO, EIJI (JP)；原弘之 HARA, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：  
 CN 102666773A CN 104169497A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 39 頁

## (54)名稱

撥液劑組成物、其製造方法及耐油紙之製造方法

## (57)摘要

本發明提供一種可獲得撥液性優異之加工物品、穩定性佳且無源自氨或有機胺之臭氣等問題的撥液劑組成物、其製造方法及耐油紙之製造方法。

一種撥液劑組成物，含有共聚物(A)、鹼金屬離子及水性介質，前述共聚物(A)具有以  $R^F-Q-X-C(O)C(R)=CH_2$  ( $R^F$ ：碳數 4~6 之全氟烷基、Q：不具氟原子之 2 價烴基、X：-O-或 NH-、R：氫原子、甲基或氯原子)所示單體(a)為主體之構成單元及以具有陰離子性基之單體(b)為主體之構成單元；共聚物(A)之質量平均分子量為 84000 以下；陰離子性基之至少一部分相對離子為鹼金屬離子；相對於陰離子性基，撥液劑組成物中之鹼金屬離子的莫耳比為 0.6~1.29。



I773473

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

撥液劑組成物、其製造方法及耐油紙之製造方法

## 【中文】

本發明提供一種可獲得撥液性優異之加工物品、穩定性佳且無源自氨或有機胺之臭氣等問題的撥液劑組成物、其製造方法及耐油紙之製造方法。

一種撥液劑組成物，含有共聚物(A)、鹼金屬離子及水性介質，前述共聚物(A)具有以 $R^F-Q-X-C(O)C(R)=CH_2$  ( $R^F$ ：碳數4~6之全氟烷基、Q：不具氟原子之2價烴基、X：-O-或NH-、R：氫原子、甲基或氯原子)所示單體(a)為主體之構成單元及以具有陰離子性基之單體(b)為主體之構成單元；共聚物(A)之質量平均分子量為84000以下；陰離子性基之至少一部分相對離子為鹼金屬離子；相對於陰離子性基，撥液劑組成物中之鹼金屬離子的莫耳比為0.6~1.29。

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

撥液劑組成物、其製造方法及耐油紙之製造方法

### 【技術領域】

#### 【0001】發明領域

本發明涉及一種撥液劑組成物、其製造方法及使用撥液劑組成物之耐油紙之製造方法。

### 【先前技術】

#### 【0002】發明背景

對油具有障壁性之耐油紙常作為食品包裝容器、食品包裝紙等使用。耐油紙可利用以撥液劑組成物塗佈或浸潤紙基材之方法(外部添加加工)、或使用添加有撥液劑組成物之紙漿漿料進行造紙之方法(內部添加加工)來製造。

#### 【0003】撥液劑組成物譬如有下述(1)、(2)之提案。

(1)一種耐水耐油劑組成物，含有具有下列構成單元之共聚物及水性介質：以具有碳數1~6之全氟烷基之單體為主體的構成單元、以具有(聚)氧伸烷基之單體為主體的構成單元及以伊康酸為主體的構成單元；以伊康酸為主體的構成單元之至少一部份羧基形成銨鹽或有機胺鹽，且共聚物之質量平均分子量為5000~100000(專利文獻1)。

(2)一種耐水耐油劑組成物，係使質量平均分子量為100000以上之共聚物分散至水性介質中而形成，且該共聚物具有以具有碳數1~6之全氟烷基之單體為主體的構成單元、以親水性單體為主體的構成單元及以具有陰離子性基

之單體為主體的構成單元(專利文獻2)。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：國際公開第2009/057716號

專利文獻2：國際公開第2011/027877號

## 【發明內容】

【0005】 發明概要

發明欲解決之課題

但，上述(1)之耐水耐油劑組成物有下列問題。

· 共聚物之質量平均分子量低，所以耐水耐油劑組成物中所含共聚物對水性介質的分散性不佳，造成耐水耐油劑組成物之穩定性差。而使用穩定性差的耐水耐油劑組成物所製得之耐油紙其耐油性會不均。

· 耐水耐油劑組成物有源自氨或有機胺的臭氣。

· 含有氨或有機胺之耐水耐油劑組成物不適合食品包裝容器、食品包裝紙等。

· 源自氨或有機胺之羧基鹽化一旦不足，耐水耐油劑組成物中所含共聚物之分散性及耐水耐油劑組成物之穩定性會有更低之傾向。

· 因具有陰離子性基之單體的伊康酸與其他(甲基)丙烯酸酯單體之聚合性差，殘留的單體會變不純物，則該除去進行地不夠確實的耐水耐油劑組成物即不適合食品包裝容器、食品包裝紙等。

【0006】 另外，上述(2)之耐水耐油劑組成物係透過增

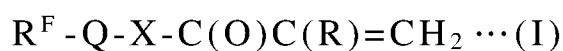
加共聚物的質量平均分子量，來提升耐水性、耐油性，但即便如此，耐油性及/或穩定性依舊不足。

【0007】本發明提供一種可獲得撥液性佳之耐油紙等處理物品、穩定性佳且無氨或有機胺造成之問題的撥液劑組成物及其製造方法，以及可製造耐油性佳、無耐油性不均且無源自氨或有機胺之臭氣等問題之耐油紙的方法。

用以解決課題之手段

【0008】本發明具有下列態樣。

<1>一種撥液劑組成物，其特徵在於：含有共聚物、鹼金屬離子及水性介質，該共聚物具有以下式(I)所示單體(a)為主體的構成單元及以具有陰離子性基之單體(b)為主體的構成單元；前述共聚物之質量平均分子量為84000以下；前述陰離子性基之至少一部分相對離子為鹼金屬離子；相對於前述陰離子性基，撥液劑組成物中之鹼金屬離子的莫耳比(鹼金屬離子/陰離子性基)為0.6~1.29。



惟， $R^F$ 為碳數4~6之全氟烷基，Q為不具氟原子之2價有機基，X為-O-或NH-，R為氫原子、甲基或氯原子。

<2>如前述<1>之撥液劑組成物，其中前述共聚物為具有平均粒徑40~250nm之粒子。

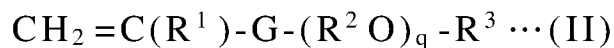
<3>如前述<1>或<2>之撥液劑組成物，其中前述共聚物(A)之總構成單元100質量%中，前述以單體(a)為主體之構成單元的比率為30~99質量%，前述以單體(b)為主體之構成單元的比率為1~50質量%。

<4>如前述<1>~<3>中任一項之撥液劑組成物，其中前述式(I)之R為甲基。

<5>如前述<1>~<4>中任一項之撥液劑組成物，其中前述單體(b)所具陰離子性基為羧基。

<6>如前述<5>之撥液劑組成物，其中前述單體(b)為(甲基)丙烯酸。

<7>如前述<1>~<6>中任一項之撥液劑組成物，其中前述共聚物(A)更具有以下式(II)所示單體(c)為主體之構成單元；



惟， $\text{R}^1$  為氫原子或甲基， $\text{R}^2$  為碳數2~4之伸烷基或氫原子之一部分或全部經羥基取代之碳數2~3之伸烷基， $q$  為1.00~50.00， $\text{G}$  為  $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_r-$  或  $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_t-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$  (惟， $r$  為0~4之整數， $t$  為1~4之整數)， $\text{R}^3$  為氫原子、甲基、(甲基)丙烯醯基或烯丙基。

<8>如前述<7>之撥液劑組成物，其中前述共聚物(A)僅由下述構成單元構成：前述以單體(a)為主體之構成單元、前述以單體(b)為主體之構成單元及前述以單體(c)為主體之構成單元。

<9>如前述<7>或<8>之撥液劑組成物，其中前述單體(b)及單體(c)中至少一者具有丙烯醯基作為具乙烯性不飽和雙鍵之部位。

<10>如前述<1>~<9>中任一項之撥液劑組成物，其不含氮及有機胺。

<11> 一種撥液劑組成物之製造方法，係如前述<1>~<10>中任一項之撥液劑組成物之製造方法，其特徵在於：在聚合介質中使含有下式(I)所示單體(a)以及具有陰離子性基及乙烯性不飽和雙鍵之單體(b)的單體聚合而獲得共聚物(A)之溶液，然後將前述共聚物(A)之溶液與鹼金屬氫氧化物及水混合，使前述共聚物(A)中之陰離子性基至少一部分鹽化而獲得前述共聚物(A)之分散液，再從前述共聚物(A)之分散液中除去前述有機溶劑之至少一部分；



(惟， $R^F$  為碳數4~6之全氟烷基，Q為不具氟原子之2價有機基，X為-O-或NH-，R為氫原子、甲基或氯原子)。

<12> 如<11>之製造方法，其係在無界面活性劑存在下進行獲得前述共聚物(A)之聚合。

<13> 一種耐油紙之製造方法，係以如前述<1>~<10>中任一項之撥液劑組成物塗佈或浸潤紙基材。

<14> 一種耐油紙之製造方法，係使用含有如前述<1>~<10>中任一項之撥液劑組成物的紙漿漿料進行造紙。

### 發明效果

**【0009】** 利用本發明之撥液劑組成物，可獲得撥液性優異的加工物品。又，本發明之撥液劑組成物的穩定性佳，且無源自氨或有機胺之臭氣等問題。根據本發明之撥液劑組成物之製造方法，可製造可獲得撥液性優異的加工物

品、穩定性佳且無源自氨或有機胺之臭氣等問題的撥液劑組成物。

根據本發明之耐油紙的製造方法，可製造耐油性佳、無耐油性不均且無氨或有機胺造成之問題的耐油紙。

### 【實施方式】

#### 【0010】用以實施發明之形態

本說明書中，下列用語分別具有下述含意。

「構成單元」意指藉由單體聚合所形成之源自該單體的部分。構成單元可為藉由單體之聚合反應直接形成的單元，或可為將聚合物作處理使該單元之一部分轉換成另一結構的單元。

「單體成分」係含有後述單體(a)及單體(b)之混合物，在聚合時使用單體(a)及單體(b)以外之單體時，則為亦含有該等單體之混合物。

「陰離子性基」意指在相對離子(陽離子)解離時會成為具有負電荷之基，有分相對離子為質子之酸型及相對離子為鹼金屬離子、銨離子等之鹼型。

【0011】「聚合介質」意指在進行聚合時，為使單體分散或溶解所使用的介質。

「水性介質」表示以水作為主成分之液狀介質。

「全氟烷基」意指烷基的所有氫原子被氟原子取代之基。

「(甲基)丙烯酸酯」為丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之總稱。

「(甲基)丙烯酸醯基」為丙烯酸醯基及甲基丙烯酸醯基之總稱。

「作為主成分」意指含有50質量%以上的該成分。

「共聚物之質量平均分子量」係以凝膠滲透層析術(GPC)測定且經聚甲基丙烯酸甲酯換算的分子量。

**【0012】**「平均粒徑」係針對以水將撥液劑組成物稀釋成固體成分濃度5質量%的樣本，從利用動態光散射法所得自相關函數，藉由累積量法解析算出。

「相對於陰離子性基，撥液劑組成物中之鹼金屬離子的莫耳比(鹼金屬離子/陰離子性基)」係利用下式，從製造撥液劑組成物時所用共聚物中以具有陰離子性基之單體(b)為主體的構成單元之莫耳數及鹼金屬氫氧化物之莫耳數所算出的莫耳比。

相對於陰離子性基，撥液劑組成物中之鹼金屬離子的莫耳比(鹼金屬離子/陰離子性基)=(鹼金屬氫氧化物之莫耳數)/(以單體(b)為主體之構成單元之莫耳數×單體(b)中之陰離子性基數×陰離子性基之價數)

**【0013】** <撥液劑組成物>

本發明之撥液劑組成物含有後述的特定共聚物(A)、鹼金屬離子及水性介質。本發明之撥液劑組成物可在不損及本發明效果的範圍內，應需求含有共聚物(A)、鹼金屬離子及水性介質以外的其他成分。

**【0014】** (共聚物(A))

共聚物(A)具有以後述單體(a)為主體之構成單元及以

後述單體(b)為主體之構成單元。共聚物(A)宜更具有以後述單體(c)為主體之構成單元。

共聚物(A)更可應需求具有以除了以單體(a)為主體之構成單元、以單體(b)為主體之構成單元及以單體(c)為主體之構成單元以外的單體(d)為主體之構成單元。尤其，共聚物(A)宜僅由以單體(a)為主體之構成單元、以單體(b)為主體之構成單元及以單體(c)為主體之構成單元所構成。

**【0015】** 單體(a)：

單體(a)為下式(I)所示化合物。



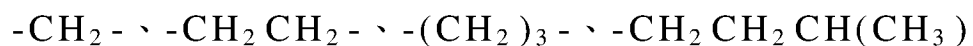
共聚物(A)藉由具有以該(a)為主體之構成單元，可賦予以撥液劑組成物處理基材所得加工物品撥液性。

上述式(I)中， $R^F$  為碳數4~6之全氟烷基。從加工物品之撥液性更為優異的觀點來看， $R^F$  尤宜為碳數6之全氟烷基。 $R^F$  可為直鏈狀亦可為分枝狀，且以直鏈狀為佳。

$R^F$  可舉如  $F(CF_2)_4-$ 、 $F(CF_2)_5-$ 、 $F(CF_2)_6-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_2-$  等。

**【0016】** Q為不具氟原子之2價有機基。2價有機基為含碳之2價基。2價有機基可舉如伸烷基或是於伸烷基之 $R^F$ 側末端或伸烷基之碳-碳原子間具有-O-、-NH-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-S-、-CD<sup>1</sup>=CD<sup>2</sup>- (惟，D<sup>1</sup>、D<sup>2</sup>分別為氫原子或甲基)等之基團等。2價有機基可為直鏈狀亦可為分枝狀。

**【0017】** Q可舉如下述基團等。



-、-CH=CH-CH<sub>2</sub>-、-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

Q宜為伸烷基，且以-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-較佳。

X為-O-或NH-。從單體(a)之易入手觀點來看，X宜為-O-。

R為氫原子、甲基或氯原子。R宜為氫原子、甲基，若從撥液性組成物之穩定性、加工物品之撥液性優異的觀點來看，更宜為甲基。

**【0018】**單體(a)之具體例可列舉下列化合物。

F(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Cl)=CH<sub>2</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)CH=CH<sub>2</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(Cl)=CH<sub>2</sub>。

單體(a)尤宜為F(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>。單體(a)可為1種亦可將2種以上併用。

**【0019】**單體(b)：

單體(b)為具有陰離子性基及乙烯性不飽和雙鍵之單體。

本發明中，陰離子性基之至少一部分相對離子為鹼金屬離子。藉由共聚物(A)具有以單體(b)為主體之構成單元，可使撥液劑組成物中所含共聚物(A)的分散性變佳，提升撥液劑組成物之穩定性。

【0020】陰離子性基可舉如羧基、磺酸基、磷酸基等具有酸性質子之基或該等之鹽(惟，銨鹽及有機胺鹽除外)。若從對基材之定著性優異的觀點來看，陰離子性基以羧基或其鹽為宜，羧基較佳。

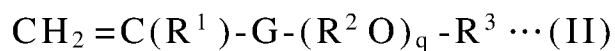
單體中具有乙烯性不飽和雙鍵之部位可舉如以下述基為主體之雙鍵：(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基、(甲基)烯丙基等。其中，從與其他單體之共聚性優異的觀點來看，以(甲基)丙烯醯基為主體之雙鍵為佳。

【0021】具有羧基及乙烯性不飽和雙鍵之單體(b)可舉如(甲基)丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、延胡索酸、伊康酸、檸康酸等。具有磺酸基之單體(b)可舉如乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基苯磺酸、丙烯醯胺三級丁基磺酸等。

從加工物品之撥液性更為優異且與其他單體之共聚性佳的觀點來看，單體(b)宜為(甲基)丙烯酸或其鹽。單體(b)可為1種亦可將2種以上併用。

【0022】單體(c)：

單體(c)為下式(II)所示化合物。



藉由共聚物(A)具有以單體(c)為主體之構成單元，可使撥液劑組成物中所含共聚物(A)之分散性變更佳，撥液劑組成物之穩定性更為提升。

上述式(II)中， $\text{R}^1$  為氫原子或甲基。

G 為  $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_r-$  或  $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_t-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$

(惟， $r$ 為0~4之整數， $t$ 為1~4之整數)。G以 $-C(O)O(CH_2)_r-$ 為宜。

【0023】 $R^2$ 為碳數2~4之伸烷基或氫原子之一部分或全部被羥基取代之碳數2~3之伸烷基。1分子中亦可含有碳數不同之2種以上伸烷基。碳數不同之2種以上氧伸烷基的配列可為嵌段狀亦可為無規狀。氧伸烷基數為固定值時， $q$ 為整數；當為氧伸烷基數非固定之混合物時， $q$ 為該等之平均值。 $q$ 為1.00~50.00，1.00~9.00為佳，1.00~4.00較佳，1.00~1.03更佳。

$R^3$ 為氫原子、甲基、(甲基)丙烯酸酯基或烯丙基。 $R^3$ 宜為氫原子。單體(c)以 $q$ 為1.00~1.03且 $R^3$ 為氫原子為宜。

【0024】單體(c)之具體例可列舉下列化合物。

(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯等(甲基)丙烯酸羥烷基酯類；聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚(氧伸乙基-氧伸丙基)單(甲基)丙烯酸酯、聚(氧伸乙基-氧伸丁基)單(甲基)丙烯酸酯、聚(氧伸乙基-氧基四亞甲基)單(甲基)丙烯酸酯等聚氧伸烷基單(甲基)丙烯酸酯類；甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚(氧伸乙基-氧伸丙基)單(甲基)丙烯酸酯等烷氧基聚氧伸烷基(甲基)丙烯酸酯類；乙二醇二(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、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(氧伸乙基-氧伸丙基)二(甲基)丙烯酸酯等聚伸烷基

二(甲基)丙烯酸酯類。

【0025】從撥液劑組成物之水分散性及兼顧穩定性與加工物品之撥液性的觀點來看，單體(c)宜為(甲基)丙烯酸羥烷基酯類，其中又以(甲基)丙烯酸2-羥乙酯尤佳。單體(c)可為1種亦可將2種以上併用。

【0026】單體(d)：

單體(d)為單體(a)、單體(b)及單體(c)以外的其他單體。單體(d)可舉如(甲基)丙烯酸烷基酯、乙烯基醚、烯烴、鹵化烯烴、(甲基)丙烯酸烷基酯以外之不飽和羧酸酯、乙酸烯丙酯、烷基乙烯基酮、丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯、N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基咪唑、馬來亞醯胺類、丙烯醯胺類、含胺基單體、含異氰酸基單體、含封端化異氰酸基單體、含胺甲酸乙酯鍵單體、含烷氧矽基單體、含環氧基單體、含N-羥甲基單體、含N-烷氧基甲基單體等。

【0027】各構成單元比率：

共聚物(A)含有以單體(a)為主體之構成單元及以單體(b)為主體之構成單元且不含以單體(c)為主體之構成單元時，各構成單元比率如下。

共聚物(A)中之總構成單元100質量%中，以單體(a)為主體之構成單元的比率宜為30~99質量%，50~99質量%較佳。該比率若為前述範圍之下限值以上，加工物品之撥液性更佳。該比率若為前述範圍之上限值以下，撥液劑組成物中所含共聚物(A)之分散性更佳，且撥液劑組成物之穩定性更佳。

共聚物(A)中之總構成單元100質量%中，以單體(b)為主體之構成單元的比率宜為1~50質量%，1~40質量%較佳。該比率若為前述範圍之下限值以上，撥液劑組成物中所含共聚物(A)之分散性更佳，且撥液劑組成物之穩定性更佳。該比率若為前述範圍之上限值以下，加工物品之撥液性更佳。

共聚物(A)中之總構成單元100質量%中，以單體(d)為主體之構成單元的比率宜為0~30質量%，0~10質量%較佳。該比率若為前述範圍之上限值以下，便不會損害本發明效果。共聚物(A)不含以單體(d)為主體之構成單元最佳。

**【0028】** 共聚物(A)含有以單體(a)為主體之構成單元、以單體(b)為主體之構成單元及以單體(c)為主體之構成單元時，各構成單元比率如下。

共聚物(A)中之總構成單元100質量%中，以單體(a)為主體之構成單元的比率宜為30~98質量%，50~98質量%較佳，72~82質量%最佳。該比率若在前述範圍內，加工物品之撥液性及撥液劑組成物之穩定性即佳。

共聚物(A)中之總構成單元100質量%中，以單體(b)為主體之構成單元的比率宜為1~50質量%，1~30質量%較佳。該比率若在前述範圍內，加工物品之撥液性及撥液劑組成物之穩定性即佳。

共聚物(A)中之總構成單元100質量%中，以單體(c)為主體之構成單元的比率宜為1~50質量%，1~30質量%較佳。該比率若為前述範圍之下限值以上，撥液劑組成物中

所含共聚物(A)之分散性更佳，且撥液劑組成物之穩定性更佳。該比率若為前述範圍之上限值以下，加工物品之撥液性更佳。

共聚物(A)中之總構成單元100質量%中，以單體(d)為主體之構成單元的比率宜為0~30質量%，0~10質量%較佳。該比率若為前述範圍之上限值以下，便不會損害本發明效果。共聚物(A)不含以單體(d)為主體之構成單元最佳。

**【0029】** 共聚物(A)宜僅由以單體(a)為主體之構成單元、以單體(b)為主體之構成單元及以單體(c)為主體之構成單元構成。又，單體(a)、單體(b)及單體(c)中之任一單體也以單體中之具有乙烯性不飽和雙鍵的部位為(甲基)丙烯酸醯基為宜。此外，該部位在單體(a)為甲基丙烯酸醯基且在單體(b)及單體(c)之至少一者為丙烯酸醯基為宜。

以單體為主體之構成單元的比率可從NMR分析及元素分析求算。另，亦可根據製造共聚物(A)時的單體饋入量算出。

**【0030】** 質量平均分子量：

共聚物(A)之質量平均分子量為84000以下，10000~84000為宜，20000~84000較佳，30000~84000最佳。該質量平均分子量若為前述範圍之下限值以上，撥液劑組成物中所含共聚物(A)之分散性更佳，且撥液劑組成物之穩定性更佳。該質量平均分子量若為前述範圍之上限值以下，撥液劑組成物之穩定性即佳。

**【0031】** 平均粒徑：

本發明之撥液劑組成物以共聚物(A)以粒子分散在水性介質中為宜。

撥液劑組成物中之共聚物(A)的平均粒徑宜為40~250nm，50~200nm較佳。該平均粒徑若為前述範圍之下限值以上，加工物品之撥液性更佳。該平均粒徑若為前述範圍之上限值以下，撥液劑組成物中所含共聚物(A)之分散性更佳，且撥液劑組成物之穩定性更佳。

#### 【0032】(水性介質)

水性介質係以水作為主成分的液狀介質。水性介質中之水比例宜為60質量%以上，90質量%以上較佳，95%以上最佳。水性介質亦可含有水能形成共沸混合物的有機溶劑。

就水能形成共沸混合物的有機溶劑來說，以丙二醇、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇、三丙二醇、二丙酮醇、甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、甲基乙基酮為佳。

#### (鹼金屬離子)

本發明之撥液劑組成物含有鹼金屬離子。鹼金屬離子能在撥液劑組成物中與共聚物(A)中之陰離子性基形成鹽，而有助於賦予含氟共聚物(A)之分散穩定性。

相對於陰離子性基，鹼金屬離子可為當量以下亦可為當量以上。相對於陰離子性基，撥液劑組成物中之鹼金屬離子的莫耳比(鹼金屬離子/陰離子性基)為0.6~1.29，0.7~1.2為宜，0.7~1.1較佳。該莫耳比若為前述範圍內，

撥液劑組成物中所含共聚物(A)便不易因分散不良而引發沉降或因鹼而引發酯水解，可穩定地存在於水性介質中。

**【0033】(其他成分)**

本發明之撥液劑組成物就其他成分來說亦可含有公知的添加劑。

添加劑可舉如糊劑、共聚物(A)以外之樹脂、交聯劑、觸媒、有機充填材、無機充填材、支持劑、保劑、凝聚劑、緩衝劑、殺菌劑、除生物劑、防鏽劑、防菌劑、螯隔劑、疏水劑、界面活性劑、消泡劑、揮發性有機溶劑等。

本發明之撥液劑組成物宜不含氨、有機胺及該等鹽。

**【0034】(撥液劑組成物之組成)**

本發明之撥液劑組成物中，共聚物(A)與水性介質之質量比(共聚物(A)/水性介質)宜為10~60/90~40，10~50/90~50較佳。本發明之撥液劑組成物的固體成分濃度宜為10~60質量%，10~50質量%較佳。固體成分濃度係撥液劑組成物中之共聚物(A)、添加劑等的固體成分濃度。

相對於共聚物(A)100質量份，撥液劑組成物中之其他成分含量宜為0~20質量份，0~10質量份較佳。

本發明之撥液劑組成物之pH宜為7~12，7~11更佳。撥液劑組成物之pH若在前述範圍內，撥液劑組成物中所含共聚物(A)便不會因分散不良而引發沉降或因鹼而引發酯水解，撥液劑組成物之穩定性佳。

**【0035】**本發明之撥液劑組成物以少有起泡者為宜。具體來說，根據下述消泡性試驗法α所測得消泡性參

數宜為500mL以下。前述消泡性參數若為前述範圍之上限值以下，本發明之撥液劑組成物便少有起泡。

消泡性試驗法 $\alpha$ ：係使用連泡試驗機，依序進行下列步驟 $\alpha 1 \sim \alpha 7$ ，並以步驟 $\alpha 7$ 所得氣泡體積(mL)作為消泡性參數之方法，該連泡試驗機具備：內徑65mm之量筒；調溫系統，係將經以水稀釋本發明之撥液劑組成物以使共聚物(A)濃度成為0.1質量%所得之水分散試驗液，保持在固定溫度；內徑9mm之噴嘴，係以前端向下配置在自前述量筒底面起距離高度420mm之位置；及水分散試驗液循環系統，係自前述量筒底面附近抽出前述水分散試驗液，再使其從前述噴嘴吐出，令前述水分散試驗液以11.5L/min之流量做循環。

步驟 $\alpha 1$ ：利用前述調溫系統，將裝有前述水分散試驗液650mL之前述量筒靜置直到前述水分散試驗液變成18°C。

步驟 $\alpha 2$ ：進行前述水分散試驗液循環系統之循環30秒鐘。

步驟 $\alpha 3$ ：停止前述水分散試驗液循環系統之循環30秒鐘。

步驟 $\alpha 4$ ：進行前述水分散試驗液循環系統之循環120秒鐘。

步驟 $\alpha 5$ ：停止前述水分散試驗液循環系統之循環60秒鐘。

步驟 $\alpha 6$ ：進行前述水分散試驗液循環系統之循環300

秒鐘。

步驟 $\alpha 7$ ：停止前述水分散試驗液循環系統之循環，並於停止60秒後測定前述水分散試驗液之液面上的氣泡體積(mL)。

【0036】以上說明之本發明之撥液劑組成物具有以單體(a)為主體之構成單元，所以可獲得撥液性優異的加工物品。又，以上說明之本發明之撥液劑組成物具有以單體(b)為主體之構成單元，鹼金屬離子/陰離子性基之莫耳比為0.6~1.29，且共聚物之質量平均分子量為84000以下，所以穩定性優異。

又，本發明之撥液劑組成物中，陰離子性基之相對離子(質子除外)為鹼金屬離子，所以無須為了陰離子性基鹽化使用氨或有機胺，而沒有氨或有機胺產生之問題。

【0037】<撥液劑組成物之製造方法>

本發明之撥液劑組成物之製造方法具有下列步驟(i)~(iv)。

步驟(i)：在含有有機溶劑之聚合介質中，使含有單體(a)、單體(b)、應需求之單體(c)及單體(d)的單體成分進行聚合而獲得共聚物(A)之溶液。

步驟(ii)：將共聚物(A)之溶液與鹼金屬氫氧化物及水混合，使共聚物(A)中之陰離子性基至少一部分鹽化而獲得共聚物(A)之分散液。

步驟(iii)：自共聚物(A)之分散液除去有機溶劑之至少一部分，而獲得共聚物(A)分散在水性介質中之撥液劑組

成物。

步驟(iv)：應需求添加其他成分或以水性介質等稀釋。

**【0038】(步驟(i))**

聚合法可舉如溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法等，且以溶液聚合法、懸浮聚合法為佳；若依聚合穩定性的觀點，則以溶液聚合法為佳。

聚合係在聚合介質中且視需求在聚合引發劑、鏈轉移劑存在下令單體成分聚合。聚合介質宜含有有機溶劑，且以有機溶劑較佳。聚合時，宜不使用界面活性劑即在無界面活性劑存在下進行聚合。

**【0039】** 有機溶劑可舉如下述化合物。

酮(丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等)、醇(異丙醇等)、二丙酮醇、酯(乙酸乙酯、乙酸丁酯等)、醚(二異丙基醚等)、脂肪族烴、芳香族烴、鹵化烴(四氯乙烯、三氯-1,1,1-乙烷、三氯三氟乙烷、二氯五氟丙烷等)、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-吡咯啉酮-2、丁內酯、二甲亞砷、二醇醚等。有機溶劑可為1種亦可將2種以上併用。

**【0040】** 從步驟(iii)之作業性觀點來看，有機溶劑以沸點較低的有機溶劑或可與水形成共沸混合物的有機溶劑為宜。

沸點較低的有機溶劑以沸點為80℃以下者為佳。具體上可舉如丙酮、甲醇、乙醇等。可與水形成共沸混合物之有機溶劑可舉如丙酮、甲醇、乙醇、2-丙醇、甲基異丁基酮、甲基乙基酮及該等之混合溶劑等。

聚合引發劑可舉如過硫酸銨、過硫酸鉀、過氧化物(過氧化苄基、過氧化月桂基、過氧化琥珀醯基、過氧三甲基乙酸三級丁酯等)、偶氮化合物等。

【0041】鏈轉移劑可舉如烷基硫醇(三級十二基硫醇、正十二基硫醇、硬脂醯硫醇等)、胺基乙硫醇、巰乙醇、硫代乙醇酸、2-巰丙酸、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯等。為了減少低聚合度的低分子寡聚物成分，本發明中宜不使用鏈轉移劑而採取調整分子量。

【0042】單體成分中之各單體比率與上述共聚物(A)中之各構成單元比率相對應，理想範圍亦同。單體成分濃度在全部原料(含有機溶劑)100質量%中佔5~70質量%為宜，10~60質量%較佳。相對於單體成分100質量份，聚合引發劑之量宜為0.1~2.0質量份。相對於單體成分100質量份，鏈轉移劑之量宜為0~1質量份且最宜為0質量份，即不使用鏈轉移劑最佳。

聚合溫度宜為室溫至有機溶液之沸點的範圍，若從有效利用聚合引發劑的觀點來看，宜為聚合引發劑之半衰期溫度以上，30~90℃較佳。

【0043】(步驟(ii))

將步驟(i)中所得共聚物(A)之溶液與鹼金屬氫氧化物及水混合，使共聚物(A)中之至少一部分陰離子性基與源自鹼金屬氫氧化物之鹼金屬離子鹽化而獲得共聚物(A)之分散液。

可將鹼金屬氫氧化物及水加至共聚物(A)之溶液中，

亦可將共聚物(A)之溶液加至鹼金屬氫氧化物及水中。鹼金屬氫氧化物可舉如氫氧化鈉、氫氧化鉀等，若從共聚物(A)之穩定性觀點來看則以氫氧化鈉為宜。

【0044】相對於陰離子性基，鹼金屬氫氧化物之莫耳比(鹼金屬氫氧化物/陰離子性基)為0.6~1.29，0.7~1.2較佳，0.7~1.1更佳。該莫耳比若在前述範圍內，撥液劑組成物中所含共聚物(A)便不會因分散不良而引發沉降或因鹼而引發酯水解，撥液劑組成物之穩定性佳。

【0045】(步驟(iii))

從共聚物(A)之分散液除去有機溶劑的方法可舉如氣提(揮散)處理、蒸餾、起泡等公知方法。又，為了加速有機溶劑的除去速度，亦可搭配減壓、加熱。有機溶劑之除去應進行至分散有共聚物(A)之介質中水比率佔50質量%以上為止，宜為60質量%以上，90質量%以上較佳，95%以上最佳。

【0046】(步驟(iv))

應需求，可添加上述其他成分或可以水性介質等稀釋。

稀釋用水性介質以上述水性介質為宜，水較佳。

【0047】(作用機制)

在以上說明之本發明之撥液劑組成物的製造方法中，係使含有單體(a)及單體(b)之單體成分在含有有機溶劑之聚合介質中進行聚合而獲得共聚物(A)之溶液，再將所得共聚物(A)之溶液與鹼金屬氫氧化物及水以鹼金屬氫

氧化物/陰離子性基之莫耳比為0.6~1.29的方式予以混合，使至少一部分陰離子性基鹽化而獲得共聚物(A)之分散液，因此可製造穩定性佳且無胺或有機胺造成之問題發生的撥液劑組成物。

**【0048】** <加工物品>

以本發明之撥液劑組成物來處理基材，可獲得賦有撥液性的加工物品。

處理方法可舉如，以本發明之撥液劑組成物塗佈或浸潤基材後，在室溫或其以上之溫度下乾燥，並視需求施行熱處理之方法等。藉由進行乾燥、熱處理等，可顯現較佳的撥液性。

**【0049】** 基材可舉如：紙基材(紙、紙板、紙漿模塑、使用合成纖維作為至少一部分原料的合成紙及其相關物)；以纖維素或再生纖維素作為基底之織布或不織布；以天然或人造纖維(木綿、乙酸纖維素、羊毛、絹等)作為基底之織布或不織布；以人工纖維或合成纖維(聚醯胺纖維、聚酯纖維、聚烯烴纖維、聚胺甲酸乙酯纖維、聚丙烯腈纖維、氟樹脂纖維等)作為基底之織布或不織布、或是以該等基材作為基底之濾層；皮革、樹脂、薄膜等塑膠材料、玻璃、木材、金屬、混凝土、石、瓷磚、陶瓷器、磚瓦、塗裝面等。

**【0050】** 從本發明之撥液劑組成物適合紙基材處理的觀點來看，加工物品宜為耐油紙或耐油紙漿模塑。

以下說明耐油紙之製造方法。

**【0051】 <耐油紙之製造方法>**

本發明之耐油紙之製造方法可列舉下述方法(α)或方法(β)。

方法(α):以本發明之撥液劑組成物塗佈或浸潤紙基材(外部添加加工)。

方法(β):使用添加有本發明之撥液劑組成物的紙漿漿料進行造紙(內部添加加工)。

該等製造方法中，本發明之撥液劑組成物亦可以水或水性介質稀釋後再使用。本發明之製造方法中使用的撥液劑組成物之固體成分濃度宜為10~30質量%，20~25質量%較佳。

**【0052】 (方法(α))**

紙基材可舉如，單獨使用1種水中分散有紙漿之紙漿漿料，或將2種以上以任意摻合率混合後，進行打漿或添加藥劑，然後以網進行抄紙者。就形態來說，可舉如呈連續的長條網(web)狀物或將之裁切而成的物，或是以紙漿模塑成型機所製得的成型體(容器等)等。基重並無特別限定，可舉如10g/m<sup>2</sup>~500g/m<sup>2</sup>之物。

**【0053】** 紙漿原料無特別限定，可舉如針葉樹、闊葉樹等木材；蔗渣、稻蒿、竹、蘆葦、椰子殼等草本；廢紙等。紙漿原料中，使用木材、草本紙漿化的紙漿稱作原生紙漿，使用廢紙的紙漿稱作再生紙漿。原生紙漿應製造方法而以不同名稱稱呼，就名稱而言，可舉如牛皮紙漿(KP)、亞硫酸鹽紙漿(SP)、鈉鹼紙漿、機械紙漿(MP)、熱

機械紙漿(TMP)、化學熱機械紙漿(CTMP)等。原生紙漿可應需求單獨使用，或可使用經多次漂白處理者。再生紙漿可應需求使用經離解、除塵、脫墨、漂白等各步驟中之一項步驟製造而成者，或可使用組合多項步驟製造而成者。

【0054】紙基材可在不損及本發明效果之範圍內含有上漿劑、固定劑、乾燥紙力劑、濕潤紙力劑、硫酸鋁、良率提升劑、染料、顏料、填料等。

【0055】本發明之撥液劑組成物可含有併用劑。

外部添加加工之併用劑可舉如紙力增強劑(各種澱粉、樹脂等)、上漿劑、浸透劑、消泡劑、螯合劑、染料、顏料、染料、黏結劑、酸、鹼、海藻酸鹽、硫酸鋁等。

【0056】撥液劑組成物之塗佈或浸潤只要在造紙後，可在任何階段進行，可在造紙、濕壓及經過前段烘乾機之後的上膠壓製階段進行，亦可在上膠之後使用塗佈機的階段進行。

撥液劑組成物之塗佈可利用使用公知塗敷機之方法來實施。

塗敷機可舉如上膠壓機、塗佈機、印刷機等。

上膠壓機可舉如雙輥上膠壓機、膜轉移上膠壓機、壓光上膠壓機等。

塗佈機可舉如輥塗機、氣刀塗佈機、模塗機、刮刀塗佈機、棒塗機、比爾刮刀塗佈機(Bill blade coater)、短停留刮刀塗佈機(short dwell blade coater)等。

印刷機可舉如凹版印刷機、柔版印刷機、平版印刷機

等。

【0057】塗佈或浸潤撥液劑組成物後，使紙基材乾燥。乾燥方法可為利用熱予以乾燥之方法，亦可為不加熱使其乾燥之方法(風乾)。

乾燥溫度宜為20~300℃，且以20~250℃較佳。

【0058】(方法(β))

紙漿原料可列舉上述項目。

【0059】紙漿漿料係將紙漿分散至水中者，可以公知的離解機將乾紙漿離解而製得，或可將以紙漿製造設備製造而成的濕紙漿稀釋來使用。可使用單獨1種紙漿漿料，或可將2種以上以任意摻合率混合來使用。

紙漿漿料中之紙漿濃度宜為0.1~10質量%。

【0060】本發明之撥液劑組成物可在紙漿漿料供給至造紙機之網上前之任一階段做添加。

亦可於紙漿漿料添加併用劑。

內部添加加工之併用劑可舉如凝結劑、良率劑、上漿劑、紙力增強劑、顏料、染料、pH調整劑等。

【0061】紙漿漿料之造紙可利用使用公知造紙機之方法實施。

造紙機只要是可在網上將紙漿漿料脫水的裝置即可。造紙機除了像長網造紙機之連續式造紙機以外，使用以網形成之成型框並將該紙漿漿料脫水而製出成型體之分批式紙漿模成型機等亦含在其範疇內。

【0062】(作用機制)

以上說明之本發明之耐油紙之製造方法可獲得撥液性優異的加工物品，而且因為使用穩定性佳且無氨或有機胺造成之問題的本發明之撥液劑組成物，所以可製造耐油性佳、無耐油性不均且無氨或有機胺造成之問題的耐油紙。

#### 實施例

【0063】以下，以實施例詳細說明本發明，惟本發明不受該等限定。

例1~3為實施例，例4~7為比較例。

#### 【0064】(質量平均分子量)

共聚物之質量平均分子量係以下述條件測定。

裝置：東曹公司製、HLC-8320GPC、

管柱：東曹公司製、PL gel MIXED-C×2、

移動相：HCFC-225(旭硝子公司製、ASAHIKLIN(註冊商標)AK-225)/四氫呋喃/1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇=50/40/10體積%、

流速：1.0mL/分鐘、

烘箱溫度：37℃、

系統溫度：37℃、

試料濃度：0.5質量%、

注入量：100μL、

檢測器：RI、

分子量標準：聚甲基丙烯酸甲酯(Mp=2136000、1048000、569000、332800、121600、67400、30620、13300、7360及1950)。

**【0065】(平均粒徑)**

針對於撥液劑組成物添加蒸餾水而稀釋成固體成分濃度為5質量%之樣本，使用動態光散射光度計(大塚電子公司製、ELS-Z2)在溫度：25℃、累積次數：70次、溶劑折射率1.3313、溶劑黏度：0.8852cp、散射強度：19344(ND 24.38%)之條件下，測定樣本的散射強度，再從所得自相關函數，利用累積量法解析算出撥液劑組成物中之共聚物的平均粒徑。

**【0066】(鹼金屬離子/陰離子性基之莫耳比)**

相對於陰離子性基，撥液劑組成物中之鹼金屬離子的莫耳比(鹼金屬離子/陰離子性基)係以下式算出製造撥液劑組成物時所用共聚物中以具有陰離子性基之單體(b)為主體之構成單元的莫耳數、及氫氧化鈉之莫耳數。

相對於陰離子性基，撥液劑組成物中之鹼金屬離子的莫耳比(鹼金屬離子/陰離子性基)=(鹼金屬氫氧化物之莫耳數)/(以單體(b)為主體之構成單元之莫耳數×單體(b)中之陰離子性基數×陰離子性基之價數)

**【0067】(pH)**

使用玻璃電極測定調製成固體成分濃度為20質量%之撥液劑組成物的pH。

**【0068】(穩定性)**

按下述3項方法評估撥液劑組成物之穩定性。所有評估為○(優)者，總合評估為○；3項評估中有一項為×(不良)者，總合評估即為×。

**【0069】 (1)靜置穩定性：**

將添加離子交換水調製成固體成分濃度為20質量%之撥液劑組成物100mL放入容積：110mL之透明玻璃製樣本瓶內靜置於室溫下3天後，目測確認有無沉降或凝聚，並按下述基準做評估。

○(優)：無沉降及凝聚。

×(不良)：有沉降或凝聚。

**【0070】 (2)離心分離穩定性：**

針對添加離子交換水調製成固體成分濃度為20質量%之撥液劑組成物，使用離心分離機(KOKUSAN公司製、H-19FMR)在25℃、3000rpm之條件下處理30分鐘後，檢查外觀並按下述基準做評估。

○(優)：無沉降及凝聚。

×(不良)：有沉降或凝聚。

**【0071】 (3)水解穩定性**

自撥液劑組成物製造起經過30日以上之後，使用GC確認共聚物有無水解，並按下述基準做評估。

○(優)：未觀察到水解。

×(不良)：觀察到水解。

**【0072】 (起泡)**

撥液劑組成物之起泡係根據上述消泡性試驗法α來測定消泡性參數，並按下述基準做評估。

○(優)：消泡性參數為500mL以下。

×(不良)：消泡性參數超過500mL。

**【0073】(耐油性)**

利用下述根據TAPPI T559cm-02法之方法進行抗油脂性能試驗(kit test)。試驗中使用了將蓖麻油、甲苯及正庚烷按表1所示體積比混合而成的試驗溶液。試驗結果係以抗油脂性能編號表示，數字愈大表示耐油性愈佳。抗油脂性能試驗可在短時間(約20秒)內得知試驗紙的耐油性，廣泛應用在紙之耐油性評估。評估結果具有作為對紙表面之表面張力之指標的意涵。

**【0074】**將試驗紙放於無塵的平坦黑色表面上，再從高度13mm之處將抗油脂性能編號12之試驗溶液滴1滴至試驗紙上。滴下15秒後(接觸時間：15秒鐘)，以乾淨的吸墨紙除去滴下的試驗溶液，再以肉眼觀察試驗溶液接觸過之試驗紙表面。表面顏色若深，便以抗油脂性能編號11之試驗溶液進行相同操作，直到表面顏色為不深的抗油脂性能編號為止，依序縮小抗油脂性能編號來反覆相同的操作。並以表面顏色不深的最初(最大)抗油脂性能編號來做評估。

【0075】[表1]

抗油脂 性能編號	混合比(體積%)		
	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

## 【0076】(代號)

C6FA :  $C_6F_{13}C_2H_4OC(O)CH=CH_2$ 、

C6FMA :  $C_6F_{13}C_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、

HEMA : 甲基丙烯酸2-羥乙酯(惟，含有2%二乙二醇  
甲基丙烯酸酯)、

HEA : 丙烯酸2-羥乙酯(惟，含有2%二乙二醇丙烯酸  
酯)

PEGA : 聚乙二醇丙烯酸酯(惟，環氧乙烷單元數之平  
均值約4.5)、

AA : 丙烯酸、

MA : 甲基丙烯酸、

IA : 伊康酸、

V601：二甲基2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)(和光純藥工業公司製、V-601)、

MEK：甲基乙基酮。

**【0077】** (例1~7)

步驟(i)：

於容積：約120mL之玻璃製安瓿容器，按表2所示比例饋入單體及聚合引發劑(合計：20g)，並以成為表2所示固體成分濃度的方式饋入丙酮或MEK作為有機溶劑，反覆進行3次氮取代後，以橡膠塞密封容器。將之裝設於已加熱至表2所示聚合溫度之振盪恆溫槽內，振盪次數設為每分鐘110次，進行20小時聚合而獲得共聚物之丙酮溶液。

**【0078】** 步驟(ii)：

將份量為表2所示鹼金屬離子/陰離子性基之莫耳比的氫氧化鈉溶解於135g水中，調製出氫氧化鈉水溶液。將共聚物之丙酮溶液與氫氧化鈉水溶液混合、攪拌而獲得共聚物之分散液。惟，例4因為產生沉降，所以未獲得共聚物之分散液。

**【0079】** 步驟(iii)~(iv)：

使用蒸發器從共聚物之分散液餾去丙酮及水，添加離子交換水而獲得固體成分濃度為20質量%之撥液劑組成物。求算共聚物之質量平均分子量及平均粒徑，以及撥液劑組成物之鹼金屬離子/陰離子性基的莫耳比及pH。評估撥液劑組成物之穩定性及起泡。結果列於表2。

**【0080】** 製造耐油紙：

將市售的LBKP(闊葉樹漂白牛皮紙漿)與NBKP(針葉樹漂白牛皮紙漿)以6：4之質量比混合後，加水使紙漿濃度成為1質量%，並以試驗室離解機製造出紙漿漿料。使用100網線(每吋孔數為100的線網)進行濃縮使紙漿濃度成為10質量%，再以PFI研磨機(試驗室用打漿機)打漿至游離度成為400CSF。再次以水稀釋使紙漿濃度成為1質量%後，使用試驗室離解機進行1分鐘離解。將該紙漿漿料攪拌，並同時於紙漿漿料中添加相對於紙漿乾燥質量為0.4質量%(以藥劑固體成分計)之製紙用凝結劑(KATAYAMA NALCO INC.製、N7607)，並持續攪拌3分鐘後，添加相對於紙漿乾燥質量為0.5質量%(以固體成分計)之撥液劑組成物，進一步持續攪拌3分鐘。使用TAPPI標準手工機將該紙漿漿料以基重 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的方式進行抄紙。將所得濕紙按JIS P 8222進行伏輥(couch)(脫水)、擠壓(脫水)後，使用滾筒烘乾機在 $100^{\circ}\text{C}$ 下乾燥60秒鐘而獲得耐油紙。於標準狀態下將該耐油紙增濕後，評估耐油性。結果列於表2。

【0081】 [表2]

填入[質量份]	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
單體 (a)							
C6FA	—	—	—	—	—	—	74
C6FMA	77	77	77	77	77	77	—
單體 (b)							
AA	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	—	—
MA	—	—	—	—	—	7.5	5
IA	—	—	2.5	—	—	2.5	—
單體 (c)							
HEMA	15.5	15.5	—	15.5	15.5	13	16
HEA	—	—	13	—	—	—	—
PEGA	—	—	—	—	—	—	5
V601	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
聚合引發劑	—	—	—	—	—	—	0.8
4,4'-偶氮雙(4-氫基古草酸)	—	—	—	—	—	—	—
有機溶劑	丙酮	丙酮	丙酮	丙酮	丙酮	丙酮	MEK
聚合溫度 [°C]	75	71	75	75	75	65	65
單體 / (單體 + 有機溶劑) [質量 %]	35	35	35	35	35	45	45
撥液劑組成物之固體成分濃度 [質量 %]	25	25	25	25	25	20	20
質量平均分子量 [× 1000]	70	82	83	70	70	85	120
平均粒徑 [nm]	67	83	65	無法計測	60	32	262
鯨金屬離子 / 陰離子性基 [莫耳比]	1	1	1.25	0.5	1.3	0.9	1
pH	8	8	10.3	無法計測	12.9	8.7	8.9
穩定性	○	○	○	無法評估	×	○	×
起泡	○	○	○	無法評估	○	○	×
耐油性 (撥液劑組成物0.5 質量 %)	4	4	3	無法評估	2	2	4

【0082】例1~3之撥液劑組成物的共聚物質量平均分子量為84000以下，鹼金屬離子/陰離子性基之莫耳比為0.6~1.29，所以撥液劑組成物之穩定性及耐油紙之耐油性皆優異。

例4之撥液劑組成物的鹼金屬離子/陰離子性基之莫耳比低於0.6，所以撥液劑組成物的穩定性差。

例5之撥液劑組成物的鹼金屬離子/陰離子性基之莫耳比超過1.29，所以撥液劑組成物之穩定性、耐油紙之耐油性差。

例6之撥液劑組成物的共聚物質量平均分子量超過84000，所以耐油紙之耐油性差。

例7之撥液劑組成物的共聚物質量平均分子量超過84000，所以撥液劑組成物之穩定性差。

#### 【0083】產業上之可利用性

本發明之撥液劑組成物可有效賦予紙基材等基材撥液性。又，本發明之耐油紙可有效作為食品包裝容器、食品包裝紙等使用。

另外，在此係援引已於2016年4月27日提申之日本專利申請案2016-089101號之說明書、申請專利範圍、圖式及摘要之全部內容並納入作為本發明說明書之揭示。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種撥液劑組成物之製造方法，其特徵在於：

在聚合介質中使含有下式(I)所示單體(a)以及具有陰離子性基及乙烯性不飽和雙鍵之單體(b)的單體聚合而獲得共聚物(A)之溶液，

然後將前述共聚物(A)之溶液與鹼金屬氫氧化物及水混合，使前述共聚物(A)中之陰離子性基至少一部分鹽化而獲得前述共聚物(A)之分散液，

再從前述共聚物(A)之分散液中除去前述有機溶劑之至少一部分；

前述撥液劑組成物含有：共聚物(A)、鹼金屬離子及水性介質，該共聚物(A)具有以下式(I)所示單體(a)為主體之構成單元及以單體(b)為主體之構成單元，且該單體(b)具有陰離子性基及乙烯性不飽和雙鍵；

前述共聚物(A)為具有平均粒徑40~250nm之粒子，

前述共聚物(A)之質量平均分子量為84000以下，

前述陰離子性基之至少一部分相對離子為鹼金屬離子，

相對於前述陰離子性基，撥液劑組成物中之鹼金屬離子的莫耳比(鹼金屬離子/陰離子性基)為0.6~1.29；



(惟， $R^F$ 為碳數4~6之全氟烷基， $Q$ 為不具氟原子之2價有機基， $X$ 為-O-或NH-， $R$ 為氫原子、甲基或氯原子)。

【請求項2】 如請求項1之製造方法，其係在無界面活性劑存在下進行獲得前述共聚物(A)之聚合。

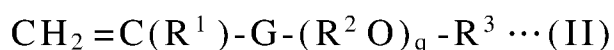
【請求項3】 如請求項1或2之製造方法，其中在前述撥液劑組成物中，前述共聚物(A)之總構成單元100質量%中，前述以單體(a)為主體之構成單元的比率為30~99質量%，前述以單體(b)為主體之構成單元的比率為1~50質量%。

【請求項4】 如請求項1或2之製造方法，其中在前述撥液劑組成物中，前述式(I)之R為甲基。

【請求項5】 如請求項1或2之製造方法，其中在前述撥液劑組成物中，前述單體(b)所具陰離子性基為羧基。

【請求項6】 如請求項5之製造方法，其中在前述撥液劑組成物中，前述單體(b)為(甲基)丙烯酸。

【請求項7】 如請求項1或2之製造方法，其中在前述撥液劑組成物中，前述共聚物(A)更具有以下式(II)所示單體(c)為主體之構成單元；



惟， $\text{R}^1$  為氫原子或甲基， $\text{R}^2$  為碳數2~4之伸烷基或氫原子之一部分或全部經羥基取代之碳數2~3之伸烷基， $q$  為1.00~50.00， $G$  為  $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_r-$  或  $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_t\text{-NHC}(\text{O})\text{O}-$ (惟， $r$  為0~4之整數， $t$  為1~4之整數)， $\text{R}^3$  為氫原子、甲基、(甲基)丙烯酸鹽基或烯丙基。

【請求項8】 如請求項7之製造方法，其中前述共聚物(A)僅由下述構成單元構成：前述以單體(a)為主體之構

成單元、前述以單體(b)為主體之構成單元及前述以單體(c)為主體之構成單元。

【請求項9】 如請求項7之製造方法，其中前述單體(b)及單體(c)中至少一者具有丙烯醯基作為具乙烯性不飽和雙鍵之部位。

【請求項10】 如請求項1或2之製造方法，其中在前述撥液劑組成物中，不含氨及有機胺。