



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0020418
(43) 공개일자 2025년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/16 (2006.01) C09D 133/20 (2006.01)
D21H 19/20 (2006.01) D21H 21/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/1662 (2013.01)
C09D 133/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7039411
(22) 출원일자(국제) 2023년05월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/018639
(87) 국제공개번호 WO 2023/234060
국제공개일자 2023년12월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-090335 2022년06월02일 일본(JP)

(71) 출원인
메이세이 카가쿠교교 가부시키키가이샤
일본국 교토후 교토시 우쿄구 니시쿄교쿠나카자와
쵸 1반치
(72) 발명자
후루사와 히로키
일본국 6158666 교토후 교토시 우쿄구 니시쿄교쿠
나카자와쵸 1반치 메이세이 카가쿠교교 가부시키키
가이샤 내
오쿠보 카즈노리
일본국 6158666 교토후 교토시 우쿄구 니시쿄교쿠
나카자와쵸 1반치 메이세이 카가쿠교교 가부시키키
가이샤 내
마츠무라 타츠야
일본국 6158666 교토후 교토시 우쿄구 니시쿄교쿠
나카자와쵸 1반치 메이세이 카가쿠교교 가부시키키
가이샤 내
(74) 대리인
김종선, 이형석

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 내유제 조성물 및 내유 제품

(57) 요약

불소계 화합물을 사용하지 않고도 기재에 대해서 우수한 내유성을 부여할 수 있고, 특히 종이 기재에 대해서 처리했을 경우, 우수한 내유성과 투기성을 양립한 내유지(oil-resistant paper)가 얻어지는 비불소계 내유제 조성물을 제공한다. 탄소수 1~60의 탄화수소기와, 중화된 산성 관능기를 적어도 구성 단위 중에 갖는 비불소계 화합물을 포함하며, 또한, 비불소계 화합물은 상기 중화된 산성 관능기가 차지하는 비율이 0.4~21질량%이고, 상기 비불소계 화합물이 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체 및 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구성 단위를 포함하는 공중합체로서, 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체가 비이온성 관능기로서의 수산기를 갖는 불포화 단량체인 경우에는 상기 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 대한 상기 수산기를 갖는 불포화 단량체의 질량비(수산기를 갖는 불포화 단량체/산성 관능기를 갖는 불포화 단량체)가 2.6 이하인, 비불소계 내유제 조성물.

(52) CPC특허분류

D21H 19/20 (2013.01)

D21H 21/14 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소수 1~60의 탄화수소기와, 중화된 산성 관능기를 적어도 구성 단위 중에 갖는 비불소계 화합물을 포함하며, 또한,

비불소계 화합물은 상기 중화된 산성 관능기가 차지하는 비율이 0.4~21질량%이고,

상기 비불소계 화합물이 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체 및 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구성 단위를 포함하는 공중합체로서, 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체가 비이온성 관능기로서의 수산기를 갖는 불포화 단량체인 경우에는 상기 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 대한 상기 수산기를 갖는 불포화 단량체의 질량비(수산기를 갖는 불포화 단량체/산성 관능기를 갖는 불포화 단량체)가 2.6 이하인, 비불소계 내유제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비불소계 화합물이 상기 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체 및 상기 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구조를 포함하는, 비불소계 내유제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 비불소계 화합물이 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구조를 더 포함하는, 비불소계 내유제 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 비이온성 관능기가 수산기, 페놀성 수산기, 니트릴기, 아미드기, (티오)우레탄기, (티오)우레아기, (티오)카보네이트기 및 에스테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 비불소계 내유제 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

종이 용도에서 사용되는, 비불소계 내유제 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

식품 접촉 용도에서 사용되는, 비불소계 내유제 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 비불소계 화합물이 기재의 표면 및 내부의 적어도 한쪽에 존재하는, 내유 제품.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 비불소계 화합물을 포함하는 내유지(oil-resistant paper)로서,

TAPPI UM-557의 규정에 준거해서 측정된 상기 내유지의 평면부의 키트값이 1~6인 내유지.

청구항 9

제8항에 있어서,

JIS P 8117: 2009의 규정에 준거해서 측정된 상기 내유지의 겉리 투기도가 1000초 이하인, 내유지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내유제 조성물 및 그것을 사용해서 얻어지는 내유 제품(특히 내유지(oil-resistant paper))에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 섬유 분야, 종이 분야 등의 다양한 분야에 있어서, 기재에 방오(antifouling) 기능을 부여하기 위한 검토가 행해지고 있다. 방오 기능으로서의 발수성에 의한 수성 오염의 부착 방지(침투 방지), 발유성 또는 내유성에 의한 유성 오염의 부착 방지(침투 방지), 세탁 등에 의한 부착된 오염의 제거 등을 들 수 있다.

[0003] 종래, 우수한 발수성이나 발유성, 내유성을 부여할 수 있으므로, 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물이 사용되어 왔다. 그러나, 최근 퍼플루오로옥탄설폰산(PFOS)이나 퍼플루오로옥탄산(PFOA)의 독성이나 환경잔류성이 문제시 되어, 이들을 포함하는 약제 및 환경 방출 후에 분해 생성될 가능성이 있는 약제의 사용이 점차 기피되고 있다. 또한, 불소계 화합물 자체를 사용하지 않는 비불소계 화합물로 구성되는 약제에의 대체가 진행되고 있다.

[0004] 상기 방오 기능 중, 발유성 및 내유성에 대해서는 퍼플루오로알킬기의 특성에 의존하는 면이 커서, 비불소계 약제에의 전환은 난항을 겪고 있다.

[0005] 이와 같은 약제가 사용되는 내유 제품으로서의 예를 들면 내유지를 들 수 있으며, 세제, 과자, 건조식품 등의 포장 용기용 소재로서 널리 사용되고 있다. 그 용도로서는 다양한 것이 있지만, 내유성을 부여한 판지(paperboard)에 대해서는 과자 등의 식품용의 상자, 특히 유지분을 대량으로 포함하는 초콜릿과자 등의 상자, 박엽지에 내유성을 부여한 것에 대해서는 패스트푸드 등의 튀김을 포장하는 용기, 백화점, 편의점 등에서의 테이크아웃 식재료의 포장 용기 등에 많이 사용되고 있다.

[0006] 종이에 내유성을 부여하는 수단으로서의 예를 들면 종이, 판지의 표면에 불소계 내유제를 도공해서 내유층을 마련한 파치먼트 페이지 또는 종이층 간에 불소계 내유제층을 마련한 과자상자용의 내유 판지 등을 들 수 있다. 그러나, 불소계 내유제를 사용한 종이는 100~180℃의 식품 조리 온도에서 가열했을 경우, 플루오로텔로머 알코올 등이 생성되는 것이 확인되고 있어, 불소계 내유제를 사용하지 않는 내유지가 더욱더 요구되고 있다.

[0007] 불소계 내유제 대체의 내유지로서는 종이 기재에 비불소계 아크릴계 수지 내유제를 도포한 것, 폴리에틸렌 필름 접합지, 폴리에틸렌 수지를 도포한 것, 실리콘계, 왁스계 내유제를 사용한 것 등의 내유지 및 당해 내유지의 제조 기술이 개시되어 있으나, 각각 장단점이 있기 때문에 일부 실용화되어 있기는 하지만 여전히 사용자로부터의 개선 요망은 강하다.

[0008] 그런데, 불소계 내유제를 사용한 내유지는 소량의 내유제 사용량으로 내유성이 얻어지기 때문에, 제지 공정 중 펄프 슬러리 내부에 첨가 혹은 제지 후에 사이즈 프레스에 의해 표면에 도포시키는 방법이 주로 채용되고 있다.

[0009] 한편, 비불소계 화합물을 사용할 경우, 불소계 화합물과 비교해서 발유성이 부족하여, 종이의 표층에 두께가 있는 내유층을 마련해서, 유지 성분 등의 침투를 방지하는 수단이 일반적이다. 예를 들면, 비불소계 아크릴계 수지 에멀전의 도공에 의해, 핀홀 없이 성막시킨 내유층을 얻는 방법, 폴리에틸렌 필름을 라미네이트하는 방법 등을 들 수 있다.

[0010] 그러나, 상기 방법에 의해 얻어지는 내유지는 불소계 내유제와 동등한 내유성을 발현시키기 위해서는 다량의 내유제를 사용해서 내유층을 형성할 필요가 있고, 그에 수반하여, 투기도(air permeability)가 전혀 얻어지지 않거나 혹은 크게 저하한다는 문제점이 있었다. 충분한 투기성이 없는 포장 재료에 뜨거운 식품을 넣은 경우나 전자레인지 등으로 재가열했을 경우, 발생하는 수증기가 외부로 방출되기 어려워, 갓 만든 식감을 중시하는 예를 들면 감자튀김이나 크로켓, 튀김 등의 식품의 식감이 악화되는 점 등의 문제가 발생한다.

[0011] 여기에서, 예를 들면, 특허문헌 1에는 종이 기재와, 상기 종이 기재의 양면에 내유층을 갖는 내유지이며, 상기 종이 기재는 펄프로서 활엽수 표백 크라프트 펄프 및 침엽수 표백 크라프트 펄프를 함유하고, 당해 펄프의 배합비가 0/100~70/30(질량비)의 범위이고, 쇼퍼 리글러법에 의거하는 고해도(beatting degree)가 45° SR 이상이고, 겉보기 밀도가 0.45g/cm³ 이상 0.75g/cm³ 이하이며, 또한, 스테키히트(Stockigt) 사이즈도가 5초 이상이고, 상기 내유층은 내유제로서 적어도 스티렌-아크릴 공중합 수지 및 파라핀 왁스를 함유하고, 스티렌-아크릴 공중합 수

지 및 파라핀 왁스의 배합비가 90:10~10:90(질량비)인 내유지(오켄식(Oken type) 투기도가 10000초 이하)가 제안되어 있다.

[0012] 또한, 예를 들면, 특허문헌 2에는 종이 지지체의 적어도 편면에 내유제층을 형성한 내유지이며, 상기 내유제층이 소수기를 함유하는 전분과 왁스를 함유한 것이고, 또한 상기 내유지의 JAPAN TAPPI 종이 펄프 시험 방법 No.5-2: 2000의 규정에 준거해서 측정된 오켄식 투기도가 2000초 이하인 내유지가 제안되어 있다.

[0013] 또한, 종이에 대해서 내유성과 내수성을 부여할 수 있는 내유제로서, 예를 들면, 특허문헌 3에는 (a) 탄소수 7~40의 장쇄 탄화수소기를 갖는 아크릴 단량체로 형성된 반복 단위 및 (b) 친수성기를 갖는 아크릴 단량체로 형성된 반복 단위를 갖는 비불소 공중합체를 포함해서 이루어지는 종이용 내유제가 제안되어 있다.

[0014] 또한, 예를 들면, 특허문헌 4에는 비불소계 재료를 사용해서 얻어지는 내유지 및 그 제조 방법에 대하여 개시되어 있으며, 내유제로서, (a) 에틸렌성 불포화 카복실산 함유 모노머: 5~80질량%, (b) (메타)아크릴산알킬에스테르모노머: 10~95질량%, (c) 이들 모노머와 공중합 가능한 다른 모노머에서 선택되는 적어도 1종의 모노머: 0~80질량%의 모노머 혼합물을 유화 중합해서 얻어지는 아크릴계 공중합체를 사용하는 것이 제안되어 있다.

[0015] 그러나, 특허문헌 1~4에 개시된 내유제의 도공에 의해서 얻어진 내유지는 내유성은 얻어지지만, 투기성은 여전히 불충분하여, 식품에 대한 식감 악화 등의 문제를 갖고 있다.

[0016] 또한, 내유성에 관해서도, 종이 기재의 제법 등의 영향에 의해 충분한 성능이 발휘되지 않는 경우도 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 일본국 특개2020-122250호 공보
(특허문헌 0002) 일본국 특개2013-237941호 공보
(특허문헌 0003) 국제공개 2020/054856호 공보
(특허문헌 0004) 일본국 특개2014-025163호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명은 불소계 화합물을 사용하지 않고도 기재에 대해서 우수한 내유성을 부여할 수 있으며, 특히 종이 기재에 대해서 처리했을 경우, 우수한 내유성과 투기성을 양립한 내유지가 얻어지는 비불소계 내유제 조성물을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 탄소수 1~60의 탄화수소기와, 중화된 산성 관능기를 적어도 구조 중에 갖는 비불소계 화합물을 포함하며, 또한 당해 중화된 산성 관능기가 차지하는 비율(중화제의 질량은 포함하지 않는다)을 소정의 범위 내로 제어함으로써, 불소계 화합물을 포함하지 않음에도 불구하고, 종이에 대해서 우수한 내유성과 우수한 투기성을 부여할 수 있는 것을 알아냈다. 본 발명은 이와 같은 지견에 의거해서, 예의 검토를 더 거듭하여 완성한 발명이다.

[0020] 즉, 본 발명은 하기의 구성을 구비하는 발명을 제공한다.

[0021] 항 1. 탄소수 1~60의 탄화수소기와, 중화된 산성 관능기를 적어도 구성 단위 중에 갖는 비불소계 화합물을 포함하며, 또한,

[0022] 비불소계 화합물은 상기 중화된 산성 관능기가 차지하는 비율이 0.4~21질량%이고,

[0023] 상기 비불소계 화합물이 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체 및 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구성 단위를 포함하는 공중합체로서, 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체가 비이온성 관능기로서의 수산기를 갖는 불포화 단량체인 경우에는 상기 산성 관능기

를 갖는 불포화 단량체에 대한 상기 수산기를 갖는 불포화 단량체의 질량비(수산기를 갖는 불포화 단량체/산성 관능기를 갖는 불포화 단량체)가 2.6 이하인, 비불소계 내유제 조성물.

- [0024] 항 2. 상기 비불소계 화합물이 상기 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체 및 상기 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구조를 포함하는, 항 1에 기재된 비불소계 내유제 조성물.
- [0025] 항 3. 상기 비불소계 화합물이 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구조를 더 포함하는, 항 1 또는 2에 기재된 비불소계 내유제 조성물.
- [0026] 항 4. 상기 비이온성 관능기가 수산기, 페놀성 수산기, 니트릴기, 아미드기, (티오)우레탄기, (티오)우레아기, (티오)카보네이트기 및 에스테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 항 1~3 중 어느 한 항에 기재된 비불소계 내유제 조성물.
- [0027] 항 5. 종이 용도에서 사용되는, 항 1~4 중 어느 한 항에 기재된 비불소계 내유제 조성물.
- [0028] 항 6. 식품 접촉 용도에서 사용되는, 항 1~5 중 어느 한 항에 기재된 비불소계 내유제 조성물.
- [0029] 항 7. 항 1~6 중 어느 한 항에 기재된 비불소계 화합물이 기재의 표면 및 내부의 적어도 한쪽에 존재하는, 내유 제품.
- [0030] 항 8. 항 1~6 중 어느 한 항에 기재된 비불소계 화합물을 포함하는 내유지로서,
- [0031] TAPPI UM-557의 규정에 준거해서 측정된 상기 내유지의 평면부의 키트값이 1~6인 내유지.
- [0032] 항 9. JIS P 8117: 2009의 규정에 준거해서 측정된 상기 내유지의 걸리 투기도가 1000초 이하인, 항 8에 기재된 내유지.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 비불소계 내유제 조성물을 사용해서 기재를 처리함으로써, 불소계 화합물을 사용하지 않고도 기재에 대해서 우수한 내유성을 부여할 수 있다. 특히, 본 발명의 비불소계 내유제 조성물을 사용해서 종이를 처리하여 얻어지는 내유지는 내유성(키트법)이 우수함과 함께, 투기성도 우수하다. 이 때문에, 본 발명의 비불소계 내유제 조성물을 사용해서 내유지를 제조했을 경우, 식품의 식감 악화 등을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 비불소계 내유제 조성물은 친수소수성 밸런스의 조절이 용이하며, 인쇄 적성 등의 요구에 맞추어 내수성을 조절할 수도 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명의 비불소계 내유제 조성물은 탄소수 1~60의 탄화수소기와, 중화된 산성 관능기를 적어도 구성 중에 갖는 비불소계 화합물을 포함하며, 또한, 비불소계 화합물에 있어서의 당해 중화된 산성 관능기가 차지하는 비율(중화제의 질량은 포함하지 않는다)이 0.4~21질량%인, 비불소계 내유제 조성물이다. 단, 본 발명의 비불소계 내유제 조성물에 있어서, 비불소계 화합물이 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체 및 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구성 단위를 포함하는 공중합체로서, 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체가 비이온성 관능기로서의 수산기를 갖는 불포화 단량체인 경우에는 상기 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 대한 상기 수산기를 갖는 불포화 단량체의 질량비(수산기를 갖는 불포화 단량체/산성 관능기를 갖는 불포화 단량체)가 2.6 이하이다. 또, 본 발명에 있어서, 당해 질량비는 산성 관능기의 중화의 유무에 상관없이 "산성 관능기를 갖는 불포화 단량체의 질량"은 중화되어 있지 않은 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체의 질량으로서 산출한다.
- [0036] 본 발명의 비불소계 내유제 조성물은 당해 구성을 구비하고 있음으로써, 불소계 화합물을 사용하지 않고도 기재에 우수한 내유성을 부여할 수 있다. 특히, 본 발명의 비불소계 내유제 조성물을 사용해서 종이를 처리하여 얻어지는 내유지는 내유성(키트법)이 우수함과 함께, 투기성도 우수하다. 이하, 본 발명의 비불소계 내유제 조성물에 대하여 상세히 기술한다.
- [0037] <비불소계 화합물>
- [0038] 본 발명의 비불소계 내유제 조성물에 포함되는 비불소계 화합물은 적어도 탄소수 1~60의 탄화수소기와, 중화된 산성 관능기를 구성 중에 갖는다. 또한, 비불소계 화합물은 당해 중화된 산성 관능기가 차지하는 비율(중화제의 질량은 포함하지 않는다)이 0.4~21질량%이다. 따라서, 비불소계 화합물은 저분자 화합물이어도 되고, 고분자

화합물이어도 된다.

- [0039] 단, 비불소계 화합물이 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체 및 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구성 단위를 포함하는 공중합체로서, 비이온성 관능기가 수산기인 경우에 대해서는 공중합체를 형성하는 단량체 중 질량비(즉, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 대한, 비이온성 관능기로서의 수산기를 갖는 불포화 단량체의 질량비(수산기를 갖는 불포화 단량체/산성 관능기를 갖는 불포화 단량체))는 2.6 이하이다.
- [0040] 상기 탄소수 1~60의 탄화수소기로서는 특별히 한정되지 않지만, 1가의 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기를 들 수 있다. 또한, 이들 관능기는 탄소수 1~60의 범위로부터 벗어나지 않는 범위에서, 1가 이상의 지방족 탄화수소기 및 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 관능기여도 된다. 또, 상기 탄화수소기는 일부 또는 전부가 할로젠화(불소를 제외한다)되어 있어도 된다.
- [0041] 탄소수 1~60의 탄화수소기는 요구 성능에 맞춰서 적절하게 선택할 수 있지만, 예를 들면, 내수성을 높이는 관점에서, 임의로 불포화 결합을 하나 이상 가져도 되는 지방족 탄화수소기를 포함하는 것이 바람직하고, 직쇄 또는 분기의 알킬기를 포함하는 것이 바람직하고, 직쇄의 알킬기를 포함하는 것이 가장 바람직하다.
- [0042] 또한, 탄화수소기로서는 탄소수 4 이상의 것을 포함하는 것이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하고, 12 이상이 더 바람직하고, 16 이상이 가장 바람직하다. 상한으로서는 50 이하가 바람직하고, 40 이하가 보다 바람직하고, 30 이하가 더 바람직하고, 28 이하가 가장 바람직하다. 특히, 탄소수 16~24의 탄화수소기를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 산성 관능기로서는 카복시기(-COOH), 설펜산기(-SO₃H), 황산에스테르기(-OSO₃H), 인산에스테르기(-OPO₃H), 인산에스테르기의 모노에스테르체(-OP(=O)(OH)O-), 포스폰산기(-P(=O)(OH)₂), 포스폰산기의 모노에스테르체(-P(=O)(OH)O-), 포스핀산기(-P(=O)(OH)-) 등의 산성을 나타내는 관능기를 들 수 있다.
- [0044] 상기 산성 관능기의 중화제로서는 알칼리 금속이나 알칼리토류 금속의 수산화물을 바람직하게 사용할 수 있고, 수산화나트륨이나 수산화칼륨이 특히 바람직하다. 또한, 암모니아나 유기 아민류도 바람직하게 사용할 수 있다. 유기 아민으로서 제1급, 제2급, 제3급 아민 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민 등의 알킬아민류, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 등의 아미노알코올류, 모르폴리노, 피페라진 등의 복소환식 아민류를 들 수 있다. 암모니아, 트리에틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 중화제 중에서 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0045] 본 발명의 비불소계 화합물은 적어도 탄소수 1~60의 탄화수소기와 중화된 산성 관능기를 구조 중에 가지며, 또한 당해 중화된 산성 관능기가 차지하는 비율(중화제의 질량은 포함하지 않는다)이 0.4~21질량%이면 되지만, 내유성의 관점에서는 하한으로서는 0.6질량% 이상이 바람직하고, 0.7질량% 이상이 보다 바람직하고, 1.0질량% 이상이 더 바람직하고, 1.5질량% 이상이 특히 바람직하고, 2.0질량% 이상이 가장 바람직하다. 또한, 상한으로서는 20질량% 이하가 바람직하고, 19질량% 이하가 보다 바람직하고, 18질량% 이하가 더 바람직하고, 17질량% 이하가 특히 바람직하고, 16질량% 이하가 가장 바람직하다.
- [0046] 상기 비불소계 화합물 중, 저분자 화합물로서는 구체적으로는 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 노나데실산, 아라키드산, 헨에이코실산, 베헨산, 트리코실산, 리그노세르산, 몬탄산 등의 중화염, 설포숙신산디스테아릴 등의 설포숙신산디알킬류의 중화염, 디도데실나프탈렌설펜산 등의 디알킬나프탈렌설펜산류의 중화염, 인산디미리틸, 인산디세틸, 인산디스테아릴 등의 인산디알킬류의 중화염을 들 수 있다.
- [0047] 한편, 비불소계 화합물이 고분자 화합물일 경우, 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체 및 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구성 단위를 포함하는 공중합체를 들 수 있다.
- [0048] 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체로서는 중합성 불포화 결합과 탄소수 1~60의 탄화수소기를 구조 중에 갖는 단량체이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 중합성 불포화 결합과 탄소수 1~60의 탄화수소기는 직접 결합해도 되고, 2가 이상의 원자단을 개재해서 결합해도 된다.
- [0049] 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체로서는 바람직하게는 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물이다.
- [0050]
$$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{R} \quad \cdots(1)$$

- [0051] [식 중, X는 수소 원자, 1가의 유기기(예를 들면, 메틸기, 에틸기 등), 할로겐 원자(불소 원자를 제외한다), 시아노기 또는 기 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{R}$ 이고, Y는 $-\text{O}-$ 및 $-\text{NH}-$ 에서 선택된 적어도 하나의 기를 갖는 2가~4가의 연결기 또는 $-\text{NR}-$ 이고, R은 탄소수 1~60의 탄화수소기이다. 또, Y 및 R이 각각 분자 중에 복수 존재할 경우, 각각은 동일해도 되고 달라도 된다]
- [0052] 상기 일반식(1)에 있어서, 바람직하게는 Y는 $-\text{Y}'-$, $-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$, $-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$, $-\text{Y}'-\text{R}'-$, $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-$, $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$, $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$, 또는 $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-\text{R}'-$ 이고, Y'는 직접 결합, $-\text{O}-$ 또는 $-\text{NH}-$ 이고, R'는 $-(\text{CH}_2)_m-$ (m은 1~5의 정수이다) 또는 $-\text{C}_6\text{H}_5-$ (페닐렌기)이다.
- [0053] 상기 일반식(1)으로 표시되는 단량체로서는 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 테트라데실(메타)아크릴레이트, 세틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 이코실(메타)아크릴레이트, 베헤닐(메타)아크릴레이트 등을 바람직하게 사용할 수 있고, 일본국 특개2019-26746호 공보의 단락 [0027] 내지 단락 [0030]에 기재되는 환상 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트도 사용할 수 있으며, 예를 들면, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, t-부틸사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 이소보로닐(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0054] 또한, 일본국 특개2017-66325호 공보에 개시되는 "α 치환 아크릴레이트"를 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 부틸 α-클로로아크릴레이트, 라우릴 α-클로로아크릴레이트, 스테아릴 α-클로로아크릴레이트, 이코실 α-클로로아크릴레이트, 베헤닐 α-클로로아크릴레이트, 메틸 α-시아노아크릴레이트, 에틸 α-시아노아크릴레이트, 부틸 α-시아노아크릴레이트, 옥틸 α-시아노아크릴레이트, 라우릴 α-시아노아크릴레이트, 스테아릴 α-시아노아크릴레이트, 이코실 α-시아노아크릴레이트, 베헤닐 α-시아노아크릴레이트 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0055] 또한, 국제공개 제2019/026593호나 일본국 특개2019-26747호 공보에 개시되는 "아미드기 함유 단량체" 중, 아크릴계의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 라우르산아미드에틸(메타)아크릴레이트, 미리스트산아미드에틸(메타)아크릴레이트, 팔미트산아미드에틸(메타)아크릴레이트, 스테아르산아미드에틸(메타)아크릴레이트, 베헨산아미드에틸(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴아미드, 세틸(메타)아크릴아미드, 스테아릴(메타)아크릴아미드, 베헤닐(메타)아크릴아미드 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0056] 또한, 일본국 특개2019-26746호 공보나 일본국 특표 2018-506657호 공보에 개시되는 "우레탄기 또는 우레아기 함유 단량체"를 사용할 수 있다. 예를 들면, 하이드록시알킬(메타)아크릴레이트 또는 하이드록시알킬(메타)아크릴아미드와 알킬이소시아네이트(예를 들면, 부틸이소시아네이트, 라우릴이소시아네이트, 미리스틸이소시아네이트, 세틸이소시아네이트, 스테아릴이소시아네이트, 베헤닐이소시아네이트 등)를 반응시켜서 얻어지는 화합물, 혹은 측쇄에 이소시아네이트기를 갖는 (메타)아크릴레이트(예를 들면, 2-메타크릴로일옥시에틸메타크릴레이트 등)와 알킬아민(예를 들면, 부틸아민, 라우릴아민, 미리스틸아민, 세틸아민, 스테아릴아민, 베헤닐아민 등) 또는 알킬알코올(예를 들면, 부틸알코올, 라우릴알코올, 미리스틸알코올, 세틸알코올, 스테아릴알코올, 베헤닐알코올 등)을 반응시켜서 얻어지는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0057] 또한, 일반식(1)으로 표시되는 단량체가 국제공개 제2016/178429호에 개시되는 "이타콘산 유래 단량체"를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 이타콘산디메틸, 이타콘산디스테아릴 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0058] 상기 일반식(1) 이외의 단량체로서는 일본국 특표2017-538793호 공보의 단락 [0016] 내지 단락 [0034]에 기재되는 단량체를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 소르비탄트리스테아레이트메타크릴레이트(단락 [0077] 기재), 소르비탄트리스테아레이트우레탄메타크릴레이트(단락 [0078] 기재), 소르비탄트리스테아레이트우레탄스티렌모노머(단락 [0079] 기재), 소르비탄트리에올리에이트메타크릴레이트(단락 [0080] 기재) 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 일반식(1) 이외의 단량체로서는 일본국 특개2021-014482호 공보에 개시되는 "설폰아미드기 함유 단량체"를 사용할 수 있으며, 하기 일반식(2)으로 표시되는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0060]
$$\text{CH}_2=\text{CA}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^1-\text{A}^2-\text{R}^2 \quad \cdots(2)$$
- [0061] [식 중,
- [0062] A¹은 수소 원자, 메틸기, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이고,

- [0063] A^2 는 $-NH-SO_2-$ 또는 $-SO_2-NH-$ 이고,
- [0064] R^1 은 탄소수 1~5의 탄화수소기이고,
- [0065] R^2 는 탄소수 1~60의 탄화수소기이다]
- [0066] 예를 들면, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0067] $CH_2=CHC(=O)OC_2H_4NHSO_2C_{18}H_{37} \quad \dots (3)$
- [0068] 또한, 일반식(1)~(2) 이외의 단량체로서는 국제공개 제2019/026593호에 개시되는 "아미드기 함유 단량체" 중, 아크릴계 이외의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 팔미트산아미드에틸비닐에테르, 스테아르산아미드에틸비닐에테르, 팔미트산아미드에틸알릴에테르, 스테아르산아미드에틸알릴에테르를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0069] 또한, 일반식(1)~(2) 이외의 단량체로서는 "카보네이트기 함유 단량체"를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 탄산알릴메틸, 탄산알릴에틸, 탄산알릴페닐 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0070] 또한, 일반식(1)~(2) 이외의 단량체로서는 "비닐에스테르 단량체"를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 아세트산비닐, 부티르산비닐, 피발산비닐, 카프로산비닐, 카프릴산비닐, 라우르산비닐, 스테아르산비닐, 벤조산비닐, 클로로아세트산비닐을 들 수 있다.
- [0071] 또한, 일반식(1)~(2) 이외의 단량체로서는 "올레핀계 단량체"를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-옥타데센, 스티렌, α -메틸스티렌 등을 들 수 있다.
- [0072] 또한, 일반식(1)~(2) 이외의 단량체로서는 "실리콘계 단량체"를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖고, 말단 및/또는 측쇄에 비닐기나 (메타)아크릴기 등의 불포화기를 갖는 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 편말단 (메타)아크릴 변성 실리콘이나 양말단 (메타)아크릴 변성 실리콘 등을 들 수 있다.
- [0073] 상기 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0074] 본 발명의 비불소계 화합물에 있어서, 당해 비불소계 화합물을 구성하는 단량체 성분의 전량(중화제의 질량은 포함하지 않는다)을 기준으로 해서, 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체의 함유 비율은 30질량% 이상이면 되지만, 본 발명의 효과를 보다 적절하게 나타내는 관점에서, 바람직하게는 30~99.5질량%, 보다 바람직하게는 40~99질량%, 더 바람직하게는 45~97질량%이고, 50~96질량%가 가장 바람직하다.
- [0075] 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체로서는 예를 들면, (메타)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 비닐셀폰산, (메타)알릴셀폰산, 비닐벤젠셀폰산, 아크릴아미드티서리부틸셀폰산, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판셀폰산, 2-메타크릴아미드-2-에틸프로판셀폰산, 2-아크릴아미드부탄셀폰산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸에시드포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0076] 본 발명의 비불소계 화합물에 있어서, 당해 비불소계 화합물을 구성하는 단량체 성분의 전량(중화제의 질량은 포함하지 않는다)을 기준으로 해서, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체의 함유 비율은 0.5질량% 이상이면 되지만, 본 발명의 효과를 보다 적절하게 나타내는 관점에서, 바람직하게는 1~60질량%, 보다 바람직하게는 3~55질량%, 더 바람직하게는 4~50질량%이다.
- [0077] 본 발명의 비불소계 화합물에는 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체 이외에, 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구성 단위를 포함하고 있어도 된다.
- [0078] 구체적으로는 당해 비이온성 관능기로서는 수산기, 페놀성 수산기, 니트릴기, 아미드기, (티오)우레탄기, (티오)우레아기, (티오)카보네이트기, 에스테르기를 들 수 있다.
- [0079] 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체 중, 수산기를 갖는 단량체의 구체예로서는 2-하이드록시메틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-클로로프로필(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-알릴옥시프로필(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸-2-하이드록시에틸-프탈산, 글리세린모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노

(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, N-(하이드록시메틸)(메타)아크릴아미드, N-(2-하이드록시에틸)(메타)아크릴아미드 등의 아크릴계 단량체; 알릴알코올, 3-알릴옥시-1,2-프로판디올, 에틸렌글리콜모노알릴에테르, 시트르산트리알릴 등의 알릴계 단량체; 2-하이드록시에틸비닐에테르, 4-하이드록시부틸비닐에테르 등의 비닐계 단량체 등을 들 수 있다.

[0080] 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체 중, 페놀성 수산기를 갖는 단량체의 구체예로서는 4-하이드록시페닐(메타)아크릴레이트, N-(4-하이드록시페닐)(메타)아크릴아미드, 2-(2,3-디하이드록시-페녹시)에틸(메타)아크릴레이트, ω -(2,3-디하이드록시-페녹시)폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-(2,3-디하이드록시-페녹시카르보닐아미노)에틸(메타)아크릴레이트, ω -(2,3-디하이드록시-페녹시카르보닐아미노)폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0081] 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체 중, 니트릴기를 갖는 단량체의 구체예로서는 (메타)아크릴로니트릴, 2-에틸프로펜니트릴, 2-프로필프로펜니트릴, 2-클로로프로펜니트릴, 2-부텐니트릴 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체 중, 아미드기를 갖는 단량체는 구조 중에 아미드기를 갖고 있으면, 특별히 제한되지 않지만, 탄소수 1~60의 1가의 탄화수소기는 갖지 않는 것이다. 구체예로서는 (메타)아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스(메타)아크릴아미드, 디아세톤(메타)아크릴아미드나, 환상 구조를 갖는 N-비닐-2-카프로락탐, N-비닐-2-피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0083] 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체 중, (티오)우레탄기를 갖는 단량체는 구조 중에 (티오)우레탄기를 갖고 있으면, 특별히 제한되지 않지만, 탄소수 1~60의 1가의 탄화수소기는 갖지 않는 것이다. 예를 들면, 시판품으로서, 우레탄아크릴레이트 AH-600(교에이사가가쿠샤제: 페닐글리시딜에테르아크릴레이트헥사메틸렌디이소시아네이트우레탄 프리폴리머), 우레탄아크릴레이트 UA-306H(교에이사가가쿠샤제: 펜타에리트리톨트리아크릴레이트헥사메틸렌디이소시아네이트우레탄 프리폴리머), 우레탄아크릴레이트 UA-306T(교에이사가가쿠샤제: 펜타에리트리톨트리아크릴레이트톨루엔디이소시아네이트우레탄 프리폴리머), 우레탄아크릴레이트 UA-306I(교에이사가가쿠샤제: 펜타에리트리톨트리아크릴레이트이소포론디이소시아네이트우레탄 프리폴리머), 우레탄아크릴레이트 UA-510H(교에이사가가쿠샤제: 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트헥사메틸렌디이소시아네이트우레탄 프리폴리머) 등을 들 수 있다.

[0084] 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체 중, (티오)우레아기를 갖는 단량체는 구조 중에 (티오)우레아기를 갖고 있으면, 특별히 제한되지 않지만, 탄소수 1~60의 1가의 탄화수소기는 갖지 않는 것이다. 예를 들면, (메타)아크릴산2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에틸 등을 들 수 있다.

[0085] 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체 중, (티오)카보네이트기를 갖는 단량체는 구조 중에 (티오)카보네이트를 갖고 있으면, 특별히 제한되지 않지만, 탄소수 1~60의 1가의 탄화수소기는 갖지 않는 것이다. 예를 들면, 메타크릴산(2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 등을 들 수 있다.

[0086] 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체 중, 에스테르기를 갖는 단량체는 구조 중에 에스테르기를 갖고 있으면, 특별히 제한되지 않지만, 탄소수 1~60의 1가의 탄화수소기는 갖지 않는 것이다. 예를 들면, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리사이클로데칸디메탄올디(메타)아크릴레이트, 에톡시화비스페놀A디(메타)아크릴레이트, 환상 구조를 갖는 것으로서 γ -부티로락톤(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0087] 또한, 구조 중에 이들 비이온성 관능기를 2종 이상 갖는 단량체여도 되며, 예를 들면, 폴리카보네이트디올 및 디이소시아네이트, 하이드록시알킬(메타)아크릴레이트를 반응시켜서 얻어지는 카보네이트기 및 우레탄기, 에스테르기를 갖는 단량체 등을 들 수 있다.

[0088] 비불소계 화합물을 구성하는 단량체 성분의 전량(중화제의 질량은 포함하지 않는다)을 기준으로 해서, 분자 중에 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체의 함유 비율은 바람직하게는 0.1~69.5질량%, 보다 바람직하게는 1~60질량%, 더 바람직하게는 3~50질량%이다. 이 범위에서 사용하면, 보다 내유성을 높일 수 있다.

[0089] 또, 본 발명의 비불소계 내유제 조성물에 있어서, 내유성의 관점에서, 비불소계 화합물이 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체 및 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구성 단위를 포함하는 공중합체로서, 상기 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체가 비이온성 관능기

로서의 수산기를 갖는 불포화 단량체인 경우에는 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 대한 수산기를 갖는 불포화 단량체의 질량비(수산기를 갖는 불포화 단량체/산성 관능기를 갖는 불포화 단량체)는 2.6 이하로 한다. 상기 한 바와 같이 본 발명에 있어서, 당해 질량비는 산성 관능기의 중화의 유무에 관계없이 "산성 관능기를 갖는 불포화 단량체의 질량"은 중화되어 있지 않은 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체의 질량으로서 산출한다.

[0090] 본 발명의 비불소계 화합물에는 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체, 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체 이외의 다른 불포화 단량체를 함유시킬 수도 있다.

[0091] 이와 같은 다른 불포화 단량체로서는 예를 들면, 에틸렌, 염화비닐, 염화비닐리덴, 알릴아민, 디알릴아민, 비닐 변성 실리카, (메타)아크릴 변성 실리카 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0092] 상기 비불소계 화합물은 기재에의 처리가 용이하므로, 물이나 유기 용매 등의 매체에 용해 또는 분산시키는 형태로 하는 것이 바람직하다. 또, 분산질인 상기 비불소계 화합물의 물성(용해도나 용점 등)의 영향으로, 내유제 조성물의 온도(제조 온도나 보관 온도)에 의해서 분산질의 상태(고체, 액체)가 서로 다른 경우나 특징이 곤란한 경우가 있기 때문에, 본 명세서 중 "분산"이나 "유화", 혹은 이들과 유사한 표현에 대해서는 특별히 한정하지 않는 한, 유화 상태나 현탁 상태 등을 명확하게 구별하지 않는다.

[0093] 상기 매체로서는 예를 들면, 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 이소부틸알코올, 헥실알코올, 2-에틸헥실알코올 등의 지방족 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 사이클로헥산온, 디아세톤알코올 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산부틸, 젯산메틸, 젯산에틸 등의 에스테르류; 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디옥산, 메틸tert-부틸에테르 등의 에테르류; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 글리콜류; 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올 등의 글리콜에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 글리콜에스테르류; 포름아미드, 아세트아미드, 벤즈아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아닐리드 등의 아미드류를 들 수 있으며, 이들 중에서 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다. 특별히 제한되지 않지만, 기재에의 처리 시의 작업안전성이나 환경 부하의 관점에서는 물을 주체로 하는 것이 바람직하다. 제조 장치의 스펙이나 기재에의 데미지의 관점 등에서, 충분한 건조 온도나 시간을 마련할 수 없는 경우는 에탄올 등 휘발성이 높은 유기 용제를 주체로 할 수도 있다.

[0094] 비불소계 화합물은 공지의 방법에 의해 매체에 용해 또는 분산시킬 수 있다. 예를 들면, 호모믹서나 호모지나이저, 고압 호모지나이저, 초음파 호모지나이저 등의 장치를 사용할 수 있다. 또한, 비불소계 화합물은 자기분산시킬 수도 있지만, 분산제로서 계면활성제를 첨가해도 된다.

[0095] 분산제의 함유량으로서는 내유성이나 내유제 조성물의 분산안정성을 고려해서 적절하게 선택할 수 있지만, 예를 들면, 비불소계 화합물 100질량부에 대해서, 고형분 환산으로 0.01~40질량부인 것이 바람직하고, 0.1~30질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.3~20질량부인 것이 더 바람직하고, 0.5~15질량부인 것이 가장 바람직하다.

[0096] 분산제로서는 공지의 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제를 들 수 있고, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.

[0097] 음이온성 계면활성제로서는 예를 들면, 각종 지방산염, 알킬벤젠설포산염, 알칸설포산염, 알킬황산에스테르염, 알킬인산에스테르염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르설페이트, 폴리옥시에틸렌 치환 페닐에테르설페이트, 폴리카복실산염 등을 사용할 수 있고, 대이온(counter ion)은 나트륨, 칼륨, 칼슘, 암모늄, 트리에탄올아민 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0098] 비이온성 계면활성제로서는 예를 들면, 각종 고급 지방산글리세린 등의 지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시프로필렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 지방산알칸올아미드, 알킬글루코사이드, 고급 알코올, 플루로닉형 유화제, 알킬디메틸아민-N-옥사이드 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0099] 양이온성 계면활성제로서는 예를 들면, 각종 알킬트리메틸암모늄염, 알킬디메틸벤질암모늄염, 디알킬디메틸암모늄염, 알킬피리디늄클로라이드염, 폴리옥시에틸렌알킬아민의 4급화물 등의 4급염 외에, 알킬아민염, 알킬디메틸아민염, 폴리옥시에틸렌알킬아민염 등과 같은 아민을 적당한 산으로 중화한 아민염을 사용할 수 있다. 대이온으로서 염소 이온, 브롬 이온, 황산 이온, 폼산 이온, 아세트산 이온, 메틸황산 이온, 에틸황산 이온 등을 들

수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

- [0100] 양성 계면활성제로서는 예를 들면, 알킬베타인형 양성 계면활성제, 아미드베타인형 양성 계면활성제, 설포베타인형 양성 계면활성제, 포스포베타인형 양성 계면활성제, 이미다졸리늄베타인형 양성 계면활성제, 알킬아민옥사이드형 양성 계면활성제, 아미노산형 양성 계면활성제, 인산에스테르형 양성 계면활성제 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 고분자 화합물 타입의 비불소계 화합물은 전술의 단량체를 공지의 괴상(bulk) 중합, 용액 중합, 유화 중합, 현탁 중합, 방사선 중합 등의 각종 중합 방법(라디칼 중합, 양이온 중합, 음이온 중합)을 사용해서 공중합시킴으로써 제조할 수 있다. 유화 중합법으로서의 예를 들면, 단량체를 일괄해서 투입하는 단량체 일괄 투입법이나, 단량체를 연속적으로 적하하는 단량체 적하법 등을 들 수 있다. 또한, 고압 호모지나이저 등으로 기계적 처리를 행한 후에 중합을 행할 수도 있다. 또한, 용액 중합을 채용했을 경우, 예를 들면, 중합 후, 물을 더하고 나서 탈용제해서, 공중합체를 물에 분산시킬 수 있다. 반드시 분산제를 더할 필요가 없이 자기분산액을 제조할 수 있다.
- [0102] 중합 시에 사용할 수 있는 분산제로서는 특별히 한정은 없으며, 상기 음이온성 계면활성제, 상기 비이온성 계면활성제, 상기 양이온성 계면활성제, 상기 양성 계면활성제, 추가로 반응성 계면활성제(상기의 단량체와의 반응성을 구비하는 반응성 음이온성 계면활성제, 반응성 비이온성 계면활성제, 반응성 양이온성 계면활성제, 반응성 양성 계면활성제)를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다.
- [0103] 반응성 계면활성제로서는 각종 분자량(E0 부가 물수가 서로 다른)의 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸설포산암모늄, 폴리에틸렌글리콜의 모노말레산에스테르 및 그 유도체, (메타)아크릴로일폴리옥시아알킬렌알킬에테르인산에스테르 외에, 일본국 특개2017-155095호 공보의 단락 [0074] 내지 단락 [0094]에 기재되는 반응성 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0104] 중합개시제로서는 아조계, 과산화물계, 또는 레독스계 등의 공지의 중합개시제를 적절하게 사용할 수 있다. 중합개시제의 함유량은 예를 들면, 상기 비불소계 화합물을 구성하는 전체 단량체 100질량부에 대해서, 0.01~10질량부인 것이 바람직하고, 5질량부 이하인 것이 더 바람직하고, 2질량부 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 과황산암모늄이나 과황산나트륨 등을 사용함으로써, 중합체에 산성 관능기를 도입할 수도 있다.
- [0105] 중합 반응에 있어서, 분자량 조절을 목적으로 해서, 도데실메르캅탄, t-부틸알코올, 티오글리콜산 등의 연쇄이동제나 중합금지제를 사용해도 된다.
- [0106] 또한, 메르캅토기를 갖는 고분자 화합물(올리고머를 포함한다)을 사용함으로써, 비불소 화합물에 상기 고분자 화합물에 유래하는 구조를 도입하여, 블록 공중합체나 그래프트 공중합체를 제조할 수 있다. 이와 같은 고분자 화합물로서는 예를 들면, 메르캅토 변성 실리콘이나 메르캅토·아미노 변성 실리콘 등을 들 수 있다.
- [0107] 중합 반응의 온도로서는 적절하게 선택할 수 있지만, 예를 들면, 20℃~150℃가 바람직하다.
- [0108] 중합 반응에 있어서, 얻어지는 비불소계 화합물의 중량 평균 분자량은 상술한 중합개시제, 연쇄이동제, 중합금지제의 사용량의 증감이나 중합 온도에 의해 조절할 수 있다.
- [0109] 중합 시의 단량체 농도로서는 반응 제어나 핸들링성의 관점에서, 10~70질량%로 하는 것이 바람직하고, 15~60질량%로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0110] 또한, 내유제 조성물의 제조에 있어서 유기 용매를 사용했을 경우, 필요에 따라서, 제거 공정을 마련해도 되며, 예를 들면, 상압 혹은 감압 하에 있어서 가열하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0111] 본 발명에 있어서 사용되는 비불소계 내유제 조성물의 분산액에 대하여 미반응의 단량체, 미반응의 중합개시제 등을 감소시키기 위하여, 필요에 따라서 잔류 단량체, 잔류 중합개시제 등을 제거하는 조작을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0112] 구체적으로는 중합계로부터 잔류 단량체를 제거하는 방법으로서의 예를 들면, 아크릴계 수지 에멀전이 수용되어 있는 탱크 내에 스팀을 통과시키는 방법; 다단탑 내에서 아크릴계 수지 에멀전과 스팀을 역류 접촉시키는 소위 스팀 스트리핑법 등을 들 수 있다.
- [0113] 본 발명의 비불소계 내유제 조성물은 그대로의 상태를 처리액으로 해도 되며, 원액으로 해도 되고, 고형분 농도로서는 처리 방법이나 핸들링성 등에 따라서, 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 고형분 농도로서는 0.01~70질량% 정도가 바람직하고, 0.5~60질량% 정도가 보다 바람직하고, 0.7~50질량% 정도가 특히 바람직하고, 0.9

~40질량% 정도가 가장 바람직하다.

- [0114] 본 발명의 비불소계 내유제 조성물에는 필요에 따라서 첨가제 등을 더하는 것도 가능하다. 첨가제로서는 다른 내유제, 발수제, 지력(paper strength)제, 사이즈제, 안료, 침투제, 소포제, pH조정제, 항균제, 방미제, 착색제, 산화방지제, 소취제, 각종 유기 용제, 킬레이트제, 대전방지제, 촉매, 가교제, 항균방취제, 난연제, 유연제, 방추(crease resistant)제 등을 들 수 있다.
- [0115] 소포제로서는 예를 들면, 피마자유, 참기름, 아마인유, 동식물유 등의 유지계 소포제; 스테아르산, 올레산, 팔미트산 등의 지방산계 소포제; 스테아르산이소아밀, 숙신산디스테아릴, 에틸렌글리콜디스테아레이트, 스테아르산부틸 등의 지방산에스테르계 소포제; 폴리옥시알킬렌모노하이드리알코올디-t-아밀페녹시에탄올, 3-헵탄올, 2-에틸헥산올 등의 알코올계 소포제; 디-t-아밀페녹시에탄올3-헵틸셀로솔브노닐셀로솔브3-헵틸카르비톨 등의 에테르계 소포제; 트리부틸포스페이트, 트리스(부톡시에틸)포스페이트 등의 인산에스테르계 소포제; 디아밀아민 등의 아민계 소포제; 폴리알킬렌아미드, 아실레이트폴리아민 등의 아마이드계 소포제; 라우릴황산에스테르나트륨 등의 황산에스테르계 소포제; 광물유 등을 들 수 있다. 소포제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0116] 대전방지제로서는 내유성을 저해하기 어려운 것을 사용하는 것이 좋다. 대전방지제로서는 예를 들면, 고급 알코올황산에스테르염, 황산화유, 설펜산염 등의 음이온성 대전방지제, 제4급 암모늄염, 이미다졸린형 4급염 등의 양이온성 대전방지제, 폴리에틸렌글리콜형, 다가 알코올에스테르형 등의 비이온성 대전방지제, 이미다졸린형 4급염, 알라닌형, 베타인형 등의 양성 대전방지제, 고분자 화합물 타입의 제전성 중합체, 폴리알킬아민 등을 들 수 있다. 대전방지제는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0117] 본 발명의 비불소계 내유제 조성물을 기재에 부착시켜서 건조시킴으로써 우수한 내유성을 부여할 수 있다. 기재가 종이일 경우, 내유성에 더하여, 극히 우수한 투기성을 발휘한다. 즉, 본 발명의 내유 제품은 전술한 비불소계 화합물이 기재의 표면 및 내부의 적어도 한쪽에 존재하는 것이다. 또한, 후술한 바와 같이 본 발명의 내유지는 전술한 비불소계 화합물을 포함하는 내유지이며, 바람직하게는 TAPPI UM-557의 규정에 준거해서 측정된 상기 내유지의 평면부의 키트값이 1~6인 내유지이다.
- [0118] <내유지>
- [0119] (종이 기재)
- [0120] 본 발명의 내유지에 사용되는 종이 기재로서는 특별히 제한되지 않으며, 공지의 내유지에 사용되는 종이 기재를 사용할 수 있다. 당해 종이 기재로서는 비도공지, 도공지를 들 수 있다.
- [0121] 비도공지로서는 펄프의 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 임의의 배합율로 혼합해서 초지(papermaking)한 것을 들 수 있다.
- [0122] 펄프로서는 침엽수의 표백 크라프트 펄프(NBKP), 활엽수의 표백 크라프트 펄프(LBKP), 쇄목 펄프(GP), 써모 메커니컬 펄프(TMP), 케미 써모 메커니컬 펄프(CTMP), 탈묵 펄프(DIP) 등을 들 수 있다.
- [0123] 펄프로서는 캐나다 표준 여수도(CSF)가 350~550mL로 조정된 것이 바람직하다. 펄프의 CSF가 350mL 이상이면, 내유성이 발현되기 쉽다. 펄프의 CSF가 550mL 이하이면, 지력이 충분해진다. 펄프의 CSF는 펄프를 고해함으로써 조정할 수 있다. 2종 이상의 펄프를 사용할 경우, 개별적으로 고해한 펄프를 혼합해서 CSF를 조정해도 되고, 미리 혼합한 펄프를 고해해서 CSF를 조정해도 된다.
- [0124] 종이 기재는 전료(filler)를 포함하고 있어도 된다. 전료로서는 통상의 초지에 사용되는 전료를 들 수 있다. 전료로서는 카울린, 소성 카울린, 디라미네이트드 카울린, 일라이트, 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘-실리카 복합물, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 이산화티타늄, 산화아연, 산화구소, 비정질 실리카, 수산화알루미늄, 수산화칼슘, 수산화마그네슘 등의 무기 전료 등을 들 수 있다. 전료는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합해서 사용해도 된다.
- [0125] 종이 기재는 무사이즈지(unsized paper)여도 되며, 사이즈제가 내첨되어 있어도 되고, 또한, 사이즈제가 외첨되어 있어도 된다.
- [0126] 사이즈제로서는 산성 초지의 경우, 로진계 사이즈제, 로진 에멀전계 사이즈제, α -카복시메틸 포화 지방산 등을 들 수 있다. 중성 초지의 경우, 중성 초지용 로진계 사이즈제, 알킬케텐다이머, 알케닐무수숙신산, 양이온 폴리머계 사이즈제 등을 들 수 있다. 사이즈제의 첨가량은 특별히 한정되지 않는다. 사이즈 프레스 등을 사용한 외

첨에 있어서, 표면 사이즈제(로진계 사이즈제, 합성 수지계 사이즈제 등)를 사용해도 된다.

- [0127] 또한, 본 발명의 내유지의 내유성을 향상시키는 관점에서, 종이 기재는 양이온성 고분자를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0128] 양이온성 고분자로서는 통상의 초지에 있어서 사용되는 양이온성 지력 증강제 등을 들 수 있다. 양이온성 고분자로서는 폴리아민에피클로로히드린 수지, 폴리아미드에피클로로히드린 수지, 양이온화 전분, 양이온성 폴리아크릴아미드(아크릴아미드-알릴아민 공중합체, 아크릴아미드-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 공중합체, 아크릴아미드-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 공중합체, 아크릴아미드-4급화 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 공중합체, 아크릴아미드-4급화 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 공중합체 등), 양이온 변성 폴리비닐알코올, 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 폴리에틸렌아민, N-비닐포름아미드-비닐아민 공중합체, 펄라민 수지, 폴리아미드에폭시계 수지 등을 들 수 있다.
- [0129] 양이온성 고분자로서는 얻어지는 내유지의 내유성이 우수한 점에서, 폴리아민에피클로로히드린 수지, 폴리아미드에피클로로히드린 수지, 양이온화 전분, 양이온성 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌아민 등이 바람직하다. 양이온성 고분자는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합해서 사용해도 된다.
- [0130] 종이 기재에 포함되는 양이온성 고분자의 함유량은 하기 식(I)의 관계를 만족하는 것이 바람직하고, 하기 식(II)의 관계를 만족하는 것이 보다 바람직하다.
- [0131] $1 \leq D \times (C/100) \leq 120 \quad \dots(I)$
- [0132] $3 \leq D \times (C/100) \leq 60 \quad \dots(II)$
- [0133] 단, D는 양이온성 고분자의 양이온 전하 밀도($\mu\text{eq/g}$)이고, C는 종이 기재를 구성하는 펄프(100질량%)에 대한 양이온성 고분자의 함유 비율(질량%)이다.
- [0134] $D \times (C/100)$ ($\mu\text{eq/g}$)는 종이 기재의 양이온화의 지표로 된다. $D \times (C/100)$ 가 상기 범위의 하한값 이상이면, 종이 기재의 양이온성이 충분히 높아져서, 종이 기재의 표면에 비불소계 화합물이 보다 충분히 정착한다. 그 때문에, 얻어지는 내유지는 내유성이 더 우수하다. $D \times (C/100)$ 가 상기 범위의 상한값 이하이면, 비불소계 화합물의 정착성은 충분하며, 또한 다량의 양이온성 고분자를 필요로 하지 않기 때문에 내유지의 제조 비용을 억제할 수 있다.
- [0135] 종이 기재는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내에서 전료, 사이즈제, 양이온성 고분자 이외의 다른 병용제를 포함하고 있어도 된다. 다른 병용제로서는 정착제, 건조지력제, 습윤지력제, 황산알루미늄, 수올향상제, 염료, 안료 등을 들 수 있다. 다른 병용제는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합해서 사용해도 된다.
- [0136] 종이 기재는 공지의 초지기에 의해서 적절하게 제조할 수 있다. 초지 조건은 특별히 한정되지 않는다. 초지기로서는 장망 초지기, 트윈와이어 초지기, 원망 초지기 등을 들 수 있다.
- [0137] 본 발명에 있어서는 상기 종이 기재의 적어도 편면에 안료 도공층을 마련한 도공지도 종이 기재로서 사용할 수 있다.
- [0138] 상기 종이 기재로서는 캘린더 처리가 실시된 것을 사용할 수도 있다.
- [0139] <내유지의 제조 방법>
- [0140] 본 발명의 비불소계 내유제 조성물을 종이 기재에 처리하는 방법으로서 코팅이나 사이즈 프레스, 펄프 슬러리에 내첨하는 것 등의 공지의 방법을 채용할 수 있으며, 코팅이나 사이즈 프레스와 유사한 방법이 특히 바람직하다.
- [0141] 본 발명의 비불소계 내유제 조성물의 처리량으로서 특별히 한정되지 않지만, 내유성의 관점에서, 예를 들면, 종이 기재에 대한 상기 비불소계 화합물의 존재량(부착량)이 $0.5 \sim 30\text{g/m}^2$ 정도인 것이 바람직하고, $1 \sim 20\text{g/m}^2$ 정도인 것이 보다 바람직하고, $1.5 \sim 15\text{g/m}^2$ 정도인 것이 더 바람직하고, $2 \sim 10\text{g/m}^2$ 정도인 것이 특히 바람직하다. 투기성이나 처리 후의 건조 부하, 비용의 관점에서, 15g/m^2 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0142] 본 발명의 내유지는 TAPPI UM-557의 규정에 준거해서 측정한 내유지의 평면부의 키트값이 1 이상이면 내유성을 구비한다고 할 수 있다. 사용 용도에서의 요구 성능에 따라 다르지만, 예를 들면, 식품을 내유지로 포장했을 때, 반대측으로의 기름의 침투를 저감할 목적으로, 키트값은 1 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 이상, 더 바람직하게는 3 이상, 특히 바람직하게는 4 이상이다.

- [0143] 본 발명의 내유지는 인쇄 적성 등의 요구 성능에 따라서, 내수성을 가져도 되며, JIS P-8122: 2004에 준거해서 측정한 스테키히트 사이즈도가 2초 이상이면 내수성을 갖는다고 할 수 있다. 5초 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~500초이다.
- [0144] 본 발명의 내유지는 JIS P-8117: 2009에 준거해서 측정한 결리 투기도가 1000초 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500초 이하, 특히 바람직하게는 100초 이하이다. 내유지의 결리 투기도가 1000초를 초과하면, 식품을 내유지로 포장했을 때의 풍미나 보존성이 저하해 버릴 우려가 있다.
- [0145] 종이 기재에의 비불소계 내유제 조성물의 처리 방법으로서의 공지의 도공기를 사용한 방법에 의해 실시할 수 있다. 도공기로서는 사이즈 프레스, 코터, 인쇄기 등을 들 수 있다. 사이즈 프레스로서는 투 롤 사이즈 프레스, 필름 트랜스퍼 사이즈 프레스, 캘린더 사이즈 프레스 등을 들 수 있다. 코터로서는 롤 코터, 에어 나이프 코터, 슬롯 다이 코터, 기어 인 다이 코터, 블레이드 코터, 로드 블레이드 코터, 빌 블레이드 코터, 쇼트 드웰(short dwell) 블레이드 코터, 바 코터, 커튼 코터, 다이렉트 그라비아 코터, 오프셋 그라비아 코터 등을 들 수 있다. 인쇄기로서는 그라비아 인쇄기, 플렉소 인쇄기, 오프셋 인쇄기 등을 들 수 있다.
- [0146] 종이 기재에 비불소계 내유제 조성물을 부착 처리시킨 후에 건조 공정을 마련해도 된다. 자연 건조에 의해서 행해도 되지만, 가열해서 건조시키는 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기한 공지의 도공기를 사용하는 경우의 일반적인 건조 온도로서는 120℃ 미만이 바람직하고, 80~110℃가 보다 바람직하고, 90~110℃가 더 바람직하다.
- [0147] 종이 기재에 비불소계 내유제 조성물을 부착 처리시킨 후에 캘린더 공정을 마련해도 된다. 캘린더로서는 수퍼캘린더나 소프트 캘린더 등을 들 수 있다.
- [0148] 이상의 제조 방법에 의해서, 본 발명의 내유지를 적절하게 제조할 수 있다.
- [0149] 또, 본 발명에 있어서는 기재로서 종이 이외의, 필름, 섬유, 직편물, 부직포 등에 본 발명의 비불소계 내유제 조성물을 처리함으로써, 내유성 제품을 제조할 수도 있다.
- [0150] (실시예)
- [0151] 이하, 본 발명의 비불소계 내유제 조성물을 사용한 내유지를 중심으로 해서 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중의 "부" 및 "%"는 특별히 단서를 달지 않는 한 "질량부" 및 "질량%"를 나타낸다.
- [0152] [내유성 시험]
- [0153] <TAPPI KIT법>
- [0154] TAPPI UM-557의 규정에 따라, 피마자유, 톨루엔, n-헵탄의 혼합비가 서로 다른 시험액(하기 표 1의 키트 번호의 혼합비)의 한 방울을 내유지의 표면에 적하하고, 15초 후에, 시험액의 침투에 의한 내유지의 표면의 색의 변화를 눈으로 보아 평가했다. 시험의 결과는 표면의 색이 진해지지 않는 시험액 중, 숫자가 가장 큰 시험액의 번호(키트값)로 나타낸다. 숫자가 큰 쪽이 내유성이 우수한 것을 의미한다.

표 1

키트 번호	혼합비(체적 %)		
	피마자유	톨루엔	n-헵탄
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

[0155]

[0156] 내유지로부터 종이 시료(2.5cm×3.5cm)를 재단하고, 내유지의 내유제 도공 평면부의 내유도를 상기 기준에 따라서 측정했다.

[0157] <내수성 시험법>

[0158] 내유지의 내수성은 JIS P 8122: 2004의 규정에 준거해서 스테키히트 사이즈도를 평가했다.

[0159] <내유지의 제조>

[0160] 이하의 종이 기재에 내유제 조성물을 처리하여, 실시예 1~37 및 비교예 1~14의 내유지를 제조했다. 그 후, 각 내유지에 대하여, 전술의 내유성 시험을 행했다.

[0161] (종이 기재)

[0162] · 원지 A(약제의 첨가 없음)

[0163] 원료 펄프로서, LBKP(활엽수 표백 크라프트 펄프) 및 NBKP(침엽수 표백 크라프트 펄프)를 사용했다. LBKP와 NBKP를 70:30(질량비)으로 혼합하고, 고해기에 의해서 CSF가 440mL로 되도록 고해하여, 펄프 슬러리를 얻은 후, 평량이 40g/m²로 되도록 초지하여, 평량이 40g/m²인 종이 기재를 얻었다. 얻어진 종이 기재의 스테키히트 사이즈는 0초였다. 또한, 투기도는 2초였다.

[0164] · 원지 B(습윤지력증강제의 첨가 있음)

[0165] 원료 펄프로서, LBKP(활엽수 표백 크라프트 펄프) 및 NBKP(침엽수 표백 크라프트 펄프)를 사용했다. LBKP와 NBKP를 70:30(질량비)으로 혼합하고, 고해기에 의해서 CSF가 440mL로 되도록 고해하여, 펄프 슬러리를 얻었다. 당해 펄프 슬러리에, 습윤지력증강제(상품명: "FW-7281" 세이코PMC샤제, 폴리아민에피클로로히드린 수지의 수용액; 고형분 농도 25%)를 대 펄프(고형분량)로 0.4질량% 첨가한 후, 평량이 40g/m²로 되도록 초지하여, 평량이 40g/m²인 종이 기재를 얻었다. 얻어진 종이 기재의 스테키히트 사이즈는 0초였다. 또한, 투기도는 2초였다.

[0166] · 원지 C(습윤지력증강제 및 사이즈제의 첨가 있음)

[0167] 원료 펄프로서, LBKP(활엽수 표백 크라프트 펄프) 및 NBKP(침엽수 표백 크라프트 펄프)를 사용했다. LBKP와 NBKP를 70:30(질량비)으로 혼합하고, 고해기에 의해서 CSF가 440mL로 되도록 고해하여, 펄프 슬러리를 얻었다. 당해 펄프 슬러리에, 로진 사이즈제를 대 펄프로 1.0질량% 첨가하고, 황산알루미늄으로 펄프 슬러리 pH를 5.0으로 조정하고, 습윤지력증강제(상품명: "FW-7281" 세이코PMC샤제, 폴리아민에피클로로히드린 수지의 수용액; 고형분 농도 25%)를 대 펄프(고형분량)로 0.4질량% 더 첨가한 후, 평량이 40g/m²로 되도록 초지하여, 평량이 40g/m²인 종이 기재를 얻었다. 얻어진 종이 기재의 스테키히트 사이즈는 10초였다. 또한, 투기도는 2초였다.

- [0168] (처리 방법)
- [0169] · 사이즈 프레스
- [0170] 도공기로서, 투 물 사이즈 프레스기를 사용하여, 종이 기재에 내유제 조성물을 부착시키고, 회전형 건조기를 사용해서 105℃에서 1분간 건조시켰다. 또, 표 중에 기재된 "dry 처리량"은 종이 기재의 내유제 조성물의 부착 전후의 질량 변화량(wet 픽업)과 조성물 중의 비불소계 화합물 함유율을 사용해서 산출했다.
- [0171] · 바 코트
- [0172] 메이어 바를 사용해서, 종이 기재에 내유제 조성물을 도포하고, 열풍 건조기로 110℃에서 5분간 건조시켰다. 또한, 필요에 따라서 동일한 처리를 반복하여, 표 중 기재된 "dry 처리량"으로 되도록 처리를 행했다. 또, 표 중에 기재된 "dry 처리량"은 종이 기재의 내유제 조성물의 부착 전후의 질량 변화량(wet 픽업)과 조성물 중의 비불소계 화합물 함유율을 사용해서 산출했다.
- [0173] · 비불소계 내유제 조성물의 제조 방법
- [0174] 제조예 1~23, 비교제조예 1~2에 대하여, 표 중 기재된 조건에 있어서, 하기 어느 하나의 방법에 의해 내유제 조성물을 제조했다.
- [0175] (방법 A)
- [0176] 반응 용기에, 각 단량체 및 중합개시제, 연쇄이동제, 계면활성제, 중합 매체를 더하고, 질소 분위기 하에서 교반 및 승온하여 라디칼 중합을 행했다. 그 후, 이온교환수를 사용해서 표 중 기재된 중합체 함유율로 되도록 농도 조제를 행하여, 수계 내유제 조성물을 얻었다.
- [0177] (방법 B)
- [0178] 반응 용기에, 각 단량체 및 계면활성제, 중합 매체를 혼합하여, 얻어진 혼합액을 고압 호모지나이저(400bar)에 의해 처리를 행했다. 그 후, 중합개시제, 연쇄이동제를 첨가하고, 질소 분위기 하에서, 교반 및 승온하여 라디칼 중합을 행했다. 그 후, 이온교환수를 사용해서 표 중 기재된 중합체 함유율로 되도록 농도 조제를 행하여, 수계 내유제 조성물을 얻었다.
- [0179] (방법 C)
- [0180] 반응 용기에, 각 단량체 및 중합개시제, 연쇄이동제, 중합 매체를 더하고, 질소 분위기 하에서 교반 및 승온하여 라디칼 중합을 행했다. 그 후, 내온을 유지하면서, 4.8% 수산화나트륨 수용액을 표 중 기재된 중화도로 되도록 첨가하고, 그 후, 이온교환수를 적절하게 첨가해서 점도 조절하고, 유기 용제를 증류 제거했다. 그 후, 이온교환수를 사용해서 표 중 기재된 중합체 함유율로 되도록 농도 조제를 행하여, 수계 내유제 조성물을 얻었다.
- [0181] (제조예 15)
- [0182] 반응 용기에, 각 단량체 및 중합개시제, 중합 매체, 트리에탄올아민(10.8부)을 더하고, 질소 분위기 하에서 교반 및 승온하여 라디칼 중합을 행했다. 그 후, 이온교환수를 적절하게 첨가해서 점도 조절하고, 유기 용제를 증류 제거했다. 그 후, 이온교환수를 사용해서 표 중 기재된 중합체 함유율로 되도록 농도 조제를 행하여, 수계 내유제 조성물을 얻었다.
- [0183] <표 중 약칭>
- [0184] MMA: 메틸메타크릴레이트
- [0185] EA: 에틸아크릴레이트
- [0186] BA: 부틸아크릴레이트
- [0187] BI-HEA: 2-[(부틸카르바모일)옥시]에틸=아크릴레이트
- [0188] ※부틸이소시아네이트와 2-하이드록시에틸아크릴레이트의 반응물
- [0189] EHA: 2-에틸헥실아크릴레이트
- [0190] LA: 라우릴아크릴레이트
- [0191] SA: 스테아릴아크릴레이트

[0192]	SMA: 스테아릴메타크릴레이트
[0193]	AA: 아크릴산
[0194]	MAA: 메타크릴산
[0195]	AAMPS: 2-아크릴아미드-2-메틸프로판설폰산
[0196]	AN: 아크릴로니트릴
[0197]	HEMA: 2-하이드록시에틸메타크릴레이트
[0198]	VP: N-비닐-2-피롤리돈
[0199]	APS: 과황산암모늄
[0200]	V-601: 2,2'-아조비스(이소부틸산디메틸)(후지필름와코준야쿠샤제)
[0201]	LSH: 라우릴메르캅탄
[0202]	ABS: 도데실벤젠설폰산나트륨(소프트형)
[0203]	(네오펜렉스 G-15, 가오샤제, 고형분 농도 16%)
[0204]	AES: 폴리옥시알킬렌알킬에테르황산에스테르암모늄
[0205]	(에레미놀 CLS-20, 산요가세이코교샤제, 고형분 농도 100%)
[0206]	MEK: 메틸에틸케톤
[0207]	IPA: 이소프로필알코올
[0208]	TEA: 트리에탄올아민

표 2

표 2		제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8	제조예 9
단화수소기 함유 단량체 [mass%]	MMA	16	42	4	6	16				
	EA				72					
	BA	51	53	51						
	BI-HEA					51				
	EHA						95	80	95	80
산성기 함유 단량체 [mass%]	LA									
	SA									
	SMA									
	AA	5	5	5	4	5	5	20	5	20
	MAA									
비이온성 관능기 함유 단량체 [mass%]	AAMPS									
	AN	28		40	16	28				
	HEMA				2					
	VP									
		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
중합개시제 [부]	APS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	
	V-601							1		1
	LSH									
	ABS	17.5(2.8)	17.5(2.8)	17.5(2.8)	17.5(2.8)		2.7	2.7	2.7	
	AES						215	215	215	
중합 매체 [부]	이온 교환수	200	200	200	200	215		100		100
	MEK									
	IPA									
	A	A	A	A	A	A	B	C	B	C
		약60	약60	약60	약60	약60	약60	약80	약60	약80
수계 분산제 중의 중합제 함유율 [mass%] ※1 ※2		6	6	6	6	6	6	8	6	8
		30	30	30	30	30	30	20	30	17
산성 관능기		-COOH, -OSO ₃ H	-COOH, -OSO ₃ H	-COOH, -OSO ₃ H	-COOH, -OSO ₃ H	-COOH, -OSO ₃ H	-COOH, -OSO ₃ H	-COOH	-COOH, -OSO ₃ H	-COOH
	단량체 유래	3.1	3.1	3.1	2.5	3.1	3.1	12.4	3.1	12.4
	개시제 유래	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
	합계	3.2	3.2	3.2	2.6	3.2	3.2	12.4	3.2	12.4
중화된 산성 관능기의 함유율 [mass%] ※1 ※2	단량체 유래	0	0	0	0	0	0	70	0	70
	개시제 유래	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	단량체 유래	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.7	0.0	8.7
	개시제 유래	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
	합계	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	8.7	0.1	8.7

※1 중합개시제 및 연쇄이동제는 모두 중합제 구조 중에 도입된 것으로 함
※2 중화제의 중량은 포함하지 않음

표 3

표 3		제조예 10	제조예 11	제조예 12	제조예 13	제조예 14	제조예 15	제조예 16	제조예 17	제조예 18
탄화수소기 함유 단량체 [mass%]	MMA									
	EA									
	BA									
	BI-HEA									
	EHA									
신성기 함유 단량체 [mass%]	LA									
	SA	95	80	70	60	80	85	70	75	70
	SMA									
	AA	5	20	30	40			20	20	20
	MAA					20				
비이온성 관능기 함유 단량체 [mass%]	AAMPS						15			
	AN							10		
	HEMA								5	10
	VP									
	단량체 합계량 [부]	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
중합개시제 [부]	APS	0.1								
	V-601		1	1	1	1	1	1	1	1
	LSH				1.5					
	ABS									
	계면활성제 [부]	2.7								
※ 광도 안은 유호 분량	AFS									
	이온교환수	215					25			
	MEK		100	100	100	100	100	100	100	100
	IPA					50	75			
	중합 방법	B	C	C	C	C	-	C	C	C
중합 온도 [℃]	중합 시간 [h]	약60	약80	약80	약80	약80	약80	약75	약80	약80
	수계 분산체 중의 중합체 함유율 [mass%] ※1 ※2	6	8	8	8	8	8	8	8	8
	산성 관능기의 함유율 [mass%] ※1	30	20	20	15	20	20	20	20	20
	단량체 유래	-COOH, -OSO ₃ H	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	-SO ₃ H	-COOH	-COOH	-COOH
	개시제 유래	3.1	12.4	18.6	24.4	10.4	5.8	12.4	12.4	12.4
산성 관능기의 중화도 [mol%]	합계	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	단량체 유래	3.2	12.4	18.6	24.4	10.4	5.8	12.4	12.4	12.4
	개시제 유래	0	70	70	70	70	100	70	70	70
	단량체 유래	100								
	개시제 유래		8.7	13.0	17.1	7.3	5.8	8.7	8.7	8.7
중화된 산성 관능기의 함유율 [mass%] ※1 ※2	중합 온도 [℃]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	중합 시간 [h]	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	단량체 유래	0.1	8.7	13.0	17.1	7.3	5.8	8.7	8.7	8.7
	개시제 유래									
	합계	0.1	8.7	13.0	17.1	7.3	5.8	8.7	8.7	8.7

※1 중합개시제 및 연쇄이동제는 모두 중합체 구조 중에 도입된 것으로 함

※2 중합체의 중량은 포함하지 않음

표 4

표 4		제조예 19	제조예 20	제조예 21	제조예 22	제조예 23	비교제조예 1	비교제조예 2
탄화수소기 함유 단량체 [mass%]	MMA						17	
	EA							
	BA						52	
	BI-HEA							
	EHA							
신성기 함유 단량체 [mass%]	LA							
	SA	70		90	85	82		80
	SMA		80					
	AA	20		5	5	5		5
	MMA		20					
비이온성 관능기 함유 단량체 [mass%]	AAmps							
	AN						28	
	HEMA			5	10	13	3	15
	VP	10						
	단량체 합계량 [부]	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
중합개시제 [부]	APS			0.1	0.1		0.1	
	V-601	1	1			1		1
	LSH							
	ABS						17.5(2.8)	
	AFE			2.7	2.7			
중합 매체 [부]	이온 교환수			215	215		200	
	MEK	1/0	100			100		100
	IPA							
	중합 방법	C	C	B	B	C	A	C
	중합 온도 [℃]	약80	약80	약60	약60	약80	약60	약80
수계 분산체 중의 중합체 함유율 [mass%] ※1 ※2	중합 시간 [h]	8	8	14	14	8	6	8
	산성 관능기							
	단량체 유래	-COOH	-COOH	-COOH, -OSO ₃ H	-COOH, -OSO ₃ H	-COOH	-OSO ₃ H	-COOH
	개시제 유래	12.4	10.4	3.1	3.1	3.1	0.0	3.1
	합계	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
산성 관능기의 중화도 [mol%]	단량체 유래	12.4	10.4	3.2	3.2	3.1	0.1	3.1
	개시제 유래	70	70	0	0	70	70	70
	중화된 산성 관능기의 함유율 [mass%] ※1 ※2							
	단량체 유래	8.7	7.3	0.0	0.0	2.2	0.0	2.2
	개시제 유래	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0
	합계	8.7	7.3	0.1	0.1	2.2	0.1	2.2

※1 중합개시제 및 연쇄이동제는 모두 중합체 구조 중에 도입된 것으로 함
※2 중합체의 중량은 포함하지 않음

[0211]

[0212]

< 실시예 1~33, 비교예 1~9 >

[0213]

필요에 따라서 중화제를 내유체 조성물에 추가하여, 표 중 기재된 중화도로 조제하고, 사이즈 프레스에 의해 처리를 행했다.

표 5

표 5		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	비교예 1	비교예 2
내유제		제조예 1	제조예 1	제조예 1	제조예 1	제조예 1	비교제조예 1
중화제 (추가분)		NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	-	-
중화된 산성 관능기의 함유율 [mass%] ※1 ※2		0.4	0.7	1.6	3.2	0.1	0.1
처리 방법		사이즈 프레스					
dry 처리량 [g/m ²] ※2 ※3		10	10	10	10	10	10
내유성 (평면 KIT)	원지 A	1	2	3	3	0-1	0
	원지 C	2-3	3	3	5	0-1	0
투기성 [s]	원지 A	28	50	55	33	66	36
	원지 C	15	40	49	34	83	35

※1 중합개시제 및 연쇄이동제는 모두 중합체 구조 중에 도입된 것으로 함

※2 중화제의 중량은 포함하지 않음

※3 계면활성제 등의 첨가제의 중량은 포함하지 않음

[0214]

[0215]

중합체 중의 중화된 산성 관능기의 함유율을 본 발명의 규정의 범위로 함으로써, 우수한 내유성 및 투기성이 얻어졌다. 또한, 양이온성의 습윤지력증강제가 원지에 첨가되어 있을 경우, 아마도 이온성에 의한 흡착에 의해, 내유성이 미첨가된 원지와 비교해서 향상하는 경향이 나타났다. 또한, 놀랍게도 약제가 첨가되어 있지 않은 원지는 일반적으로 음이온성을 띠고 있다고 생각되어, 이온성에 의한 흡착의 관점에서는 양이온성의 내유제가 바람직하지만, 중합체 중의 중화된 산성 관능기의 함유율을 본 발명의 규정의 범위로 함으로써, 이와 같은 원지에 있어서는 내유성이 향상하는 것이 판명되었다.

표 6

표 6	실시예 5		실시예 6		실시예 7		실시예 8		실시예 9		실시예 10		실시예 11		실시예 12		실시예 13		실시예 14		실시예 15		비교예 3		비교예 4		비교예 5		비교예 6		
	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8	제조예 9	제조예 10	제조예 11	제조예 12	제조예 13	제조예 14	제조예 15	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13	비교예 14	비교예 15	비교예 16		
내유제	TEA	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	
중화제 (추가분)	3.2	2.0	2.0	2.6	3.2	0.4	2.3	8.7	0.4	2.3	8.7	0.4	2.3	8.7	0.4	2.3	8.7	0.4	2.3	8.7	0.4	2.3	8.7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
중화된 산성 관능기의 함유율 [mass%] ※1 ※2																															
내유성 (원면 KIT)	치리 방법																														
	사이즈 프레스																														
	dry 처리량 [g/m ²] ※2 ※3																														
원지 A	2	3	1																												
원지 B	3	3	2	5	2	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
원지 C	3	3	3	9	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
원지 A	15	29	9	원지 A	8	8	13	32	8	13	32	8	13	32	8	13	32	8	13	32	8	13	32	8	13	32	8	13	32	8	
원지 B	41	54	12	10	8	8	15	28	8	15	28	8	15	28	8	15	28	8	15	28	8	15	28	8	15	28	8	15	28	8	
원지 C	27	41	13	13	13	12	14	14	16	14	14	16	14	14	16	14	14	16	14	14	16	14	14	16	14	14	16	14	14		

표 7

표 7	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	비교예 7	비교예 8
내유제	제조예 10	제조예 10	제조예 11	제조예 11	제조예 12	제조예 12	제조예 12	제조예 13	제조예 10	제조예 13
중화제 (추가분)	NaOH	NaOH	-	NaOH	-	NaOH	NaOH	NaOH	-	NaOH
중화된 산성 관능기의 함유율 [mass%] ※1 ※2	2.3	3.2	8.7	12.4	13.0	14.9	18.6	20.7	0.1	24.4
처리 방법	사이즈 프레스									
dry 처리량 [g/m ²] ※2 ※3	7.5	7.5	6.3	6.3	5.6	5.6	5.6	4.7	7.5	4.7
내유성 (평균 KIT)	원지 A	4	4	1	2	1	1	0-1	0	0
	원지 B	5	5	2	4	1-2	1	1	0-1	0
	원지 C	5	5	2	3	1	1	1	0	0
투기성 [s]	원지 A	11	8	42	18	14	8	7	7	4
	원지 B	13	17	53	39	17	14	16	20	12
	원지 C	16	5	46	30	12	5	9	13	11

※1 중합개시제 및 연쇄이동제는 모두 중합제 구조 중에 도입된 것으로 함

※2 중화제의 중량은 포함하지 않음

※3 계면활성제 등의 첨가제의 중량은 포함하지 않음

표 8

표 8	실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27	실시예 28	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32	실시예 33	비교예 9
내유제	제조예 14	제조예 15	제조예 16	제조예 17	제조예 18	제조예 19	제조예 20	제조예 21	제조예 22	제조예 23	비교예 2
중화제 (추가분)	-	-	-	-	-	-	-	NaOH	NaOH	-	-
중화면 산성 관능기의 함유율 [mass%] ※1 ※2	7.3	5.8	8.7	8.7	8.7	8.7	7.3	2.3	2.3	2.2	2.2
처리 방법	사이즈 프레스										
dry 처리량 [g/m ²] ※2 ※3	6.4	6.5	6.8	6.5	6.5	5.7	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
내유성 (평면 KIT)	원지 A	3	3	2	3	4-5	3	3	3	3	0
	원지 B	4	1	3-4	3	4	4-5	4	5	5	0
	원지 C	3	3	3	3	4	4	3	3	3	0
투기성 [s]	원지 A	18	8	8	14	18	12	14	3	3	11
	원지 B	39	5	21	26	26	36	36	5	7	18
	원지 C	30	11	11	21	9	19	11	3	3	9

※1 중화제 산성 및 인산염계 중화제는 모두 중화제 구조 중에 도입된 것으로 함

※2 중화제의 중화율은 포함하지 않음

※3 계면활성제 등의 첨가제의 중화율은 포함하지 않음

[0218]

[0219]

본 발명의 규정의 범위로 함으로써, 우수한 내유성 및 투기성이 얻어졌다. 또한, 실시예 33 및 비교예 9의 결과로부터, 특허문헌 3에 개시하는 발명에서는 충분한 내유성이 얻어지지 못하여, 탄소수 1~60의 탄화수소기를 갖는 불포화 단량체, 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체 및 비이온성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 유래하는 구성 단위를 포함하는 공중합체의 비이온성 관능기가 수산기인 경우에는 산성 관능기를 갖는 불포화 단량체에 대한, 비이온성 관능기로서의 수산기를 갖는 불포화 단량체의 질량비(수산기를 갖는 불포화 단량체/산성 관능기를 갖는 불포화 단량체)가 2.6 이하로 제어되는 것이 중요한 것이 명백해졌다. 또, 상기 질량비에 대하여, 실시예 33은 2.6이고, 비교예 9는 3.0이다. 또한, 특허문헌 3에 개시하는 실시예는 2.67 이상이다.

[0220]

실시예 8과 18의 내수성을 평가했더니, 원지 B의 스테키히트 사이즈도는 각각 2초와 11초이고, 탄화수소기의쇄장을 컨트롤함으로써, 내유성 및 투기성을 유지한 채로, 내수성을 조절하는 것이 가능했다.

[0221]

· 비불소계 내유제 조성물의 제조 방법

[0222] <제조예 24>

[0223] 반응 용기에, 스테아르산(1.0부) 및 48% 수산화나트륨 수용액(0.3부), 에탄올(50.0부), 이온교환수(48.7부)를 더하고, 고체가 눈으로 보아 확인할 수 없게 될 때까지 가열 환류하고, 40℃까지 냉각해서 분산액을 얻었다.

[0224] <제조예 25>

[0225] Phoslex A-18(1.0부, SC유키가가쿠사제, 스테아릴에시드포스페이트: Mw 437(평균값)) 및 4.8% 수산화나트륨 수용액(3.2부), 이온교환수(75.8부)를 더하고, 고체가 눈으로 보아 확인할 수 없게 될 때까지 가열 환류했다. 그 후, 40℃까지 냉각하고, 에탄올(20부)을 더해서 분산액을 얻었다. 또, 스테아릴에시드포스페이트는 모노에스테르체(Mw 350.47)와 디에스테르체(Mw 602.95)의 혼합물이며, 디에스테르체가 본 발명의 규정의 범위에 해당한다.

[0226] <실시예 34 및 35>

[0227] 저분자 화합물을 포함하는 내유제 조성물로서 제조예 24 및 25를 종이 기재에 바 코팅해서 얻어진 결과를 표 9에 나타냈다.

표 9

표 9		실시예 34	실시예 35
내유제		제조예 24	제조예 25
산성 관능기		-COOH	-OP(=O)(OH)O-
산성 관능기의 중화도 [mol%]		100	100
중화된 산성 관능기의 함유율 [mass%] ※2		15.8	15.9
처리 방법		바 코팅	
처리 횟수		3회	7회
dry 처리량 [g/m ²] ※2		2.1	2.2
내유성 (평면 KIT)	원지 C	5	6
투기성 [s]	원지 C	53	100

※2 중화제의 중량은 포함하지 않음

[0228]

[0229] 특허문헌 4에 개시되어 있는 "Joncryl PDX-7326(BASF사제, 불휘발분 38.5%)"과 본원 발명의 비교를 행했다.

표 10

표 10		실시예 36	실시예 37	비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13	비교예 14
내유제		제조예 19	제조예 19	PDX-7326	PDX-7326	PDX-7326	PDX-7326	PDX-7326
중화된 산성 관능기의 함유율 [mass%] ※2		8.7	8.7	-	-	-	-	-
처리 방법		바 코팅		사이즈 프레스		바 코팅		
처리 횟수		1회	1회			1회	1회	1회
dry 처리량 [g/m ²] ※2		3.3	4.3	7.6	13.3	5.5	7.9	4.3
내유성 (필면 KIT)	원지 A	5		0	0	0	0	
	원지 B			0	1			
	원지 C		5	0	0-1			6
투기성 [s]	원지 A	34		15	104	<3	<3	
	원지 B			17	>2000			
	원지 C		80	14	77			1705

※2 중화제의 중량은 포함하지 않음

[0230]

[0231] 본원 발명은 내유성 및 투기성이 우수하지만 특허문헌 4에 기재된 내유제에 있어서 양립은 곤란했다.

산업상 이용가능성

[0232] 본 발명의 비불소계 내유제 조성물을 사용함으로써, 내유성 물품을 제공할 수 있다.

[0233] 본 발명의 내유지는 식품 포장 용기, 식품 포장지, 식품용 깔개 종이 등으로서 유용하다.