



(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 I880095 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：111123116

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl. : C07C233/05 (2006.01)

D21H17/07 (2006.01)

D21H21/18 (2006.01)

D21H27/10 (2006.01)

(30)優先權：2021/06/22 日本

2021-103440

2022/02/10 日本

2022-019806

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：松本茜 MATSUMOTO, AKANE (JP)；芥諒 AKUTA, RYO (JP)；塩谷優子 SHIOTANI, YUKO (JP)；飯田真由美 IIDA, MAYUMI (JP)；相原麻里奈 AIHARA, MARINA (JP)；東後行倫 TOGO, YUKINORI (JP)；坂卷達記 SAKAMAKI, TATSUNORI (JP)；東昌弘 HIGASHI, MASAHIRO (JP)；岸川洋介 KISHIKAWA, YOSUKE (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201927892A

CN 1612857A

JP H09-286768A

US 4426476A

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 48 頁

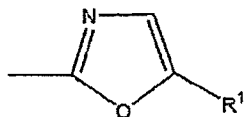
(54)名稱

耐油劑及紙的處理方法

(57)摘要

本發明提供一種耐油劑，其包含在具有至少一個羧基之生物基化合物中之羧基的羥基經 R 基取代之改質天然物、或羧基經 Ra 基取代之改質天然物，藉由此耐油劑，可與環境調和並賦予充分的耐油性；R 基：-X-R¹ 或 -X-D-X'-R¹

Ra 基；

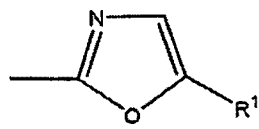


式中，X 為直接鍵、-O-、-NR¹¹-或-S-，R¹ 為碳數 1 至 40 的烴基、或聚矽氧烷，D 為碳數 1 至 10 的伸烷基，X' 為 -C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-NR¹²-、或 -NR¹²-C(=O)-；惟 R¹¹ 及 R¹² 為氫或碳數 1 至 40 的烷基。

The present invention provides an oil resistant agent, which contains a modified natural product in which the hydroxyl group of the carboxyl group of the bio-based compound having at least one carboxyl group is substituted with an R group or, a modified natural product in which the carboxyl group is substituted with a Ra group, and the oil resistant agent is capable of imparting sufficient oil resistance while being in harmony with the environment.

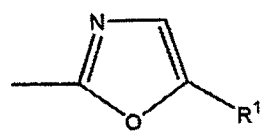
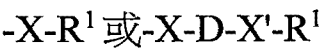
R group: -X-R¹ or -X-D-X'-R¹

Ra group:



In the formula, X is a direct bond, -O-, -NR¹¹-, or -S-; R¹ is a C1-40 hydrocarbon group, or polysiloxane; D is a C1-10 alkylene group; X' is -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O) -NR¹²-, or -NR¹²-C(=O)-; only that R¹¹ and R¹² are each a hydrogen or a C1-40 alkyl group.

特徵化學式：



I880095

【發明摘要】

【中文發明名稱】 耐油劑及紙的處理方法

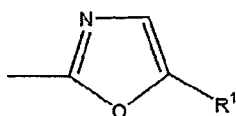
【英文發明名稱】 OIL RESISTANT AGENT AND PAPER PROCESSING METHOD

【中文】

本發明提供一種耐油劑，其包含在具有至少一個羧基之生物基化合物中之羧基的羥基經 R 基取代之改質天然物、或羧基經 Ra 基取代之改質天然物，藉此耐油劑，可與環境調和並賦予充分的耐油性；

R 基： $-X-R^1$ 或 $-X-D-X'-R^1$

Ra 基：



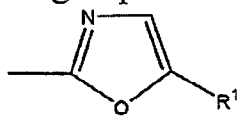
式中，X 為直接鍵、 $-O-$ 、 $-NR^{11}-$ 或 $-S-$ ， R^1 為碳數 1 至 40 的烴基、或聚矽氧烷，D 為碳數 1 至 10 的伸烷基， X' 為 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^{12}-$ 、或 $-NR^{12}-C(=O)-$ ；惟 R^{11} 及 R^{12} 為氫或碳數 1 至 40 的烷基。

【英文】

The present invention provides an oil resistant agent, which contains a modified natural product in which the hydroxyl group of the carboxyl group of the bio-based compound having at least one carboxyl group is substituted with an R group or, a modified natural product in which the carboxyl group is substituted with a Ra group, and the oil resistant agent is capable of imparting sufficient oil resistance while being in harmony with the environment.

R group: -X-R¹ or -X-D-X'-R¹

Ra group:



In the formula, X is a direct bond, -O-, -NR¹¹-, or -S-; R¹ is a C1-40 hydrocarbon group, or polysiloxane; D is a C1-10 alkylene group; X 'is -C(=O)-O-, -O-C(= O)-, -C(=O) -NR¹²-, or -NR¹²-C(=O)-; only that R¹¹ and R¹² are each a hydrogen or a C1-40 alkyl group.

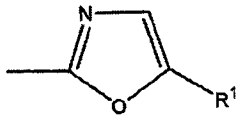
【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

本案無圖式

【特徵化學式】

-X-R¹ 或 -X-D-X'-R¹



【發明說明書】

【中文發明名稱】 耐油劑及紙的處理方法

【英文發明名稱】 OIL RESISTANT AGENT AND PAPER PROCESSING METHOD

【技術領域】

【0001】 本揭示係關於使用了將生物基化合物進行改質所得到之改質天然物的耐油劑。

【先前技術】

【0002】 紙容器係令人期待作為用後即棄之塑膠容器的替代品。對於紙製的食品包裝材料及食品容器，係要求防止食品之水分及油分的滲出，其中係將耐油劑藉由內部添加或外部添加而施用於紙。此外，從環境保護之觀點來看，生物基材料的需求亦逐漸增高。

【0003】 專利文獻 1(日本特開平 9-286768 公報)係揭示一種經基羧醯胺衍生物，其係以多元經基羧酸作為酸成分基。

【0004】 專利文獻 2(日本特開平 7-120876 號公報)係揭示一種照片列印紙用支撐體，其係於原紙中含有脂肪族含氧酸與下列者之反應物：碳數 8 至 24 之烷基或烯基的 1 元醇；及/或以「碳數 4 至 24 的烷基或烯基」與「碳數 1 至 24 的烷基、碳數 3 至 24 的烯基或氫」作為取代基之胺。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本特開平 9-286768 公報

[專利文獻 2]日本特開平 7-120876 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】本揭示之目的在於提供一種耐油劑，其係與環境調和並使用改質天然物來賦予充分的耐油性。

[用以解決課題之手段]

【0007】本揭示係關於一種改質天然物，其中使生物基化合物被改質成具有有機改質基。有機改質基之例係可具有取代基之碳數 1 至 40 的烴基、或聚矽氧烷。

改質天然物可用來作為耐油劑。

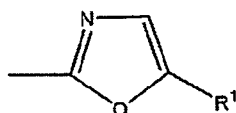
【0008】本揭示之較佳樣態係如下列所說明。

樣態 1：

一種耐油劑，係包含：在具有至少一個羧基之生物基化合物中之羧基的烴基經 R 基取代之改質天然物、或羧基經 Ra 基所取代之改質天然物；

R 基： $-X-R^1$ 或 $-X-D-X'-R^1$

Ra 基：



式中，X 為直接鍵、-O-、-NR¹¹-或-S-，

R¹ 為可具有取代基之碳數 1 至 40 的烴基、或聚矽氧烷，

D 為碳數 1 至 10 的伸烷基，

X' 為 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^{12}-$ 、或 $-NR^{12}-C(=O)-$ ；

惟 R^{11} 及 R^{12} 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 40 的烷基。

樣態 2：

如樣態 1 所述之耐油劑，其中，改質天然物的羧基具有鹽的結構。

樣態 3：

如樣態 1 至 2 中任一樣態所述之耐油劑，其中，生物基化合物具有羥基。

樣態 4：

如樣態 1 至 3 中任一樣態所述之耐油劑，其中，生物基化合物之羥基的氫係經 Rb 基所取代，

Rb 基： $-Y-R^{21}$

式中，Y 為直接鍵、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^{22}-$ 或 $C=S-$ (R^{22} 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 4 的羥基)，

R^{21} 為可具有取代基之碳數 1 至 40 的羥基、或聚矽氧烷。

樣態 5：

如樣態 1 至 4 中任一樣態所述之耐油劑，其中，羧基或羥基係藉由多官能交聯劑交聯。

樣態 6：

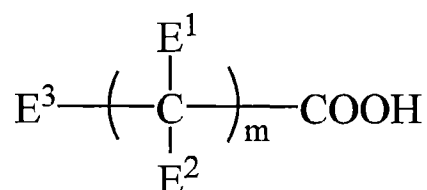
如樣態 1 至 5 中任一樣態所述之耐油劑，其中，生物基化合物為天然物本身之化合物、或源自天然物之化合物。

樣態 7：

如樣態 1 至 6 中任一樣態所述之耐油劑，其中，生物基化合物係選自由檸檬酸、蘋果酸、葡萄糖酸(Gluconic Acid)、海藻酸(Alginic Acid)、丁酸、乳酸、酒石酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、綠原酸(Chlorogenic Acid)、醛醣酸(Aldonic Acid)、醣醛酸(Uronic Acid)、醣糖二酸(Aldaric Acid)及其衍生物所成群組中的至少 1 種。

樣態 8：

如樣態 1 至 7 中任一樣態所述之耐油劑，其中，生物基化合物為下述式所示之化合物：



式中，各 E^1 為相同或不同，係氫或 -COOH ；

各 E^2 為相同或不同，係氫或 -OH ；

E^3 為 -COOE^4 (惟 E^4 為氫或碳數 1 至 22 的烷基)、 -CH_3 、 -NH_2 或 -OH ，

m 為 0 至 10 之數。

樣態 9：

如樣態 1 至 8 中任一樣態所述之耐油劑，其中，生物基化合物具有二個以上的羧基。

樣態 10：

如樣態 1 至 9 中任一樣態所述之耐油劑，其中， R^1 為可具有取代基之碳數 1 至 40 的脂肪族烴基。

樣態 11：

如樣態 1 至 10 中任一樣態所述之耐油劑，其中，改質天然物的羧基係藉由多官能交聯劑交聯，羧基的羥基具有藉由鍵結基 Z(Z 為-O-、-NR³¹- (R³¹ 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 8 的烷基))鍵結之結構。

樣態 12：

如樣態 1 至 11 中任一樣態所述之耐油劑，其中，改質天然物的羥基係藉由多官能交聯劑交聯，羥基的氫具有藉由鍵結基 Z'(Z'為-C(=O)-、-C(=O)-NR⁴¹-(R⁴¹ 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 4 的烷基))鍵結之結構。

樣態 13：

如樣態 1 至 12 中任一樣態所述之耐油劑，其生物基度為 30%以上。

樣態 14：

如樣態 1 至 13 中任一樣態所述之耐油劑，其生物分解性為 5%以上。

樣態 15：

如樣態 1 至 14 中任一樣態所述之耐油劑，其係水分散組成物。

樣態 16：

如樣態 1 至 15 中任一樣態所述之耐油劑，其含有乳化劑或分散劑。

樣態 17：

如樣態 1 至 16 中任一樣態所述之耐油劑，其含有乳化劑或分散劑，乳化劑或分散劑為陽離子性、非離子性及/或陰離子性的乳化劑或分散劑。

樣態 18：

如樣態 1 至 17 中任一樣態所述之耐油劑，其含有選自由增產劑、上漿劑、pH 調整劑、填料及紙力增強劑所成群組中的至少一種。

樣態 19：

如樣態 1 至 18 中任一様態所述之耐油劑，其含有增產劑，增產劑係含有選自由硫酸鋁、丙烯酸系聚合物、澱粉、改質澱粉、纖維素、改質纖維素、及二氧化矽所成群組中的至少一種。

樣態 20：

如樣態 1 至 19 中任一様態所述之耐油劑，其包含上漿劑，上漿劑係含有選自由松香系上漿劑、烷基乙烯酮二聚物(AKD：Alkyl Ketene Dimer)、烯基丁二酸酐(ASA：Alkenyl Succinic Anhydride)、聚乙烯醇(PVA：Polyvinyl Alcohol)、改質澱粉、苯乙烯-丙烯酸系共聚物、及苯乙烯-甲基丙烯酸系共聚物所成群組中的至少一種。

樣態 21：

如樣態 1 至 20 中任一様態所述之耐油劑，其包含紙力增強劑，紙力增強劑係含有選自由脲甲醛樹脂、三聚氰胺甲醛樹脂、聚醯胺多胺環氧氯丙烷(PAE：Polyamide Polyamine Epichlorohydrin)、聚乙烯胺(PVAm：Polyvinyl Amine)、乾改質澱粉、聚丙烯醯胺、及聚乙烯醇所成群組中的至少一種。

樣態 22：

如樣態 1 至 21 中任一様態所述之耐油劑，其熔點為 25°C 以上。

樣態 23：

如樣態 1 至 22 中任一様態所述之耐油劑，其 HD 接觸角為 10°以上。

樣態 24：

如樣態 1 至 23 中任一様態所述之耐油劑，其係紙用。

樣態 25：

一種纖維製品，係含有如樣態 1 至 24 中任一様態所述之耐油劑。

樣態 26：

一種耐油紙，係含有如樣態 1 至 24 中任一樣態所述之耐油劑。

樣態 27：

一種食品包裝材料或食品容器，係含有如樣態 1 至 24 中任一樣態所述之耐油劑。

樣態 28：

一種處理方法，係使用如樣態 1 至 24 中任一樣態所述之耐油劑，對紙進行外部添加處理或內部添加處理。

樣態 29：

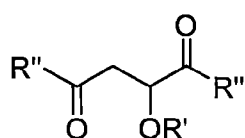
一種纖維的處理方法，係藉由高於 0.1MPa 之壓力將含有如樣態 1 至 24 中任一樣態所述之耐油劑的纖維狀基材進行成形或脫溶劑。

樣態 30：

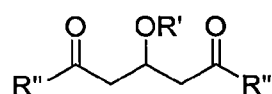
一種纖維的處理方法，係於 25°C 以上將含有如樣態 1 至 24 中任一樣態所述之耐油劑的纖維狀基材進行加熱、成型或乾燥。

樣態 31：

一種化合物，係如下述式所示：



或



式中，各 R"為相同或不同，係-OH 或-NH-R¹(R¹為可具有取代基之碳數 1 至 40 的烴基)；

R'為氫或乙醯基。

[發明之效果]

【0009】 本揭示之耐油劑係顯現優異的耐油性。由於本揭示之耐油劑係源自生物基，所以帶給生態環境之負荷小。

【實施方式】

【0010】 耐油劑係藉由對被處理物(基材)進行處理而賦予耐油性。所謂耐油性，可列舉防止被處理物被油滲透、或者是撥油性或防污性等機能等，惟並不限定於此等。

在此，所謂油係意指油脂或有機溶劑，油脂可列舉食用油脂(植物性脂肪油、動物性脂肪油、植物性脂肪、動物性脂肪)、工業油脂，食用油脂可列舉沙拉油、玉米油、芝麻油、菜籽油、橄欖油，工業油脂可列舉蓖麻油，有機溶劑可為極性溶劑或非極性溶劑，非極性溶劑可列舉己烷、十六烷等，惟並不限定於此等。

再者，被處理物可具有耐水性、撥水性。就耐油劑而言，除了含有改質天然物以外，亦可含有液狀介質(水、有機溶劑或此等之混合溶液)。耐油劑可更含有選自界面活性劑、分散劑、封端異氰酸酯化合物及添加劑中的至少一種。

【0011】 生物基化合物較佳為具有生物基起源的碳之化合物。生物基度係依據 ASTM D6866 來測定。具有生物基起源的碳之化合物的生物基度不為 0%。生物基度較佳為 10%以上，尤佳為 30%以上，更佳為 50%以上，最佳為 80%以

上或 90%以上，例如為 100%。生物基度高者，係意指以石油等為代表之化石資源系材料的用量少，就該觀點而言，生物基化合物的生物基度可說是愈高愈佳。

【0012】生物基化合物可為天然物本身之化合物或源自天然物之化合物。亦即，生物基化合物亦包括天然物的衍生物。

【0013】改質天然物較佳為具有生物基起源的碳之化合物。生物基度係依據 ASTM D6866 來測定。生物基度不為 0%。生物基度較佳為 10%以上，尤佳為 30%以上，更佳為 50%以上，最佳為 80%以上或 90%以上，例如為 100%。生物基度高者，係意指以石油等為代表之化石資源系材料的用量少，就該觀點而言，改質天然物的生物基度可說是愈高愈佳。

【0014】本揭示係提供一種耐油劑，其包含「在具有至少一個羧基之生物基化合物中之羧基的經基的至少一個經 R 基取代之改質天然物」或「羧基經 Ra 基取代之改質天然物」，較佳係包含「羧基的經基的至少一個經 R 基取代之改質天然物」。

R 基為下述式所示之基：



式中，X 為直接鍵、-O-、-NR¹¹(R¹¹ 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 40(例如 1 至 10 或 1 至 4)的烷基)或-S-，

R¹ 為可具有取代基之碳數 1 至 40 的經基、或聚矽氧烷；

或

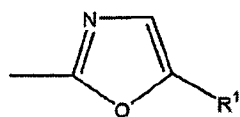


式中，X'為-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-NR¹²-、或-NR¹²-C(=O)-(R¹² 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 40(例如 1 至 10 或 1 至 4)的烷基)，

D 為碳數 1 至 10 的伸烷基，

X 及 R^1 與上述為相同涵義。

Ra 基為下述式所示之基：



式中， R^1 為可具有取代基之碳數 1 至 40 的烴基、或聚矽氧烷。

【0015】 取代基之例為烴基、羧基、烷氧酯基、烷氧基、 $(Rc)_3Si$ 基、 $(RcO)_3Si$ 基、胺基、胺鹽(各 Rc 為相同或不同，係氫原子或碳數 C_1 至 C_4 的烷基)。

【0016】 改質天然物的羧基可具有鹽的結構。相對應之陽離子為銨離子、四級銨離子、鹼金屬、鹼土金屬等。

【0017】 生物基化合物可具有羧基以外的官能基，其他官能基之例為烴基等。

【0018】 在生物基化合物具有烴基之情形下，烴基的氫可經 Rb 基取代。

Rb 基： $-Y-R^{21}$

式中，Y 為直接鍵、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^{22}-$ 或 $C=S-(R^{22}$ 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 40 的烷基，較佳為氫或甲基，更佳為氫)，

R^{21} 為可具有取代基之碳數 1 至 40 的烴基、或聚矽氧烷。

【0019】 改質天然物的烴基可具有鹽的結構。相對應之陽離子為銨離子、四級銨離子、鹼金屬、鹼土金屬等。

【0020】 改質天然物的羧基或烴基可藉由多官能交聯劑交聯。

【0021】改質天然物的羧基可藉由多官能交聯劑交聯，羧基的羥基可具有藉由鍵結基 Z 所鍵結之結構。Z 較佳為-O-、-NR³¹-(R³¹ 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 9 或 1 至 4 的烷基，較佳為氫或甲基，更佳為氫)所示之鍵結基。

【0022】改質天然物的羥基可藉由多官能交聯劑交聯，羥基的氫可具有藉由具有鍵結基 Z' 之基所鍵結之結構。Z' 較佳為-C(=O)-、-C(=O)-NR⁴¹-(R⁴¹ 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 9 或 1 至 4 的烷基，較佳為氫或甲基，更佳為氫)所示之鍵結基。

【0023】多官能交聯劑例如為：二胺、丁二胺(Putrescine)、戊二胺(Cadaverine)、己二胺、苯二胺、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、檸檬酸、甲苯二異氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)。

【0024】-X-R¹ 基之例為-R¹、-O-R¹、-NR¹¹-R¹、-S-R¹(式中，R¹ 及 R¹¹ 與上述為相同涵義)。較佳為-O-R¹、-NR¹¹-R¹，尤佳為-NR¹¹-R¹；又更佳為-NH-R¹，此係由於賦予更高的接觸角之故。

【0025】-X-D-X'-R¹ 基之例為-O-D-O-C(=O)-R¹、-O-D-C(=O)-NR¹¹R¹、-O-D-NR¹²-C(=O)-R¹、-NR¹³-D-O-C(=O)-R¹、-NR¹³-D-C(=O)-NR¹¹R¹、-NR¹³-D-NR¹²-C(=O)-R¹(式中，R¹ 及 R¹¹ 及 R¹² 與上述為相同涵義，R¹³ 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 40 的烷基。D 為 C1 至 10 的伸烷基，較佳為 C1 至 4 的伸烷基)。較佳為-NR¹³-D-O-C(=O)-R¹、-NR¹³-D-C(=O)-O-R¹、-NR¹³-D-C(=O)-NR¹¹R¹、-NR¹³-D-NR¹²-C(=O)-R¹，尤佳為-NH-D-O-C(=O)-R¹、-NH-D-C(=O)-O-R¹、-NR¹³-D-C(=O)-NHR¹、-NR¹³-D-NH-C(=O)-R¹。

【0026】生物基化合物或改質天然物具有 2 個以上的羧基時，2 個羧基的羥基可經 R_d 基所取代而鍵結。R_d 基較佳為下述式所示之基：



式中，R¹ 與前述為相同涵義。

【0027】R¹ 的碳數為 1 至 40，可為 2 以上、4 以上、8 以上、10 以上、12 以上、14 以上、16 以上、18 以上、或 20 以上，較佳為 8 以上或 12 以上。羥基的碳數可為 40 以下、35 以下、30 以下、25 以下、22 以下、20 以下、或 18 以下。較佳為 30 以下。例如，R¹ 的碳數可為 4 至 35、6 至 30、8 至 25 或 10 至 22。

【0028】R¹ 為可具有取代基之飽和或不飽和的羥基，較佳為可具有取代基之脂肪族羥基，更佳為脂肪族羥基。羥基可為直鏈狀、分枝鏈狀或環狀，較佳為直鏈狀或分枝鏈狀，更佳為直鏈狀。例如，R¹ 可為直鏈狀或分枝鏈狀的烷基。

【0029】R¹ 可為具有生物基起源的碳之取代基。依據 ASTM D6866 所測得之生物基度較佳係不為 0%、或為在 10% 以上，尤佳為 30% 以上，更佳為 50% 以上，最佳為 80% 以上。生物基度的上限可為 100%、95%、90% 或 85%。

【0030】R¹ 的具體例可列舉：正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、新戊基、辛基、異辛基、壬基、癸基、十一基、月桂基、十三基、十四基、十五基、棕櫚基、十七基、硬脂基、二十二基(behenyl group)、2-乙基己基、異硬脂基等烷基；油基(oleyl group)、棕櫚醯基(palmitoyl group)、二十烯基(eicosenyl group)等烯基；環己基等環烷基。

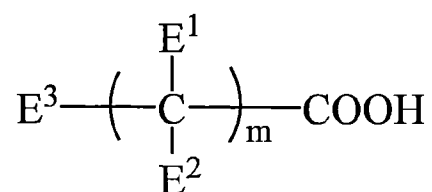
【0031】R¹ 可為具有胺基、銨基等 A 基之羥基。

A 較佳為式： $-NA^1A^2$ 或 $-N^+A^1A^2A^3B^-$ (A^1 、 A^2 及 A^3 為氫或碳數 1 至 10 的烷基，較佳為氫、碳數 1 至 3 的烷基，最佳為氫、甲基； B^- 為鹵化物離子、乙酸根離子等離子)所示之基。

【0032】 R^{11} 及 R^{12} 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 40 的烷基，較佳為氫或碳數 1 至 40 的脂肪族烴，尤佳為氫或碳數 1 至 25 的脂肪族烴，更佳為氫或碳數 1 至 10 的脂肪族烴，最佳為氫。

【0033】 R^{13} 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 40 的烷基，較佳為氫或碳數 1 至 40 的脂肪族烴，尤佳為氫或碳數 1 至 25 的脂肪族烴，更佳為氫或碳數 1 至 10 的脂肪族烴，最佳為氫。

【0034】 改質天然物較佳為：下述式所示之化合物所具有之羧基之羥基的至少一個經 R 基取代之化合物、或該羧基經 R_a 基取代之化合物；



(式中，各 E^1 為相同或不同，係氫或 $-COOH$ ；

各 E^2 為相同或不同，係氫或 $-OH$ ；

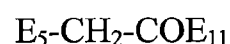
E^3 為 $-COOE^4$ (惟 E^4 為氫或碳數 1 至 22 的烷基)、 $-CH_3$ 、 $-NH_2$ 或 $-OH$ ，

m 為 0 至 10 之數)。

在 E^4 為烷基之情形下，烷基的碳數可為 1 至 4 或 1 至 10。

m 可為 1 至 8、2 至 6 或 3 至 5。

【0035】 改質天然物之例係如下列所說明。



(式中， E_5 為 NHE_6 ， E_6 為 Boc、H 及 COE_{12} 之任一者， E_{11} 及 E_{12} 分別為 R 或 OH 且至少一者為 R)；



(式中， E_7 為 NHE_6 、 COE_{12} 、 $OCOR^1$ 之任一者，較佳為 COE_{12} ， E_8 、 E_9 分別為 H、OH 或 $OCOR^1$ ， E_8 較佳為 H， E_9 較佳為 H 或 OAc， E_6 、 E_{11} 及 E_{12} 如上述所說明)；



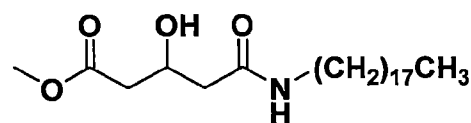
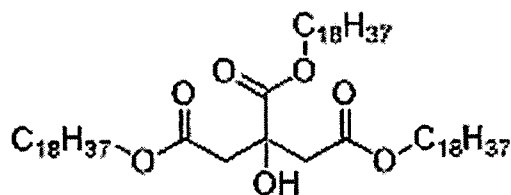
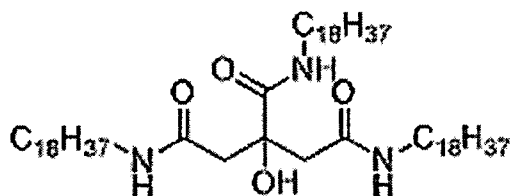
(式中， E_{10} 為 COE_{13} 或 H， E_{11} 、 E_{12} 、 E_{13} 分別為 R 或 OH 且至少一者為 R)。

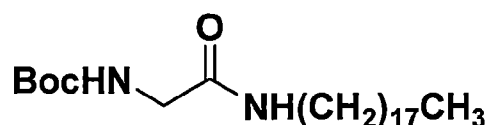
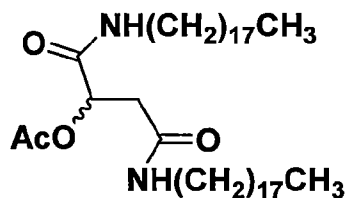
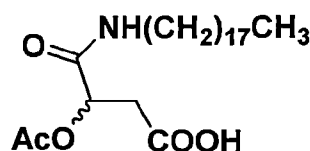
於上述例示中，R 基為 $-X-R^1$ 或 $-X-D-X'-R^1$ ，X、 R^1 、D 及 X' 如上述所說明。

於上述例示中，Ac 為乙醯基，Boc 為第三丁氧基羰基。

上述例示係表示具有 R 基之情形，惟可將上述例示中之各改質天然物中的一個或複數個 $-CO-R$ 基取代成 Ra 基。

【0036】 於數項樣態中，改質天然物的具體例係如下列所示。





(式中，Ac 為乙醯基，Boc 為第三丁氧基羰基)。

【0037】 R^1 可為聚矽氧烷基。聚矽氧烷基係例如為下述式所示之基：



(式中， R^{51} 為 O(氧原子)或碳數 1 至 10 的烴基； R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 分別為氫、烴基、碳數 1 至 40 的烷氧基、碳數 1 至 40 的烴基，且可為相同或不同；a 表示 0 以上的整數，b 表示 1 以上的整數，(a+b) 為 3 至 200)。

【0038】 R^{51} 為 O 或碳數 1 至 10 的烴基，較佳為 O 或碳數 1 至 5 的伸烷基，更佳為碳數 1 至 4 的伸烷基。

【0039】 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 分別為氫、烴基、碳數 1 至 40 的烷氧基、碳數 1 至 40 的烴基，且可為相同或不同，較佳為氫、烴基、碳數 1 至 10 的烷氧基、碳數 1 至 40 的飽和烴基、碳數 6 至 20 的芳基，尤佳為氫、烴基、碳數 1 至 3 的烷氧基、碳數 1 至 30 的飽和烴基，更佳為氫、烴基、甲基、甲氧基、伸乙基、丙基、碳數 10 至 24 的飽和烴基。

【0040】於 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 中，碳數 1 至 40 的烷基及碳數 6 至 20 的芳基可為未經取代者或是經取代者。

R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 的具體例可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基、十六基、十八基、環戊基、環己基、環庚基、苯基、甲苯基、萘基等。

【0041】於 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 中，碳數 1 至 10 的烷氧基可為直鏈狀或分枝狀。其例為甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基。

【0042】就工業上容易製造且容易取得之觀點而言， R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 較佳為氫原子或甲基，尤佳為甲基。

【0043】a 與 b 之合計為 3 至 200 或 5 至 200。就工業上容易製造、容易取得且容易處理之觀點而言，a 與 b 之合計較佳為 10 至 100，尤佳為 40 至 60。a 為 0 至 150，例如可為 1 至 100。b 的下限可為 1 或 2 或 3，b 的上限可為 150、10 或 5。

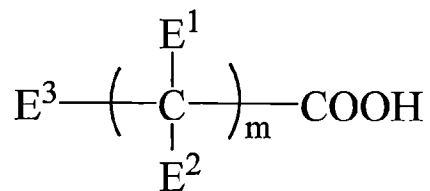
【0044】生物基化合物為具有至少一個羧基之化合物(含羧基之天然化合物)。

生物基化合物可為低分子(例如重量平均分子量未達 1000 或在 500 以下)及/或高分子。高分子的重量平均分子量可為 1000 以上、3000 以上、5000 以上、10000 以上、30000 以上、100000 以上、300000 以上、500000 以上。高分子的重量平均分子量可為 7500000 以下、5000000 以下、3000000 以下、1000000 以下、750000 以下、500000 以下、300000 以下、100000 以下、75000 以下、50000 以下。重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC: Gel Permeation Chromatography)並經聚三葡萄糖(Pullulan)換算而測定。

生物基化合物可為高分子天然物、低分子天然物或此等之衍生物。

【0045】生物基化合物(天然物或源自天然物之化合物)可為例如：甘胺酸(Glycine)、檸檬酸、蘋果酸、戊二酸、葡萄糖酸、海藻酸、丁酸、乳酸、酒石酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、綠原酸、醛醣酸、醣醛酸、醣糖二酸或其衍生物。

【0046】生物基化合物(天然物或源自天然物之化合物)較佳為下述式所示之化合物：



(式中，各 E^1 為相同或不同，係氫或 -COOH ；

各 E^2 為相同或不同，係氫或 -OH ；

E^3 為 -COOE^4 (惟 E^4 為氫或碳數 1 至 22 的烷基)、 -CH_3 、 -NH_2 或 -OH ，

m 為 0 至 10 之數)。

在 E^4 為烷基之情形下，烷基的碳數可為 1 至 4 或 1 至 10。

m 可為 1 至 8、2 至 6 或 3 至 5。

【0047】改質天然物可具有依據 ASTM D5338 所測得之生物分解性。較佳為 5% 以上，尤佳為 10% 以上，較佳為 20% 以上、30% 以上，尤佳為 50% 以上，更佳為 80% 以上，最佳為 90% 以上。生物分解性愈高，環境負荷愈少，故可謂改質天然物的生物分解性愈高愈佳。

【0048】改質天然物係可藉由使改質劑與生物基化合物的羧基進行反應而製造。使改質劑與羧基反應之合成方法之例可列舉：形成酯鍵之方法、形成醯胺鍵之方法、以及形成噁唑環(Oxazole Ring)之方法。

【0049】改質劑較佳為具有烴基之化合物，尤其是具有脂肪族烴基之化合物。改質劑之例係如下列所說明。

醇(R^1 -OH)、

胺(R^1 -NR²H)、

異氰酸酯(R^1 -N=C=O)、

異硫氰酸酯(R^1 -N=C=S)，

式中， R^1 係與前述為相同涵義(可具有取代基之碳數 1 至 40 的烴基、或聚矽氧烷)，

R^2 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 40(例如 1 至 10 或 1 至 4)的烷基。

【0050】由改質劑所進行之羧基、或羧基之烴基的取代率係大於 0、或為 1%以上、3%以上、5%以上或 10%以上，例如可為 15%以上、20%以上或 30%以上、80%以上，更佳為 90%以上或 95%以上。所謂「取代率」，意指存在於改質天然物的結構中之羧基、或羧基之烴基經改質劑所取代之平均的比率(%)。

【0051】未改質之羧基的比率(亦即羧基的殘存率)係少於 100%，可為 95%以下、90%以下、60%以下、40%以下、20%以下。「殘存率」意指存在於改質天然物的結構中之羧基未經改質劑所取代之比率(%)。

【0052】〈形成酯鍵之方法〉

使用醇(R^1 -OH)並與生物基化合物的羧基形成酯鍵。

將天然物的羧基轉換成酯基之合成法可列舉例如：

- (a)使用生物基化合物、醇(R^1-OH)、酸觸媒來形成酯鍵之方法；
- (b)使用生物基化合物、醇(R^1-OH)、縮合劑來形成酯鍵之方法；以及
- (c)將生物基化合物轉換成醯基化合物後，使用醇(R^1-OH)來形成酯鍵之方法
(分別視需要添加溶劑)。

於醇(R^1-OH)中， R^1 係與上述為相同涵義。

【0053】 脂肪族醇的具體例可列舉： CH_3OH 、 CH_3CH_2OH 、 $CH_3(CH_2)_2OH$ 、 $CH_3(CH_2)_3OH$ 、 $CH_3(CH_2)_4OH$ 、 $CH_3(CH_2)_5OH$ 、 $CH_3(CH_2)_6OH$ 、 $CH_3(CH_2)_7OH$ 、 $CH_3(CH_2)_8OH$ 、 $CH_3(CH_2)_9OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{10}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{12}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{13}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{14}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{16}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{18}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{19}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{20}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{22}OH$ 、 $CH_3(CH_2)_{23}OH$ 、 $(CH_3)_2CHOH$ 、 $(CH_3)_3COH$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2OH$ 、 $(CH_3)_3CCH_2OH$ 、 $(CH_3)_2CH(CH_2)_2OH$ 、 $(CH_3)_3C(CH_2)_{14}OH$ 、 $(CH_3)_2CH(CH_2)_{15}OH$ 、 $(CH_3)_3C(CH_2)_{18}OH$ 、 $(CH_3)_2CH(CH_2)_{18}OH$ 。

【0054】 〈形成醯胺鍵之方法〉

使生物基化合物的羧基進行反應來形成醯胺鍵。醯胺鍵係藉由使生物基化合物與胺(R^1-NR^2H)、異氰酸酯($R^1-N=C=O$)或異硫氰酸酯($R^1-N=C=S$)進行反應而形成。

【0055】 將生物基化合物的羧基轉換成醯胺基之合成法可列舉例如：

- (a)將生物基化合物與胺(R^1-NR^2H)、異氰酸酯($R^1-N=C=O$)或異硫氰酸酯($R^1-N=C=S$)之任一者混合而形成醯胺鍵之方法；
- (b)使用縮合劑，將生物基化合物與胺(R^1-NR^2H)、異氰酸酯($R^1-N=C=O$)或異硫氰酸酯($R^1-N=C=S$)之任一者形成醯胺鍵之方法；

(c)使用金屬觸媒(例如錫觸媒)，將生物基化合物與胺(R^1-NR^2H)、異氰酸酯($R^1-N=C=O$)或異硫氰酸酯($R^1-N=C=S$)之任一者形成醯胺鍵之方法；以及

(d)將生物基化合物轉換成醯基化合物後，加入胺(R^1-NR^2H)、異氰酸酯($R^1-N=C=O$)或異硫氰酸酯($R^1-N=C=S$)之任一者而形成醯胺鍵之方法。

於胺(R^1-NR^2H)、異氰酸酯($R^1-N=C=O$)及異硫氰酸酯($R^1-N=C=S$)中， R^1 係與上述為相同涵義。

【0056】 胺的具體例可列舉： CH_3NH_2 、 $CH_3CH_2NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_2NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_3NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_4NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_5NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_6NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_7NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_8NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_9NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{10}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{12}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{13}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{14}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{16}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{18}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{19}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{20}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{22}NH_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{23}NH_2$ 、 $(CH_3)_2CHNH_2$ 、 $(CH_3)_3CNH_2$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$ 、 $(CH_3)_3CCH_2NH_2$ 、 $(CH_3)_2CH(CH_2)_2NH_2$ 、 $(CH_3)_3C(CH_2)_{14}NH_2$ 、 $(CH_3)_2CH(CH_2)_{15}NH_2$ 、 $(CH_3)_3C(CH_2)_{18}NH_2$ 、 $(CH_3)_2CH(CH_2)_{18}NH_2$ 。

【0057】 異氰酸酯的具體例可列舉： CH_3NCO 、 CH_3CH_2NCO 、 $CH_3(CH_2)_2NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_3NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_4NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_5NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_6NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_7NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_8NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_9NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{10}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{12}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{13}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{14}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{16}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{18}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{19}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{20}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{22}NCO$ 、 $CH_3(CH_2)_{23}NCO$ 、 $(CH_3)_2CHNCO$ 、 $(CH_3)_3CNCO$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2NCO$ 、

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{NCO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{NCO}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_{14}\text{NCO}$ 、
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{NCO}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_{18}\text{NCO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_{18}\text{NCO}$ 。

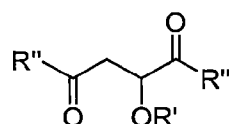
【0058】異硫氰酸酯的具體例可列舉： CH_3NCS 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NCS}$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NCS}$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{NCS}$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{NCO}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NCO}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{NCO}$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NCO}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{NCS}$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{NCS}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{NCS}$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{NCS}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNCS}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CNCS}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NCS}$ 、
 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{NCS}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{NCS}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_{14}\text{NCS}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{NCS}$ 、
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_{18}\text{NCS}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_{18}\text{NCS}$ 。

【0059】 R^{21} 較佳為可具有取代基之碳數 1 至 40 的脂肪族烴基。碳數較佳為 4 以上，尤佳為 6 以上，更佳為 8 以上，較佳為 35 以下，尤佳為 30 以下，更佳為 25 以下。

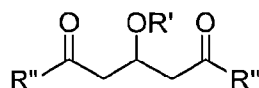
【0060】本揭示中，較佳為經 1 級胺所改質之改質天然物。

【0061】本揭示係提供一種屬於新穎化合物之蘋果酸化合物或戊二酸化合物。

蘋果酸化合物或戊二酸化合物為下述式所示之化合物：



或



式中，各 R'' 為相同或不同，係-OH、-OCH₃ 或-NH-R¹ (R¹ 為可具有取代基之碳數 1 至 40 的烴基)；

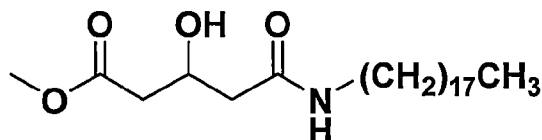
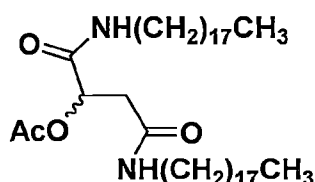
R' 為氫或乙醯基。

雖可僅有 1 個 R'' 為-NH-R¹，惟較佳係 2 個 R'' 同時為-NH-R¹。

【0062】 R¹ 較佳為碳數 12 至 22 的烴基，特佳為烷基。

R' 較佳為乙醯基。

【0063】 蘋果酸化合物或戊二酸化合物的具體例係如下列所示。



【0064】 〈耐油劑〉

由於改質天然物具有耐油性，所以可用來作為「耐油劑」。耐油劑可為含有改質天然物之組成物，或者是耐油劑僅由改質天然物所組成。耐油劑亦可更具有耐水性、撥水性、撥油性。耐油劑中，除了含有改質天然物之外，亦可含有液狀介質(水、有機溶劑或此等之混合溶液)。耐油劑可更含有選自界面活性劑、分散劑、封端異氰酸酯化合物等交聯劑及添加劑中的至少一種。

【0065】 相對於耐油劑，改質天然物的量可為 0.01 重量%以上、0.1 重量%以上、1 重量%以上、10 重量%以上、20 重量%以上或 30 重量%以上。相對於耐

油劑，改質天然物的量可為 100 重量%以下、95 重量%以下、90 重量%以下或 80 重量%以下。

【0066】耐油劑可含有液狀介質。液狀介質係單獨為水、單獨為有機溶劑、或是水與有機溶劑之混合物，較佳係單獨為水。

【0067】相對於耐油劑，液狀介質的量可為 60 重量%以上、80 重量%以上或 90 重量%以上，液狀介質的量可為未達 100 重量%、或可為 99 重量%以下、95 重量%以下、90 重量%以下或 80 重量%以下。

【0068】〈界面活性劑或分散劑〉

耐油劑可不含有或含有界面活性劑(乳化劑)或分散劑。

於反應時或反應後，可添加少量(例如相對於改質天然物 100 重量份而為 0.01 至 100 重量份或 0.01 至 50 重量份，例如為 0.1 至 30 重量份)的界面活性劑或分散劑。一般而言，在添加界面活性劑或分散劑時，會使水分散體的穩定性提升。

【0069】界面活性劑較佳係含有選自陽離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑以及兩性界面活性劑中之一種以上的界面活性劑，更佳係使用非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、或非離子性界面活性劑與陽離子性界面活性劑之組合。

【0070】亦可為非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑以及兩性界面活性劑的各界面活性劑之一種或兩種以上的組合。

相對於改質天然物 100 重量份，界面活性劑或分散劑的添加量係能夠以 0.01 重量%以上、0.1 重量%以上、1 重量%以上、5 重量%以上、10 重量%以上、30 重量%以上、50 重量%以上，再者，100 重量%以下、95 重量%以下、90 重量%

以下、70 重量%以下來添加。一般而言，在添加界面活性劑或分散劑時，會使水分散體的穩定性提升。

【0071】非離子性界面活性劑(乳化劑)或分散劑之例可列舉：甘油脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚氧伸乙基烷醚、聚氧伸乙基烷基苯醚、聚氧伸乙基聚氧伸丙基烷醚、聚氧伸乙基聚氧伸丁基烷醚、聚氧伸乙基聚氧伸丙基二醇、脂肪酸聚乙二醇、脂肪酸聚氧伸乙基山梨糖醇酐、脂肪酸烷醇醯胺、聚氧伸乙基亞胺乙氧化物等。

【0072】陽離子性界面活性劑(乳化劑)或分散劑之例係有烷基胺鹽、四級銨鹽，烷基胺鹽可列舉單烷基胺鹽、二烷基胺鹽、三烷基胺鹽，四級銨鹽可列舉氯化三甲基銨鹽、氯化二烷基二甲基銨鹽、氯化烷基二甲基苄基銨。

【0073】陰離子性界面活性劑(乳化劑)或分散劑係有羧酸鹽、磺酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽等，就例子而言，羧酸鹽可列舉脂肪族單羧酸鹽、烷醚羧酸鹽，磺酸鹽可列舉二烷基磺酸基琥珀酸鹽、烷磺酸鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽，硫酸酯鹽可列舉烷基硫酸鹽、油脂硫酸酯鹽，磷酸酯鹽可列舉烷基磷酸鹽、聚氧伸乙基烷醚磷酸鹽。

【0074】兩性界面活性劑(乳化劑)或分散劑之例可列舉：烷基甜菜鹼、脂肪醯胺丙基甜菜鹼、2-烷基-N-羧基甲基-N-羥基乙基咪唑啉鎘鹽、烷基二伸乙基三胺基乙酸、二烷基二伸乙基三胺基乙酸、氧化烷胺。

【0075】於改質天然物的反應中或反應後添加界面活性劑(乳化劑)或分散劑時，可進行加熱。在加入改質天然物與分散劑後，可在加熱熔解後進行分散，亦可加入溶液(較佳為水)且更進一步進行加熱並分散或溶解。加熱溫度可為 40℃ 以上、60℃ 以上、80℃ 以上。

【0076】耐油劑可不含有或含有封端異氰酸酯化合物。封端異氰酸酯化合物係可在羧基的取代反應前添加，亦可在反應後(例如固化步驟前)添加。

【0077】封端異氰酸酯化合物較佳為封端甲苯二異氰酸酯、封端六亞甲基二異氰酸酯、封端二苯基甲烷二異氰酸酯等封端異氰酸酯。

【0078】相對於改質天然物 100 重量份，封端異氰酸酯化合物的量可為 15 重量份以下、10 重量份以下、7.5 重量份以下、5 重量份以下、2.5 重量份以下。

【0079】耐油劑可含有添加劑。添加劑之例為：黏合劑樹脂、分散劑、耐水劑、耐油劑、撥水劑、撥油劑、乾燥速度調整劑、交聯劑、成膜助劑、相容劑、防凍劑、黏度調整劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、pH 調整劑、消泡劑、質地調節劑、潤滑性調整劑、抗靜電劑、親水劑、抗菌劑、防腐劑、防蟲劑、芳香劑、阻燃劑、增產劑、上漿劑、紙力增強劑、填料。

【0080】增產劑之例可列舉：硫酸鋁、丙烯酸系聚合物、澱粉、改質澱粉、纖維素、改質纖維素、二氧化矽等。

【0081】上漿劑之例可列舉：松香系上漿劑、烷基烯酮二聚物(AKD)、烯基琥珀酸酐(ASA)、聚乙烯醇(PVA)、改質澱粉、苯乙烯-丙烯酸系共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸系共聚物等。

【0082】pH 調整劑之例可列舉：乳酸、二氧化碳、琥珀酸、葡萄糖酸、檸檬酸、檸檬酸三鈉、磷酸、碳酸鉀、碳酸氫鈉等。

【0083】填料之例可列舉：滑石、高嶺土、碳酸鈣、氧化鈦、硫酸鋇。

【0084】紙力增強劑之例可列舉：脲甲醛樹脂、三聚氰胺甲醛樹脂、聚醯胺多胺環氧氯丙烷(PAE)、聚乙烯胺(PVAm)、改質澱粉或聚丙烯醯胺、聚乙烯醇等。

【0085】相對於改質天然物 100 重量份，添加劑的量係多於 0，較佳為 0.1 重量份以上，更佳為 1 重量份以上，且為 100 重量份以下，尤佳為 80 重量份以下，更佳為 50 重量份以下。

【0086】〈耐油劑及改質天然物的特性〉

改質天然物中之官能基(側鏈)的熔點較佳為 0°C 以上或不存在，較佳為 20°C 以上、40°C 以上、60°C 以上。此外，官能基(側鏈)的熔點較佳為 180°C 以下、140°C 以下、120°C 以下。藉由使官能基(側鏈)的熔點位於上述範圍，而使對溫度之耐性提升，尤其從高溫耐油性之觀點等來看為佳。在此，改質天然物中的官能基(側鏈)係預想為改質天然物的 R 基，尤其是碳數 1 至 40 的烴基。關於改質天然物中之官能基(側鏈)的熔點，在將改質天然物的固體從低溫開始升溫時，為改質天然物之 R 基的排列配置崩解之溫度，亦可為改質天然物的玻璃轉移溫度。

【0087】關於耐油劑，正十六烷的接觸角(玻璃基板上)為 5°以上、10°以上或 15°以上，較佳為 20°以上、25°以上，尤佳為 30°以上，最佳為 35°以上，亦可為 40°以上。藉由使正十六烷的接觸角位於上述範圍，而使耐油劑的撥液性優異，尤其從耐油性之觀點等來看為佳。

【0088】改質天然物的熔點較佳為 20°C 以上，尤佳為 40°C 以上，更佳為 60°C 以上，最佳為 80°C 以上。此外，耐油劑的熔點較佳為 200°C 以下、180°C 以下、160°C 以下。藉由使耐油劑的熔點位於上述範圍，而使處理於纖維製品時之被覆性或對溫度之耐性提升，尤其從高溫耐油性之觀點等來看為佳。

【0089】改質天然物的玻璃轉移溫度較佳為 0°C 以上或不存在，尤佳為 20°C 以上或不存在，更佳為 40°C 以上或不存在，最佳為 60°C 以上或不存在。此外，耐油劑的玻璃轉移溫度較佳為 180°C 以下、140°C 以下、120°C 以下。藉由使耐油

劑的玻璃轉移溫度位於上述範圍，而使處理於纖維製品時之被覆性或對溫度之耐性提升，尤其從高溫耐油性之觀點等來看為佳。

【0090】改質天然物的濃度為 14.8mg/mL 之耐油劑(溶液或分散液)的黏度較佳為 3cP 以上、5cP 以上、7cP 以上或 10cP 以上。此外，改質天然物的濃度為 14.8mg/mL 之耐油劑(溶液或分散液)的黏度較佳為 1000cP 以下、500cP 以下或 100cP 以下。藉由使溶液(或分散液)的黏度位於上述範圍，而使處理於纖維製品時之被覆性提升，尤其從耐油性之觀點等來看為佳。

【0091】藉由設定為 0mil 之 Baker 式撒布機，將改質天然物的濃度為 14.8mg/mL 之耐油劑(溶液或分散液)塗佈於紙密度為 0.58g/cm^3 之基重 45g/m^2 之紙的原紙上並進行乾燥，重複進行三次此操作，然後在 70°C 至 100°C 的溫度進行 10 分鐘退火，如此製作之處理紙的透氣度較佳為 10000s/100cc 以下，尤佳為 5000s/100cc 以下，更佳為 3000s/100cc 以下，最佳為 1000s/100cc 以下。

【0092】耐油劑之十六烷的接觸角與熔點之組合的較佳範圍(十六烷接觸角 $\times$ 熔點)，可為 5° 以上 $\times$ 0°C 以上、 10° 以上 $\times$ 20°C 以上、 20° 以上 $\times$ 40°C 以上、 30° 以上 $\times$ 60°C 以上。

【0093】〈耐油劑的用途〉

耐油劑亦可用來作為耐水劑、撥水劑、撥油劑、防污劑、髒污脫離劑、剝離劑或脫模劑等各種劑或其成分。

【0094】耐油劑可用來作為外部處理劑(表面處理劑)或內部處理劑等處理劑或其成分。

【0095】藉由耐油劑來處理基材，而使改質天然物可於基材表面形成表面塗覆結構。

【0096】可藉由以往已知的方法將耐油劑施用在被處理物(基材)並附著於基材表面，而形成表面塗覆結構。通常係採用下述方法：將改質天然物分散於有機溶劑或水而稀釋，然後藉由浸漬塗佈、噴霧塗佈、泡沫塗佈等已知的方法來附著於被處理物的表面並乾燥之方法。此外，亦可視需要而一起施用適當的交聯劑(例如封端異氰酸酯化合物)並進行固化。再者，亦可於改質天然物中添加防蟲劑、柔軟劑、抗菌劑、阻燃劑、抗靜電劑、塗料固著劑、防皺劑、上漿劑、紙力增強劑等而併用。

【0097】藉由耐油劑進行處理之被處理物可列舉：纖維製品、石材、濾網(例如靜電濾網)、防塵罩、燃料電池的零件(例如氣體擴散電極及氣體擴散支撐體)、玻璃、木、皮革、毛皮、石棉、磚塊、水泥、金屬及氧化物、窯業製品、塑膠、塗覆面以及石膏等。

【0098】纖維製品可列舉各種以纖維製品所列舉之例，可列舉例如布製品或紙製品。

【0099】布製品之例可列舉：棉、麻、羊毛、絲等動植物性天然纖維；聚醯胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等合成纖維；縲縈、乙酸酯等半合成纖維；玻璃纖維、碳纖維、石棉纖維等無機纖維；或是此等之混合纖維。布製品包括織物、編物及不織布、衣料型態的布及毯，亦可對構成布之前之狀態的纖維、紗線、中間纖維製品(例如棉條或粗紗等)進行處理。

【0100】紙製品之例可列舉：由「牛皮紙漿或是亞硫酸鹽紙漿等之經漂白或未經漂白之化學紙漿，碎木紙漿、機械紙漿或熱機械紙漿等之經漂白或未經漂白之高產率紙漿，舊報紙、舊雜誌、舊紙箱或脫墨舊紙等舊紙紙漿等」所構成之紙；由紙所製作之容器；由紙所製作之成形體等。紙製品的具體例為：食品包裝

紙、石膏板原紙、塗層原紙、中質紙、一般襯料及芯材、中性純白捲紙、中性襯料、防鏽襯料及金屬合紙、牛皮紙、中性印刷筆記用紙、中性塗層原紙、中性 PPC 用紙、中性感熱用紙、中性壓敏原紙、中性噴墨用紙及中性資訊用紙、模具紙(模具容器)等。由於本揭示之改質天然物的耐油性(例如高溫耐油性)優異，所以適用於要求耐油性之用途，尤其是食品包裝材料及食品容器。

【0101】可藉由已知為以液體來處理纖維製品之方法中之任一方法，將耐油劑施用在纖維狀基材(例如纖維製品、紙漿等纖維原料等)。纖維狀基材係意指纖維製品與纖維原料兩者。在纖維製品為布時，可將布浸漬於溶液(或分散液)，或可將溶液(或分散液)附著或噴霧於布。處理可為外部添加處理或內部添加處理。在纖維製品為紙時，可塗佈在紙，或可將溶液(或分散液)附著或噴霧於紙，或者是可與製紙前的紙漿漿液混合來進行處理。處理可為外部添加處理或內部添加處理。

【0102】可將耐油劑施用在預先形成之纖維製品(尤其是紙、布等)，或可在製紙的各階段中(例如紙的乾燥期間中)施用。

【0103】或者是，纖維狀基材可為皮革。為了使皮革具有疏水性及疏油性，可在皮革加工的各階段中(例如皮革之濕潤加工的期間中或是皮革之精整的期間中)，由水溶液或水性乳化物將耐油劑施用在皮革。

【0104】耐油劑亦可用來作為外部脫模劑。例如可容易地將基材的表面從其他表面(該基材中的其他表面或其他基材的表面)剝離。

〈處理〉

所謂「處理」，係意指藉由浸漬、噴霧、塗佈等將耐油劑(處理劑)施用在被處理物。藉由處理，使屬於耐油劑的有效成分之改質天然物滲透於被處理物的內部及/或附著於被處理物的表面。

【0105】為了顯現耐油性，對經處理之被處理物(基材)進行乾燥，較佳係在例如改質天然物之玻璃轉移溫度(T_g)以上的溫度(例如 40°C 以上、 60°C 以上、 80°C 以上的溫度，或是 250°C 以下、 200°C 以下的溫度)進行加熱。藉由以改質天然物之 T_g 以上的溫度來進行處理，有時會引起側鏈的排列配置。更佳為熔點以上(T_m)的溫度。藉由以改質天然物之 T_m 以上的溫度來進行處理，而使基材表面被改質天然物所被覆。藉此可形成疏水性優異之表面塗覆結構。

【0106】在將耐油劑以液體狀態來進行處理時，為了提高脫溶劑(脫水)性或改質天然物與基材之密著性，對經處理之纖維狀基材可進行加壓，壓力係大於 0.1MPa ，較佳以 0.15MPa 以上，更佳以 0.2MPa 以上進行處理。

【0107】〈紙用添加劑〉

耐油劑尤其適用於紙用添加劑。含有耐油劑之紙用添加劑，除了耐油劑之外，亦可用來作為耐水劑、撥水劑及/或撥油劑。紙用添加劑較佳為溶液、乳劑或氣溶膠的型態。紙用添加劑可含有改質天然物及介質(例如有機溶劑及水等液狀介質)，較佳為改質天然物的水分散體。於紙用添加劑中，改質天然物的濃度可為例如 0.01 至 50 重量%。紙用添加劑可不含界面活性劑。

【0108】紙用添加劑所含有之溶液(有機溶劑、水)的去除，係可藉由在 40°C 以上、 60°C 以上、 80°C 以上的溫度或是 250°C 以下、 200°C 以下的溫度下，將改質天然物溶液(分散液)進行加熱。

【0109】紙用添加劑可用以對紙基材進行處理(例如表面處理)。紙用添加劑可藉由以往已知的方法而施用於被處理物。通常係採用下述方法：將紙用添加劑分散於有機溶劑或水而稀釋，然後藉由浸漬塗佈、噴霧塗佈、泡沫塗佈等已知的方法來附著於被處理物的表面並乾燥之方法(表面處理)。被處理物的紙基材可列舉：紙、由紙所製作之容器、由紙所製作之成形體(例如紙漿模具)等。本揭示之改質天然物係良好地附著於紙基材。在此，所謂附著，係意指物理性結合或化學性結合。藉由使改質天然物附著於紙基材而得到耐油紙。

【0110】以上已說明實施型態，惟應可理解在不脫離申請專利範圍的主旨及範圍下可進行型態或細節的各種變更。

[實施例]

【0111】其次，列舉實施例來具體地說明本揭示。惟此等說明並非用以限定本揭示。於以下之說明中，「份」、「%」或「比」在未特別言明時係表示「重量份」、「重量%」或「重量比」。

【0112】以下所使用之試驗方法係如下說明。

【0113】處理紙的製作

調製使作為木材紙漿之 LBKP(闊葉樹漂白牛皮紙漿)與 NBKP(針葉樹漂白牛皮紙漿)的重量比率為 60 重量%與 40 重量%且紙漿的濾水度為 400mL (Canadian Standard Freeness：加拿大標準自由度)之紙漿漿液，將濕潤紙力劑、上漿劑添加於此紙漿漿液中，藉由長網造紙機，將紙密度為 0.58g/cm^3 之基重 45g/m^2 的紙用來作為外部添加處理(施膠處理)的原紙。此原紙的耐油性(KIT 值)為 0，耐水性(Cobb 值)為 52g/m^2 。

【0114】就乳化劑及分散劑而言，係使用：聚氧伸乙基烷醚、聚氧伸乙基聚氧伸丙基烷醚、聚氧伸乙基聚氧伸丁基烷醚、聚氧伸乙基聚氧伸丙基二醇、烷基胺鹽、四級銨鹽、羧酸鹽、聚伸乙基亞胺乙氧化物或此等之類似化合物。

【0115】於使用有機溶劑來製作改質天然物溶液(或分散液)時，係藉由間隙設定為 0mil 之 Baker 式撒布機，將 $14.9\text{mg}/\text{cm}^3$ 的改質天然物溶液(或分散液)(使用三氯甲烷或甲苯或丙酮作為溶劑)塗佈於原紙並進行乾燥，重複進行三次此操作，然後在 70°C 進行 10 分鐘退火而製作出處理紙。

【0116】於使用水來製作改質天然物水溶液(或分散液)時，係藉由間隙設定為 0mil 之 Baker 式撒布機，將 1wt% 的改質天然物水溶液(或分散液)塗佈於原紙並進行乾燥，重複進行三次此操作，然後在 100°C 進行 10 分鐘退火而製作出處理紙。

【0117】KIT 試驗(耐油性)

藉由 3M KIT 測試(TAPPI T-559cm-02)進行測定。3M KIT 測試法中，係將調配有蓖麻油、甲苯、庚烷之試驗油置於處理紙的表面，於 15 秒後拭去試驗油時，依據油是否有滲染到處理紙來進行評定。以 KIT 號碼 1 至 6 的試驗油來實施試驗，並將未觀察到滲染之最大的 KIT 號碼作為耐油性的評定結果。

【0118】玉米油耐性評定(耐油性)

將玉米油置於處理紙的表面，於 15 秒後拭去試驗油時，依據油是否有滲染到處理紙來進行評定。無滲染者為「○」，有觀察到滲染者為「×」。

【0119】撥液性(靜態接觸角)

關於撥液性，係將改質天然物之固形分濃度 1.0%的溶液(或分散液)旋轉塗佈於貼附有賽珞凡膜(Cellophane Film)之玻璃基板上，並測定靜態接觸角。靜態接觸角係將 2 μ L 的十六烷(HD)滴在塗膜上，並測定滴到 1 秒後的接觸角而得。

【0120】透氣度

使用安田精機製作所股份有限公司製的自動 GURLEY 式透氣度試驗機(製品 No. 323-AUTO、透氣孔徑直徑 28.6 ± 0.1 mm)，依據 JIS P8117(2009)來測定處理紙的透氣度(透氣阻力)。

【0121】熔點

熔點係使用微差掃描熱析儀進行測定而得。將吸熱最大之峰值的溫度設為改質天然物的熔點，其次將吸熱大之峰值的溫度設為改質天然物中之官能基(側鏈)的熔點。

【0122】模具的製作

使用自動模具成型機，將模具進行成型。於下部，係在已設置有多數個吸孔之金屬製紙漿模具成形模的上方配置網狀體，於上部，則配置金屬製的槽，並且，將紙漿漿液注入上部的金屬槽。藉由真空泵，從紙漿模具成形模之與配置有網狀體的側為相反之側，經由紙漿模具成形模及網狀體，以 0.1 至 1 MPa 將含紙漿之水性組成物進行抽吸及脫水，以使含紙漿之水性組成物中所含有之固形分(紙漿等)堆積於網狀體上，而得到紙漿模具中間物。繼而，使用已加溫至 60 至 200°C 之金屬製之公母成形模，從其上下方，在 0.1 至 1 MPa 的壓力下，將所得之紙漿模具中間物進行乾燥。藉此，製造出成形為容器形狀之紙漿模具製品。

【0123】實用耐油試驗

將 65°C 的玉米油 100mL 注入模具，於室溫放置 45 分鐘後，評定模具的滲油程度。依據滲染程度，將評定數值設定如下。

5：於內側無滲染。

4：於內側有滲染。於裡側無滲染。

3：於內側有滲染。於裡側有些許滲出。

2：於內側有滲染。往裡側之滲出係未達面積的 50%。

1：於內側有滲染。往裡側之滲出係面積的 50% 以上且未達 100%。

0：滲出至裡側整體。

【0124】實用耐水試驗

將 100°C 的水 100mL 注入模具，於室溫放置 30 分鐘後，評定模具的滲染程度。依據滲染程度，將評定數值設定如下。

5：於內側無滲染。

4：於內側有滲染。於裡側無滲染。

3：於內側有滲染。於裡側有些許滲出。

2：於內側有滲染。往裡側之滲出係未達面積的 50%。

1：於內側有滲染。往裡側之滲出係面積的 50% 以上且未達 100%。

0：滲出至裡側整體。

【0125】實施例 1

將攪拌器、檸檬酸 2.8g、十八烷基胺 13g 加入具備迴流冷凝器及迪安-斯塔克(Dean-Stark)蒸餾器之反應容器中，加熱至 70°C 並加入甲苯 20mL。於 135°C 加熱攪拌 64 小時。將反應容器冷卻至室溫，更進一步加入甲苯 20mL，依序以丙酮、乙醇來洗淨，而得到改質天然物。所得之改質天然物的生物基度為 100%。

此外，將此改質天然物的熔點，以及製作含有此改質天然物之 14.9mg/cm³ 的三氯甲烷溶液並評定 KIT 試驗、玉米油耐性、撥液性、透氣度後之結果呈示於表 1。

【0126】 實施例 2

將攪拌器、檸檬酸 1.9g、硬脂醇 11g、甲苯 15mL 加入具備迴流冷凝器及迪安-斯塔克蒸餾器之反應容器中，一面攪拌一面滴入硫酸 0.2g。緩慢地升溫至 140℃，於 140℃加熱攪拌 3 小時。冷卻至室溫後，追加三氯甲烷 30mL 並進行加溫使其溶解後，使用乙醇來洗淨，而得到改質天然物。所得到之改質天然物的生物基度為 100%。此外，將此改質天然物的熔點，以及製作含有此改質天然物之 14.9mg/cm³ 的三氯甲烷溶液並評定 KIT 試驗、玉米油耐性、撥液性、透氣度後之結果呈示於表 1。

【0127】 比較例 1

使用纖維素(20μm Powder)作為耐油劑並評定 KIT 試驗、玉米油耐性、撥液性、透氣度。將結果呈示於表 1。

【0128】 [表 1]

	KIT (分數)	玉米油	靜態接觸角 (°)	熔點 (°C)	透氣度 (s/100cc)
實施例 1	4	○	46.5	100	231.7
實施例 2	4	○	41.1	60	229.3
比較例 1	0	×	—	—	255

【0129】 實施例 3

加入實施例 1 所得到之改質天然物 30mg、油酸鈉 30mg、水 0.3g 並以 100℃進行加熱後，以使改質天然物成為 1wt%之方式加入熱水，一面加熱至 90℃一面藉由超音波均質機進行分散，而製作分散液。使用此分散液並評定 KIT 試驗、玉米油耐性、透氣度。將結果呈示於表 2。

【0130】 [表 2]

	KIT (分數)	玉米油	透氣度 (s/100cc)
實施例 3	5	○	632.5
比較例 1	0	×	255

【0131】 實施例 4

加入實施例 1 所得到之改質天然物 500mg、乳化劑(聚氧伸乙基油醚)500mg 並以 110℃進行加熱後，以使改質天然物成為 1wt%之方式加入熱水，一面加熱至 90℃一面藉由機械剪切均質機進行分散，得到分散液。

【0132】 實施例 5

除了將乳化劑變更為油酸鈉之外，進行與實施例 4 所記載之方法相同的操作，而得到分散液。

【0133】 實施例 6 至 9

在經打漿成濾水度為 550cc(Canadian Freeness)之 70 份的闊葉樹漂白牛皮紙漿與 30 份的針葉樹漂白牛皮紙漿之混合物之 1.4 重量%的水分散液 700g 中，加入水 1300mL。一面攪拌，一面相對於紙漿重量使改質天然物以固形分濃度計而成為如表 3 所記載者之方式添加實施例 4、5 所得到之改質天然物的水分散液，調製紙漿漿液。

【0134】 模具成型

將實施例 6 至 9 的紙漿漿液投入自動模具試驗機，以壓力 0.3MPa、溫度 80℃進行 10 秒加壓後，再以壓力 0.3MPa、溫度 180℃進行 60 秒加壓，藉此製作重量約 10g 的紙漿模具。對所得之紙漿模具進行實用耐油試驗及實用耐水試驗。將結果呈示於表 3。

【0135】 比較例 2

在經打漿成濾水度為 550cc(Canadian Freeness)之 70 份的闊葉樹漂白牛皮紙漿與 30 份的針葉樹漂白牛皮紙漿之混合物之 1.4 重量%的水分散液 700g 中，加入水 1300mL，然後將所調製之紙漿漿液投入自動模具試驗機中，以壓力 0.3MPa、溫度 80℃進行 10 秒加壓後，再以壓力 0.3MPa、溫度 180℃進行 60 秒加壓，藉此製作重量約 10g 的紙漿模具。對所得之紙漿模具進行實用耐油試驗及實用耐水試驗。將結果呈示於表 3。

【0136】 [表 3]

	含有改質天然物 之水分散液	改質天然物 固形分濃度(wt%)	實用耐油試 驗	實用耐水試 驗
實施例 6	實施例 4	10	4	4
實施例 7	實施例 4	5	4	—
實施例 8	實施例 4	2.5	2	—
實施例 9	實施例 5	10	4	—
比較例 2	—	—	0	0

【0137】 實施例 10

加入實施例 1 所得之改質天然物 100mg、聚氧伸乙基三甲基壬醚 10mg、異丙醇 300mg 並以 85℃進行加熱時，改質天然物溶解。對其以使改質天然物成

為 1wt%-方式添加熱水後，藉由 Sugino Machine 股份有限公司製的 Star Burst Mini(型號 HJP-25001)以 245MPa 進行 3 次粉碎而得到分散液。

【0138】 實施例 11 至 15

除了將聚氧伸乙基三甲基壬醚變更為表 4 的乳化劑或分散劑之外，進行與實施例 10 所記載之方法相同的操作，而得到分散液。

[表 4]

	乳化劑(分散劑)
實施例 10	聚氧伸乙基三甲基壬醚
實施例 11	聚氧伸乙基聚氧伸丁基烷醚
實施例 12	聚氧伸乙基聚氧伸丙基烷醚
實施例 13	聚氧伸乙基丁醚
實施例 14	聚氧伸乙基聚氧伸丙基-2-乙基己醚
實施例 15	聚氧伸乙基聚氧伸丙基二醇

【0139】 實施例 16 至 18

將改質天然物的濃度變更為 10wt%，將粉碎次數變更為 1 次，將乳化劑或分散劑變更如表 5 所記載般，除此之外，進行與實施例 10 至 15 所記載之方法相同的操作，而得到分散液。與改質天然物的濃度為 1wt%-情形相比，分散性提升。

【0140】 模具成型

在經打漿成濾水度為 550cc(Canadian Freeness)-之 70 份的闊葉樹漂白牛皮紙漿與 30 份的針葉樹漂白牛皮紙漿之混合物之 1.4 重量%-的水分分散液 700g 中，加入水 1300mL。一面攪拌，一面相對於紙漿重量使改質天然物以固形分濃度計而成為 2.5%-方式添加實施例 16 至 18 所得到之改質天然物的水分分散液，調製紙

漿漿液。將此紙漿漿液投入自動模具試驗機中，以壓力 0.3MPa、溫度 80℃ 進行 10 秒加壓後，再以壓力 0.3MPa、溫度 180℃ 進行 60 秒加壓，藉此製作重量約 10g 的紙漿模具。對所得到之紙漿模具進行實用耐油試驗。將結果呈示於表 5。

[表 5]

	乳化劑(分散劑)	實用耐油試驗 底部(分數)	實用耐油試驗 側面(分數)
實施例 16	聚氧伸乙基二醇三甲基壬醚	2	1
實施例 17	聚氧伸乙基聚氧伸丁基烷醚	3	2
實施例 18	聚氧伸乙基聚氧伸丙基烷醚	2	1

【0141】 實施例 19

於乳化劑 A(聚氧伸乙基聚氧伸丙基烷醚)200mg 中加入水 17.8g 而調製乳化劑水溶液(分散液)後，添加實施例 1 所得到之改質天然物 2g 並進行攪拌，然後藉由 Star Burst Mini 以 245MPa 進行 3 次粉碎，而得到分散液。

【0142】 實施例 20

於乳化劑 A(聚氧伸乙基聚氧伸丙基烷醚)10mg、乳化劑 B(氯化雙羥基乙基烷基甲基銨)53mg 中加入水 17.8g 而調製乳化劑水溶液(分散液)後，添加實施例 1 所得到之改質天然物 2g 並進行攪拌，然後藉由 Star Burst Mini 以 245MPa 進行 3 次粉碎，而得到分散液。

【0143】 實施例 21 至 28

除了將乳化劑 B、添加劑變更如表 6 所記載般之外，進行與實施例 20 所記載之方法相同的操作，而得到分散液。

【0144】 模具成型

在經打漿成濾水度為 550cc(Canadian Freeness)之 70 份的闊葉樹漂白牛皮紙漿與 30 份的針葉樹漂白牛皮紙漿之混合物之 1.4 重量%的水分散液 700g 中，加入水 1300mL。一面攪拌，一面相對於紙漿重量使改質天然物以固形分濃度計而成為 2.5%之方式添加實施例 21 至 28 所得到之改質天然物的水分散液，調製紙漿漿液。將此紙漿漿液投入自動模具試驗機中，以壓力 0.3MPa、溫度 80℃ 進行 10 秒加壓後，再以壓力 0.3MPa、溫度 180℃ 進行 60 秒加壓，藉此製作重量約 10g 的紙漿模具。對所得到之紙漿模具進行實用耐油試驗。將結果呈示於表 6。

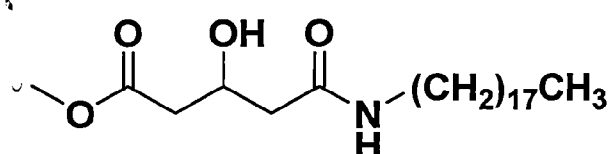
[表 6]

	乳化劑(分散劑)A (mg)	乳化劑(分散劑)B	乳化劑(分散劑)B (mg)	添加劑	添加劑量	實用耐油 試驗	實用耐油 試驗
實施例 19	200					2	1
實施例 20	10	氯化雙羥基乙基烷基甲基銨	53			2.5	2
實施例 21	10	氯化二(聚氧伸乙基)油基甲基銨	53			2.5	1.5
實施例 22	10	聚伸乙基亞胺	40			2	2
實施例 23	10	聚伸乙基亞胺乙氧化物	50			2.5	2
實施例 24	10	氯化月桂基甲基苄基銨	80			3.5	2.5
實施例 25	10	氯化十二基三甲基銨	133			3	2.5
實施例 26	10	椰子胺乙酸酯	40			3	2
實施例 27	10	氯化雙羥基乙基烷基甲基銨	53	乙酸	1 滴	3	2.5
實施例 28	10	氯化雙羥基乙基烷基甲基銨	53	檸檬酸	2mg	4	2.5

【0145】 實施例 29

將 3-羥基戊二酸二甲酯 3.24g 溶解於脫水甲苯 20.0mL 後，添加硬脂胺 2.91g，以油浴溫度 132℃ 攪拌一晚。隔天冷卻至室溫後，添加甲醇 30mL，過濾反應溶液。將固體進行乾燥而得到 2.75g 的化合物 A。

【0146】 (化合物 A)



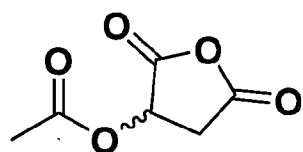
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.87 (t, 3 H), 1.10-1.50 (m, 32 H), 2.30-2.42 (m, 2 H), 2.45-2.54 (m, 2 H), 3.20-3.24 (m, 2 H), 3.73 (s, 3 H), 4.34-4.45 (m, 1 H), 5.99 (br s, 1 H).

【0147】製作以 $14.9\text{mg}/\text{cm}^3$ 含有化合物 A 之三氯甲烷溶液，評定 KIT 試驗、玉米油耐性。將結果呈示於表 7。

【0148】實施例 30

將 D,L-蘋果酸 0.15g 溶解於乙醯氯 10.0mL 後，以油浴溫度 60°C 攪拌 5 小時。5 小時後，進行濃縮乾固，而得到中間化合物 0.18g。

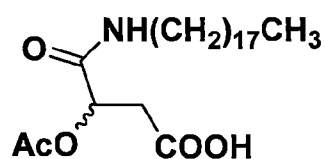
【0149】(中間化合物)



^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.21 (s, 3 H), 3.39 (dd, 1 H), 3.03 (dd, 1 H), 5.52 (dd, 1 H).

將上述中間化合物 0.18g 溶解於脫水二氯甲烷 20.0mL 後，添加硬脂胺 0.46g，以油浴溫度 40°C 攪拌一晚。隔天於濃縮乾固後，在懸浮於 6mL 的二氯甲烷後，進行過濾及乾燥，而得到 0.41g 的化合物 B。

【0150】(化合物 B)

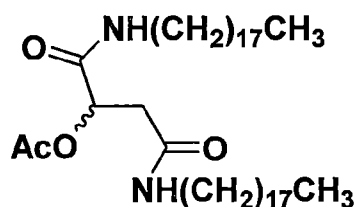


式中，Ac 為乙醯基。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.87 (t, 3 H), 1.10-1.50 (m, 32 H), 2.16 (s, 3 H), 2.89-3.03 (m, 2 H), 3.20-3.30 (m, 2 H), 5.45 (t, 1 H), 6.25 (br s, 1 H).

【0151】將 0.41g 的化合物 B 溶解於脫水三氯甲烷 15.0mL 後，放置於冰浴中並攪拌 5 分鐘後，依序添加硬脂胺 0.334g、4,4-二甲基氨基吡啶 11.7mg、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亞胺鹽酸鹽 0.22g。將反應溶液攪拌一晚後，進行濃縮乾固。其次，依序以 20mL 的水、20mL 的甲醇洗淨殘渣後，進行過濾及乾燥，而得到 0.43g 的化合物 C。

【0152】(化合物 C)



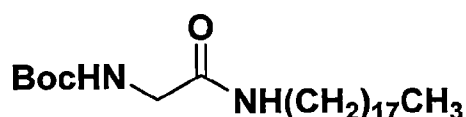
式中，Ac 為乙醯基。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.87 (t, 3 H), 1.10-1.50 (m, 64 H), 2.13 (s, 3 H), 2.70-2.83 (m, 2 H), 3.10-3.27 (m, 4 H), 5.42 (br s, 1 H).

【0153】製作以 $14.9\text{mg}/\text{cm}^3$ 含有化合物 C 之三氯甲烷溶液，評定 KIT 試驗、玉米油耐性。將結果呈示於表 7。

【0154】實施例 31

(化合物 D)



式中，Boc 為第三丁氧基羰基。

【0155】製作以 $14.9\text{mg}/\text{cm}^3$ 含有化合物 D 之三氯甲烷溶液，評定 KIT 試驗、玉米油耐性。將結果呈示於表 7。

【0156】 [表 7]

	KIT (分數)	玉米油
實施例 29	4	○
實施例 30	4	○
實施例 31	4	○

[產業上之可應用性]

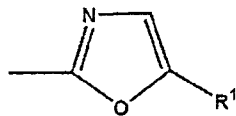
【0157】 本揭示之生物基化合物的改質天然物可用來作為耐油劑，再者，可用來作為耐水劑、撥水劑、撥油劑、防污劑、髒污脫離劑、剝離劑或脫模劑。改質天然物係適用於要求耐油性之用途，尤其是食品包裝材料及食品容器等食品用途。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種耐油劑，係包含：在具有至少一個羧基之生物基化合物中之羧基的羥基經 R 基所取代之改質天然物、或羧基經 Ra 基所取代之改質天然物，其中，改質天然物的生物基度為 30%以上；

R 基： $-X-R^1$ 或 $-X-D-X'-R^1$

Ra 基：



式中，X 為直接鍵、 $-O-$ 、 $-NR^{11}-$ 或 $-S-$ ，

R^1 為可具有取代基之碳數 4 至 40 的烴基，

R^1 可具有之取代基係選自由烴基、羧基、烷氧酯基、烷氧基、 $(Rc)_3Si$ 基、 $(RcO)_3Si$ 基、胺基及胺鹽所成群組中的至少一種；各 Rc 為相同或不同，係氫原子或碳數 C_1 至 C_4 的烷基；

D 為碳數 1 至 10 的伸烷基，

X' 為 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR^{12}-$ 、或 $-NR^{12}-C(=O)-$ ；

惟 R^{11} 及 R^{12} 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 40 的烷基。

【請求項2】 如請求項 1 所述之耐油劑，其中，改質天然物的羧基具有鹽的結構。

【請求項3】 如請求項 1 所述之耐油劑，其中，生物基化合物具有烴基。

【請求項4】 如請求項 1 所述之耐油劑，其中，生物基化合物之烴基的氫係經 Rb 基所取代，

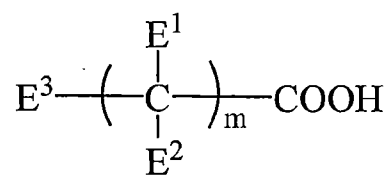
Rb 基： $-Y-R^{21}$

式中，Y 為直接鍵、-C(=O)-、-C(=O)-NR²²-或 C=S-，R²² 為氫或可具有取代基之碳數 1 至 22 的烴基，

R²¹ 為可具有取代基之碳數 1 至 40 的烴基、或聚矽氧烷。

【請求項5】如請求項 1 所述之耐油劑，其中，生物基化合物係選自由檸檬酸、蘋果酸、葡萄糖酸(Gluconic Acid)、海藻酸(Alginic Acid)、丁酸、乳酸、酒石酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、綠原酸(Chlorogenic Acid)、醛醣酸(Aldonic Acid)、醣醛酸(Uronic Acid)、醛糖二酸(Aldaric Acid)及其衍生物所成群組中的至少 1 種。

【請求項6】如請求項 1 所述之耐油劑，其中，生物基化合物為下述式所示之化合物，



式中，各 E¹ 為相同或不同，係氫或-COOH；

各 E² 為相同或不同，係氫或-OH；

E³ 為-COOE⁴、-CH₃、-NH₂或-OH，E⁴ 為氫或碳數 1 至 22 的烷基，

m 為 0 至 10 之數。

【請求項7】如請求項 1 所述之耐油劑，其中，生物基化合物具有二個以上的羧基。

【請求項8】如請求項 1 所述之耐油劑，其中，R¹ 為可具有取代基之脂肪族烴基。

【請求項9】如請求項 1 所述之耐油劑，其係水分散組成物。

【請求項10】 如請求項 1 所述之耐油劑，其含有乳化劑或分散劑。

【請求項11】 如請求項 1 所述之耐油劑，其含有乳化劑或分散劑，乳化劑或分散劑為陽離子性、非離子性及/或陰離子性的乳化劑或分散劑。

【請求項12】 如請求項 1 所述之耐油劑，其含有選自由增產劑、上漿劑、pH 調整劑、填料及紙力增強劑所成群組中的至少一種。

【請求項13】 如請求項 1 所述之耐油劑，其熔點為 25°C 以上。

【請求項14】 如請求項 1 所述之耐油劑，其 HD 接觸角為 10°以上。

【請求項15】 如請求項 1 所述之耐油劑，其係紙用。

【請求項16】 一種纖維製品，係含有如請求項 1 至 15 中任一項所述之耐油劑。

【請求項17】 一種耐油紙，係含有如請求項 1 至 15 中任一項所述之耐油劑。

【請求項18】 一種食品包裝材料或食品容器，係含有如請求項 1 至 15 中任一項所述之耐油劑。

【請求項19】 一種對紙進行外部添加處理或內部添加處理之處理方法，係使用如請求項 1 至 15 中任一項所述之耐油劑。