



(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 I734131 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：108122888

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl.：

*D21H19/20 (2006.01)**D21H21/14 (2006.01)**D21H25/04 (2006.01)**B65D65/42 (2006.01)**B31B50/00 (2017.01)**H01J37/317 (2006.01)*

(30)優先權：2018/06/29 日本

2018-125353

(71)申請人：國立大學法人大阪大學(日本) OSAKA UNIVERSITY (JP)

日本

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

日本

(72)發明人：大島明博 OSHIMA, AKIHIRO (JP)；大向吉景 OHMUKAI, YOSHIKAGE (JP)；塩谷優子 SHIOTANI, YUKO (JP)；佐藤数行 SATOU, KAZUYUKI (JP)；松田礼生 MATSUDA, MICHIO (JP)；吉田知弘 YOSHIDA, TOMOHIRO (JP)；山本育男 YAMAMOTO, IKUO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 11-286170A

JP 2000-220093A

JP 2009-544867A

US 2016/0083613A1

審查人員：陳進來

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

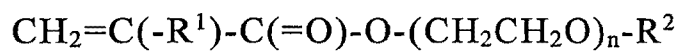
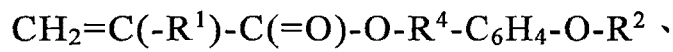
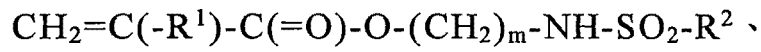
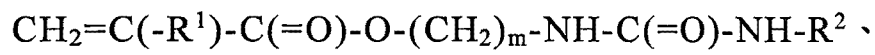
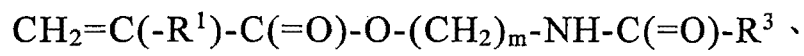
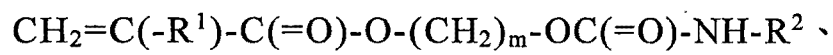
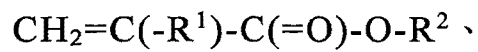
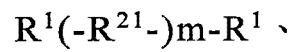
紙的製造方法

(57)摘要

本發明係一種紙的製造方法，該製造方法係包含：對紙基材及化合物(A)之至少一者照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此在該紙基材表面導入由該化合物(A)所形成的層之步驟；其中，該化合物(A)係選自具有碳-碳不飽和鍵且分子結構內不含氟原子之化合物、及藉由照射電子線而產生自由基且分子結構內不含氟原子之化合物。

The present invention relates to a paper manufacturing method which comprises a step of irradiating at least one of a paper substrate and a compound (A) with at least one of ionizing radiation and plasma, thereby introducing a layer formed of the compound (A) onto the surface of the paper substrate, wherein the compound (A) is selected from a compound which has a carbon-carbon unsaturated bond and contains no fluorine atom in its molecular structure, and a compound which generates radicals by irradiation with an electron beam and contains no fluorine atom in its molecular structure.

特徵化學式：



I734131

**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 紙的製造方法**【英文發明名稱】** PAPER MANUFACTURING METHOD**【中文】**

本發明係一種紙的製造方法，該製造方法係包含：對紙基材及化合物(A)之至少一者照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此在該紙基材表面導入由該化合物(A)所形成的層之步驟；其中，該化合物(A)係選自具有碳-碳不飽和鍵且分子結構內不含氟原子之化合物、及藉由照射電子線而產生自由基且分子結構內不含氟原子之化合物。

**【英文】**

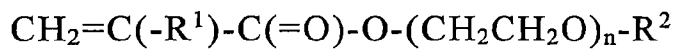
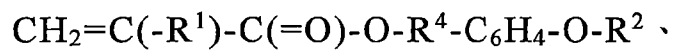
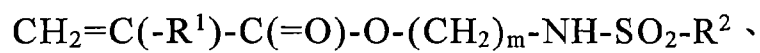
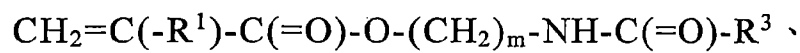
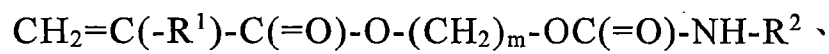
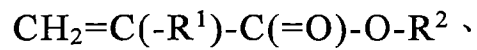
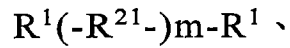
The present invention relates to a paper manufacturing method which comprises a step of irradiating at least one of a paper substrate and a compound (A) with at least one of ionizing radiation and plasma, thereby introducing a layer formed of the compound (A) onto the surface of the paper substrate, wherein the compound (A) is selected from a compound which has a carbon-carbon unsaturated bond and contains no fluorine atom in its molecular structure, and a compound which generates radicals by irradiation with an electron beam and contains no fluorine atom in its molecular structure.

**【指定代表圖】** 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

本案無圖式。

【特徵化學式】



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 紙的製造方法

【英文發明名稱】 PAPER MANUFACTURING METHOD

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於紙的製造方法。

### 【先前技術】

【0002】 以往，紙用耐抗劑，例如，食品包裝用途的紙用耐抗劑 (Repellent)，係使用含有氟原子之化合物。然而，伴隨著環境規嚴格化而要求使用不含氟原子之化合物。

【0003】 專利文獻1之實施例中，使用含有作為放射硬化樹脂之胺甲酸乙酯丙烯酸酯乳液之紙漿漿體進行抄紙後，進行印刷、沖切、上糊及放射線照射，而形成紙製容器。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

### 【0004】

專利文獻 1：日本特開平 9-207248 號公報。

### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】紙用耐抗劑(處理劑)使用不含氟原子之化合物時，無法對紙充分地賦予耐油性。尤其是，已知紙的折線部分之耐油性不佳。又，在如此紙中係進一步要求具有良好透氣性。本揭示之目的係提供一種具有良好耐油性及良好透氣性之紙的製造方法，並且，使用不具有氟原子之化合物作為紙的處理劑。

[用以解決課題之手段]

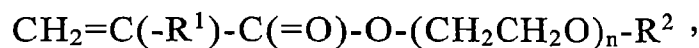
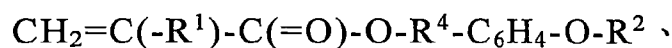
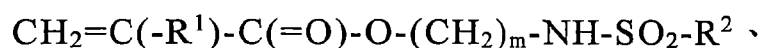
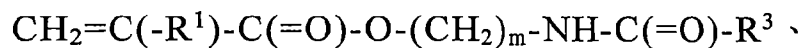
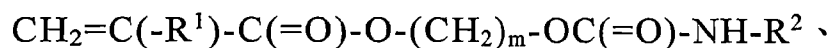
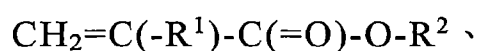
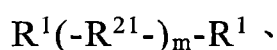
【0006】本發明提供下述[1]至[17]。

[1]一種紙的製造方法，該製造方法係包含：

對紙基材及化合物(A)之至少一者照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此在前述紙基材表面導入由化合物(A)所形成的層；

其中，前述化合物(A)係選自具有碳-碳不飽和鍵且分子結構內不含氟原子之化合物、及藉由照射電子線而產生自由基且分子結構內不含氟原子之化合物；

前述化合物(A)為下式所示化合物之至少一種：



[式中：

$R^1$  每次出現均分別獨立地為氫原子、 $-CH_3$  基、或氯原子；

$R^{21}$  為碳原子數 14 至 28 之伸烷基；

$R^2$  每次出現均分別獨立地為碳原子數 14 至 28 之烷基；

$R^3$  每次出現均分別獨立地為碳原子數 13 至 27 之烷基；

$R^4$  每次出現均分別獨立地為單鍵或碳原子數 1 至 20 之伸烷基；

$m$  為 1 至 28 之整數；

$n$  為 1 至 3 之整數]。

[2]如[1]所記載之製造方法，其中，前述化合物(A)至少存在於前述紙基材表面。

[3]如[1]或[2]所記載之製造方法，其中， $R^2$  為碳原子數 16 至 27 之烷基。

[4]如[1]至[3]中任一項所記載之製造方法，其中， $R^3$  為碳原子數 15 至 26 之烷基。

[5]如[1]至[4]中任一項所記載之紙的製造方法，其中，具備使含有前述化合物(A)之溶液與前述紙基材接觸之步驟。

[6]如[5]所記載之紙的製造方法，其中，前述接觸係藉由將含有前述化合物(A)之溶液塗佈或噴霧於前述紙基材上、或係於含有前述化合物(A)之溶液浸漬前述紙基材而進行。

[7]如[5]或[6]所記載之紙的製造方法，其中，前述溶液係進一步含有溶劑。

[8]如[5]至[7]中任一項所記載之紙的製造方法，其中，相對於該溶液 100 質量份，前述溶液中以 0.5 至 20 質量份之範圍含有前述化合物(A)。

[9]如[1]至[8]中任一項所記載之製造方法，其中，電離放射線和電漿之至少一者之照射為電離放射線之照射。

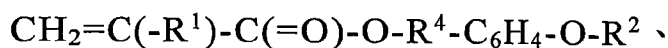
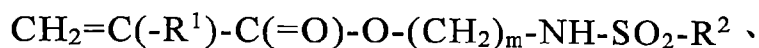
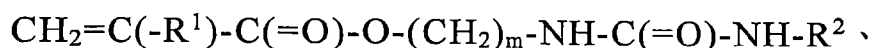
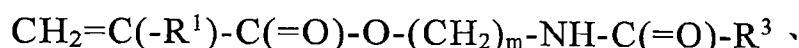
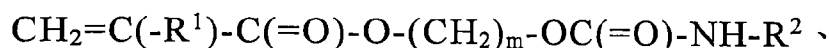
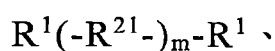
[10]如[9]所記載之紙的製造方法，其中，電離放射線之吸收線量為 5 至 250kGy。

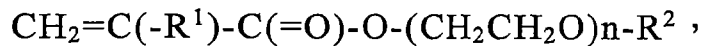
[11]如[1]至[8]中任一項所記載之製法方法，其中，電離放射線和電漿之至少一者之照射為  $\alpha$  線、電子線、 $\gamma$  線、中子線、X 射線、及電漿之至少一種之照射。

[12]如[11]所記載之製法方法，其中，電離放射線和電漿之至少一者之照射為電子線及電漿之至少一種之照射。

[13]一種紙，該紙係在表面具有由化合物(A)所形成的層，

該化合物(A)係選自具有碳-碳不飽和鍵且分子結構內不含氟原子之化合物、及藉由照射電子線而產生自由基且分子結構內不含氟原子之化合物，並且，為下列式所示之至少一種化合物，





[式中：

$\text{R}^1$  每次出現均分別獨立地為氫原子、 $-\text{CH}_3$  基、或氟原子；

$\text{R}^{21}$  為碳原子數 14 至 28 之伸烷基；

$\text{R}^2$  每次出現均分別獨立地為碳原子數 14 至 28 之烷基；

$\text{R}^3$  每次出現均分別獨立地為碳原子數 13 至 27 之烷基；

$\text{R}^4$  每次出現均分別獨立地為單鍵或碳原子數 1 至 20 之伸烷基；

$m$  為 1 至 28 之整數；

$n$  為 1 至 3 之整數]。

[14]如[13]所記載之紙，其中， $\text{R}^2$  為碳原子數 16 至 27 之烷基。

[15]如[13]或[14]所記載之紙，其中， $\text{R}^3$  為碳原子數 15 至 26 之烷基。

[16]如[13]至[15]中任一項所記載之紙，其中，前述紙為耐油性紙。

[17]如[13]至[16]中任一項所記載之紙，其中，前述紙為用於食品包裝用途的紙。

[發明功效]

**【0007】** 根據本發明可提供一種具有良好耐油性及良好透氣性之紙的製造方法，並且，使用不具有氟原子之化合物作為紙的處理劑。

**【實施方式】**

**【0008】** 以下說明本揭示之製造方法。

**【0009】** 本發明之紙的製造方法係包含：

對紙基材及化合物(A)之至少一者照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此在前述紙基材表面藉由物理性結合及/或化學性鍵結而導入上述化合物所形成的層；其中，該化合物(A)係選自具有碳-碳不飽和鍵且分子結構內不含氟原子之化合物、及藉由照射電子線而產生自由基且分子結構內不含氟原子之化合物。以下，「選自具有碳-碳不飽和鍵且分子結構內不含氟原子之化合物、及藉由照射電子線而產生自由基且分子結構內不含氟原子之化合物的化合物(A)」亦稱為「化合物(A)」。

【0010】本說明書中，紙基材是指由用以導入源自本發明之化合物(A)的層，例如，用以導入以化合物(A)為構成單元之分子鏈之紙所構成的基材。本發明中「紙」是指使植物纖維/其他纖維膠黏而製造者、使植物纖維/其他纖維與合成高分子物質所構成之纖維混合而製造者、使用合成高分子物質而製造者、及摻配纖維狀無機材料者。

【0011】本發明中，紙基材可使用例如具有耐彎曲性、剛性、強度等者。上述紙基材並無特別限定，例如，可使用由紙構成者，該紙係可使用作為食料容器原紙，亦即，食品之包裝或容器所使用的紙。

【0012】上述紙具體而言可舉出：牛皮紙、優質紙、中質紙、再生紙、微塗佈紙、塗佈紙、單面光澤紙、半玻璃紙、玻璃紙、羊皮紙、和紙、瓦楞紙等。

【0013】上述紙基材之密度並無特別限定，例如，可為0.3至1.1g/cm<sup>3</sup>之範圍，也可為0.3至0.8g/cm<sup>3</sup>之範圍。

【0014】電離放射線可使用下述者：對紙基材及化合物(A)之至少一者照射，藉此可使上述紙基材及上述化合物(A)之至少一者產生自由基、



$10^3\text{Pa}$ 左右之減壓環境、 $10^{-1}\text{Pa}$ 左右之低真空或其以下之高真空之任一者。

**【0019】** 對紙照射之電離放射線之吸收線量較佳為 $5\text{kGy}$ 以上，更佳為 $20\text{kGy}$ 以上，又更佳為 $50\text{kGy}$ 以上，較佳為 $250\text{kGy}$ 以下，更佳為 $200\text{kGy}$ 以下，又更佳為未達 $150\text{kGy}$ 。所照射電離放射線之吸收線量較佳為 $5$ 至 $250\text{kGy}$ ，更佳為 $20$ 至 $200\text{kGy}$ ，更佳為 $50\text{kGy}$ 以上且未達 $150\text{kGy}$ 。藉由照射上述數值範圍之吸收線量之電離放射線，可抑制起因於電離放射線的照射所造成的紙媒介之材料特性變化(例如，劣化)，變得可生成充分量的中間活性種及可進行利用該中間活性種所致之化學反應。對紙基材之能量照射量(照射線量)可以法拉第杯、閃爍檢測器或半導體檢測器測量。紙基材之能量吸收量(吸收線量)可藉由夫瑞克劑量計測定，但為求簡便，例如，可藉由三乙酸纖維素膜(CTA：Cellulose triacetate)劑量計、或放射變色膜劑量計等測定。

**【0020】** 使用電子線時較佳為使用電子加速器，尤其是，以處理速度之關係而言，較佳為使用可形成高電子流密度之靜電加速器。於紙基材照射之電子線之電子能量在個別紙基材表面較佳為 $2\text{MeV}$ 以下，更佳為 $1\text{MeV}$ 以下，又更佳為 $300\text{keV}$ 以下，特佳為 $250\text{keV}$ 以下，又更佳為未達 $200\text{keV}$ ；較佳為 $40\text{keV}$ 以上，更佳為 $70\text{keV}$ 以上。藉由照射上述量之能量，可抑制紙基材特性變化(例如，纖維素纖維之放射劣化等)，在對紙基材導入化合物(A)中，具體而言，在紙基材中的接枝聚合中可生成充分量之中間活性種。

【0021】 在電子加速器係藉由分段抽氣等系統構成而沒有鈦箔等照射窗時，若從電子源至紙基材間為1Pa以下的減壓或真空環境，則電子能量大致與加速電壓對應。例如，對單層紙照射時，其加速電壓較佳為最大10MV，更佳為5MV以下，又更佳為800kV以下，又更佳為300kV以下即可。又，對重疊複數層之紙照射時，各層中，引起電子能量衰減，產生電子能量與加速電壓不對應，故加速電壓必須配合各層中的電子能量而選擇。

【0022】 另一方面，在電子加速器係從電子槍至試料(亦即，紙基材)間具有用以取出到大氣中之照射窗(例如，鈦箔等)時，即使是真空中的照射，電子能量在通過照射窗時會衰減。即使照射環境為氮、或氫、氦等惰性氣體環境，也會產生惰性氣體中的電子能量損失，故因電子取出窗至單層紙基材之距離不同，紙基材表面的能量會相異。例如，通過氮氣流中時，同樣地，考量到能量係對應至紙基材為止氣流中的密度及距離而衰減，因而必須提高。再者，對重疊複數層之紙照射時，各層中會產生電子能量衰減，故加速電壓須配合各層中的電子能量而選擇。

【0023】 對上述紙基材之照射可進行1次，也可進行複數次。

【0024】 對上述紙基材之照射可對每一片紙片進行，也可重疊複數片進行。此外，此時必須考慮上述加速能量之選擇。

【0025】 電離放射線的照射時溫度並無特別限定，例如為150°C以下，較佳為10°C至100°C，更佳為20°C至80°C。

【0026】 因應所需可將電離放射線照射後之紙基材加熱。藉由加熱可使導入紙基材後(例如，接枝後)之化合物(A)之形態學產生變化，藉此，可提高所得紙之耐油性。

【0027】 電漿的照射可藉由低壓電漿處理、大氣壓電漿處理、電暈放電、電弧放電等而進行。

上述紙基材之電漿照射可進行1次，也可進行複數次。

【0028】 電漿照射中的放電氣體可舉出例如：氫、氮、氬、氧、氫、氖、碳衍生物等。

【0029】 大氣壓電漿處理中，電漿源輸出可為10至1000W，也可為50至300W。處理溫度並無特別限定，例如為150℃以下，較佳為10℃至100℃，更佳為20℃至80℃。處理時間例如可為10至300秒。

【0030】 低壓電漿處理中，電極間放電之電力可為10至1000W，也可為50至300W。處理溫度並無特別限定，例如為150℃以下，較佳為10℃至100℃，更佳為20℃至80℃。處理時間例如可為10至300秒。

【0031】 如上述般藉由照射電離放射線及電漿之至少一者，可對紙基材賦予耐油性。

【0032】 一態樣中，藉由對紙基材照射電離放射線及電漿之至少一者，而可於該紙基材產生自由基、自由基陽離子、或自由基陰離子等中間活性種，使該中間活性種與化合物(A)進行熱反應，藉此，可在紙基材與化合物(A)間產生化學鍵結，可於紙基材表面導入藉由以化合物(A)為構成單元之接枝鏈所形成的層。

【0033】一態樣中，化合物(A)係藉由塗佈等方法而塗覆，並於物理性一體化之紙基材照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此，誘發自由基、自由基陽離子、或自由基陰離子等中間活性種。在該紙基材與化合物(A)間，上述中間活性種分別進行化學反應，藉此使紙基材與化合物(A)間產生化學鍵結。藉此可於紙基材表面導入以化合物(A)為構成單元之接枝鏈所形成的層。

【0034】一態樣中，藉由對化合物(A)照射電離放射線及電漿之至少一者，而使化合物(A)進行放射線聚合。將該聚合物藉由塗佈等方法而塗覆於紙基材，藉此，可於紙基材表面物理性接著以化合物(A)為構成單元之化合物(B)所形成的層。如此可於紙基材導入化合物(B)所形成的層。亦可加熱經塗覆處理後之紙基材。藉由加熱使化合物(B)之形態學變化，藉此，可提高與構成紙基材之纖維素纖維的接著性。尤其是，可對塗覆處理後之紙基材照射電離放射線及電漿之至少一者。藉由該照射可使紙基材與化合物(B)化學鍵結。其結果，藉由化學鍵結可於紙基材表面導入由以化合物(A)為構成單元之化合物(B)所形成的分子鏈所構成的層。

【0035】在一態樣中，使用觸媒等聚合化合物(A)，並將該聚合物藉由塗佈於紙基材等方法而塗覆，而於紙基材表面物理性接著以化合物(A)為構成單元之化合物(C)所形成的層。如此可於紙基材導入化合物(C)所形成的層紙。可加熱塗覆處理後之紙基材。藉由加熱使化合物(C)之形態學變化，藉此可提高與構成紙基材之纖維素纖維的接著性。可對塗覆處理後之紙基材照射電離放射線及電漿之至少一者。藉由該照射可使紙基材與化合物(C)化學鍵結。其結果可藉由化學鍵結於紙基材表面導入以化合物(A)

為構成單元之化合物(C)所形成分子鏈所構成的層。以上述方式照射，藉此使塗佈於紙基材表面之化合物(C)收縮，不僅是對於紙基材賦予耐油性，亦可賦予透氣性。

【0036】通常，紙基材之空隙會成為穿透該紙基材之氣體的通路，使氣體穿透紙基材中。基材表面處理係準備預先聚合之聚合物，例如藉由塗佈等方法而在紙基材表面形成聚合物層。但如上述，若使用預先聚合之聚合物於紙基材表面形成層，即使所形成之紙表面中的耐油性良好，所形成紙之透氣度也無法成為良好值。推測此式由於使用塗佈等方法而形成經預先聚合之聚合物的層時，上述聚合物會以覆蓋之方式存在於紙基材表面，該聚合物阻塞氣體通路之空隙。

【0037】相對於此，使用本發明之製造方法時，所得之紙不僅是耐油性，透氣度亦可成為良好值。本發明之製造方法中，係於紙基材表面導入具有源自化合物(A)之構成單元之接枝鏈，故較不易產生如上述阻塞氣體通路之空隙。

尤其是，在以化合物(A)為構成單元之分子鏈存在於紙基材表面(較佳為，於紙基材表面接觸化合物(A)，更具體而言，為於紙基材表面塗佈化合物(A))之態樣中，即使在紙基材存在氣體通路之空隙，具有該撥油性之化合物(A)至少存在於紙基材表面(具體而言，為於紙基材塗佈化合物(A))，藉此可防止油侵入紙基材內部。因此，推測根據本態樣可使所得紙之耐油性及透氣度兩者皆成為特別良好。

【0038】本發明中，較佳為至少於紙基材表面存在化合物(A)。在於紙基材表面存在化合物(A)狀態下照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此容易於紙基材表面導入由化合物(A)所形成的層。

【0039】作為一例者，係在藉由照射電離放射線及電漿之至少一者而可產生接枝聚合時，在化合物(A)存在於紙基材表面的狀態下照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此，可容易地導入具有源自化合物(A)之構成單元之接枝鏈。

【0040】根據一態樣，較佳為以化合物(A)為構成單元之分子鏈至少存在於紙基材表面。在化合物(A)存在於紙基材表面的狀態下照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此，可容易地將以化合物(A)為構成單元之分子鏈所形成的層導入於紙基材表面。

【0041】上述化合物(A)可為至少存在於紙基材表面且其一部分滲透至紙基材內之狀態。

【0042】本發明之製造方法較佳為具備使紙基材與含有化合物(A)之溶液接觸之步驟。

【0043】上述接觸係可藉由對上述紙基材塗佈或噴霧含有上述化合物(A)之溶液、或者是將紙基材浸漬於溶液而進行。上述接觸亦可藉由在呈氣體狀態之化合物(A)的環境下放置紙基材而進行。以可均勻且確實地進行接觸而言，較佳為於紙基材上塗佈含有化合物(A)之溶液之方法。

【0044】上述接觸可進行1次，也可進行複數次。

【0045】以生產性、成本面等觀點而言，上述接觸可為1次。

【0046】 以提高耐油性之觀點而言，上述接觸可進行複數次，也可進行2至3次。

【0047】 較佳為在上述接觸後使與含有上述化合物(A)之溶液接觸後之紙基材乾燥。於含有化合物(A)之溶液中含有後述溶劑等時，可藉由乾燥而去除該溶劑等。在此，乾燥不僅是完全地去除溶劑，也包括如半乾燥般去除溶劑一部分。上述乾燥可為風乾，因應所需亦可進行加熱。

【0048】 進行複數次上述接觸時，較佳為在接觸後乾燥，其後再次重複接觸、乾燥。

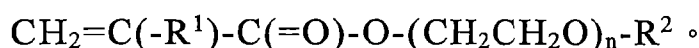
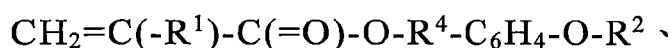
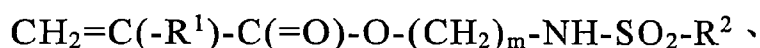
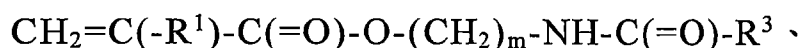
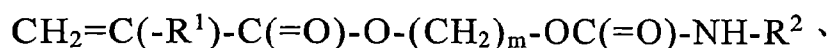
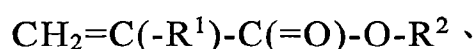
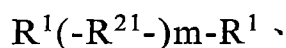
【0049】 含有上述化合物(A)之溶液中，相對於溶液100質量份，化合物(A)較佳為含有0.5質量份以上，更佳為含有1質量份以上，較佳為含有20質量份以下，更佳為含有10質量份以下。含有化合物(A)之溶液中，相對於該溶液100質量份，化合物(A)較佳為含有0.5至20質量份，更佳為含有1至10質量份。溶液中化合物(A)濃度過高時，則溶液黏度變高，該溶液會偏在於紙基材表面。如此情況下會阻塞紙基材之空隙，致使所形成的紙之透氣度變差。溶液中化合物(A)濃度過低時，則無法充分地埋入紙基材表面之纖維間隙，致使所形成之紙表面中的耐油性降低。

【0050】 上述化合物(A)係具有碳-碳不飽和鍵且分子結構內不含氟原子之化合物、或藉由照射電子線而產生自由基且分子結構內不含氟原子之化合物。碳-碳不飽和鍵可舉出碳-碳雙鍵、碳-碳三鍵，較佳為具有碳-碳雙鍵。

【0051】 上述化合物(A)較佳為使用疏水性化合物。藉由使用如此之化合物(A)而可使藉由本發明之製造方法所形成的紙表面中的撥水性、撥

油性、及撥液性良好。疏水性係將上述化合物(A)之均聚物塗佈於矽晶圓上，測定所形成膜表面中的水接觸角，若為 $70^\circ$ 以上則判斷為疏水性。

【0052】 上述化合物(A)為下式所示化合物之至少一種。



該等化合物可單獨使用，也可組合複數個使用。

【0053】 上述式中， $R^1$ 每次出現均分別獨立地為氫原子、 $-CH_3$ 基、或氟原子，較佳為 $-CH_3$ 基或氫原子，更佳為氫原子。

【0054】 上述式中， $R^{21}$ 每次出現：為碳原子數14至28之伸烷基，較佳為碳原子數27以下之伸烷基，更佳為碳原子數26以下之伸烷基，較佳為碳原子數14以上之伸烷基，更佳為碳原子數16以上之伸烷基，又更佳為碳原子數18以上之伸烷基。上述 $R^{21}$ 較佳為碳原子數14至28之伸烷基，更佳為碳原子數16至27之伸烷基，又更佳為碳原子數18至26之伸烷基。

含有上述  $R^{21}$  之式所示之化合物可藉由照射電子線而產生自由基，並與紙基材共價鍵結。藉由具有上述  $R^{21}$  而可對紙基材賦予疏水性。

【0055】 上述式中， $R^2$ 每次出現均分別獨立地為碳原子數14至28之烷基，較佳為碳原子數27以下之烷基，更佳為碳原子數26以下之烷基，較佳為碳原子數14以上之烷基，更佳為碳原子數16以上之烷基，又更佳為碳原子數18以上之烷基。上述 $R^2$ 較佳為碳原子數14至28之烷基，更佳為碳原子數16至27之烷基，又更佳為碳原子數18至26之烷基。

上述碳原子數過短時，則接枝鏈不具有結晶性，無法對紙賦予充分的耐油性。碳原子數過長時，則化合物(A)之熔點變高，導致塗佈步驟的處理性降低。又，碳原子數過長時，則照射電離放射線和電漿(具體而言為電子線)時的單體運動性降低，藉此，導致聚合性降低，接枝鏈無法充分地成長。

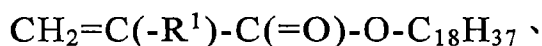
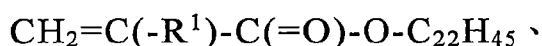
【0056】 上述式中， $R^3$ 每次出現均分別獨立地為碳原子數13至27之烷基，較佳為碳原子數26以下之烷基，更佳為碳原子數25以下之烷基，較佳為碳原子數13以上之烷基，更佳為碳原子數15以上之烷基，又更佳為碳原子數17以上之烷基。上述 $R^3$ 較佳為碳原子數13至27之烷基，更佳為碳原子數15至26之烷基，又更佳為碳原子數17至25之烷基。

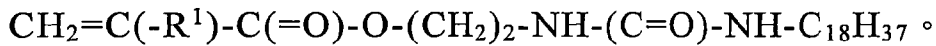
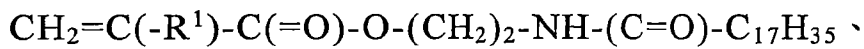
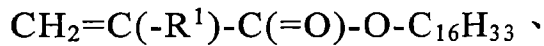
【0057】 上述式中， $R^4$ 每次出現均分別獨立地為單鍵或碳原子數1至20之伸烷基，較佳為碳原子數1至4之伸烷基，更佳為碳原子數2至3之伸烷基。

【0058】 上述式中， $m$ 為1至28之整數，較佳為2至4。

【0059】 上述式中， $n$ 為1至3之整數。

【0060】 具體而言，上述化合物(A)較佳為下列化合物。

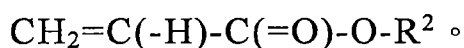




上述式中， $\text{R}^1$  每次出現均分別獨立表示為氫原子或 $-\text{CH}_3$  基，較佳為氫原子。

【0061】 含有上述化合物(A)之溶液中，相對於溶液100質量份，可含有化合物(A)0.5質量份以上，也可含有1質量份以上，可含有20質量份以下，也可含有10質量份以下。含有化合物(A)之溶液中，例如相對於該溶液100質量份，可含有化合物(A)0.5至20，也可含有1至10質量份。溶液中化合物(A)之濃度過高時，則溶液黏度變高，導致偏在於紙基材表面，致使紙之間隙被完全阻塞而使上述紙之透氣度變差。溶液中化合物(A)之濃度過低時，則無法埋入紙表面之纖維間隙，致使耐油性降低。

【0062】 上述化合物(A)可為下式所示化合物。



式中， $\text{R}^2$  如上所述。

【0063】 一態樣中， $\text{R}^2$ 較佳為碳原子數14至28之烷基，更佳為碳原子數14至26之烷基，又更佳為碳原子數18至26之烷基。藉由使用如此之化合物而可對上述紙賦予撥液性，顯示耐油性。

【0064】 上述溶液可進一步含有溶劑、交聯劑、顏料、黏合劑、澱粉、聚乙烯醇、紙力增強劑等。

【0065】 上述溶劑並無特別限定，可舉出：水、丙酮、甲醇、乙醇、異丙醇、乙酸乙酯、甲苯、四氫呋喃等。藉由使用如此溶劑而可使含有化合物(A)之溶液均勻地存在於紙基材表面。具體而言，含有化合物(A)之溶液係可均勻地塗佈於紙基材上。上述溶劑可單獨或混合2種以上使用。

【0066】 以塗佈以及溶劑去除容易度之觀點而言，上述溶劑較佳為丙酮、甲醇、乙醇等。

以降低環境負荷之觀點而言，較佳為使用水、或水-乙醇混合溶液。

【0067】 上述溶液中，較佳為使該溶液所含之成分，例如化合物(A)均勻地存在於溶液中。上述溶液可為溶解該溶液所含之成分的液，亦可為分散該溶液所含之成分的液。

【0068】 較佳態樣中，上述溶液為化合物(A)及溶劑所構成。上述溶液中，以質量比而言，化合物(A)：溶劑較佳為以0.5：99.5至20：80之範圍內含有，更佳為以1：99至10：90之範圍內含有。

【0069】 一態樣中，上述溶液中，含有化合物(A)5至20質量%，較佳為6至15質量%。本態樣例如有利如使用凹板印刷機之塗佈處理之以高濃度進行處理的方法。

【0070】 一態樣中，化合物(A)係與交聯劑一起使用。本態樣中，可得到具有更良好耐油性之紙。此是推測由於交聯劑可作為反應助劑發揮功用，又，源自交聯劑之結構可於由化合物(A)所形成的層導入柔軟結構，其結果可使該層不易破裂。例如，對紙付予折線時，該效果可有效地作用。

【0071】相對於化合物(A)，交聯劑可以3至50質量%之範圍內含有，例如可以10至45質量%之範圍內含有。本態樣中，化合物(A)較佳為在分子鏈內具有碳-碳不飽和鍵。

【0072】其他態樣中，化合物(A)與交聯劑以質量比較佳為以90：10至70：30含有。交聯劑含有率過高時，則無法獲得具有良好耐油性之紙。

【0073】交聯劑可舉出：多官能胺甲酸乙酯丙烯酸酯、多官能丙烯酸醯胺、二(甲基)丙烯酸酯(例如，甘油二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯)、三(甲基)丙烯酸酯(例如，三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯)、四(甲基)丙烯酸酯(例如，新戊四醇四丙烯酸酯)、多官能環氧基(例如，1,4-丁二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、二乙二醇二環氧丙基醚、聚乙二醇二環氧丙基醚)等。

【0074】一態樣中，上述溶液係由化合物(A)、交聯劑及溶劑所構成。

本態樣中，上述溶液中，化合物(A)及交聯劑之合計量較佳為0.5至20質量%之範圍，更佳為1至15質量%之範圍。

例如，上述溶液中，可含有化合物(A)0.5至11質量%及交聯劑0.1至4質量%，也可含有化合物(A)1至10質量%且交聯劑0.1至3質量%。

【0075】如上述般施作，可形成於紙基材表面導入有由化合物(A)所形成的層之紙。

【0076】藉由照射電離放射線及電漿之至少一者而於紙基材表面導入接枝鏈時，可製造具有接枝鏈之紙。亦即一態樣中，本發明之紙的製造

方法係製造具有接枝鏈之紙，係具備以下步驟：於紙基材及化合物(A)之至少一者照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此在前述紙基材表面導入由化合物(A)所形成的層。

**【0077】** 本發明之紙於其表面具有良好撥油性及撥水性。撥油性及撥水性例如可藉由測定其表面中的靜態接觸角而評估。

**【0078】** 上述紙表面中，水之靜態接觸角較佳為90度以上，更佳為100度以上。

**【0079】** 上述紙顯示良好耐油性。具體而言，上述紙中不易滲透有機化合物。例如，以套件法評估時，本發明之紙之評估較佳為3以上，更佳為4以上。上述套件法為評估紙之耐油性之方法，係於試驗片滴下以特定比率混合有蓖麻油、甲苯、庚烷之套件編號試驗液，並以目視調查其有無滲透之方法。具體而言係根據屬於TAPPI(The leading technical association for the worldwide pulp, paper, and converting industry)之評估規格之TAPPI T-559cm-02法進行測定。

**【0080】** 上述紙即使在該紙彎曲處其撥水性或撥油性亦良好，且不易滲透有機化合物。本發明之製造方法中，推測藉由照射電離放射線和電漿而使化合物(A)聚合為非常高分子量之聚合物。推測上述聚合物之強度良好，在紙彎曲處中聚合物也不易破裂，在上述彎曲處中撥油性亦良好。

**【0081】** 相較於紙基材之透氣度值，上述紙之透氣度值不會極端地降低。例如，上述紙之透氣度值可維持在1000秒以下。透氣度較佳為1000秒以下，更佳為800秒以下，又更佳為650秒以下。本發明中，於紙基材導入含有化合物(A)之接枝鏈，例如，使含有化合物(A)之溶液與紙基

材接觸，具體而言係將該溶液塗佈於紙基材後乾燥，藉此，可減少紙表面之阻塞程度，降低氣體所穿透之間隙的阻塞，可得具有良好透氣度之紙。如此之紙特別適合使用於如食品容器原紙、耐油紙等要求撥油性且具有適當範圍之透氣度之用途中。

**【0082】** 上述紙之塗佈量例如為 $0.5$ 至 $30\text{g/m}^2$ 之範圍，較佳為 $0.5$ 至 $20\text{g/m}^2$ 之範圍，更佳為 $1.0$ 至 $15\text{g/m}^2$ 之範圍，又更佳為 $1$ 至 $10\text{g/m}^2$ 之範圍。上述塗佈量係可藉由熱重量分析所測定的化合物(A)與紙基材之分解溫度差異、或藉由塗佈-乾燥中的重量測定而算出塗佈率而測定。

**【0083】** 上述紙中，形成接枝鏈之化合物(A)不含氟原子，故適於對應環境規制嚴格化之要求。

**【0084】** 本發明中，含有化合物(A)之溶液不含有聚合起始劑。因此，導入接枝鏈之本發明之紙中不含有源自於聚合起始劑之雜質。

**【0085】** 藉由本發明之製造方法所得之紙例如可用於耐油性紙、用於食品包裝用途的紙、剝離/脫模紙等。

**【0086】** 接著，說明本發明之紙。

**【0087】** 本發明之紙係於表面具有由化合物(A)所形成的層，該化合物(A)係具有碳-碳不飽和鍵且分子結構內不含氟原子。紙基材、化合物(A)係如上述。

**【0088】** 本發明之紙較佳為至少於表面具有接枝鏈，該接枝鏈具有源自於化合物(A)之構成單元。上述紙具有紙基材、及至少於該紙基材表面具有源自於化合物(A)之接枝鏈。

**【0089】** 本發明之紙較佳為藉由本發明之紙的製造方法而製造。

【0090】 一態樣中，本發明之紙係對紙基材及化合物(A)之至少一者照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此於前述紙基材導入源自於化合物(A)之聚合物(例如，具有源自於化合物(A)之構成單元之接枝鏈)。

(實施例)

[實施例 1]

【0091】 以下藉由實施例更具體地說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。「份」及「%」在無特別註記下為「質量份」及「質量%」。

【0092】 以下實施例及比較例中，「室溫」是指25°C。此外，以下實施例及比較例中，未特別記載時，含有化合物之溶液之塗佈係在室溫進行，該化合物係具有碳-碳不飽和鍵或開環聚合性環狀醚且分子結構內不含氟原子。

【0093】

[評估]

將實施例、比較例及參照例所得紙分別用以下條件評估。又，以下，試驗用樣品具有形成有接枝鏈的面、或設置有聚合物層的面(以下稱為外添面)時，測定該面中的物性。

【0094】

<耐油性試驗(Kit Test)>

耐油性係根據 TAPPIT-559cm-02 而評估。具體評估方法如下。

【0095】 準備表1所示之耐油度的試驗油。各耐油度之試驗油之混合比(體積比)如表1所記載。耐油度從表面張力高到低有12階段，耐油度越高則表示耐油性越高。

於試驗用樣品滴下各試驗油。滴下 15 秒後，根據 TAPPI 試驗之規定而判斷耐油性。具體而言係拭去試驗用樣品表面之試驗油，以目視觀察能否見到因油滲透所致之紙表側的外觀濕潤性。以未滲透試驗用樣品之試驗油中，耐油度最大之試驗油之耐油度作為耐油性試驗結果。

【0096】

【表 1】

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

【0097】 又，表示評估結果之表中，耐油度「0」係指即使使用耐油度1之試驗油時，試驗油亦滲透至試驗樣品中。

#### 【0098】

<折線部分中的耐油性試驗(KitTest)>

於試驗用樣品根據下述步驟(1)至(3)形成「折線部分」。於該折線部分中，根據上述耐油性試驗(Kit Test)所記載方法評估耐油性。

(1)彎曲試驗用樣品。此外，試驗用樣品為實施例及比較例 1-1 至 1-3 所得樣品時，以外添面(溶液塗佈面)成為內側之方式彎曲。

(2)將覆蓋有重量 250g、厚度 0.6cm 之橡膠層之直徑 8cm、寬度 7cm 之輥在步驟(1)所彎曲之試驗用樣品上轉動，而形成完全之折線。形成折線時，輥速度為 50 至 60cm/秒。

(3)打開在步驟(2)形成折線之試驗用樣品的折線，將此作為折線部分。

#### 【0099】

<透氣度>

根據 JIS P8117 之方法測定 Gurley 透氣度。

#### 【0100】

<對十六烷(HD)之接觸角測定、及對 HD 之耐油性評估>

用下述方法測定對 HD 接觸角。

在與試驗用樣品的外添面相反側之面貼上雙面膠帶，將試驗用樣品固定於玻璃板上。於其表面滴下 2 $\mu$ l 的 HD，經過 30 秒後，使用接觸角測定裝置 Dropmaster701(協和界面科學公司製)測定接觸角。

又，滴下經過 7 分鐘後，以目視確認於試驗用樣品之滴下部有無 HD 的滲透。根據下述基準判斷對 HD 之耐油性。

a：拭去 HD 後，無 HD 滲入所造成之試驗用樣品表面變色。

b：拭去 HD 後，有 HD 滲入所造成之試驗用樣品表面變色。

### 【0101】

<吸水度(Cobb 值)評估>

吸水度(Cobb 值)係根據 JIS P8140：1998 而測定。

於單面經平滑加工之硬台板表面放置紙基材，以夾具將內徑 112.8mm 之金屬圓筒固定於其表面。其後，以使圓筒內水深成為 10mm 之方式注水。求取從水與紙基材接觸開始起 1 分鐘後吸收之水的重量。將所得數值換算為每 1 平方公尺之重量( $\text{g}/\text{m}^2$ )，而求吸水度(Cobb 值)。

### 【0102】

<對水接觸角之測定>

用下述方法測定對水接觸角。

於與試驗用樣品的外添面相反側之面貼上雙面膠帶，將試驗用樣品固定於玻璃板上，滴下水  $2\mu\text{l}$  後，測定 1 秒後之接觸角。測定係在  $25^\circ\text{C}$ 、30 至 60% 濕度環境下進行，接觸角之測定係使用接觸角測定裝置 Dropmaster701(協和界面科學公司製)進行。

### 【0103】

<以實用油進行之耐油性評估>

將市售的橄欖油(初榨橄欖油)於試驗用樣品表面(平面部分)滴下數滴，經過 7 分鐘後拭去橄欖油，以目視確認橄欖油對試驗用樣品之滲透。評估係如下述般進行。

a：試驗用樣品表面中，橄欖油滲入部分之面積相對於與滴下之橄欖油接觸部分之面積的比例為 5%以下。

b：試驗用樣品表面中，橄欖油滲入部分之面積相對於與滴下橄欖油接觸部分之面積的比例為超過 5%且未達 70%。

c：試驗用樣品表面中，橄欖油滲入部分之面積相對於與滴下橄欖油接觸部分之面積的比例為 70%以上。

#### 【0104】

(合成例 1)聚丙烯酸硬脂酯(PSTA(1))之溶液聚合

如下述般合成 PSTA(1)。

於茄型燒瓶中加入丙烯酸硬脂酯( $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$ ，以下亦稱為「STA」)11.5g(0.035mol)、甲苯 50ml、偶氮異丁腈 53mg(0.32mmol)，進行 20 分鐘氮起泡後，以 65°C 加熱攪拌。8 小時後停止加熱並濃縮反應溶液後，於甲醇中進行再沉澱，藉此，獲得 10.5g 之聚丙烯酸硬脂酯(PSTA(1))。

#### 【0105】

(合成例 2)聚丙烯酸硬脂酯(PSTA(2))之電子線聚合

如下述般合成 PSTA(2)。

將 STA 使用氮氣起泡 30 分鐘並脫氧。將脫氧後之 STA 於片狀容器中注入 10cc。在 25°C 且無氧下，使用低能量電子加速器對該片狀容器照射低能量電子線，而獲得含有固形分之反應溶液。照射條件為加速電壓 250kV、

吸收線量 80kGy。將反應溶液於丙酮進行再沉澱，藉此，獲得聚丙烯酸硬脂酯(PSTA(2))。

#### 【0106】

(實施例 1-1)

準備市售半紙(KURETAKE 股份有限公司製 LA5-3；單位重量 35g/m<sup>2</sup>，透氣度 2 秒，厚度 90μm)作為紙基材 1。對該紙基材表面使用間隙 0mm 之棒塗佈器塗佈含有 5 質量%STA 之丙酮溶液後，分複數次重複風乾操作。其後，將所得之紙放入片狀容器並進行真空脫氣。在 25℃ 且無氧下，使用低能量電子加速器對該片狀容器照射低能量電子線。照射條件為加速電壓 250kV、吸收線量 80kGy。

#### 【0107】

(實施例 1-2)

除了變更含有 5 質量%STA 之丙酮溶液的塗佈量以外，其餘與實施例 1-1 相同地進行。

#### 【0108】

(實施例 1-3)

除了變更含有 5 質量%STA 之丙酮溶液的塗佈量以外，其餘與實施例 1-1 相同地進行。

#### 【0109】

(實施例 1-4)

除了變更含有 5 質量%STA 之丙酮溶液的塗佈量以外，其餘與實施例 1-1 相同地進行。

**【0110】**

(比較例 1-1)

將 STA 使用氮氣起泡 30 分鐘並脫氧。將脫氧後之 STA 於片狀容器注入 10cc。在 25°C 且無氧下，使用低能量電子加速器對該片狀容器照射低能量電子線，而得到 EB-PSTA 聚合物。照射條件為加速電壓 250kV、吸收線量 75kGy。

將所得之 EB-PSTA 聚合物以成為 5 質量%之方式分散於 HFE7200 中。

**【0111】** 與實施例1-1同樣地，準備市售半紙(KURETAKE股份有限公司製LA5-3；單位重量35g/m<sup>2</sup>，透氣度2秒/空氣100ml，厚度90μm)作為紙基材1。對上述紙基材表面以間隙0mm之棒塗佈器塗佈EB-PStA聚合物之HFE7200溶液1次，並進行風乾。

**【0112】**

(比較例 1-2)

將合成例 1 所得之 PSTA(1)溶解於氯仿中，而得到含有 5 質量%PSTA(1)之 CHCl<sub>3</sub> 溶液。

**【0113】** 與實施例1-1同樣地，準備市售半紙(KURETAKE股份有限公司製LA5-3；單位重量35g/m<sup>2</sup>，透氣度2秒/空氣100ml，厚度90μm)作為紙基材。對該紙基材表面使用間隙0mm之棒塗佈器塗佈上述所得之含有 PSTA(1)之CHCl<sub>3</sub>溶液1次後，進行風乾。

**【0114】**

(比較例 1-3)

於合成例 2 所得之 PSTA(2)中加入氯仿並調整濃度，而得到含有 1 質量%PSTA(2)之  $\text{CHCl}_3$  溶液。

【0115】與實施例1-1同樣地，準備市售半紙(KURETAKE股份有限公司製LA5-3；單位重量 $35\text{g}/\text{m}^2$ ，透氣度2秒/空氣100ml，厚度 $90\mu\text{m}$ )作為紙基材。對該紙基材之一主面使用間隙0mm之棒塗佈器塗佈上述所得之溶解PSTA(2)之 $\text{CHCl}_3$ 溶液1次後，進行風乾。

【0116】實施例1-1至1-4及比較例1-1至1-3之聚合條件示於下述表2。此外，下述表中「-」表示未對紙基材照射電子線。

【0117】

【表 2】

實施例 No.	紙基材			處理溶液			電子線
	單位 重量	透氣度	厚度	處理 藥劑	濃度	溶劑	吸收 線量
	g/m <sup>2</sup>	秒	μm	-	wt%	-	kGy
實施例 1-1	35	2	90	STA	5	丙酮	80
實施例 1-2	35	2	90	STA	5	丙酮	80
實施例 1-3	35	2	90	STA	5	丙酮	80
實施例 1-4	35	2	90	STA	5	丙酮	80
比較例 1-1	35	2	90	EB- PSTA	5	HFE7200 (分散液)	-
比較例 1-2	35	2	90	PSTA(1)	5	CHCl <sub>3</sub>	-
比較例 1-3	35	2	90	PSTA(2)	1	CHCl <sub>3</sub>	-

【0118】 下述表3表示實施例1-1至1-4及比較例1-1至1-3所得紙之特性。此外，以下表中「-」表示未測定。

【0119】此外，「塗佈量」為如下述般求得之值。

塗佈量係藉由裁切 1.5cm×2.5cm 之上述紙，在 100°C 之真空條件乾燥 30 分鐘後，測定重量，與相同方式測定之紙基材之乾燥重量相比較而計算出。

【0120】

【表 3】

	塗佈量	KIT		耐油性評估	透氣度	接觸角
		平面部分	折線部分	實用油 (橄欖油)		水
		g/m <sup>2</sup>	-	-		-
實施例 1-1	10.9	4	2	a	8	108.5
實施例 1-2	10.5	3	2	b	6	-
實施例 1-3	20.8	3 至 4	2	b	11	-
實施例 1-4	3.7	4	2	a	4	-
比較例 1-1	5.4	0	0	c	-	57.9
比較例 1-2	-	4	0 至 1	a	-	128.8
比較例 1-3	-	4 至 5	0	a	1022	113.2

## 【0121】

(實施例 2-1)

除了將利用低能量電子加速器進行之低能量電子線的吸收線量設為 120kGy 以外，其餘與實施例 1-4 同樣地進行。

【0122】 下述表4表示實施例2-1之條件，表5表示實施例2-1之評估結果。各評估已與上述同樣地進行。再次表示實施例1-4之結果作為參考。

## 【0123】

【表 4】

實施例 No.	紙基材			處理溶液			電子線
	單位重 量	透氣度	厚度	處理藥 劑	濃度	溶劑	吸收線 量
	g/m <sup>2</sup>	秒	μm	-	wt%	-	kGy
實施例 2-1	35	2	90	STA	5	丙酮	120
實施例 1-4	35	2	90	STA	5	丙酮	80

【0124】

【表 5】

	塗佈量	KIT		耐油性評估	透氣度
		平面部分	折線部分	實用油(橄欖油)	
	g/m <sup>2</sup>	-	-	-	秒
實施例 2-1	3.2	3	2	b	2
實施例 1-4	3.7	4	2	a	4

【0125】

(比較例 3)

除了使用含有 5 質量%丙烯酸十二烷酯( $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ )之丙酮溶液取代含有 5 質量%STA 之丙酮溶液，並將低能量電子線之吸收線量設為 60kGy 以外，其餘與實施例 1-4 同樣地進行。

【0126】

(實施例 3)

除了使用丙烯酸二十二酯( $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_{22}\text{H}_{45}$ )取代丙烯酸十二烷酯，並且將電子線之吸收線量設為 75kGy 以外，其餘與實施例 1-3 同樣地進行。實施例 3 所得之紙表面中，對 HD 之耐油性評估為 a。

【0127】 下述表6表示實施例3及比較例3之條件，表7表示實施例3及比較例3之評估結果。各評估以與上述相同方式進行。

【0128】

【表 6】

	處理溶液			電子線
	處理藥劑	濃度[wt%]	溶劑	吸收線量 [kGy]
比較例 3	丙烯酸 十二烷酯	5	丙酮	60
實施例 3	丙烯酸 二十二酯	5	丙酮	75

【0129】

【表 7】

	塗佈量	KIT		耐油性 評估	透氣度	接觸角
		平面 部分	折線 部分	實用油 (橄欖油)		水
	g/m <sup>2</sup>	-	-	-	秒	度
比較例 3	12.0	1	0	b		62.3
實施例 3	13.1	3 至 4	-	a	6	110.5

【0130】

(比較例 2-1)

比較例 2-1 係於試驗使用 NIPPON PAPER PAPYLIA 股份有限公司製之耐油紙 50NFB(單位重量 50g/m<sup>2</sup>, 厚度 52 $\mu$ m)。比較例 2-1 之紙表面中，對 HD 之耐油性評估為 a。

## 【0131】

(比較例 2-2)

試驗中使用 LINTEC 股份有限公司製之 OWB 用紙(單位重量 45g/m<sup>2</sup>, 厚度 49μm)。比較例 2-2 之紙表面中，對 HD 之耐油性評估為 b。

【0132】 各個物性之評估結果示於下表。

## 【0133】

【表 8】

	單位 重量	厚 度	接觸角	KIT		耐油性評估	透氣度	接觸角
			HD	表面	折線	實用油 (橄欖油)		水
	g/m <sup>2</sup>	μm	度	-	-	-	秒	度
比較例 2-1	50	52	0	7	0 至 1	b	>15000	86.7
比較例 2-2	45	49	0	1 至 2	0	c	3500	100.3

【0134】 使用下述紙作為紙基材2。

調製出作為木材紙漿之 LBKP(闊葉樹曝曬牛皮紙漿)及 NBKP(針葉樹曝曬牛皮紙漿)之重量比率為 60 重量%及 40 重量%，且紙漿濾水度為 400ml(Canadian Standard Freeness)之紙漿漿體。於該紙漿漿體中添加濕潤紙力劑及上膠劑，其後藉由長網抄紙機製作紙密度為 0.58g/cm<sup>3</sup> 之單位重量 45g/m<sup>2</sup> 之紙。

紙基材 2 之耐油性(KIT 值)為 0，耐水性(Cobb 值)為 52g/m<sup>2</sup>。

**【0135】**

(實施例 4-1)

除了使用紙基材 2 作為紙基材以外，其餘與實施例 1-4 同樣地進行。  
實施例 4-1 所得之紙表面中，對 HD 之耐油性評估為 a。

**【0136】**

(實施例 4-2)

除了使用含有 4 質量%STA 及 1 質量%胺甲酸乙酯丙烯酸酯 UA-160TM(新中村化學工業製)之丙酮溶液取代含有 5 質量%STA 之丙酮溶液以外，其餘與實施例 4-1 同樣地實施。實施例 4-2 所得之紙表面中，對 HD 之耐油性評估為 a。

**【0137】**

(實施例 4-3)

除了使用含有 1.7 質量%硬脂基酸醯胺丙烯酸乙酯(C18AmEA)之甲苯溶液取代含有 5 質量%STA 之丙酮溶液並塗佈複數次，並且將電子線之吸收線量設為 100kGy，將電子線照射時之環境溫度設為 100℃以外，其餘與實施例 4-1 同樣地實施。實施例 4-3 所得之紙表面中，對 HD 之耐油性評估為 a。

**【0138】**

(實施例 4-4)

除了使用含有 1.36 質量%C18AmEA 及 0.34 質量%PEG200 二甲基丙烯酸酯(PEGdMA)之甲苯溶液取代含有 1.7 質量%C18AmEA 之甲苯溶液

以外，其餘與實施例 4-3 同樣地實施。實施例 4-4 所得之紙表面中，對 HD 之耐油性評估為 a。

【0139】 實施例4-1至4-4之處理條件示於以下表9。又，實施例4-1至4-4所得紙之物性示於表10。

【0140】

【表 9】

實施例 No.	紙基材		處理溶液			電子線	
	單位 重量	透氣度	處理 藥劑	濃度	溶劑	吸收 線量	照射 溫度
	g/m <sup>2</sup>	秒	-	wt%	-	kGy	°C
實施例 4-1	45	132	STA	5	丙酮	80	25
實施例 4-2	45	132	STA UA- 160TM	4 1	丙酮	80	25
實施例 4-3	45	132	C18AmEA	1.7	甲苯	100	100
實施例 4-4	45	132	C18AmEA PEGdMA	1.36 0.34	甲苯	100	100

【0141】

【表 10】

	塗佈量	KIT		耐油性評 估	透氣度	接觸角
		平面 部分	折線 部分	實用油 (橄欖油)		水
	g/m <sup>2</sup>	-	-	-	秒	度
實施例 4-1	10.1	5	3 至 4	a	352	-
實施例 4-2	11.4	5	4	a	423	-
實施例 4-3	8.4	3 至 4	2	b	183	-
實施例 4-4	8.5	5	4	a	191	112

【0142】

(實施例 5-1)

使用瓦楞紙作為紙基材，於含有 5 質量%STA 之丙酮溶液中進行複數次浸漬塗佈，以吸收線量 100kGy 在 25°C 照射低能量電子線。實施例 5-1 所得之紙的塗佈量為 25g/m<sup>2</sup>，銅版紙表面中，對 HD 之耐油性評估為 a。

【0143】

(實施例 6-1)

使用含有 12 質量%STA 及 3 質量%PEGdMA 之丙酮溶液，以具備版深 30 $\mu$ m 凹版之凹板印刷機進行塗佈。以 33m/s 之印刷速度對紙基材 1 進行塗佈後，進行溫風乾燥。之後，使用低能量電子加速器對所得紙照射低能量電子線。照射條件為加速電壓 250kV、吸收線量 80kGy、25 $^{\circ}$ C、氧濃度 100ppm。實施例 6-1 所得之紙表面中，對 HD 之耐油性評估為 a。

## 【0144】

【表 11】

	塗佈量	KIT		耐油性評估	透氣度	接觸角
		平面部分	折線部分	實用油 (橄欖油)		水
		g/m <sup>2</sup>	-	-		-
實施例 6-1	4.3	5	4	a	312	-

## 【0145】

(檢討例 1)

將實施例 1-1 所得之紙在氯仿中攪拌一晚，其後風乾，對其進行使用橄欖油之以實用油進行的耐油性評估。結果為 a。

## 【0146】

(檢討例 2)

將比較例 1-2 所得之紙在氯仿中攪拌一晚，其後風乾，對其進行使用橄欖油之以實用油進行的耐油性評估。結果為 c。

(產業利用性)

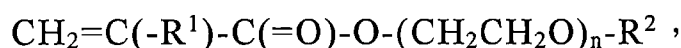
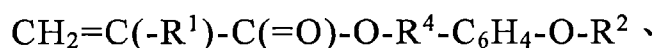
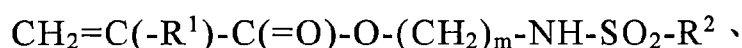
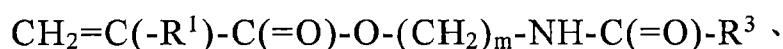
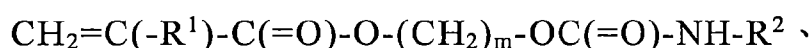
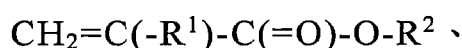
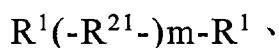
【0147】 藉由本發明之製造方法所得之紙例如可用在用於食品包裝用途的紙、剝離/脫模紙、耐油紙等。

**【發明申請專利範圍】**

【第1項】一種紙的製造方法，係包含：對紙基材及化合物(A)之至少一者照射電離放射線及電漿之至少一者，藉此在前述紙基材表面導入由前述化合物(A)所形成的層；其中，

前述化合物(A)係選自具有碳-碳不飽和鍵且分子結構內不含氟原子之化合物、及藉由照射電子線而產生自由基且分子結構內不含氟原子之化合物；

前述化合物(A)為下列式所示化合物之至少一種，



式中，

$R^1$  每次出現均分別獨立地為氫原子、 $-CH_3$  基或氯原子；

$R^{21}$  為碳原子數 14 至 28 之伸烷基；

$R^2$  每次出現均分別獨立地為碳原子數 14 至 28 之烷基；

$R^3$  每次出現均分別獨立地為碳原子數 13 至 27 之烷基；

$R^4$  每次出現均分別獨立地為單鍵或碳原子數 1 至 20 之伸烷基；

m 為 1 至 28 之整數；

n 為 1 至 3 之整數。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法，其中，前述化合物(A)至少存在於前述紙基材表面。

【第3項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之製造方法，其中， $R^2$  為碳原子數 16 至 27 之烷基。

【第4項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之製造方法，其中， $R^3$  為碳原子數 15 至 26 之烷基。

【第5項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之紙的製造方法，係包含：使含有前述化合物(A)之溶液與前述紙基材接觸。

【第6項】如申請專利範圍第 5 項所述之紙的製造方法，其中，前述接觸係藉由將含有前述化合物(A)之溶液塗佈或噴霧於前述紙基材上，或係於含有前述化合物(A)之溶液浸漬前述紙基材而進行。

【第7項】如申請專利範圍第 5 項所述之紙的製造方法，其中，前述溶液係更含有溶劑。

【第8項】如申請專利範圍第 5 項所述之紙的製造方法，其中，相對於前述溶液 100 質量份，前述溶液以 0.5 至 20 質量份之範圍含有前述化合物(A)。

【第9項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之製造方法，其中，電離放射線和電漿之至少一者之照射為電離放射線之照射。

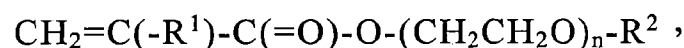
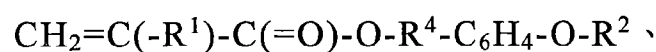
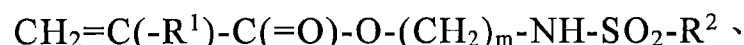
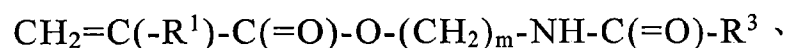
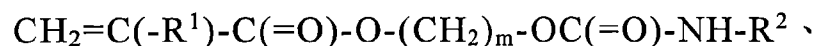
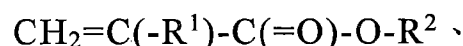
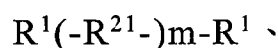
【第10項】如申請專利範圍第 9 項所述之紙的製造方法，其中，電離放射線之吸收線量為 5 至 250kGy。

【第11項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之製法方法，其中，電離放射線和電漿之至少一者之照射為  $\alpha$  線、電子線、 $\gamma$  線、中子線、X 射線及電漿中之至少一種之照射。

【第12項】如申請專利範圍第 11 項所述之製法方法，其中，電離放射線和電漿之至少一者之照射為電子線及電漿之至少一種之照射。

【第13項】一種紙，該紙係具有形成在表面的層，前述層具有源自化合物(A)的接枝鏈，其中，

前述化合物(A)係選自具有碳-碳不飽和鍵且分子結構內不含氟原子之化合物、及藉由照射電子線而產生自由基且分子結構內不含氟原子之化合物，並且，為下列式所示至少一種之化合物，



式中，

$R^1$  每次出現均分別獨立地為氫原子、 $-CH_3$  基、或氟原子；

$R^{21}$  為碳原子數 14 至 28 之伸烷基；

$R^2$  每次出現均分別獨立地為碳原子數 14 至 28 之烷基；

$R^3$  每次出現均分別獨立地為碳原子數 13 至 27 之烷基；

$R^4$  每次出現均分別獨立地為單鍵或碳原子數 1 至 20 之伸烷基；

$m$  為 1 至 28 之整數；

$n$  為 1 至 3 之整數。

【第14項】 如申請專利範圍第 13 項所述之紙，其中， $R^2$  為碳原子數 16 至 27 之烷基。

【第15項】 如申請專利範圍第 13 或 14 項所述之紙，其中， $R^3$  為碳原子數 15 至 26 之烷基。

【第16項】 如申請專利範圍第 13 或 14 項所述之紙，其中，前述紙為耐油性紙。

【第17項】 如申請專利範圍第 13 或 14 項所述之紙，其中，前述紙為用於食品包裝用途的紙。