



(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 I827918 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：110109570

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 17 日

(51) Int. Cl. :

*C09D133/08 (2006.01)**C09D133/14 (2006.01)**C09D171/02 (2006.01)**C09D7/63 (2018.01)**C09D5/16 (2006.01)**C09K3/18 (2006.01)**D21H19/20 (2006.01)**D21H19/24 (2006.01)**D21H21/16 (2006.01)**B65D65/42 (2006.01)*

(30) 優先權：2020/03/18 日本

2020-048210

(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：松田礼生 MATSUDA, MICHIO (JP)；坂下浩敏 SAKASHITA, HIROTOSHI (JP)；

上原徹也 UEHARA, TETSUYA (JP)；野口太甫 NOGUCHI, DAISUKE (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

TW 201527388A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 52 頁

(54) 名稱

非氟共聚物組成物及紙用耐油劑

(57) 摘要

本發明係提供一種非氟共聚物組成物，係包含(1)非氟共聚物、及(2)乙炔醇而成。非氟共聚物(1)係以不含有苯乙烯骨架為較佳。非氟共聚物(1)較佳係具有由(a)具有碳數 7 至 40 之長鏈烴基的丙烯酸單體所形成之重複單元。尚且，非氟共聚物(1)較佳係具有由(b)具有親水性基之丙烯酸單體所形成之重複單元。非氟共聚物組成物在處理時發泡少且可對基材賦予優異之耐油性與耐水性。

The present invention provides a non-fluorine copolymer composition which comprises (1) a non-fluorine copolymer and (2) an acetylene alcohol. The non-fluorine copolymer (1) preferably does not contain any styrene skeleton. The non-fluorine copolymer (1) preferably has a repeating unit formed from (a) an acrylic monomer having a long-chain hydrocarbon group having 7 to 40 carbon atoms. In addition, the non-fluorine copolymer (1) preferably has a repeating unit formed from (b) an acrylic monomer having a hydrophilic group. The non-fluorine copolymer composition has less foaming during treatment and can impart excellent oil resistance and water resistance to base materials.

## 【發明摘要】

- 【中文發明名稱】 非氟共聚物組成物及紙用耐油劑
- 【英文發明名稱】 NON-FLUORINE COPOLYMER COMPOSITION AND  
OIL RESISTANT AGENT FOR PAPER

## 【中文】

本發明係提供一種非氟共聚物組成物，係包含(1)非氟共聚物、及(2)乙炔醇而成。非氟共聚物(1)係以不含有苯乙烯骨架為較佳。非氟共聚物(1)較佳係具有由(a)具有碳數 7 至 40 之長鏈烴基的丙烯酸單體所形成之重複單元。尚且，非氟共聚物(1)較佳係具有由(b)具有親水性基之丙烯酸單體所形成之重複單元。非氟共聚物組成物在處理時發泡少且可對基材賦予優異之耐油性與耐水性。

## 【英文】

The present invention provides a non-fluorine copolymer composition which comprises (1) a non-fluorine copolymer and (2) an acetylene alcohol. The non-fluorine copolymer (1) preferably does not contain any styrene skeleton. The non-fluorine copolymer (1) preferably has a repeating unit formed from (a) an acrylic monomer having a long-chain hydrocarbon group having 7 to 40 carbon atoms. In addition, the non-fluorine copolymer (1) preferably has a repeating unit formed from (b) an acrylic monomer having a hydrophilic group. The non-fluorine copolymer composition has less foaming during treatment and can impart excellent oil resistance and water resistance to base materials.

【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】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 非氟共聚物組成物及紙用耐油劑

【英文發明名稱】 NON-FLUORINE COPOLYMER COMPOSITION AND  
OIL RESISTANT AGENT FOR PAPER

### 【技術領域】

【0001】 本揭示係關於一種非氟共聚物組成物、及包含該非氟共聚物組成物而成之紙用耐油劑。

### 【先前技術】

【0002】 以往，已提出一種包含含氟聚合物、及具有三鍵及羥基之化合物而成之組成物。

【0003】 專利文獻 1(國際專利申請公開 2005/090423 號)係已揭示一種耐水耐油劑組成物，其含有含氟聚合物、及作為添加劑之乙炔二醇或聚氧伸烷基乙炔二醇醚。

專利文獻 2(日本特開 2007-291373 號公報)係已揭示一種撥液劑組成物，其係包含含氟聚合物、及由在分子中具有 1 個以上之碳-碳三鍵及 1 個以上的羥基之化合物所構成的非離子性界面活性劑。

【0004】 在此等專利文獻中，並未揭示在不同於含氟聚合物之非氟聚合物中組合具有三鍵及羥基之化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0005】**

[專利文獻 1]國際專利申請公開 2005/090423 號

[專利文獻 2]日本特開 2007-291373 號公報(日本專利第 5200403 號)

**【發明內容】**

[發明欲解決之課題]

**【0006】** 本揭示之目的在於提供一種處理時發泡少且對於基材可賦予優異之耐油性與耐水性之組成物。

[用以解決課題之手段]

**【0007】** 本揭示係關於一種非氟共聚物組成物，係包含：

(1)非氟共聚物、及

(2)乙炔醇

而成之非氟共聚物組成物。

**【0008】** 本揭示之較佳的態樣係如以下。

態樣 1：一種非氟共聚物組成物，係包含

(1)非氟共聚物、及

(2)乙炔醇。

態樣 2：如態樣 1 所述之非氟共聚物組成物，其中，

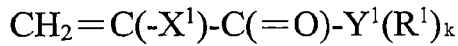
非氟共聚物(1)為具有由下述(a)所形成之重複單元的非氟共聚物，

(a)具有碳數 7 至 40 之長鏈烴基的丙烯酸單體。

態樣 3：如態樣 2 所述之非氟共聚物組成物，其中，非氟共聚物(1)為更具有由下述(b)所形成之重複單元的非氟共聚物，

(b)具有親水性基之丙烯酸單體。

態樣 4：如態樣 1 至 3 中任一項所述之非氟共聚物組成物，其中，具有長鏈  
 烴基之丙烯酸單體(a)為下式所示之單體，



式中， $\text{R}^1$  分別獨立地為碳數 7 至 40 之烴基，

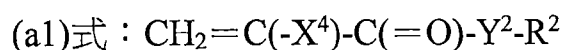
$\text{X}^1$  為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

$\text{Y}^1$  為 2 價至 4 價之以選自碳數 1 的烴基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{C}=\text{O})_2-$   
 及 $-\text{NH}-$ 之至少 1 種以上所構成的基，但不包含烴基，

$k$  為 1 至 3。

態樣 5：如態樣 4 所述之非氟共聚物組成物，其中，在具有長鏈烴基之丙烯  
 酸單體(a)中， $\text{X}^1$  為氫原子， $\text{R}^1$  之碳數為 18 以上。

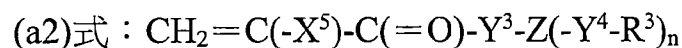
態樣 6：如態樣 1 至 5 中任一項所述之非氟共聚物組成物，其中，具有長鏈  
 烴基之丙烯酸單體(a)為下述(a1)式所示之丙烯酸單體及/或下述(a2)式所示之丙  
 烯酸單體，



式中， $\text{R}^2$  為碳數 7 至 40 之烴基，

$\text{X}^4$  為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

$\text{Y}^2$  為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ ；



式中， $\text{R}^3$  分別獨立地為碳數 7 至 40 之烴基，

$\text{X}^5$  為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

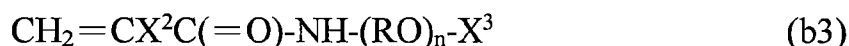
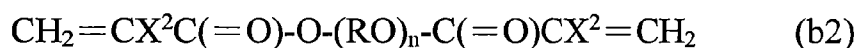
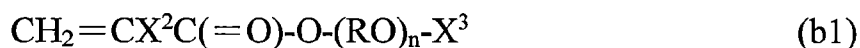
$\text{Y}^3$  為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ ，

Y<sup>4</sup>分別獨立地以選自直接鍵結、-O-、-C(=O)-、-S(=O)<sub>2</sub>-及-NH-之至少 1 種以上所構成的基，

Z 為直接鍵結、2 價或 3 價之碳數 1 至 5 的烴基，

N 為 1 或 2。

態樣 7：如態樣 3 至 6 中任一項所述之非氟共聚物組成物，其中，具有親水性基之丙烯酸單體(b)為下述式(b1)、(b2)及/或(b3)所示之至少 1 種氧伸烷基(甲基)丙烯酸酯：



式中，X<sup>2</sup>為氫原子或甲基，

X<sup>3</sup>為氫原子或碳數 1 至 22 之不飽和或飽和的烴基，

R 分別獨立地為碳數 2 至 6 之伸烷基，n 為 1 至 90 之整數。

態樣 8：如態樣 3 至 7 中任一項所述之非氟共聚物組成物，其中，非氟共聚物(1)更具有：

由(c)具有烯烴性碳—碳雙鍵及離子供給基的丙烯酸單體所形成之重複單元。

態樣 9：如態樣 8 所述之非氟共聚物組成物，其中，具有離子供給基之丙烯酸單體(c)為：

(c1)具有選自由羧基、磺酸基及磷酸基之所組成的群組之至少 1 種陰離子供給基的丙烯酸單體，或

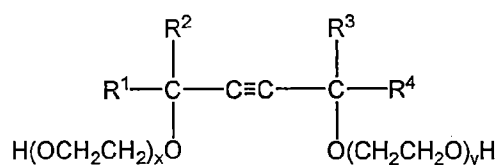
(c2)具有屬於胺基之陽離子供給基的丙烯酸單體。

態樣 10：如態樣 9 所述之非氟共聚物組成物，其中，具有陰離子供給基之丙烯酸單體(c1)為選自由(甲基)丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、延胡索酸、依康酸、檸檬酸、乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、磷酸(甲基)丙烯酸酯、乙烯基苯磺酸、丙烯醯胺第三丁基磺酸、及此等之鹽所組成的群組之至少 1 種化合物，

具有陽離子供給基之丙烯酸單體(c2)為選自由二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯及二乙基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯及此等之鹽所組成的群組之至少 1 種化合物。

態樣 11：如態樣 8 至 10 中任一項所述之非氟共聚物組成物，其中，相對於非氟共聚物，由單體(a)所形成之重複單元的量為 30 至 95 重量%，由單體(b)所形成之重複單元的量為 5 至 70 重量%，由單體(c)所形成之重複單元的量為 0.1 至 30 重量%。

態樣 12：如態樣 1 至 11 中任一項所述之非氟共聚物組成物，其中，乙炔醇(2)為下式所示之化合物，



式中，R<sup>1</sup> 及 R<sup>4</sup> 獨立地為氫原子或碳原子數 1 至 10 之烷基，

R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 獨立地為氫原子、甲基或乙基，

x 及 y 獨立地為 0 至 100 之數。

態樣 13：如態樣 1 至 12 中任一項所述之非氟共聚物組成物，其中，相對於非氟聚合物(1)100 重量份，乙炔醇(2)之量為 0.1 至 20 重量份。

態樣 14：一種耐油劑，係包含態樣 1 至 13 中任一項所述之非氟共聚物組成物。

態樣 15：一種耐油劑套組，係包含：

包含(1)非氟共聚物而成之液體、及

(2)乙炔醇。

態樣 16：一種非氟共聚物組成物的製造方法，前述非氟共聚物組成物為態樣 1 至 13 中任一項所述之非氟共聚物組成物，前述製造方法係具有下列步驟：

使具有長鏈烴基之丙烯酸單體及具有親水性基之丙烯酸單體進行聚合而獲得非氟共聚物之步驟；及

在非氟共聚物中添加乙炔醇之步驟。

態樣 17：一種耐油紙，係在紙之內部及／或表面包含態樣 1 至 13 中任一項所述之非氟共聚物組成物中的非氟共聚物。

態樣 18：如態樣 17 所述之耐油紙，係食品包裝材或食品容器。

態樣 19：一種消除處理時之泡沫的方法，係包含：以態樣 1 至 13 中任一項所述之非氟共聚物組成物處理紙。

[發明之效果]

**【0009】** 非氟共聚物組成物在處理時起泡少且製品安定性優異。

耐油劑係對基材賦予高的耐油性及耐水性。

**【實施方式】**

**【0010】** 非氟共聚物組成物係包含：

(1)非氟共聚物、及

(2)乙炔醇。

**【0011】 (1)非氟共聚物**

非氟共聚物(1)較佳係具有由(a)具有碳數 7 至 40 之長鏈烴基的丙烯酸單體所形成之重複單元。尚且，非氟共聚物(1)較佳係具有由(b)具有親水性基之丙烯酸單體所形成的重複單元。

再者，非氟共聚物(1)較佳係除了單體(a)及(b)以外，尚具有由(c)由具有離子供給基之單體所形成的重複單元。

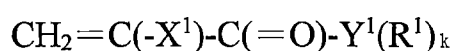
非氟共聚物(1)係除了單體(a)、(b)及(c)以外，可具有由(d)其他之單體所形成的重複單元。

**【0012】** 非氟共聚物(1)較佳係不具有苯乙烯骨架。所謂苯乙烯骨架係意指可具有取代基或不具有取代基之苯乙烯。具有取代基之苯乙烯係包含苯乙烯之  $\alpha$  位或苯環中之至少 1 個氫原子經取代基取代的化合物。非氟共聚物(1)較佳係不具有由可具有取代基或不具有取代基之苯乙烯所衍生的重複單元。因為苯乙烯作為食品添加物之用途已被禁止，且在食品接觸用途中被要求不殘留苯乙烯單體。

**【0013】 [(a)具有長鏈烴基之丙烯酸單體]**

具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)係具有碳數 7 至 40 之長鏈烴基。碳數 7 至 40 之長鏈烴基較佳為碳數 7 至 40 之直鏈狀或分枝狀的烴基。長鏈烴基之碳數較佳為 10 至 40，例如較佳為 12 至 30，特佳為 15 至 30。或者，長鏈烴基之碳數可為 18 至 40 或 18 至 30。

**【0014】** 具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)較佳為下式所示之單體，



[式中， $R^1$  分別獨立地為碳數 7 至 40 之烴基，

$X^1$  為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

$Y^1$  為 2 價至 4 價之以選自碳數 1 的烴基(尤其是 $-CH_2-$ 、 $-CH=$ )、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 及 $-NH-$ 之至少 1 種以上所構成的基，但不包含烴基，

$k$  為 1 至 3]。

**【0015】**  $X^1$  可為氫原子、甲基、氟原子以外之鹵素、取代或非取代之苯甲基、取代或非取代之苯基。 $X^1$  之例為氫原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氰基。 $X^1$  較佳為氫原子、甲基、氯原子。 $X^1$  特佳為氫原子。

**【0016】**  $Y^1$  為 2 價至 4 價基。 $Y^1$  以 2 價基為較佳。

$Y^1$  較佳為由選自碳數 1 之烴基、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 及 $-NH-$ 之至少 1 種以上所構成的基，但不包含烴基。碳數 1 之烴基之例可列舉 $-CH_2-$ 、具有分枝結構之 $-CH=$ 及具有分枝結構之 $-C\equiv$ 。

**【0017】**  $Y^1$  可為 $-Y'-$ 、 $-Y'-Y'-$ 、 $-Y'-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-R'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-$ 、 $-Y'-R'-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-Y'-$ 、或 $-Y'-R'-Y'-R'-$

[式中， $Y'$  係直接鍵結、 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-S(=O)_2-$ ， $R'$  係 $-(CH_2)_m-$ ( $m$  係 1 至 5 之整數)或 $-C_6H_4-$ (伸苯基)]。

**【0018】**  $Y^1$  之具體例係 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-$ 、 $O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-O-$

(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C(=O)-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C(=O)-NH-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-S(=O)<sub>2</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-NH-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-C(=O)-NH-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C(=O)-O-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-C(=O)-NH-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C(=O)-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C(=O)-NH-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-S(=O)<sub>2</sub>-、或-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-NH-[式中，m 係 1 至 5，尤其為 2 或 4]。

【0019】 Y<sup>1</sup> 較佳為-O-、-NH-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-C(=O)-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C(=O)-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-C(=O)-NH-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C(=O)-O-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C(=O)-NH-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-S(=O)<sub>2</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-NH-、-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-S(=O)<sub>2</sub>-、或-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-S(=O)<sub>2</sub>-NH-

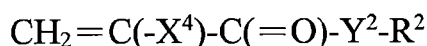
[式中，m 為 1 至 5 之整數，尤其為 2 或 4]。

Y<sup>1</sup> 更佳為-O-或-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C(=O)-，特佳為-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH-C(=O)-。

【0020】 R<sup>1</sup> 以直鏈狀或分枝狀之烴基為較佳。烴基尤其可為直鏈狀之烴基。烴較佳為脂肪族烴基，特佳為飽和之脂肪族烴基，特別更佳為烷基。烴基之碳數較佳為 12 至 30，例如較佳為 16 至 26 或 15 至 26，特佳為 18 至 22 或 17 至 22。

【0021】 具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)之例為下述(a1)式所示之丙烯酸單體及下述(a2)式所示之丙烯酸單體

(a1)式：

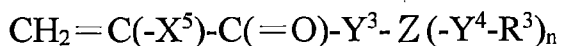


[式中，R<sup>2</sup> 為碳數 7 至 40 之烴基，

X<sup>4</sup> 為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

Y<sup>2</sup> 為-O-或-NH-]；

(a2)式：



[式中， $\text{R}^3$  係分別獨立地為碳數 7 至 40 之烴基，

$\text{X}^5$  為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

$\text{Y}^3$  為-O-或-NH-，

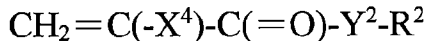
$\text{Y}^4$  分別獨立地為以選自直接鍵結、-O-、-C(=O)-、-S(=O)<sub>2</sub>-及-NH-之至少 1 種以上所構成的基，

Z 為 2 價或 3 價之碳數 1 至 5 之烴基，

n 為 1 或 2。]

**【0022】 [(a1)丙烯酸單體]**

丙烯酸單體(a1)為下述式所示之化合物，



[式中， $\text{R}^2$  為碳數 7 至 40 之烴基，

$\text{X}^4$  為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

$\text{Y}^2$  為-O-或-NH-]。

**【0023】** 丙烯酸單體(a1)係  $\text{Y}^2$  為-O-之長鏈丙烯酸酯單體、或  $\text{Y}^2$  為-NH-之長鏈丙醯胺單體。

$\text{R}^2$  較佳為脂肪族烴基，特佳為飽和之脂肪族烴基，特別更佳為烷基。在  $\text{R}^2$  中，烴基之碳數為 12 至 30，例如較佳為 16 至 26，特佳為 18 至 22。或者， $\text{R}^2$  之碳數可為 18 至 40 或 18 至 30。

$\text{X}^4$  可為氫原子、甲基、氟原子以外之鹵素、取代或非取代之苯甲基、取代或非取代之苯基。以氫原子、甲基或氟原子為較佳。

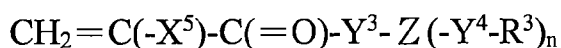
【0024】長鏈丙烯酸酯單體之較佳的具體例係(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十烷酯、(甲基)丙烯酸二十二烷酯、 $\alpha$  氯丙烯酸硬脂酯、 $\alpha$  氯丙烯酸二十烷酯、 $\alpha$  氯丙烯酸二十二烷酯。

長鏈丙烯醯胺單體之較佳的具體例係硬脂基(甲基)丙烯醯胺、二十烷基(甲基)丙烯醯胺、二十二烷基(甲基)丙烯醯胺。

【0025】 [(a2)丙烯酸單體]

丙烯酸單體(a2)為不同於丙烯酸單體(a1)的單體。丙烯酸單體(a2)係具有以選自-O-、-C(=O)-、-S(=O)<sub>2</sub>-及-NH-之至少 1 種以上所構成的基之(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺。

丙烯酸單體(a2)可為下述式所示之化合物，



[式中，R<sup>3</sup>分別獨立地為碳數 7 至 40 之烴基，

X<sup>5</sup>為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

Y<sup>3</sup>為-O-或-NH-，

Y<sup>4</sup>分別獨立地為以選自直接鍵結、-O-、-C(=O)-、-S(=O)<sub>2</sub>-及-NH-之至少 1 種以上所構成的基，

Z為直接鍵結、或者 2 價或 3 價之碳數 1 至 5 之烴基，

n為 1 或 2]。

【0026】 R<sup>3</sup>較佳為脂肪族烴基，特佳為飽和之脂肪族烴基，特別更佳為烷基。在 R<sup>3</sup>之中，烴基之碳數較佳為 12 至 30，例如較佳為 16 至 26 或 15 至 26，特別更佳為 18 至 22 或 17 至 22。或者，R<sup>3</sup>之碳數可為 18 至 40 或 18 至 30。

【0027】  $X^5$  可為氫原子、甲基、氟原子以外之鹵素、取代或非取代之苯甲基、取代或非取代之苯基。以氫原子、甲基或氟原子為較佳。

【0028】  $Y^4$  可為  $-Y'$ 、 $-Y'-Y'$ 、 $-Y'-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-Y'$ 、 $-Y'-C(=O)-Y'$ 、 $-Y'-R'$ 、 $-Y'-R'-Y'$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-$ 、 $-Y'-R'-C(=O)-Y'$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-Y'$ 、或  $-Y'-R'-Y'-R'$ 。

[式中， $Y'$  分別獨立地為直接鍵結、 $-O-$ 、 $-NH-$  或  $-S(=O)_2-$ ，

$R'$  為  $-(CH_2)_m$  ( $m$  為 1 至 5 之整數)、具有碳數 1 至 5 之不飽和鍵結的直鏈狀之烴基、具有碳數 1 至 5 之分枝結構的烴基、或  $-(CH_2)_l-C_6H_4-(CH_2)_l$  ( $l$  分別獨立地為 0 至 5 之整數，且  $-C_6H_4-$  為伸苯基)]。

【0029】  $Y^4$  之具體例為直接鍵結、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$ 。

[式中， $m$  為 1 至 5 之整數]。

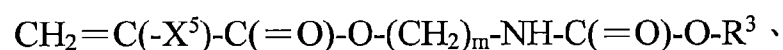
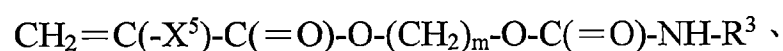
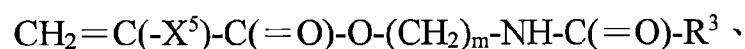
【0030】  $Y^4$  較佳為  $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、

-NH-C(=O)-NH-、-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-。Y<sup>4</sup>更佳係-NH-C(=O)-、-C(=O)-NH-、-O-C(=O)-NH-、-NH-C(=O)-O-或-NH-C(=O)-NH-。

【0031】Z為直接鍵結、或者2價或3價之碳數1至5之烴基，可具有直鏈結構，亦可具有分枝結構。Z之碳數較佳為2至4，特佳為2。Z之具體例為直接鍵結、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、具有分枝結構之-CH<sub>2</sub>CH=、具有分枝結構之-CH<sub>2</sub>(CH-)CH<sub>2</sub>-、具有分枝結構之-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=、具有分枝結構之-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=、具有分枝結構之-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH-)CH<sub>2</sub>-、具有分枝結構之-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=。

Z係以非直接鍵結為較佳，Y<sup>4</sup>及Z不同時為直接鍵結。

【0032】丙烯酸單體(a2)較佳為：



$\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^5)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^3$ [其中，R<sup>3</sup>及X<sup>5</sup>係與上述相同意義]。

丙烯酸單體(a2)特佳為  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^5)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3$ 。

【0033】丙烯酸單體(a2)可藉由使(甲基)丙烯酸烴基烷基酯或烴基烷基(甲基)丙烯酸醯胺與長鏈烷基異氰酸酯反應而製造。長鏈烷基異氰酸酯係例如有月桂基異氰酸酯、肉豆蔻基異氰酸酯、鯨蠟基異氰酸酯、硬脂基異氰酸酯、油基異氰酸酯、二十二烷基異氰酸酯等。

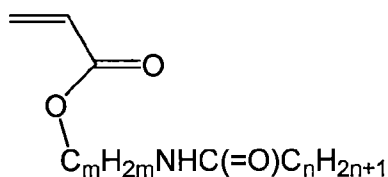
或者，丙烯酸單體(a2)亦可藉由使在側鏈具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯例如 2-甲基丙烯醯氧乙基異氰酸酯，與長鏈烷基胺或長鏈烷基醇反應來製造。長鏈烷基胺例如有月桂基胺、肉豆蔻基胺、鯨蠟基胺、硬脂基胺、油基胺、二十二烷基胺等。長鏈烷基醇例如有月桂基醇、肉豆蔻基醇、鯨蠟基醇、硬脂基醇、油基醇、二十二烷基醇。

【0034】 含有長鏈烴基的丙烯酸單體(a)之較佳例係如下列。

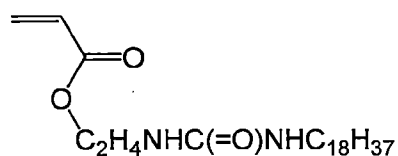
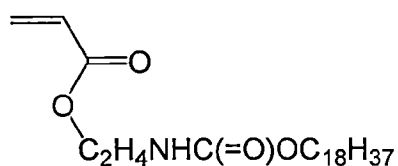
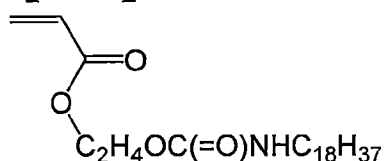
(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、 $\alpha$  氯丙烯酸硬脂基酯、 $\alpha$  氯丙烯酸二十二烷基酯；

硬脂基(甲基)丙烯醯胺、二十二烷基(甲基)丙烯醯胺；

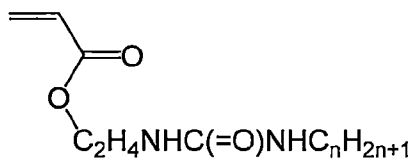
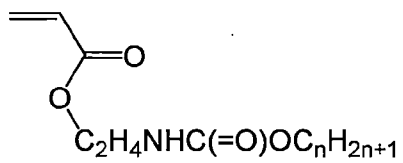
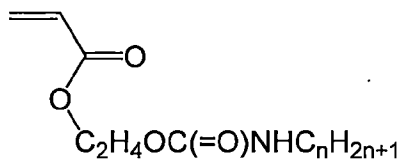
【0035】



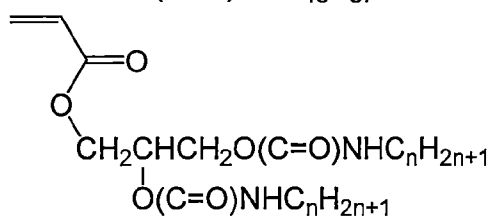
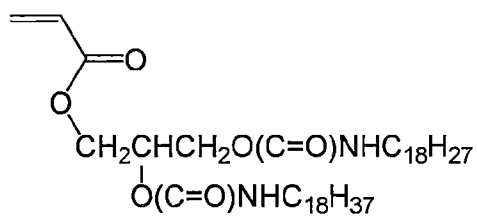
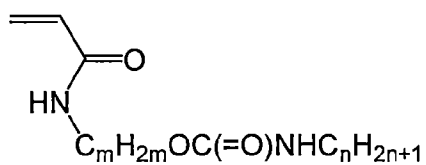
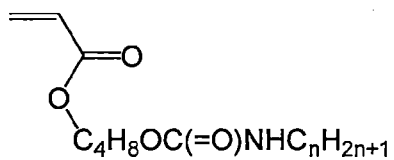
【0036】



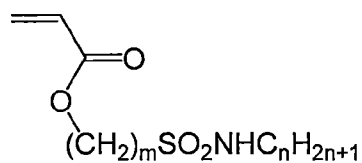
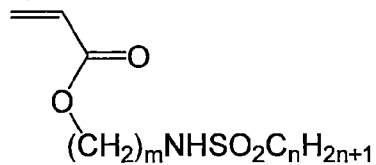
【0037】



## 【0038】



## 【0039】



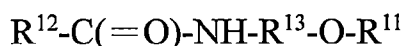
[上述式中，n 為 7 至 40 之數，m 為 1 至 5 之數]。

上述之化學式的化合物係  $\alpha$  位為氫原子之丙烯酸化合物，但具體例可為  $\alpha$  位為甲基之甲基丙烯酸化合物及  $\alpha$  位為氯原子之  $\alpha$  氯丙烯酸化合物。

【0040】 具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)的熔點係以  $10^{\circ}\text{C}$  以上為較佳，以  $25^{\circ}\text{C}$  以上為更佳。

【0041】 具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)較佳係  $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^4$  及  $\text{X}^5$  為氫原子之丙烯酸酯。

【0042】 丙烯酸單體(a2)較佳為下述式所示之含有醯胺基的單體，



[式中， $\text{R}^{11}$  為具有乙烯性不飽和聚合性基的有機殘基，

$\text{R}^{12}$  為碳數 7 至 40 之烴基，

$\text{R}^{13}$  為碳數 1 至 5 之烴基]。

【0043】  $\text{R}^{11}$  為具有乙烯性不飽和聚合性基之有機殘基，只要具有碳彼此間之雙鍵即可，並無特別限定。具體而言，可列舉  $\text{-C(=O)CR}^{14}=\text{CH}_2$ 、 $\text{-CHR}^{14}=\text{CH}_2$ 、 $\text{-CH}_2\text{CHR}^{14}=\text{CH}_2$  等具有乙烯性不飽和聚合性基的有機殘基， $\text{R}^{14}$  可列舉氫原子或碳數 1 至 4 之烷基。又， $\text{R}^{11}$  除了具有乙烯性不飽和聚合性基以外，亦可具有各種有機性基，例如可列舉鏈式烴、環式烴、聚氧伸烷基、聚矽氧烷基等有機性基，此等有機性基可經各種取代基取代。 $\text{R}^{11}$  係以  $\text{-C(=O)CR}^{14}=\text{CH}_2$  為較佳。

【0044】  $\text{R}^{12}$  為碳數 7 至 40 之烴基，較佳為烷基，可列舉鏈式烴基、環式之烴基等。其中，以鏈式烴基為較佳，以直鏈狀之飽和烴基為特佳。 $\text{R}^{12}$  之碳數為 7 至 40，但較佳為 11 至 27，特佳為 15 至 23。

【0045】  $R^{13}$  為碳數 1 至 5 之烴基，較佳為烷基。碳數 1 至 5 之烴基可為直鏈狀或分枝鏈狀之任一者，亦可具有不飽和鍵結，但較佳為直鏈狀。 $R^{13}$  之碳數係以 2 至 4 為較佳，特佳為 2。 $R^{13}$  係以伸烷基為較佳。

【0046】 含有醯胺基的單體可為  $R^{12}$  為 1 種類者(例如  $R^{12}$  僅為碳數 17 之化合物)、或  $R^{12}$  為複數種之組合者(例如  $R^{12}$  之碳數為 17 的化合物、及  $R^{12}$  之碳數為 15 的化合物之混合物)。

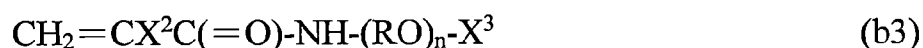
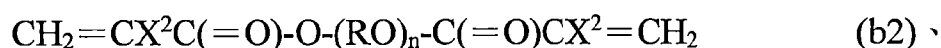
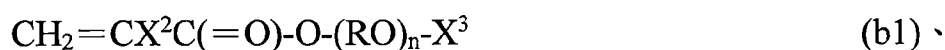
【0047】 含有醯胺基的單體之例為甲醯胺烷基(甲基)丙烯酸酯。

含有醯胺基的單體之具體例可列舉棕櫚醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯、硬脂醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯、二十烷醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯、肉豆蔻醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯、月桂醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯、異硬脂酸乙基醯胺(甲基)丙烯酸酯、油酸乙基醯胺(甲基)丙烯酸酯、第三丁基環己基己醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯、金剛烷羧酸乙基醯胺(甲基)丙烯酸酯、萘甲醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯、蔥甲醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯、棕櫚醯胺丙基(甲基)丙烯酸酯、硬脂醯胺丙基(甲基)丙烯酸酯、棕櫚醯胺乙基乙烯基醚、硬脂醯胺乙基乙烯基醚、棕櫚醯胺乙基烯丙基醚、硬脂醯胺乙基烯丙基醚、或此等之混合物。

【0048】 含有醯胺基的單體較佳為硬脂醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯。含有醯胺基的單體可為包含硬脂醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯的混合物。在包含硬脂醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯之混合物中，相對於含有醯胺基的單體整體之重量，硬脂醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯之量例如可為 55 至 99 重量%，較佳可為 60 至 85 重量%，更佳可為 65 至 80 重量%，其餘之單體例如可為棕櫚醯胺乙基(甲基)丙烯酸酯。

【0049】 [(b)具有親水性基之丙烯酸單體]

具有親水性基之丙烯酸單體(b)為單體(a)以外之單體，且為親水性單體。親水性基較佳為氧伸烷基(伸烷基之碳數為 2 至 6。)，特佳為氧乙烷基。尤其，具有親水性基之丙烯酸單體(b)較佳為聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯及／或聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇單(甲基)丙烯醯胺。以氧伸烷基(甲基)丙烯酸酯為特佳。聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、及聚烷二醇單(甲基)丙烯醯胺較佳為下述式(b1)、(b2) 及／或(b3)所示者，



[式中，

$\text{X}^2$  分別獨立地為氫原子或甲基，

$\text{X}^3$  分別獨立地為氫原子或碳數 1 至 22 之不飽和或飽和之烴基，

R 分別獨立地為碳數 2 至 6 之伸烷基，

n 為 1 至 90 之整數]。

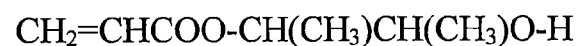
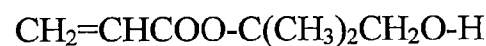
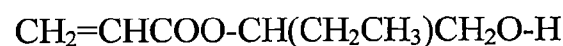
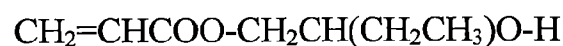
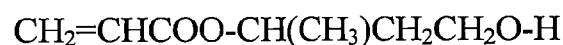
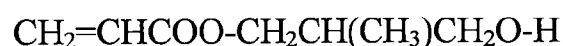
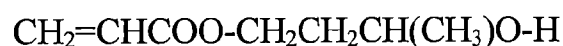
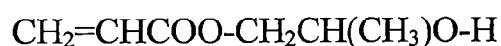
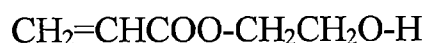
【0050】 n 例如可為 1 至 50，尤其可為 1 至 30，特別可為 1 至 15 或者 2 至 15。或者，n 例如可為 1。

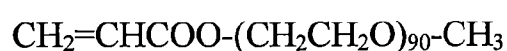
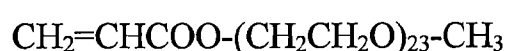
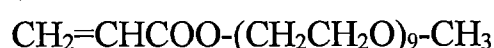
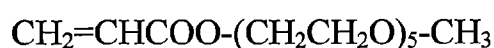
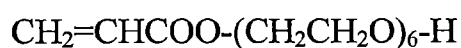
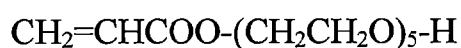
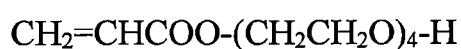
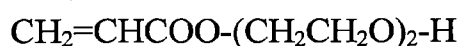
R 可為直鏈或分枝之伸烷基，例如可為以式 $-(\text{CH}_2)_x-$ 或 $-(\text{CH}_2)_{x1}-(\text{CH}(\text{CH}_3))_{x2}-$ 所示之基[式中， $x1$  及  $x2$  為 0 至 6，例如為 2 至 5， $x1$  及  $x2$  之合計為 1 至 6。- $(\text{CH}_2)_{x1}-$ 與 $-(\text{CH}(\text{CH}_3))_{x2}-$ 之順序係不限定於記載之式，可為無規者]。

在 $-(\text{RO})_n-$ 中，R 可為 2 種類以上(例如 2 至 4 種類，尤其 2 種類)， $-(\text{RO})_n-$ 例如可為 $-(\text{R}^1\text{O})_{n1}-$ 與 $-(\text{R}^2\text{O})_{n2}-$ [式中， $\text{R}^1$  與  $\text{R}^2$  係相互相異，為碳數 2 至 6 之伸烷基， $n1$  及  $n2$  為 1 以上之數， $n1$  與  $n2$  之合計為 2 至 90]之組合。

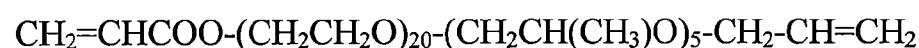
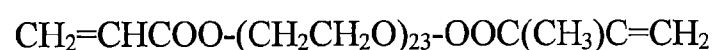
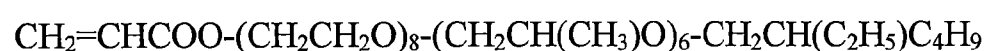
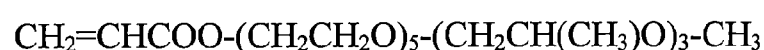
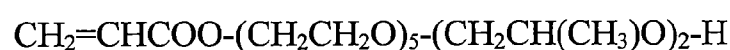
【0051】 通式(b1)、(b2)及(b3)中之 R 尤其為乙烯基、丙烯基或丁烯基，尤其以丁烯基為較佳。通式(b1)、(b2)及(b3)中之 R 可為 2 種類以上之伸烷基的組合。此時，至少 1 個 R 係以乙烯基、丙烯基或丁烯基為較佳。R 之組合可列舉乙烯基／丙烯基之組合、乙烯基／丁烯基之組合、丙烯基／丁烯基之組合。單體(b)可為 2 種類以上之混合物。此時，至少 1 個單體(b)較佳係以通式(b1)、(b2)或(b3)中之 R 為乙烯基、丙烯基或丁烯基者為較佳。又，使用以通式(b2)所示之聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯時，單獨作為單體(b)使用並不佳，以與單體(b1)併用為較佳。此時，以通式(b2)所示之化合物在所使用之單體(b)之中為未達 30 重量%為較佳。

【0052】 具有親水性基之丙烯酸單體(b)之具體例例如可例示以下者，但不限定於此等。

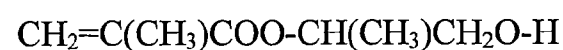
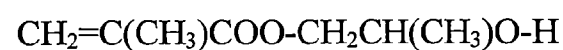
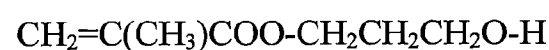
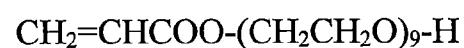


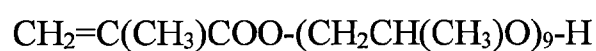
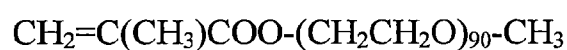
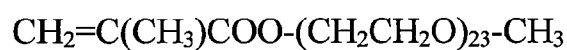
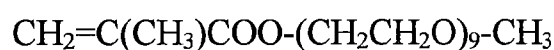
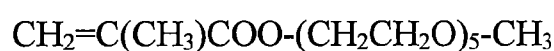
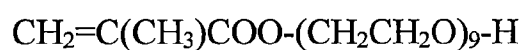
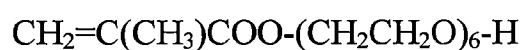
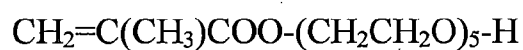
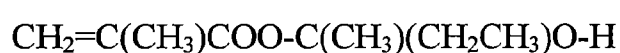
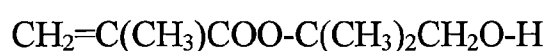
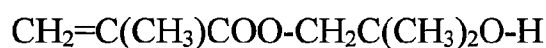
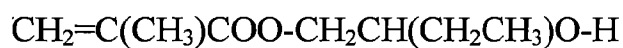
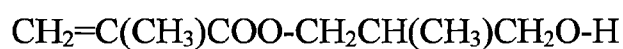


**【0053】**

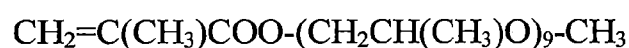


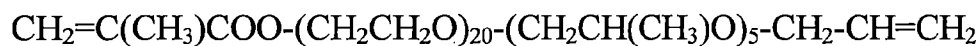
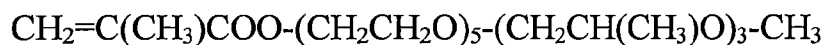
**【0054】**



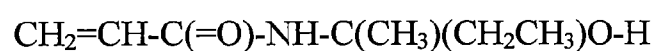
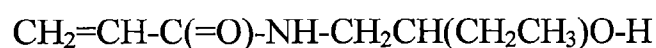
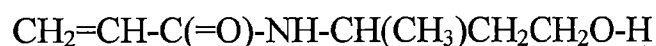
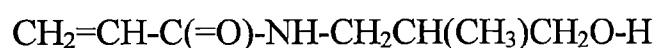
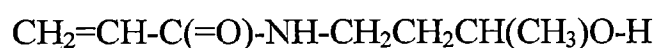
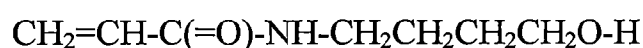
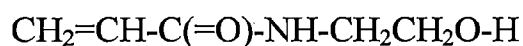


【0055】



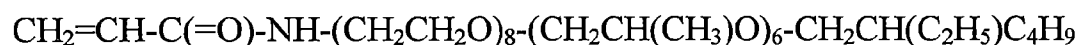
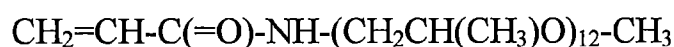
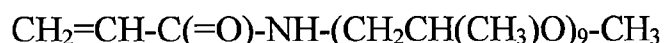
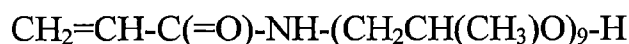


## 【0056】

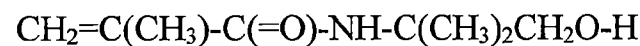
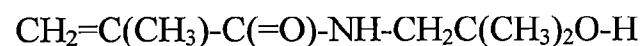
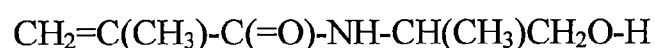
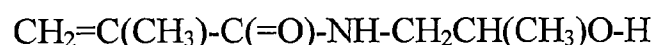
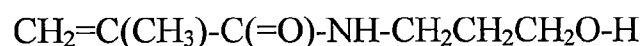
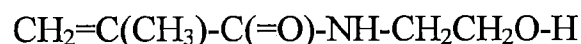


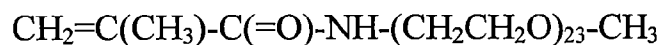
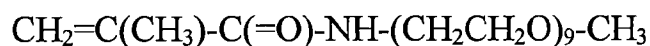
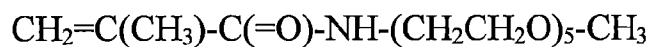
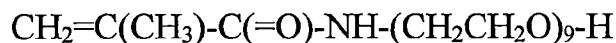
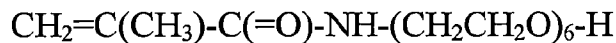
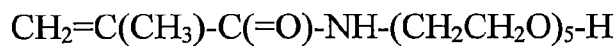
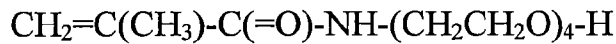
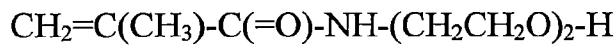


## 【0057】

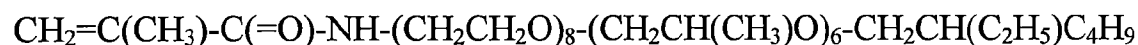
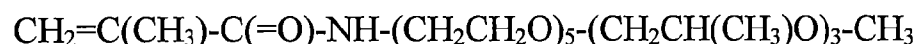
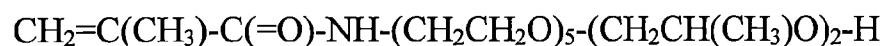


## 【0058】





**【0059】**



**【0060】** 單體(b)係以  $\text{X}^2$  為氫原子之丙烯酸酯或丙烯醯胺為較佳。單體(b)

係以丙烯酸羥基乙基酯、丙烯酸羥基丙基酯、丙烯酸羥基丁基酯、或羥基乙基丙醯胺為特佳。

**【0061】** [(c)具有離子供給基之單體]

具有離子供給基之單體(c)為單體(a)及單體(b)以外之單體。單體(c)係以具有烯烴性碳-碳雙鍵及離子供給基之單體(尤其是丙烯酸單體)為較佳。離子供給基為陰離子供給基及/或陽離子供給基。

【0062】 具有陰離子供給基之單體可列舉具有羧基、磺酸基或磷酸基之單體。具有陰離子供給基之單體的具體例為(甲基)丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、延胡索酸、依康酸、檸檬酸、乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、磷酸(甲基)丙烯酸酯、乙烯基苯磺酸、丙烯醯胺第三丁基磺酸等、或此等之鹽。

【0063】 陰離子供給基之鹽可列舉鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、或銨鹽，例如甲基銨鹽、乙醇銨鹽、三乙醇銨鹽等。

【0064】 在具有陽離子供給基之單體中，陽離子供給基之例為胺基，較佳為三級胺基及四級胺基。在三級胺基中，鍵結於氮原子之 2 個基係以相同或相異地為碳數 1 至 5 之脂肪族基(尤其是烷基)、碳數 6 至 20 之芳香族基(芳基)或碳數 7 至 25 之芳香脂肪族基(尤其是芳烷基，例如苯甲基(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-))為較佳。在四級胺基中，鍵結於氮原子之 3 個基係以相同或相異地為碳數 1 至 5 之脂肪族基(尤其是烷基)、碳數 6 至 20 之芳香族基(芳基)或碳數 7 至 25 之芳香脂肪族基(尤其是芳烷基，例如苯甲基(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-))為較佳。在三級胺基及四級胺基中，鍵結於氮原子之餘餘的 1 個基為可具有碳-碳雙鍵。陽離子供給基可為鹽之形式。

【0065】 屬於鹽之陽離子供給基為與酸(有機酸或無機酸)之鹽。有機酸，例如以碳數 1 至 20 之羧酸(尤其是乙酸、丙酸、丁酸、硬脂酸等單羧酸)為較佳。以(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙基酯及(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙基酯及此等之鹽為較佳。

【0066】 具有陽離子供給基之單體的具體例係如下列。

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  及其鹽(例如乙酸鹽)

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  及其鹽(例如乙酸鹽)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  及其鹽(例如乙酸鹽)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  及其鹽(例如乙酸鹽)

$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  及其鹽(例如乙酸鹽)

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$  及其鹽(例如乙酸鹽)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2\text{CH}_3)(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$  及其鹽(例如乙酸鹽)

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(-\text{CH}_3)_2(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(-\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{O}^-\text{SO}_3\text{CH}_3$

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}^-$

【0067】 具有離子供給基之單體(c)係以甲基丙烯酸、丙烯酸及甲基丙烯酸二甲基胺基乙基酯為較佳，以甲基丙烯酸及甲基丙烯酸二甲基胺基乙基酯為更佳。

【0068】 [(d)其他之單體]

其他之單體(d)係單體(a)、(b)及(c)以外之單體。如此之其他的單體可列舉乙炔、乙酸乙烯酯、氯乙炔、氟乙炔、鹵化乙炔基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對甲

基苯乙烯、聚氧伸烷基單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸醯胺、二丙酮(甲基)丙烯酸醯胺、經甲基化(甲基)丙烯酸醯胺、N-經甲基(甲基)丙烯酸醯胺、烷基乙烯基醚、鹵化烷基乙烯基醚、烷基乙烯基酮、丁二烯、異戊二烯、氯丁烯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸氧偶氮基酯、(甲基)丙烯酸苯甲基酯、異氰酸酯(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸環己基酯、(甲基)丙烯酸異茨基酯、(甲基)丙烯酸短鏈烷基酯、馬來酸酐、具有聚二甲基矽氧烷基之(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基卡必醇。

**【0069】** 構成非氟共聚物之重複單元的單體之組合係例如如下列。

單體(a)

單體(a)+單體(b)

單體(a)+單體(c)

單體(a)+單體(b)+單體(c)

單體(a)+單體(b)+單體(d)

單體(a)+單體(c)+單體(d)

單體(a)+單體(b)+單體(c)+單體(d)

構成非氟聚合物之重複單元的單體之組合係以「單體(a)+單體(b)+單體(c)」為較佳。

**【0070】** 相對於非氟共聚物(或相對於重複單元(a)與重複單元(b)之合計)，由單體(a)所形成之重複單元(重複單元(a))之量可為 30 至 95 重量%或 30 至 90 重量%，較佳可為 40 至 88 重量%(或 45 至 95 重量%)，更佳可為 50 至 85 重量%。或者，相對於非氟共聚物，由單體(a)所形成之重複單元(重複單元(a))之量可為 30

至 95 重量%，較佳可為 50 至 88 重量%或 55 至 85 重量%，更佳可為 60 至 85 重量%。

相對於非氟共聚物(或相對於重複單元(a)與重複單元(b)之合計)，由單體(b)所形成之重複單元(重複單元(b))之量可為 5 至 70 重量%或 10 至 70 重量%，較佳可為 8 至 50 重量%，更佳可為 10 至 40 重量%。或者，相對於非氟共聚物(或相對於重複單元(a)與重複單元(b)之合計)，由單體(b)所形成之重複單元(重複單元(b))之量可為 5 至 70 重量%，較佳可為 8 至 50 重量%或 10 至 40 重量%，更佳可為 10 至 30 重量%。

相對於非氟共聚物，由單體(c)所形成之重複單元(重複單元(c))之量可為 30 重量%以下或 0.1 至 30 重量%，較佳可為 0.5 至 20 重量%，更佳可為 1 至 15 重量%或 2 至 12 重量%。

相對於非氟共聚物，由單體(d)所形成之重複單元(重複單元(d))之量可為 0 至 20 重量%，例如可為 1 至 15 重量%，尤其可為 2 至 10 重量%。

**【0071】** 非氟共聚物之重量平均分子量可為 1000 至 1000000 或 10000000，較佳可為 5000 至 800000 或 8000000，更佳可為 10000 至 400000 或 4000000。重量平均分子量係藉由凝膠滲透色層分析以聚苯乙烯換算求出之值。

**【0072】** 在本說明書中，所謂「(甲基)丙烯酸」係意指丙烯酸或甲基丙烯酸。例如，所謂「(甲基)丙烯酸酯」係意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

**【0073】** 從耐油性之觀點而言，非氟共聚物係相較於嵌段共聚物，以無規共聚物為較佳。

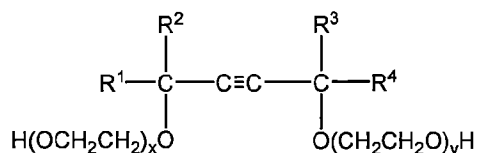
非氟共聚物之熔點或玻璃轉移點較佳為 20°C 以上，更佳為 30°C 以上，特佳為 35°C 以上，例如為 40°C 以上。

非氟共聚物之動態黏彈性(複變黏性率)係在 90°C 中較佳為 10 至 5000Pa·s，例如較佳為 20 至 3000Pa·s，特佳為 50 至 1000Pa·s。非氟共聚物之動態黏彈性(複變黏性率)係在 70°C 中較佳為 500 至 100000Pa·s，特佳為 1000 至 50000Pa·s。又，非氟共聚物之動態黏彈性(複變黏性率)係在 80 至 90°C 中較佳為 10 至 5000Pa·s，例如較佳為 20 至 3000Pa·s，特佳為 50 至 1000Pa·s。

**【0074】 (2)乙炔醇**

乙炔醇(2)係具有 1 個以上之碳-碳三鍵及 1 個以上之羥基的化合物。

**【0075】** 乙炔醇(2)較佳為下述式所示之化合物，



[式中，R<sup>1</sup> 及 R<sup>4</sup> 獨立地為氫原子或碳原子數 1 至 10 之烷基，

R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 獨立地為氫原子、甲基或乙基，

x 及 y 獨立地為 0 至 100 之數]。

**【0076】** R<sup>1</sup> 及 R<sup>4</sup> 係以獨立地為碳原子數 2 至 10，例如 3 至 8 或 4 至 6 之烷基為較佳。R<sup>1</sup> 及 R<sup>4</sup> 之較佳的具體例為丁基，例如為正丁基、異丁基及第三丁基。

R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 係以甲基為較佳。

x 及 y 可為 0，但以 1 至 80，例如 3 至 60 為較佳。具有環氧乙烷基之聚氧乙炔乙炔二醇醚(具有環氧乙烷基之乙炔醇(2))可賦予高的耐油性及消泡性。

**【0077】** 乙炔醇(2)之具體例亦可列舉 2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3-己炔-2,5-二醇、2-丁炔

-1,4-二醇等。此等具體例化合物之聚乙氧化物及環氧乙烷加成物。以 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇之環氧乙烷加成物為特佳。

**【0078】** 乙炔醇(2)可如以下方式製造。

具有環氧乙烷基之乙炔醇(2)可藉由在三乙基胺等之鹼性觸媒之存在下，使乙炔第三級二醇、卡必醇、或此等之混合物與環氧乙烷反應而製造。

**【0079】** 乙炔第三級二醇或卡必醇可藉由使碳化鈣、鹼金屬氫氧化物及酮反應而製造。乙炔第三級二醇係相當於不具有環氧乙烷基之乙炔醇(2)。

**【0080】** 相對於非氟聚合物(1)100 重量份，乙炔醇(2)之量可為 0.1 至 20 重量份或 0.2 至 15 重量份，例如可為 0.3 至 10 重量份或 0.5 至 8 重量份或 1 至 5 重量份。或者，相對於非氟聚合物(1)100 重量份，乙炔醇(2)之量可為 0.1 至 10 重量份、0.2 至 5 重量份或 0.3 至 3 重量份。

或者，相對於非氟聚合物組成物(或含有非氟聚合物而成之液體)100 重量份，乙炔醇(2)之量可為 0.01 至 10 重量份，例如可為 0.05 至 5 重量份或 0.1 至 2 重量份。

**【0081】** 非氟共聚物之聚合並無特別限定，可選擇塊狀聚合、溶液聚合、乳化聚合、輻射線聚合等之各種聚合方法。例如，一般係選擇使用有機溶劑之溶液聚合、或使用水或併用有機溶劑與水之乳化聚合。聚合後，以水稀釋而乳化成水，以調製成處理液。

**【0082】** 進行使用有機溶劑作為介質之聚合(例如溶液聚合或乳化聚合，較佳為溶液聚合)之後，加入水後進行去溶劑，而使聚合物分散於水為較佳。可不需要加入乳化劑，製造自我分散型之製品。

【0083】 乙炔醇(2)由於可發揮作為界面活性劑作用，故可在乙炔醇(2)之存在下進行非氟共聚物之聚合，而獲得非氟共聚物組成物。或者，製造非氟共聚物之後，可在包含非氟共聚物之液體(溶液或分散液)中加入乙炔醇(2)。

可為非氟聚合物(1)與乙炔醇(2)相互獨立而存在之套組的形態。例如，套組係由包含非氟聚合物(1)之液體(尤其是水性分散體)及乙炔醇(2)所構成。

【0084】 有機溶劑可列舉丙酮、甲基乙基酮等酮類，乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯類，丙二醇、二丙二醇單甲基醚、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二丙二醇、三丙二醇、低分子量之聚乙二醇等二醇類，乙醇、異丙醇等醇類等。

【0085】 就聚合起始劑而言，例如可使用過氧化物、偶氮化合物或過硫酸系之化合物。聚合起始劑一般為水溶性及／或油溶性。

油溶性聚合起始劑之具體例較佳可列舉 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮雙(2-異丁腈)、苯甲醯基過氧化物、二-第三級-丁基過氧化物、月桂基過氧化物、異丙苯基過氧化物、第三丁基過氧化三甲基乙酸酯、二異丙基過氧化二碳酸酯、三甲基乙酸過氧化第三丁酯等。

【0086】 又，水溶性聚合起始劑之具體例較佳可列舉 2,2'-偶氮雙異丁基脒二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]硫酸鹽水合物、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]鹽酸鹽、過硫酸鉀、過硫酸鋇、過硫酸銨、過氧化氫等。

相對於單體 100 重量份，聚合起始劑以 0.01 至 5 重量份之範圍使用。

【0087】又，以分子量調節作為目的，亦可使用鏈移動劑，例如含有氫硫基之化合物，其具體例可列舉 2-氫硫基乙醇、硫丙酸、烷基硫醇等。相對於單體 100 重量份，含有氫硫基的化合物以 10 重量份以下、0.01 至 5 重量份之範圍使用。

【0088】具體而言，非氟共聚物可如以下方式製造。

在溶液聚合中，係採用使單體溶解於有機溶劑，進行氮取代後，添加聚合起始劑，在例如 40 至 120°C 之範圍加熱攪拌 1 至 10 小時之方法。聚合起始劑一般可為油溶性聚合起始劑。

【0089】有機溶劑係對於單體為非活性性且溶解此等者，可列舉丙酮、甲基乙基酮等酮類，乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯類，丙二醇、二丙二醇單甲基醚、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二丙二醇、三丙二醇、低分子量之聚乙二醇等二醇類，乙醇、異丙醇等醇類，正庚烷、正己烷、正辛烷、環己烷、甲基環己烷、環戊烷、甲基環戊烷、甲基戊烷、2-乙基戊烷、異烷烴系烴、液態石蠟、癸烷、十一烷、十二烷、礦油精、礦物松節油、石油腦等烴系溶劑等。溶劑之較佳例例如可列舉丙酮、氯仿、HCHC225、異丙醇、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯、石油醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、甲乙酮、甲基異丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、全氯乙烯、四氯二氟乙烷、三氯三氟乙烷、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二丙二醇單甲基醚(DPM)等。相對於單體之合計 100 重量份，有機溶劑以 50 至 2000 重量份例如 50 至 1000 重量份之範圍使用。

【0090】在乳化聚合中，係採用在乳化劑等之存在下，使單體在水中乳化，進行氮取代後，添加聚合起始劑，在 40 至 80°C 之範圍攪拌 1 至 10 小時而使其

聚合之方法。聚合起始劑可使用水溶性聚合起始劑，例如 2,2'-偶氮雙異丁基脒二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]硫酸鹽水合物、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]鹽酸鹽、過硫酸鉀、過硫酸鋇、過硫酸銨、過氧化氫、以及

油溶性聚合起始劑，例如 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁脒)、2,2'-偶氮雙(2、4-二甲基戊脒)、2,2'-偶氮雙(2、4-二甲基 4-甲氧基戊脒)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲脒)、二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮雙(2-異丁脒)、苯甲醯基過氧化物、二-第三級-丁基過氧化物、月桂基過氧化物、異丙苯基過氧化物、三甲基乙酸過氧化第三丁酯、二異丙基過氧化二碳酸酯、三甲基乙酸過氧化第三丁酯等。相對於單體 100 重量份，聚合起始劑以 0.01 至 10 重量份之範圍使用。

**【0091】** 為了獲得放置安定性優異之聚合物水分散液，較佳係使用如高壓均質機或超音波均質機之可賦予強力的粉碎能量之乳化裝置，而使單體在水中進行微粒子化，並使用油溶性聚合起始劑而進行聚合。又，乳化劑可使用陰離子性、陽離子性或者非離子性之各種乳化劑，且相對於單體 100 重量份，在 0.5 至 20 重量份之範圍使用。較佳係使用陰離子性及／或非離子性及／或陽離子性之乳化劑。單體不完全相溶時，較佳係添加能使此等單體充分相溶之相溶化劑，例如水溶性有機溶劑或低分子量之單體。藉由相溶化劑之添加，可提高乳化性及共聚合性。

**【0092】** 水溶性有機溶劑可列舉丙酮、丙二醇、二丙二醇單甲基醚(DPM)、二丙二醇、三丙二醇、乙醇、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇

或異戊二烯二醇等，且相對於水 100 重量份，可在 1 至 50 重量份，例如 10 至 40 重量份之範圍使用。藉由添加 NMP 或 DPM 或 3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇或異戊二烯二醇(較佳之量係相對於組成物，例如為 1 至 20 重量%，尤其為 3 至 10 重量%)，以提高組成物(尤其是乳化液)之安定性。又，低分子量之單體可列舉甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯等，且相對於單體之總量 100 重量份，可在 1 至 50 重量份，例如 10 至 40 重量份之範圍使用。

**【0093】** 非氟共聚物組成物較佳係溶液、乳化液或霧氣(aerosol；又稱氣溶膠)之形態。非氟共聚物組成物係包含非氟共聚物及介質(例如有機溶劑及水等之液狀介質)。非氟共聚物組成物係以非氟共聚物之水分散體為較佳。

在非氟共聚物組成物中，非氟共聚物之濃度例如可為 0.01 至 50 重量%。

**【0094】** 在聚合物的溶液中之有機溶劑的去除可藉由加熱聚合物溶液(較佳係減壓下)(例如加熱至 30°C 以上，例如 50 至 120°C)而進行。

**【0095】** 為了處理紙基材(例如表面處理)，可使用非氟共聚物組成物。

非氟共聚物組成物可藉由以往已知之方法應用於被處理物。通常，採用將非氟共聚物組成物分散於有機溶劑或水並稀釋，藉由浸漬塗佈、噴灑塗佈、泡沫塗佈等之已知方法，附著於被處理物之表面並進行乾燥之方法(表面處理)。

被處理物之紙基材可列舉紙、以紙形成之容器、以紙形成的成形體(例如紙漿模具)等。

本揭示之非氟共聚物係良好地附著於紙基材。

**【0096】** 紙可藉由以往已知之抄造方法來製造。可使用：在抄造前之紙漿漿液中添加非氟共聚物組成物之內添加處理方法、或在抄造後之紙應用非氟共

聚物組成物之外添加處理方法。在本揭示中之非氟共聚物組成物之處理方法係以外添加處理方法為較佳。

**【0097】** 外添加處理方法之上漿壓製機亦可依據塗佈方式而區分成如下列。

其中一種塗佈方式係在使紙通過 2 根橡膠輥之間而形成之夾合部供給塗佈液(上漿液)，製作被稱為液池的滯留塗液，使紙通過該滯留塗液而對紙之兩面塗佈上漿液，亦即液池式兩輥上漿壓製機。其他之塗佈方式係將上漿液藉由表面轉印型進行塗佈之閘輥型、及棒狀計量上漿壓製機。在液池式兩輥上漿壓製機中上漿液係容易滲透至紙之內部，在表面轉印型中上漿液成分係容易滯留於紙之表面。表面轉印型係與液池式兩輥上漿壓製機相比較，塗佈層容易滯留於紙之表面，使形成於表面之耐油層比液池式兩輥上漿壓製機更多。

在本揭示即使使用前者之液池式兩輥上漿壓製機時，亦可對紙賦予耐油性能。

被如此處理之紙係在室溫或高溫簡單乾燥後，可任意地依據紙之性質而採用 300°C 以下、例如 200°C 以下、尤其 80°C 至 180°C 之溫度範圍，伴隨此熱處理將顯示優異之耐油性及耐水性。

**【0098】** 本揭示可使用在石膏板原紙、塗料原紙、中質紙、一般裱紙及中芯、中性純白卷紙、中性裱紙、防銹裱紙及金屬襯紙、牛皮紙等中使用。又，亦可使用在中性印刷筆記用紙、中性塗料原紙、中性 PPC 用紙、中性感熱用紙、中性感壓原紙、中性噴墨用紙及中性資訊用紙。

**【0099】** 紙漿原料可使用牛皮紙漿或者亞硫酸鹽紙漿等漂白或者未漂白化學紙漿、碎木紙漿、機械紙漿或者熱磨機械紙漿等漂白或者未漂白高收率紙

漿、報紙廢紙、雜誌廢紙、紙箱廢紙或者去墨廢紙等廢紙紙漿的任一者。又，亦可使用上述紙漿原料與石綿、聚醯胺、聚醯亞胺、聚酯、聚烯烴、聚乙烯醇等合成纖維的混合物。

【0100】可加入上漿劑，提高紙之耐水性。上漿劑之例為陽離子性上漿劑、陰離子性上漿劑、松脂系上漿劑(例如酸性松脂系上漿劑、中性松脂系上漿劑)。相對於紙漿，上漿劑之量可為 0.01 至 5 重量%。

【0101】在紙上可依需要使用澱粉、改性澱粉、羧基甲基纖維素、聚醯胺多胺-表氯醇樹脂等之紙力增強劑、凝集劑、固定劑、助留劑、染料、螢光染料、黏液控制劑、消泡劑等之紙的製造所使用之添加劑，作為通常所使用之程度的製紙用藥劑。以使用澱粉及改性澱粉為較佳。

依需要，可使用澱粉、聚乙烯醇、染料、塗敷色彩、防滑劑等，藉由上漿壓製機、閘滾筒塗佈機、比爾刮刀塗佈機、輾壓機等而將非氟共聚物組成物塗佈於紙上。

【0102】在外添加中，耐油層所含有之非氟共聚物的量較佳為 0.01 至 2.0g/m<sup>2</sup>，特佳為 0.1 至 1.0g/m<sup>2</sup>。耐油層較佳係由非氟共聚物與澱粉及/或改性澱粉所形成。在耐油層中(包含非氟共聚物)之固形物量以 2g/m<sup>2</sup> 以下為較佳。

在內添加中，較佳係相對於形成紙之紙漿 100 重量份，使非氟共聚物之量成為 0.01 至 50 重量份或 0.01 至 30 重量份，例如成為 0.01 至 10 重量份，特別成為 0.2 至 5.0 重量份之方式，混合非氟共聚物與紙漿。

在外添加及內添加中，澱粉及改性澱粉與非氟共聚物之重量比可為 10：90 至 98：2 或 60：40 至 95：5。

【0103】 在外添加中，即使在滾筒與滾筒之間滯留處理液，以任意之滾筒速度與夾合壓，使原紙通過輥間之處理液，亦即使用所謂之液池式兩滾筒上漿壓製機處理，亦可對紙賦予耐油性。

【0104】 非氟共聚物可為非離子性、陽離子性、陰離子性或兩性。在外添加處理中，紙基材可包含上漿劑、紙力增強劑、凝集劑、助留劑或凝結劑等添加劑。添加劑可為非離子性、陽離子性、陰離子性或兩性。添加劑之離子電荷密度可為-10000 至 10000  $\mu\text{eq/g}$ ，較佳可為-4000 至 8000  $\mu\text{eq/g}$ ，更佳可為-1000 至 7000  $\mu\text{eq/g}$ 。上漿劑、紙力增強劑、凝集劑、助留劑或凝結劑等之添加劑(固形物或活性成分)相對於紙漿，一般可以 0.1 至 10 重量%(例如 0.2 至 5.0 重量%)之量使用。包含陽離子性之添加劑(例如上漿劑、紙力增強劑、凝集劑、助留劑或凝結劑)的紙基材時，耐油劑係以陰離子性為較佳。

【0105】 在內添加處理中，較佳係對紙漿濃度為 0.5 至 5.0 重量%(例如 2.5 至 4.0 重量%)之紙漿漿液進行抄紙。可在紙漿漿液中添加添加劑(例如上漿劑、紙力增強劑、凝集劑、助留劑或凝結劑等)及非氟共聚物。紙漿一般係陰離子性，故為了使添加劑及非氟共聚物良好地固定於紙，添加劑及非氟共聚物之至少一者係以陽離子性或兩性為較佳。較佳係使用下述組合：添加劑為陽離子性或兩性且非氟共聚物為陰離子性之組合，添加劑為陰離子性且非氟共聚物為陽離子性或兩性之組合，添加劑及非氟共聚物為陽離子性或兩性之組合。更佳係使構成上漿劑、紙力增強劑、凝集劑、助留劑或凝結劑等添加劑的離子電荷密度以-1000 至 7000  $\mu\text{eq/g}$  進行抄紙，再更佳係使離子電荷密度以 100 至 1000  $\mu\text{eq/g}$ (例如 330  $\mu\text{eq/g}$ 、420  $\mu\text{eq/g}$  或 680  $\mu\text{eq/g}$ )進行抄紙。

【0106】 添加劑(例如上漿劑、紙力增強劑、凝集劑、助留劑或凝結劑等)之例為烷基烯酮二聚物、烯烴琥珀酸酐、苯乙烯系聚合物(苯乙烯/馬來酸系聚合物、苯乙烯/丙烯酸系聚合物)、尿素-甲醛聚合物、聚乙烯亞胺、三聚氰胺-甲醛聚合物、聚醯胺胺-表氯醇聚合物、聚丙烯醯胺系聚合物、聚胺系聚合物、聚二烯丙基二甲基銨氯化物、烷基胺/表氯醇縮合物、二氯化烷與聚伸烷基多胺之縮合物、二氰二醯胺/福馬林縮合物、二甲基二烯丙基銨氯化物聚合物、烯烴/馬來酸酐聚合物。

【0107】 在本揭示中，係以非氟共聚物組成物處理被處理物品。所謂「處理」係意指將非氟共聚物組成物藉由浸漬、噴霧、塗佈等應用於被處理物。藉由處理，使非氟共聚物組成物之有效成分的非氟共聚物滲透至被處理物之內部及/或附著於被處理物之表面。

(實施例)

【0108】 其次，舉出實施例及比較例而具體地說明本揭示。但，此等之說明不限定本揭示。

在以下中，份、%或比係只要無特別記載，表示重量份、重量%或重量比。

【0109】 在以下使用之試驗方法係如以下。

【0110】 [泡沫試驗]

將約 50g 之試驗的內容物置入於 100ml 螺桿管，以手搖晃容器 10 秒之後，靜置並確認泡沫高度。觀察 30 分鐘後之泡沫高度，泡沫高度為 0 至 3mm 時評估為○，4 至 10mm 時評估為△，10mm 以上時評估為 X。

【0111】 [以外添加法之評估]

調製 LBKP(闊葉樹漂白牛皮紙漿)與 NBKP(針葉樹漂白牛皮紙漿)之重量比率為 60 重量%與 40 重量%且紙漿之瀘水度為 400ml(Canadian Standard Freeness)之紙漿漿液作為木材紙漿，在該紙漿漿液中添加濕潤紙力劑、上漿劑，藉由長網抄紙機，使用紙密度為  $0.60\text{g}/\text{cm}^3$  之每單位面積重量  $42\text{g}/\text{m}^2$  之紙作為外添加處理(上漿壓製機處理)之原紙。該原紙之耐油性(KIT 值)為 0，耐水性(Cobb 值)為  $25\text{g}/\text{m}^2$ 。

#### 【0112】 [加工紙之調製]

使用在各合成例所得到之共聚物的水分散液作為耐油劑，獲得耐油紙(加工紙)。將聚合物之水分散液以固形物濃度成為 2.4 重量%且澱粉之固形物濃度成為 14 重量%之方式調製成處理液，將處理液以上漿壓製機處理之後，以鼓式乾燥機進行乾燥，獲得耐油紙(加工紙)。使用所得到之耐油紙作為試驗紙，進行套組試驗(Kit Test)。

使用一般的羥基乙基化澱粉(Penford290：Penford 公司製)作為澱粉。上漿壓製機處理(使用 Mathis 公司製之上漿壓製機)係在滾筒與滾筒之間滯留處理液，以任意之輥速度與夾合壓，使原紙通過輥間之處理液，亦即使用所謂之液池式兩輥上漿壓製機處理。

#### 【0113】 [耐油性(KIT)]

耐油性(KIT 法)係依據 TAPPI T-559cm-02 而測定。KIT 試驗液係以表 1 之比率混合蓖麻油、甲苯、庚烷之試驗液。將下述之表所示的試驗液 1 滴放置於紙上，在 15 秒後觀察油之滲透狀態。以不顯示滲透之 KIT 試驗液可獲得的耐油度之最高點作為耐油性。KIT 試驗液之編號愈高耐油性愈高。

## 【0114】

混合比 (vol%)

耐油度 (KIT 試驗液)	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	45	55
12	0	50	50

## 【0115】 合成例 1

準備具備攪拌裝置、溫度計、回流冷卻器、滴下漏斗、氮流入口及加熱裝置之容積 500ml 的反應器，添加溶劑之甲乙酮(MEK)100 份。繼而，在攪拌下，添加由丙烯酸硬脂基酯(StA、熔點：30°C)78 份、丙烯酸羥基丁基酯(HBA)16 份、及甲基丙烯酸(MAA)6 份所構成的單體(單體計 100 份)，使其加溫溶解之後，添加起始劑之過丁基 PV(PV)1.2 份，將該混合物在 65-75°C 之氮環境下攪拌混合 12 小時，進行共聚合。所得到之含有共聚物的溶液之固形物濃度為 50 重量%。

在所得之共聚物溶液 50g 中添加 0.3% 之 NaOH 水溶液 142g，使其分散之後，使用蒸餾器一邊加熱一邊在減壓下餾去 MEK，獲得乳白色之共聚合水分散液(揮發性有機溶劑之含量為 1 重量%以下)。在該水分散液中更加入離子交換水而獲得固形物濃度 15 重量%之水分散液。

#### 【0116】 合成例 2

使用硬脂醯胺乙基丙烯酸酯(C18AmEA、熔點：70°C)78 份取代合成例 1 之 StA，並使用甲基丙烯酸二甲基胺基乙基酯(DM)6 份取代 MAA 之外，其餘係與合成例 1 同樣地進行共聚合及後處理，獲得固形物濃度 15 重量%之水分散體。

#### 【0117】 合成例 3

在合成例 1 所得之固形物濃度 50 重量%之含有共聚物溶液(200 份)中，添加聚氧乙炔基乙炔二醇醚(在乙炔醇(2)之上述化學式中，R<sup>1</sup> 及 R<sup>4</sup> 為異丁基，且 R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 為甲基之乙炔醇)(環氧乙烷之平均加成莫耳數 10)1 份，在所得之共聚物溶液 50g 中添加 0.3% 之 NaOH 水溶液 142g，並使其分散之後，使用蒸餾器一邊加熱一邊在減壓下餾去 MEK，獲得乳白色之共聚合水分散液(揮發性有機溶劑之含量為 1 重量%以下)。在該水分散液中更加入離子交換水而獲得固形物濃度 15 重量%之水分散液。

#### 【0118】 合成例 4

除了將合成例 3 之聚氧乙炔基乙炔二醇醚變更為聚丙二醇(分子量 1200)以外，其餘係重複進行與合成例 3 同樣之順序，獲得固形物濃度 15 重量%之水分散體。

#### 【0119】 合成例 5

除了將合成例 3 之聚氧乙烯基乙炔二醇醚變更為一般製紙用途所使用之聚矽氧系消泡劑(由聚矽氧油、二氧化矽、及分散劑所構成)以外，其餘係重複進行與合成例 3 同樣之順序，獲得固形物濃度 15 重量%之水分散體。

#### 【0120】 合成例 6

在合成例 2 所得到之含有共聚物的水分散體中，添加聚氧乙烯基乙炔二醇醚(在乙炔醇(2)之上述化學式中， $R^1$  及  $R^4$  為異丁基，且  $R^2$  及  $R^3$  為甲基之乙炔醇)(環氧乙烷之平均加成莫耳數 10)1 份，在所得之共聚物溶液 50g 中添加 0.4% 之乙酸水溶液 142g，並使其分散之後，使用蒸餾器一邊加熱一邊在減壓下餾去 MEK，獲得乳白色之共聚合水分散液(揮發性有機溶劑之含量為 1 重量%以下)。在該水分散液中更加入離子交換水而獲得固形物濃度 15 重量%之水分散液。

#### 【0121】 合成例 7

除了將合成例 6 之聚氧乙烯基乙炔二醇醚變更為聚丙二醇(分子量 1200)以外，其餘係進行與合成例 6 同樣之順序，獲得固形物濃度 15 重量%之水分散體。

#### 【0122】 合成例 8

除了將聚氧乙烯基乙炔二醇醚變更為製紙用途所使用之聚矽氧系消泡劑(由聚矽氧油、二氧化矽、及分散劑所構成)以外，其餘係重複進行與合成例 6 同樣之順序，獲得固形物濃度 15 重量%之水分散體。

#### 【0123】 合成例 9

除了將聚矽氧系消泡劑之量變更為 0.1 份以外，其餘係重複進行與合成例 8 同樣之順序，獲得固形物濃度 15 重量%之水分散體。

#### 【0124】 參考例 1

將在合成例 1 所得到之共聚物之水分散液以固形物成為 2.4 重量%且澱粉之固形物濃度成為 14 重量%之方式調製成處理液，進行處理液之泡沫試驗與外添加處理。再者，進行共聚物之水分散液本身(製品)之泡沫試驗。將結果表示於表 1 中。

**【0125】 參考例 2**

使用合成例 2 之共聚物水分散液取代合成例 1 之共聚物水分散液以外，其餘係重複進行與參考例 1 同樣之順序。結果表示於表 1 中。

**【0126】 比較例 1**

不使用合成例 1 之共聚物水分散液，而僅使用澱粉以外，其餘係重複進行與參考例 1 同樣之順序。結果表示於表 1 中。

**【0127】 比較例 2**

除了使用石蠟分散液取代合成例 1 之共聚物水分散液以外，其餘係重複進行與參考例 1 同樣之順序。結果表示於表 1 中。

**【0128】 比較例 3**

除了以固形物為 0.4 重量%使用含氟系丙烯酸聚合物之水性分散液取代合成例 1 之共聚物水分散液以外，其餘係重複進行與參考例 1 同樣之順序。結果表示於表 1 中。

## 【0129】 [表 1]

表 1

No.	參考例 1	參考例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
製品之泡沫試驗	X	△	-	○	○
處理液之泡沫試驗	X	X	○	○	○
耐油性能 套組試驗	4	5	0	3	-

## 【0130】 實施例 1

將在合成例 3 所得到之共聚物水分散液以固形物成為 2.4 重量%，且澱粉之固形物濃度成為 14 重量%之方式調製處理液，進行處理液之泡沫試驗與外添加處理。

## 【0131】 比較例 4

除了使用合成例 4 之共聚物水分散液取代合成例 3 之共聚物水分散液以外，其餘係與實施例 1 同樣地進行泡沫試驗與外添加處理。將結果表示於表 2 中。

## 【0132】 比較例 5

除了使用合成例 5 之共聚物水分散液取代合成例 1 之共聚物水分散液以外，其餘係與實施例 1 同樣地進行泡沫試驗與外添加處理。將結果表示於表 2 中。

## 【0133】 實施例 2

除了使用合成例 6 之共聚物水分散液取代合成例 1 之共聚物水分散液以外，其餘係與實施例 1 同樣地進行泡沫試驗與外添加處理。將結果表示於表 2 中。

## 【0134】 比較例 6

除了使用合成例 7 之共聚物水分散液取代合成例 1 之共聚物水分散液以外，其餘係與實施例 1 同樣地進行泡沫試驗與外添加處理。將結果表示於表 2 中。

**【0135】 比較例 7**

除了使用合成例 8 之共聚物水分散液取代合成例 1 之共聚物水分散液以外，其餘係與實施例 1 同樣地進行泡沫試驗與外添加處理。將結果表示於表 2 中。

**【0136】 比較例 8**

除了使用合成例 9 之共聚物水分散液取代合成例 1 之共聚物水分散液以外，其餘係與實施例 1 同樣地進行發泡試驗與外添加處理。將結果表示於表 2 中。

**【0137】 [表 2]**

表 2

No.	實施例 1	比較例 4	比較例 5	實施例 2	比較例 6	比較例 7	比較例 8
	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9
處理液之泡沫試驗	○	X	○	○	X	○	△
耐油性能 套組試驗	5	4	3	6	5	4	5

[產業上之利用可能性]

**【0138】** 本揭示之非氟共聚物組成物可應用於食品容器及食品包裝材所使用之紙。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種非氟共聚物組成物，係包含：

- (1)非氟共聚物，及
- (2)乙炔醇；

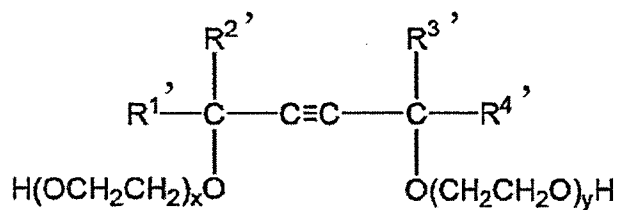
非氟共聚物(1)為具有由下述(a)所形成之重複單元及下述(c)所形成之重複單元的非氟共聚物，

(a)具有長鏈烴基之丙烯酸單體；

(c)具有烯烴性碳—碳雙鍵及離子供給基的丙烯酸單體；其中，

在具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)中，長鏈烴基的碳數為 7 至 40，

乙炔醇(2)為下式所示之化合物，



式中， $\text{R}^{1'}$ 及 $\text{R}^{4'}$ 獨立地為碳原子數 4 至 6 之烷基，

$\text{R}^{2'}$ 及 $\text{R}^{3'}$ 獨立地為甲基或乙基，

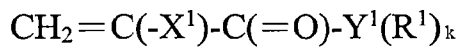
$x$ 及 $y$ 獨立地為 3 至 60 之數。

【請求項2】 如請求項 1 所述之非氟共聚物組成物，其中，非氟共聚物(1)為更具有由下述(b)所形成之重複單元的非氟共聚物，

(b)具有親水性基之丙烯酸單體。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之非氟共聚物組成物，其中，在具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)中，長鏈烴基之碳數為 10 至 40。

【請求項4】如請求項 1 或 2 所述之非氟共聚物組成物，其中，具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)為下式所示之單體，



式中， $\text{R}^1$  分別獨立地為碳數 7 至 40 之烴基，

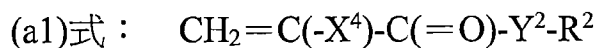
$\text{X}^1$  為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

$\text{Y}^1$  為 2 價至 4 價之以選自碳數 1 的烴基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$  及 $-\text{NH}-$ 之至少 1 種以上所構成的基，但不包含烴基，

$k$  為 1 至 3。

【請求項5】如請求項 4 所述之非氟共聚物組成物，其中，在具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)中， $\text{X}^1$  為氫原子，且  $\text{R}^1$  之碳數為 18 至 40。

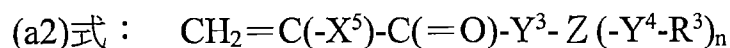
【請求項6】如請求項 1 或 2 所述之非氟共聚物組成物，其中，具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)為下述(a1)式所示之丙烯酸單體及/或下述(a2)式所示之丙烯酸單體，



式中， $\text{R}^2$  為碳數 7 至 40 之烴基，

$\text{X}^4$  為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

$\text{Y}^2$  為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ ；



式中， $\text{R}^3$  分別獨立地為碳數 7 至 40 之烴基，

$\text{X}^5$  為氫原子、一價有機基或鹵素原子，

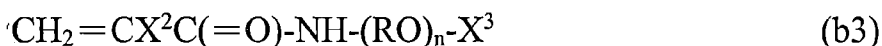
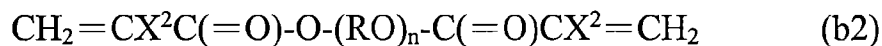
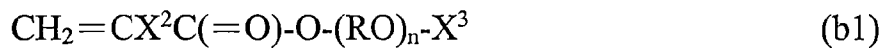
$\text{Y}^3$  為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ ，

$Y^4$  分別獨立地為以選自直接鍵結、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$  及  $-NH-$  之至少 1 種以上所構成的基，

$Z$  為直接鍵結、2 價或 3 價之碳數 1 至 5 的烴基，

$n$  為 1 或 2。

【請求項7】如請求項 2 所述之非氟共聚物組成物，其中，具有親水性基之丙烯酸單體(b)為下述式(b1)、(b2) 及/或(b3)所示之至少 1 種氧伸烷基(甲基)丙烯酸酯，



式中， $X^2$  為氫原子或甲基，

$X^3$  為氫原子或碳數 1 至 22 之不飽和或飽和的烴基，

$R$  分別獨立地為碳數 2 至 6 之伸烷基， $n$  為 1 至 90 之整數。

【請求項8】如請求項 1 或 2 所述之非氟共聚物組成物，其中，具有烯烴性碳—碳雙鍵及離子供給基的丙烯酸單體(c)為：

(c1)具有選自由羧基、磺酸基及磷酸基之所組成的群組之至少 1 種陰離子供給基的丙烯酸單體，或

(c2)具有屬於胺基之陽離子供給基的丙烯酸單體。

【請求項9】如請求項 8 所述之非氟共聚物組成物，其中，具有陰離子供給基之丙烯酸單體(c1)為選自由(甲基)丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、延胡索酸、依康酸、檸檬酸、乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、磷酸(甲基)丙烯酸

酯、乙烯基苯磺酸、丙烯醯胺第三丁基磺酸及此等之鹽所組成的群組之至少 1 種化合物，

具有陽離子供給基之丙烯酸單體(c2)為選自由二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯及二乙基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯及此等之鹽所組成的群組之至少 1 種化合物。

【請求項10】如請求項 1 或 2 所述之非氟共聚物組成物，其中，相對於非氟共聚物(1)，由具有長鏈烴基之丙烯酸單體(a)所形成之重複單元的量為 30 至 95 重量%。

【請求項11】如請求項 1 或 2 所述之非氟共聚物組成物，其中，相對於非氟共聚物(1)100 重量份，乙炔醇(2)之量為 0.1 至 20 重量份。

【請求項12】一種耐油劑，係包含請求項 1 至 11 中任一項所述之非氟共聚物組成物。

【請求項13】一種耐油劑套組，係包含：

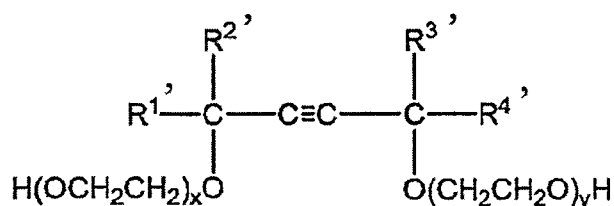
包含(1)非氟共聚物而成之液體，及

(2)乙炔醇；

非氟共聚物(1)為具有由下述(a)所形成之重複單元的非氟共聚物，

(a)具有碳數 10 至 40 之長鏈烴基的丙烯酸單體；其中，

乙炔醇(2)為下式所示之化合物，



式中， $R^{1'}$ 及  $R^{4'}$ 獨立地為碳原子數 4 至 6 之烷基，

$R^{2'}$ 及  $R^{3'}$ 獨立地為甲基或乙基，

$x$  及  $y$  獨立地為 3 至 60 之數。

**【請求項14】** 一種非氟共聚物組成物的製造方法，前述非氟共聚物組成物為請求項 1 至 11 中任一項所述之非氟共聚物組成物，前述製造方法係具有下列步驟：

使具有長鏈烴基之丙烯酸單體進行聚合而獲得非氟共聚物之步驟，及在非氟共聚物中添加乙炔醇之步驟。

**【請求項15】** 一種耐油紙，係在紙之內部及／或表面包含請求項 1 至 11 中任一項所述之非氟共聚物組成物中的非氟共聚物(1)。

**【請求項16】** 如請求項 15 所述之耐油紙，係食品包裝材或食品容器。

**【請求項17】** 一種消除處理時之泡沫的方法，係包含：以請求項 1 至 11 中任一項所述之非氟共聚物組成物處理紙。