



(10) 申请公布号 CN 116323722 A

(43) 申请公布日 2023.06.23

(21) 申请号 202180065238.0

(22) 申请日 2021.09.22

(30) 优先权数据

2020-160115 2020.09.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/034866 2021.09.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/065385 JA 2022.03.31

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 野口太甫 上原彻也 南晋一

福田晃之

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 崔仁娜

(51) Int.Cl.

*C08F 251/00* (2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

接枝聚合物

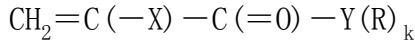
(57) 摘要

本发明通过在生物基材料上接枝修饰具有碳原子数7~40的长链烃基的含长链烃基聚合物而成的接枝聚合物,提供一种使用生物基材料且能够赋予高温耐油性的耐油剂。

1. 一种接枝聚合物,其为在生物基材料上接枝修饰具有碳原子数7~40的长链烃基的含长链烃基聚合物而成的接枝聚合物。

2. 如权利要求1所述的接枝聚合物,其特征在于:

所述含长链烃基聚合物具有来自下式所示的具有长链烃基的丙烯酸单体(a)的重复单元,



式中,R各自独立地为碳原子数7~40的烃基,

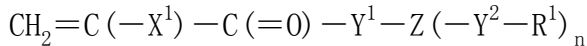
X为氢原子、一价有机基团或卤原子,

Y为由选自2价~4价的碳原子数1的烃基(特别是一 $\text{CH}_2$ —、— $\text{CH}=\text{}$ )、— $\text{C}_6\text{H}_4$ —、— $\text{O}$ —、— $\text{C}(=\text{O})$ —、— $\text{S}(=\text{O})_2$ —或— $\text{NH}$ —中的至少一种以上构成的基团,

k为1~3。

3. 如权利要求2所述的接枝聚合物,其特征在于:

所述丙烯酸单体(a)包括下式所示的具有至少一个酰胺基的酰胺单体(a1),



式中, $\text{R}^1$ 各自独立地为碳原子数7~40的长链烃基,

$\text{X}^1$ 为氢原子、一价有机基团或卤原子,

$\text{Y}^1$ 为— $\text{O}$ —或— $\text{NH}$ —,

$\text{Y}^2$ 各自独立地为由选自价键、— $\text{O}$ —、— $\text{C}(=\text{O})$ —、— $\text{S}(=\text{O})_2$ —或— $\text{NH}$ —中的至少一种以上构成的基团,

Z为价键或者2价或3价的碳原子数1~6的烃基,

n为1或2。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的接枝聚合物,其特征在于:

所述长链烃基的碳原子数为12以上。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的接枝聚合物,其特征在于:

所述生物基材料为糖类。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的接枝聚合物,其特征在于:

所述生物基材料为高分子材料。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的接枝聚合物,其特征在于:

根据ASTM D6866测得的生物基含量为40%以上。

8. 一种含有权利要求1~7中任一项所述的接枝聚合物的耐油剂。

9. 如权利要求8所述的耐油剂,其特征在于:

所述耐油剂为纸用添加剂。

10. 一种附着有权利要求1~7中任一项所述的接枝聚合物的纤维制品。

11. 如权利要求10所述的纤维制品,其特征在于:

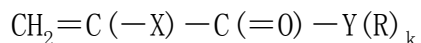
所述纤维制品为纸制品。

12. 如权利要求11所述的纤维制品,其特征在于:

所述纸为食品包装材料。

13. 一种含长链烃基聚合物的制造方法,其特征在于:

包括在生物基材料的存在下使包括单体(a)的单体聚合的工序,单体(a)由下式表示,



式中,R各自独立地为碳原子数7~40的烃基,

X为氢原子、一价有机基团或卤原子,

Y为由选自2价~4价的碳原子数1的烃基(特别是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{}$ )、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或 $-\text{NH}-$ 中的至少一种以上构成的基团,

k为1~3。

14. 如权利要求13所述的制造方法,其特征在于:

所述单体(a)为下式所示的具有至少一个酰胺基的酰胺单体(a1),  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^1-\text{Z}(-\text{Y}^2-\text{R}^1)_n$

式中, $\text{R}^1$ 各自独立地为碳原子数7~40的长链烃基,

$\text{X}^1$ 为氢原子、一价有机基团或卤原子,

$\text{Y}^1$ 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$ ,

$\text{Y}^2$ 各自独立地为由选自价键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或 $-\text{NH}-$ 中的至少一种以上构成的基团,

Z为价键或者2价或3价的碳原子数1~6的烃基,

n为1或2。

## 接枝聚合物

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种接枝聚合物,特别是涉及能够适合用于耐油剂的接枝聚合物。

## 背景技术

[0002] 纸容器作为一次性塑料容器的替代品备受期待。纸制的食品包装材料和食品容器被要求防止食品的水分和油分渗出,通过内添加或外添加来对纸适用耐油剂。此外,从考虑环境的观点出发,对生物降解性材料和生物基材料的需求也正在增加。

[0003] 专利文献1中公开一种通过使阳离子淀粉与包含(甲基)丙烯酰胺的单体类反应而得到的淀粉接枝聚合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-202022号公报

## 发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 专利文献1中没有关于高温耐油性的记载。高温耐油性对于意图在高温下使用的制品(例如食品包装材料)而言是重要的特性。本发明的目的在于提供一种使用生物基材料且能够赋予高温耐油性的耐油剂。

[0009] 用于解决技术问题的技术方案

[0010] 本发明的优选方式如下。

[0011] [项1]一种接枝聚合物,其为在生物基材料上接枝修饰具有碳原子数7~40的长链烃基的含长链烃基聚合物而成的接枝聚合物。

[0012] [项2]如项1所述的接枝聚合物,其中,上述含长链烃基聚合物具有来自下式所示的具有长链烃基的丙烯酸单体(a)的重复单元。

[0013]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{—X})\text{—C}(=\text{O})\text{—Y}(\text{R})_k$

[0014] [式中,R各自独立地为碳原子数7~40的烃基,

[0015] X为氢原子、一价有机基团或卤原子,

[0016] Y为由选自2价~4价的碳原子数1的烃基(特别是 $\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH=}$ )、 $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 、 $\text{—O—}$ 、 $\text{—C}(=\text{O})\text{—}$ 、 $\text{—S}(=\text{O})_2\text{—}$ 或 $\text{—NH—}$ 中的至少一种以上构成的基团,

[0017] k为1~3。]

[0018] [项3]如项2所述的接枝聚合物,其中,上述丙烯酸单体(a)包括下式所示的具有至少一个酰胺基的酰胺单体(a1)。

[0019]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{—X}^1)\text{—C}(=\text{O})\text{—Y}^1\text{—Z}(\text{—Y}^2\text{—R}^1)_n$

[0020] [式中, $\text{R}^1$ 各自独立地为碳原子数7~40的长链烃基,

[0021]  $\text{X}^1$ 为氢原子、一价有机基团或卤原子,

[0022]  $\text{Y}^1$ 为 $\text{—O—}$ 或 $\text{—NH—}$ ,

[0023]  $Y^2$ 各自独立地为由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-NH-$ 中的至少一种以上构成的基团，

[0024] Z为价键或者2价或3价的碳原子数1~6的烃基，

[0025] n为1或2。]

[0026] [项4]如项1~3中任一项所述的接枝聚合物，其中，上述长链烃基的碳原子数为12以上。

[0027] [项5]如项1~4中任一项所述的接枝聚合物，其中，上述生物基材料为糖类。

[0028] [项6]如项1~5中任一项所述的接枝聚合物，其中，上述生物基材料为高分子材料。

[0029] [项7]如项1~6中任一项所述的接枝聚合物，其中，根据ASTM D6866测得的生物基含量为40%以上。

[0030] [项8]一种含有项1~7中任一项所述的接枝聚合物的耐油剂。

[0031] [项9]如项8所述的耐油剂，其中，上述耐油剂为纸用添加剂。

[0032] [项10]一种附着有项1~7中任一项所述的接枝聚合物的纤维制品。

[0033] [项11]如项10所述的纤维制品，其中，上述纤维制品为纸制品。

[0034] [项12]如项11所述的纤维制品，其中，上述纸为食品包装材料。

[0035] [项13]一种含长链烃基聚合物的制造方法，其包括：在生物基材料的存在下使包括单体(a)的单体聚合的工序，单体(a)由下式表示。

[0036]  $CH_2=C(-X)-C(=O)-Y(R)_k$

[0037] [式中，R各自独立地为碳原子数7~40的烃基，

[0038] X为氢原子、一价有机基团或卤原子，

[0039] Y为由选自2价~4价的碳原子数1的烃基(特别是 $-CH_2-$ 、 $-CH=$ )、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-NH-$ 中的至少一种以上构成的基团，

[0040] k为1~3。]

[0041] [项14]如项13所述的制造方法，其中，上述单体(a)为下式所示的具有至少一个酰胺基的酰胺单体(a1)。

[0042]  $CH_2=C(-X^1)-C(=O)-Y^1-Z(-Y^2-R^1)_n$

[0043] [式中， $R^1$ 各自独立地为碳原子数7~40的长链烃基，

[0044]  $X^1$ 为氢原子、一价有机基团或卤原子，

[0045]  $Y^1$ 为 $-O-$ 或 $-NH-$ ，

[0046]  $Y^2$ 各自独立地为由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-NH-$ 中的至少一种以上构成的基团，

[0047] Z为价键或者2价或3价的碳原子数1~6的烃基，

[0048] n为1或2。]

[0049] 发明的效果

[0050] 本发明的接枝聚合物能够对基材赋予优异的耐油性和/或耐水性，特别是能够赋予高温耐油性。由于本发明的接枝聚合物来自生物基材料，所以对环境造成的负荷低。

## 具体实施方式

[0051] <接枝聚合物>

[0052] 接枝聚合物是对生物基材料接枝修饰具有碳原子数7~40的长链烃基的聚合物而成的化合物。

[0053] 聚合物可以是非氟聚合物。

[0054] [长链烃基]

[0055] 长链烃基的碳原子数可以为7以上、10以上、12以上、14以上、16以上、18以上或20以上,优选为10以上或12以上。长链烃基的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、22以下、20以下或18以下。优选为30以下。

[0056] 长链烃基优选为脂肪族烃基,更优选为一价脂肪族烃基。长链烃基可以为直链状、支链状或环状,优选为直链状。长链烃基可以是不饱和的(例如一价不饱和、二价不饱和、三价不饱和、四价不饱和或多价不饱和)或饱和的,例如为烷基。

[0057] 作为长链烃基的具体例,可以列举辛基、月桂基、棕榈基、硬脂基、山萘基、2-乙基己基、异硬脂基等烷基;油基、棕榈酰基、二十碳烯基等烯基。

[0058] [酰胺基]

[0059] 接枝聚合物可以具有酰胺基。酰胺基不需要在酰胺基的两端与碳键合,也可以是氨基甲酸酯基或脲基的一部分的酰胺基。另外,酰胺基除羧酸酰胺外,还可以包括磺酰胺。酰胺基优选与长链烃基邻接。

[0060] [长链烃酰胺基]

[0061] 接枝聚合物优选具有长链烃酰胺基。长链烃酰胺基可以为选自 $-\text{NHC}(=\text{O})-\text{R}$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{O}-\text{R}$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}$ 、 $-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}$ 和 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-\text{R}$ 中的至少一种长链烃酰胺基,式中,各R独立地为碳原子数7~40的长链烃基。

[0062] R可以与上述长链烃基相同。

[0063] [结合性基团]

[0064] 接枝聚合物优选具有以化学或物理方式与基材所具有的官能团(例如纸中的纤维素所具有的羟基)结合的结合性基团。化学结合例如指共价键。物理结合例如指离子键、氢键等。结合性基团可以来源于生物基材料。由于具有结合性基团,接枝聚合物能够高度固定于纤维素,很好地发挥纸制品的耐油性和/或拨水性。结合性基团通常来源于生物基材料。

[0065] 结合性基团特别是极性基团,尤其是酰胺基以外的极性基团。作为极性基团的例子,可以列举含活性氢的基团、活性氢反应性基团、含阳离子供体基的基团、以及阴离子供体基团等。作为极性基团的具体例,可以列举羟基、氨基、硫醇基、酰肼基、三聚氰胺、醛基、环氧基、(封端)异氰酸酯基、脲基、氨基甲酸酯基、卤素基、羧酸基、磺酸基、磷酸基、铵基等。在形成离子的情况下,也可以为它们的共轭碱或共轭酸。

[0066] [酰胺基的量等]

[0067] 接枝聚合物中的长链烃基含量可以为1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上或30重量%以上,优选为5重量%以上。接枝聚合物中的长链烃基含量可以为80重量%以下、70重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下或25重量%以下,优选为70重量%以下。

[0068] 接枝聚合物中的酰胺基含量可以为0.5重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上或10重量%以上,优选为1重量%以上。接枝聚合物中的酰胺基含量可以为30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下、5重量%以下、1重量%以下或0.5重量%以下,优选为10重量%以下。其中,接枝聚合物中的酰胺基含量是指接枝聚合物中NHC(=O)部分所占据的重量比率。

[0069] 接枝聚合物中的结合性基团含量可以为0.5重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上或20重量%以上,优选为3重量%以上。接枝聚合物中的结合性基团含量可以为70重量%以下、50重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下或5重量%以下,优选为30重量%以下。

[0070] [生物基含量]

[0071] 根据ASTM D6866测得的接枝聚合物的生物基含量可以为50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、95%以上,优选为80%以上,更优选为95%以上。生物基含量高意味着以石油等为代表的化石资源系材料的使用量少。从这种观点而言,可以说接枝聚合物的生物基含量越高越好。

[0072] [生物基材料]

[0073] “生物基材料”是指来自动物、植物、微生物等的生物体分子的材料。另外,在该技术领域,已知半衰期约为5,700年的碳14(C-14)存在于生物基材料中,但不存在于化石燃料中。因此,“生物基材料”也可以指其中的碳来自化石以外的生物源的有机材料。

[0074] 生物基材料可以是低分子(例如分子量为1000以下或500以下),也可以是高分子(天然高分子)。在生物基材料是高分子材料的情况下,其重均分子量可以为1000以上、3000以上、5000以上、7500以上、10000以上、30000以上、100000以上、300000以上或500000以上。聚合物的重均分子量可以为1000000以下、1000000以下、7500000以下、5000000以下、3000000以下、1000000以下、750000以下或500000以下。

[0075] 生物基材料通常具有极性基团。作为极性基团的例子,为羟基、氨基、羧基等。

[0076] 作为生物基材料的例子,可以列举糖类、醇类、氨基酸或肽化合物、核酸碱基或核酸类、生物碱化合物、甾类化合物、激素、多酚、维生素类等。

[0077] 作为糖化合物的具体例,可以列举葡萄糖、蔗糖、半乳糖、乳糖、右旋糖、赤藓糖醇、麦芽糖醇、山梨糖醇、木糖醇、甘露糖醇、异麦芽酚、乳糖醇、甘油羧基烷基多糖类、羧甲基纤维素、壳多糖(chitin)、壳聚糖(chitosan)、左聚糖、普鲁兰、凝结多糖、黄原胶、卡拉胶、刺槐豆胶、果胶、糊精、淀粉、瓜尔胶、海藻酸、木质素等。

[0078] 作为醇类的具体例,可以列举甘油、丙二醇、1,3-丁二醇、聚乙二醇、山梨糖醇(糖醇)、木糖醇(糖醇)等。

[0079] 作为氨基酸或肽类的具体例,可以列举丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸、胶原蛋白、多肽、蛋白酶、脂肪酶、加氧酶和过氧化物酶等各种酶等。

[0080] 作为核酸碱基或核酸类的具体例,可以列举尿嘧啶、腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶、胸腺嘧啶、核苷酸类、脱氧核糖核酸(DNA)、核糖核酸(RNA)等。

[0081] 作为脂肪酸或油脂类的具体例,可以列举丁酸、戊酸、己酸、庚酸、癸酸、壬酸、癸

酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七烷酸、硬脂酸、油酸、异油酸、 $\alpha$ -亚麻酸、亚油酸、 $\gamma$ -亚麻酸、桐酸、花生酸(arachidic acid)、米德酸(mead acid)、花生四烯酸、山萘酸、木蜡酸、神经酸、蜡酸、褐煤酸、蜂花酸、它们的脂肪酸酯,小烛树蜡、巴西棕榈蜡、米糠蜡、木蜡、霍霍巴固体蜡等植物油脂,蜜蜡、羊毛脂、鲸蜡等动物油脂等。

[0082] 此外,作为生物基材料的具体例,可以列举异黄酮、原花色素、花色苷、儿茶素、芦丁、橙皮苷、单宁、鞣花酸、木酚素、姜黄素、香豆素、甜茶多酚、绿原酸、白藜芦醇、蔷薇多酚、虾青素、叶黄素、岩藻黄素、玉米黄质、 $\beta$ -隐黄素等。

[0083] (糖类)

[0084] 生物基材料可以是糖类。作为糖类,可以列举单糖类、低聚糖类、多糖类、糖醇、淀粉类等。

[0085] 单糖类是糖类中不会因水解而变成更简单的分子的基本物质,是低聚糖、多糖类等的结构单元。单糖类可以为以下通式 $C_nH_{2n}O_n$ 所示的化合物[式中,碳原子数(n)为2、3、4、5、6、7、8、9和10(分别可以称为二糖、三糖、四糖、戊糖、己糖、庚糖、辛糖、壬糖和癸糖)]。单糖类中,具有醛基的归类为醛糖,具有酮基的归类为酮糖。 $n=3$ 以上的单糖类具有不对称碳原子,根据不对称碳的数量可能存在多种立体异构体,而自然界中已知的是其中的一部分。自然界中存在的大多为戊糖和己糖。作为本发明所使用的单糖类,作为 $n=5$ 以上的链式多元醇的醛的醛糖在自然界中大量存在,因而优选。作为这样的单糖类,例如可以列举葡萄糖、甘露糖、半乳糖、木糖等,其中,更优选葡萄糖和半乳糖。单糖类可以各自单独使用或者组合两种以上使用。

[0086] 糖醇是将醛糖或酮糖还原得到的多羟基烷烃。作为本发明中使用的糖醇,优选链式多元醇。这样的糖醇可以为以下通式 $C_nH_{2n+1}O_n$ 所示的化合物[式中, $n$ 为3、4、5、6、7、8、9和10(分别可以称为三元醇、四元醇、五元醇、六元醇、七元醇、八元醇、九元醇和十元醇)]。各糖醇根据不对称碳原子的数量有多个立体异构体,在本发明中,优选使用 $n=3\sim 6$ 的糖醇。作为糖醇的具体例,可以列举山梨糖醇、甘露糖醇、半乳糖醇、木糖醇、赤藓糖醇、甘油等。糖醇可以各自单独使用或者组合两种以上使用。

[0087] 将具有两个以上至约十个单糖通过糖苷键连接的结构化合物称为低聚糖(寡糖)。根据单糖的数量分为二糖、三糖、四糖、五糖等。作为具体例,可以列举蔗糖、乳糖、海藻糖、纤维二糖、麦芽糖、棉子糖、水苏糖等。此外,还可以使用这些低聚糖的端基醇化而成的产物(末端醇化低聚糖)。

[0088] 多糖类是单糖类多糖基化而成的高分子化合物(例如聚合度10以上)的总称,将构成糖的种类为一种的情况称为同多糖(homoglycan),两种以上的情况称为杂多糖(heteroglycan)。多糖类以贮存多糖(淀粉类等)、结构多糖(纤维素等)和功能多糖(肝素等)的形态广泛存在于动物界、植物界和微生物界。

[0089] 多糖类是主要以己醛糖和戊醛糖为结构单元,且由它们通过糖苷键以直链状、支链状或环状连接而成的高分子化合物。戊醛糖和己醛糖在C1位的醛与C5位的醇之间通过分子内半缩醛键形成被称为吡喃糖环的6元环结构。天然多糖类分子中的己醛糖和戊醛糖主要呈这种吡喃糖环结构。包括作为天然多糖的结构单元的己醛糖的硫酸酯、磷酸酯、其它有机酸酯以及甲基醚,仅将伯醇基氧化成羧基而得的糖醛酸、己醛糖的C2位的羟基被取代为氨基的己糖胺以及作为其衍生物的N-乙酰基己糖胺、C3位和C6位的羟基间形成了醚的3,6-

无水己醛糖等。天然多糖类广泛分布于动植物界,在植物中,作为高等植物和海藻类等的细胞壁构成成分和不参与细胞壁构成的成分存在,作为微生物类的细胞构成成分存在。作为不参与高等植物和海藻类等的细胞壁构成的成分,有细胞液所含的粘液质、淀粉等贮存物质。在动物中,作为糖原等贮存物质、肝素和硫酸软骨素等粘液的构成成分存在。将天然多糖类根据其构成成分分类时,分类为中性多糖、酸性多糖、碱性多糖。此外,作为杂多糖,仅由己糖构成的杂多糖包含在魔芋、瓜尔糖等中,仅由戊糖构成的杂多糖包含在木聚糖、阿拉伯木聚糖等中。另一方面,作为含有己糖和戊糖的杂多糖,已知有罗望子、山梨猕猴桃等。作为酸性多糖,有仅含糖醛酸的多糖、作为含半乳糖醛酸和中性糖的多糖的黄蜀葵、果胶等、作为含葡萄糖醛酸和中性糖的多糖的洋甘菊和芦笋等、以及中性糖的硫酸酯、磷酸酯、有机酸酯、甲基醚以及含3,6-无水物的酸性多糖。作为碱性多糖,有含有葡糖胺、半乳糖胺作为构成单糖的多糖。本发明中使用的多糖类除这些天然多糖类外,还包括将这些多糖类以有机酸、无机酸、以及这些多糖类的水解酶为催化剂在固相、液相或固液混合相下,根据需要进行加热而水解得到的产物;对天然多糖类以及对它们实施上述水解处理而得的产物再施加加工处理而得的产物。淀粉的重均分子量可以为1000~10000000,优选为5000~7500000以上,更优选为7500~5000000以下。

[0090] 虽然淀粉类包括在上述多糖类中,但关于本发明中使用的淀粉类,下面进行更详细的说明。作为本发明中使用的淀粉类,除小麦淀粉、玉米淀粉、糯玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、大米淀粉、甘薯淀粉和西米淀粉等原淀粉(未改性淀粉)之外,还有各种加工淀粉。作为加工淀粉,例如可以列举预糊化淀粉、分离精制直链淀粉、分离精制支链淀粉、湿热处理淀粉等物理改性淀粉;水解糊精、酶解糊精、直链淀粉等的酶改性淀粉;酸处理淀粉、次氯酸氧化淀粉、二醛淀粉等化学分解改性淀粉;酯化淀粉(乙酸酯化淀粉、琥珀酸酯化淀粉、硝酸酯化淀粉、磷酸酯化淀粉、脲磷酸酯化淀粉、黄原酸酯化淀粉、乙酰乙酸酯化淀粉等)、醚化淀粉(烯丙基醚化淀粉、甲基醚化淀粉、羧甲基醚化淀粉、羟乙基醚化淀粉、羟丙基醚化淀粉等)、阳离子化淀粉(淀粉与2-二乙基氨基乙基氯化物的反应产物、淀粉与2,3-环氧丙基三甲基氯化铵的反应产物等)、交联淀粉(甲醛交联淀粉、环氧氯丙烷交联淀粉、磷酸交联淀粉、丙烯醛交联淀粉等)等化学改性淀粉;在各种淀粉类上将单体接枝聚合而得的接枝化淀粉[作为单体,例如有乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔丁基乙烯基醚、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、(甲基)丙烯酸乙氧基烷基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基-3-氯丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、苯乙烯、马来酸酐、衣康酸等]等。这些淀粉类中,优选可溶于水的加工淀粉。淀粉类可以是含水物。此外,这些淀粉类可以各自单独使用或者组合两种以上使用。

[0091] [接枝聚合物的结构等]

[0092] 接枝聚合物为在生物基材料上接枝修饰具有长链烃基的含长链烃基聚合物而成的接枝聚合物。接枝聚合物包括来自生物基材料的主干部分、以及与该主干部分结合的作为含长链烃基聚合物的分枝部分(延伸部分,接枝)的双方。

[0093] 含长链烃基聚合物具有由具有碳原子数7~40的长链烃基的丙烯酸单体(a)形成的重复单元,该丙烯酸单体(a)可以包含酰胺单体(a1)和非酰胺单体(a2)中的至少一方。丙烯酸单体(a)可以包含单体(a1)和(a2)中的任意一方,也可以包含(a1)和(a2)双方。

[0094] 含长链烃基聚合物可以具有由具有亲水性基团的丙烯酸单体 (b) 形成的重复单元。含长链烃基聚合物可以具有由具有离子供体基团的单体 (c) 形成的重复单元。含长链烃基聚合物可以具有由单体 (a) ~ (c) 的单体以外的其它单体 (d) 形成的重复单元。

[0095] (a) 具有长链烃基的单体

[0096] 具有长链烃基的单体 (a) 优选为  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}(\text{R})_k$  所示的单体 [式中, R 各自独立地为碳原子数 7~40 的烃基, X 为氢原子、一价有机基或卤原子, Y 为选自 2 价~4 价的碳原子数 1 的烃基 (特别是  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{}$ )、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$  或  $-\text{NH}-$  中的至少一种以上构成的基团, k 为 1~3]。

[0097] X 可以是氢原子、甲基、卤素、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基。X 的例子是氢原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氟原子、氰基。X<sup>1</sup> 优选为氢原子、甲基、氯原子。特别优选 X 为氢原子。

[0098] Y 是 2 价~4 价的基团。Y 优选为 2 价基团。

[0099] Y 优选为选自碳原子数 1 的烃基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$  或  $-\text{NH}-$  中的至少一种以上构成的基团。作为碳原子数 1 的烃基的例子, 可以列举  $-\text{CH}_2-$ 、具有分支结构的  $-\text{CH}=\text{}$  或具有分支结构的  $-\text{C}\equiv$ 。

[0100] Y 可以为  $-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{R}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$ 、 $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}'-$  或  $-\text{Y}'-\text{R}'-\text{Y}'-\text{R}'-$  [式中, Y' 为价键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$  或  $-\text{S}(=\text{O})_2-$ , R' 为  $-(\text{CH}_2)_m-$  (m 为 1~5 的整数) 或  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  (亚苯基)]。

[0101] Y 的具体例为  $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$  或  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$  [式中, m 为 1~5, 特别是 2 或 4]。

[0102] Y 优选为  $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$  或  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$  [式中, m 为 1~5 的整数, 特别是 2 或 4]。Y 更优选为  $-\text{O}-$  或  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ , 特别是  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 。优选 Y 不是烃基。

[0103] R 为长链烃基, 优选为脂肪族烃基, 特别优选为饱和长链烃基, 尤其优选烷基。长链烃基的碳原子数可以为 7 以上、10 以上、12 以上、14 以上、16 以上、18 以上或 20 以上, 优选为 10 以上或 12 以上。长链烃基的碳原子数可以为 40 以下、35 以下、30 以下、25 以下、22 以下、20 以

下或18以下。优选为30以下。

[0104] • 酰胺单体(a1)

[0105] 酰胺单体(a1)具有长链烃基和酰胺基。关于长链烃基和酰胺基可以是如上所述。

[0106] 酰胺单体(a1)是具有长链烃基和酰胺基,还可以具有由选自 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-NH-$ 中的至少一种以上构成的基团的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺。在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸。例如,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。丙烯酸酯中的 $\alpha$ 位原子不限于氢原子,也可以是其它基团。

[0107] 酰胺单体(a1)可以由式: $CH_2=C(-X^1)-C(=O)-Y^1-Z(-Y^2-R^1)_n$ 表示,且具有至少一个酰胺基的化合物[式中, $R^1$ 各自独立地为碳原子数7~40的长链烃基, $X^1$ 为氢原子、一价有机基团或卤原子, $Y^1$ 为 $-O-$ 或 $-NH-$ , $Y^2$ 各自独立地为由选自价键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-NH-$ 中的至少一种以上构成的基团, $Z$ 为价键或者2价或3价的碳原子数1~6(例如1~5、1~4或1~3)的烃基, $n$ 为1或2]。

[0108]  $R^1$ 为长链烃基,优选为脂肪族烃基,特别优选为饱和长链烃基,尤其优选烷基。长链烃基的碳原子数可以为7以上、10以上、12以上、14以上、16以上、18以上或20以上,优选为10以上或12以上。长链烃基的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、22以下、20以下或18以下。优选为30以下。

[0109]  $X^1$ 可以为氢原子、甲基、卤原子(例如F、Cl、Br或I(例如氟原子可以排除))、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基。优选为氢原子、甲基或氯原子。

[0110]  $Y^1$ 可以为 $-Y'-$ 、 $-Y'-Y'-$ 、 $-Y'-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-R'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-$ 、 $-Y'-R'-C(=O)-Y'-$ 、 $-Y'-R'-Y'-C(=O)-Y'-$ 或 $-Y'-R'-Y'-R'-$ [式中, $Y'$ 各自独立地为价键、 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-S(=O)_2-$ , $R'$ 为 $-(CH_2)_m-$ ( $m$ 为1~5的整数)、碳原子数1~5的具有不饱和键的直链状烃基、碳原子数1~5的具有分支结构的烃基或 $-(CH_2)_1-C_6H_4-(CH_2)_1-$ ( $1$ 各自独立地为0~5的整数, $-C_6H_4-$ 为亚苯基)]。

[0111]  $Y^2$ 的具体例为价键、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-C_6H_4-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-O-C_6H_4-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-NH-C_6H_4-$ [式中, $m$ 为1~5的整数]。

[0112]  $Y^2$ 优选为 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C_6H_4-$ 。 $Y^2$ 更优选为 $-NH-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-O-$ 或 $-NH-C(=O)-NH-$ 。

[0113]  $Y^1$ 和 $Y^2$ 中的至少一方优选具有酰胺基。即,优选在 $Y^1$ 不是NH基时, $Y^2$ 具有酰胺基;在 $Y^2$ 不具有酰胺基时, $Y^1$ 为NH基。

[0114] Z为价键或者2价或3价的碳原子数1~6(例如1~5、1~4或1~3)的烃基,可以具有直链结构,也可以具有分支结构。Z的碳原子数优选为2~4,特别优选为2。Z的具体例为价键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、具有分支结构的 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ 、具有分支结构的 $-\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ 、具有分支结构的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ 、具有分支结构的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ 、具有分支结构的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}-)\text{CH}_2-$ 、具有分支结构的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ 。

[0115] Z可以不是价键, $Y^2$ 和Z可以不同时为价键。

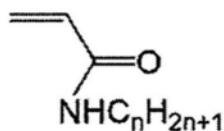
[0116] 酰胺单体(a1)优选为 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^5)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^5)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^5)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^5)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^3$ [其中, $\text{R}^3$ 和 $\text{X}^5$ 的含义与上述相同]。

[0117] 酰胺单体(a1)特别优选为 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^5)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3$ 。

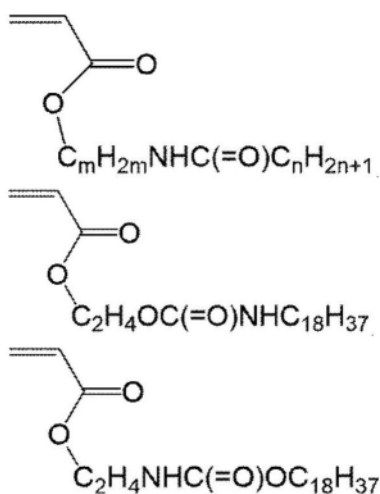
[0118] 酰胺单体(a1)可以通过使含羟基的(甲基)丙烯酸酯或含羟基的(甲基)丙烯酰胺(例如(甲基)丙烯酸羟基烷基酯或羟基烷基(甲基)丙烯酰胺)或者使含氨基的(甲基)丙烯酸酯或含氨基的(甲基)丙烯酰胺(例如(甲基)丙烯酸氨基烷基酯或氨基烷基(甲基)丙烯酰胺)与长链烷基异氰酸酯反应来制造。作为长链烷基异氰酸酯,例如有月桂基异氰酸酯、肉豆蔻基异氰酸酯、鲸蜡基异氰酸酯、硬脂基异氰酸酯、油基异氰酸酯、山萘基异氰酸酯等。

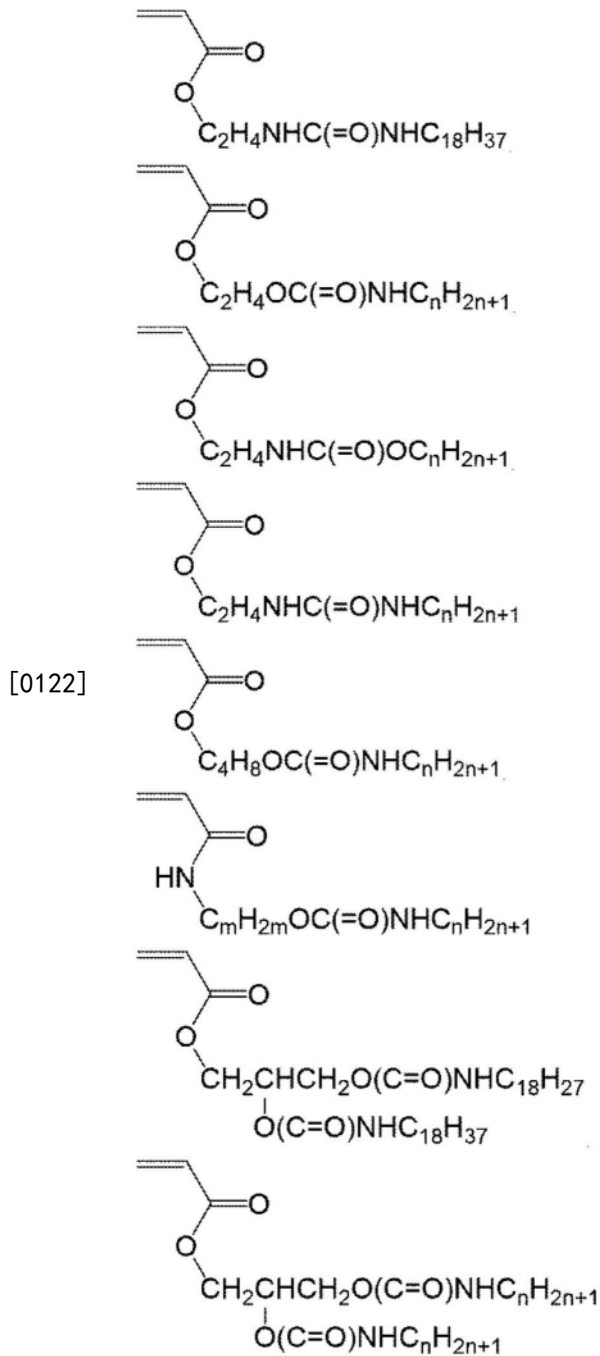
[0119] 或者,酰胺单体(a1)也可以通过使侧链具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸-2-甲基丙烯酰氧乙酯与长链烷基胺或长链烷基醇反应来制造。作为长链烷基胺,例如有月桂胺、肉豆蔻胺、鲸蜡胺、硬脂胺、油胺、山萘胺等。作为长链烷基醇,例如有月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、油醇、山萘醇等。

[0120] 作为酰胺单体(a1),可以例示以下的结构。



[0121]





[0123] [上述式中,  $n$  为 7~40 的数字,  $m$  为 1~5 的数字。]

[0124] 上述化学式的化合物虽然是  $\alpha$  位为氢原子的丙烯酸化合物, 但具体例可以是  $\alpha$  位为甲基的甲基丙烯酸化合物和  $\alpha$  位为氯原子的  $\alpha$  氯丙烯酸化合物。

[0125] 作为酰胺单体 (a) 的具体例, 可以列举硬脂基 (甲基) 丙烯酰胺、二十烷基 (甲基) 丙烯酰胺、山萘基 (甲基) 丙烯酰胺等烷基丙烯酰胺; 棕榈酰胺乙基 (甲基) 丙烯酸酯、硬脂酰胺乙基 (甲基) 丙烯酸酯、山萘酰胺乙基 (甲基) 丙烯酸酯、肉豆蔻酰胺乙基 (甲基) 丙烯酸酯、月桂酰胺乙基 (甲基) 丙烯酸酯、异硬脂酸乙酰胺 (甲基) 丙烯酸酯、油酸乙酰胺 (甲基) 丙烯酸酯、叔丁基环己基己酰胺乙基 (甲基) 丙烯酸酯、金刚烷甲酸乙酰胺 (甲基) 丙烯酸酯、萘甲酰胺乙基 (甲基) 丙烯酸酯、蒽甲酰胺乙基 (甲基) 丙烯酸酯、棕榈酰胺丙基 (甲基) 丙烯酸酯、硬脂酰胺丙基 (甲基) 丙烯酸酯等羧酸酰胺烷基 (甲基) 丙烯酸酯; 或它们的混合物。酰胺单体

(a) 优选为硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯。酰胺单体(a)优选为羧酸酰胺烷基(甲基)丙烯酸酯,其中,可以是含有硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的混合物。在含有硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的混合物中,相对于酰胺单体(a)整体的重量,硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的量例如为55~99重量%、优选为60~85重量%、更优选为65~80重量%,其余单体例如可以为棕榈酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯。

[0126] 具有长链烃基的酰胺单体(a1)的熔点优选为10°C以上,更优选为25°C以上。

[0127] • 非酰胺单体(a2)

[0128] 非酰胺单体(a2)具有来自具有长链烃基且不具有酰胺基的单体(a1)的重复单元。关于长链烃基,可以如上所述。

[0129] 非酰胺单体(a2)为式:  $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^2)-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^2-\text{R}^2$  所示的化合物[式中,  $\text{R}^2$  为碳原子数7~40的烃基,  $\text{X}^2$  为氢原子、一价有机基团或卤原子,  $\text{Y}^2$  为  $-\text{O}-$  ]。

[0130] 非酰胺单体(a2)可以是  $\text{Y}^2$  为  $-\text{O}-$  的长链丙烯酸酯单体。

[0131]  $\text{R}^2$  优选为长链烃基,更优选为脂肪族烃基,特别优选为饱和脂肪族烃基,尤其优选烷基。长链烃基的碳原子数可以为7以上、10以上、12以上、14以上、16以上、18以上或20以上,优选为10以上或12以上。长链烃基的碳原子数可以为40以下、35以下、30以下、25以下、22以下、20以下或18以下。优选为30以下。

[0132]  $\text{X}^2$  可以为氢原子、甲基、氟原子之外的卤素、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基。优选为氢原子、甲基或氯原子。

[0133] 非酰胺单体(a2)的优选具体例为(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸山萘酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸硬脂酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸二十烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸山萘酯等。

[0134] (亲水性基单体(b))

[0135] 亲水性单体(b)是具有亲水性基团的丙烯酸单体。亲水性基单体(b)是酰胺单体(a)以外的单体,亲水性基团优选为氧亚烷基(亚烷基的碳原子数为2~6)。亲水性基单体(b)特别优选为聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯和/或聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯或羟乙基丙烯酰胺。

[0136] (具有离子供体基团的单体(c))

[0137] 具有离子供体基团的单体(c)优选为具有烯属碳-碳双键和离子供体基团的单体。离子供体基团为阴离子供体基团和/或阳离子供体基团。

[0138] 作为具有阴离子供体基团的单体,可以列举具有羧基、磺酸基或磷酸基的单体。具有阴离子供体基团的单体的具体例为(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸磷酸酯、乙烯基苯磺酸、丙烯酰胺叔丁基磺酸等或它们的盐。

[0139] 作为阴离子供体基团的盐,可以列举碱金属盐、碱土金属盐或铵盐,例如甲基铵盐、乙醇铵盐、三乙醇铵盐等。

[0140] 在具有阳离子供体基团的单体中,阳离子供体基团的例子为氨基,优选为叔氨基和季氨基。在叔氨基中,与氮原子键合的两个基团相同或不同,优选为碳原子数1~5的脂肪族基团(特别是烷基)、碳原子数6~20的芳香族基团(芳基)、或者碳原子数7~25的芳香脂

肪族基团(特别是芳烷基,例如苄基( $C_6H_5-CH_2-$ ))。在季氨基中,与氮原子键合的三个基团相同或不同,优选为碳原子数1~5的脂肪族基团(特别是烷基)、碳原子数6~20的芳香族基团(芳基)或者碳原子数7~25的芳香脂肪族基团(特别是芳烷基,例如苄基( $C_6H_5-CH_2-$ ))。在叔氨基和季氨基中,与氮原子键合的剩余一个基团可以具有碳-碳双键。阳离子供体基团可以是盐的形态。

[0141] 作为盐的阳离子供体基团是与酸(有机酸或无机酸)的盐。优选为有机酸,例如碳原子数1~20的羧酸(特别是乙酸、丙酸、丁酸、硬脂酸等一元羧酸)。优选为(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯和(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯以及它们的盐。

[0142] (其它单体(d))

[0143] 其它单体(d)为单体(a)、(b)和(c)以外的单体。作为这样的其它单体,可以列举乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、氟代乙烯、卤代乙烯基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、聚氧化烯单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、羟甲基化(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、烷基乙烯基醚、卤代烷基乙烯基醚、烷基乙烯基酮、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸氮杂环丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异氰酸乙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸短链烷基酯、马来酸酐、具有聚二甲基硅氧烷基的(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基吡啶。

[0144] 上述单体(a)~(d)可以不具有碳原子数1以上、3以上、6以上或8以上的氟烷基(特别是全氟烷基)。上述单体(a)~(d)可以不具有氟原子。

[0145] (接枝聚合物的组成等)

[0146] 相对于主干部分(生物基材料)与分枝部分(含脂肪族烃基的聚合物)的合计,分枝部分的重量比可以为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、70重量%以上或90重量%以上。相对于主干部分(生物基材料)与分枝部分(含脂肪族烃基的聚合物)的合计,分枝部分的重量比可以为95重量%以下、85重量%以下、75重量%以下、65重量%以下、45重量%以下、35重量%以下、25重量%以下或15重量%以下。

[0147] 由单体(a)形成的重复单元(重复单元(a))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)~(d)的合计)可以为20重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、45重量%以上、50重量%以上、60重量%以上或75重量%以上。由单体(a)形成的重复单元(重复单元(a))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)~(d)的合计)可以为95重量%以下、75重量%以下、60重量%以下或50重量%以下。

[0148] 由单体(a1)形成的重复单元(重复单元(a1))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)~(d)的合计)可以为10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、25重量%以上、30重量%以上、40重量%以上、50重量%以上或60重量%以上。由单体(a1)形成的重复单元(重复单元(a1))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)~(d)的合计)可以为95重量%以下、75重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下或30重量%以下。

[0149] 由单体(b)形成的重复单元(重复单元(b))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)~(d)的合计)可以为0.1重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上或30重量%以上。由单体(b)形成的重复单元(重复单元(b))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)~(d)的合计)可以为75重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下、5重量%以下。

[0150] 由单体(c)形成的重复单元(重复单元(c))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)~(d)的合计)可以为0.1重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上或30重量%以上。由单体(c)形成的重复单元(重复单元(c))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)~(d)的合计)可以为75重量%以下、60重量%以下、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下或5重量%以下。

[0151] 由单体(d)形成的重复单元(重复单元(d))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)~(d)的合计)可以为0.1重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上或30重量%以上。由单体(d)形成的重复单元(重复单元(d))的量相对于聚合物(或相对于重复单元(a)~(d)的合计)可以为50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下或5重量%以下。

[0152] 接枝聚合物的分枝部分(含长链烃基聚合物)的重均分子量可以为1000以上、3000以上、5000以上、7500以上、10000以上或30000以上。聚合物的重均分子量可以为1000000以下、5000000以下、1000000以下、500000以下、3000000以下或100000以下。重均分子量是通过凝胶渗透色谱法以聚苯乙烯换算求得的值。

[0153] [聚合物的制造方法]

[0154] 作为本发明的聚合物的制造方法,优选包括在生物基材料上接枝修饰具有长链烃基和酰胺基的聚合物的工序。例如,可以使用本领域技术人员熟知的接枝到主链法(Grafting-to)、从主链接枝法(Grafting-from)等。关于接枝聚合,可以参考教科书“聚合原理”(G.G.Odian,Wiley Interscience,1991年,第3版,第715~725页)等。

[0155] 例如,可以通过首先聚合得到作为分枝部分的含长链烃基聚合物,再将所得到的聚合物与作为主干部分的生物基材料以化学方式结合的方法,得到接枝聚合物。以化学方式结合的方法没有特别限定,可以采用醚化反应、酰化反应(酯化、酰胺化)、使用环氧基的反应、使用异氰酸酯基的反应。这种情况下,为了使生物基材料与含长链烃基聚合物能够相互结合,需要具有反应性基团。例如,可以使生物基材料的羟基与含长链烃基聚合物所具有的羧酸基反应。为了使反应进行,可以适当使用反应催化剂等。

[0156] 例如,可以将主干部分的官能团作为聚合起始基团,由该聚合起始基团使作为主干部分的接枝链成长。在该方法中,也可以通过在生物基材料的存在下使单体聚合来得到接枝聚合物。在该方法中,可以在生物基材料的侧链形成活性部位(特别是自由基),然后从该活性部位进行单体(a)~(d)的聚合。活性部位的形成可以由单体聚合过程中的链转移反应引发。可以通过将聚合物的自由基反应末端与活性部位结合,从而得到接枝聚合物。该方法也可以用于含有羟基(例如仲醇)的生物基材料。

[0157] 为了得到含长链烃基聚合物,可以选择溶液聚合、乳液聚合和辐射聚合等各种聚合方法。例如,可以是使用水或有机溶剂的溶液聚合、并用有机溶剂与水的悬浮聚合、使用表面活性剂或自分散型的乳液聚合。接枝修饰优选在生物基材料的存在下进行,还优选在生物基材料分散(优选为溶解)的条件下进行。

[0158] 本发明的含长链烃基聚合物的制造方法优选包括在生物基材料的存在下使上述单体聚合的工序。通过该制造方法,可以得到含聚合物的组合物,该含聚合物的组合物包含:含长链烃基聚合物;含长链烃基聚合物与生物基材料的聚簇;和/或含长链烃基聚合物

与生物基材料的混合物。通过该制造方法得到的聚合物或含聚合物的组合物能够具有优异的耐油性能。

[0159] 作为聚合引发剂的例子,可以使用水溶性聚合引发剂,例如2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐、2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]硫酸盐水合物、2,2'-偶氮二[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]盐酸盐、过硫酸钾、过硫酸钡、过硫酸铵、过氧化氢、以及油溶性聚合引发剂,例如2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁脒)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊脒)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基-4-甲氧基戊脒)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-甲脒)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮二(2-异丁脒)、过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基、过氧化月桂酰、过氧化氢异丙苯、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化特戊酸叔丁酯等。引发剂可以是氧化剂引发剂、还原剂引发剂或氧化还原引发剂,例如可以包括过氧化物与还原剂的组合、无机还原剂与氧化剂的组合或无机-有机氧化还原对。作为引发剂,可以使用选自 $Ce^{4+}$ 、 $V^{5+}$ 、 $Cr^{6+}$ 和 $Mn^{3+}$ 中的多价离子。引发剂可以在相对于单体100重量份为20重量份以下、例如0.01~15重量份、0.01~10重量份或0.01~5重量份的范围内使用。

[0160] 此外,以分子量调节为目的,可以使用链转移剂,例如含巯基的化合物,作为其具体例,可以列举2-巯基乙醇、硫代丙酸、烷基硫醇等。链转移剂可以在相对于单体100重量份为10重量份以下、例如0.01~5重量份的范围内使用。

[0161] <耐油剂>

[0162] 耐油剂是含有上述接枝聚合物的耐油剂。耐油剂具有耐油性,可以还具有耐水性、拨水性、拨油性。除接枝聚合物以外,耐油剂可以还含有液态介质(水、有机溶剂或它们的混合溶液)。耐油剂可以还含有选自表面活性剂和其它添加剂等中的至少一种。

[0163] 接枝聚合物的量相对于耐油剂可以为0.1重量%以上、1重量%以上、3重量%以上、5重量%以上、10重量%以上、20重量%以上或50重量%以上。接枝聚合物的量相对于耐油剂可以为100重量%以下、75重量%以下、50重量%以下或25重量%以下。

[0164] 耐油剂可以含有水性介质。液态介质可以单独为水、单独为有机溶剂、或水与有机溶剂的混合物,优选单独为水、或水与有机溶剂的混合物。

[0165] 液态介质的量相对于耐油剂可以为30重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、75重量%以上或90重量%以上。液态介质的量相对于耐油剂可以为95重量%以下、75重量%以下或50重量%以下。

[0166] 在液态介质为水与有机溶剂的混合物时,有机溶剂的量相对于液态介质可以为3重量%以上、10重量%以上、30重量%以上、50重量%以上或75重量%以上。有机溶剂的量相对于液态介质可以为90重量%以下、50%重量%以下、30重量%以下或10重量%以下。

[0167] [表面活性剂或分散剂]

[0168] 耐油剂可以含有或不含表面活性剂(乳化剂)或分散剂。通常,为了聚合过程中颗粒的稳定化、聚合后的水分散体的稳定化,可以在聚合时添加少量的表面活性剂或分散剂(例如相对于生物基材料与单体的合计量或接枝聚合物量100重量份为0.01~45重量份、0.01~30重量份或0.01~15重量份),或者可以在聚合后添加表面活性剂或分散剂。

[0169] 特别是在被处理物为纤维制品时,在耐油剂中,表面活性剂或分散剂优选含有非离子表面活性剂。表面活性剂优选还含有选自阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂

和两性表面活性剂中的一种以上表面活性剂。优选使用非离子性表面活性剂与阳离子性表面活性剂的组合。

[0170] 非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂和两性表面活性剂分别可以是一种或两种以上的组合。

[0171] 表面活性剂或分散剂的量相对于生物基材料与单体的合计量或接枝聚合物量100重量份,可以为45重量份以下、30重量份以下、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。表面活性剂或分散剂的量相对于生物基材料与单体的合计量或接枝聚合物量100重量份,可以为0.1重量份以上、1重量份以上、3重量份以上、5重量份以上、7.5重量份以上或10重量份以上。通常,在添加表面活性剂或分散剂时,水分散体的稳定性、对纤维制品的浸透性能够提高。

[0172] [封端异氰酸酯化合物]

[0173] 耐油剂可以含有或不含封端异氰酸酯化合物。封端异氰酸酯化合物可以在聚合前添加,也可以在聚合后(例如聚合之后、固化工序之前)添加。

[0174] 封端异氰酸酯化合物可以通过使异氰酸酯(可以是 $A(NCO)_m$ 所示的化合物,式中,A为从异氰酸酯化合物中除去异氰酸酯基后剩余的基团,m是2~8的整数)与封端剂(可以是RH所示的化合物,式中,R为可以被氮原子或氧原子等杂原子取代的烃基,H为氢原子)反应而制造。

[0175]  $A(NCO)_m$ 例如为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等。形成R基的封端剂的例子为脞、酚、醇、硫醇、酰胺、酰亚胺、咪唑、尿素、胺、亚胺、吡唑以及活化亚甲基化合物等。

[0176] 作为封端异氰酸酯化合物,优选为脞封端甲苯二异氰酸酯、封端六亚甲基二异氰酸酯、封端二苯基甲烷二异氰酸酯等封端异氰酸酯。

[0177] 封端异氰酸酯化合物的量相对于单体合计100重量份(或分枝部分的聚合物合计100重量份)可以为15重量份以下、10重量份以下、7.5重量份以下、5重量份以下或2.5重量份以下。

[0178] [其它添加剂]

[0179] 耐油剂也可以含有其它添加剂。其它添加剂的例子为粘合剂树脂、分散剂、耐水剂、耐油剂、拨水剂、拨油剂、干燥速度调节剂、交联剂、成膜助剂、相容剂、防冻剂、粘度调节剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、pH调节剂、消泡剂、质地调节剂、滑动性调节剂、抗静电剂、亲水剂、抗菌剂、防腐剂、防虫剂、芳香剂、阻燃剂、施胶剂、纸力增强剂等。其它添加剂的量相对于单体合计100重量份(或分枝部分的聚合物合计100重量份)可以为0.1~20重量份,例如0.1~10重量份。

[0180] [接枝聚合物的用途等]

[0181] 接枝聚合物可以用作耐油剂、耐水剂、拨水剂、拨油剂、防污剂、脱污剂、剥离剂或脱模剂等的各种制剂或其成分。接枝聚合物可以作为外部处理剂(表面处理剂)、内部处理剂、或者它们的成分使用。

[0182] 通过用接枝聚合物处理基材,接枝聚合物可以在基材表面形成表面涂层结构。

[0183] 为了使处理后的被处理物(基材)表现出拨液性,优选进行干燥,更优选在例如共聚物的T<sub>g</sub>以上的温度,例如在100℃~200℃下加热。通过在共聚物的T<sub>g</sub>以上的温度下进行

处理,基材表面被共聚物包覆,进一步诱导侧链的取向。由此可以形成疏水性优异的表面涂层结构。

[0184] 表面涂层结构可以通过将接枝聚合物利用现有已知的方法施用于被处理物(基材),使共聚物附着到基材表面而形成。通常采用将接枝聚合物分散在有机溶剂或水中进行稀释后,通过浸涂、喷涂、泡沫涂布等已知方法使其附着到被处理物表面,并进行干燥的方法。此外,如有必要,也可以与适当的交联剂(例如封端异氰酸酯化合物)一起施用,进行固化。此外,还可以向接枝聚合物添加防虫剂、软化剂、抗菌剂、阻燃剂、抗静电剂、涂料固定剂、抗皱剂、施胶剂、纸力增强剂等而一起使用。

[0185] 作为用含接枝聚合物的制剂处理的被处理物,可以列举纤维制品、石材、过滤器(例如静电过滤器)、防尘面罩、燃料电池的部件(例如气体扩散电极以及气体扩散支承体)、玻璃、木材、皮革、毛皮、石棉、砖、水泥、金属及氧化物、陶瓷制品、塑料、涂层表面以及石膏等。

[0186] 作为纤维制品可以列举各种例子,例如可以列举布制品和纸制品。

[0187] 作为布制品的例子,可以列举棉、麻、羊毛、丝绸等动植物天然纤维、聚酰胺、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丙烯等合成纤维、人造丝、醋酯纤维等半合成纤维、玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维等无机纤维、或者上述纤维的混合纤维。布制品包括机织物、针织物和无纺布、服装形态的布和地毯,但也可以对成布之前状态的纤维、纱线、中间纤维制品(例如纤维条或粗纱等)进行处理。

[0188] 作为纸制品的例子,可以列举由牛皮纸浆或亚硫酸盐纸浆等漂白或未漂白的化学纸浆、碎木纸浆、机械纸浆或热机械纸浆等漂白或未漂白的高收率纸浆、旧报纸、旧杂志、旧瓦楞纸或脱墨废纸等废纸纸浆等构成的纸、由纸制成的容器、由纸形成的成型体等。作为纸制品的具体例,为食品用包装用纸、石膏板原纸、涂布原纸、中质纸、一般衬纸和中芯、中性纯白卷筒纸、中性衬纸、防锈衬纸及金属复合纸、牛皮纸、中性印刷书写用纸、中性涂层原纸、中性PPC用纸、中性热敏用纸、中性压敏原纸、中性喷墨用纸和中性信息用纸、模塑纸(模制容器)等。由于本发明的接枝聚合物的高温耐油性优异,能够很好地用于需要高温下的耐油性的用途,特别是食品包装材料。

[0189] 接枝聚合物可以通过已知的用于利用液体处理纤维制品的任意方法应用于纤维状基材(例如纤维制品等)。在纤维制品为布时,可以将布浸渍在溶液中,或者也可以在布上附着溶液或向布喷雾溶液。处理可以是外添处理,也可以是内添处理。在纤维制品为纸时,可以在纸上涂布,或者也可以在纸上附着溶液或向纸喷雾溶液,或者还可以在抄造前与纸浆浆料混合再进行处理。处理可以为外添处理,也可以为内添处理。

[0190] 接枝聚合物可以应用于预先形成的纤维制品(特别是纸、布等),或在制纸的各个阶段、例如在纸的干燥过程中应用。接枝聚合物可以通过洗涤法应用于纤维制品,例如可以通过水洗应用或干洗法等应用于纤维制品。

[0191] 或者,纤维状基材可以是皮革。为了使皮革具备疏水性和疏油性,可以在皮革加工的各个阶段、例如皮革的润湿加工期间或皮革的精加工期间,由水溶液或水性乳液施用于皮革。

[0192] 接枝聚合物还可以作为外部脱模剂使用。例如,能够将基材的表面容易地从其他的表面(该基材的其他的表面、或者其他基材的表面)剥离。

[0193] “处理”是指通过浸渍、喷雾、涂布等将处理剂应用于被处理物。通过处理，处理剂的作为有效成分的共聚物浸透至被处理物的内部和/或附着于被处理物的表面。

[0194] <纸用添加剂>

[0195] 接枝聚合物适合用于纸用添加剂。含有接枝聚合物的纸用添加剂可以用作耐水剂、耐油剂、拨水剂、拨油剂。纸用添加剂优选为溶液、乳液或气溶胶的形态。纸用添加剂包括接枝聚合物和介质(例如有机溶剂和水等液态介质)。纸用添加剂优选为接枝聚合物的水分散体。在纸用添加剂中，接枝聚合物的浓度可以为例如0.01~50重量%。纸用添加剂可以不含表面活性剂。

[0196] 纸用添加剂所含的液态介质(例如有机溶剂或水)的去除可以通过将聚合物溶液(优选在减压下)进行加热(例如30℃以上，例如50~120℃)而进行。

[0197] 纸用添加剂的量可以是接枝聚合物的固态分量相对于纸浆100重量份达到0.1重量份以上、0.5重量份以上、1重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、20重量份以上、30重量份以上或40重量份以上的量。纸用添加剂的量可以是接枝聚合物的固态分量相对于纸浆100重量份达到100重量份以下、80重量份以下、60重量份以下、40重量份以下、20重量份以下或10重量份以下的量。在外添时，耐油层所含的接枝聚合物的量可以为0.01g/m<sup>2</sup>以上、0.03g/m<sup>2</sup>以上、0.05g/m<sup>2</sup>以上、0.10g/m<sup>2</sup>以上、0.30g/m<sup>2</sup>以上或0.50g/m<sup>2</sup>以上。耐油层所含的接枝聚合物的量可以为5g/m<sup>2</sup>以下、3g/m<sup>2</sup>以下、2g/m<sup>2</sup>以下、1.5g/m<sup>2</sup>以下、0.30g/m<sup>2</sup>以下或0.50g/m<sup>2</sup>以下。

[0198] 纸用添加剂可以用于对纸基材进行处理(例如表面处理)。纸用添加剂可以通过现有已知的方法施用于被处理物。通常采用将纸用添加剂分散在有机溶剂或水中进行稀释，通过浸涂、喷涂、泡沫涂布等已知方法，使其附着在被处理物的表面并干燥的方法(表面处理)。作为被处理物的纸基材，可以列举纸、由纸制成的容器、由纸制成的成型体(例如纸浆塑模)等。本发明的接枝聚合物能够很好地附着于纸基材。这里所说的附着是指物理方式的结合或化学方式的结合。

[0199] 本发明的纸用添加剂能够提高成型性，因此也可以用作成型性改善剂。

[0200] 以上对实施方式进行了说明，但应当理解在不脱离请求保护的范围的主旨和范围的前提下可以进行方式和细节的多种变更。

[0201] [实施例]

[0202] 下面，列举实施例对本发明进行具体说明。但这些说明并不用于限定本发明。以下，只要没有特别说明，份、%或比表示重量份、重量%或重量比。

[0203] 以下所使用的试验方法如下。

[0204] [生物基含量]

[0205] 关于生物基含量，通过测定存在于样品所含有有机物质中的天然水平的放射性碳(C14)浓度，以生物基碳(%)为指标。依据ASTM D 6866标准进行评价。

[0206] [成型性]

[0207] 关于成型性，根据在纸浆模塑成型中，在利用加热至60~200℃的金属制凹凸成型模具从上下方向加压干燥时，是否发生与金属制成型模具的粘附，来进行评价。

[0208] ×：发生了与成型模具的粘附。

[0209] ○：不与成型模具粘附。

[0210] [高温耐油性]

[0211] 将80℃的评价液(玉米油)100ml注入成型为容器状的纸浆模塑制品,静置30分钟后,弃去评价液,按照以下基准目视评价评价液对纸浆模塑制品(容器)的洇染程度。

[0212] 4:纸浆模塑容器底部的内侧几乎未见油渍。

[0213] 3:纸浆模塑容器底部的外侧未见油渍。

[0214] 2:纸浆模塑容器底部的外侧可见面积小于5%的油渍。

[0215] 1:纸浆模塑容器底部的外侧可见面积5%以上、小于50%的油渍。

[0216] 0:纸浆模塑容器底部的外侧可见面积50%以上的油渍。

[0217] [高温耐水性]

[0218] 将80℃的评价液(自来水)100ml注入成型为容器状的纸浆模塑制品,静置30分钟后,弃去评价液,按照以下基准目视评价评价液对纸浆模塑制品(容器)的洇染程度。

[0219] 4:纸浆模塑容器底部的内侧几乎未见水渍。

[0220] 3:纸浆模塑容器底部的外侧未见水渍。

[0221] 2:纸浆模塑容器底部的外侧可见面积小于5%的水渍。

[0222] 1:纸浆模塑容器底部的外侧可见面积5%以上、小于50%的水渍。

[0223] 0:纸浆模塑容器底部的外侧可见面积50%以上的水渍。

[0224] 制造例1

[0225] 在具有搅拌器和加热器的反应装置中,将60份加工木薯淀粉(商品名:TSK-13,日本食品化工株式会社制品)在搅拌下悬浮于630份水中,升温至90℃,使其糊化。将式 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 所示的硬脂酰胺丙烯酸酯(C18AmEA,熔点:70℃)6.7份、硬脂基三甲基氯化铵4.5份在80℃溶解,在上述糊化的淀粉溶液中通过超声波进行乳化,进行微分散以使液滴的平均粒径达到500nm以下。接着,加入作为引发剂的硝酸铈二铵(CAN)1.20份,将该混合物在氮气气氛下,在60℃混合搅拌5小时进行聚合。所得到的含聚合物的溶液的固态成分为10重量%。

[0226] 制造例2

[0227] 在具有搅拌器和加热器的反应装置中,将68份加工木薯淀粉(商品名:TSK-13,日本食品化工株式会社制品)在搅拌下悬浮于740份水中,升温至90℃,使其糊化。将式 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 所示的硬脂酰胺丙烯酸酯(C18AmEA,熔点:70℃)11.2份、硬脂基三甲基氯化铵8.9份在80℃溶解,在上述糊化的淀粉溶液中通过超声波进行乳化,进行微分散以使液滴的平均粒径达到500nm以下。接着,加入作为引发剂的硝酸铈二铵(CAN)1.36份,将该混合物在氮气气氛下,在60℃混合搅拌5小时进行聚合。所得到的含聚合物的溶液的固态成分为10重量%。

[0228] 制造例3

[0229] 在具有搅拌器和加热器的反应装置中,将60份加工木薯淀粉(商品名:TSK-13,日本食品化工株式会社制品)在搅拌下悬浮于700份水中,升温至90℃,使其糊化。将式 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 所示的硬脂酰胺丙烯酸酯(C18AmEA,熔点:70℃)15.0份、硬脂基三甲基氯化铵11.9份在80℃溶解,在上述糊化的淀粉溶液中通过超声波进行乳化,进行微分散以使液滴的平均粒径达到500nm以下。接着,加入作为引发剂的硝酸铈二铵(CAN)1.32份,将该混合物在氮气气氛下,在60℃混合搅拌5小时进行聚合。所得到的含聚合物的

溶液的固态成分为10重量%。

[0230] 制造例4

[0231] 在具有搅拌器和加热器的反应装置中,将68份加工木薯淀粉(商品名:TSK-13,日本食品化工株式会社制品)在搅拌下悬浮于740份水中,升温至90℃,使其糊化。将式 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 所示的硬脂酰胺丙烯酸酯(C18AmEA,熔点:70℃)11.2份、双羟乙基烷基(C8~18)甲基氯化铵8.9份在80℃溶解,在上述糊化的淀粉溶液中通过超声波进行乳化,进行微分散以使液滴的平均粒径达到500nm以下。接着,加入作为引发剂的硝酸铈二铵(CAN)1.36份,将该混合物在氮气气氛下,在60℃混合搅拌5小时进行聚合。所得到的含聚合物的溶液的固态成分为10重量%。

[0232] 制造例5

[0233] 在具有搅拌器和加热器的反应装置中,将68份氧化淀粉(商品名:MS#3800,日本食品化工株式会社制品)在搅拌下悬浮于740份水中,升温至90℃,使其糊化。将式 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 所示的硬脂酰胺丙烯酸酯(C18AmEA,熔点:70℃)11.2份、双羟乙基烷基(C8~18)甲基氯化铵8.9份在80℃溶解,在上述糊化的淀粉溶液中通过超声波进行乳化,进行微分散以使液滴的平均粒径达到500nm以下。接着,加入作为引发剂的硝酸铈二铵(CAN)1.36份,将该混合物在氮气气氛下,在60℃混合搅拌5小时进行聚合。所得到的含聚合物的溶液的固态成分为10重量%。

[0234] 制造例6

[0235] 在具有搅拌器和加热器的反应装置中,将68份阳离子化淀粉(商品名:CATOSIZE380H,Ingredion公司制品)在搅拌下悬浮于740份水中,升温至90℃,使其糊化。将式 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 所示的硬脂酰胺丙烯酸酯(C18AmEA,熔点:70℃)11.2份、双羟乙基烷基(C8~18)甲基氯化铵8.9份在80℃溶解,在上述糊化的淀粉溶液中通过超声波进行乳化,进行微分散以使液滴的平均粒径达到500nm以下。接着,加入作为引发剂的硝酸铈二铵(CAN)1.36份,将该混合物在氮气气氛下,在60℃混合搅拌5小时进行聚合。所得到的含聚合物的溶液的固态成分为10重量%。

[0236] 制造例7(SHA14%,LIPOTHQUAD,V-50)

[0237] 在具有搅拌器和加热器的反应装置中,将68份加工木薯淀粉(商品名:TSK-13,日本食品化工株式会社制品)在搅拌下悬浮于740份水中,升温至90℃,使其糊化。将式 $\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_4\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 所示的硬脂酰胺丙烯酸酯(C18AmEA,熔点:70℃)11.2份、双羟乙基烷基(C8~18)甲基氯化铵8.9份在80℃溶解,在上述糊化的淀粉溶液中通过超声波进行乳化,进行微分散以使液滴的平均粒径达到500nm以下。接着,加入作为引发剂的偶氮双脒基丙烷盐酸盐1.36份,将该混合物在氮气气氛下,在60℃混合搅拌5小时进行聚合。所得到的含聚合物的溶液的固态成分为10重量%。

[0238] 比较制造例1

[0239] 在具有搅拌器和加热器的反应装置中,将20份加工木薯淀粉(商品名:TSK-13,日本食品化工株式会社制品)在搅拌下悬浮于180份水中,升温至90℃,使其糊化,得到淀粉悬浊液。所得到的淀粉悬浊液的固态成分为10重量%。

[0240] 实施例1

[0241] 向滤水度为550cc(加拿大标准游离度)中,在搅拌混合下添加经打浆的70份阔叶

树漂白牛皮纸浆与30份针叶树漂白牛皮纸浆的混合物的0.5重量%的水分散液2400g,然后添加烷基烯酮二聚体(AKD) (Solenis制Hercon(注册商标)79)的5%固态成分水溶液0.18g,继续搅拌1分钟,接着添加将制造例1的非氟共聚物的水分散液用水稀释至固态成分10%的稀释物36g,继续搅拌1分钟。

[0242] 将上述纸浆浆料加入金属制的槽中。使设有多个抽吸孔的金属制的纸浆模塑成型模具以其上方配置有网状体的状态存在于上述槽的下部。从纸浆模塑成型模具的配置有网状体的一侧的相反侧,利用真空泵,对含纸浆的水性组合物经过纸浆模塑成型模具和网状体进行抽吸、脱水,使含纸浆的水性组合物所含的固态成分(纸浆等)堆积于网状体上,得到纸浆模塑中间体。接着,将所得到的纸浆模塑中间体用加热至60~200℃的金属制凹凸成型模具从上下方向进行加压并干燥。由此制成成型为容器形状 of 纸浆模塑制品。将所得到的纸浆模塑制品的各成分相对于纸浆的含量比例以及成型性、高温耐油性能、高温耐水性能的评价结果示于表2。

[0243] 实施例2

[0244] 除了使用制造例2的非氟共聚物的水分散液24g代替实施例1中的制造例1的聚合物的水分散液之外,按照与实施例1同样的方式进行实验。将所得到的纸浆模塑制品的各成分相对于纸浆的含量比例以及高温耐油性能、高温耐水性能的评价结果示于表2。

[0245] 实施例3

[0246] 除了使用制造例3的非氟共聚物的水分散液18g代替实施例1中的制造例1的聚合物的水分散液之外,按照与实施例1同样的方式进行实验。将所得到的纸浆模塑制品的各成分相对于纸浆的含量比例以及高温耐油性能、高温耐水性能的评价结果示于表2。

[0247] 实施例4

[0248] 除了使用制造例4的非氟共聚物的水分散液24g代替实施例1中的制造例1的聚合物的水分散液之外,按照与实施例1同样的方式进行实验。将所得到的纸浆模塑制品的各成分相对于纸浆的含量比例以及高温耐油性能、高温耐水性能的评价结果示于表2。

[0249] 实施例5

[0250] 除了使用制造例5的非氟共聚物的水分散液24g代替实施例1中的制造例1的聚合物的水分散液之外,按照与实施例1同样的方式进行实验。将所得到的纸浆模塑制品的各成分相对于纸浆的含量比例以及高温耐油性能、高温耐水性能的评价结果示于表2。

[0251] 实施例6

[0252] 除了使用制造例6的非氟共聚物的水分散液24g代替实施例1中的制造例1的聚合物的水分散液之外,按照与实施例1同样的方式进行实验。将所得到的纸浆模塑制品的各成分相对于纸浆的含量比例以及高温耐油性能、高温耐水性能的评价结果示于表2。

[0253] 实施例7

[0254] 除了使用制造例7的非氟共聚物的水分散液24g代替实施例1中的制造例1的聚合物的水分散液之外,按照与实施例1同样的方式进行实验。将所得到的纸浆模塑制品的各成分相对于纸浆的含量比例以及高温耐油性能、高温耐水性能的评价结果示于表2。

[0255] 比较例1

[0256] 除了使用比较制造例1的淀粉悬浊液60g代替实施例1中的制造例1的聚合物的水分散液之外,按照与实施例1同样的方式进行实验。将所得到的纸浆模塑制品的各成分相对

于纸浆的含量比例以及高温耐油性能、高温耐水性能的评价结果示于表2。

[0257] [表1]

|                 |                 |                 |                 |                 |                 |                        |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------|-----------------|
|                 | 制造例 1           | 制造例 2           | 制造例 3           | 制造例 4           | 制造例 5           | 制造例 6                  | 制造例 7           | 比较制造例 1         |
| [0258] 生物基材料    | 加工木薯淀粉 (TSK-13) | 加工木薯淀粉 (TSK-13) | 加工木薯淀粉 (TSK-13) | 加工木薯淀粉 (TSK-13) | 氧化淀粉 (MS# 3800) | 阳离子化淀粉 (CATOSI ZE380H) | 加工木薯淀粉 (TSK-13) | 加工木薯淀粉 (TSK-13) |
| 含长链烃基的丙烯酸单体 (a) | C18AmE A        | C18AmE A        | C18AmE A        | C18AmE A        | C18AmE A        | C18AmE A               | C18AmE A        | -               |
| 生物基含量           | 96%             | 95%             | 92%             | 95%             | 95%             | 95%                    | 95%             | 99%             |

[0259] [表2]

[0260]

|      | 处理剂    | 固体%/纸浆 | 耐水剂 | 固体%/纸浆 | 成型性 | 高温耐油性 | 高温耐水性 |
|------|--------|--------|-----|--------|-----|-------|-------|
| 实施例1 | 制造例1   | 30%    | AKD | 0.15   | ○   | 3     | 3     |
| 实施例2 | 制造例2   | 20%    | AKD | 0.15   | ○   | 4     | 4     |
| 实施例3 | 制造例3   | 15%    | AKD | 0.15   | ○   | 4     | 4     |
| 实施例4 | 制造例4   | 20%    | AKD | 0.15   | ○   | 4     | 4     |
| 实施例5 | 制造例5   | 20%    | AKD | 0.15   | ○   | 4     | 4     |
| 实施例6 | 制造例6   | 20%    | AKD | 0.15   | ○   | 3     | 4     |
| 实施例7 | 制造例7   | 20%    | AKD | 0.15   | ○   | 4     | 4     |
| 比较例1 | 比较制造例1 | 50%    | AKD | 0.15   | ×   | 0     | 0     |