



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117642468 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 01

(21) 申请号 202280048036.X

(22) 申请日 2022.07.06

(30) 优先权数据

2021-113734 2021.07.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/026877 2022.07.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/282302 JA 2023.01.12

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 上原彻也 野口太甫 上杉宪正

仲村尚子 柴田俊 松田礼生

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

公司 11322

专利代理师 龙淳 崔仁娜

(51) Int.Cl.

C08L 101/02 (2006.01)

D21H 27/00 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

D21H 21/14 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

C08F 20/54 (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

耐油剂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种耐油剂组合物,其含有含烃基聚合物,该含烃基聚合物以相对于聚合物为80重量%以上的量含有由以下单体形成的重复单元,上述单体具有碳原子数1~40的烃基和含NH基的基团,通过该耐油剂组合物能够对纸赋予优异的耐油性,并且根据需要赋予优异的耐水性。含烃基聚合物优选具有由具有碳原子数1~40的烃基和含NH基的基团的丙烯酸单体(a)形成的重复单元和由具有亲水性基团的丙烯酸单体(b)形成的重复单元。

1. 一种耐油剂组合物,其特征在于:

含有含烃基聚合物,该含烃基聚合物以相对于聚合物为80重量%以上的量含有由以下单体形成的重复单元,所述单体具有碳原子数1~40的烃基和含NH基的基团。

2. 如权利要求1所述的耐油剂组合物,其特征在于:

含烃基聚合物为含NH基的基团存在于聚合物主链与烃基之间的聚烯烃、聚丙烯酸、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯或聚氨酯。

3. 如权利要求1或2所述的耐油剂组合物,其特征在于:

含烃基聚合物具有由以下烯属碳碳双键单体形成的重复单元,所述烯属碳碳双键单体在聚合物主链与烃基之间具有含NH基的基团。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的耐油剂组合物,其特征在于:

含烃基聚合物具有:

由具有碳原子数1~40的烃基和含NH基的基团的丙烯酸单体(a)形成的重复单元;和
由具有亲水性基团的丙烯酸单体(b)形成的重复单元。

5. 如权利要求4所述的耐油剂组合物,其特征在于:

含烃基聚合物还具有:

由单体(a)和(b)以外的具有烯属碳碳双键和供阴离子基团或供阳离子基团的单体(c)形成的重复单元。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的耐油剂组合物,其特征在于:

含烃基聚合物的软化点为80℃以上。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的耐油剂组合物,其特征在于:

含烃基聚合物为通过乳液聚合得到的聚合物。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的耐油剂组合物,其特征在于:

还含有选自阳离子性乳化剂、非离子性乳化剂和阴离子性乳化剂中的至少一种乳化剂。

9. 如权利要求5~8中任一项所述的耐油剂组合物,其特征在于:

由具有烃基的丙烯酸单体(a)形成的重复单元的量相对于聚合物为80~99重量%,由具有亲水性基团的丙烯酸单体(b)形成的重复单元的量相对于聚合物为1~15重量%,由具有供阴离子基团或供阳离子基团的单体(c)形成的重复单元的量相对于聚合物为0~20重量%。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的耐油剂组合物,其特征在于:

还含有液态介质,该液态介质为水或水与有机溶剂的混合物。

11. 一种耐油纸,其特征在于:

在纸上附着有权利要求1~10中任一项所述的耐油剂组合物中的含烃基聚合物。

12. 如权利要求11所述的耐油纸,其特征在于:

其为纸浆模塑制品。

13. 如权利要求11或12所述的耐油纸,其特征在于:

其为食品包装材料或食品容器。

14. 一种纸的制造方法,其特征在于:

利用权利要求1~10中任一项所述的耐油剂组合物对纸进行外添处理或内添处理而进

行制造。

15. 一种纸浆模塑品的制造方法, 其特征在于, 包括:

将权利要求1~10中任一项所述的耐油剂组合物和纸浆浆料填充在模具内, 使水透过到模具外, 将纸浆成型的步骤。

耐油剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及耐油剂组合物和利用耐油剂组合物进行处理后的纸。

背景技术

[0002] 对于由纸形成的食品包装材料和食品容器,要求防止食品的水分和油分渗出。因此,耐油剂通过内添或外添的方式适用于纸。

[0003] 专利文献1(W02020/054856公报)公开一种含有非氟共聚物的纸用耐油剂,该非氟共聚物具有由(a)具有碳原子数7~40的长链烷基的丙烯酸单体形成的重复单元、和由(b)具有亲水性基团的丙烯酸单体形成的重复单元。

[0004] 专利文献2(W02020/241709公报)公开一种通过非氟聚合物和无机颗粒或有机颗粒赋予高温耐油性能的方案。

[0005] 专利文献3(日本特开2018—16902号公报)公开一种含有聚合物的纸用拨水剂,该聚合物含有具有碳原子数14以上的长链烷基的乙烯基单体作为聚合成分。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:W02020/054856公报

[0009] 专利文献2:W02020/241709公报

[0010] 专利文献3:日本特开2018—16902号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的技术问题

[0012] 本发明的目的在于提供一种耐油剂组合物(耐油剂),其能够对纸赋予优异的耐油性,并且根据需要赋予优异的耐水性。

[0013] 用于解决技术问题的技术方案

[0014] 本发明的耐油剂组合物包含含烷基聚合物(即,非氟聚合物)。

[0015] 含烷基聚合物优选以相对于聚合物为80重量%以上的量含有由以下单体形成的重复单元,该单体具有碳原子数1~40的烷基和含NH基的基团。

[0016] 在含烷基聚合物中,优选含NH基的基团存在于聚合物主链与碳原子数1~40的烷基之间。含烷基聚合物优选为聚烯烃、聚丙烯酸、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯或聚氨酯。

[0017] 含烷基聚合物优选具有65℃以上的软化点。

[0018] 含烷基聚合物的软化点可以为65℃以上、66℃以上、68℃以上、70℃以上、72℃以上、74℃以上、76℃以上、78℃以上、80℃以上、82℃以上、84℃以上、86℃以上、88℃以上、90℃以上、92℃以上、94℃以上、96℃以上、98℃以上或100℃以上。含烷基聚合物的软化点的上限可以为210℃、200℃、190℃、180℃、150℃、140℃、130℃、120℃或110℃。

[0019] “软化点”是指,通过动态黏弹性测定(DMA)测定的聚合物的复数黏度为 1.0×10^4 时的温度。

- [0020] 含烃基聚合物是具有碳原子数为1~40、特别是3~40或7~40的烃基的聚合物。
- [0021] 发明的优选方式如下所述。
- [0022] 方式1:一种耐油剂组合物,其含有含烃基聚合物,该含烃基聚合物以相对于聚合物为80重量%以上的量含有由以下单体形成的重复单元,上述单体具有碳原子数1~40的烃基和含NH基的基团。
- [0023] 方式2:如方式1所述的耐油剂组合物,其中,含烃基聚合物为含NH基的基团存在于聚合物主链与烃基之间的聚烯烃、聚丙烯酸、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯或聚氨酯。
- [0024] 方式3:如方式1或方式2所述的耐油剂组合物,其中,含烃基聚合物具有由以下烯属碳碳双键单体形成的重复单元,上述烯属碳碳双键单体在聚合物主链与烃基之间具有含NH基的基团。
- [0025] 方式4:如方式1~3中任一项所述的耐油剂组合物,其中,含烃基聚合物具有:由具有碳原子数1~40的烃基和含NH基的基团的丙烯酸单体(a)形成的重复单元;和由具有亲水性基团的丙烯酸单体(b)形成的重复单元。
- [0026] 方式5:如方式4所述的耐油剂组合物,其中,含烃基聚合物还具有:由单体(a)和(b)以外的具有烯属碳碳双键和供阴离子基团或供阳离子基团的单体(c)形成的重复单元。
- [0027] 方式6:如方式1~5中任一项所述的耐油剂组合物,其中,含烃基聚合物的软化点为80℃以上。
- [0028] 方式7:如方式1~6中任一项所述的耐油剂组合物,其中,含烃基聚合物为通过乳液聚合得到的聚合物。
- [0029] 方式8:如方式1~7中任一项所述的耐油剂组合物,其中,还含有选自阳离子性乳化剂、非离子性乳化剂和阴离子性乳化剂中的至少一种乳化剂。
- [0030] 方式9:如方式5~8中任一项所述的耐油剂组合物,其中,由具有烃基的丙烯酸单体(a)形成的重复单元的量相对于聚合物为80~99重量%,由具有亲水性基团的丙烯酸单体(b)形成的重复单元的量相对于聚合物为1~15重量%,由具有供阴离子基团或供阳离子基团的单体(c)形成的重复单元的量相对于聚合物为0~20重量%。
- [0031] 方式10:如方式1~9中任一项所述的耐油剂组合物,其中,还含有液态介质,该液态介质为水或水与有机溶剂的混合物。
- [0032] 方式11:一种耐油纸,其中,在纸上附着有方式1~10中任一项所述的耐油剂组合物中的含烃基聚合物。
- [0033] 方式12:如方式11所述的耐油纸,其中,其为纸浆模塑制品。
- [0034] 方式13:如方式11或方式12所述的耐油纸,其中,其为食品包装材料或食品容器。
- [0035] 方式14:一种纸的制造方法,其中,利用方式1~10中任一项所述的耐油剂组合物对纸进行外添处理或内添处理而进行处理。
- [0036] 方式15:如方式14所述的制造方法,其中,纸浆浆料的电导率为0.1~2000 μ S/cm,纸浆浆料的pH为4~9,纸浆浆料所使用的水的硬度为5000ppm以下。
- [0037] 方式16:一种纸浆模塑品的制造方法,其包括:将方式1~10中任一项所述的耐油剂组合物和纸浆浆料填充在模具内,使水透过到模具外,将纸浆成型的步骤。
- [0038] 发明效果
- [0039] 根据本发明,能够对纸赋予优异的耐油性和耐水性。纸即使在60℃~110℃、例如

65℃~100℃的高温下,也具有优异的耐油性和耐水性。

具体实施方式

[0040] 含烃基聚合物为聚烯烃、聚丙烯酸、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯,其中具有碳原子数1~40的烃基。含烃基聚合物优选为烯属碳碳双键聚合而成的聚合物。

[0041] 含烷基聚合物优选具有来自具有碳原子数1~40的烷基的单体的重复单元。优选在聚合物主链与烷基之间存在含NH基的基团。

[0042] 具有碳原子数1~40的烃基的单体没有限定,优选为具有烯属碳碳双键的单体,特别优选为丙烯酸单体。

[0043] 在具有碳原子数1~40的烃基的单体中,在碳原子数1~40的烃基与烯属碳碳双键之间,优选存在含NH基的基团。含NH基的基团的例子为酰胺基、氨基酯基、脲基、磺酰胺基。

[0044] 含烃基聚合物优选具有:由具有碳原子数1~40的烃基和含NH基的基团的丙烯酸单体 (a) 形成的重复单元;和由具有亲水性基团的丙烯酸单体 (b) 形成的重复单元。

[0045] 此外,含羟基聚合物优选还具有单体(a)和(b)之外,由具有供离子基团的单体(c)形成的重复单元。

[0046] 含烷基聚合物也可以具有单体 (a)、(b) 和 (c) 之外, 由其他单体 (d) 形成的重复单元。

[0047] 具有烃基的丙烯酸单体 (a)

[0048] 具有烃基的丙烯酸单体 (a) 具有碳原子数1~40、3~40或7~40的烃基。碳原子数1~40的烃基优选为碳原子数1~40的直链状或支链状的烃基。由于能够得到高耐油性, 烃基的碳原子数优选为10~40、例如12~30、特别是15~30。或者, 烃基的碳原子数可以是18~40。

[0049] 具有烃基的丙烯酸单体 (a) 优选为下式所示的化合物 (丙烯酸酯单体或丙烯酰胺单体)。

[0050] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^1-\text{Z}(-\text{Y}^2-\text{R}^1)_n$

[0051] [式中,R¹分别独立地为碳原子数1~40的烃基,

[0052] X^1 为氢原子、一价有机基团或卤素原子,

[0053] Y¹为—O—或—NH—.

[0054] Y^2 为含NH基的基团,

[0055] Z为价键、或者2价或3价的碳原子数1~5的烃基,

[0056] n为1或2。]

[0057] X¹可以为氢原子、甲基、除氟原子以外的卤素、取代或非取代的苄基、取代或非取代的苯基。X¹的例子有氢原子、甲基、氯原子、溴原子、碘原子、氰基。X¹优选为氢原子、甲基、氯原子。X¹特别优选为氢原子。

[0058] Y¹为—O—或—NH—,优选为—O—。

[0059] Z为价键、或者2价或3价的碳原子数1~5的烃基。Z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、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、具有分支结构的 $-CH_2CH=$ 、具有分支结构的 $-CH_2(CH-)_nCH_2-$ 、具有分支结构的 $-CH_2CH_2CH=$ 、具有分支结构的 $-CH_2CH_2CH_2CH=$ 、具有分支结构的 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH=$ 。

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ 、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 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ 。 Z 优选为2价的碳原子数1~5的烃基。

[0060] Y^2 为含NH基的基团(间隔基)。 Y^2 在聚合物中,形成能够形成氢键的间隔部位。可以认为在聚合物中,由NH基形成氢键,使耐油性提高。 Y^2 优选为酰胺基、氨基酯基、脲基和磺酰胺基。即,含NH基的基团优选为 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-$ 。

[0061] n 为1或2,优选为1。

[0062] 作为具有2价 Z 基的丙烯酸酯单体的丙烯酸单体(a)的优选例为:

[0063] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1$ 、

[0064] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^1$ 、

[0065] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^1$ 、

[0066] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^1$ 、

[0067] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^1$ 、

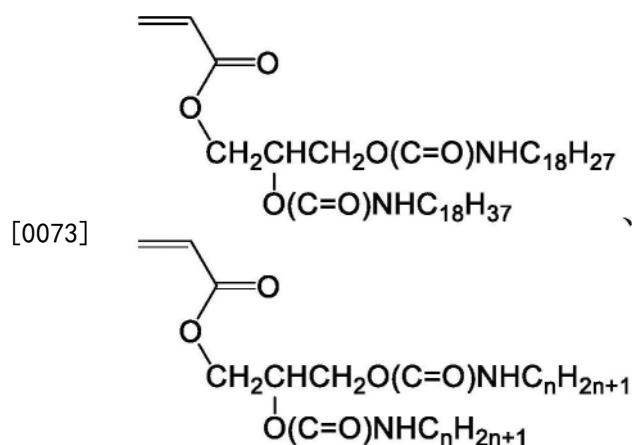
[0068] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}^1$ 、

[0069] $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{S}(=\text{O})_2-\text{NH}-\text{R}^1$ 。

[0070] 特别优选为 $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1$ 。

[0071] [上述式中, X^1 和 R^1 的含义与上述相同, m 为1~5。]

[0072] 作为具有3价 Z 基的丙烯酸酯单体的丙烯酸单体(a)的优选具体例为:



[0074] 丙烯酸单体(a)可以通过使(甲基)丙烯酸羟基烷基酯或羟基烷基(甲基)丙烯酰胺与烷基异氰酸酯反应而制造。作为烷基异氰酸酯,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。

[0075] 或者,丙烯酸单体(a)还可以通过使侧链具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯、例如2-甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯与烷基胺或烷醇反应来制造。作为烷基胺,例如有月桂基胺、肉豆蔻基胺、鲸蜡基胺、硬脂基胺、油基胺、山萘基胺等。作为烷醇,例如有月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇、油醇、山萘醇等。

[0076] 作为具有烃基的丙烯酸单体(a),优选 X^1 为氢原子的丙烯酸酯。

[0077] 丙烯酸单体(a)优选为下式所示的含酰胺基单体。

[0078] $\text{R}^{12}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^{13}-\text{O}-\text{R}^{11}$

[0079] [式中, R^{11} 为具有烯属不饱和聚合性基团的有机残基,

[0080] R^{12} 为碳原子数1~40的烃基,

[0081] R^{13} 为碳原子数1~5的烃基。]

[0082] R^{11} 为具有烯属不饱和聚合性基团的有机残基,只要具有碳彼此之间的双键就没有特别限定。具体可以列举 $-C(=O)CR^{14}=CH_2$ 、 $-CHR^{14}=CH_2$ 、 $-CH_2CHR^{14}=CH_2$ 等具有烯属不饱和聚合性基团的有机残基, R^{14} 可以列举氢原子或碳原子数1~4的烷基。此外, R^{11} 可以具有烯属不饱和聚合性基团以外的各种有机性基团,例如可以列举链式烃、环式烃、聚氧亚烷基、聚硅氧烷基等有机性基团,这些有机性基团可以被各种取代基取代。 R^{11} 优选为 $-C(=O)CR^{14}=CH_2$ 。

[0083] R^{12} 为碳原子数1~40的烃基,优选为烷基,可以列举链式烃基、环式烃基等。其中,优选链式烃基,特别优选直链状的饱和烃基。 R^{12} 的碳原子数为1~40,优选为11~27,特别优选为15~23。

[0084] R^{13} 为碳原子数1~5的烃基,优选为烷基。碳原子数1~5的烃基可以是直链状或支链状的任一种,也可以具有不饱和键,优选为直链状。 R^{13} 的碳原子数优选为2~4,特别优选为2。 R^{13} 优选为亚烷基。

[0085] 含酰胺基单体可以是 R^{12} 为1种的单体(例如只有 R^{12} 的碳原子数为17的化合物)或 R^{12} 为多种的组合的单体(例如 R^{12} 的碳原子数为17的化合物与 R^{12} 的碳原子数为15的化合物的混合物)。

[0086] 含酰胺基单体的例子有羧酸酰胺烷基(甲基)丙烯酸酯。

[0087] 作为含酰胺基单体的具体例,可以列举棕榈酰胺乙基(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、金刚烷羧酸乙酰胺(甲基)丙烯酸酯、萘羧酸酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯、蒽羧酸酰胺乙基(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、棕榈酰胺乙基乙烯基醚、硬脂酰胺乙基乙烯基醚、棕榈酰胺乙基烯丙基醚、硬脂酰胺乙基烯丙基醚或它们的混合物。

[0088] 含酰胺基单体优选为硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯。含酰胺基单体可以是包含硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的混合物。在包含硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的混合物中,硬脂酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯的量相对于含酰胺基单体全部的重量例如可以为55~99重量%、优选为60~85重量%、进一步优选为65~80重量%,剩余单体例如可以为棕榈酰胺乙基(甲基)丙烯酸酯。

[0089] 具有亲水性基团的丙烯酸单体(b)

[0090] 具有亲水性基团的丙烯酸单体(b)是单体(a)以外的单体,是亲水性单体。亲水性基团优选为氧亚烷基(亚烷基的碳原子数为2~6)。具有亲水性基团的丙烯酸单体(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)丙烯酸酯和聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯优选为下述通式(b1)、(b2)或(b3)所示的化合物。

[0091] $CH_2=CX^2C(=O)-O-(RO)_n-X^3$ (b1)

[0092] $CH_2=CX^2C(=O)-O-(RO)_n-C(=O)CX^2=CH_2$ (b2)

[0093] $CH_2=CX^2C(=O)-NH-(RO)_n-X^3$ (b3)

[0094] [式中, X^2 分别独立地为氢原子或甲基,

[0095] X^3 分别独立地为氢原子或碳原子数 1 ~ 22 的不饱和或饱和烃基, R 为碳原子数 2 ~ 6 的亚烷基,

[0096] n 为 1 ~ 90 的整数。]

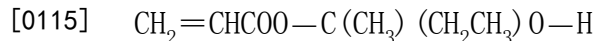
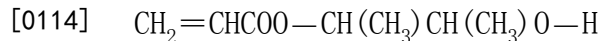
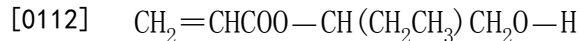
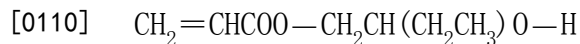
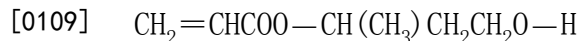
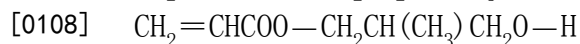
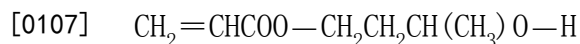
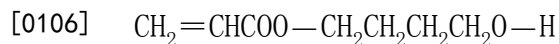
[0097] n 可以为例如 1 ~ 50、特别是 1 ~ 30、特别可以是 1 ~ 15 或 2 ~ 15。或者 n 例如可以为 1。

[0098] R 可以为直链或分支的亚烷基, 例如为式 $-(CH_2)_x-$ 或 $-(CH_2)_{x1}-(CH(CH_3))_{x2}-$ 所示的基团 [式中, $x1$ 和 $x2$ 为 0 ~ 6, 例如为 2 ~ 5, $x1$ 和 $x2$ 的合计为 1 ~ 6。 $-(CH_2)_{x1}-$ 和 $-(CH(CH_3))_{x2}-$ 的顺序在所记载的式中没有限定, 也可以是无规的]。

[0099] 在 $-(RO)_n-$ 中, R 可以为 2 种以上 (例如 2 ~ 4 种、特别是 2 种), $-(RO)_n-$ 可以是例如 $-(R^1O)_{n1}-$ 与 $-(R^2O)_{n2}-$ 的组合 [式中, R^1 和 R^2 可以相互不同地为碳原子数 2 ~ 6 的亚烷基, $n1$ 和 $n2$ 为 1 以上的数, $n1$ 和 $n2$ 的合计为 2 ~ 90]。

[0100] 通式 (b1)、(b2) 和 (b3) 中的 R 特别优选为亚乙基、亚丙基或亚丁基。通式 (b1)、(b2) 和 (b3) 中的 R 可以是 2 种以上的亚烷基的组合。这种情况下, 优选至少 1 个 R 为亚乙基、亚丙基或亚丁基。作为 R 的组合, 可以列举亚乙基/亚丙基的组合、亚乙基/亚丁基的组合、亚丙基/亚丁基的组合。单体 (b) 可以是 2 种以上的混合物。这种情况下, 优选至少 1 个单体 (b) 是通式 (b1) 或 (b2)、(b3) 中的 R 为亚乙基、亚丙基或亚丁基的单体。另外, 在使用通式 (b2) 所示的聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯时, 不优选单独用作单体 (b), 而是优选与单体 (b1) 并用。这种情况下, 通式 (b2) 所示的化合物在所使用的单体 (b) 中优选低于 30 重量%。

[0101] 作为具有亲水性基团的丙烯酸单体 (b) 的具体例, 例如可以例示以下化合物, 但不限于此。



- [0121] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{CH}_3$
- [0122] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}-\text{CH}_3$
- [0123] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{90}-\text{CH}_3$
- [0124] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_9-\text{H}$
- [0125] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_9-\text{CH}_3$
- [0126] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{12}-\text{CH}_3$
- [0127] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2-\text{H}$
- [0128] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3-\text{CH}_3$
- [0129] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_6-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
- [0130] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$
- [0131] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- [0132] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{H}$
- [0133] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0134] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0135] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{H}$
- [0136] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0137] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0138] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{H}$
- [0139] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0140] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0141] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-\text{H}$
- [0142] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{H}$
- [0143] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0144] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0145] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{H}$
- [0146] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-\text{H}$
- [0147] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{H}$
- [0148] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-\text{H}$
- [0149] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{H}$
- [0150] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6-\text{H}$
- [0151] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{H}$
- [0152] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{CH}_3$
- [0153] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{CH}_3$
- [0154] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}-\text{CH}_3$
- [0155] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{90}-\text{CH}_3$
- [0156] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_9-\text{H}$
- [0157] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_9-\text{CH}_3$
- [0158] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{12}-\text{CH}_3$
- [0159] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2-\text{H}$

- [illegible]

- [0199] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0200] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0201] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-\text{H}$
- [0202] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{H}$
- [0203] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0204] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
- [0205] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{H}$
- [0206] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-\text{H}$
- [0207] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{H}$
- [0208] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-\text{H}$
- [0209] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{H}$
- [0210] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6-\text{H}$
- [0211] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{H}$
- [0212] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{CH}_3$
- [0213] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{CH}_3$
- [0214] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}-\text{CH}_3$
- [0215] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{90}-\text{CH}_3$
- [0216] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_9-\text{H}$
- [0217] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_9-\text{CH}_3$
- [0218] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{12}-\text{CH}_3$
- [0219] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2-\text{H}$
- [0220] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3-\text{CH}_3$
- [0221] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_6-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
- [0222] 作为单体(b), 优选 X^2 为氢原子的丙烯酸酯或丙烯酰胺。特别优选丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸羟基丁酯或羟基乙基丙烯酰胺。

[0223] (c) 具有供离子基团的单体

[0224] 具有供离子基团的单体(c)为单体(a)和单体(b)以外的单体。单体(c)优选为具有烯属碳碳双键和供离子基团的单体。供离子基团为供阴离子基团和/或供阳离子基团。

[0225] 作为具有供阴离子基团的单体, 可以列举具有羧基、磺酸基或磷酸基的单体。具有供阴离子基团的单体的具体例有: (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、磷酸(甲基)丙烯酸酯、乙烯基苯磺酸、丙烯酰胺叔丁基磺酸等、或它们的盐。

[0226] 作为供阴离子基团的盐, 可以列举碱金属盐、碱土金属盐、或铵盐, 例如可以列举甲基铵盐、乙醇铵盐、三乙醇铵盐等。

[0227] 在具有供阳离子基团的单体中, 供阳离子基团的例子有氨基, 优选叔氨基和季氨基。在叔氨基中, 与氮原子结合的2个基团相同或不同, 优选为碳原子数1~5的脂肪族基(特别是烷基)、碳原子数6~20的芳香族基(芳基)或碳原子数7~25的芳香脂肪族基(特别是芳烷基, 例如苄基($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$))。在季氨基中, 与氮原子结合的3个基团相同或不同, 优选为碳原子数1~5的脂肪族基(特别是烷基)、碳原子数6~20的芳香族基(芳基)或碳原子数7~

25的芳香脂肪族基(特别是芳烷基,例如苄基($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$))。在叔氨基和季氨基中,与氮原子结合的剩余1个基团可以具有碳碳双键。供阳离子基团可以为盐的形式。

[0228] 作为盐的供阳离子基团是与酸(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、硬脂酸等的一元羧酸)。优选为(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯和(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯以及它们的盐。

[0229] 具有供阳离子基团的单体的具体例如下所示。

[0230] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 和其盐(例如乙酸盐)

[0231] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 和其盐(例如乙酸盐)

[0232] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 和其盐(例如乙酸盐)

[0233] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 和其盐(例如乙酸盐)

[0234] $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 和其盐(例如乙酸盐)

[0235] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_3)(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$ 和其盐(例如乙酸盐)

[0236] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2\text{CH}_3)(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$ 和其盐(例如乙酸盐)

[0237] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

[0238] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(-\text{CH}_3)_2(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$

[0239] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

[0240] $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

[0241] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

[0242] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}^+(-\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}^-$

[0243] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$

[0244] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$

[0245] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{O}^-\text{SO}_3\text{CH}_3$

[0246] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}^-$

[0247] 作为具有供离子基团的单体(c),优选为甲基丙烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯,更优选为甲基丙烯酸和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯。

[0248] (d) 其他单体

[0249] 其他单体(d)为单体(a)、(b)和(c)以外的单体。作为这种其他单体,可以列举乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、氟乙烯、卤代乙烯基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、聚氧亚烷基单(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、氮杂环丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、异氰酸酯乙基(甲基)丙烯酸酯、(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。

[0250] 由单体(a)形成的重复单元(重复单元(a))的量相对于含烃基聚合物(或相对于重复单元(a)与重复单元(b)的合计),可以为80重量%以上、82重量%以上、84重量%以上、86重量%以上、88重量%以上、90重量%以上、91重量%以上、92重量%以上、93重量%以上、94重量%以上或95重量%以上。

[0251] 由单体(a)形成的重复单元(重复单元(a))的量相对于含烃基聚合物(或相对于重

复单元(a)与重复单元(b)的合计),可以为99重量%以下、98重量%以下、96重量%以下、95重量%以下、94重量%以下、92重量%以下、90重量%以下。

[0252] 由单体(b)形成的重复单元(重复单元(b))的量相对于含烃基聚合物(或相对于重复单元(a)与重复单元(b)的合计),可以为0.5~15重量%、1~13重量%、3~12重量%、4~11重量%、5~10重量%、6~9重量%或7~8重量%。

[0253] 由单体(c)形成的重复单元的量相对于含烃基聚合物,可以为0~15重量%、0.3~10重量%、0.5~8重量%、0.8~7重量%、1~6重量%、1.5~5重量%、1.8~4重量%或2~3重量%。

[0254] 由单体(d)形成的重复单元的量相对于含烃基聚合物,可以为1~10重量%、2~9重量%、3~8重量%、4~7重量%或5~6重量%。

[0255] 含烃基聚合物的重均分子量可以为1000~10000000或100000000,优选为5000~8000000或80000000,更优选为10000~4000000或40000000。重均分子量是利用凝胶渗透色谱法以聚苯乙烯换算求得的值。

[0256] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”意指丙烯酸或甲基丙烯酸。例如,“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0257] 从耐油性的观点考虑,作为含烃基聚合物,相比于嵌段共聚物,更优选为无规共聚物。

[0258] 含烃基聚合物的聚合没有特别限定,可以选自整体聚合、溶液聚合、乳液聚合、辐射聚合等各种聚合方法。例如,通常选择使用有机溶剂的溶液聚合、使用水或并用有机溶剂与水的乳液聚合。通过在聚合后用水稀释,使其在水中乳化,从而制备处理液。

[0259] 在本说明书中,优选在聚合(例如溶液聚合或乳液聚合,优选溶液聚合)之后加水,然后脱去溶剂,使聚合物分散到水中。无需加入乳化剂,能够制造自分散型的制品。

[0260] 在本发明中,优选采用乳液聚合。在单体组成相同时,乳液聚合相比于溶液聚合,能够得到高温耐油性更优异的聚合物。

[0261] 作为有机溶剂,可以列举丙酮、甲乙酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯类、丙二醇、二丙二醇单甲醚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二丙二醇、三丙二醇、低分子量的聚乙二醇等二醇类、乙醇、异丙醇等醇类等。

[0262] 作为聚合引发剂,可以使用例如过氧化物、偶氮化合物或过硫酸系化合物。聚合引发剂一般为水溶性和/或油溶性。

[0263] 作为油溶性聚合引发剂的具体例,优选列举2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双(2-异丁腈)、过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基、过氧化月桂酰、氢过氧化异丙苯、叔丁基过氧化新戊酸酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过新戊酸叔丁酯等。

[0264] 另外,作为水溶性聚合引发剂的具体例,优选列举2,2'-偶氮双异丁基脒二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]硫酸盐水合物、2,2'-偶氮双[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、过氧化氢等。

[0265] 相对于单体100重量份,聚合引发剂以0.01~5重量份的范围使用。

[0266] 另外,以分子量调节为目的,还可以使用链转移剂,例如可以使用含有巯基的化合物,作为其具体例,可以列举2-巯基乙醇、巯基丙酸、烷基硫醇等。相对于单体100重量份,含有巯基的化合物以10重量份以下、0.01~5重量份的范围使用。

[0267] 具体而言,含烃基聚合物能够通过以下方式制造。

[0268] 在溶液聚合时,可以采用如下方法:使单体溶解于有机溶剂,在进行氮置换后,添加聚合引发剂,在例如40~120℃的范围内加热搅拌1~10小时。聚合引发剂一般可以为油溶性聚合引发剂。

[0269] 作为有机溶剂,是对单体而言为非活性并且能够将它们溶解的溶剂,有:丙酮、甲乙酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯类;丙二醇、二丙二醇单甲醚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二丙二醇、三丙二醇、低分子量的聚乙二醇等二醇类;乙醇、异丙醇等醇类;正庚烷、正己烷、正辛烷、环己烷、甲基环己烷、环戊烷、甲基环戊烷、甲基戊烷、2-乙基戊烷、异链烷烃系烃、液态石蜡、癸烷、十一碳烷、十二碳烷、矿物油精、矿物松节油、石脑油等烃系溶剂等。作为溶剂的优选例,例如可以列举丙酮、氯仿、HCHC225、异丙醇、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、石油醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、甲乙酮、甲基异丁基酮、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-吡咯烷酮(NMP)、二丙二醇单甲醚(DPM)等。相对于单体的合计100重量份,有机溶剂可以在50~2000重量份、例如50~1000重量份的范围内使用。

[0270] 在乳液聚合时,可以采用如下方法:在乳化剂等的存在下,使单体在水中乳化,进行氮置换后,添加聚合引发剂,在40~80℃的范围内搅拌1~10小时进行聚合。关于聚合引发剂,水溶性聚合引发剂例如可以使用2,2'-偶氮双异丁脒二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]硫酸盐水合物、2,2'-偶氮双[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

[0271] 油溶性聚合引发剂例如可以使用2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁脒)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊脒)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-4-甲氧基戊脒)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲脒)、二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双(2-异丁脒)、过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基、过氧化月桂酰、氢过氧化异丙苯、叔丁基过氧化新戊酸酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化新戊酸叔丁酯。

[0272] 相对于单体100重量份,聚合引发剂以0.01~10重量份的范围使用。

[0273] 为了得到放置稳定性优异的聚合物水分散液,优选使用如高压均化器或超声波均化器这样的能够施加强力破碎能量的乳化装置,使单体在水中形成微粒,使用油溶性聚合引发剂进行聚合。另外,作为乳化剂,可以使用阴离子性、阳离子性或非离子性的各种乳化剂,相对于单体100重量份,在0.5~20重量份的范围内使用。优选使用阴离子性和/或非离子性和/或阳离子性的乳化剂。单体不完全相容时,优选添加使这些单体充分相容的增容剂,例如添加水溶性有机溶剂或低分子量单体。通过添加增容剂,能够提高乳化性和共聚性。

[0274] 作为水溶性有机溶剂,可以列举丙酮、丙二醇、二丙二醇单甲醚(DPM)、二丙二醇、三丙二醇、乙醇、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇或异戊二醇等,相对于水100重量份,可以在1~50重量份、例如10~40重量份的范围内使用。通过添加

NMP或DPM或3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇或异戊二醇(优选的量为相对于组合物例如为1~20重量%、特别是3~10重量%),能够提高组合物(特别是乳液)的稳定性。另外,作为低分子量的单体,可以列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯等,相对于单体总量100重量份,可以在1~50重量份、例如10~40重量份的范围内使用。

[0275] 优选耐油剂组合物为溶液、乳液或气溶胶的形态。耐油剂组合物含有含烃基聚合物和介质(例如有机溶剂和水等液态介质)。耐油剂组合物优选为含烃基聚合物的水分散体。

[0276] 在耐油剂组合物中,含烃基聚合物的浓度可以为例例如0.01~50重量%。

[0277] 耐油剂组合物的离子电荷密度可以为-5000 $\mu\text{eq/g}$ 以上、-2500 $\mu\text{eq/g}$ 以上、-1500 $\mu\text{eq/g}$ 以上、-500 $\mu\text{eq/g}$ 以上、0 $\mu\text{eq/g}$ 以上、100 $\mu\text{eq/g}$ 以上或200 $\mu\text{eq/g}$ 以上,优选为-2500 $\mu\text{eq/g}$ 以上,更优选为-400 $\mu\text{eq/g}$ 以上,例如为0 $\mu\text{eq/g}$ 以上。耐油剂组合物的离子电荷密度可以为7500 $\mu\text{eq/g}$ 以下、5000 $\mu\text{eq/g}$ 以下、2500 $\mu\text{eq/g}$ 以下、1000 $\mu\text{eq/g}$ 以下、500 $\mu\text{eq/g}$ 以下、350 $\mu\text{eq/g}$ 以下、300 $\mu\text{eq/g}$ 以下或250 $\mu\text{eq/g}$ 以下,优选为5000 $\mu\text{eq/g}$ 以下,更优选为800 $\mu\text{eq/g}$ 以下,例如为300 $\mu\text{eq/g}$ 以下。特别是,耐油剂组合物的离子电荷密度优选为-2500~5000 $\mu\text{eq/g}$ 、更优选为-400~800 $\mu\text{eq/g}$ (例如210 $\mu\text{eq/g}$ 、250 $\mu\text{eq/g}$ 或300 $\mu\text{eq/g}$)。耐油剂组合物的离子电荷密度例如能够通过下述方法测定。

[0278] <离子电荷密度的测定>

[0279] 将0.1g/L的样品的水溶液利用1/1000规度的聚乙烯基磺酸钾溶液,使用粒子电荷计(BTG制MUTEK PCD-04)测定阴离子需求量,通过下述式(1)算出离子电荷密度(阳离子电荷密度)。或者,作为聚乙烯基磺酸钾的替代,利用聚二烯丙基二甲基氯化铵溶液,同样地测定阳离子需求量,通过下述式(1)算出离子电荷密度(阴离子电荷密度)。

[0280] 离子电荷密度($\mu\text{eq/g}$)=A/B(1)

[0281] A:阳离子需求量或阴离子需求量($\mu\text{eq/L}$);

[0282] B:样品溶液浓度(g/L)。

[0283] 聚合物的溶液中的有机溶剂的去除能够通过将聚合物溶液(优选在减压下)(例如以30℃以上、例如50~120℃)加热的方式进行。

[0284] 耐油剂组合物能够用于对纸基材进行处理(例如表面处理、内添处理)。

[0285] 耐油剂组合物可以通过现有已知的方法应用于被处理物。通常采用将耐油剂组合物分散于有机溶剂或水进行稀释,通过浸渍涂布、喷雾涂布、泡沫涂布等已知方法,使其附着于被处理物的表面,进行干燥的方法(表面处理)。或者采用将耐油剂组合物添加至纸浆浆料,通过已知方法进行脱水、成型、干燥的方法(内添处理)。

[0286] 作为被处理物的纸基材,可以列举纸、由纸形成的容器、由纸形成的成型体(例如纸浆模塑品)等。

[0287] 本发明的含烃基聚合物能够很好地附着于纸基材。

[0288] 纸能够通过现有已知的抄造方法制造。能够采用向抄造前的纸浆浆料中添加耐油剂组合物的内添处理方法、或将耐油剂组合物适用于抄造后的纸的外添处理方法。在本发明的耐油剂组合物的处理方法中,优选内添处理方法。

[0289] 外添处理方法的施胶压榨(size press)可以根据涂布方式进行如下区分。

[0290] 涂布方式之一是所谓的胶池式双辊施胶压榨,在该方式中,向在使纸通过两根橡胶辊之间时所形成的夹合部供给涂布液(施胶液),形成称为胶池(pond)的涂布液积聚部,使纸通过该涂布液积聚部,从而在纸的两面涂布施胶液。其他的涂布方式有:利用表面转印式涂布施胶液的堰辊型、和棒式计量施胶压榨。在胶池式双辊施胶压榨中,施胶液容易浸透到纸的内部,在表面转印式中,施胶液成分容易停留在纸的表面。表面转印式与胶池式双辊施胶压榨相比,涂布层容易停留在纸的表面,表面所形成的耐油层比胶池式双辊施胶压榨更多。

[0291] 在本发明中,即使在使用前者的胶池式双辊施胶压榨的情况下,也能够对纸赋予耐油性。

[0292] 这样处理后的纸,通过在室温或高温下简单干燥后,任选地进行根据纸的性质设为至300℃、例如至200℃、特别是80℃~180℃的温度范围的热处理,表现出优异的耐油性和耐水性。

[0293] 本发明能够用于石膏板原纸、涂层原纸、中质纸、一般衬纸和中芯、中性纯白卷筒纸、中性衬纸、防锈衬纸和金属复合纸、牛皮纸等。而且,还能够用于中性印刷书写用纸、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。

[0294] 作为纸浆原料,牛皮纸浆或亚硫酸盐纸浆等的漂白或未漂白化学纸浆、磨木纸浆、机械纸浆或热磨机械浆等的漂白或未漂白高得率纸浆、旧报纸、旧杂志、旧瓦楞纸或脱墨废纸等废纸纸浆的任意种均可以使用。此外,还可以使用上述纸浆原料与石棉、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、聚烯烃、聚乙烯醇等合成纤维的混合物。

[0295] 添加施胶剂能够提高纸的耐水性。施胶剂的例子有阳离子性施胶剂、阴离子性施胶剂、松香系施胶剂(例如酸性松香系施胶剂、中性松香系施胶剂)。相对于纸浆,施胶剂的量可以为0.01~5重量%。

[0296] 在纸中,可以根据需要,作为通常使用的程度的制纸用药剂,使用淀粉、改性淀粉、羧甲基纤维素、聚酰胺聚胺—表氯醇树脂等的纸力增强剂、凝集剂、固定剂、助留剂、染料、荧光染料、腐浆控制剂(slime controller)、消泡剂等,在纸的制造中使用的添加剂。优选使用淀粉和改性淀粉。

[0297] 根据需要,可以使用淀粉、聚乙烯醇、染料、涂敷色料、防滑剂等,通过施胶机、堰辊涂布机、比尔刮刀涂布机、压延机等将耐油剂组合物涂布在纸上。

[0298] 在外添时,耐油层所含的含羟基聚合物的量优选为0.01~2.0g/m²,特别优选为0.1~1.0g/m²。优选耐油层由耐油剂组合物与淀粉和/或改性淀粉形成。耐油层中的纸用耐油剂组合物的固体成分量优选为2g/m²以下。

[0299] 在内添时,相对于形成纸的纸浆100重量份,耐油剂组合物的量可以为0.01~50重量份或0.01~30重量份,例如为0.01~10重量份,特别优选以成为0.2~5.0重量份的方式,将耐油剂组合物与纸浆混合。

[0300] 在外添和内添时,淀粉和改性淀粉与含羟基聚合物的重量比可以为10:90~98:2。

[0301] 在外添时,即使采用在辊与辊之间存留处理液、以任意的辊速和夹压使原纸通过辊间的处理液的所谓胶池式双辊施胶压榨处理,也能够对纸赋予耐油性。

[0302] 含羟基聚合物可以为非离子性、阳离子性、阴离子性或两性。在外添处理中,纸基材可以含有施胶剂、纸力增强剂、凝集剂、助留剂或凝结剂等添加剂。添加剂可以为非离子

性、阳离子性、阴离子性或两性。添加剂的离子电荷密度可以为 $-10000 \sim 10000 \mu\text{eq/g}$ 、优选为 $-4000 \sim 8000 \mu\text{eq/g}$ 、更优选为 $-1000 \sim 7000 \mu\text{eq/g}$ 。相对于纸浆,施胶剂、纸力增强剂、凝集剂、助留剂或凝结剂等添加剂(固态成分或活性成分)一般可以使用 $0.1 \sim 10$ 重量%(例如 $0.2 \sim 5.0$ 重量%)的量。在含有阳离子性的添加剂(例如施胶剂、纸力增强剂、凝集剂、助留剂或凝结剂)的纸基材的情况下,耐油剂组合物优选为阴离子性。

[0303] 在内添处理中,优选将纸浆浓度为 $0.1 \sim 5.0$ 重量%(例如 $0.3 \sim 4.0$ 重量%)的纸浆浆料进行造纸。能够向纸浆浆料中添加添加剂(例如施胶剂、纸力增强剂、凝集剂、助留剂或凝结剂等)和含烃基聚合物。由于纸浆通常为阴离子性,所以为了使添加剂和含烃基聚合物更好地固定于纸,优选添加剂和含烃基聚合物中的至少一方为阳离子性或两性。优选使用添加剂为阳离子性或两性且含烃基聚合物为阴离子性的组合、添加剂为阴离子性且含烃基聚合物为阳离子性或两性的组合、添加剂和含烃基聚合物为阳离子性或两性的组合。更优选以构成施胶剂、纸力增强剂、凝集剂、助留剂或凝结剂等添加剂的离子电荷密度为 $-1000 \sim 7000 \mu\text{eq/g}$ 的方式进行造纸,进一步优选以离子电荷密度为 $100 \sim 1000 \mu\text{eq/g}$ (例如 $330 \mu\text{eq/g}$ 、 $420 \mu\text{eq/g}$ 或 $680 \mu\text{eq/g}$)的方式进行造纸。

[0304] 添加剂(例如施胶剂、纸力增强剂、凝集剂、助留剂或凝结剂等)的例子有:烷基烯酮二聚体、烯基琥珀酸酐、苯乙烯系聚合物(苯乙烯/马来酸系聚合物、苯乙烯/丙烯酸系聚合物)、脲—甲醛聚合物、聚乙烯亚胺、三聚氰胺—甲醛聚合物、聚酰胺胺—表氯醇聚合物、聚丙烯酰胺聚合物、聚胺聚合物、聚二烯丙基二甲基氯化铵、烷基胺-表氯醇缩合物、二氯代烷与聚亚烷基聚胺的缩合物、双氰胺—福尔马林缩合物、二甲基二烯丙基氯化铵聚合物、烯烃/马来酸酐聚合物。

[0305] 作为聚丙烯酰胺聚合物,可以列举非离子性聚丙烯酰胺聚合物、阴离子性聚丙烯酰胺聚合物、两性聚丙烯酰胺聚合物。

[0306] 耐油剂组合物通过与基材、例如树脂或纸混合来赋予基材耐油性。

[0307] 在耐油剂组合物为内部处理剂的情况下,通过添加至树脂、例如热塑性树脂中,能够对树脂赋予耐油性。能够在制造树脂的成型体时使用耐油剂组合物。

[0308] 从含有聚合物的液体(溶液或分散液)中去除液态介质或者去除液态介质和乳化剂,得到聚合物。例如,将聚合物的分散液(水性分散液或有机溶剂分散液)利用水或有机溶剂进行再沉淀后,进行干燥,由此能够得到聚合物。

[0309] 例如,能够通过包括将树脂和聚合物混合而得到树脂组合物的工序、和将树脂组合物成型的工序的制造方法制造成型体。优选使用挤出机等进行熔融混练而制造成型体。

[0310] 一般来说,热塑性树脂和聚合物在熔融状态下具有相容性。混练能够通过例如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、辊等现有公知的方法进行。将这样得到的树脂组合物通过挤出成型、注射成型、压缩成型、吹塑成型、加压等进行成型。树脂组合物可以成型成各种形状的成型体。所得到的成型体可以在成型加工后进一步利用烘箱、干燥炉等实施加热处理。成型品可以是单层,也可以是2层~10层、例如3层~5层的多层。

[0311] 基材可以为纸,特别可以为纸浆模塑品。

[0312] 纸浆模塑品可以通过将添加有耐油剂组合物的纸浆浆料填充在模具内,使水透过到模具外,将纸浆成型来制造。或者,作为成型,可以使用注射成型。

[0313] 纸浆模塑品能够通过上述纸浆模塑用透水性模具的模腔内填充造纸液,使水透

过到模具外,进行成型来制造。作为使纸浆浆料中的水透过到模具外的方法,可以列举在常压下使水自然透过的方法、将模具外设为减压来强制性使水透过的方法等。在注射成型中,将含有纸浆、淀粉、水和耐油剂组合物的成型材料进行注射成型,能够得到立体构造物(纸浆模塑品)。

[0314] (添加有耐油剂组合物的)纸浆浆料的电导率可以为 $0.1 \sim 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$, $0.1 \sim 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, $1 \sim 800 \mu\text{S}/\text{cm}$ 或 $10 \sim 500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。在该范围时,能够得到高耐油性能。电导率能够使用例如AS ONE生产的LAQUAtwin AS-EC-33测定。

[0315] 纸浆浆料的pH优选为 $4 \sim 9$,更优选为 $5 \sim 8$,进一步优选为 $6 \sim 7$ 。在该范围时,能够得到高耐油性能。

[0316] 用于纸浆浆料的水的硬度优选为 5000ppm 以下,更优选 3000ppm 以下,特别优选 1000ppm 以下,特别优选为 500ppm 以下。在该范围时,能够得到高耐油性能。

[0317] 成型体可以在使用热塑性树脂的用途、特别是优选具有对于污垢的优异的擦拭容易性和优异的耐划伤性的用途中使用。成型体的用途有汽车(外饰部件和内饰部件)(例如保险杠、仪表板、车门装饰件)、家庭电气制品(例如洗衣机和冰箱)(例如壳体、冰箱内的门、托盘、蔬菜室容器)、各种盒子类、建筑物(内装和部件)(例如扶手、壁纸、桌子、椅子、坐便和坐便盖、浴槽)、电子设备(例如智能手机的壳体)、排水沟、管道、餐具、地板材、汽油罐、燃料管、OA设备等。其中,更优选为汽车的内饰部件、家庭电器制品的内装部件、建筑物。

[0318] 优选将耐油剂组合物添加至热塑性树脂中,从而将耐油剂组合物与热塑性树脂混合(内添处理)。

[0319] 本发明中,将被处理物品利用耐油剂组合物进行处理。“处理”是指将耐油组合物剂通过浸渍、喷雾、涂布、混合、添加等适用于被处理物。通过处理,作为耐油剂组合物的有效成分的含羟基聚合物浸透至被处理物的内部和/或附着于被处理物的表面。含羟基聚合物附着于被处理物的内部和/或表面。

[0320] 在被处理物例如纸浆浆料或热塑性树脂的情况下,通过处理,作为耐油剂组合物的有效成分的含羟基聚合物附着于被处理物的内部和/或表面。

[0321] 实施例

[0322] 下面列举实施例、比较例和试验例对本发明进行具体说明。但是这些说明并不限定本发明。

[0323] 在下文中,只要没有特别说明,份、%或比表示重量份、重量%或重量比。

[0324] 以下所使用的试验方法如下所述。

[0325] (软化点)

[0326] 聚合物的软化点通过动态黏弹性测定(DMA)求得。

[0327] 将聚合物的水分散液在约 130°C 的烘箱中干燥30分钟,得到测定用样品共聚物。在乳液聚合液的情况下,将水分散液 10g 分散于异丙醇 20g 后,将其用 14000rpm 的离心分离器分离60分钟,使聚合物与乳化剂分离,得到测定用样品共聚物。将聚合物的复数黏度(η^*)利用动态黏弹性测定装置RHEOSOL-G3000(株式会社UBM生产),以升温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行测定。将复数黏度达到 1.0×10^4 时的温度作为软化点。

[0328] (高温耐油性)

[0329] 将 65°C 或 80°C 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。

[0330] 4:容器底部的内侧几乎未见油渍。

[0331] 3:容器底部的外侧未见油渍。

[0332] 2:可见容器底部的外侧面积的小于5%的油渍。

[0333] 1:可见容器底部的外侧面积的5%以上且低于50%的油渍。

[0334] 0:可见容器底部的外侧面积的50%以上的油渍。

[0335] (高温耐水性)

[0336] 将100℃的评价液(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。

[0337] 4:容器底部的内侧几乎未见液渍。

[0338] 3:容器底部的外侧未见液渍。

[0339] 2:可见容器底部的外侧面积的低于5%的液渍。

[0340] 1:可见容器底部的外侧面积的5%以上且低于50%的液渍。

[0341] 0:可见容器底部的外侧面积的50%以上的液渍。

[0342] <合成例1>

[0343] 向1L的塑料容器中投入硬脂酰胺乙基丙烯酸酯90份、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(DM)3份、丙烯酸羟基丁酯(HBA)7份、纯水370份、乙酸1.1份、烷基双(2-羟基烷基)甲基氯化铵10份,加热至80℃,利用均相混合机以2000rpm搅拌1分钟后,利用超声波乳化分散15分钟。将乳化分散物转移至具备氮导入管、温度计、搅拌棒、回流管1000cc的四口烧瓶中,经过氮置换后,添加2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐1份,在60℃反应4小时,得到聚合物的水性分散液。之后,追加纯水,制备固体成分浓度为20重量%的水分散体。水分散体的离子电荷密度为250μeq/g。

[0344] <合成例2>

[0345] 向1L的塑料容器中投入硬脂酰胺乙基丙烯酸酯90份、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(DM)3份、丙烯酸羟基丁酯(HBA)7份、纯水290份、乙酸0.8份、烷基双(2-羟基烷基)甲基氯化铵7份、聚氧亚乙基烷基醚3份,加热至80℃,利用均相混合机以2000rpm搅拌1分钟后,利用超声波乳化分散15分钟。将乳化分散物转移至具备氮导入管、温度计、搅拌棒、回流管的1000cc的四口烧瓶中,经过氮置换后,添加2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐1份,在60℃反应4小时,得到聚合物的水性分散液。之后,追加纯水,制备固体成分浓度为25重量%的水分散体。水分散体的离子电荷密度为230μeq/g。

[0346] <合成例3>

[0347] 向具备氮导入管、温度计、搅拌棒、回流管的500ml的四口烧瓶中添加硬脂酰胺乙基丙烯酸酯90份、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(DM)3份、丙烯酸羟基丁酯(HBA)7份、甲乙酮(MEK)100份,经过氮置换后,添加过氧化新戊酸叔丁酯0.9份,在65℃反应12小时,得到含有聚合物的共聚物的溶液。

[0348] 作为后处理,在所得到的共聚物溶液50g中添加0.4%的乙酸水溶液71g,使其分散后,使用蒸发器加热,在减压下蒸馏除去MEK,得到淡褐色的共聚水分散液(挥发性有机溶剂的含量为1重量%以下)。之后,追加纯水,制备固体成分浓度为20重量%的水分散体。水分散体的离子电荷密度为210μeq/g。

[0349] <合成例4>

[0350] 向1L的塑料容器中投入硬脂酰胺乙基丙烯酸酯90份、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (DM) 3份、丙烯酸羟基丁酯 (HBA) 7份、纯水290份、乙酸0.8份、烷基二甲基苄基氯化铵7份、聚氧亚乙基烷基醚10份,加热至80℃,利用均相混合机以2000rpm搅拌1分钟后,利用超声波乳化分散15分钟。将乳化分散物转移至具备氮导入管、温度计、搅拌棒、回流管1000cc的四口烧瓶中,经过氮置换后,添加2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐1份,在60℃反应4小时,得到聚合物的水性分散液。之后,追加纯水,制备固体成分浓度为25重量%的水分散体。水分散体的离子电荷密度为220 μ eq/g。

[0351] <比较合成例1>

[0352] 向1L的塑料容器中投入硬脂酰胺乙基丙烯酸酯78份、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (DM) 6份、丙烯酸羟基丁酯 (HBA) 16份、纯水370份、乙酸2.2份、烷基双(2-羟基烷基)甲基氯化铵10份,加热至80℃,利用均相混合机以2000rpm搅拌1分钟后,利用超声波乳化分散15分钟。将乳化分散物转移至具备氮导入管、温度计、搅拌棒、回流管的1000cc的四口烧瓶中,经过氮置换后,添加2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐1份,在60℃反应4小时,得到聚合物的水性分散液。之后,追加纯水,制备固体成分浓度为20重量%的水分散体。水分散体的离子电荷密度为370 μ eq/g。

[0353] <比较合成例2>

[0354] 向具备氮导入管、温度计、搅拌棒、回流管的500ml的四口烧瓶中添加硬脂酰胺乙基丙烯酸酯78份、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (DM) 6份、丙烯酸羟基丁酯 (HBA) 16份、甲乙酮 (MEK) 100份,经过氮置换后,添加过氧化新戊酸叔丁酯0.9份,在65℃反应12小时,得到含有聚合物的共聚物的溶液。

[0355] 作为后处理,在所得到的共聚物溶液50g中添加0.4%的乙酸水溶液142g,使其分散后,使用蒸发器加热,在减压下蒸馏除去MEK,得到淡褐色的共聚水分散液(挥发性有机溶剂的含量为1重量%以下)。之后,追加纯水,制备固体成分浓度为20重量%的水分散体。水分散体的离子电荷密度为350 μ eq/g。

[0356] <实施例1>

[0357] 向打浆度为550cc(加拿大标准游离度)中,一边搅拌一边加入打浆后的70份的阔叶树漂白牛皮纸浆与30份的针叶树漂白牛皮纸浆的混合物的0.5重量%的水分散液2000g,然后添加作为施胶剂的烷基烯酮二聚体 (AKD) (Solenis生产Hercon(注册商标)79)的5%固态成分水溶液0.3g,继续搅拌1分钟,之后添加将合成例1的水分散体用水稀释至固态成分10%的稀释物3.5g,继续搅拌1分钟。

[0358] 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。由此制造成型为容器形状 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高温耐油性能、高温耐水性能的评价结果示于表1。

[0359] <实施例2>

[0360] 除了不添加烷基烯酮二聚体 (AKD) 以外,与实施例1同样进行实验。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1。

[0361] <实施例3>

[0362] 除了使用合成例2的水分散体以外,与实施例1同样进行实验。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1。

[0363] <实施例4>

[0364] 除了添加将合成例2的水分散体用水稀释至固体成分10%的稀释液2g,并添加将两性PAM用水稀释至固体成分10%的稀释液1.0g以外,与实施例3同样进行实验。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1。

[0365] <实施例5>

[0366] 除了不添加烷基烯酮二聚体 (AKD) 以外,与实施例3同样进行实验。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1。

[0367] <实施例6>

[0368] 除了不添加烷基烯酮二聚体 (AKD) 以外,与实施例4同样进行实验。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1。

[0369] <实施例7>

[0370] 除了使用合成例3的水分散体以外,与实施例1同样进行实验。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1。

[0371] <实施例8>

[0372] 除了使用合成例4的水分散体以外,与实施例3同样进行实验。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1。

[0373] <实施例9>

[0374] 除了不添加烷基烯酮二聚体 (AKD) 以外,与实施例8同样进行实验。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1。

[0375] <比较例1>

[0376] 除了使用比较合成例1的水分散体以外,与实施例1同样进行实验。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1。

[0377] <比较例2>

[0378] 除了使用比较合成例2的水分散体以外,与实施例1同样进行实验。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1。

[0379] [表1]

[0380]

	实施例1 合成例1	实施例2 合成例1	实施例3 合成例2	实施例4 合成例2	实施例5 合成例2	实施例6 合成例2	实施例7 合成例3	实施例8 合成例4	实施例9 合成例4	比较例1 比较合成例1	比较例2 比较合成例2
组成	硬脂酰胶乙基丙烯酸酯	90	90	90	90	90	90	90	90	78	78
	4-羟基丁基丙烯酸酯	7	7	7	7	7	7	7	7	16	16
	二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯	3	3	3	3	3	3	3	3	6	6
	阳离子性乳化剂	○	○	○	○	○		○	○	○	
	非离子性乳化剂		○	○	○	○		○	○		
引发剂	有机过氧化物						○				○
	含偶氮基水溶性引发剂	○	○	○	○	○		○	○	○	
	固体成分 (%)	0.15	0.15	0.15	0	0	0.15	0.15	0	0.15	0.15
耐油剂	固体成分 (%)	3.5	3.5	2	3.5	2	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	两性 PAM			○		○					
软化点	温度 (°C)	91	91	91	91	91	78	91	91	93	72
性能评价	高温耐油性	4	4	4	4	4	3	4	4	0	0
	80°C × 30 分钟	4	4	4	4	4	3	4	4	0	0
	100°C × 30 分钟	4	4	4	4	4	4	4	4	0	0

[0381] 产业上的可利用性

[0382] 本发明的聚合物和耐油剂组合物能够适用于纸、特别是食品容器和食品包装材料。