



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202229371 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：110139117

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 21 日

(51)Int. Cl. : **C08F26/02 (2006.01)**

(30)優先權：2020/10/22 日本

2020-177490

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：菅原篤 SUGAWARA, ATSUSHI (JP)；小西淳 KONISHI, JUN (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：6 共 46 頁

(54)名稱

聚 N-乙烯羧酸醯胺及其製造方法

(57)摘要

本發明的課題係提供一種水溶性高分子，具有所謂的高分子量且高極性之同時，水溶液的黏度為低之特性。

解決課題之手段的本發明的聚 N-乙烯羧酸醯胺，其係 N-乙烯羧酸醯胺之聚合物，其特徵在於，前述聚合物的至少一個的分子末端為疏水基，重量平均分子量 Mw 為 30 萬以上，10 質量%水溶液的黏度為 500mPa.s 以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚 N－乙 烯 羧 酸 醯 胺 及 其 製 造 方 法

【中文】

本發明的課題係提供一種水溶性高分子，具有所謂的高分子量且高極性之同時，水溶液的黏度為低之特性。

解決課題之手段的本發明的聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，其係 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 之 聚 合 物，其特徵在於，前述聚合物的至少一個的分子末端為疏水基，重量平均分子量 M_w 為 30 萬以上，10 質量 % 水溶液的黏度為 500 mPa.s 以下。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚 N－乙 烯 羧 酸 醯 胺 及 其 製 造 方 法

【技術領域】

【0001】本發明係關於作為至少一個的分子末端為疏水基的聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺。

【先前技術】

【0002】工業領域整體中就環境面或安全面之觀點或效率性而言，已開始廣泛地使用利用水溶性高分子的塗敷、印刷技術。特別是進行薄膜化之情形時，使用水溶性高分子的水系塗敷液為非常優異，且產業上的優點非常地大。

【0003】其中，作為 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 單 體 之 聚 合 物 的 1 種 的 聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 (N-vinylacetamide)，由於亦具有兩親媒性 (amphipathic)，故被使用於水系墨或水系塗料、各種的水系調配塗敷液的增黏、造膜、接著劑等的各式各樣的用途。特別是在醫藥、化妝品等的個人保養領域或建材等的建築領域及工業領域中，作為二次電池用黏合劑樹脂、電容用黏合劑樹脂、固體電解型或電雙層等的電容器用黏合劑樹脂、導電性高分子改質劑、接著劑、塗料、建材、化學機械研磨用的研磨劑等來使用。

【0004】作為對於水溶性高分子之要求，要求著與被

黏體之結著力或密著性。然而為了達成上述性能，必須是高分子量且高極性，其結果，水溶液大多成為高黏度。若成為高黏度時，操作為困難，可適用的領域將被限定，由於分散性之惡化而具有無法使用於塗敷液等的不良情形。一般，就大型化或大量生產等的觀點而言，塗敷液的黏度之影響為大，高黏度係成為使產率顯著降低之原因。又，若黏度為高時，大多難以形成均勻的塗敷膜。

【0005】作為如此般的水溶性高分子，例如聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone) 水溶液為高分子量且低黏度，但由於極性為低，故結著力差。若進一步需要結著力之情形時，亦可考量使用較多量的低分子量的高分子物，但若使用較多量之情形時，在電池用途會具有內部電阻值增大等之課題。

【0006】由於化學機械研磨用途等中重複接受試劑性或機械性摩擦，就低分子量的高分子物在該等的操作中分子量會有進而變小等之方面而言，亦要求著更進一步的高分子量化。

【0007】然而至今未必已知：一種水溶性高分子，具有所謂的高分子量且高極性之同時，水溶液的黏度為低之特性。

作為關連於此的技術，專利文獻 1(日本特開平 2-296813 號公報)揭示一種具有 N-乙 烯 醯 胺 作為 重複單位的 苯 乙 烯 系 水 溶 性 巨 分 子 單 體 (macromer)，其係藉由使末端具有羥基或羧基的聚 N-乙 烯 醯 胺、與 鹵 甲 基 苯 乙 烯 反 應 來

得到，其中，該末端具有羥基或羧基的聚 N-乙 烯 醯 胺 係 在 分子內具有羥基或羧基的鏈轉移劑之存在下，使 N-乙 烯 乙 醯 胺 進 行 自 由 基 聚 合 來 得 到，但 分 子 量 為 低 而 未 必 能 充 分 滿 足 上 述 要 求。

【0008】又，專利文獻2(國際公開第2016/181993號)的比較例1揭示一種以油溶性偶氮聚合起始劑(V-601)在乙酸乙酯中聚合而成的N-乙 烯 乙 醯 胺 聚 合 物，但重量平均分子量為低分子量的75000，而無法充分滿足上述要求。

【0009】專利文獻3(日本專利第3823489號公報)提案藉由將疏水性乙 烯 基 單 體 組 合 至 聚 (N-乙 烯 甲 醯 胺)，來 得 到 賦 予 適 當 的 疏 水 性 的 熱 可 逆 性 高 分 子 化 合 物。專 利 文 獻 4(日 本 特 開 2001-343378號 公 報)揭 示 一 種 固 相 萃 取 用 填 充 劑，藉 由 將 芳 香 族 二 乙 烯 基 等 的 疏 水 性 單 體 (A)、與 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 等 的 親 水 性 單 體 (B)進 行 共 聚 合，來 對 於 合 成 高 分 子 以 化 學 修 飾 導 入 離 子 交 換 性 基。專 利 文 獻 5(日 本 特 開 2008-239874號 公 報)記 載 一 種 末 端 具 有 胺 基 乃 至 亞 胺 基 的 乙 烯 基 聚 合 物。然 而，該 等 的 文 獻 亦 完 全 未 教 示：一 種 水 溶 性 高 分 子，具 有 所 謂 的 高 分 子 量 且 高 極 性 之 同 時，水 溶 液 的 黏 度 為 低 之 特 性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻1]日本特開平2-296813號公報

[專利文獻2]國際公開第2016/181993號

[專利文獻3]日本專利第3823489號公報

[專利文獻4]日本特開2001-343378號公報

[專利文獻5]日本特開2008-239874號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0011】然而實情卻是，未有任何之提案關於：「在從聚N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 等 的 水 溶 性 高 分 子 來 製 作 塗 敷 物 之 際，可容易地進行塗敷之構成」。於此，本發明的課題係提供一種水溶性高分子，具有所謂的高分子量且高極性之同時，水溶液的黏度為低之特性。

[解決課題之手段]

【0012】為了解決上述課題本發明人經深入研究之結果發現，只要是聚N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 係 至 少 一 個 的 分 子 末 端 為 疏 水 基、具有指定的重量平均分子量，或是具有指定的重量平均分子量及指定的迴轉半徑，則可保持流動性與結著性之均衡，而可充分地使用於上述用途，遂而完成本發明。

【0013】本發明的構成如同下述。

[1].一種聚N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，其係N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 之 聚 合 物，其特徵在於，

前述聚合物的至少一個的分子末端為疏水基，

重量平均分子量 M_w 為 30 萬以上，

10 質量 % 水溶液的黏度為 500 mPa.s 以下。

[2]. 如 [1] 之聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，其中，前述聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 為 聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 (poly N-vinylacetamide)。

[3]. 如 [1] 或 [2] 之聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，其中，重量平均分子量 M_w 為 400 萬以下。

[4]. 如 [1]~[3] 之聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，其中，10 質量 % 水溶液的黏度為 5 mPa.s 以上。

[5]. 一種聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，其係 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 之 聚 合 物，

重量平均分子量 M_w 為 30 萬以上，

前述聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 的 迴 轉 半 徑 為 35 nm 以下。

[6]. 如 [5] 之聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，其中，重量平均分子量 M_w 為 400 萬以下。

[7]. 如 [5] 或 [6] 之聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，其中，前述聚合物的至少一個的分子末端為疏水基。

[8]. 如 [5]~[7] 之聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，其中，迴轉半徑為 5 nm 以上。

[9]. 一種塗敷液，包含 [1]~[8] 之聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺、與溶劑。

[10]. 一種塗敷物，包含 [1]~[8] 之聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺。

[11]. 如 [10] 之塗敷物，其中，進而包含添加劑。

[12]. 一種重量平均分子量 M_w 為 30 萬以上、10 質量 % 水溶液的黏度為 500 mPa.s 以下的聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 之 製 造 方

法，其特徵在於，

使用疏水性的聚合起始劑來聚合 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺。

[13].如 [12]之 聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 之 製 造 方 法，其中，相對於 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 100質 量 份，前 述 疏 水 性 的 聚 合 起 始 劑 為 0.01質 量 份 以 上 10.0質 量 份 以 下。

[14].如 [12]或 [13]之 聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 之 製 造 方 法，其中，在 溶 劑 存 在 下 進 行 聚 合，且 該 溶 劑 包 含 90質 量 %以 上 的 乙 酸 乙 酯。

[15].如 [12]~[14]之 聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 之 製 造 方 法，其中，前 述 聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 的 重 量 平 均 分 子 量 M_w 為 400萬 以 下。

[16].如 [12]~[15]之 聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 之 製 造 方 法，其中，前 述 聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 的 10質 量 %水 溶 液 黏 度 為 5mPa.s以 上。

[發明的效果]

【0014】藉由本發明，可得到一種作為水溶性高分子的聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，具有所謂的高分子量且高極性之同時，水溶液的黏度為低之特性。如此般的聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺，製成水溶液時操作性為良好，因而可提供產率為高、製造效率為優異的塗敷液。

【圖式簡單說明】

【0015】

[圖 1]實施例 1 所得到的 PNVA-1 的 ^1H -NMR 圖譜。

[圖 2]表示實施例 1 所得到的 PNVA-1 的 HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence)圖譜。

[圖 3]表示實施例 1 所得到的 PNVA-1 的 HSQC (Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy)圖譜。

[圖 4]比較例 1 所得到的 PNVA-C1 的 ^1H -NMR 圖譜。

[圖 5]將比較例 1 所得到的 PNVA-C1 分餾後的主成分的 ^1H -NMR 圖譜。

[圖 6]將比較例 1 所得到的 PNVA-C1 分餾後的低分子量成分的 ^1H -NMR 圖譜。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

【0016】以下對於實施本發明之形態進行說明。當然地本發明並不限定於該等。

[聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺]

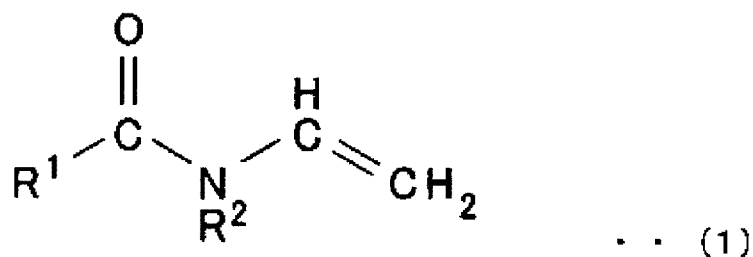
本實施形態的聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺，至少是將 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺 單 體 聚 合 而 成 者，聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺 的 至 少 一 個 的 分 子 末 端 為 疏 水 基。然 後，本 發 明 將 聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺 的 重 量 平 均 分 子 量 (M_w) 為 30 萬 以 上、10 質 量 % 水 溶 液 黏 度 為 500mPa.s 以 下 設 為 一 樣 態。

【0017】N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺 單 體 係 以 下 述 式 (1) 來 表

示。

【0018】

[化1]



(一般式(1)中， R^1 表示氫原子或碳數1~6的烴基。 R^2 表示氫原子或碳數1~6的烴基。 R^1 可與 NR^2 形成環狀構造。較佳的 R^1 為氫原子或甲基，較佳的 R^2 為氫原子)。

作為N-乙烯羧酸醯胺單體，具體例之方面可舉出N-乙烯甲醯胺、N-乙烯乙醯胺、N-乙烯丙醯胺、N-乙烯苯甲醯胺、N-乙烯-N-甲基甲醯胺、N-乙烯-N-乙基甲醯胺、N-乙烯-N-甲基乙醯胺、N-乙烯-N-乙基乙醯胺、N-乙烯吡咯烷酮等。之中，特佳為N-乙烯乙醯胺。尚，亦可組合2種類以上的N-乙烯羧酸醯胺單體來使用。

【0019】聚N-乙烯羧酸醯胺中可為單體，亦可為與其他成分的單體之共聚物。作為其他成分的單體並未特別限定，可舉出不飽和羧酸酯、不飽和羧酸醯胺、苯乙烯系單體。

【0020】共聚物中的N-乙烯羧酸醯胺單體與其他成分的單體之莫耳比係有鑑於親水性與疏水性之均衡來予以調整，通常而言較佳為100：0~80：20，又較佳為100：0~90：10，更佳為100：0。只要是N-乙烯羧酸醯胺單體與其他成

分的單體之莫耳比為前述範圍，則可得到具有適宜的親水性與疏水性之均衡的共聚物。

【0021】聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺 的 重 量 平 均 分 子 量 (M_w) 為 30 萬 以 上，較 佳 為 35 萬 以 上，又 較 佳 為 40 萬 以 上。重 量 平 均 分 子 量 為 藉 由 光 散 射 檢 測 器 的 GPC 測 定 來 得 到。具 體 的 條 件 如 同 實 施 例 之 記 載。

【0022】聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺 的 重 量 平 均 分 子 量 (M_w) 較 佳 為 400 萬 以 下，又 較 佳 為 100 萬 以 下，更 佳 為 50 萬 以 下。重 量 平 均 分 子 量 (M_w) 只 要 是 30 萬 以 上，塗 敷 性 則 為 良 好。

【0023】聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺 的 10 質 量 % 水 溶 液 的 黏 度 為 500mPa.s 以 下，較 佳 為 300mPa.s 以 下，又 較 佳 為 100mPa.s 以 下。聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺 的 黏 度，較 佳 為 5mPa.s 以 上，又 較 佳 為 20mPa.s 以 上，更 佳 為 50mPa.s 以 上。水 溶 液 的 黏 度 的 測 定 方 法 為 使 用 B 型 黏 度 計。具 體 的 條 件 如 同 實 施 例 之 記 載。

【0024】又，本實施形態的聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺，將 重 量 平 均 分 子 量 M_w 為 30 萬 以 上、前 述 聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺 的 迴 轉 半 徑 為 35nm 以 下 設 為 一 樣 態。在 此，所 謂 的 迴 轉 半 徑，係 指 藉 由 多 角 度 光 散 射 法 (MALS) 所 測 定 的 顯 示 出 高 分 子 鏈 在 聚 N-乙 烯 乙 鹽 胺 溶 液 中 的 展 開 情 況 之 程 度。迴 轉 半 徑 (rm) 為 使 用 多 角 度 光 散 射 法 並 以 下 述 數 1 所 計 算 出 的。該 樣 態 時，未 必 一 定 要 是 至 少 一 個 的 分 子 末 端 為 疏 水 基，但 較 佳 為 疏 水 基。

【 0025】

[數 1]

$$(K_c/R\theta)^{1/2} = \{(1/6)(1/M^{1/2})(4\pi/\lambda)^2 \langle R_m \rangle^2\} \sin^2(\theta/2) + 1/M^{1/2}$$

(其中， K_c ：常數、 $R\theta$ ：還原散射強度、 θ ：散射角、 R_m ：迴轉半徑、 λ ：測定波長、 M ：聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 之 分 子 量)

尚， $(K_c/R\theta)^{1/2}$ 與 $\sin^2(\theta/2)$ 為以實測數據所得到之值。

【 0026】聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 的 重 量 平 均 分 子 量 (M_w) 係與前述樣態相同地為30萬以上，較佳為35萬以上，又較佳為40萬以上。聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 的 重 量 平 均 分 子 量 (M_w)較佳為400萬以下，又較佳為100萬以下，更佳為50萬以下。重量平均分子量(M_w)只要是30萬以上，塗敷性則為良好。

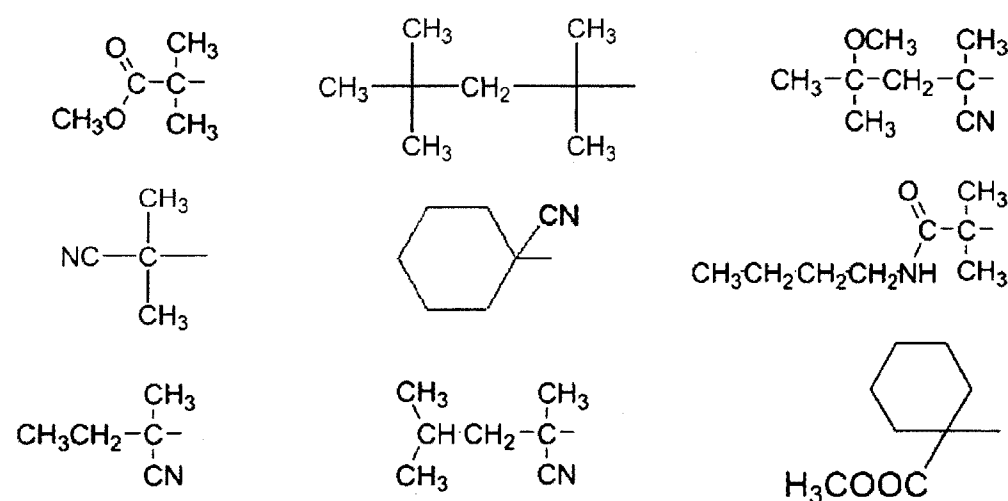
【 0027】本實施形態中，迴轉半徑為35nm以下，較佳為30nm以下，又較佳為28nm以下。當迴轉半徑為此範圍時，高分子鏈的互鎖較少，而水溶液的黏度為低。又，迴轉半徑較佳為5nm以上，又較佳為10nm以上，更佳為15nm以上。

【 0028】作為構成聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 的 至 少 一 個 的 分 子 末 端 的 疏 水 基，係不包含羥基、胺基、羧基、胍等的親水基者，可舉出烴基(亦可包含環狀構造)、主鏈的一部分包含酯鍵或醯胺的烴基、氰基或包含氰基的烴基、進而將該等的烴基的至少1個氫進行氟取代者等。

【 0029】具體可示例如下述的疏水基。

【 0030】

[化2]



藉由將至少一個的疏水基導入於聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 分 子 鏈 的 末 端，與金屬等的親和性會變強而使得結著性提升。又，藉由將至少一個的疏水基導入於聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 分 子 鏈 的 末 端，則容易抑制分子在水中的展開，可使得聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 在 水 中 凝 集，因而能夠得到更高分子量且低黏度的聚 N-乙 烯 乙 醯 胺。

【0031】其結果，本實施形態的聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 具 有 如 前 述 般 的 所 謂 的 高 分 子 量 之 同 時，水溶液的黏度為低之特性。

亦可藉由使用疏水性單體進行共聚合，來將疏水基導入於至少一個的分子末端，就所謂的控制末端修飾之方面而言，以使用疏水性的聚合起始劑來進行 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 的 聚 合，就所謂的將源自於聚合起始劑的疏水基導入於分子末端之方面而言為較佳。

[聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 之 製 造 方 法]

因此，本實施形態的聚N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 之 製 造 方 法，其特徵在於，使用疏水性的聚合起始劑來將N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 聚 合。又，因應所需，亦可共聚合前述的其他成分的單體。

【0032】所使用的聚合起始劑，只要是疏水性即可未有任何限定，可舉出2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯、偶氮雙異丁腈、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-碳化腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸鹽二水合物、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(N-丁基-2-甲基丙醯胺)等的偶氮系聚合起始劑、過氧化月桂醯基、過氧化苯甲醯、過氧化新戊酸三級丁酯(*tert-butyl peroxy pivalate*)、過氧化二碳酸二異丙酯(*diisopropyl peroxydicarbonate*)等的過氧化物系起始劑。

【0033】其中，較佳為偶氮系聚合起始劑，又較佳為2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯、偶氮雙異丁腈、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-碳化腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)，更佳為2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯。不含氰基、不會產生腐蝕性的分解物、及聚合起始劑的10小時半衰期溫度(在溶液中的偶氮基的濃度於10小時則成為一半之溫度)為60~90℃之範圍的聚合起始劑，由於容易得到目標之分子量，故為較

佳。

【0034】相對於N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 100質 量 份，較佳以 0.01質 量 份 以 上 5.0質 量 份 以 下 來 使 用 前 述 疏 水 性 的 聚 合 起 始 劑，又較佳為 0.05質 量 份 以 上 3.0質 量 份 以 下。尚，當 包 含 其 他 單 體 之 情 形 時，將 總 和 設 為 100質 量 份。

【0035】N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 的 聚 合，較佳為使用溶劑的 溶 液 聚 合。聚 合 溶 劑 係 只 要 是 可 溶 解 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺 的 溶 劑 即 可 並 未 特 別 限 定，可 使 用 各 種 的 溶 劑。可 使 用 例 如：甲 苯，二 甲 苯 等 的 芳 香 族 烴；己 烷、環 己 烷、戊 烷、庚 烷 等 的 脂 肪 族 烴；甲 醇、乙 醇、n-丙 醇、異 丙 醇、n-丁 醇、異 丁 醇 等 的 醇 類；二 氯 甲 烷、氯 仿 等 的 鹵 化 烴；丙 酮、甲 基 乙 基 酮 等 的 酮 類；乙 酸 甲 酯、乙 酸 乙 酯、乙 酸 丙 酯 等 的 酯 類；二 乙 基 醚 等 的 醚 類 或 N-甲 基 -2-吡 咯 烷 酮、甘 油、N,N-二 甲 基 甲 醯 胺、二 甲 基 亞 礬、乙 腈、四 氫 呋 喃、水。

【0036】其中，若亦考量所得到的聚合物漿料的分子 量 帶 或 聚 合 後 的 乾 燥 步 驟 等 時，較佳為乙 酸 乙 酯、水，又 較 佳 為 乙 酸 乙 酯。溶 劑 可 組 合 2種 類 以 上，若 以 乙 酸 乙 酯 作 為 主 成 分 使 用 之 情 形 時，乙 酸 乙 酯 較 佳 為 溶 劑 的 90質 量 %以 上。

【0037】聚 合 開 始 溫 度 較 佳 為 20℃ 至 100℃，又 較 佳 為 30℃ 至 80℃，更 佳 為 40℃ 至 70℃。

然 後，藉 由 將 聚 合 溫 度 或 聚 合 時 間 調 整 至 上 述 範 圍，可 得 到 前 述 的 具 有 指 定 的 重 量 平 均 分 子 量 M_w 、10質 量 % 水 溶 液 黏 度、迴 轉 半 徑 的 聚 N-乙 烯 羧 酸 醯 胺。

【0038】所得到的聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺，能以溶解乃至分散於前述溶劑中之狀態來得到。通常而言，所得到的聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺為被純化，來將雜質去除。尚，亦可將所得到的聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺乾燥，而以粉末來提供。然而，若使用於塗敷液等的用途時，大多溶解於水等的溶劑中。因此，本實施形態中，於純化之際以水等來將反應溶劑進行溶劑取代，而作為聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺溶液來提供亦為較佳的樣態。若為溶液狀的話，在製成塗敷液分散液時，可提高與其他成分的混和性，故可使成為均勻的塗敷液。

塗敷液及塗敷物

本實施形態的一實施樣態中的塗敷液包含聚 N-乙 烯 羧 酸 鹽 胺與溶劑。

【0039】溶劑並未特別限定，較佳為水或揮發性的有機溶劑。又，如後述般地，可因應於塗敷物之目的來含有各種的添加劑。

作為有機溶劑，可使用醇類、酮類、酯類、醚類、溶劑類、芳香族烴類、脂肪族烴類等。又，亦可含有如後述般的高沸點的有機溶劑。塗敷液中的有機溶劑的含有量，能夠以可塗敷或可含浸之程度之方式來調整黏度，只要是蒸發成本不會變大即可，該使用量並未特別限制，相對於塗敷液的質量，通常較佳為 50~99 質量%，又較佳為 65~98 質量%

【0040】塗敷液中的溶劑以外的成分(固形分)，相對

於塗敷液的質量，以包含1~50質量%為宜，較佳為2~35質量%。

固形分可僅為聚N-乙烯羧酸醯胺，但亦可包含其他的固形分成分，此情形時，相對於塗敷液的質量，以包含0.1~3.0質量%的聚N-乙烯羧酸醯胺為宜，較佳為0.3~1.0質量%。

【0041】進而，塗敷液中亦可包含：導電性高分子類、碳黑類、導電性助劑、乙二醇等的高沸點的有機溶劑、或作為耐電壓性提升劑的磷酸化合物或膠質氧化矽等的添加劑、又為了提升塗膜的機械強度的黏合劑類或界面活性劑、三乙醇胺等的pH調整劑。

【0042】作為導電性高分子類，特佳可舉出聚苯乙烯磺酸摻雜的聚(3,4-乙烯二氧基噻吩)(PEDOT:PSS)、聚苯乙烯磺酸摻雜的聚(甲基-3,4-乙烯二氧基噻吩)、聚苯乙烯磺酸摻雜的聚(乙基-3,4-乙烯二氧基噻吩)。

【0043】導電性高分子類的含有量，相對於塗敷液的質量，較佳可舉出1.0質量%以上30質量%以下，特佳可舉出5~20質量%。

作為碳黑類，以比表面積大者為較佳，可舉出對於活性碳或活性碳纖維、碳材料施予活化處理而製造的類似黑鉛的微結晶碳等的多孔質碳材料，較佳為活性碳。

【0044】碳黑類的含有量，相對於塗敷液的質量，較佳可舉出1.0質量%以上70質量%以下，特佳可舉出5.0~50.0質量%。

作為導電性助劑，可舉出乙炔黑、槽法碳黑、爐黑、高導電性碳黑等。

【0045】導電性助劑的含有量，相對於塗敷液的質量，較佳可舉出0.01質量%以上5.0質量%以下，特佳可舉出0.1~2.0質量%。

塗敷液中可含有高沸點的有機溶劑。高沸點的有機溶劑之中，特別是較佳可舉出沸點為150~250℃的高沸點的有機溶劑。作為該高沸點的有機溶劑之具體例，可舉出N-甲基-2-吡咯烷酮(沸點202℃)、二甲基亞砷(沸點189℃)、 γ -丁內酯(沸點204℃)、環丁砷(沸點285℃)、二甲基砷(沸點233℃)、乙二醇(沸點198℃)、二乙二醇(沸點244℃)等。該等之中，特以乙二醇或 γ -丁內酯，就可形成表面狀態為均勻的含有導電性高分子的固體電解質層之方面而言，為又較佳。

【0046】高沸點的有機溶劑的含有量，相對於塗敷液的質量，較佳可舉出5~30質量%，特佳可舉出10~20質量%。

又，將本發明的塗敷液使用於蓄電材料之情形時，就例如提升固體電解電容器的耐電壓之目的下，塗敷液中亦可含有添加劑。

【0047】作為添加劑，可舉出一般作為樹脂可塑劑使用的油狀的磷酸化合物、膠質氧化矽等。該等之中，特以提升耐電壓之效果為優異之方面而言，較佳可舉出膠質氧化矽。

【0048】又，為了調整塗敷物的塗膜強度，塗敷液中亦可含有黏合劑樹脂、界面活性劑、鹼性的pH調整劑。作為黏合劑樹脂，較佳為熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂。具體而言，可舉出聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等的聚酯、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等的聚醯亞胺、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、聚四氟乙烯等的氟樹脂、聚乙烯醇、聚乙烯醚、聚乙烯丁醛、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯及該等的共聚物等。

【0049】作為界面活性劑，可舉出陰離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、兩性界面活性劑、非離子界面活性劑。作為陰離子界面活性劑，可舉出羧酸鹽、磺酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽等，作為陽離子界面活性劑，可舉出三級胺鹽、四級銨鹽等，作為兩性界面活性劑，可舉出羧基甜菜鹼、胺基羧酸鹽、咪唑鎗甜菜鹼等，作為非離子界面活性劑，可舉出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、乙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸醯胺等。

【0050】作為pH調整劑，較佳為不含金屬鹽的有機鹼類，可舉出低腐蝕性的三乙基胺、三乙醇胺等。

該等的成分能夠以水來稀釋，或是以乳液或有機溶劑溶液來添加於塗敷液中。

【0051】塗敷液係以接觸固定於由具有整流作用的金屬類所組成的基材來製成塗敷物。作為較佳的接觸固定方法，有塗敷或含浸接觸，之後，再進行加熱乾燥之方法。藉此，可製造例如蓄電裝置用的構件。

【0052】又，作為使用於本發明的一實施樣態的具有整流作用的金屬類，可舉出選自由鋁、鈹、鈮或鈦所組成之群之1種，以燒結體或箔的形狀來使用。

【0053】塗敷液之塗敷方法並未特別限制，除了噴塗法、輥塗法、桿塗法、凹版塗佈法、模塗法、刀片塗佈法、噴墨塗佈法、或刷毛塗佈、浸漬塗佈等以外，使用捲對捲圖型塗佈裝置來予以連續式進行塗敷亦可。

【0054】作為含浸之方法並未特別限定，可使用真空加壓含浸法、真含浸法、內部加壓、內部真空法等，考量金屬箔部分的氣體去除率或對細孔之填充率時，較佳為真空加壓含浸法。

【0055】塗敷物之組成，係相當於將溶劑從前述塗敷液之組成中去除後所得者。尚，亦有殘留高沸點溶劑之情形。又，塗敷物中可含有未揮發的水或有機溶劑。

【0056】塗敷物中的聚N-乙基丙烯酸鹽胺的含有量，相對於塗敷物的質量，較佳可舉出1.0質量%以上50質量%以下，特佳可舉出10~30質量%。

【0057】塗敷物中的碳黑類的含有量，相對於塗敷物的質量，較佳可舉出0.1質量%以上30質量%以下，特佳可舉出0.1~5質量%。

導電性助劑的含有量，相對於塗敷物的質量，較佳可舉出0.001質量%以上3.0質量%以下，特佳可舉出0.01~1.0質量%。

【0058】塗敷物中的添加劑的含有量較佳為0.1~30質

量%，又較佳為0.2~20質量%，更佳為0.5~10質量%。以前述範圍內時，可製造具有特優異的耐電壓的固體電解電容器。

【0059】導電性高分子類的含有量，相對於塗敷物的質量，較佳可舉出0.1質量%以上10質量%以下，特佳可舉出0.1~5質量%。

乾燥方法並未特別限制，可舉出旋轉乾燥、真空乾燥、溫風乾燥、紅外線乾燥等。乾燥時間亦未特別限制。

【0060】塗敷膜的厚度，可依據目的來適當地選擇，一般較佳為10nm~10 μ m之範圍，又較佳為50nm~5 μ m之範圍。

如此般的塗敷膜可使用於各種的二次電池、各種的電容器、空氣電池等、各種的蓄電裝置。之中，可適合使用於固體電解電容器的導電層等。固體電解電容器為例如依序具有陽電極、介電質層、導電層、及陰電極。

【0061】作為使用於前述陽電極的金屬，可舉出鋁、鉮、鈮、鈦、或是將該等作為基質的合金等。又，作為前述陽電極的形狀並未特別限制，因應於目的，可適當選擇上述金屬的多孔質燒結體、經蝕刻等施予表面處理的板狀體(包含箔狀、帶狀等)等。

【0062】作為前述介電質層係構成前述陽電極的金屬本身的氧化物，且以皮膜狀被覆陽電極表面而成。作為設置如此般的介電質層之方法，可使用以往周知的方法。例如，若是以鋁箔作為陽電極之情形時，將鋁箔表面進行電

化學蝕刻，進而，在硼酸及硼酸銨的水溶液中進行電化學處理，藉此可在鋁箔上形成由二氧化鋁所組成之氧化物介電質層。又，若是使用鉮粉末的燒結體之情形時，例如，將陽電極在磷酸水溶液中進行氧化，而可在燒結體上形成氧化被膜。

【0063】作為使用於前述陰電極的材料，只要是能夠使用於固體電解電容器者則並未特別限制，可使用例如碳漿料、銀漿料等的導電性漿料等形成。又，陰電極可為單層，亦可為複數層。

[實施例]

【0064】以下藉由實施例來說明本發明，但本發明並不限定於該等的實施例。

在實施例及比較例中的評估係如同下述般進行。

試驗法

<黏度>

於300ml高燒杯中，使聚N-乙烯乙醯胺20g溶解於水180g中。靜置於20℃的恆溫槽中12小時以上，使內部成為完全無氣泡之狀態。之後，將燒杯放入調溫至20℃的恆溫水槽，並以溫度計確認試驗體溫度為 $20\pm0.5^{\circ}\text{C}$ ，使用JIS K7117-1：1999中所示的B型黏度計並以下述條件來測定黏度。

【0065】

黏度計：DVE(布氏黏度計)黏度計 LV型

導軸軸承：No.6導軸軸承

旋轉數：50rpm

溫度：20℃

<重量平均分子量及迴轉半徑>

於0.1mol/L磷酸緩衝(磷酸氫鈉0.1mol/L+磷酸氫二鈉0.1mol/L)溶液中，以聚N-乙 烯乙 醯胺濃度成為0.05質量%之方式來進行調整，並靜置20小時。將此以孔徑0.45μm膜片過濾器進行過濾，將濾液以GPC-MALS來實施測定。

分析裝置及測定條件

GPC：昭和電工股份有限公司製Shodex(註冊商標)，SYSTEM-21

管柱：昭和電工股份有限公司製SHODEX(註冊商標)

使用SB807、SB807及SB807為串聯連接者。

管柱溫度：40℃

溶離液：0.1mol/L NaH₂PO₄+ 0.1mol/L Na₂HPO₄(pH= 6.8)

流速：0.64 mL/min

試樣注入量：100μL

MALS(多角度光散射)檢測器：Wyatt Technology，DAWN

DSP

雷射波長：633nm

多角度擬合法(Multi-angle fitting method)：Berry法

解析程式 ASTRA7.2.2

<剝離強度>

使用棒塗佈機並以夾頭的夾持部殘留10mm且厚度 $50\mu\text{m}$ 、寬30mm之方式，來將聚N-乙烯乙醯胺10質量%的水溶液1.5g均勻地塗佈至鋁箔試片(3cm×15cm)上。接下來，在塗佈有水溶液之側的鋁箔試片上，以整體重疊之方式來積層貼合其他的鋁箔試片(3cm×15cm)，利用1kg重的輥使其密著。之後，以 100°C 、6小時、100Pa進行乾燥，來製成試驗體。

【0066】之後，利用拉伸試驗機(Orientec股份有限公司，PTM-100)，依據JIS K6854-2：1999並以50mm/min之速度來測定試驗體的 180° 剝離強度(試驗溫度： 23°C 、相對濕度：50%)。進行拉伸試驗的試驗體中的貼合面積為 42cm^2 (3cm×14cm)，夾頭間距離為2cm。製作各試驗體各3個。將3個試驗體中的拉伸試驗的最大值予以平均，並設為各試驗體的剝離強度。

<乙酸乙酯等的溶劑的定量>

關於聚N-乙烯乙醯胺中的殘留溶劑的乙酸乙酯，以下述條件的GC分析來定量。

【0067】取出蒸餾處理後的燒瓶內的溶液狀高分子2g並分餾至20ml玻璃瓶，添加甲苯10g，密封後振動。之

後，將以 $0.1\mu\text{m}$ 的濾器過濾後的液體，使用氣體層析法進行分析。

【0068】裝置：高性能泛用氣體色層分析「GC-2014」(股份有限公司島津製作所製)

管柱：DB-WAX(直徑 $0.25\text{mm}\times 30\text{m}$ 、Agilent Technologies 公司製)

載體氣體種類：He

載體氣體流量：1 mL/分鐘

分流比：40

管柱溫度：以 40°C (7分鐘)→昇溫(25°C /分鐘)→ 130°C (15分鐘)→昇溫(30°C /分鐘)→ 220°C (7分鐘)之順序來設定昇溫程式。

注射溫度： 200°C

檢測器：氫炎離子化檢測器(FID)

檢測器溫度： 230°C

<核磁共振(^1H -及 ^{13}C -NMR)解析>

將聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 102mg 溶解於約 0.5mL 的 D_2O 中，置入外徑 5mm 的 NMR 試樣管，利用 Bruker 公司製 AVANCE NEO 400 或 Bruker 公司製 AVANCE 500 並以 25°C 下來進行測定。

<分餾條件>

管柱：昭和電工股份有限公司製 SHODEX(註冊商標)

OHpak SB-2004

烘箱溫度：40℃

溶離液：水

流量：4mL/min.

注入量：100μL(無稀釋)

分餾重複次數：12次

檢測器：RI(示差折射率)

檢測器裝置：島津RID-10A

尚，將以RI所顯示的極大波峰之部份，設為主成分。

實施例 1

將氮氣插入管、攪拌機、溶劑滴下裝置、溫度計安裝於1000ml的四頸分液燒瓶，置入乙酸乙酯(純正化學股份有限公司製，特級)250g、N-乙 烯 乙 醯 胺 100g，在氮氣流入下、以100rpm一邊攪拌一邊昇溫至45℃。

【0069】經過2小時後，將溶解於10g的乙酸乙酯中的2,2'-偶氮雙(異丁酸)二甲酯(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製，以下亦稱為「V-601」)0.1g，以注射器來進行投入。

【0070】經過1小時後，一邊將攪拌數提高至250rpm，一邊花費3小時滴下投入乙酸乙酯250g，投入結束後，將溶解於乙酸乙酯10g中的V-601 0.1g，以注射器來進行投入。之後，昇溫至65℃並保持1小時，進一步投入乙酸乙酯100g，使聚合反應結束而得到聚合物漿料。尚，由於作

為聚合物的聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 難 溶 於 乙 酸 乙 酯 ， 故 於 聚 合 進行之同時就會析出，而成為漿料。

【0071】取出所得到的聚合物漿料 300g 並以 Nutsche 過濾器進行吸入過濾，以乙酸乙酯進行溶劑洗淨後，將過濾物散開於樹脂製桶中，以氮氣下的惰氣爐的氮氣流量 200ml/min 的氣流下，以溫度 50℃ 氮氣風乾 6 小時，得到聚 N-乙 烯 乙 醯 胺。

【0072】將所得到的聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 的 ^1H -NMR 圖譜表示於圖 1。由於主鏈的 CH_3 、與末端的 CH_3 的波峰重疊，而無法確認末端的 CH_3 ，故以圖 2 所示的 HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence) 圖譜及圖 3 所示的 HSQC (Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy) 圖譜來進行確認，結果可確認到末端甲基的 C。

【0073】因此，確認所得到的聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 是 分 子 末端具有疏水性的甲基的聚 N-乙 烯 乙 醯 胺。將所得到的聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 作為 PNVA-1。

【0074】以後的實施例 2~4 亦相同地。

[參考製造例 1]

於上述實施例 1 的聚合物漿料中添加離子交換水 350g 並進行攪拌，置入附有冷卻管的燒瓶中，加溫至內溫 70℃ 後，使用真空泵減壓至 70torr (9333Pa)，來進行 5 小時蒸餾處理。

【0075】將該聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 以 甲 苯 進 行 萃 取，將該

甲苯層特別以氣體層析法進行分析，結果並未檢測出乙酸乙酯。

實施例 2

將氮氣插入管、攪拌機、溶劑滴下裝置、溫度計安裝於 1000ml 的四頸分液燒瓶，置入乙酸乙酯 500g、N-乙 烯 乙 醯 胺 100g，在氮氣流入下、以 100rpm 一邊攪拌一邊昇溫至 50℃。

【0076】經過 2 小時後，將溶解於 10g 的乙酸乙酯中的偶氮雙異丁腈 (FUJIFILM Wako Pure Chemical 股份有限公司製，以下亦稱為「AIBN」) 0.5g，以注射器來進行投入。同時一邊將攪拌數提高至 250rpm，一邊花費 2 小時滴下投入乙酸乙酯 350g，投入結束後，將溶解於乙酸乙酯 10g 中的 AIBN 0.5g，以注射器來進行投入。之後，昇溫至 70℃ 並保持 1 小時，使聚合反應結束。

【0077】將所得到的聚合物漿料以 Nutsche 過濾器進行吸入過濾，以乙酸乙酯進行溶劑洗淨後，將過濾物散開於樹脂製桶中，以氮氣下的惰氣爐的氮氣流量 200ml/min 的氣流下，以溫度 50℃ 氮氣風乾 6 小時，得到聚 N-乙 烯 乙 醯 胺。將此作為 PNVA-2。

實施例 3

將氮氣插入管、攪拌機、溶劑滴下裝置、溫度計安裝於 1000ml 的四頸分液燒瓶，置入甲苯 (純正化學股份有限

公司製，特級)500g、N-乙 烯 乙 醯 胺 100g，在 氮 氣 流 入 下、以 100rpm 一 邊 攪 拌 一 邊 昇 溫 至 78℃。

【0078】經過 2 小時後，將溶解於 10g 的 甲 苯 中 的 1,1'-偶 氮 雙 (環 己 烷 -1-碳 化 腈)(FUJIFILM Wako Pure Chemical 股 份 有 限 公 司 製，下 亦 稱 為 「 V-40 」)0.5g，以 注 射 器 來 進 行 投 入。

【0079】同時一邊將攪拌數提高至 250rpm，一邊花費 2 小時滴下投入 甲 苯 390g，投入結束後，將溶解於 甲 苯 10g 中 的 V-40 0.5g，以 注 射 器 來 進 行 投 入。之 後，昇 溫 至 88℃ 並 保 持 1 小 時，使 聚 合 反 應 結 束。

【0080】將所得到的聚合物漿料以 Nutsche 過 濾 器 進 行 吸 入 過 濾，以 乙 酸 乙 酯 進 行 溶 劑 洗 淨 後，將 過 濾 物 散 開 於 樹 脂 製 桶 中，以 氮 氣 下 的 惰 氣 爐 的 氮 氣 流 量 200ml/min 的 氣 流 下，以 溫 度 50℃ 氮 氣 風 乾 6 小 時，得 到 聚 N-乙 烯 乙 醯 胺。將 此 作 為 PNVA-3。

實 施 例 4

將 氮 氣 插 入 管、攪 拌 機、溶 劑 滴 下 裝 置、溫 度 計 安 裝 於 1000ml 的 四 頸 分 液 燒 瓶，置 入 甲 苯 500g、N-乙 烯 乙 醯 胺 100g，在 氮 氣 流 入 下、以 100rpm 一 邊 攪 拌 一 邊 昇 溫 至 78℃。

【0081】經過 2 小時後，將溶解於 10g 的 甲 苯 中 的 2,2'-偶 氮 雙 (2-甲 基 丁 腈)(FUJIFILM Wako Pure Chemical 股 份 有 限 公 司 製，下 亦 稱 為 「 VE-073 」)0.3g，以 注 射 器 來

進行投入。

【0082】同時一邊將攪拌數提高至250rpm，一邊花費2小時滴下投入甲苯390g，投入結束後，將溶解於甲苯10g中的VE-073 0.5g，以注射器來進行投入。之後，昇溫至88℃並保持1小時，使聚合反應結束。

【0083】將所得到的聚合物漿料以Nutsche過濾器進行吸入過濾，以乙酸乙酯進行溶劑洗淨後，將過濾物散開於樹脂製桶中，以氮氣下的惰氣爐的氮氣流量200ml/min的氣流下，以溫度50℃氮氣風乾6小時，得到聚N-乙烯乙醯胺。將此作為PNVA-4。

比較例1

將氮氣插入管、攪拌機、溶劑滴下裝置、溫度計安裝於1000ml的四頸分液燒瓶，置入離子交換水500g、N-乙烯乙醯胺100g，在氮氣流入下、以100rpm一邊攪拌一邊昇溫至65℃。

【0084】經過2小時後，將溶解於10g的離子交換水中的2,2'-偶氮雙[N-(羧基乙基)-2-甲基丙脒]四水合物(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製，以下亦稱為「VA-057」)1.0g，以注射器來進行投入。

【0085】同時一邊將攪拌數提高至250rpm，一邊花費2小時滴下投入離子交換水390g，投入結束後，將溶解於離子交換水10g中的VA-057 0.1g，以注射器來進行投入。之後，昇溫至80℃並保持1小時，使聚合反應結束，得到

作為無色透明、黏稠的聚合液的聚 N-乙 烯 乙 醯 胺。將此作為 PNVA-C1。

【0086】將比較例 1 所得到的 PNVA-C1 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜表示於圖 4。於 3.5ppm 存在聚合物末端的 NHCH_2CH_3 的波峰，於 3.2ppm 存在認為是源自起始劑及分解物的 NHCH_2CH_3 波峰。

【0087】將比較例 1 分餾後的主成分的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜表示於圖 5。3.2ppm 的波峰消失了。另一方面，將比較例 1 分餾後的低分子量成分的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜表示於圖 6。確認到源自於聚合起始劑的末端基的 3.2ppm 的波峰。確定得知：所得到的聚 N-乙 烯 乙 醯 胺係分子末端導入有源自於起始劑之基、及低分子量成分含有聚合起始劑，但主成分的聚合起始劑為檢測下限以下。

比較例 2

將氮氣插入管、攪拌機、溶劑滴下裝置、溫度計安裝於 1000ml 的四頸分液燒瓶，置入離子交換水 500g、N-乙 烯 乙 醯 胺 100g，在氮氣流入下、以 100rpm 一邊攪拌一邊昇溫至 70℃。

【0088】經過 2 小時後，將溶解於 10g 的離子交換水中的 4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸) (FUJIFILM Wako Pure Chemical 股份有限公司製，以下亦稱為「V-501」) 0.6g，以注射器來進行投入。

【0089】同時一邊將攪拌數提高至 250rpm，一邊花費

2小時滴下投入離子交換水390g，投入結束後，將溶解於離子交換水10g中的V-501 0.5g，以注射器來進行投入。之後，昇溫至80℃並保持1小時，使聚合反應結束，得到作為無色透明、黏稠的聚合液的聚N-乙烯乙醯胺。將此作為PNVA-C2。

比較例3

將氮氣插入管、攪拌機、溶劑滴下裝置、溫度計安裝於1000ml的四頸分液燒瓶，置入離子交換水890g、N-乙烯乙醯胺100g，在氮氣流入下、以100rpm一邊攪拌一邊昇溫至93℃。

【0090】經過2小時後，將溶解於10g的離子交換水中的2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二鹽酸鹽(FUJIFILM Wako Pure Chemical股份有限公司製，以下亦稱為「V-50」)5.0g，以注射器來進行投入。

【0091】經過2小時後，將溶解於10g的離子交換水中的V-50 0.5g，以注射器來進行投入。之後，昇溫至98℃並保持1小時，使聚合反應結束，得到作為無色透明的聚合液的聚N-乙烯乙醯胺。將此作為PNVA-C3。

比較例4

將氮氣插入管、攪拌機、溶劑滴下裝置、溫度計安裝於1000ml大小的四頸分液燒瓶，置入乙酸乙酯500g、N-乙烯乙醯胺100g，在氮氣流入下、以100rpm一邊攪拌一邊昇

溫至 55℃。

【0092】經過 2 小時後，將溶解於 10g 的乙酸乙酯中的 V-601 0.6g，以注射器來進行投入。

同時一邊將攪拌數提高至 250rpm，一邊花費 2 小時滴下投入乙酸乙酯 390g，投入結束後，將溶解於乙酸乙酯 10g 中的 V-601 0.6g，以注射器來進行投入。之後，昇溫至 75℃ 並保持 1 小時，使聚合反應結束。

【0093】將所得到的聚合物漿料以 Nutsche 過濾器進行吸入過濾，以乙酸乙酯進行溶劑洗淨後，將過濾物散開於樹脂製桶中，以氮氣下的惰氣爐的氮氣流量 200ml/min 的氣流下，以溫度 50℃ 氮氣風乾 6 小時，得到聚 N-乙烯乙醯胺。將此作為 PNVA-C4。

【0094】對於以上的實施例及比較例所得到的聚 N-乙烯乙醯胺，評估 10 質量 % 水溶液黏度、重量平均分子量 M_w 、迴轉半徑、剝離強度，並將結果表示於表 1。

【0095】

[表1]

	聚合起始劑	溶劑	聚合物	10%水溶液黏度 η	Mw	η / Mw	迴轉半徑	rw/Mw	剝離強度
				mPa·s			rw(nm)		kgf/cm
實施例 1	V-601	乙酸乙酯	PNVA-1	180	437100	4.1×10^{-4}	29	6.5×10^{-5}	0.54
實施例 2	AIBN		PNVA-2	160	547400	2.9×10^{-4}	25	4.6×10^{-5}	0.67
實施例 3	V-40	甲苯	PNVA-3	90	316800	2.8×10^{-4}	25	8.0×10^{-5}	0.48
實施例 4	VE-073		PNVA-4	85	466200	1.8×10^{-4}	18	3.8×10^{-5}	0.57
比較例 1	VA-057	水	PNVA-C1	3800	421000	9.0×10^{-3}	41	9.7×10^{-4}	0.17
比較例 2	V-501		PNVA-C2	4500	463800	9.7×10^{-3}	45	9.7×10^{-5}	0.21
比較例 3	V-50		PNVA-C3	90	69090	1.3×10^{-3}	24	3.4×10^{-4}	0.2
比較例 4	V-601	乙酸乙酯	PNVA-C4	45	98000	4.6×10^{-4}	15	1.5×10^{-4}	0.5

雖然實施例 1 至實施例 4 的聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 的 重 量 平 均 分 子 量 皆 為 30 萬 以 上 ， 但 10 質 量 % 水 溶 液 的 黏 度 卻 為 低 黏 度 的 200mPa.s 以 下 。

【 0096 】 又 ， 作 為 黏 度 與 分 子 量 之 比 的 「 η / Mw 」 ， 相 較 於 各 比 較 例 的 聚 N-乙 烯 乙 醯 胺 ， 則 為 低 一 個 小 數 點 之 值 ， 當 此 值 越 低 時 ， 係 指 相 對 於 分 子 量 ， 黏 度 為 越 低 。

【 0097 】 進 而 ， 作 為 迴 轉 半 徑 與 重 量 平 均 分 子 量 之 比 的 「 指 標 rw / Mw 」 ， 相 較 於 比 較 例 1-3 ， 所 有 實 施 例 皆 顯 示 出 較 小 之 值 。 尚 ， 當 rw / Mw 越 小 的 話 ， 係 意 味 著 相 對 於 分 子 量 分 子 鏈 越 為 收 縮 之 意 思 。

【 0098 】 關 於 顯 示 高 分 子 物 的 結 著 能 力 的 剝 離 強 度 ， 即 使 是 同 分 子 量 帶 的 實 施 例 1 、 4 、 與 比 較 例 1 、 2 之 比 較 ， 亦 為 實 施 例 顯 示 出 較 高 的 剝 離 強 度 。

此 係 認 為 是 因 為 ， 藉 由 使 同 分 子 量 帶 的 水 溶 液 黏 度 成 為 較 低 ， 而 高 分 子 溶 液 能 夠 進 入 被 黏 體 表 面 的 微 細 凹 凸 之

中，使得接觸面積增加所致。

【0099】又，比較例3為低黏度，但分子量為低，雖然認為是可充分地對於被黏體間之接觸，但由於低分子量之緣故，強度本身則變低。

進而，認為比較例4中末端為導入有疏水基，但由於低分子量之緣故，剝離強度為低。

【0100】由以上可得知，藉由使用本發明的聚N-乙烯乙醯胺，在厭惡增黏性的需要水溶性高分子溶液之流動性之產業領域中，將可得到所需的結著力。

【0101】使用以上的實施例1~4、比較例1~4的聚N-乙烯乙醯胺來調製塗敷液，使浸漬於基材後，進行固著試驗。

塗敷液之調製

作為塗敷液之組成，如同下述表2來進行調配。

【0102】作為程序，將聚(3,4-乙烯二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸)(以下亦稱為「PEDOT-PSS」)(Sigma-Aldrich製，5質量%分散液)20g分餾於附密封的50ml玻璃製瓶中，置入離子交換水3.1g，對此添加乙二醇5.0g、10質量%十二烷基苯磺酸鈉1.0g、1-丙醇2.0g、聚N-乙烯乙醯胺0.2g，密封後以手動激烈振動。

【0103】之後，靜置於5℃的冷藏庫中15小時，得到塗敷液

【0104】

[表2]

材料	名稱	廠牌	調配量 (g)
離子交換水	-	-	3.1
PEDOT-PSS	6225	Sigma-Aldrich	20
1質量%三乙醇胺	試劑	純正化學 (股)	1.0
乙二醇	試劑	純正化學 (股)	5.0
10質量%十二烷基苯磺酸鈉	G-65	花王 (股)	1.0
1-丙醇	試劑	純正化學 (股)	2.0
聚N-乙烯乙醯胺	-	-	0.2

溶液黏度

將塗敷液從冷藏庫中取出，以恆溫槽調溫至20℃。確認試驗體溫度為20±0.5℃，使用JIS K7117-1：1999中所示的B型黏度計並以下述條件來測定黏度。

【0105】

黏度計：DVE(布氏黏度計)黏度計 LV型

導軸軸承：No.63導軸軸承

旋轉數：50rpm

溫度：20℃

含浸率、固著率、振動後殘留率

事先測定帶卷(coil)狀鋁之重量，並設為初期重量。之後，在23℃大氣壓下將帶卷狀的鋁浸漬於塗敷液中30秒鐘後，立即浸漬於甲醇中1秒鐘，取出鋁帶卷並將表面以紙擦拭，測定含浸後的重量。之後，置入金屬製桶中並以200℃、60分鐘烘箱(YAMATO科學：DVS-402)來進行乾燥，置入23℃的乾燥器中放冷5分鐘，而得到附著有塗敷物的帶卷狀的鋁。之後，測定帶卷狀鋁的重量，並設為乾

燥後重量。

【0106】測定附著有塗敷物的帶卷狀的鋁之重量，並置入振動篩(日陶科學股份有限公司製：ANF30)的最下層，以2800rpm、橢圓狀振動15分鐘，之後，測定帶卷狀鋁之重量，並設為振動後重量。

【0107】

[數2]

含浸率%

=

(含浸後重量-初期重量)

初期重量

×100

固著率%

=

(乾燥後重量 - 初期重量)

初期重量

×100

振動後殘留率%

=

100 -

(乾燥後重量 - 振動後重量)

乾燥後重量

×100

【0108】

[表3]

	溶液黏度(mPa・s)	含浸率(%)	固著率(%)	振動後殘留率(%)
實施例1	75	25	4	93.3
實施例2	63	33	5	85.7
實施例3	58	38	6	91.3
實施例4	55	40	6	96.0
比較例1	320	15	2	40.0
比較例2	550	12	2	50.0
比較例3	58	33	5	13.6
比較例4	52	35	5	7.7

由浸漬固著試驗之結果可得知，實施例的分散液的黏度亦皆為低，含浸量亦皆為多，進一步，乾燥後的固著分亦皆為多。

【0109】又，依據振動後殘留率可得知，固著成分並

未剝離，而為牢固。

另一方面可得知，比較例 1、2 的黏度亦為高，含浸量亦為少，振動試驗的殘留率亦為低，對於鋁表面的接觸效率為差。

關於比較例 3、4，雖然溶液黏度為低且含浸量為多，但由於分子量低，故振動後的殘留率為變少。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚N-乙烯羧酸醯胺，其係N-乙烯羧酸醯胺之聚合物，其特徵在於，

前述聚合物的至少一個的分子末端為疏水基，

重量平均分子量 M_w 為30萬以上，

10質量%水溶液的黏度為500mPa.s以下。

【請求項2】如請求項1之聚N-乙烯羧酸醯胺，其中，前述聚N-乙烯羧酸醯胺為聚N-乙烯乙醯胺。

【請求項3】如請求項1或2之聚N-乙烯羧酸醯胺，其中，重量平均分子量 M_w 為400萬以下。

【請求項4】如請求項1~3中任一項之聚N-乙烯羧酸醯胺，其中，10質量%水溶液的黏度為5mPa.s以上。

【請求項5】一種聚N-乙烯羧酸醯胺，其係N-乙烯羧酸醯胺之聚合物，其特徵在於，

重量平均分子量 M_w 為30萬以上，

前述聚N-乙烯羧酸醯胺的迴轉半徑為35nm以下。

【請求項6】如請求項5之聚N-乙烯羧酸醯胺，其中，重量平均分子量 M_w 為400萬以下。

【請求項7】如請求項5或6之聚N-乙烯羧酸醯胺，其中，前述聚合物的至少一個的分子末端為疏水基。

【請求項8】如請求項5~7中任一項之聚N-乙烯羧酸醯胺，其中，迴轉半徑為5nm以上。

【請求項9】一種塗敷液，包含請求項1~8中任一項之聚N-乙烯羧酸醯胺、與溶劑。

【請求項10】一種塗敷物，包含請求項1~8中任一項之聚N-乙烯羧酸醯胺。

【請求項11】如請求項10之塗敷物，其中，進而包含添加劑。

【請求項12】一種重量平均分子量 M_w 為30萬以上、10質量%水溶液的黏度為500mPa.s以下的聚N-乙烯羧酸醯胺之製造方法，其特徵在於，

使用疏水性的聚合起始劑來聚合N-乙烯羧酸醯胺。

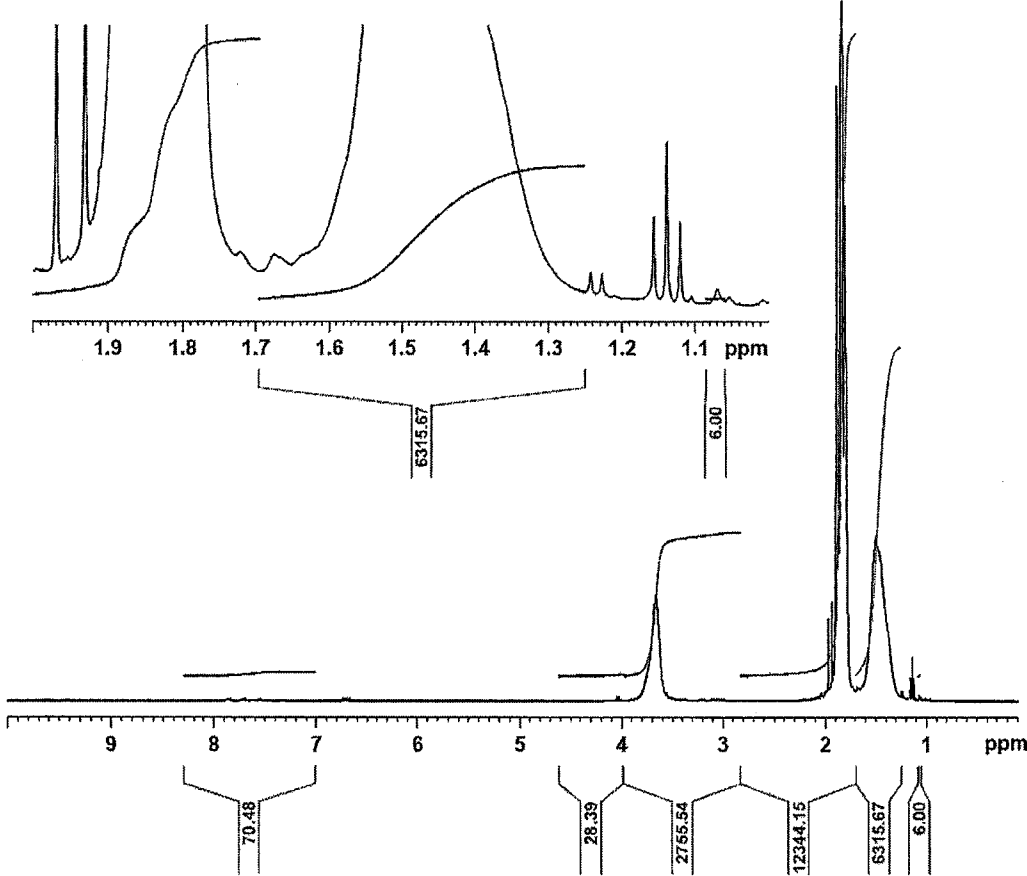
【請求項13】如請求項12之聚N-乙烯羧酸醯胺之製造方法，其中，相對於N-乙烯羧酸醯胺100質量份，前述疏水性的聚合起始劑為0.01質量份以上10.0質量份以下。

【請求項14】如請求項12或13之聚N-乙烯羧酸醯胺之製造方法，其中，在溶劑存在下進行聚合，且該溶劑包含90質量%以上的乙酸乙酯。

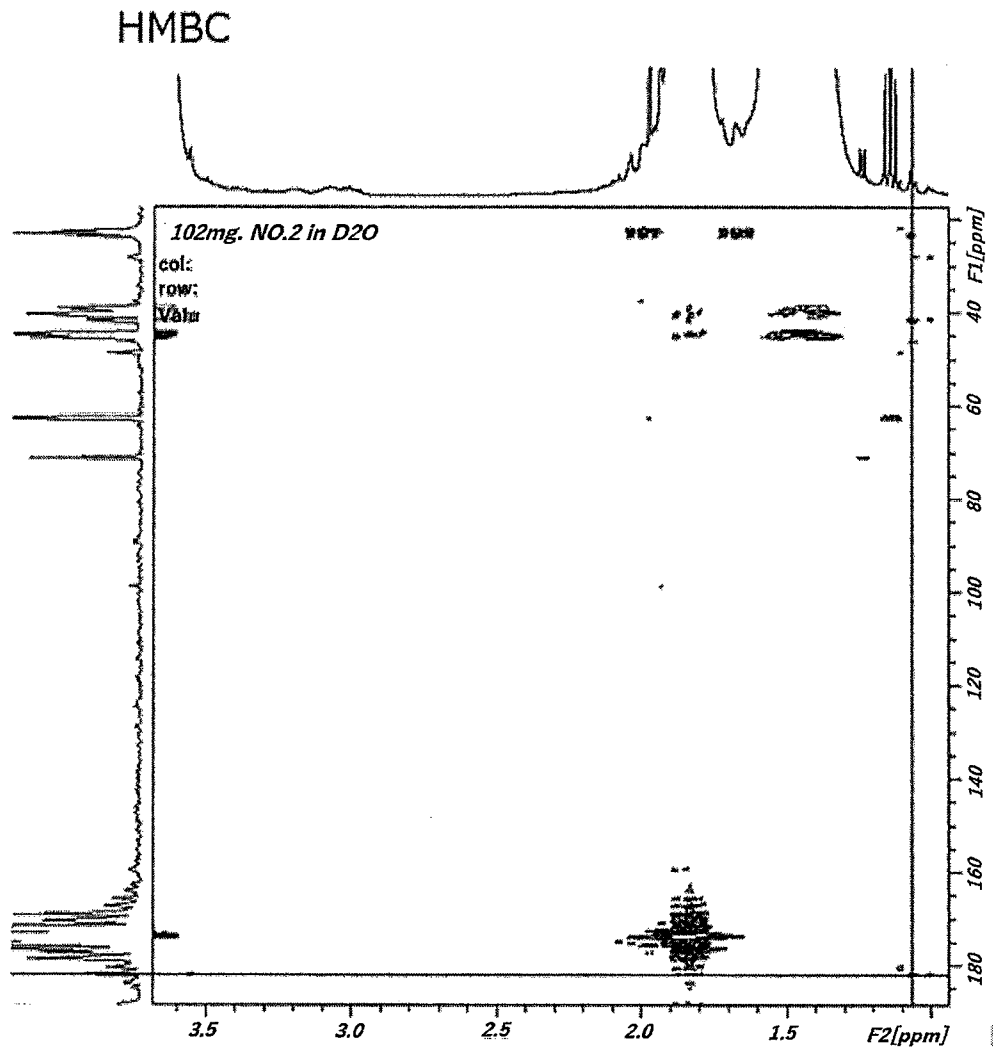
【請求項15】如請求項12~14中任一項之聚N-乙烯羧酸醯胺之製造方法，其中，前述聚N-乙烯羧酸醯胺的重量平均分子量 M_w 為400萬以下。

【請求項16】如請求項12~15中任一項之聚N-乙烯羧酸醯胺之製造方法，其中，前述聚N-乙烯羧酸醯胺的10質量%水溶液黏度為5mPa.s以上。

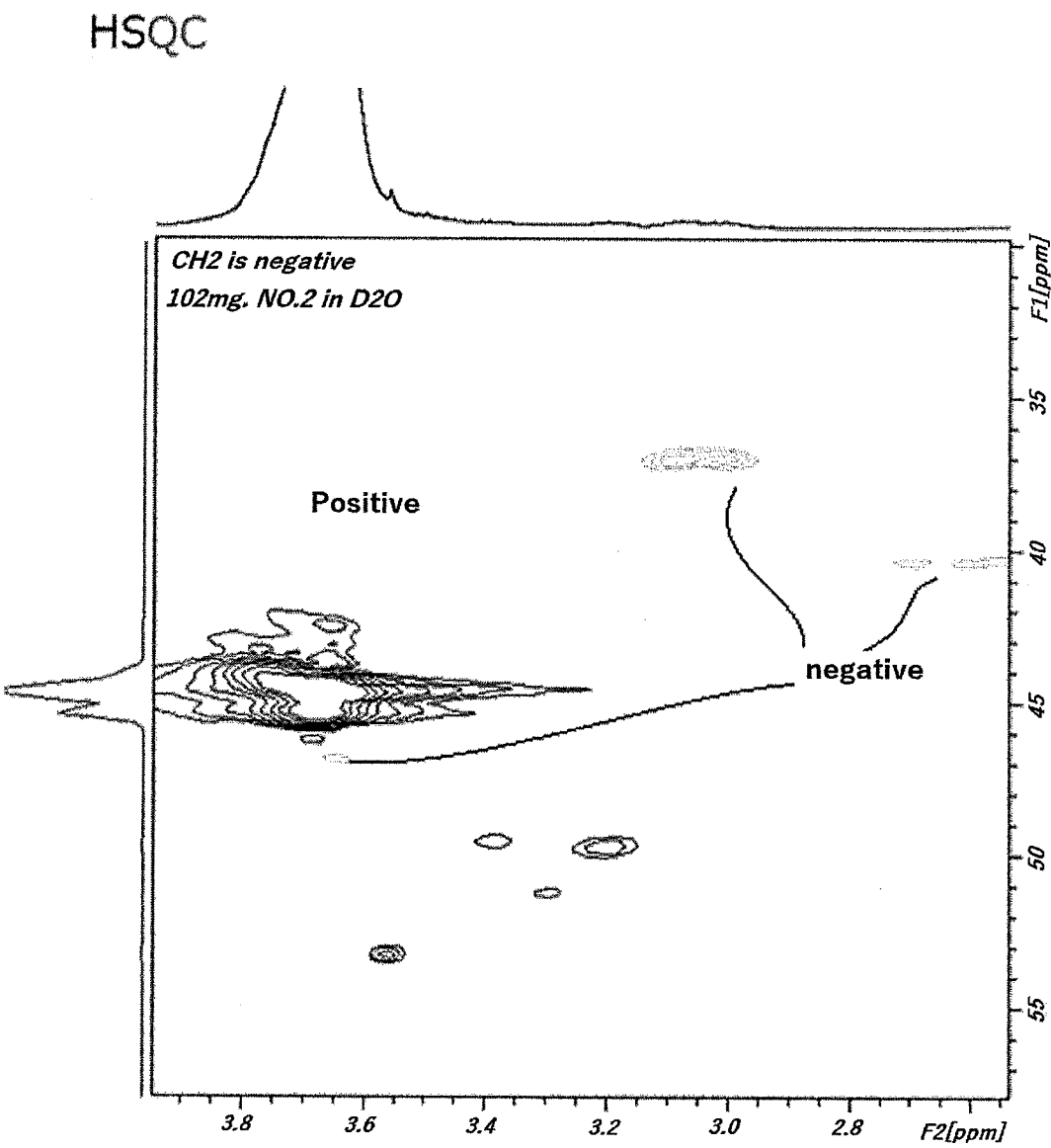
【發明圖式】



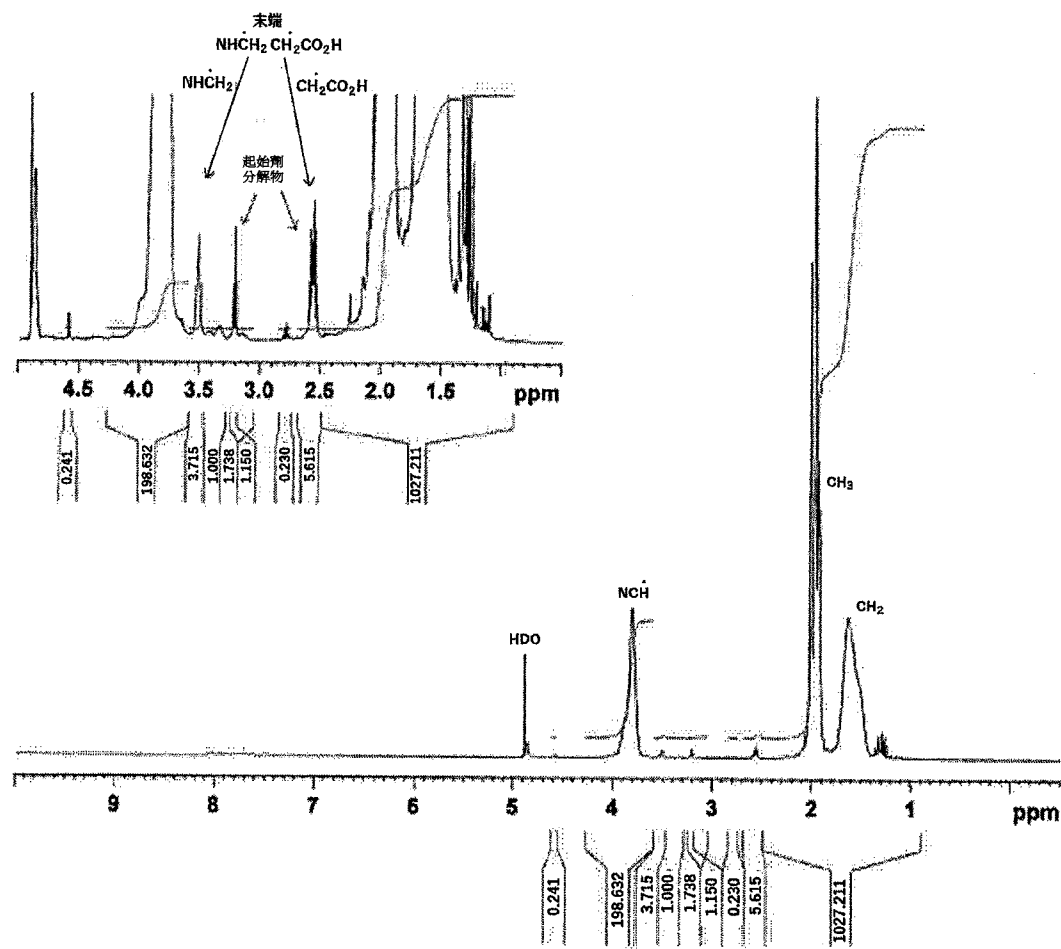
【圖 1】



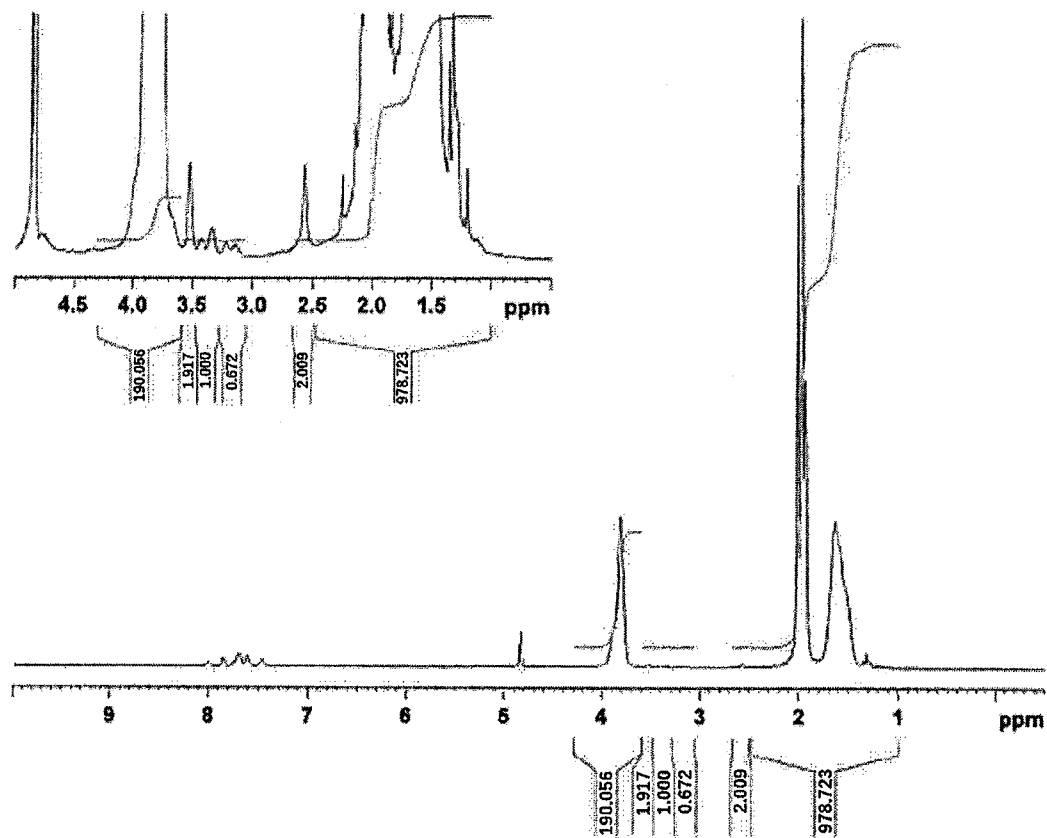
【圖 2】



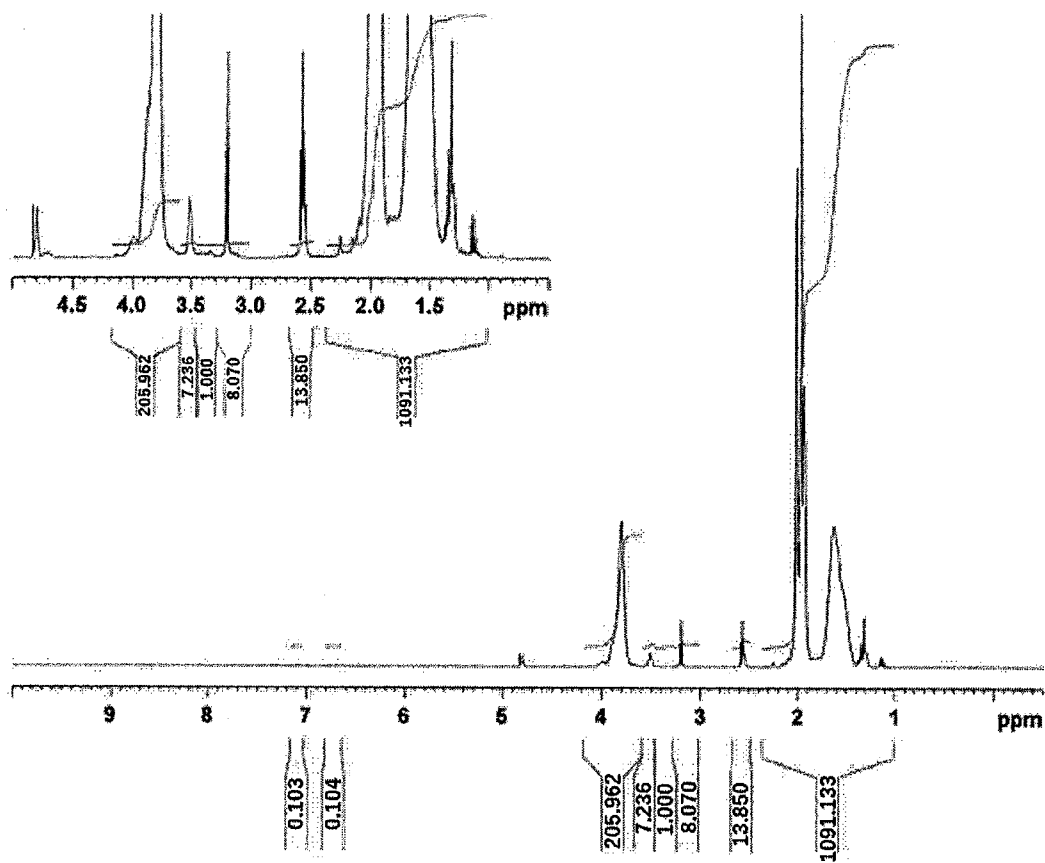
【圖 3】



【圖 4】



【圖 5】



【圖 6】