

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月28日(28.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/085557 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 26/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/038045

(22) 国際出願日: 2021年10月14日(14.10.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-177490 2020年10月22日(22.10.2020) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 菅原 篤 (SUGAWARA Atsushi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
小西 淳 (KONISHI Jun); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLY-N-VINYLCARBOXYLIC ACID AMIDE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ポリN-ビニルカルボン酸アミドおよびその製造方法

(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing a water-soluble polymer that has a high molecular weight and high polarity, while also exhibiting low viscosity as an aqueous solution. [Solution] Poly-N-vinyl-carboxylic acid amide which is a polymer of N-vinylcarboxylic acid amide and which is characterized by: at least one molecular terminal of the polymer being a hydrophobic group; having a weight-average molecular weight Mw of not less than 300,000; and having a viscosity of not more than 500 mPa as a 10 mass% aqueous solution.

(57) 要約: [課題] 本発明の課題は、高分子量かつ高極性でありながら、水溶液の粘度は低いという特性をもつ水溶性高分子を提供する。[解決手段] N-ビニルカルボン酸アミドの重合体であって、前記重合体の少なくとも一つの分子末端が疎水基であり、重量平均分子量Mwが30万以上であり、10質量%水溶液の粘度が500 mPa・s以下であることを特徴とする、ポリN-ビニルカルボン酸アミド。



WO 2022/085557 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリ N－ビニルカルボン酸アミドおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は少なくとも一つの分子末端が疎水基であるポリ N－ビニルカルボン酸アミドに関する。

背景技術

[0002] 工業分野全般に環境面や安全面の観点や効率性から水溶性高分子を用いた塗工、印刷技術が広く使われ始めている。特に薄膜化をする場合には水溶性高分子を使用した水系の塗工液が非常に優れており、産業上の利点が非常に大きい。

[0003] 中でも N－ビニルカルボン酸アミド単量体の重合体の 1 種であるポリ N－ビニルアセトアミドは、両親媒性もあることから水系のインクや塗料、各種水系の配合塗工液の増粘、造膜、接着剤など様々な用途に使用されている。特に、医薬、化粧品などのパーソナルケア分野や建材などの建築分野および工業分野において、二次電池用バインダー樹脂、キャパシタ用バインダー樹脂、固体電解型や電気二重層等のコンデンサ用バインダー樹脂、導電性高分子改質剤、接着剤、塗料、建材、化学機械研磨用の研磨剤等として使用される。

[0004] 水溶性高分子への要求として、被着体との結着力や密着性が求められている。しかし上記性能を達成するためには高分子量かつ高極性である必要があり、結果として水溶液は高粘度となることが多い。高粘度となると取り扱いが難しく、適用可能な分野が限定され、分散性が悪化するため塗工液に使用できない等の不具合がある。一般に、大型化や大量生産などの観点では、塗工液の粘度の影響は大きく、高粘度は著しく歩留まりを低下させる原因となる。また粘度が高い場合、均一な塗工膜を形成することが困難となることが多い。

[0005] このような水溶性高分子として、例えばポリビニルピロリドン水溶液は高分子量で低粘度ではあるが、極性が低いため結着力に劣る。更には結着力が必要な場合、低分子量の高分子体を多量に使用することも考えられるが、多量に使用した場合は電池用途における内部抵抗値の増大等の課題があった。

[0006] 化学機械研磨用途等では液性や機械的摩擦を繰り返し受けるため、低分子量の高分子体ではこれらの操作中に更に分子量が小さくなることがあるなどの点からも、更なる高分子量化が求められていた。

[0007] しかしながら、高分子量かつ高極性でありながら、水溶液の粘度は低いという特性をもつ水溶性高分子は、必ずしも知られていなかった。

これに関連する技術として、特許文献1（特開平2-296813号公報）には水酸基またはカルボキシ基を分子内に有する連鎖移動剤の存在下N-ビニルアセトアミドをラジカル重合させて得られ、末端に水酸基またはカルボキシ基の入ったポリN-ビニルアミドとハロメチルスチレンとを反応させる、N-ビニルアミドを繰り返し単位にもつスチレン系水溶性マクロマーが開示されているが、低分子量であり、上記要求には必ずしも十分ではなかった。

[0008] また、特許文献2（国際公開第2016/181993号）の比較例1には、酢酸エチル中に油溶性アゾ重合開始剤（V-601）で重合したN-ビニルアセトアミド重合体の開示があるが、重量平均分子量が75000と低分子量であり、上記要求には十分なものではなかった。

[0009] 特許文献3（特許第3823489号公報）には、ポリ（N-ビニルホルムアミド）に疎水性ビニルモノマーを組み合わせることにより、適切な疎水性を付与した熱可逆性高分子化合物が得られることが提案されている。特許文献4（特開2001-343378号公報）には、芳香族ジビニルなどの疎水性単量体（A）と、N-ビニルカルボン酸アミドなどの親水性単量体（B）とを共重合することで、合成高分子に化学的修飾によりイオン交換性基を導入する固相抽出用充填剤が開示されている。特許文献5（特開2008-239874号公報）には、アミノ基ないしイミノ基を末端に有するビニ

ルポリマーが記載されている。しかしながら、これらの文献にも高分子量かつ高極性でありながら、水溶液の粘度は低いという特性をもつ水溶性高分子は、全く示唆されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平2－296813号公報
特許文献2：国際公開第2016／181993号
特許文献3：特許第3823489号公報
特許文献4：特開2001－343378号公報
特許文献5：特開2008－239874号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながらポリN－ビニルカルボン酸アミド等の水溶性高分子から塗工物を作製する際に、容易に塗工できる構成は何ら提案されていないのが実情である。そこで本発明の課題は、高分子量かつ高極性でありながら、水溶液の粘度は低いという特性をもつ水溶性高分子を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した結果、ポリN－ビニルカルボン酸アミドで少なくとも一つの分子末端が疎水基であり、所定の重量平均分子量を有する、又は所定の重量平均分子量および所定の慣性半径を有するものであれば、流動性と結着性のバランスを保ち上記用途に十分に使用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0013] 本発明の構成は以下の通りである。

- [1] N－ビニルカルボン酸アミドの重合体であって、
前記重合体の少なくとも一つの分子末端が疎水基であり、
重量平均分子量 M_w が30万以上であり、
10質量％水溶液の粘度が500 mPa・s以下であることを特徴とする

、

ポリN-ビニルカルボン酸アミド。

[2] 前記ポリN-ビニルカルボン酸アミドがポリN-ビニルアセトアミドである、[1]のポリN-ビニルカルボン酸アミド。

[3] 重量平均分子量 M_w が400万以下である、[1]または[2]のポリN-ビニルカルボン酸アミド。

[4] 10質量%水溶液の粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上である、[1]～[3]のポリN-ビニルカルボン酸アミド。

[5] N-ビニルカルボン酸アミドの重合体であって、

重量平均分子量 M_w が30万以上であり、

前記ポリN-ビニルカルボン酸アミドの慣性半径が35nm以下である、ポリN-ビニルカルボン酸アミド。

[6] 重量平均分子量 M_w が400万以下である、[5]のポリN-ビニルカルボン酸アミド。

[7] 前記重合体の少なくとも一つの分子末端が疎水基である、[5]または[6]のポリN-ビニルカルボン酸アミド。

[8] 慣性半径が5nm以上である、[5]～[7]のポリN-ビニルカルボン酸アミド。

[9] [1]～[8]のポリN-ビニルカルボン酸アミドと溶媒を含む、塗工液。

[10] [1]～[8]のポリN-ビニルカルボン酸アミドを含む、塗工物。

[11] 更に添加剤を含む、[10]の塗工物。

[12] N-ビニルカルボン酸アミドを、疎水性の重合開始剤を用いて、重合することを特徴とする、

重量平均分子量 M_w が30万以上であり、10質量%水溶液の粘度が $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下のポリN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

[13] 前記疎水性の重合開始剤が、N-ビニルカルボン酸アミド100質

量部に対して0.01質量部以上10.0質量部以下である、[12]のポリN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

[14] 重合を溶媒存在下に行い、かつかかる溶媒が酢酸エチルを90質量%以上含む、[12]または[13]のポリN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

[15] 前記ポリN-ビニルカルボン酸アミドの重量平均分子量Mwが400万以下である、[12]～[14]のポリN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

[16] 前記ポリN-ビニルカルボン酸アミドの10質量%水溶液粘度が5 mPa・s以上である、[12]～[15]のポリN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高分子量かつ高極性でありながら、水溶液の粘度は低いという特性をもつ水溶性高分子であるポリN-ビニルカルボン酸アミドが得られる。このようなポリN-ビニルカルボン酸アミドは、水溶液にしたときにハンドリング良好であるため、歩留まりが高く、製造効率に優れた塗工液を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1で得られたPNVA-1の、¹H-NMRチャートである。

[図2]実施例1で得られたPNVA-1のHMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence) チャートを示す。

[図3]実施例1で得られたPNVA-1のHSQC (Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy) チャートを示す。

[図4]比較例1で得られたPNVA-C1の、¹H-NMRチャートである。

[図5]比較例1で得られたPNVA-C1を分取した後の、主成分の¹H-NMRチャートである。

[図6]比較例1で得られたPNVA-C1を分取した後の、低分子量成分の ^1H -NMRチャートである。

発明を実施するための形態

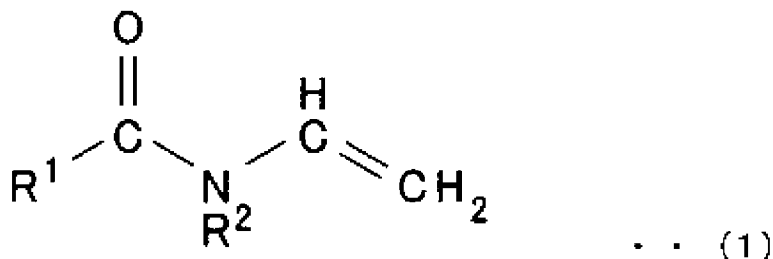
[0016] 以下、本発明を実施する形態について説明する。本発明は勿論これらに限定されるものではない。

[ポリN-ビニルカルボン酸アミド]

本実施形態のポリN-ビニルカルボン酸アミドは、少なくともN-ビニルカルボン酸アミド単量体を重合してなるものであり、ポリN-ビニルカルボン酸アミドの少なくとも一つの分子末端が疎水基である。そして本発明では、ポリN-ビニルカルボン酸アミドの重量平均分子量(Mw)が30万以上であり、10質量%水溶液粘度が500mPa・s以下であることを一態様とする。

[0017] N-ビニルカルボン酸アミド単量体は下記式(1)で表される。

[0018] [化1]



(一般式(1)中、 R^1 は水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を示す。 R^2 は水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を示す。 R^1 は、 NR^2 と環状構造を形成してもよい。好ましい R^1 は、水素原子またはメチル基であり、好ましい R^2 は水素原子である。)

N-ビニルカルボン酸アミド単量体としては、具体例には、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルプロピオンアミド、N-ビニルベンズアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニル-N-エチルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニル-N-エチルアセトアミド、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。こ

のうち、N-ビニルアセトアミドが特に好ましい。なお、2種類以上のN-ビニルカルボン酸アミド単量体を組み合わせて用いても良い。

[0019] ポリN-ビニルカルボン酸アミドには、単量体であっても、他の成分の単量体との共重合体であってもよい。他の成分の単量体としては特に限定されないが、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸アミド、スチレン系単量体が挙げられる。

[0020] 共重合体中のN-ビニルカルボン酸アミド単量体と他の成分の単量体のモル比は、親水性と疎水性のバランスを鑑み調整されるが、通常100:0~80:20が好ましく、より好ましくは100:0~90:10、更に好ましくは100:0である。N-ビニルカルボン酸アミド単量体と他の成分の単量体のモル比が前記範囲にあれば、適切な親水性と疎水性のバランスを有する共重合体を得られる。

[0021] ポリN-ビニルカルボン酸アミドの重量平均分子量(Mw)は、30万以上であり、好ましくは35万以上であり、より好ましくは40万以上である。重量平均分子量は、光散乱検出器によるGPC測定による。具体的条件は、実施例に記載の通りとする。

[0022] ポリN-ビニルカルボン酸アミドの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは400万以下であり、より好ましくは100万以下であり、更に好ましくは50万以下である。重量平均分子量(Mw)が30万以上であれば、塗工性が良好である。

[0023] ポリN-ビニルカルボン酸アミドの10質量%水溶液の粘度は、500 mPa・s以下であり、好ましくは300 mPa・s以下であり、より好ましくは100 mPa・s以下である。ポリN-ビニルカルボン酸アミドの粘度は、好ましくは5 mPa・s以上であり、より好ましくは20 mPa・s以上であり、更に好ましくは50 mPa・s以上である。水溶液の粘度の測定方法は、B型粘度計を用いる。具体的条件は、実施例に記載の通りとする。

[0024] また、本実施形態のポリN-ビニルカルボン酸アミドは、重量平均分子量Mwが30万以上であり、前記ポリN-ビニルカルボン酸アミドの慣性半径

が35 nm以下であることを一態様とする。ここで、慣性半径とは多角度光散乱法（MALS）により測定されたポリN-ビニルアセトアミド溶液中での高分子鎖の広がり具合の程度を示すものである。慣性半径（ r_m ）は多角度光散乱法を用いて下記数1により算出される。この態様では、少なくとも一つの分子末端が必ずしも疎水基でなくともよいが、好ましくは疎水基である。

[0025] [数1]

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

（但し、 K_c ：定数、 $R\theta$ ：還元散乱強度、 θ ：散乱角、 R_m ：慣性半径、 λ ：測定波長、 M ：ポリN-ビニルアセトアミドの分子量）

なお、 $(K_c/R\theta)^{1/2}$ と $\sin^2(\theta/2)$ とは実測データで得られる値である。

[0026] ポリN-ビニルカルボン酸アミドの重量平均分子量（ M_w ）は、前記態様と同様に30万以上であり、好ましくは35万以上であり、より好ましくは40万以上である。ポリN-ビニルカルボン酸アミドの重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは400万以下であり、より好ましくは100万以下であり、更に好ましくは50万以下である。重量平均分子量（ M_w ）が30万以上であれば、塗工性が良好である。

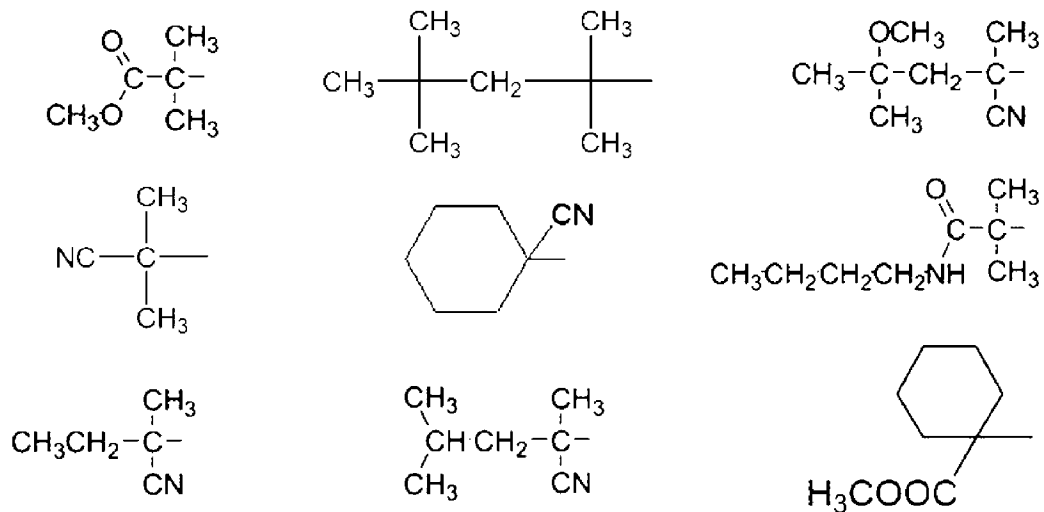
[0027] 本実施形態においては、慣性半径が35 nm以下であり、好ましくは30 nm以下、より好ましくは28 nm以下である。慣性半径がこの範囲にあると、高分子鎖の絡み合いが少なく済み、水溶液の粘度が低くなる。また、慣性半径は、5 nm以上が好ましく、より好ましくは10 nm以上、さらに好ましくは15 nm以上である。

[0028] ポリN-ビニルカルボン酸アミドの少なくとも一つの分子末端を構成する疎水基としては、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、オキシムなどの親水基を含まないものであり、炭化水素基（環状構造を含んでもよい）、エステル結合またはアミドを主鎖の一部に含む炭化水素基、シアノ基またはシアノ基を含む炭化水素基、さらにこれらの炭化水素基の少なくとも1つの水素がフ

ッ素置換されたものなどが挙げられる。

[0029] 具体的には以下の疎水基が例示される。

[0030] [化2]



少なくとも一つの疎水基をポリN-ビニルカルボン酸アミド分子鎖の末端に導入することで、金属等との親和性が強くなり結着性が向上する。また少なくとも一つの疎水基をポリN-ビニルカルボン酸アミド分子鎖の末端に導入することで、水中での分子の広がりや抑制されやすくなり、ポリN-ビニルカルボン酸アミドを水中で凝集させることが可能となり、より高分子量かつ低粘度のポリN-ビニルアセトアミドを得ることができる。

[0031] この結果、本実施形態のポリN-ビニルカルボン酸アミドは、前記したような高分子量でありながら、水溶液の粘度が低いという特性を有する。

少なくとも一つの分子末端への疎水基の導入は、疎水性単量体を用いて共重合することでも可能であるが、末端修飾の制御という点で、疎水性の重合開始剤を用いてN-ビニルカルボン酸アミドの重合を行うことが、重合開始剤由来の疎水基を分子末端に導入するという点で好ましい。

[ポリN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法]

このため、本実施形態のポリN-ビニルカルボン酸アミドの製造方法は、N-ビニルカルボン酸アミドを、疎水性の重合開始剤を用いて、重合することを特徴とする。また必要に応じて、前記した他の成分の単量体を共重合さ

せてもよい。

[0032] 使用する重合開始剤は疎水性であれば何ら限定されることはないが、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)等のアゾ系重合開始剤、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシド系開始剤が挙げられる。

[0033] このうち、アゾ系重合開始剤が好ましく、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)がより好ましく、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルが更に好ましい。シアノ基を含んでおらず、腐食性の分解物が発生しないことおよび、重合開始剤の10時間半減期温度(溶液中でアゾ基の濃度が10時間で半分となる温度)が60~90℃の範囲にあるものが、目標の分子量を得るのに容易となることから好ましい。

[0034] 前記疎水性の重合開始剤は、N-ビニルカルボン酸アミド100質量部に対して0.01質量部以上5.0質量部以下で使用されることが好ましく、より好ましくは0.05質量部以上3.0質量部以下である。なお他の単量体を含む場合、総和が100質量部とする。

[0035] N-ビニルカルボン酸アミドの重合は、溶媒を使用する溶液重合が好ましい。重合溶媒はN-ビニルカルボン酸アミドが溶解する溶媒であれば特に限定はされず種々の溶媒を使用することが出来る。例えばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル類；ジエチルエーテルなどのエーテル類やN-メチル-2-ピロリドン、グリセリン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、水が使用可能である。

[0036] 中でも得られる重合体スラリーの分子量帯や重合後の乾燥工程なども考慮すると酢酸エチル、水が好ましく、酢酸エチルがより好ましい。溶媒は2種類以上を組み合わせが良いが、酢酸エチルを主成分として用いる場合は、酢酸エチルが溶媒の90質量%以上であることが好ましい。

[0037] 重合開始温度は20℃から100℃が好ましく、より好ましくは30℃から80℃、更に好ましくは40℃から70℃である。

そして、重合温度や重合時間を上記範囲に調整することで、前記した、所定の重量平均分子量 M_w 、10質量%水溶液粘度、慣性半径を有するポリN-ビニルカルボン酸アミドが得られる。

[0038] 得られたポリN-ビニルカルボン酸アミドは前記溶媒に溶解ないし分散した状態で得られる。通常、得られたポリN-ビニルカルボン酸アミドは、精製され不純物が除去される。なお、得られたポリN-ビニルカルボン酸アミドは乾燥して、粉末として、供することも可能である。しかしながら、塗工液などの用途に使用される場合、水などの溶媒に溶解されることが多い。このため、本実施形態では、精製の際に反応溶媒を水などで溶媒置換して、ポリN-ビニルカルボン酸アミド溶液として供することも好ましい態様である。溶液状であると、塗工液分散液にしたときに、他の成分との混和性が高く

できるので、均一な塗工液とすることができる。

塗工液および塗工物

本実施形態の一実施態様における塗工液は、ポリN-ビニルカルボン酸アミドと溶媒を含む。

[0039] 溶媒は、特に限定されないが水や揮発性の有機溶媒が好ましい。また、後述するように、塗工物の目的に応じて各種添加剤を含んでもよい。

有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類等を用いることができる。また、後述するような高沸点有機溶媒を含有させてもよい。塗工液における有機溶媒の含有量は、塗工や含浸できる程度に粘度を調整でき、蒸発コストが大きくなりすぎない限りであればその使用量は特に制限されないが、塗工液の質量に対して、通常50～99質量%が好ましく、65～98質量%がより好ましい。

[0040] 塗工液中の溶媒以外の成分（固形分）は塗工液の質量に対して、1～50質量%、好ましくは2～35質量%で含むことが好ましい。

固形分は、ポリN-ビニルカルボン酸アミドのみでもよいが、他の固形分成分を含んでいてもよく、その場合、ポリN-ビニルカルボン酸アミドは、塗工液の質量に対して、0.1～3.0質量%、好ましくは0.3～1.0質量%で含むことが好ましい。

[0041] さらに、塗工液には、導電性高分子類、カーボンブラック類、導電性助剤、エチレングリコールなどの高沸点有機溶媒や、耐電圧性向上剤としてリン酸化合物やコロイダルシリカなどの添加剤、また塗膜の機械的強度を向上させるためのバインダー類や界面活性剤、トリエタノールアミンなどのpH調整剤を含んでもよい。

[0042] 導電性高分子類として、特に好ましくは、ポリスチレンスルホン酸ドーブのポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT:PSS)、ポリスチレンスルホン酸ドーブのポリ(メチル-3,4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリスチレンスルホン酸ドーブのポリ(エチル-3,4-エ

チレンジオキシチオフェン)が挙げられる。

- [0043] 導電性高分子類の含有量は、塗工液の質量に対して、1.0質量%以上30質量%以下が好ましく挙げられ、5～20質量%が特に好ましく挙げられる。

カーボンブラック類としては、比表面積の大きいものが好ましく活性炭や活性炭繊維、炭素材料に賦活処理を施して製造される黒鉛類似の微結晶炭素等の多孔質炭素材料が挙げられ、活性炭が好ましい。

- [0044] カーボンブラック類の含有量は、塗工液の質量に対して、1.0質量%以上70質量%以下が好ましく挙げられ、5.0～50.0質量%が特に好ましく挙げられる。

導電性助剤としては、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ケッチェンブラックなどが挙げられる。

- [0045] 導電性助剤の含有量は、塗工液の質量に対して、0.01質量%以上5.0質量%以下が好ましく挙げられ、0.1～2.0質量%が特に好ましく挙げられる。

塗工液には、高沸点有機溶媒を含有させてもよい。高沸点有機溶媒の中でも、特に沸点が150～250℃である高沸点有機溶媒が好ましく挙げられる。該高沸点有機溶媒の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン（沸点202℃）、ジメチルスルホキシド（沸点189℃）、γ-ブチロラクトン（沸点204℃）、スルホラン（沸点285℃）、ジメチルスルホン（沸点233℃）、エチレングリコール（沸点198℃）、ジエチレングリコール（沸点244℃）等が挙げられる。これらの中でも特にエチレングリコール又はγ-ブチロラクトンが、表面状態が均一な導電性高分子含有固体電解質層を形成できる点で、より好ましい。

- [0046] 高沸点有機溶媒の含有量は塗工液の質量に対して、5～30質量%が好ましく挙げられ、10～20質量%が特に好ましく挙げられる。また、本発明の塗工液を蓄電材料に使用する場合、たとえば固体電解コンデンサの耐電圧を向上させる目的で塗工液に添加剤を含有させてもよい。

[0047] 添加剤としては、一般的に樹脂可塑剤として使用される油状のリン酸化合物、コロイダルシリカ等が挙げられる。これらの中でも特に耐電圧を向上させる効果に優れている点より、コロイダルシリカが好ましく挙げられる。

[0048] また、塗工液には、塗工物の塗膜強度を調整するために、バインダー樹脂、界面活性剤、アルカリ性のpH調整剤を含有させてもよい。バインダー樹脂としては、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド等のポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル及びこれらの共重合体等が挙げられる。

[0049] 界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤が挙げられる。陰イオン界面活性剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等が挙げられ、陽イオン界面活性剤としては、第三級アミン塩、第四級アンモニウム塩等が挙げられ、両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリウムベタイン等が挙げられ、非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド等が挙げられる。

[0050] pH調整剤としては金属塩を含有しない有機塩基類が好ましく、腐食性の低いトリエチルアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

これらの成分は、水で希釈したり、エマルジョンや有機溶媒溶液として塗工液に添加されてもよい。

[0051] 塗工液は、整流作用のある金属類からなる基材と接触固定させて、塗工物とする。好ましい接触固定方法としては塗工や含浸接触であり、その後、加熱乾燥をする方法である。これにより例えば蓄電装置用の部材を製造するこ

とができる。

[0052] また、本発明の一実施態様に用いる整流作用のある金属類としては、アルミニウム、タンタル、ニオブ又はチタンからなる群より選ばれる1種が挙げられ、焼結体又は箔の形状で用いられる。

[0053] 塗工液の塗工方法は特に制限されないが、スプレーコート、ロールコート、バーコート、グラビアコート、ダイコート、ナイフコート、インクジェットコートや、刷毛塗り、浸漬塗りなどの他に、ロールtoロールパターン塗布装置を使用して、連続的に塗工することも可能である。

[0054] 含浸の方法としては特に限定されず、真空加圧含浸法、真含浸法、内部加圧、内部真空法などを用いることができるが、金属箔部の気体除去率や細孔への充填率を考慮すると真空加圧含浸法が好ましい。

[0055] 塗工物の組成は、前記塗工液の組成から溶媒が除去されたものが相当する。なお、高沸点溶媒は残存していることもある。また、塗工物には未揮発の水や有機溶媒が含まれていてもよい。

[0056] 塗工物におけるポリN-ビニルカルボン酸アミドの含有量は、塗工物の質量に対して1.0質量%以上50質量%以下が好ましく挙げられ、10~30質量%が特に好ましく挙げられる。

[0057] 塗工物におけるカーボンブラック類の含有量は、塗工物の質量に対して、0.1質量%以上30質量%以下が好ましく挙げられ、0.1~5質量%が特に好ましく挙げられる。

導電性助剤の含有量は、塗工物の質量に対して、0.001質量%以上3.0質量%以下が好ましく挙げられ、0.01~1.0質量%が特に好ましく挙げられる。

[0058] 塗工物における添加剤の含有量が0.1~30質量%であることが好ましく、0.2~20質量%であることがより好ましく、0.5~10質量%であることがさらに好ましい。前記範囲内で特に優れた耐電圧を有する固体電解コンデンサを製造することができる。

[0059] 導電性高分子類の含有量は、塗工物の質量に対して、0.1質量%以上1

0質量%以下が好ましく挙げられ、0.1～5質量%が特に好ましく挙げられる。

乾燥方法は特に制限なく、スピン乾燥、真空乾燥、温風乾燥、赤外線乾燥などが挙げられる。乾燥時間も、特に制限されない。

[0060] 塗工膜の厚さは、目的により適宜選択できるが、一般的には10nm～10μmの範囲が好ましく、50nm～5μmの範囲がより好ましい。

このような塗工膜は、各種二次電池、各種コンデンサ、空気電池等、種々の蓄電装置に使用できる。このうち固体電解コンデンサの導電層などに好適に使用できる。固体電解コンデンサは、たとえば陽電極、誘電体層、導電層、及び、陰電極、をこの順に有する。

[0061] 前記陽電極に用いる金属としては、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、若しくはこれらを基質とする合金等、が挙げられる。また、前記陽電極の形状としては、特に制限はなく、上記金属の多孔質焼質体、エッチング等で表面処理がなされた板状体（箔状、リボン状、等を含む）等、目的に応じて適宜選択できる。

[0062] 前記誘電体層は、前記陽電極を構成する金属自体の酸化物であり、陽電極表面を皮膜状に被覆してなる。このような誘電体層を設ける方法としては、従来公知の方法を使用することができる。例えば、アルミニウム箔を陽電極とする場合であれば、アルミニウム箔の表面を電気化学的にエッチングし、さらにホウ酸及びホウ酸アンモニウムの水溶液中で電気化学的に処理することにより、アルミニウム箔上にアルミナからなる酸化物誘電体層を形成することができる。また、タンタル粉末の焼結体を用いる場合であれば、例えば、リン酸水溶液中で陽電極を酸化して焼結体に酸化被膜を形成することができる。

[0063] 前記陰電極に用いられる材料としては、固体電解コンデンサに用いるものであれば特に制限はなく、例えば、カーボンペースト、銀ペースト等の導電性ペーストなどを用いて形成される。また、陰電極は、単層であってもよいし、複数層であってもよい。

実施例

[0064] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

実施例および比較例での評価は以下の通りに行った。

試験法

<粘度>

300ml トールビーカーにポリN-ビニルアセトアミド20gを水180gに溶解させる。12時間以上20℃の恒温槽に静置し内部の気泡が完全に無い状態とする。その後、20℃に調温された恒温水槽にビーカーを入れ温度計にて試験体温度が 20 ± 0.5 ℃であることを確認し、JIS K7117-1:1999に示すB型粘度計を用いて以下の条件にて粘度を測定する。

[0065] 粘度計：DVE（ブルックフィールド）粘度計 LV型

スピンドル：No. 6スピンドル

回転数：50rpm

温度：20℃

<重量平均分子量及び慣性半径>

0.1mol/Lリン酸バッファー（リン酸水素ナトリウム0.1mol/L + リン酸水素二ナトリウム0.1mol/L）溶液にポリN-ビニルアセトアミド濃度が0.05質量%となるように調整し、20時間静置した。これを孔径0.45μmメンブレンフィルターにて濾過し、濾液をGPC-MALSにて測定を実施した。

分析装置及び測定条件

GPC：昭和電工株式会社製Shodex（登録商標），SYSTEM-21

カラム：昭和電工株式会社製SHODEX（登録商標）

SB807、SB807およびSB807が直列に接続したものを使用。

カラム温度：40℃

溶離液 : $0.1 \text{ mol/L NaH}_2\text{PO}_4 + 0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{HPO}_4$ (pH=6.8)

流速 : 0.64 mL/min

試料注入量 : $100 \mu\text{L}$

MALS (多角度光散乱) 検出器 : Wyatt Technology, DAWN

DSP

レーザー波長 : 633 nm

多角度フィット法 : Berry法

解析プログラム ASTRA 7.2.2

<剥離強度>

ポリN-ビニルアセトアミド10質量%の水溶液1.5gを、アルミニウム箔試験片(3cm×15cm)上に、バーコーターを使用してチャックのつかみ部を10mm残し厚さ50μm、幅30mmで均一に塗布した。次いで、水溶液を塗布した側のアルミニウム箔試験片上に、別のアルミニウム箔試験片(3cm×15cm)を全体が重なるよう積層して貼り合わせ、1kg重のローラーにて密着させた。その後100℃で6時間、100Paで乾燥し、試験体とした。

[0066] その後、引張試験機(株式会社オリエンテック PTM-100)を用いて、 50 mm/min の速度で試験体の180°剥離強度をJIS K6854-2:1999に則り測定した(試験温度:23℃、相対湿度:50%)。引張試験を行った試験体における貼り合わせ面積は 42 cm^2 (3cm×14cm)であり、チャック間距離は2cmである。各試験体について3個ずつ作製した。3個の試験体における引張試験の最大値を平均し、各試験体の剥離強度とした。

<酢酸エチル等の溶媒の定量>

ポリN-ビニルアセトアミド中の残留溶媒である酢酸エチルについては、以下の条件のGC分析で定量する。

[0067] 蒸留処理後のフラスコ内溶液状の高分子を2 g取り出し20 mLガラス瓶へ分取、トルエン10 gを加え密栓して振とうした。その後0.1 μ mのフィルター濾過した液をガスクロマトグラフィーにて分析した。

[0068] 装置：高性能汎用ガスクロマトグラフ「GC-2014」（株式会社島津製作所製）

カラム：DB-WAX（直径0.25 mm $\times$ 30 m、Agilent Technologies社製）

キャリアガス種類：He

キャリアガス流量：1 mL/分

スプリット比：40

カラム温度：40 $^{\circ}$ C（7分） $\rightarrow$ 昇温（25 $^{\circ}$ C/分） $\rightarrow$ 130 $^{\circ}$ C（15分） $\rightarrow$ 昇温（30 $^{\circ}$ C/分） $\rightarrow$ 220 $^{\circ}$ C（7分）の順で昇温プログラムを設定

インジェクション温度：200 $^{\circ}$ C

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

検出器温度：230 $^{\circ}$ C

<核磁気共鳴（ 1 H-および 13 C-NMR）解析>

ポリN-ビニルアセトアミド102 mgをD₂O約0.5 mLに溶解し、外径5 mmのNMR試料管に入れ、ブルカー社製 AVANCE NEO 400またはブルカー社製 AVANCE 500にて、25 $^{\circ}$ Cにて測定した。

<分取条件>

カラム：昭和電工株式会社製 SHODEX（登録商標） OHpak SB-2004

オープン温度：40 $^{\circ}$ C

溶離液：水

流量：4 mL/min.

注入量：100 μ L（無希釈）

分取繰り返し回数：12回

検出器：RI（示差屈折率）

検出器装置：島津 RID-10A

なお、RIで極大ピークを示したフラクションを主成分とした。

実施例1

1000mlの4つ口セパラブルフラスコに窒素ガス挿入管、攪拌機、溶媒滴下装置、温度計を装着し酢酸エチル（純正化学株式会社製、特級）250g、N-ビニルアセトアミド100gを入れ窒素ガス流入下のもと100rpmで攪拌をしながら45℃まで昇温した。

[0069] 2時間経過後、10gの酢酸エチルに溶解した2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル（富士フイルム和光純薬株式会社製、以下『V-601』ともいう）、0.1gを注射器にて投入した。

[0070] 1時間経過後、250rpmへ攪拌数を上げながら酢酸エチル250gを3時間かけて滴下投入し、投入終了後、酢酸エチル10gに溶解したV-601、0.1gをシリンジにて投入した。その後、65℃まで昇温し1時間保持し、さらに酢酸エチル100gを投入し、重合反応を終了し重合体スラリーを得た。なお重合体であるポリN-ビニルアセトアミドは、酢酸エチルに難溶の為、重合の進行とともに析出し、スラリーとなる。

[0071] 得られた重合体スラリーの300gを取り出しヌッチェにて吸引濾過、酢酸エチルでの溶媒洗浄の後、濾物を樹脂製バットに展開し窒素ガス下イナートオープンにて窒素ガス流量200ml/minの気流下で50℃の温度にて6時間窒素ガス風乾し、ポリN-ビニルアセトアミドを得た。

[0072] 得られたポリN-ビニルアセトアミドの¹H-NMRチャートを図1に示す。主鎖のCH₃と末端のCH₃のピークが重複し、末端のCH₃は確認できなかったため、図2に示すHMBC（Heteronuclear Multiple Bond Coherence）チャートおよび図3に示すHSQC（Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy）チャートで確認したところ、

末端メチル基のCが確認された。

[0073] したがって、得られたポリN-ビニルアセトアミドは、分子末端に疎水性のメチルを有するポリN-ビニルアセトアミドであることが確認された。得られたポリN-ビニルアセトアミドをPNVA-1とする。

[0074] 以後の実施例2～4でも同様であった。

[参考製造例1]

上記実施例1の重合体スラリーにイオン交換水を350g加えて攪拌し、冷却管付きのフラスコに入れ、内温70℃に加温した後、真空ポンプを使用して70torr(9333Pa)まで減圧し5時間蒸留処理をした。

[0075] そのポリN-ビニルアセトアミドをトルエンで抽出し、そのトルエン層をとりわけガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸エチルは検出されなかった。

実施例2

1000mlの4つ口セパラブルフラスコに窒素ガス挿入管、攪拌機、溶媒滴下装置、温度計を装着し酢酸エチル500g、N-ビニルアセトアミド100gを入れ窒素ガス流入下のもと100rpmで攪拌をしながら50℃まで昇温した。

[0076] 2時間経過後、10gの酢酸エチルに溶解したアゾビスイソブチロニトリル(富士フイルム和光純薬株式会社製、以下『AIBN』ともいう)0.5gを注射器にて投入した。同時に250rpmへ攪拌数を上げながら酢酸エチル350gを2時間かけて滴下投入し、投入終了後、酢酸エチル10gに溶解したAIBN、0.5gをシリンジにて投入した。その後、70℃まで昇温し1時間保持し、重合反応を終了した。

[0077] 得られた重合体スラリーをヌッチェにて吸引濾過、酢酸エチルでの溶媒洗浄の後、濾物を樹脂製バットに展開し窒素ガス下イナーートオープンにて窒素ガス流量200ml/minの気流下で50℃の温度にて6時間窒素ガス風乾し、ポリN-ビニルアセトアミドを得た。これをPNVA-2とする。

実施例3

1000mlの4つ口セパラブルフラスコに窒素ガス挿入管、攪拌機、溶媒滴下装置、温度計を装着しトルエン（純正化学株式会社製、特級）500g、N-ビニルアセトアミド100gを入れ窒素ガス流入下のもと100rpmで攪拌をしながら78℃まで昇温した。

[0078] 2時間経過後、10gのトルエンに溶解した、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）（富士フィルム和光純薬株式会社製、以下『V-40』ともいう）、0.5gを注射器にて投入した。

[0079] 同時に、250rpmへ攪拌数を上げながらトルエン390gを2時間かけて滴下投入し、投入終了後、トルエン10gに溶解したV-40、0.5gをシリンジにて投入した。その後、88℃まで昇温し1時間保持し、重合反応を終了した。

[0080] 得られた重合体スラリーをヌッチェにて吸引濾過、酢酸エチルでの溶媒洗浄の後、濾物を樹脂製バットに展開し窒素ガス下イナーートオーブンにて窒素ガス流量200ml/minの気流下で50℃の温度にて6時間窒素ガス風乾し、ポリN-ビニルアセトアミドを得た。これをPNVA-3とする。

実施例4

1000mlの4つ口セパラブルフラスコに窒素ガス挿入管、攪拌機、溶媒滴下装置、温度計を装着しトルエン500g、N-ビニルアセトアミド100gを入れ窒素ガス流入下のもと100rpmで攪拌をしながら78℃まで昇温した。

[0081] 2時間経過後、10gのトルエンに溶解した、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（富士フィルム和光純薬株式会社製、以下『VE-073』ともいう）、0.3gを注射器にて投入した。

[0082] 同時に、250rpmへ攪拌数を上げながらトルエンの390gを2時間かけて滴下投入し、投入終了後、トルエン10gに溶解したVE-073、0.5gをシリンジにて投入した。その後、88℃まで昇温し1時間保持し、重合反応を終了した。

[0083] 得られた重合体スラリーをヌッチェにて吸引濾過、酢酸エチルでの溶媒洗

浄の後、濾物を樹脂製バットに展開し窒素ガス下イナーートオーブンにて窒素ガス流量 $200 \text{ ml} / \text{min}$ の気流下で 50°C の温度にて6時間窒素ガス風乾し、ポリN-ビニルアセトアミドを得た。これをPNVA-4とする。

比較例 1

1000 ml の4つ口セパラブルフラスコに窒素ガス挿入管、攪拌機、溶媒滴下装置、温度計を装着しイオン交換水 500 g 、N-ビニルアセトアミド 100 g を入れ窒素ガス流入下のもと 100 rpm で攪拌をしながら 65°C まで昇温した。

[0084] 2時間経過後、 10 g のイオン交換水に溶解した2, 2'-アゾビス[N-(カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]テトラハイドレート(富士フイルム和光純薬株式会社製、以下『VA-057』ともいう)、 1.0 g を注射器にて投入した。

[0085] 同時に、 250 rpm へ攪拌数を上げながらイオン交換水 390 g を2時間かけて滴下投入し、投入終了後、イオン交換水 10 g に溶解したVA-057、 0.1 g をシリンジにて投入した。その後、 80°C まで昇温し1時間保持し、重合反応を終了し無色透明、粘ちょうな重合液として、ポリN-ビニルアセトアミドを得た。これをPNVA-C1とする。

[0086] 比較例1で得られたPNVA-C1の $^1\text{H-NMR}$ チャートを図4に示す。 3.5 ppm にポリマー末端の NHCH_2CH_3 のピークが、 3.2 ppm に開始剤及び分解物由来と考えられる NHCH_2CH_3 ピークが存在していた。

[0087] 比較例1で分取した後の主成分の $^1\text{H-NMR}$ チャートを図5に示す。 3.2 ppm のピークは消失していた。一方、比較例1を分取した後の、低分子量成分の $^1\text{H-NMR}$ チャートを図6に示す。重合開始剤の末端基由来である 3.2 ppm のピークが、確認された。得られたポリN-ビニルアセトアミドは、分子末端に開始剤由来の基が導入されていること、および低分子量成分には重合開始剤が含まれるが主成分では重合開始剤が検出下限以下であることが判明した。

比較例 2

1000mlの4つ口セパラブルフラスコに窒素ガス挿入管、攪拌機、溶媒滴下装置、温度計を装着しイオン交換水500g、N-ビニルアセトアミド100gを入れ窒素ガス流入下のもと100rpmで攪拌をしながら70℃まで昇温した。

[0088] 2時間経過後、10gのイオン交換水に溶解した4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)(富士フィルム和光純薬株式会社製、以下『V-501』ともいう)、0.6gを注射器にて投入した。

[0089] 同時に、250rpmへ攪拌数を上げながらイオン交換水390gを2時間かけて滴下投入し、投入終了後、イオン交換水10gに溶解したV-501、0.5gをシリンジにて投入した。その後、80℃まで昇温し1時間保持し、重合反応を終了し無色透明、粘ちょうな重合液として、ポリN-ビニルアセトアミドを得た。これをPNVA-C2とする。

比較例3

1000mlの4つ口セパラブルフラスコに窒素ガス挿入管、攪拌機、溶媒滴下装置、温度計を装着しイオン交換水890g、N-ビニルアセトアミド100gを入れ窒素ガス流入下のもと100rpmで攪拌をしながら93℃まで昇温した。

[0090] 2時間経過後、10gのイオン交換水に溶解した2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩(富士フィルム和光純薬株式会社製、以下『V-50』ともいう)、5.0gを注射器にて投入した。

[0091] 2時間経過後、イオン交換水10gに溶解したV-50、0.5gをシリンジにて投入した。その後、98℃まで昇温し1時間保持し、重合反応を終了し無色透明な重合液として、ポリN-ビニルアセトアミドを得た。これをPNVA-C3とする。

比較例4

1000mlサイズの4つ口セパラブルフラスコに窒素ガス挿入管、攪拌機、溶媒滴下装置、温度計を装着し酢酸エチル500g、N-ビニルアセトアミド100gを入れ窒素ガス流入下のもと100rpmで攪拌をしながら

55℃まで昇温した。

[0092] 2時間経過後、10gの酢酸エチルに溶解したV-601、0.6gを注射器にて投入した。

同時に、250rpmへ攪拌数を上げながら酢酸エチル390gを2時間かけて滴下投入し、投入終了後、酢酸エチル10gに溶解したV-601、0.6gをシリンジにて投入した。その後、75℃まで昇温し1時間保持し、重合反応を終了した。

[0093] 得られた重合体スラリーをヌッチェにて吸引濾過、酢酸エチルでの溶媒洗浄の後、濾物を樹脂製バットに展開し窒素ガス下イナーートオープンにて窒素ガス流量200ml/minの気流下で50℃の温度にて6時間窒素ガス風乾し、ポリN-ビニルアセトアミドを得た。これをPNVA-C4とする。

[0094] 以上の、実施例および比較例で得られたポリN-ビニルアセトアミドについて10質量%水溶液粘度、重量平均分子量Mw、慣性半径、剥離強度を評価し、結果を表1に示す。

[0095] [表1]

	重合開始剤	溶媒	重合体	10%水溶液粘度 η	Mw	η/Mw	慣性半径	rw/Mw	剥離強度
				mPa·s			rw(nm)		kgf/cm
実施例1	V-601	酢酸エチル	PNVA-1	180	437100	4.1×10^{-4}	29	6.5×10^{-5}	0.54
実施例2	AIBN		PNVA-2	160	547400	2.9×10^{-4}	25	4.6×10^{-5}	0.67
実施例3	V-40	トルエン	PNVA-3	90	316800	2.8×10^{-4}	25	8.0×10^{-5}	0.48
実施例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	酢酸エチル	PNVA-C4	45	98000	4.6×10^{-4}	15	1.5×10^{-4}	0.5

実施例1から実施例4までのポリN-ビニルアセトアミドは何れも重量平均分子量が30万以上あるにもかかわらず、10質量%水溶液の粘度が200mPa·s以下の低粘度となっている。

[0096] また、粘度と分子量の比である η / M_w は各比較例のポリ N-ビニルアセトアミドと比較して一桁低い値となっている、この値が低いほど分子量に対して粘度が低いということになる。

[0097] 更には慣性半径と重量平均分子量との比である指標 r_w / M_w が、いずれの実施例の方が比較例 1-3 より小さい値を示した。なお r_w / M_w が小さいほど分子量に対して分子鎖が収縮していることを意味する。

[0098] 高分子体の結着能力を示す剥離強度については実施例 1, 4 と比較例 1, 2 では同分子量帯での比較においても実施例のほうが高剥離強度を示した。

これは同分子量帯において水溶液粘度が低いことにより、被着体表面の微細な凹凸に高分子溶液が入り込むことが可能となり、接触面積が増えたことによると考えられる。

[0099] また、比較例 3 においては低粘度ではあるが分子量が低いため、被着体間への接触は十分であると考えられるが、低分子量のため強度自体は低くなっている。

さらに比較例 4 においては疎水基が末端導入されていると考えられるが分子量が低いため、剥離強度が低い。

[0100] 以上のことから本発明によるポリ N-ビニルアセトアミドを使用することで、増粘性を嫌う水溶性高分子溶液の流動性が必要な産業分野において必要な結着力を得ることが可能となる。

[0101] 以上の実施例 1-4、比較例 1-4 のポリ N-ビニルアセトアミドを用いて塗工液を調製し、基材に浸漬させたのち、固着試験を行った。

塗工液の調製

塗工液の組成としては以下の表 2 の通り配合した。

[0102] 手順としては、密栓付き 50 ml ガラス製ビンに、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリ (4-スチレンスルホン酸) (以下『PEDOT-PSS』ともいう) (シグマアルドリッチ製、5 質量%分散液) を 20 g 分取し、イオン交換水を 3.1 g 入れ、そこにエチレングリコール 5.0 g、10 質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.0 g、1-ブ

ロパノール 2.0 g、ポリN-ビニルアセトアミド 0.2 g を添加し、密栓して手動にて激しく振とうした。

[0103] その後、5℃の冷蔵庫に15時間静置し、塗工液を得た

[0104] [表2]

材料	名称	メーカー	配合量(g)
イオン交換水	—	—	3.1
PEDOT-PSS	6225	シグマアルドリッチ	20
1 質量%トリエタノールアミン	試薬	純正化学株式会社	1.0
エチレングリコール	試薬	純正化学株式会社	5.0
10 質量%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	G-65	花王株式会社	1.0
1-プロパノール	試薬	純正化学株式会社	2.0
ポリN-ビニルアセトアミド	—	—	0.2

溶液粘度

塗工液を冷蔵庫から取り出し、恒温槽にて20℃に調温した。試験体温度が 20 ± 0.5 ℃であることを確認し、JIS K7117-1:1999 に示すB型粘度計を用いて以下の条件にて粘度を測定する。

[0105] 粘度計：DVE（ブルックフィールド）粘度計 LV型

スピンドル：No. 63スピンドル

回転数：50 rpm

温度：20℃

含浸率、固着率、振動後残存率

予めコイル状アルミニウムの重量を測定し、初期重量とした。その後、塗工液にコイル状のアルミニウムを23℃大気圧にて30秒間浸漬し、すぐに1秒間メタノールに浸漬、取り出したアルミニウムコイルの表面を紙で拭き取り、含浸後重量を測定した。その後、金属製のバットに入れ200℃にて60分間オープン（ヤマト科学：DVS-402）にて乾燥し、23℃のデシケーターに入れ5分間放冷し、塗工物の付着したコイル状のアルミニウムを得た。その後、コイル状アルミニウムの重量を測定し、乾燥後重量とした。

[0106] 塗工物の付着したコイル状のアルミニウムの重量を測定し、振動篩（日陶科学株式会社製：ANF30）の最下段に入れ2800rpmで楕円状に15分間振動し、その後、コイル状アルミニウムの重量を測定し、振動後重量とした。

[0107] [数2]

$$\text{含浸率}\% = \frac{(\text{含浸後重量} - \text{初期重量})}{\text{初期重量}} \times 100$$

$$\text{固着率}\% = \frac{(\text{乾燥後重量} - \text{初期重量})}{\text{初期重量}} \times 100$$

$$\text{振動後残存率}\% = 100 - \frac{(\text{乾燥後重量} - \text{振動後重量})}{\text{乾燥後重量}} \times 100$$

[0108] [表3]

	溶液粘度 (mPa・s)	含浸率 (%)	固着率 (%)	振動後残存率 (%)
実施例1	75	25	4	93.3
実施例2	63	33	5	85.7
実施例3	58	38	6	91.3
実施例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

浸漬固着試験の結果から、実施例は何れも分散液の粘度も低く、含浸量も多い、更には乾燥後の固着分も多い。

[0109] また振動後残存率より、固着成分が剥離することなく強固である。

一方比較例は1、2については粘度も高く、含浸量も少ない、振動試験においても残存率も低く、アルミニウム表面への接触効率が悪いことがうかがえる。

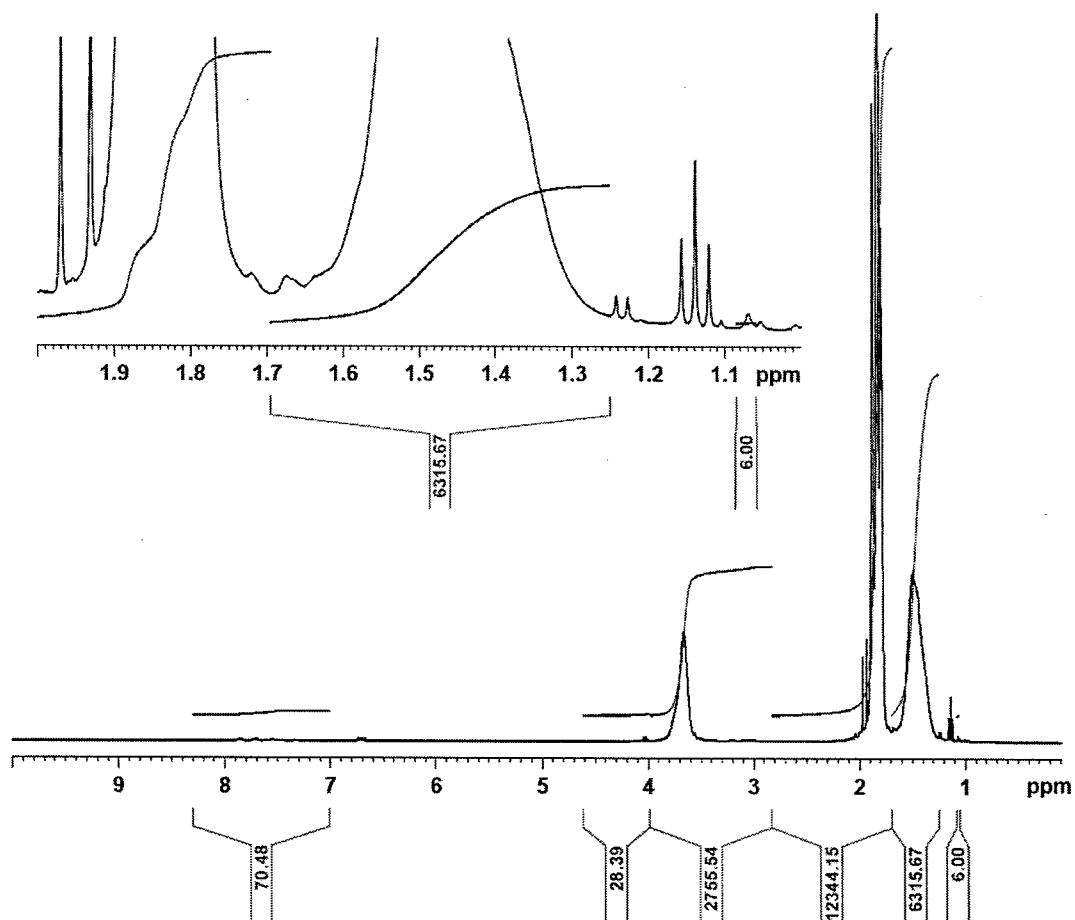
比較例3、4については、溶液粘度は低く含浸量は多いが、分子量が低いいため振動後の残存率が少なくなっている。

請求の範囲

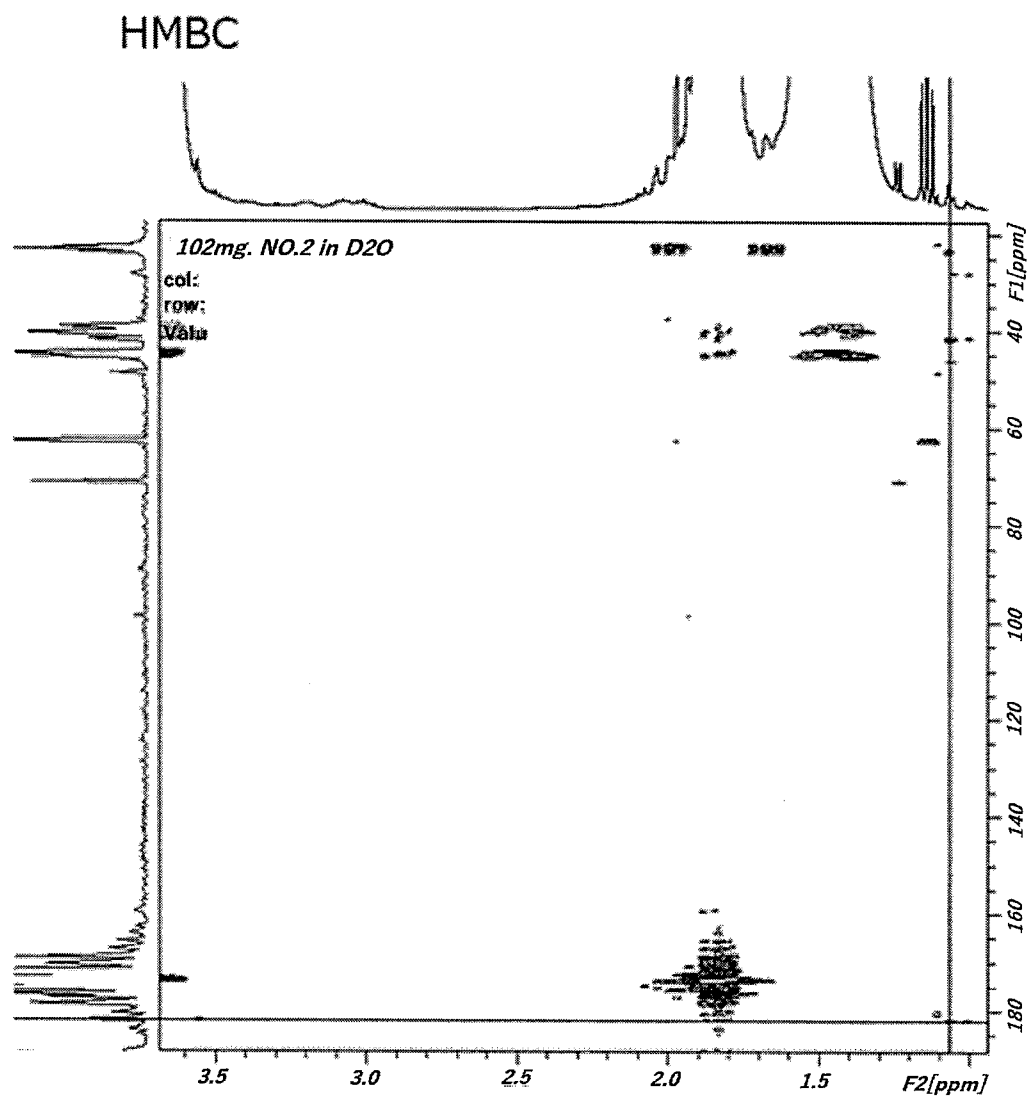
- [請求項1] N－ビニルカルボン酸アミドの重合体であって、
前記重合体の少なくとも一つの分子末端が疎水基であり、
重量平均分子量Mwが30万以上であり、
10質量％水溶液の粘度が500 mPa・s以下であることを特徴とする、
ポリN－ビニルカルボン酸アミド。
- [請求項2] 前記ポリN－ビニルカルボン酸アミドがポリN－ビニルアセトアミドである、請求項1に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミド。
- [請求項3] 重量平均分子量Mwが400万以下である、請求項1または請求項2に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミド。
- [請求項4] 10質量％水溶液の粘度が5 mPa・s以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミド。
- [請求項5] N－ビニルカルボン酸アミドの重合体であって、
重量平均分子量Mwが30万以上であり、
前記ポリN－ビニルカルボン酸アミドの慣性半径が35 nm以下であることを特徴とする、ポリN－ビニルカルボン酸アミド。
- [請求項6] 重量平均分子量Mwが400万以下である、請求項5に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミド。
- [請求項7] 前記重合体の少なくとも一つの分子末端が疎水基である、請求項5または請求項6に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミド。
- [請求項8] 慣性半径が5 nm以上である、請求項5～7のいずれか1項に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミド。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミドと溶媒を含む、塗工液。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミドを含む、塗工物。
- [請求項11] 更に添加剤を含む、請求項10に記載の塗工物。

- [請求項12] N－ビニルカルボン酸アミドを、疎水性の重合開始剤を用いて、重合することを特徴とする、
重量平均分子量 M_w が30万以上であり、10質量%水溶液の粘度が500 mPa・s以下のポリN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。
- [請求項13] 前記疎水性の重合開始剤が、N－ビニルカルボン酸アミド100質量部に対して0.01質量部以上10.0質量部以下である、請求項12に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。
- [請求項14] 重合を溶媒存在下に行い、かつかかる溶媒が酢酸エチルを90質量%以上含むことを特徴とする、請求項12または請求項13に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。
- [請求項15] 前記ポリN－ビニルカルボン酸アミドの重量平均分子量 M_w が400万以下である、請求項12～14のいずれか1項に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。
- [請求項16] 前記ポリN－ビニルカルボン酸アミドの10質量%水溶液粘度が5 mPa・s以上である、請求項12～15のいずれか1項に記載のポリN－ビニルカルボン酸アミドの製造方法。

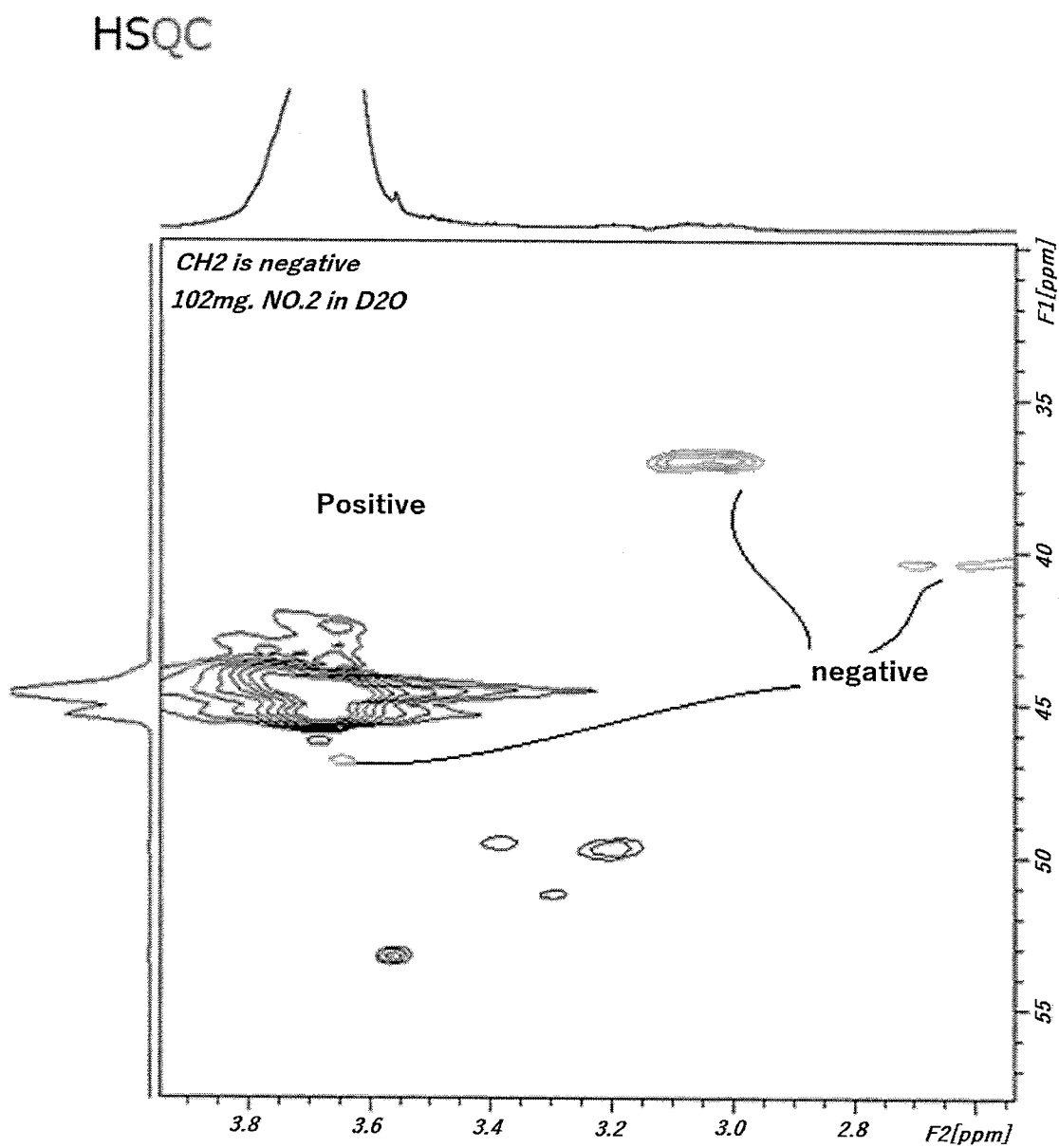
[図 1]



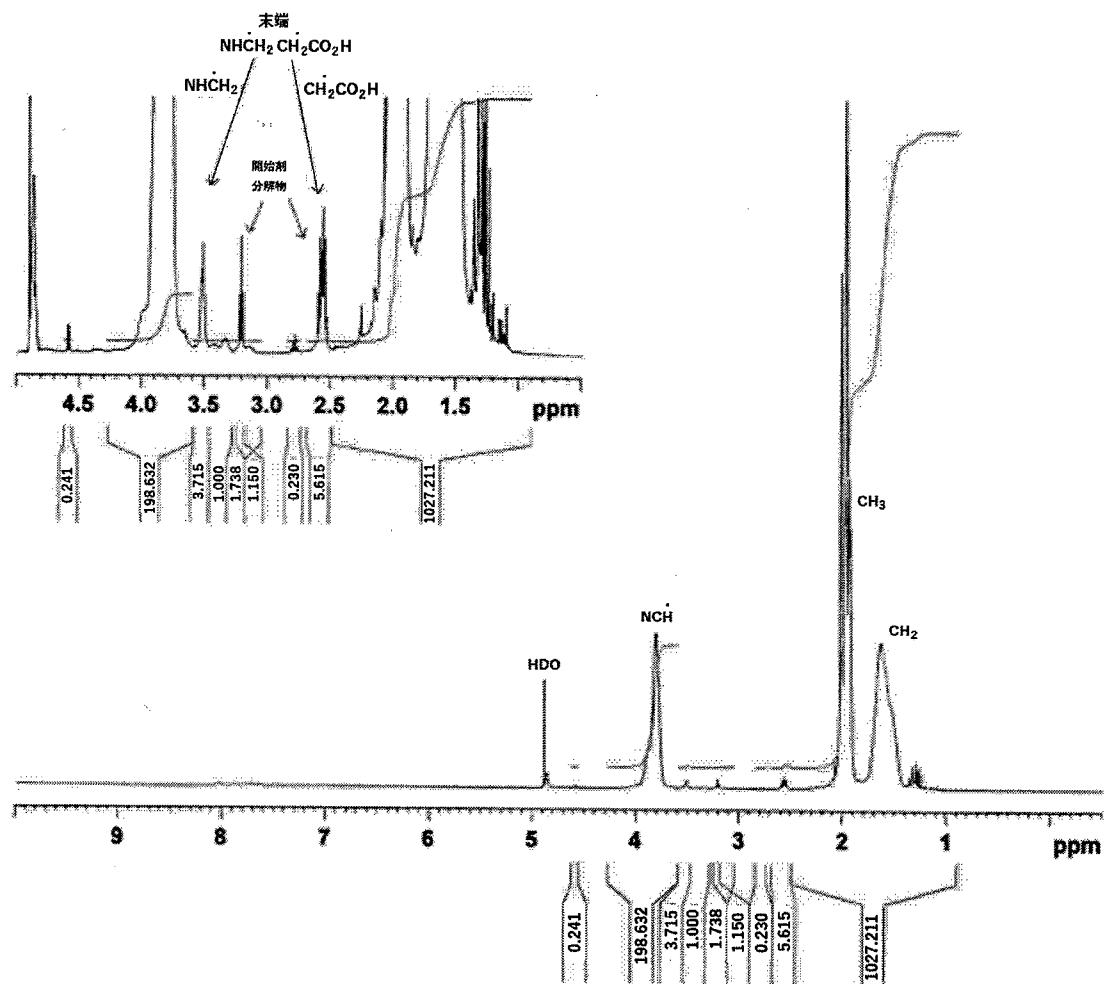
[図 2]



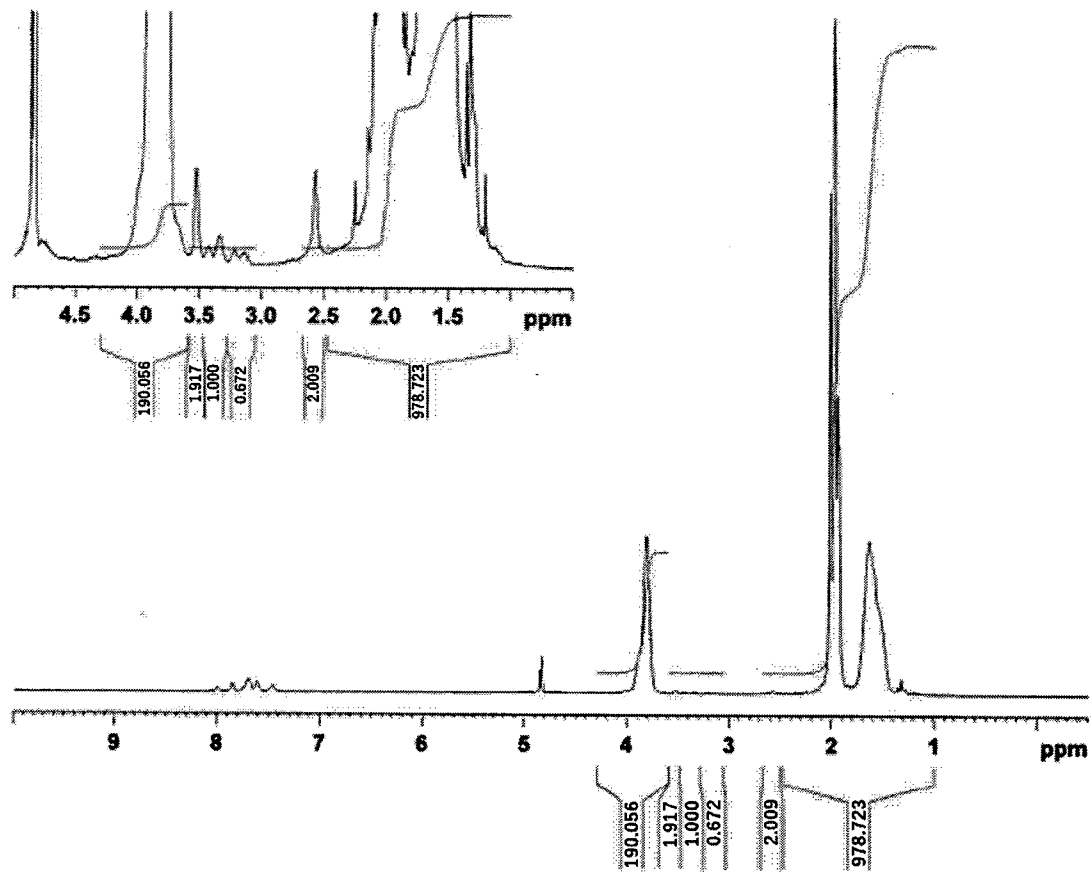
[図 3]



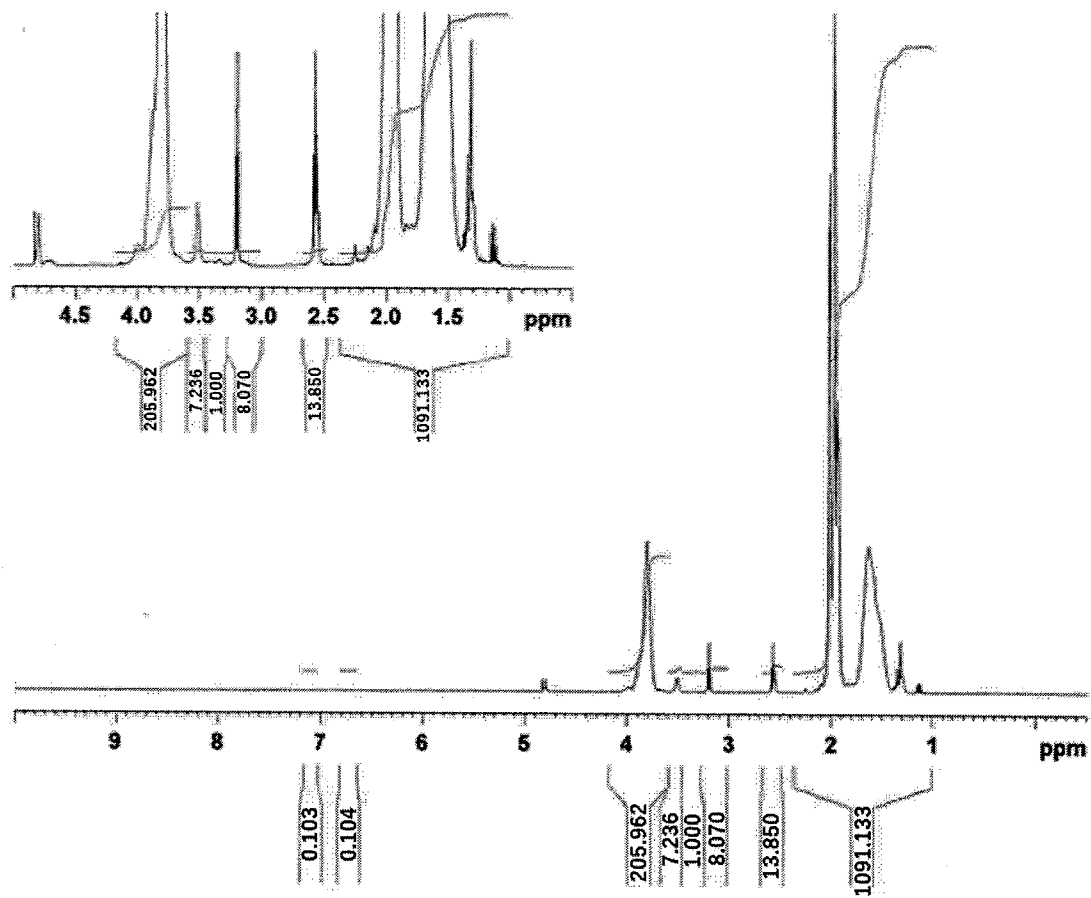
[図 4]



[図 5]



[図 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08F 26/02**(2006.01)i

FI: C08F26/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F26/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-43374 A (SHOWA DENKO KK) 16 February 1999 (1999-02-16) claims, examples	1-8, 12-16
X	GB 1082016 A (MONSANT COMPANY) 06 September 1967 (1967-09-06) page 1, left column, line 20, example 1	1-16
A	US 2231905 A (E. I. DUPONT DE NEMOURS & COMPANY) 18 February 1941 (1941-02-18) page 4, lines 40, 41	1-16
A	JP 2001-122911 A (SHOWA DENKO KK) 08 May 2001 (2001-05-08) entire text	1-16
A	US 6538088 B1 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 25 March 2003 (2003-03-25) full text	1-16
A	US 2003/0008993 A1 (ISP INVESTMENTS INC.) 09 January 2003 (2003-01-09) full text	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 December 2021

Date of mailing of the international search report

21 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038045

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-158668 A (SANYO CHEMICAL IND., LTD.) 22 July 2010 (2010-07-22) entire text	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/038045

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	11-43374	A	16 February 1999	(Family: none)	
GB	1082016	A	06 September 1967	(Family: none)	
US	2231905	A	18 February 1941	(Family: none)	
JP	2001-122911	A	08 May 2001	(Family: none)	
US	6538088	B1	25 March 2003	US 6599999 B1 EP 870782 A2 BR 9801031 A CA 2234468 A AR 12388 A	
US	2003/0008993	A1	09 January 2003	WO 2003/004541 A1	
JP	2010-158668	A	22 July 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 26/02(2006.01)i FI: C08F26/02														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F26/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 11-43374 A (昭和電工株式会社) 16.02.1999 (1999 - 02 - 16) 特許請求の範囲, 実施例	1-8, 12-16												
X	GB 1082016 A (MONSANT COMPANY) 06.09.1967 (1967 - 09 - 06) Page1 Left-Column Line20, EXAMPLE1	1-16												
A	US 2231905 A (E.I.DUPONT DE NEMOURS & COMPANY) 18.02.1941 (1941 - 02 - 18) Page4, Line 40-41	1-16												
A	JP 2001-122911 A (昭和電工株式会社) 08.05.2001 (2001 - 05 - 08) 全文	1-16												
A	US 6538088 B1 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 25.03.2003 (2003 - 03 - 25) FULL TEXT	1-16												
A	US 2003/0008993 A1 (ISP INVESTMENTS INC.) 09.01.2003 (2003 - 01 - 09) FULL TEXT	1-16												
A	JP 2010-158668 A (三洋化成工業株式会社) 22.07.2010 (2010 - 07 - 22) 全文	1-16												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 06.12.2021		国際調査報告の発送日 21.12.2021												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 久保 道弘 4J 4514 電話番号 03-3581-1101 内線 3457												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/038045

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	11-43374	A	16.02.1999	(ファミリーなし)			
GB	1082016	A	06.09.1967	(ファミリーなし)			
US	2231905	A	18.02.1941	(ファミリーなし)			
JP	2001-122911	A	08.05.2001	(ファミリーなし)			
US	6538088	B1	25.03.2003	US	6599999	B1	
				EP	870782	A2	
				BR	9801031	A	
				CA	2234468	A	
				AR	12388	A	
US	2003/0008993	A1	09.01.2003	WO	2003/004541	A1	
JP	2010-158668	A	22.07.2010	(ファミリーなし)			