I492955

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I492955 B**

(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：099114087 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 04 月 30 日

(51)Int. Cl.： *C08F2/44 (2006.01)* *C08F2/06 (2006.01)*
C08F12/36 (2006.01) *C08F20/20 (2006.01)*

(30)優先權：2009/05/01 日本 2009-112337

(71)申請人：日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：原口將幸 HARAGUCHI, MASAYUKI (JP) ；武藏秀樹 MUSASHI, HIDEKI (JP) ；
畑山覺 HATAYAMA, SATORU (JP) ；小澤雅昭 OZAWA, MASAAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1130399C

Tomohiro Hirano et al, "Synthesis and Characterization of Soluble Hyperbranched Polymer via Initiator-Fragment Incorporation Radical Polymerization of Divinylbenzene with Dimethyl 2,2 - Azobisisobutyrate", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 664-670 (2006).

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：4 共 36 頁

(54)名稱

超支鏈聚合物之製造方法

METHOD FOR PRODUCING HIGHLY BRANCHED POLYMER

(57)摘要

本發明係提供一種未使用聚合抑制劑而可控制分子量，又，即使以工業規模大量製造時，仍可製造安全地且分子量被控制之聚合物的超支鏈聚合物之製造方法。

本發明之超支鏈聚合物的製造方法，其特徵在於：使於分子內具有 2 個以上之自由基聚合性雙鍵的單體 A，在相對於該單體 A 1 莫耳之 5 莫耳%~200 莫耳%之量的聚合起始劑 B 的存在下，以較該聚合起始劑 B 之 10 小時半衰期溫度高 20℃以上之溫度聚合。

I492955

公告本

777763

發明專利說明書

（本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：099114087

(IPC分類) (2006.01)

※申請日：99年04月30日　※IPC分類：(IPC分類) (2006.01)

(IPC分類) (2006.01)

(IPC分類) (2006.01)

一、發明名稱：（中文／英文）

超支鏈聚合物之製造方法

Method for producing highly branched polymer

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種未使用聚合抑制劑而可控制分子量，又，即使以工業規模大量製造時，仍可製造安全地且分子量被控制之聚合物的超支鏈聚合物之製造方法。

本發明之超支鏈聚合物的製造方法，其特徵在於：使於分子內具有2個以上之自由基聚合性雙鍵的單體A，在相對於該單體A 1莫耳之5莫耳%~200莫耳%之量的聚合起始劑B的存在下，以較該聚合起始劑B之10小時半衰期溫度高20℃以上之溫度聚合。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

（一）本案指定代表圖為：無。

（二）本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種藉由使具有2個以上自由基聚合性雙鍵之單體在自由基聚合起始劑之存在下進行聚合所得到之超支鏈聚合物的製造方法。詳而言之，係該超支鏈聚合物之分子量容易控制，且即使在擴大成工業規模時亦可安全地實施之製造方法。

【先前技術】

用以製造超支鏈聚合物（Hyper branch polymer）之方法，已提出使具有2個以上自由基聚合性雙鍵之單體在自由基聚合起始劑之存在下聚合的方法。例如，已提出具有2個乙烯基之二乙烯基化合物、或具有2個甲基丙烯酸基之二甲基丙烯酸化合物、與偶氮系聚合起始劑之所謂起始劑斷片組入型（共）聚合所得到之超支鏈聚合物的製造方法（參照專利文獻1、2及非專利文獻1~3）。

此等先前所提出之超支鏈聚合物的製造方法之特徵，係在於使用具有2個以上自由基聚合性雙鍵之單體、與相對於該單體之莫耳數爲等莫耳以上之自由基聚合起始劑之點。以該單體進行聚合反應，另一方面藉由從該聚合起始劑產生之起始劑斷片自由基與聚合物之成長末端自由基產生停止反應，俾聚合鏈高度地分枝，而高分子鏈未成長化，而得到可溶於有機溶劑等之超支鏈聚合物。

【發明內容】

發明之概要

發明欲解決之課題

依上述方法之超支鏈聚合物的製造，一般係依據以往之自由基聚合方法，具體地將反應原料（具有2個以上自由基聚合性雙鍵之單體）與自由基聚合起始劑投入於溶劑，以反應溫度 70~80℃，亦即即使展開聚合溫度來看，亦以於自由基聚合起始劑之10小時半衰期溫度之-30℃~+15℃的溫度範圍進行反應之條件實施（非專利文獻4）。

但，具有2個以上自由基聚合性雙鍵之單體間之聚合反應係非常快進行，另外，若從自由基聚合起始劑產生之起始劑斷片自由基的數目較單體聚合的反應部位之數目相對地少，起始劑斷片自由基所產生之停止反應會緩慢地進行，因而，超支鏈聚合物之分子量較預期更進行高分子量化，其結果，即使於有機溶劑之不溶化或溶解於有機溶劑，亦會引起白濁化等所得到之聚合物缺乏實用性者之問題仍存在。

又，爲了控制分子量，即使採用添加聚合抑制劑之方法（專利文獻1、非專利文獻3），不僅幾乎無助於分子量控制，而且聚合物之成長末端自由基與聚合抑制劑進行反應，而聚合抑制劑成分組入於超支鏈聚合物內，有時對所得到之聚合物的物性造成不良影響。

用以解決課題之方法

本發明人等係爲解決上述課題，經專心研究之結果，發現使自由基聚合起始劑之 10 小時半衰期溫度約-30℃~+15℃的溫度範圍一般構成之自由基聚合反應的反應溫度，設定於較 10 小時半衰期溫度高 20℃以上之溫度而成爲聚合反應，俾不使用聚合抑制劑，所得到之超支鏈聚合物的分子量容易控制。

進一步，發現藉製造條件之選擇，亦即，以溶劑之回流溫度，藉於被加熱之溶劑的原料溶液之滴入而製造聚合物，即使以工業規模大量製造時，仍可安全地製造且分子量被控制之超支鏈聚合物，終完成本發明。

亦即，本發明之第 1 觀點，係關於一種超支鏈聚合物之製造方法，其特徵在於：使於分子內具有 2 個以上之自由基聚合性雙鍵的單體 A，在相對於該單體 A 1 莫耳之 5 莫耳%~200 莫耳%之量的聚合起始劑 B 的存在下，以較該聚合起始劑 B 之 10 小時半衰期溫度高 20℃以上之溫度聚合。

第 2 觀點，係關於第 1 觀點之製造方法，其係使前述聚合之反應在有機溶劑中進行。

第 3 觀點，係關於第 2 觀點之製造方法，其係使含有前述單體 A、前述聚合起始劑 B 及前述有機溶劑之溶液，藉由滴入保持在較該聚合起始劑 B 之 10 小時半衰期溫度高 20℃以上之溫度的該有機溶劑中，以進行前述聚合反應。

第 4 觀點，係關於第 2 或 3 觀點之製造方法，其係使

前述聚合反應在前述有機溶劑之回流溫度下進行。

第 5 觀點，係關於第 1~4 觀點中任一項之製造方法，其中前述單體 A 爲至少具有一個乙烯基或（甲基）丙烯酸基中任一者之化合物。

第 6 觀點，係關於第 5 觀點之製造方法，其中前述單體 A 爲二乙烯基化合物或二（甲基）丙烯酸酯化合物。

第 7 觀點，係關於第 6 觀點之製造方法，其中前述單體 A 爲二乙烯基苯或乙二醇二（甲基）丙烯酸酯。

第 8 觀點，係關於第 1~7 觀點中任一項之製造方法，其中前述聚合起始劑 B 爲偶氮系聚合起始劑。

第 9 觀點，係關於第 8 觀點之製造方法，其中前述聚合起始劑 B 爲具有 30~120℃之 10 小時半衰期溫度之起始劑。

第 10 觀點，係關於第 9 觀點之製造方法，其中前述聚合起始劑 B 爲具有 40~70℃之 10 小時半衰期溫度之起始劑。

第 11 觀點，係關於第 10 觀點之製造方法，其中前述聚合起始劑 B 爲 2,2'-偶氮雙異酪酸二甲酯或 2,2'-偶氮雙（2-甲基丁腈）。

第 12 觀點，係關於第 2~11 觀點中任一項之製造方法，其中前述有機溶劑爲在大氣壓下具有 90~200℃之沸點的有機溶劑。

第 13 觀點，係關於第 1~12 觀點中任一項之製造方法，其中前述超支鏈聚合物爲具有以凝膠滲透色層分析之聚

苯乙烯換算所測定之 1,000~200,000 的重量平均分子量（Mw）之聚合物。

發明之效果

本發明之製造方法係不須所謂聚合抑制劑之添加的方法，而可以簡單的方法控制分子量而製造超支鏈聚合物，而且，可控制於可使所得到之超支鏈聚合物的重量平均分子量溶解於溶劑之範圍。

又，本發明之製造方法係藉由採用所謂回流下之聚合的方法及/或於被加熱之溶劑的原料溶液之滴入方法，可使聚合溫度控制成一定，可控制所得到之超支鏈聚合物安定之分子量，同時即使以工業規模大量製造時，可安全地製造且分子量被控制之超支鏈聚合物。

用以實施發明之形態

如前述般，利用至今所提出之自由基聚合反應的超支鏈聚合物之製造方法時，係很難控制分子量，所得到之聚合物其後的用途受限制，缺乏實用性之問題仍存在。

對於此課題，本發明人等係首先從自由基聚合起始劑產生之起始劑斷片自由基並非不足而所供給之條件，在一般自由基聚合反應所採用之反應溫度，亦即自由基聚合起始劑之 10 小時半衰期溫度（亦稱爲 T_{10}）之 -30℃ ~+15℃ 的溫度範圍，設定於較 T_{10} 高 20℃ 以上，較佳係高 25℃ 以上之溫度範圍（以下亦稱爲預設溫度）。藉此，自由基

聚合起始劑之分解會迅速進行，起始劑斷片自由基與聚合物之成長末端自由基之停止反應未停滯而進行，可製造具有可溶於有機溶劑等之分子量範圍的超支鏈聚合物。

又，爲控制分子量係反應系迅速達到前述之預設溫度，且反應之間，使反應溫度在預設溫度控制成一定變成很重要。尤其，若考慮工業規模之實施，反應系變成非常大容量，以一次投入反應原料之方法中，有系統之溫度不安定的問題。進一步，預設此自由基聚合反應係酸、鹼中和反應之 5~10 倍的發熱反應，藉存在於反應系之溶劑的種類係受反應熱急速地達到沸點，不僅反應溫度未一定，亦有產生爆炸等的危險之虞。

對於此等之課題，本發明人等係採用使反應原料（單體、起始劑）滴入於加熱至高溫的溶劑之方法。藉此，反應系之溫度未很大地變化，而可縮短自由基聚合起始劑達到預設溫度之時間，可徐緩地且連續地分解始起劑，可控制超支鏈聚合物之分子量。

進一步，本發明人等係使溶劑之加熱溫度爲溶劑之回流溫度，在回流下進行聚合反應，俾維持反應系之溫度，同時並謀求系統之安全性，可以工業規模製造實施。

如此，本發明之製造方法，其特徵在於：使於分子內具有 2 個以上之自由基聚合性雙鍵的單體 A，在相對於該單體 A 1 莫耳之 5 莫耳%~200 莫耳%之量的聚合起始劑 B 的存在下，以較該聚合起始劑 B 之 10 小時半衰期溫度高 20℃以上之溫度聚合。

在本發明中，於分子內具有2個以上自由基聚合性雙鍵之單體A係宜至少具有一個乙烯基或（甲基）丙烯酸基之任一者，尤其，宜爲二乙烯基化合物或二（甲基）丙烯酸酯化合物。又，在本發明中，（甲基）丙烯酸酯化合物係謂丙烯酸酯化合物與甲基丙烯酸酯化合物之兩者。例如（甲基）丙烯酸係指丙烯酸與甲基丙烯酸。

如此之單體A可例示如以下之（A1）~（A7）所示之有機化合物。

（A1）乙烯基系烴：

（A1-1）脂肪族乙烯基系烴類：異戊二烯、丁二烯、3-甲基-1,2-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,2-聚丁二烯、戊二烯、己二烯、辛二烯等

（A1-2）脂環式乙烯基系烴：環戊二烯、環己二烯、環辛二烯、降冰片二烯等

（A1-3）芳香族乙烯基系烴：二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、三乙烯基苯、二乙烯基聯苯基、二乙烯基萘、二乙烯基芴、二乙烯基咔唑、二乙烯基吡啶等

（A2）乙烯基酯、烯丙基酯、乙烯基醚、烯丙基醚、乙烯基酮：

（A2-1）乙烯基酯：己二酸二乙烯酯、馬來酸二乙烯酯、酞酸二乙烯酯、異酞酸二乙烯酯、衣康酸二乙烯酯、乙烯基（甲基）丙烯酸酯等

（A2-2）烯丙基酯：馬來酸二烯丙酯、酞酸二烯丙酯、異酞酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、烯丙基（甲基）丙烯酸酯等

（A2-3）乙烯基醚：二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚等

（A2-4）烯丙基醚：二烯丙基醚、二烯丙基氧乙烷、三烯丙基氧乙烷、四烯丙基氧乙烷、四烯丙基氧丙烷、四烯丙基氧丁烷、四甲基烯丙基氧乙烷等

（A2-5）乙烯基酮：二乙烯基酮、二烯丙基酮等

（A3）（甲基）丙烯酸酯：

乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、甘醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、烷氧基鈦三（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯　、2-甲基-1,8-辛二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,9-壬二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,10-癸二醇二（甲基）丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二（甲基）丙烯酸酯、二辛烷甘醇二（甲基）丙烯酸酯、2-羥基-1-丙烯醯氧-3-甲基丙烯醯氧丙烷、2-羥基-1,3-二（甲基）丙烯醯氧丙烷、9,9-雙[4-（2-（甲基）丙烯醯氧乙氧基）苯基]芴、十一碳烯醯氧乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、雙[4-（甲基）丙烯醯基硫苯基]硫醚、雙[2-（甲基）丙

烯醯基硫乙基]硫醚、1,3-金剛烷二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,3-金剛烷二甲醇二（甲基）丙烯酸酯等。

（A4）具有聚伸烷基甘醇鏈之乙烯基系化合物：

聚乙二醇（分子量 300）二（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇（分子量 500）二（甲基）丙烯酸酯等

（A5）含氮之乙烯基系化合物：

二烯丙基胺、二烯丙基三聚異氰酸酯、二烯丙基三聚氰酸酯、亞甲基雙（甲基）丙烯醯胺、雙馬來醯亞胺等

（A6）含矽之乙烯基系化合物：

二甲基二乙烯基矽烷、二乙烯基甲基苯基矽烷、二苯基二乙烯基矽烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氨烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二矽氨烷、二乙氧基二乙烯基矽烷等

（A7）含氟之乙烯基系化合物：

1,4-二乙烯基全氟丁烷、1,4-二乙烯基八氟丁烷、1,6-二乙烯基全氟己烷、1,6-二乙烯基十二氟己烷、1,8-二乙烯基全氟辛烷、1,8-二乙烯基十六氟辛烷等

此等之中，較佳者係上述（A1-3）群的芳香族乙烯基系烴化合物、（A2）群之乙烯基酯、烯丙基酯、乙烯

基醚、烯丙基醚及乙烯基酮、（A3）群之（甲基）丙烯酸酯、（A4）群之具有聚伸烷基甘醇鏈的乙烯基系化合物、以及（A5）群之含氮的乙烯基系化合物，尤佳者係屬於（A1-3）群之二乙烯基苯、屬於（A2）群之酞酸二烯丙酯、屬於（A3）群之乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,3-金剛烷二甲醇二（甲基）丙烯酸酯、以及屬於（A5）群之亞甲基雙（甲基）丙烯醯胺，此等之中更宜爲二乙烯基苯及乙二醇二（甲基）丙烯酸酯。又，單體 A 可爲單一成分，亦可爲此等 2 種以上之混合成分。

在本發明中之聚合起始劑 B 宜使用偶氮系聚合起始劑 B。偶氮系聚合起始劑可舉例如以下之（1）~（5）所示之化合物。

（1）偶氮腈化合物：

2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙（2-甲基丁腈）、2,2'-偶氮雙（2,4-二甲基戊腈）、1,1'-偶氮雙（1-環己烷甲腈）、2,2'-偶氮雙（4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈）、2-（胺甲醯基偶氮）異丁腈等：

（2）偶氮醯胺化合物：

2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙（羥甲基）-2-羥乙基]丙醯胺}、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[2-（1-羥基丁基）]丙醯胺}、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-（2-羥乙基）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）、2,2'－偶氮雙（N－環己基－2－甲基丙醯胺）等；

（3）環狀偶氮脒（azoamidine）化合物：

2,2'－偶氮雙[2－（2－咪唑啉－2－基）丙烷]二氯化氫、2,2'－偶氮雙[2－（2－咪唑啉－2－基）丙烷]二硫酸酯二氫化物、2,2'－偶氮雙[2－[1－（2－羥乙基）－2－咪唑啉－2－基]丙烷]二氯化氫、2,2'－偶氮雙[2－（2－咪唑啉－2－基）丙烷]、2,2'－偶氮雙（1－亞胺基－1－吡咯烷酮－2－甲基丙烷）二氯化氫等；

（4）偶氮脒化合物：

2,2'－偶氮雙（2－甲基丙脒）二氯化氫、2,2'－偶氮雙[N－（2－羧乙基）－2－甲基丙脒]四水合物等；

（5）其他：

2,2'－偶氮雙異酪酸二甲酯、4,4'－偶氮雙（4－氰戊酸）、2,2'－偶氮雙（2,4,4－三甲基戊烷）、1,1'－偶氮雙（1－乙醯氧基－1－苯基乙烷）等。

在上述偶氮系聚合起始劑之中，以 10 小時半衰期溫度爲 30~120℃之偶氮系聚合起始劑爲宜，尤以 10 小時半衰期溫度爲 30~70℃之偶氮系聚合起始劑爲宜，又再以 10

小時半衰期溫度爲 40~70℃之偶氮系聚合起始劑爲宜。

符合如此之條件的偶氮系聚合起始劑係在上述偶氮系聚合起始劑之中，尤宜爲 2,2'-偶氮雙異酪酸二甲酯或 2,2'-偶氮雙（2-甲基丁腈）。

前述聚合起始劑 B 係使用相對於前述分子內具有 2 個以上之自由基聚合性雙鍵的單體 A 1 莫耳而言爲 5 莫耳%~200 莫耳%之量，宜以 20 莫耳%~150 莫耳%，更宜以 50 莫耳%~100 莫耳%之量使用之。

又，在本發明之製造方法中係除了前述單體 A、聚合起始劑 B 外，尙可添加具有 1 個自由基聚合性雙鍵之聚合性化合物，亦可共聚合。此等聚合性化合物係可舉例如苯乙烯等之乙烯基化合物、甲基（甲基）丙烯酸酯、第三丁基（甲基）丙烯酸酯等之（甲基）丙烯酸酯化合物等。

本發明之製造方法係對於前述之單體 A 而以特定量之聚合起始劑 B 的存在下聚合時，該聚合方法可舉例如公知之方法例如溶液聚合、分散聚合、沈澱聚合、及塊狀聚合等，其中，宜爲溶液聚合或沈澱聚合。尤其，從分子量控制之點，宜藉由有機溶劑中之溶液聚合而實施反應。

此時所使用之有機溶劑係可舉例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、四氫萘等之芳香族烴系溶劑；正己烷、正庚烷、礦油精、環己烷等之脂肪族或脂環式烴系溶劑；氯化甲烷、溴化甲烷、碘化甲烷、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、全氯乙烯、鄰二氯苯等之鹵系溶劑；醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲氧基丁基乙酸酯、甲基溶纖劑乙酸酯、乙

基溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等之酯系或酯醚系溶劑；二乙基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、丙二醇單甲基醚等之醚系溶劑；丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、二正丁基酮、環己酮等之酮系溶劑；甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、2-乙基己基醇、苯甲基醇、乙二醇、丙二醇等之醇系溶劑； N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺系溶劑；二甲基亞碸等之亞碸系溶劑、N-甲基-2-吡啶烷酮等之雜環式化合物系溶劑、以及此等之2種以上的混合溶劑。

此等之中較佳者係芳香族烴系溶劑、鹵系溶劑、酯系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、亞碸系溶劑。

其中，在大氣壓下宜使用具有 90~200℃之沸點的有機溶劑，尤佳之有機溶劑可舉例如甲苯、二甲苯、鄰二氯苯、醋酸丁酯、二噁烷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、正丙醇等。

使上述聚合反應在有機溶劑之存在下進行時，有機溶劑之含量相對於前述單體 A 的 1 質量份宜爲 1~100 質量份，更宜爲 5~50 質量份。

聚合反應係在常壓、加壓密閉下、或減壓下進行，從裝置及操作之簡單性宜在減壓下實施。又，宜在 N_2 等之惰性氣體環境下進行。

聚合反應係在較前述之聚合起始劑 B 的 10 小時半衰期溫度高 20℃以上之溫度實施，更具體地，係使含有前述單體 A、前述聚合起始劑 B 及前述有機溶劑之溶液，藉由滴入保持在較該聚合起始劑 B 之 10 小時半衰期溫度高 20℃以上之溫度的該有機溶劑中，以進行聚合反應。

又，更佳係在前述有機溶劑之反應壓力下的回流溫度實施聚合反應。

依本發明之製造方法所得到的超支鏈聚合物之重量平均分子量（以下標記爲 Mw）係以凝膠滲透色層分析之聚苯乙烯換算宜爲 1,000~200,000，更宜爲 5,000~100,000，最宜爲 10,000~60,000。

又，聚合反應終了後，可以任意的方法回收所得到之超支鏈聚合物，依需要而實施洗淨等的後處理。從反應溶液回收高分子之方法可舉例如再沈澱等之方法。

【實施方式】

實施例

以下，藉實施例更具體地說明本發明，但本發明不受此等限定。

又，於實施例所使用之試料的調製以及物性之分析所使用的裝置及條件係如下述般。

（1）卡路里計（熱量測定）

裝置：轟產業（股）製 Hybrid 卡路里計

冷媒：丙二醇（2）（GPC）

（2）凝膠滲透色層分析（GPC）

裝置：Tosoh（股）製 HLC-8220 GPC

管柱：Shodex（註冊商標）KF-804L、KF-805L、

管柱溫度：40℃

溶劑：四氫呋喃

檢測器：RI

（3）^{1}H NMR光譜及^{13}C NMR光譜

裝置：日本電子Datam（股）製 JNM-ECA 700

溶劑：$CDCl_3$

內部標準：四甲基矽烷

又，簡稱表示以下之意義。

DVB：二乙烯基苯（新日鐵化學（股）製 DVB-960）

EGDMA：乙二醇二（甲基）丙烯酸酯（新中村化學工業（股）製 1G）

MAIB：2,2'-偶氮雙異酪酸二甲酯（大塚化學（股）製 MAIB、10小時半衰期溫度：67℃）

AMBN：2,2'-偶氮雙（2-甲基丁腈）（大塚化學（股）製 AMBN、10小時半衰期溫度：67℃）

[參考例 1：DVB及MAIB之超支鏈聚合物製造時的反應熱量測定]

於卡路里計之玻璃夾套式反應容器中，置入甲苯（關東化學（股）製，1級）391g，一邊攪拌一邊流入氮氣5分鐘而進行氮氣取代後，使用設定於130℃之溫水槽而加熱至反應容器內溫度成爲100℃。繼而，用以使反應中之反應容器內的溫度保持一定於100℃之恆溫槽的溫度設定於75℃。

於另一1升的反應燒瓶中，置入DVB 21g（160mmol）、MAIB 29g（128mmol）及甲苯（關東化學（股）製、1級）391g，一邊攪拌一邊流入氮氣5分鐘而進行氮取代。此時之反應燒瓶內的溫度爲25℃。

於被加熱至前述玻璃夾套式反應容器中之100℃的甲苯中，從置入DVB及MAIB之前述1升的反應燒瓶，使用滴入幫浦而花60分鐘滴入內容物。滴入終了後，熟成2小時。

滴入中，測定滴入後熟成中的發熱量後，可得到以DVB之莫耳換算產生502.5 kJ/mol的熱量之結果。此係一般以酸與鹼所產生之中和熱爲50~100kJ/mol，但顯示產生約5~10倍高的熱量，確認出本反應產生大量之熱量的製程。

[實施例1：使用DVB及MAIB之超支鏈聚合物的製造（聚合溫度111℃）]

於500ml之反應燒瓶中，置入甲苯（關東化學（股）製、1級）74g，一邊攪拌一邊流入氮氣5分鐘而進行氮

取代，加熱至甲苯進行回流（燒瓶內溫度：111℃）。

於另一之 200ml 的反應燒瓶中，置入 DVB 3.9g（30mmol）、MAIB 5.5g（24mmol）及甲苯（關東化學（股）製、1 級）74g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代。

在於前述 500ml 之反應燒瓶中的回流狀態之甲苯中，從置入 DVB 及 MAIB 之前述 200ml 的反應燒瓶，使用滴入幫浦而花 90 分鐘滴入內容物。滴入終了後，熟成 6 小時。以所得到的反應液之 GPC 的聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 Mw 爲 40,000、分散度：Mw（重量平均分子量）/Mn（數目平均分子量）爲 6.7。

其次，將此反應液使用旋轉蒸發器而餾去甲苯 121g 後，添加於已冷卻至 0℃之甲醇（關東化學（股）製、特級）391g 而使聚合物以漿液狀態沈澱。減壓過濾此漿液，進行真空乾燥，得到白色粉末之目的物 6.1g。

將所得到之目的物的 ^{1}H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜之測定結果表示於圖 1（^{1}H NMR）及圖 2（^{13}C NMR）。

又，以再沈澱精製後的 GPC 所得到之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 Mw 爲 47,000、分散度：Mw/Mn 爲 3.8。

[實施例 2：使用 DVB 及 MAIB 之超支鏈聚合物的製造（聚合溫度 120℃）]

於 500ml 之反應燒瓶中，置入二甲苯（純正化學（股

）製、特級）74g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代，燒瓶內溫度以 120℃加熱至恆定。

於另一之 200ml 的反應燒瓶中，置入 DVB 3.9g（30mmol）、MAIB 5.5g（24mmol）及二甲苯（純正化學（股）製、特級）74g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代。

於前述 500ml 之反應燒瓶中加熱至 120℃二甲苯中，從置入 DVB 及 MAIB 之前述 200ml 的反應燒瓶，使用滴入幫浦而花 90 分鐘滴入內容物。滴入終了後，熟成 6 小時。以所得到的反應液之 GPC 的聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 Mw 爲 21,000、分散度：Mw /Mn 爲 6.1。

其次，將此反應液使用旋轉蒸發器而餾去二甲苯 121g 後，添加於已冷卻至 0℃之甲醇 391g 而使聚合物以漿液狀態沈澱。減壓過濾此漿液，進行真空乾燥，得到白色粉末之目的物 5.2g。

以再沈澱精製後的 GPC 所得到之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 Mw 爲 27,000、分散度：Mw/Mn 爲 3.2。

[實施例 3：使用 DVB 及 AMBN 之超支鏈聚合物的製造（聚合溫度 111℃）]

於 1L 之反應燒瓶中，置入甲苯（關東化學（股）製、1 級）265g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取

代，加熱至甲苯進行回流（燒瓶內溫度：111℃）。

於另一之 500ml 的反應燒瓶中，置入 DVB 15.6g（120mmol）、AMBN 16.2g（84mmol）及甲苯（關東化學（股）製、1 級）265g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代。

在於前述 1L 之反應燒瓶中的回流狀態之甲苯中，從置入 DVB 及 AMBN 之前述 500ml 的反應燒瓶，使用滴入幫浦而花 90 分鐘滴入內容物。滴入終了後，熟成 1 小時。以所得到的反應液之 GPC 的聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 Mw 爲 29,000、分散度：Mw / Mn 爲 6.7。

其次，將此反應液使用旋轉蒸發器而餾去甲苯 427g 後，添加於已冷卻至 0℃之甲醇 1,570g 而使聚合物以漿液狀態沈澱。減壓過濾此漿液，進行真空乾燥，得到白色粉末之目的物 15.7g。

將所得到之目的物的 ^{1}H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜之測定結果表示於圖 3（^{1}H NMR）及圖 4（^{13}C NMR）。

又，以再沈澱精製後的 GPC 所得到之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 Mw 爲 34,000、分散度：Mw/Mn 爲 2.9。

[實施例 4：使用 EGDMA 及 MAIB 之超支鏈聚合物的製造（聚合溫度 111℃）]

於 300ml 之反應燒瓶中，置入甲苯（關東化學（股）製、1 級）79g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮

取代，加熱至甲苯進行回流（燒瓶內溫度：111℃）。

於另一之 200ml 的反應燒瓶中，置入 EGDMA 9.9g（50mmol）、MAIB 5.8g（25mmol）及甲苯（關東化學（股）製、1級）79.2g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代，於冰浴冷卻至 0℃。

在於前述 300ml 之反應燒瓶中的回流狀態之甲苯中，從冷卻至 0℃之 200mL 的反應燒瓶，使用滴入幫浦而花 90 分鐘滴入內容物（溶劑量：（79+79.2）÷9.9=16 質量份/EDGMA）。滴入終了後，熟成 1 小時。以所得到的反應液之 GPC 的聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 Mw 爲 17,000、分散度：Mw / Mn 爲 6.1。

其次，將此反應液添加於己烷 748g，使聚合物以漿液狀態沈澱。減壓過濾此漿液，進行真空乾燥，得到白色粉末之目的物 10.6g。

又，以再沈澱精製後的 GPC 所得到之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 Mw 爲 17,000、分散度：Mw/Mn 爲 4.8。

[實施例 5：實施例 1 之放大例]

將 500 升之反應槽減壓至 10kPa 後，使進行氮截斷之操作實施 3 次而進行氮取代後，置入甲苯（東洋合成工業（股）Cuctus Solvent 製）99kg，於反應槽之夾套中流入 0.2MPaG 之蒸氣，昇溫至槽內溫度達到 111℃。

於另一之 140 升的溶解槽中，以 3 m^3/小時之流量流

動氮氣 10 分鐘，氮取代後，置入 DVB 5.2Kg（40mol）、MAIB 7.4kg（32mol）及甲苯（東洋合成工業（股）Cuctus Solvent 製）89kg，以 1m^3/小時之流量流動氮氣，調製原料溶解液。

此原料溶解液使用膜泵浦而一邊注意以免前述 500 升的反應槽內之溫度低於 110℃，一邊以 2kg/分之滴入量，滴入於甲苯回流下之 500 升反應槽。其後，使用甲苯 10kg 而清洗前述 140 升之溶解槽，同樣地使用膜泵浦而進行該甲苯之滴入後，熟成 6 小時。其後，於前述 500 升反應槽之夾套內流入井水（約 15℃），冷卻反應液。以所得到的反應液之 GPC 的聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 Mw 爲 42,000、分散度：Mw / Mn 爲 7.1。

其次，將前述 500 升反應槽內減壓至 10kPa，於夾套內流入 65℃之溫水，餾去甲苯 160kg。其後，從該 500 升反應槽，將被濃縮之反應液約 48kg 移出至塑膠桶中。

繼而，將 1,000 升之再沉澱槽減壓至 10kPa 後，使進行氮氣截斷之操作實施 3 次而進行氮取代後，置入甲醇（三菱 Gas 化學（股）製）520kg，於再沉澱槽之夾套內流入鹽水，使再沉澱槽內之溫度冷卻至約 0℃。

其後，使 115 升之滴入槽以 3 m^3/小時之流量流動氮氣 10 分鐘，氮取代後，所濃縮之反應液置入於此滴入槽。使置入於滴入槽之反應液，花 1 小時滴入於前述再沈澱槽內之甲醇，使聚合物以漿液狀態沈澱。加壓過濾此漿液，以冷卻至約 0℃之甲醇 52kg 進行塊體洗淨。將所得到

之塊體移動至方墊，靜置真空乾燥機內，以 50℃、10kPa 乾燥 20 小時，得到白色粉末之目的物 8.18kg。

又，以所得到之生成物的 GPC 之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 Mw 爲 48,000、分散度：Mw/Mn 爲 3.5。

[實施例 6：使用 EGDMA 及 MAIB 之超支鏈聚合物的製造（變更溶劑量）]

於 300ml 之反應燒瓶中，置入甲苯（關東化學（股）製、1 級）59g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代，加熱至甲苯進行回流（燒瓶內溫度：111℃）。

於另一之 200ml 的反應燒瓶中，置入 EGDMA 9.9g（50mmol）、MAIB 5.8g（25mmol）及甲苯（關東化學（股）製、1 級）59g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代，於冰浴冷卻至 0℃。

在於前述 300ml 之反應燒瓶中的回流狀態之甲苯中，從冷卻至 0℃之 200mL 的反應燒瓶，使用滴入幫浦而花 90 分鐘滴入內容物（溶劑量：（59+59）÷9.9=12 質量份/EDGMA）。滴入終了後，熟成 1 小時。以所得到的反應液之 GPC 的聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 Mw 爲 33,000、分散度：Mw / Mn 爲 11.1。

其次，將此反應液添加於己烷 748g，使聚合物以漿液狀態沈澱。減壓過濾此漿液，進行真空乾燥，得到白色粉末之目的物 10.9g。

又，以再沈澱精製後的 GPC 所得到之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 Mw 爲 36,000、分散度：Mw/Mn 爲 6.8。

[實施例 7：使用 EGDMA 及 MAIB 之超支鏈聚合物的製造（變更溶劑量）]

於 1L 之反應燒瓶中，置入甲苯（關東化學（股）製、1 級）277g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代，加熱至甲苯進行回流（燒瓶內溫度：111℃）。

於另一之 500ml 的反應燒瓶中，置入 EGDMA 19.8g（100mmol）、MAIB 11.5g（50mmol）及甲苯（關東化學（股）製、1 級）277g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代，於冰浴冷卻至 0℃。

在於前述 1L 之反應燒瓶中的回流狀態之甲苯中，從冷卻至 0℃之 500mL 的反應燒瓶，使用滴入幫浦而花 90 分鐘滴入內容物（溶劑量：（277+277）÷11.5=48 質量份/EDGMA）。滴入終了後，熟成 1 小時。以所得到的反應液之 GPC 的聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 Mw 爲 5800、分散度：Mw / Mn 爲 3.1。

其次，將此反應液添加於己烷 1496g，使聚合物以漿液狀態沈澱。減壓過濾此漿液，進行真空乾燥，得到白色粉末之目的物 19.1g。

又，以再沈澱精製後的 GPC 所得到之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 Mw 爲 6200、分散度：Mw/Mn

爲 2.8。

[實施例 8：實施例 4 之放大例]

將 500 升之反應槽減壓至 10kPa 後，使進行氮截斷之操作實施 3 次而進行氮取代後，置入甲苯（東洋合成工業（股）Cuctus Solvent 製）73kg，於反應槽之夾套中流入 0.2MPaG 之蒸氣，昇溫至槽內溫度達到 111℃。

於另一之 140 升的溶解槽中，以 3 m^3/小時之流量流動氮氣 10 分鐘，氮取代後，置入 EGDMA 12.1Kg（60.1mol）、MAIB 8.4kg（36.6mol）及甲苯（東洋合成工業（股）Cuctus Solvent 製）73kg，以 1m^3/小時之流量流動氮氣，調製原料溶解液。

此原料溶解液使用膜泵浦而一邊注意以免前述 500 升的反應槽內之溫度低於 110℃，一邊以 2kg/分之滴入量，滴入於甲苯回流下之 500 升反應槽。其後，使用甲苯 10kg 而清洗前述 140 升之溶解槽，同樣地使用膜泵浦而進行該甲苯之滴入後，熟成 2 小時。其後，於前述 500 升反應槽之夾套內流入井水（約 15℃），冷卻反應液。以所得到的反應液之 GPC 的聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 Mw 爲 19,000、分散度：Mw / Mn 爲 6.2。

其次，將前述 500 升反應槽內減壓至 10kPa，於夾套內流入 65℃之溫水，餾去甲苯 85kg。其後，從該 500 升反應槽，將被濃縮之反應液約 80kg 移出至塑膠桶中。

繼而，將 1,000 升之再沉澱槽減壓至 10kPa 後，使進

行氮氣截斷之操作實施 3 次而進行氮取代後，置入己烷（三菱商事化學（股）製、製品名：正己烷（高純度））453kg 及乙醇（日本 Alcohol 販賣（股）製、製品名：99 度無水合成醇）151kg，於再沉澱槽之夾套內流入鹽水，使再沉澱槽內之溫度冷卻至約 0℃。

其後，使 115 升之滴入槽以 3 m^3/小時之流量流動氮氣 10 分鐘，氮取代後，所濃縮之反應液置入於此滴入槽。使置入於滴入槽之反應液，花 1 小時滴入於前述再沈澱槽內之己烷/乙醇，使聚合物以漿液狀態沈澱。加壓過濾此漿液，以冷卻至約 0℃之己烷/乙醇（質量比 3/1）140kg 進行塊體洗淨。將所得到之塊體移動至方墊，靜置真空乾燥機內，以 50℃、10kPa 乾燥 19 小時，得到白色粉末之目的物 11.6kg。

又，以所得到之生成物的 GPC 之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 Mw 爲 22,000、分散度：Mw/Mn 爲 3.3。

[比較例 1：使用 DVB 及 MAIB 之超支鏈聚合物的製造（聚合溫度 80℃）]

於 500ml 之反應燒瓶中，置入甲苯（關東化學（股）製、1 級）74g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代，加熱至甲苯成爲 80℃。

於另一之 200ml 的反應燒瓶中，置入 DVB 3.9g（30mmol）、MAIB 5.5g（24mmol）及甲苯（關東化學（股

）製、1 級）74g，一邊攪拌一邊流入氮氣 5 分鐘而進行氮取代。

於前述 500ml 之反應燒瓶中加熱至 80℃之甲苯中，從置入 DVB 及 MAIB 之前述 200ml 的反應燒瓶，使用滴入幫浦而花 90 分鐘滴入內容物。滴入終了後，熟成 6 小時。以所得到的反應液之 GPC 的聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 Mw 爲 570,000、分散度：Mw /Mn 爲 45.1。

其次，將此反應液使用旋轉蒸發器而餾去甲苯 121g 後，添加於已冷卻至 0℃之甲醇 391g 而使聚合物以漿液狀態沈澱。減壓過濾此漿液，進行真空乾燥，得到白色粉末之目的物 5.7g。

以再沈澱精製後的 GPC 所得到之聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 Mw 爲 580,000、分散度：Mw/Mn 爲 15.7。

[表1]

	單體	聚合起始劑	T_{10}(℃)	聚合溫度 T(℃)	$T-T_{10}$ (℃)	Mw(上段) Mw/Mn(下段) 精製前	Mw(上段) Mw/Mn(下段) 精製後	收率 (%)
實施例1	DVB	MAIB	67	111	44	40,000 6.7	47,000 3.8	68
實施例2	DVB	MAIB	67	120	53	21,000 6.1	27,000 3.2	59
實施例3	DVB	AMBN	67	111	44	29,000 6.7	34,000 2.9	50
實施例5	DVB	MAIB	67	111	44	42,000 7.1	48,000 3.5	69
實施例4	EGDMA	MAIB	67	111	44	17,000 6.1	17,000 4.8	71
實施例6	EGDMA	MAIB	67	111	44	33,000 11.1	36,000 6.8	73
實施例7	EGDMA	MAIB	67	111	44	5,800 3.1	6,200 2.8	64
實施例8	EGDMA	MAIB	67	111	44	19,000 6.2	22,000 3.3	70
比較例1	DVB	MAIB	67	80	13	570,000 45.1	580,000 15.7	65

T_{10}: 10小時半衰期溫度

如示於上述實施例1~實施例8，藉由使聚合溫度設定於較10小時半衰期溫度高約40℃以上之溫度，可製造分子量被控制之超支鏈聚合物，尤其即使在工業規模上放大時（實施例5及實施例8），亦可製造分散度狹窄的分子量被控制的超支鏈聚合物。

另外，以較10小時半衰期溫度高約10℃之溫度實施製造之比較例1係成爲非常高分子量且分子量分布亦非常廣的聚合物。

又，變更對於單體A之量的聚合溶劑量的實施例4（

16 質量份）、實施例 6（12 質量份）及實施例 7（48 質量份）所示般，可確認藉由調節單體 A 之聚合濃度，可控制所得到之超支鏈聚合物的分子量。

[實施例 9~11：起始劑莫耳比的影響]

於 50ml 之反應燒瓶中，置入於表 2 記載之量的 DVB 及 MAIB、以及甲苯 4.7g，一邊攪拌，一邊流入氮氣 5 分鐘而氮取代。將此反應液加熱至內溫 100℃直接以 100℃攪拌 1 小時。進行此反應物之 GPC 分析，測定以聚苯乙烯換算之重量平均分子量 Mw、及分散度：Mw/Mn。結果一併表示於表 2 中。

[表2]

	DVB		MAIB		Mw	Mw/Mn
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]		
實施例9	0.130	1.0	0.115	0.5	445,000	152
實施例10	0.130	1.0	0.230	1.0	21,000	10
實施例11	0.130	1.0	0.460	2.0	2,900	2.4

上述實施例 9~實施例 11 所示般，可確認出藉由調節聚合起始劑之置入莫耳比，可控制所得到之超支鏈聚合物的分子量。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：特許第 4009700 號公報

專利文獻 2：特開 2008 - 38110 號公報

非專利文獻 1：Tsuneyuki Sato,Nobuyuki Sato,

Makiko Seno,Tomohiro Hirano,J.Polymm,Sci,Part A.41, 3038 - 3407 (2003)

非專利文獻 2：Tomohiro Hirano, Naoki Higashida, Hongwai Wang,Makiko Seno, Tsuneyuki Sato,J.Appl. Polym.Sci.,100,664 - 670 (2006)

非專利文獻 3：Tomohiro Hirano, Hiroshi Ihara, Takashi Miyagi,Hongwei,Wang,Makiko Seno, Tsuneyuki Sato,Macromol. Chem. Phys., 206,860~868 (2005)

非專利文獻 4：高分子學會編，高分子之合成與反應 (1)，共立出版，33 (1992)

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示於實施例 1 製造之超支鏈聚合物的 ^{1}H NMR 光譜圖。

圖 2 係表示於實施例 1 製造之超支鏈聚合物的 ^{13}C NMR 光譜圖。

圖 3 係表示於實施例 3 製造之超支鏈聚合物的 ^{1}H NMR 光譜圖。

圖 4 係表示於實施例 3 製造之超支鏈聚合物的 ^{13}C NMR 光譜圖。

空白頁

P1~2

七、申請專利範圍：

1.一種超支鏈聚合物之製造方法，其特徵在於：使於分子內具有 2 個以上之自由基聚合性雙鍵的單體 A，在相對於該單體 A 1 莫耳之 5 莫耳%~200 莫耳%之量的聚合起始劑 B 的存在下，以較該聚合起始劑 B 之 10 小時半衰期溫度高 20℃以上之溫度，且於有機溶劑中、回流下聚合。

2.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其係使含有前述單體 A、前述聚合起始劑 B 及前述有機溶劑之溶液，藉由滴入保持在較該聚合起始劑 B 之 10 小時半衰期溫度高 20℃以上之溫度的該有機溶劑中，以進行前述聚合反應。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造方法，其中前述單體 A 爲至少具有一個乙烯基或（甲基）丙烯酸基中任一者之化合物。

4.如申請專利範圍第 3 項之製造方法，其中前述單體 A 爲二乙烯基化合物或二（甲基）丙烯酸酯化合物。

5.如申請專利範圍第 4 項之製造方法，其中前述單體 A 爲二乙烯基苯或乙二醇二（甲基）丙烯酸酯。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造方法，其中前述聚合起始劑 B 爲偶氮系聚合起始劑。

7.如申請專利範圍第 6 項之製造方法，其中前述聚合起始劑 B 爲具有 30~120℃之 10 小時半衰期溫度之起始劑。

8.如申請專利範圍第 7 項之製造方法，其中前述聚合起始劑 B 爲具有 40~70℃之 10 小時半衰期溫度之起始

劑。

9.如申請專利範圍第 8 項之製造方法，其中前述聚合起始劑 B 爲 2,2'-偶氮雙異酪酸二甲酯或 2,2'-偶氮雙（2-甲基丁腈）。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造方法，其中前述有機溶劑爲在大氣壓下具有 90~200℃之沸點的有機溶劑。

11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造方法，其中前述超支鏈聚合物爲具有以凝膠滲透色層分析之聚苯乙烯換算所測定之 1,000~200,000 的重量平均分子量（Mw）之聚合物。

12. 一種超支鏈聚合物之製造方法，其特徵在於：使於分子內具有 2 個以上之自由基聚合性雙鍵的單體 A，在相對於該單體 A 1 莫耳之 5 莫耳%~200 莫耳%之量的聚合起始劑 B 的存在下，以較該聚合起始劑 B 之 10 小時半衰期溫度高 40℃以上之溫度聚合。

13. 如申請專利範圍第 12 項之製造方法，其係使前述聚合之反應在有機溶劑中進行。

14. 如申請專利範圍第 13 項之製造方法，其係使含有前述單體 A、前述聚合起始劑 B 及前述有機溶劑之溶液，藉由滴入保持在較該聚合起始劑 B 之 10 小時半衰期溫度高 40℃以上之溫度的該有機溶劑中，以進行前述聚合反應。

圖1

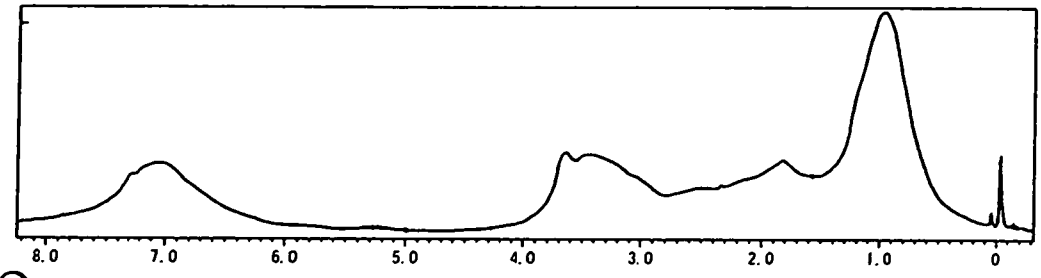

8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0

圖2

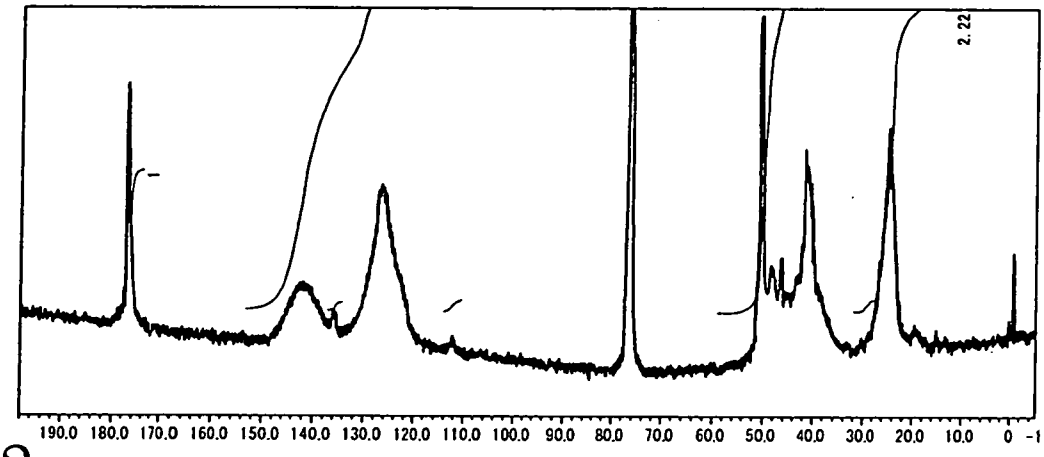

2.22
190.0 180.0 170.0 160.0 150.0 140.0 130.0 120.0 110.0 100.0 90.0 80.0 70.0 60.0 50.0 40.0 30.0 20.0 10.0 0 -1

圖3

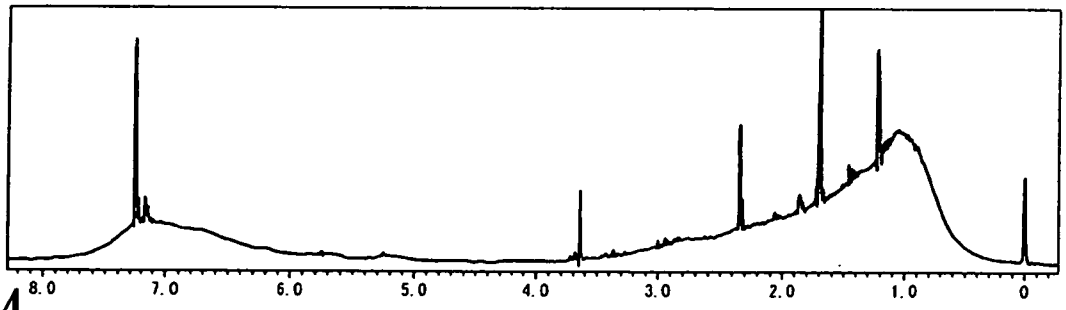
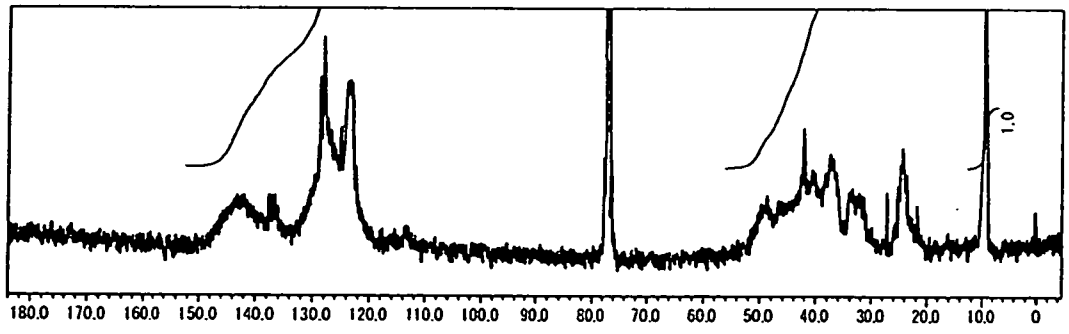

8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0

圖4


1.0
180.0 170.0 160.0 150.0 140.0 130.0 120.0 110.0 100.0 90.0 80.0 70.0 60.0 50.0 40.0 30.0 20.0 10.0 0