(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1820030 B
(45)授权公告日 2010.10.06

(21)申请号 200480004367.5

(22)申请日 2004.02.17

(30)优先权数据
38590/2003 2003.02.17 JP
331544/2003 2003.09.24 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2005.08.17

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2004/001707 2004.02.17

(87)PCT申请的公布数据
WO2004/072126 JA 2004.08.26

(73)专利权人 大塚化学株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 山子茂 吉田润一 龟岛隆

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 王健

(51)Int.Cl.
C08F 4/00(2006.01)

(56)对比文件
WO 2001000691 A, 全文.
US 4124633 A,1978.11.07, 全文.
WO 2000024790 A,2000.05.04, 全文.

审查员 曹敏芳

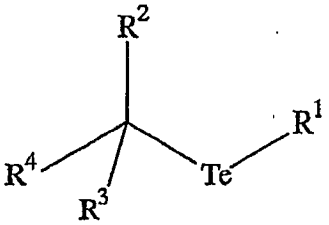
权利要求书 1 页 说明书 15 页

(54)发明名称

活性自由基聚合物的制造方法以及聚合物

(57)摘要

一种活性自由基聚合物的制造方法，其特征在于使用式(1)所示的有机碲化合物、偶氮类聚合引发剂聚合乙烯基单体；以及能够通过该方法得到的活性自由基聚合物。

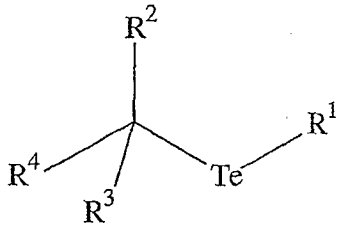


(1)

式中，R^1表示C_1～C_8烷基、芳基、取代芳基或芳族杂环基。R^2及R^3表示氢原子或C_1～C_8烷基。R^4表示芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、氧羰基或氰基。

CN 1820030 B

1. 一种活性自由基聚合物的制造方法，其特征在于使用式 (1) 所示的有机碲化合物和偶氮类聚合引发剂聚合乙烯基单体，



(1)

式中，R^1 表示 C_1 ～ C_8 烷基、芳基、取代芳基或芳族杂环基；R^2 及 R^3 表示氢原子或 C_1 ～ C_8 烷基；R^4 表示芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、氧羰基或氰基。

2. 如权利要求 1 所述的活性自由基聚合物的制造方法，其中聚合温度为 40 ～ 100℃，聚合时间为 1 ～ 15 小时。

3. 如权利要求 2 所述的活性自由基聚合物的制造方法，其中聚合温度为 40 ～ 80℃，聚合时间为 1 ～ 5 小时。

4. 如权利要求 1 所述的活性自由基聚合物的制造方法，其中式 (1) 所示的有机碲化合物的 R^4 表示芳基、氧羰基或氰基。

5. 如权利要求 1 ～ 4 任一项所述的制造方法，其中，乙烯基单体为选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 -2- 羟基乙基酯、(甲基) 丙烯酸、N,N- 二甲基氨基乙基 (甲基) 丙烯酰胺、2-(二甲基氨基) 乙基 (甲基) 丙烯酸酯、苯乙烯、α - 甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对氯苯乙烯、2- 乙烯基噻吩、N- 甲基 -2- 乙烯基吡咯、1- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮、2- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶、丁二烯、异戊二烯、4- 甲基 -1,4- 己二烯、7- 甲基 -1,6- 辛二烯、(甲基) 丙烯腈、(甲基) 丙烯酰胺、N- 甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N- 异丙基 (甲基) 丙烯酰胺、N,N- 二甲基 (甲基) 丙烯酰胺中的 1 种以上。

6. 权利要求 1 中的式 (1) 所示的有机碲化合物与偶氮类聚合引发剂的混合物。

7. 权利要求 6 所述的混合物，其中，相对于权利要求 1 中的式 (1) 所示的有机碲化合物 1mol，含有偶氮类聚合引发剂 0.1 ～ 100mol。

活性自由基聚合物的制造方法以及聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及活性自由基聚合物的制造方法以及能够通过该方法得到的活性自由基聚合物。

技术背景

[0002] 活性自由基聚合是一种在保持自由基聚合的简便性和通用性的同时能够实现分子结构的精密控制的聚合法，并在新的高分子材料的合成中发挥着极大的威力。作为活性自由基聚合的代表性实例，乔治等人报告了使用 TEMPO(2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基）作为引发剂的活性自由基聚合（参阅例如专利文献 1)。

[0003] 专利文献 1 :特开平 6-199916 号公报（权利要求 1,实施例 I ～ X)。

发明内容

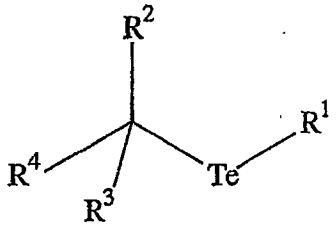
[0004] 尽管该专利文献 1 的方法能够控制分子量以及分子量分布，但是必需较高的聚合温度，难以适用于具有热不稳定性的官能团的单体。此外，也不适合高分子末端的官能团的改性控制。即，如果考察专利文献 1 的实施例，除了有两个实施例是关于苯乙烯与月桂烯的共聚之外，全部都记载的是关于苯乙烯的聚合，在聚合苯乙烯时在 123 ～ 150℃的高聚合温度下聚合 7 小时以上，并且视情形通过聚合 12.9 ～ 69 小时，得到 86 ～ 92％的转化率、PD ＝ 1.2 ～ 1.4。像这样在 123℃以上的高温下也需要 7 小时以上的聚合时间，即使在这种情况下转化率也在 92％以下。

[0005] 本发明的课题在于提供一种通过使用式 (1) 所示的有机碲化合物与偶氮类聚合引发剂聚合乙烯基单体，能够实现精密的分子量及分子量分布 (PD ＝ Mw/Mn) 的控制的活性自由基聚合物的制造方法以及该聚合物。

[0006] 本发明的目的在于提供一种能够在温和的条件下、在短时间内且高收率地实现精密的分子量及分子量分布 (PD ＝ Mw/Mn) 的控制的活性自由基聚合物的制造方法以及该聚合物。

[0007] 本发明涉及一种活性自由基聚合物的制造方法，其特征在于使用式 (1) 所示的有机碲化合物、偶氮类聚合引发剂聚合乙烯基单体，并涉及能够通过该方法得到的活性自由基聚合物。

[0008]



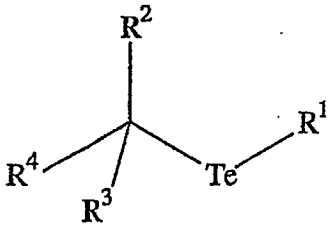
(1)

[0009] （式中，R^1 表示 C_1 ～ C_8 烷基、芳基、取代芳基或芳族杂环基。R^2 及 R^3 表示氢原子或 C_1 ～ C_8 烷基。R^4 表示芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、氧羰基或氰基。）

[0010] 根据本发明，提供了一种能够在温和的条件下、在短时间内实现精密的分子量及分子量分布控制的活性自由基聚合物的制造方法。此外，通过本发明的聚合方法得到的活性自由基聚合物可以容易地将末端基团转化为其他的官能团，进而可以用作大分子单体(macromonomer)的合成、作为交联点的利用、相容剂、嵌段聚合物的原料等。

[0011] 本发明的活性自由基聚合物是通过使用式(1)所示的有机碲化合物与偶氮类聚合引发剂，使乙烯基单体聚合而制造的。

[0012]



(1)

[0013] (式中，R^1 表示 C_1 ～ C_8 烷基、芳基、取代芳基或芳族杂环基。R^2 及 R^3 表示氢原子或 C_1 ～ C_8 烷基。R^4 表示芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、氧羰基或氰基。)

[0014] 本发明所使用的有机碲化合物是式(1)所示的化合物。

[0015] R^1 所表示的基团具体为如下所述。

[0016] 作为 C_1 ～ C_8 烷基，可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等含有1～8个碳原子的直链、支链或者环状烷基。作为优选的烷基，可以是含有1～4个碳原子的直链或支链的烷基，更优选甲基、乙基或正丁基。

[0017] 作为芳基，可以列举苯基、萘基等；作为取代的芳基，可以列举具有取代基的苯基、具有取代基的萘基等；作为芳族杂环基，可以列举吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基等。作为上述具有取代基的芳基的取代基，可以列举例如卤素原子、羟基、烷氧基、氨基、硝基、氰基、$-COR^5$ 所表示的含羰基基团(R^5 = C_1 ～ C_8 烷基、芳基、C_1 ～ C_8 烷氧基、芳氧基)、磺酰基、三氟甲基等。作为优选的芳基，可以是苯基、三氟甲基取代的苯基。此外，这些取代基可以是单取代或者双取代，优选在对位取代或者邻位取代。

[0018] R^2 及 R^3 所表示的各个基团具体如下所述。

[0019] 作为 C_1 ～ C_8 烷基，可以列举与上述 R^1 所示的烷基相同的基团。

[0020] R^4 所表示的各个基团具体如下所述。

[0021] 作为芳基、取代芳基、芳族杂环基，可以列举与上述 R^1 所示的基团相同的基团。

[0022] 作为酰基，可以列举甲酰基、乙酰基、苯甲酰基等。

[0023] 作为氧羰基，优选 $-COOR^6$(R^6 = H、C_1 ～ C_8 的烷基、芳基)所表示的基团，例如羧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、正丁氧基羰基、仲丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、正戊氧基羰基、苯氧基羰基等。作为优选的氧羰基，可以是甲氧基羰基、乙氧基羰基。

[0024] 作为优选的 R^4 所表示的各个基团，可以是芳基、取代芳基、氧羰基或氰基。作为优选的芳基，可以是苯基。作为优选的取代芳基，可以是卤素原子取代的苯基、三氟甲基取代的苯基。此外，当这些取代基为卤原子时，可以被1～5个取代基取代。当取代基为烷氧基或三氟甲基时，可以被1个或2个取代基取代，当被1个取代基取代时，优选在对位或者邻位；当被2个取代基取代时，优选在间位。作为优选的氧羰基，可以是甲氧基羰基、乙氧基羰

基。

[0025] 作为优选的式 (1) 所示的有机碲化合物，可以是 R^1 表示 C_1 ～ C_4 烷基，R^2 及 R^3 表示氢原子或 C_1 ～ C_4 烷基，R^4 表示芳基、取代芳基、氧羰基的化合物。特别优选，R^1 表示 C_1 ～ C_4 烷基，R^2 及 R^3 表示氢原子或 C_1 ～ C_4 烷基，R^4 表示苯基、取代苯基、甲氧基羰基、乙氧基羰基。

[0026] 式 (1) 所示的有机碲化合物，具体如下所述。

[0027] 作为有机碲化合物，可以列举：(甲基碲－甲基) 苯、(1－甲基碲－乙基) 苯、(2－甲基碲－丙基) 苯、1－氯 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－羟基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－甲氧基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－氨基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－硝基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－氰基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－甲基羰基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－苯基羰基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－甲氧基羰基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－苯氧基羰基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－磺酰基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－三氟甲基 －4－(甲基碲－甲基) 苯、1－氯 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－羟基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－甲氧基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－氨基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－硝基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－氰基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－甲基羰基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－苯基羰基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－甲氧基羰基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－苯氧基羰基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－磺酰基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－三氟甲基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯 [1－(1－甲基碲－乙基)－4－三氟甲基苯]、1－(1－甲基碲－乙基)－3,5－双－三氟甲基苯、1,2,3,4,5－五氟 －6－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－氯 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、

[0028] 1－羟基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、1－甲氧基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、1－氨基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、1－硝基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、1－氰基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、1－甲基羰基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、1－苯基羰基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、1－甲氧基羰基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、1－苯氧基羰基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、1－磺酰基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、1－三氟甲基 －4－(2－甲基碲－丙基) 苯、2－(甲基碲－甲基) 吡啶、2－(1－甲基碲－乙基) 吡啶、2－(2－甲基碲－丙基) 吡啶、2－甲基 －2－甲基碲－丙醛、3－甲基 －3－甲基碲 －2－丁酮、2－甲基碲－乙酸甲酯、2－甲基碲－丙酸甲酯、2－甲基碲 －2－甲基丙酸甲酯、2－甲基碲－乙酸乙酯、2－甲基碲－丙酸乙酯、2－甲基碲 －2－甲基丙酸乙酯 [乙基 －2－甲基 －2－甲基碲－丙酸酯]、2－(正丁基碲)－2－甲基丙酸乙酯 [乙基 －2－甲基 －2－正丁基碲－丙酸酯]、2－甲基碲乙腈、2－甲基碲丙腈、2－甲基 －2－甲基碲丙腈、(苯基碲－甲基) 苯、(1－苯基碲－乙基) 苯、(2－苯基碲－丙基) 苯等。

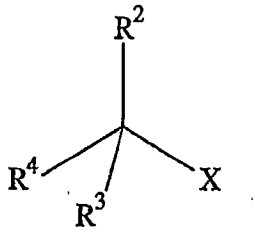
[0029] 此外，也包含在上述化合物中将甲基碲、1－甲基碲、2－甲基碲的部分分别改变为乙基碲、1－乙基碲、2－乙基碲、丁基碲、1－丁基碲、2－丁基碲的所有化合物。优选 (甲基碲－甲基) 苯、(1－甲基碲－乙基) 苯、(2－甲基碲－丙基) 苯、1－氯 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯、1－三氟甲基 －4－(1－甲基碲－乙基) 苯 [1－(1－甲基碲－乙基)－4－三氟甲基苯]、2－甲基碲 －2－甲基丙酸甲酯、2－甲基碲 －2－甲基丙酸乙酯 [乙基 －2－甲基 －2－甲基碲－丙酸酯]、2－(正丁基碲)－2－甲基丙酸乙酯 [乙基 －2－甲基 －2－正丁基碲－丙酸酯]、1－(1－甲基碲－乙基)－3,5－双三氟甲基苯、1,2,3,4,5－五氟 －6－(1－甲基碲－乙基) 苯、2－甲基碲丙腈、2－甲基 －2－甲基碲丙腈、(乙基碲－甲基) 苯、(1－乙基碲－乙基) 苯、(2－乙基碲－丙基) 苯、2－乙基碲 －2－甲基丙酸甲酯、2－乙基碲 －2－甲基丙酸乙酯、2－乙基碲丙腈、2－甲

基 -2- 乙基碲丙腈、(正丁基碲 - 甲基) 苯、(1- 正丁基碲 - 乙基) 苯、(2- 正丁基碲 - 丙基) 苯、2- 正丁基碲 -2- 甲基丙酸甲酯、2- 正丁基碲 -2- 甲基丙酸乙酯、2- 正丁基碲丙腈、2- 甲基 -2- 正丁基碲丙腈。

[0030] 可以通过式 (2) 化合物、式 (3) 化合物以及金属碲反应制造式 (1) 所示的有机碲化合物。

[0031] 作为上述式 (2) 所示的化合物，具体如下所示。

[0032]



(2)

[0033] (式中，R^2、R^3 及 R^4 同上。X 表示卤素原子。)

[0034] R^2、R^3 及 R^4 表示的各个基团如上所示。

[0035] 作为 X 所表示的基团，可以列举氟、氯、溴或碘等卤素原子。优选氯、溴。

[0036] 作为具体的化合物，可以列举苯甲基氯、苯甲基溴、1- 氯 -1- 苯基乙烷、1- 溴 -1- 苯基乙烷、2- 氯 -2- 苯基丙烷、2- 溴 -2- 苯基丙烷、对氯苯甲基氯、对羟基苯甲基氯、对甲氧基苯甲基氯、对氨基苯甲基氯、对硝基苯甲基氯、对氰基苯甲基氯、对甲基羰基苯甲基氯、苯基羰基苯甲基氯、对甲氧基羰基苯甲基氯、对苯氧基羰基苯甲基氯、对磺酰基苯甲基氯、对三氟甲基苯甲基氯、1- 氯 -1-(对氯苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对氯苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对羟基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对羟基苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对甲氧基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对甲氧基苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对氨基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对氨基苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对硝基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对硝基苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对氰基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对氰基苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对甲基羰基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对甲基羰基苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对苯基羰基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对苯基羰基苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对甲氧基羰基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对甲氧基羰基苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对苯氧基羰基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对苯氧基羰基苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对磺酰基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对磺酰基苯基) 乙烷、1- 氯 -1-(对三氟甲基苯基) 乙烷、1- 溴 -1-(对三氟甲基苯基) 乙烷、2- 氯 -2-(对氯苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对氯苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对羟基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对羟基苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对甲氧基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对甲氧基苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对氨基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对氨基苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对硝基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对硝基苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对氰基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对氰基苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对甲基羰基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对甲基羰基苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对苯基羰基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对苯基羰基苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对甲氧基羰基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对甲氧基羰基苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对苯氧基羰基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对苯氧基羰基苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对磺酰基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对磺酰基苯基) 丙烷、2- 氯 -2-(对三氟甲基苯基) 丙烷、2- 溴 -2-(对三氟甲基苯基) 丙烷、2-(氯甲基) 吡啶、2-(溴甲基) 吡啶、2-(1- 氯乙基) 吡啶、2-(1- 溴乙基) 吡啶、2-(2- 氯丙基) 吡啶、2-(2- 溴丙基) 吡啶、2- 氯乙酸甲酯、2- 溴乙酸甲酯、2- 氯丙酸甲酯、2- 溴乙

酸甲酯、2- 氯 -2- 甲基丙酸甲酯、2- 溴 -2- 甲基丙酸甲酯、2- 氯乙酸乙酯、2- 溴乙酸乙酯、2- 氯丙酸乙酯、2- 溴乙酸乙酯、2- 氯 -2- 乙基丙酸乙酯、2- 溴 -2- 乙基丙酸乙酯、2- 氯乙腈、2- 溴乙腈、2- 氯丙腈、2- 溴丙腈、2- 氯 -2- 甲基丙腈、2- 溴 -2- 甲基丙腈、(1- 溴乙基) 苯、乙基 -2- 溴 - 异丁酸酯、1-(1- 溴乙基)-4- 氯苯、1-(1- 溴乙基)-4- 三氟甲基苯、1-(1- 溴乙基)-3,5- 双 - 三氟甲基苯、1,2,3,4,5- 五氟 -6-(1- 溴乙基) 苯、1-(1- 溴乙基)-4- 甲氧基苯、2- 溴 - 异丁酸乙酯等。

[0037] 作为上述式 (3) 所表示的化合物，具体如下所示。

[0038] $M(R^1)m$ (3)

[0039] (式中，R^1 同上。M 表示碱金属、碱土类金属或铜原子。M 为碱金属时，m 表示 1，M 为碱土类金属时，m 表示 2，M 为铜原子时，m 表示 1 或 2)。

[0040] R^1 所表示的基团如上所述。

[0041] 作为 M 所表示的基团，可以列举锂、钠、钾等碱金属，镁、钙等碱土类金属，铜。优选锂。

[0042] 并且，M 为镁时，化合物 (3) 可以是 $Mg(R^1)_2$，也可以是 R^1MgX(X 为卤原子) 所表示的化合物 (格利雅试剂)。X 优选为氯原子、溴原子。

[0043] 作为具体的化合物，可以列举甲基锂、乙基锂、正丁基锂、苯基锂、对氯苯基锂、对甲氧基锂、对硝基苯基锂等。优选甲基锂、乙基锂、正丁基锂、苯基锂。

[0044] 作为上述制造方法，具体如下所述。

[0045] 将金属碲悬浮在溶剂中。作为可以使用的溶剂，可以列举二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃 (THF) 等极性溶剂及甲苯、二甲苯等芳族溶剂、己烷等脂肪烃、二烷基醚等醚类等。优选 THF。可以适当地调节溶剂的使用量，通常相对于 1g 金属碲为 1 ～ 100ml，优选 5 ～ 10ml。

[0046] 在上述悬浮液中缓慢滴入化合物 (3) 然后搅拌。反应时间根据反应温度和压力的不同而不同，通常为 5 分钟～ 24 小时，优选 10 分钟～ 2 小时。作为反应温度，为 -20℃～ 80℃，优选为 0℃～ 40℃，更优选为室温。压力通常为在常压下进行，也可以加压或减压。

[0047] 接着，在该反应溶液中加入化合物 (2)，搅拌。反应时间根据反应温度和压力的不同而不同，通常为 5 分钟～ 24 小时，优选 10 分钟～ 2 小时。作为反应温度，为 -20℃～ 80℃，优选为 15℃～ 40℃，更优选为室温。压力通常为在常压下进行，也可以加压或减压。

[0048] 作为金属碲、化合物 (2) 和化合物 (3) 的使用比例为，相对于 1mol 金属碲，0.5 ～ 1.5mol 的化合物 (2)、0.5 ～ 1.5mol 的化合物 (3)，优选为 0.8 ～ 1.2mol 的化合物 (2)、0.8 ～ 1.2mol 的化合物 (3)。

[0049] 反应结束后，浓缩溶剂，分离精制目标化合物。可以根据化合物适当选择精制方法，通常优选减压蒸馏和重结晶精制等。

[0050] 作为本发明中所使用的乙烯基单体，只要是可自由基聚合的乙烯基单体即可，并没有特别的限制，可以列举例如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸辛酯、(甲基) 丙烯酸月桂酯、(甲基) 丙烯酸 -2- 羟基乙基酯 [2- 羟基乙基 (甲基) 丙烯酸酯] 等 (甲基) 丙烯酸酯 ;(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸甲基环己酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸环十二烷基酯等包含环烷基的不饱和单体 ;(甲基) 丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、巴豆

酸、马来酸酐等甲基等含羧基的不饱和单体；N，N-二甲基氨基丙基（甲基）丙烯酰胺、N，N-二甲基氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、2-（二甲基氨基）乙基（甲基）丙烯酸酯、N，N-二甲基氨基丙基（甲基）丙烯酸酯等含有叔胺的不饱和单体；N-2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基-N，N，N-三甲基铵氯化物、N-甲基丙烯酰基氨基乙基-N，N，N-二甲基苯甲基铵氯化物等含有季铵盐基的不饱和单体；（甲基）丙烯酸缩水甘油酯等含环氧基的不饱和单体；苯乙烯、α-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对正丁基苯乙烯、对叔丁氧基苯乙烯、2-羟基甲基苯乙烯、2-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、2，4-二氯苯乙烯、1-乙烯基萘、二乙烯基苯、对苯乙烯磺酸或其碱金属盐（钠盐、钾盐等）等芳族不饱和单体（苯乙烯类单体）；2-乙烯基噻吩、N-甲基-2-乙烯基吡咯、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶、4-乙酰基吡啶等含杂环的不饱和单体；N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等乙烯基酰胺；1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等α-烯烃；丁二烯、异戊二烯、4-甲基-1，4-己二烯、7-甲基-1，6-辛二烯等二烯类；甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮等含羰基的不饱和单体；醋酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、（甲基）丙烯酸羟基乙基酯、（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯酰胺、N-甲基（甲基）丙烯酰胺、N-异丙基（甲基）丙烯酰胺、N，N-二甲基（甲基）丙烯酰胺等（甲基）丙烯酰胺类单体；氯乙烯、偏氯乙烯等。

[0051] 其中优选（甲基）丙烯酸酯单体、含叔胺的不饱和单体、芳族不饱和单体（苯乙烯类单体）、含羧基的不饱和单体、含羰基的不饱和单体、丙烯酰胺、（甲基）丙烯酰胺、N，N-二甲基丙烯酰胺。特别优选甲基丙烯酸酯单体、芳族不饱和单体（苯乙烯类单体）、含羧基的不饱和单体、含羰基的不饱和单体、（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯酰胺类单体。

[0052] 作为优选的（甲基）丙烯酸酯单体，可以列举（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸-2-羟基乙基酯[2-羟基乙基（甲基）丙烯酸酯]。特别优选（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸丁酯。其中，优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙基酯[2-羟基乙基甲基丙烯酸酯]。

[0053] 作为优选的含叔胺的不饱和单体，可以列举N，N-二甲基氨基乙基（甲基）丙烯酰胺、2-（二甲基氨基）乙基（甲基）丙烯酸酯。

[0054] 作为优选的苯乙烯类单体，可以列举苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对正丁基苯乙烯、对叔丁氧基苯乙烯、对氯苯乙烯、对苯乙烯磺酸或其碱金属盐（钠盐、钾盐等）。特别优选苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对氯苯乙烯。

[0055] 作为优选的含有羧基的不饱和单体，可以列举（甲基）丙烯酸。作为优选的（甲基）丙烯酰胺类单体，可以列举二甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺。作为优选的二烯，可以列举异戊二烯。作为优选的含杂环的不饱和单体，可以列举1-乙烯基-2-吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶。

[0056] 并且，上述“（甲基）丙烯酸”是“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”的总称。

[0057] 作为本发明所使用的偶氮类聚合引发剂，只要是通常自由基聚合中所使用的偶氮类聚合引发剂，则并无特别的限制，可以列举例如2，2'-偶氮双-异丁腈（AIBN）、2，2'-偶氮双-2-甲基丁腈（AMBN）、2，2'-偶氮双-2，4-二甲基戊腈（ADVN）、1，1'-偶氮双-1-环己腈（ACHN）、二甲基-2，2'-偶氮双异丁酸酯（MAIB）、4，4'-偶氮双-4-氰基戊酸（ACVA）、1，

1'- 偶氮双 -(1- 乙酰氧基 -1- 苯基乙烷)、2,2'- 偶氮双 (4- 甲氧基 -2,4- 二甲基戊腈)、2,2'- 偶氮双 (2,4,4- 三甲基戊烷)、2- 氰基 -2- 丙基偶氮甲酰胺等。

[0058] 本发明的活性自由基聚合物的制造方法,具体如下所述。

[0059] 在用惰性气体置换的容器中,将乙烯基单体与式 (1) 所示的有机碲化合物和偶氮类聚合引发剂混合。这时,作为第一阶段,混合搅拌式 (1) 所示的有机碲化合物与偶氮类聚合引发剂,接着,作为第二阶段,可以追加乙烯基单体。这时,作为惰性气体,可以列举氮气、氩气、氦气等。优选氩气、氮气。特别优选氮气。

[0060] 可以根据所得到的活性自由基聚合物的分子量或分子量分布适当调节乙烯基单体与式 (1) 所示的有机碲化合物的使用量,通常为相对于 1mol 的式 (1) 所示的有机碲化合物为 5 ～ 10000mol 的乙烯基单体,优选 50 ～ 5000mol。

[0061] 作为式 (1) 所示的有机碲化合物与偶氮类聚合引发剂的使用量,通常为相对于 1mol 的式 (1) 所示的有机碲化合物为 0.1 ～ 100mol 的偶氮类聚合引发剂,优选 0.5 ～ 100mol,更优选 1 ～ 10mol,特别优选 1 ～ 5mol。

[0062] 通常在无溶剂条件下进行聚合,但是也可以使用自由基聚合中通常使用的有机溶剂。作为可以使用的有机溶剂,可以列举例如苯、甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、丙酮、氯仿、四氯化碳、四氢呋喃 (THF)、醋酸乙酯、三氟甲基苯等。此外,也可以使用水性溶剂,例如水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、1- 甲氧基 -2- 丙醇等。也可以适当地调节溶剂的使用量,例如相对于 1g 乙烯基单体,为 0.01 ～ 100ml 溶剂,优选 0.05 ～ 10ml,特别优选 0.05 ～ 0.5ml。

[0063] 接着,搅拌上述混合物。可以根据所得到的活性自由基聚合物的分子量或分子量分布适当调节反应温度、反应时间,通常在 20 ～ 150℃下搅拌 1 分钟～ 50 小时。优选在 20 ～ 100℃下搅拌 0.1 ～ 15 小时。更优选为在 20 ～ 80℃下搅拌 0.1 ～ 5 小时。即使在如此低的聚合温度以及如此短的聚合时间下也能够得到较高的收率和精密的 PD,这是本发明的特点。这时,通常可以在常压下进行,但是也可以在加压或减压条件下进行。

[0064] 反应结束后,使用常规方法在减压条件下除去所使用的溶剂和残留的单体并取出目标聚合物,通过使用目标聚合物不溶解的溶剂进行再沉淀处理分离目标化合物。关于反应处理,可以是对目标产物不产生不利影响的任何处理方法。

[0065] 在本发明的活性自由基聚合物的制造方法中,可以使用多个乙烯基单体。例如,如果使 2 种以上的乙烯基单体同时反应,可以得到无规共聚物。该无规共聚物与单体的种类无关,可以得到具有反应的单体的比例 (摩尔比) 的聚合物。如果同时使乙烯基单体 A 和乙烯基单体 B 反应得到无规共聚物,可以得到几乎具有原料比 (摩尔比) 的聚合物。此外,如果使 2 种乙烯基单体依次反应可以得到嵌段共聚物。该嵌段共聚物与单体的种类无关,可以得到根据反应的单体的顺序的聚合物。如果按照乙烯基单体 A 和乙烯基单体 B 依次反应得到嵌段共聚物,可以得到根据反应顺序的 A-B、B-A 的聚合物。

[0066] 本发明的活性自由基聚合引发剂,能够在非常温和的条件下实现良好的分子量控制以及分子量分布控制。特别地,同现有的活性自由基聚合相比,可以缩短反应时间。

[0067] 可以根据反应时间和有机碲化合物的量调节本发明得到的活性自由基聚合物的分子量,可以得到数均分子量为 500 ～ 1000000 的活性自由基聚合物。特别优选数均分子量为 1000 ～ 50000 的活性自由基聚合物。

[0068] 可以将本发明所得到的活性自由基聚合物的分子量分布 (PD = Mw/Mn) 控制在 1.02 ～ 1.50 间。进而可以得到分子量分布为 1.02 ～ 1.30，进而在 1.02 ～ 1.20，进而在 1.02 ～ 1.10 的更狭窄的活性自由基聚合物。

[0069] 本发明所得到的活性自由基聚合物的末端基团为来源于有机碲化合物的烷基、芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、氧羰基或氰基，此外，可以确认增长端基为反应性高的碲。因此，通过在活性自由基聚合中使用有机碲化合物，可以较现有的活性自由基聚合得到的活性自由基聚合物更容易地将末端基团转化为其他官能团。因此，本发明所得到的活性自由基聚合物，可以用作大分子活性自由基聚合引发剂（大分子引发剂）。

[0070] 即，通过使用本发明的大分子活性自由基聚合引发剂，可以得到例如甲基丙烯酸甲酯－苯乙烯等 A-B 二嵌段共聚物、苯乙烯－甲基丙烯酸甲酯的 B-A 二嵌段共聚物、甲基丙烯酸甲酯－苯乙烯－甲基丙烯酸甲酯等 A-B-A 三嵌段共聚物、甲基丙烯酸甲酯－苯乙烯－丙烯酸丁酯等 A-B-C 三嵌段共聚物。这是因为：通过本发明的有机碲化合物和偶氮聚合引发剂可以控制各种不同类型的乙烯基类单体，此外，利用活性自由基聚合引发剂得到的活性自由基聚合物的增长末端存在反应性高的碲。

[0071] 作为嵌段共聚物的制造方法，具体如下所述。

[0072] 在 A-B 二嵌段共聚物的情形中，例如在甲基丙烯酸甲酯－苯乙烯共聚物的情形中，可以列举：与上述活性自由基聚合物的制造方法一样，首先将甲基丙烯酸甲酯与式 (1) 所示的活性自由基聚合引发剂和偶氮类聚合引发剂混合，制造聚甲基丙烯酸甲酯，接着混合苯乙烯，得到甲基丙酸酸甲酯－苯乙烯共聚物的方法。

[0073] 在 A-B-A 三嵌段共聚物或 A-B-C 三嵌段共聚物的情形中，可以列举：在通过上述方法制造 A-B 二嵌段共聚物之后，混合乙烯基单体 (A) 或乙烯基单体 (C)，得到 A-B-A 三嵌段共聚物或 A-B-C 三嵌段共聚物的方法。

[0074] 在制造本发明的上述二嵌段共聚物的过程中，在最初的单体的均聚物的制造时，以及继续制造二嵌段共聚物时的其中之一或两者中，可以使用式 (1) 的有机碲化合物以及偶氮类聚合引发剂。

[0075] 此外，在制造本发明的上述三嵌段共聚物中，在制造第 1 单体的均聚物时、随后制造二嵌段共聚物时、进而继续制造三嵌段共聚物时的至少一次以上，可以使用式 (1) 的有机碲化合物和偶氮类聚合引发剂。

[0076] 在上述方法中，在制造各个嵌段之后，也可以直接开始下一嵌段的反应，一旦反应结束后，也可以在精制之后然后开始下一嵌段的反应。可以通过常用的方法进行嵌段共聚物的离析。

具体实施方式

[0077] 下面，基于实施例对本发明进行具体的说明，但是本发明并不限于这些实施例。此外，在实施例和比较例中，各种物理性质的测定是通过如下方法进行的。

[0078] (1) 有机碲化合物和活性自由基聚合物的鉴定

[0079] 从 ^{1}H-NMR、^{13}C-NMR、IR 以及 MS 的测定结果鉴定有机碲化合物。此外，使用 GPC（凝胶渗透色谱）求出活性自由基聚合物的分子量以及分子量分布。所使用的测试仪器如下所述。

[0080] ^{1}H-NMR :Varian Gemini 2000(300MHz,^{1}H),JEOL JNM-A400(400MHz,^{1}H)

[0081] ^{13}C-NMR :Varian Gemini 2000,JEOL JNM-A400

[0082] IR :岛津 FTIR-8200(cm^{-1})

[0083] MS(HRMS) :JEOL JMS-300

[0084] 分子量和分子量分布 :液相色谱岛津 LC-10(色谱柱 :Shodex K-804L+K-805L,标准聚苯乙烯 :TOSOH TSK Standard,标准聚甲基丙烯酸甲酯 :Shodex Standard M-75)

[0085] 实施例 20 ～ 21 的目标聚合物的分子量和分子量分布使用如下液相色谱。

[0086] 东曹株式会社 HLC-8220GPC(色谱柱 :TSK-GEL α -6000+TSK-GEL α -4000+TSK-GEL α -2500 标准聚环氧乙烷 :TSKStandard POLY(环氧乙烷))

[0087] 合成例 1

[0088] (1- 甲基碲 - 乙基) 苯的合成

[0089] 将 6.38g(50mmol) 金属碲 (Aldrich 制造,商品名 :Tellurium(-40 目)) 悬浮于 50ml 的 THF 中,然后在室温下向其中缓慢滴入 (10 分钟)52.9ml 甲基锂 (1.04M 二乙醚溶液,55mmol)(关东化学株式会社制造,二乙醚溶液)。搅拌该反应液 (20 分钟) 直至金属碲完全消失。在室温下向该反应溶液中加入 11.0g(60mmol)(1- 溴乙基) 苯,搅拌 2 小时。反应结束后,在减压条件下浓缩溶剂,继续减压蒸馏,得到黄色油状物 8.66g(收率 70％)。

[0090] 通过 IR、HRMS、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 确认该产品为 (1- 甲基碲 - 乙基) 苯。

[0091] IR(净值,cm^{-1})1599、1493、1451、1375、1219、1140、830、760、696、577

[0092] HRMS(EI)m/z :$C_9H_{12}Te(M)^+$ 计算值 :250.0001 ;实验值 :250.0001

[0093] ^{1}H-NMR(300MHz, $CDCl_3$)1.78(s,3H, $TeCH_3$)、1.90(d, J ＝ 7.2Hz,3H)、4.57(q, J ＝ 7.2Hz,1H, CHTe)、7.08-7.32(m,5H)

[0094] ^{13}C-NMR(75MHz, $CDCl_3$)-18.94、18.30、23.89、126.17、126.80、128.30、145.79

[0095] 合成例 2

[0096] 乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯的合成

[0097] 除了将 (1- 溴乙基) 苯改为 10.7g(55mmol) 乙基 -2- 溴 - 异丁酸酯之外,按照与合成例 1 相同的方法进行操作,得到黄色油状物 6.53g(收率 51％)。

[0098] 通过 IR、HRMS、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 确认该产品为乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯。

[0099] IR(净值,cm^{-1})1700、1466、1385、1269、1146、1111、1028

[0100] HRMS(EI)m/z :$C_7H_{14}O_2Te(M)^+$ 计算值 :260.0056 ;实验值 :260.0053

[0101] ^{1}H-NMR(300MHz, $CDCl_3$)1.27(t, J ＝ 6.9Hz,3H)、1.74(s,6H)、2.15(s,3H, $TeCH_3$)、4.16(q, J ＝ 7.2Hz,2H)

[0102] ^{13}C-NMR(75MHz, $CDCl_3$)-17.38、13.89、23.42、27.93、60.80、176.75

[0103] 合成例 3

[0104] 2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙腈的合成

[0105] 除了将 (1- 溴乙基) 苯改为 10.4g(70mmol)2- 溴 -2- 甲基 - 丙腈之外,按照与合成例 1 相同的方法进行操作,得到红色油状物 4.10g(收率 39％)。

[0106] 通过 IR、HRMS、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 确认该产品为 2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙腈。

[0107] IR(净值,cm^{-1})2217、1713、1458、1370、1225、1117、835

[0108] HRMS(EI)m/z :$C_5H_9NTe(M)^+$ 计算值 :212.9797 ;实验值 :212.9799

[0109] ^{1}H-NMR(300MHz，$CDCl_3$)1.91(s,6H)、2.38(s,3H，$TeCH_3$)

[0110] ^{13}C-NMR(75MHz，$CDCl_3$)-15.5、2.2、30.3、125.1

[0111] 合成例 4

[0112] 乙基 -2- 甲基 -2- 正丁基碲 - 丙酸酯的合成

[0113] 除了将甲基锂改为 34.4ml(55mmol) 正丁基锂 (Aldrich 制造，1.6M 己烷溶液)、将 (1- 溴乙基) 苯改为 10.7g(55mmol) 乙基 -2- 溴 - 异丁酸酯之外，按照与合成例 1 相同的方法进行操作，得到黄色油状物 8.98g(收率 59.5％)。

[0114] 通过 ^{1}H-NMR 确认该产品为乙基 -2- 甲基 -2- 正丁基碲 - 丙酸酯。

[0115] ^{1}H-NMR(300MHz，$CDCl_3$)0.93(t，J ＝ 7.5Hz,3H)、1.25(t，J ＝ 7.2Hz,3H)、1.37(m,2H)、1.74(s,6H)、1.76(m,2H)、2.90(t，J ＝ 7.5Hz,2H，CH_2Te)、4.14(q，J ＝ 7.2Hz、2H)

[0116] 参考例 1

[0117] 合成例 3 中所使用的 2- 溴 -2- 甲基 - 丙腈是按照如下方法制造的。

[0118] 在异丁腈 (200mmol)、三溴化磷 (PBr_3,200mmol) 的醚 (Et_2O,100ml) 溶液中，在以冰浴冷却反应容器的同时缓慢加入溴。滴入结束后，在室温下反应 14 小时。在冰水中平静地注入反应溶液并混合，然后使用醚萃取 (3 次)，使用硫酸镁干燥，过滤除去硫酸镁，通过以蒸发器馏去溶剂浓缩滤液。蒸馏精制所得到的浓缩物。得到 17.08g 无色透明液体 (沸点 57℃ /43mmHg)。收率 58％。

[0119] 实施例 1

[0120] 在用氮气置换的干燥箱内，搅拌合成例 3 制造的 2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙腈 (0.10mmol)、2,2'- 偶氮 - 双 - 异丁腈 (大塚化学株式会社制造，商品名 :AIBN)(0.10mmol)、苯乙烯 (St,10mmol)。反应结束后，溶解于 5ml 氯仿中，然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的己烷中，抽滤沉淀的聚合物，通过干燥得到聚合物。

[0121] GPC 分析 (以聚苯乙烯标准样品的分子量为基准) 的结果如表 1 所示。

[0122] 比较例 1

[0123] 除了不使用偶氮类聚合引发剂，反应条件为 105℃、18 小时之外，和实施例 1 一样制造聚苯乙烯。结果如表 1 所示。

[0124] [表 1]

[0125]

	单体	反应条件	收率	Mn	PD
实施例 1	St	60℃,11 小时	94％	11300	1.13
比较例 1	St	105℃,18 小时	96％	9200	1.17

[0126] 实施例 2 和比较例 2

[0127] 除了使用正丁基丙烯酸酯 (nBA) 代替苯乙烯之外，按照和实施例 1 和比较例 1 相同的方法进行聚合。通过聚甲基丙烯酸甲酯标准样品进行 GPC 分析。结果如表 2 所示。

[0128] [表 2]

[0129]

	单体	反应条件	收率	Mn	PD
实施例 2	nBA	60℃,4 小时	99%	15900	1.12
比较例 2	nBA	100℃,24 小时	89%	10300	1.13

[0130] 比较实施例和比较例可以清楚地看到,本发明使用偶氮类聚合引发剂时,在温和的条件下,得到了反应时间短且分子量分布 (PD 值更接近 1) 窄的活性自由基聚合物。

[0131] 实施例 3

[0132] 除了使用合成例 1 中所制造的 (1- 甲基碲 - 乙基) 苯代替 2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙腈之外,按照和实施例 1 相同的方法进行聚合。通过聚苯乙烯标准样品进行 GPC 分析。结果如下所示。

[0133] 单体 苯乙烯

[0134] 反应条件 60℃、11 小时

[0135] 收率 91%

[0136] Mn 9100

[0137] PD 1.17

[0138] 实施例 4

[0139] 除了使用合成例 2 中所制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯代替 2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙腈之外,按照和实施例 1 相同的方法进行聚合。通过聚苯乙烯标准样品进行 GPC 分析。结果如下所示。

[0140] 单体 苯乙烯

[0141] 反应条件 60℃、11 小时

[0142] 收率 92%

[0143] Mn 11500

[0144] PD 1.17

[0145] 实施例 5

[0146] 在实施例 2 中,将反应条件设置为 70℃、0.25 小时,得到聚丙烯酸正丁酯,收率为 99%,Mn = 16200、PD = 1.14。

[0147] 实施例 6

[0148] 在用氮气置换的干燥箱内,在 100℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯 (0.20mmol)、2- 氰基 -2- 丙基偶氮甲酰胺 (和光纯药工业株式会社制造,商品名 :V-30)(0.10mmol)、异戊二烯 (和光纯药工业株式会社制造,20mmol) 搅拌 24 小时。反应结束后,减压除去残留的单体,得到聚异戊二烯,收率 79%。

[0149] 通过 GPC 分析 (以聚苯乙烯标准样品的分子量为基准),测得 Mn 为 6300、PD = 1.46。

[0150] 实施例 7

[0151] 在用氮气置换的干燥箱内,在 60℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯 (0.10mmol)、2,2'- 偶氮 - 双 - 异丁腈 (大塚化学株式会社制造,商品名 :AIBN)(0.10mmol)、1- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮 (和光纯药工业株式会社制造,10mmol) 搅拌 1 小时。

反应结束后，溶解于 5ml 氯仿中，然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的己烷中，抽滤沉淀的聚合物，通过干燥得到聚 1- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮，收率 99％。

[0152] 通过 GPC 分析（以聚苯乙烯标准样品的分子量为基准），测得 Mn 为 41400、PD ＝ 1.14。

[0153] 实施例 8

[0154] 在用氮气置换的干燥箱内，在 60℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯 (0.10mmol)、4,4’- 偶氮双 -4- 氰基戊酸（大塚化学株式会社制造，商品名：ACVA)(0.05mmol)、1- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮（和光纯药工业株式会社制造，10mmol）以及脱气纯水（1ml）搅拌 1 小时。反应结束后，将水减压馏去，然后将残留的反应物溶解于 5ml 氯仿中，然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的己烷中，抽滤沉淀的聚合物，通过干燥得到聚 1- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮，收率 99％。

[0155] 通过 GPC 分析（以聚苯乙烯标准样品的分子量为基准），测得 Mn 为 33200、PD ＝ 1.03。

[0156] 实施例 9

[0157] 在用氮气置换的干燥箱内，在 60℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯 (0.10mmol)、2,2’- 偶氮 - 双 - 异丁腈（大塚化学株式会社制造，商品名 :AIBN)(0.10mmol)、对叔丁氧基苯乙烯（和光纯药工业株式会社制造，10mmol）搅拌 13 小时。反应结束后，溶解于 5ml 氯仿中，然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的甲醇中，抽滤沉淀的聚合物，通过干燥得到聚对叔丁氧基苯乙烯，收率 92％。

[0158] 通过 GPC 分析（以聚苯乙烯标准样品的分子量为基准），测得 Mn 为 14300、PD ＝ 1.15。

[0159] 实施例 10

[0160] 在用氮气置换的干燥箱内，在 60℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯 (0.10mmol)、2,2’- 偶氮 - 双 - 异丁腈（大塚化学株式会社制造，商品名 :AIBN)(0.05mmol)、2- 乙烯基吡啶（和光纯药工业株式会社制造，10mmol）搅拌 3 小时。反应结束后，溶解于 5ml 氯仿中，然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的甲醇中，抽滤沉淀的聚合物，通过干燥得到聚 2- 乙烯基吡啶，收率 99％。

[0161] 通过 GPC 分析（以聚苯乙烯标准样品的分子量为基准），测得 Mn 为 32200、PD ＝ 1.18。

[0162] 实施例 11

[0163] 在用氮气置换的干燥箱内，在 60℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯 (0.10mmol)、2,2’- 偶氮 - 双 - 异丁腈（大塚化学株式会社制造，商品名 :AIBN)(0.05mmol)、4- 乙烯基吡啶（和光纯药工业株式会社制造，10mmol）搅拌 2 小时。反应结束后，溶解于 5ml 氯仿中，然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的己烷中，抽滤沉淀的聚合物，通过干燥得到聚 4- 乙烯基吡啶，收率 94％。

[0164] 通过 GPC 分析（以聚苯乙烯标准样品的分子量为基准），测得 Mn 为 35800、PD ＝ 1.10。

[0165] 实施例 12

[0166] 在用氮气置换的干燥箱内，在 40℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基

碲－丙酸酯 (0.10mmol)、2,2'－偶氮－双 (4- 甲氧基 -2,4- 二甲基戊腈)(和光纯药工业株式会社制造,商品名 :V-70)(0.10mmol)、苯乙烯 (和光纯药工业株式会社制造,10mmol) 搅拌 23 小时。反应结束后,溶解于 5ml 氯仿中,然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的甲醇中,抽滤沉淀的聚合物,通过干燥得到聚苯乙烯,收率 82%。

[0167] 通过 GPC 分析 (以聚苯乙烯标准样品的分子量为基准),测得 Mn 为 7400、PD = 1.21。

[0168] 实施例 13

[0169] 在用氮气置换的干燥箱内,在 40℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲－丙酸酯 (0.10mmol)、2,2'－偶氮－双 (4- 甲氧基 -2,4- 二甲基戊腈)(和光纯药工业株式会社制造,商品名 :V-70)(0.10mmol)、丙烯酸正丁酯 (和光纯药工业株式会社制造,10mmol) 搅拌 2 小时。反应结束后,溶解于 5ml 氯仿中,然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的己烷中,抽滤沉淀的聚合物,通过干燥得到聚丙烯酸正丁酯,收率 96%。

[0170] 通过 GPC 分析 (以聚甲基丙烯酸甲酯标准样品的分子量为基准),测得 Mn 为 12800、PD = 1.17。

[0171] 实施例 14

[0172] 在用氮气置换的干燥箱内,在 40℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲－丙酸酯 (0.10mmol)、2,2'－偶氮双 (4- 甲氧基 -2,4- 二甲基戊腈)(和光纯药工业株式会社制造,商品名 :V-70)(0.10mmol)、甲基丙烯酸甲酯 (和光纯药工业株式会社制造,10mmol) 搅拌 3 小时。反应结束后,溶解于 5ml 氯仿中,然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的己烷中,抽滤沉淀的聚合物,通过干燥得到聚丙烯酸甲酯,收率 82%。

[0173] 通过 GPC 分析 (以聚甲基丙烯酸甲酯标准样品的分子量为基准),测得 Mn 为 10900、PD = 1.17。

[0174] 实施例 15

[0175] 在用氮气置换的干燥箱内,在 60℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲－丙酸酯 (0.10mmol)、2,2'－偶氮－双－异丁腈 (大塚化学株式会社制造,商品名 :AIBN)(0.10mmol)、丙烯腈 (和光纯药工业株式会社制造,10mmol)、N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF, 1.35ml) 搅拌 3 小时。反应结束后,使用真空泵在减压条件下馏去溶剂和残留的单体,得到聚丙烯腈,收率 99%。

[0176] 通过 GPC 分析 (以聚苯乙烯标准样品的分子量为基准),测得 Mn 为 37800、PD = 1.16。

[0177] 实施例 16

[0178] 在用氮气置换的干燥箱内,在 60℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲－丙酸酯 (0.10mmol)、2,2'－偶氮－双－异丁腈 (大塚化学株式会社制造,商品名 :AIBN)(0.10mmol)、N,N- 二甲基丙烯酰胺 (和光纯药工业株式会社制造,10mmol) 搅拌 6 小时。反应结束后,溶解于 5ml 氯仿中,然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的己烷中,抽滤沉淀的聚合物,通过干燥得到聚 N,N- 二甲基丙烯酰胺,收率 99%。

[0179] 通过 GPC 分析 (以聚甲基丙烯酸甲酯标准样品的分子量为基准),测得 Mn 为 17400、PD = 1.18。

[0180] 实施例 17

[0181] 在用氮气置换的干燥箱内，将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯 (0.10mmol)、2,2'- 偶氮 - 双 - 异丁腈（大塚化学株式会社制造，商品名 :AIBN)(0.10mmol)、N- 异丙基丙烯酰胺（和光纯药工业株式会社制造，10mmol）溶于 DMF(1ml)，然后在 60℃下搅拌 6 小时。反应结束后，溶解于 5ml 氯仿中，然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的己烷中，抽滤沉淀的聚合物，通过干燥得到聚 N- 异丙基丙烯酰胺，收率 99％。

[0182] 通过 GPC 分析（以聚甲基丙烯酸甲酯标准样品的分子量为基准），测得 Mn 为 13800、PD ＝ 1.16。

[0183] 实施例 18

[0184] 在用氮气置换的干燥箱内，在 60℃下将合成例 2 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙酸酯 (0.10mmol)、2,2'- 偶氮 - 双 - 异丁腈（大塚化学株式会社制造，商品名 :AIBN)(0.05mmol)、丙烯酸（和光纯药工业株式会社制造，5mmol）、四氢呋喃 (THF,0.5ml) 搅拌 1 小时。反应结束后，使用真空泵在减压条件下馏去溶剂和残留的单体，得到聚丙烯酸，收率 99％。

[0185] 分子量分布的解析是在将羧酸转化为对应的甲酯之后进行的。即将所得到的聚合物溶于 THF(7ml) 中，然后向其中加入三甲基甲硅烷基重氮甲烷 (Aldrich 制造，5.5mmol) 并在室温下搅拌 1 小时。在减压条件下馏去溶剂，得到聚甲基丙烯酸甲酯。

[0186] 通过 GPC 分析（以聚甲基丙烯酸甲酯标准样品的分子量为基准），测得 Mn 为 7500、PD ＝ 1.35。

[0187] 实施例 19

[0188] 在用氮气置换的干燥箱内，在 80℃下将合成例 3 制造的 2- 甲基 -2- 甲基碲 - 丙腈 (0.10mmol)、2,2'- 偶氮 - 双 - 异丁腈（大塚化学株式会社制造，商品名 :AIBN)(0.10mmol)、1- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮（和光纯药工业株式会社制造，10mmol）搅拌 0.5 小时。反应结束后，溶解于 5ml 氯仿中，然后将该溶液注入 250ml 搅拌中的己烷中，抽滤沉淀的聚合物，通过干燥得到聚 1- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮，收率 99％。

[0189] 通过 GPC 分析（以聚苯乙烯标准样品的分子量为基准），测得 Mn 为 18000、PD ＝ 1.19。

[0190] 实施例 20

[0191] 在用氮气置换的干燥箱内，在 60℃下将合成例 4 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 正丁基碲 - 丙酸酯 (0.047mmol)、AIBN(0.047mmol)、丙烯酰胺（和光纯药工业株式会社制造，43.1mmol)、15ml 脱气纯水、10ml 甲醇搅拌 20 小时。反应结束后，注入 250ml 甲醇中，抽滤沉淀的聚合物，通过干燥得到聚丙烯酰胺，收率 72％。

[0192] 通过 GPC 分析（以聚环氧乙烷标准样品的分子量为基准），测得 Mn 为 65000、PD ＝ 1.21。

[0193] 实施例 21

[0194] 在用氮气置换的干燥箱内，在 60℃下将合成例 4 制造的乙基 -2- 甲基 -2- 正丁基碲 - 丙酸酯 (0.047mmol)、AIBN(0.047mmol)、丙烯酰胺（和光纯药工业株式会社制造，86mmol)、30ml 脱气纯水、21ml 甲醇搅拌 20 小时。反应结束后，注入 500ml 甲醇中，抽滤沉淀的聚合物，通过干燥得到聚丙烯酰胺，收率 75％。

[0195] 通过 GPC 分析（以聚环氧乙烷标准样品的分子量为基准），测得 Mn 为 102000、PD

＝ 1.27。

[0196] 本发明的活性自由基聚合物具有精密控制的分子量和分子量分布 (PD ＝ Mw/Mn)，可以用于新型高分子材料的合成。