



(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 I764871 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：105128769

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 06 日

(51)Int. Cl. : C08F2/02 (2006.01)

C08F2/38 (2006.01)

C08F120/06 (2006.01)

(30)優先權：2015/09/09 日本

2015-177430

(71)申請人：日商綜研化學股份有限公司(日本) SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：宮本豪 MIYAMOTO, TAKESHI (JP)；大久保貴啓 OKUBO, TAKAHIRO (JP)；松
本広斗 MATSUMOTO, HIROTO (JP)；後藤修一 GOTO, SHU-ICHI (JP)；藪中津
介 YABUNAKA, SHINSUKE (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 2003-48923A

JP 2015-54936A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

於單末端具有取代基之(甲基)丙烯酸系聚合物的製造方法

(57)摘要

本發明係於單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物的製造方法，其目的係在製造於單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物之際，具有高聚合率及高官能基導入率，且抑制二硫化物之生成，本發明之構成係在含有氧為 0.01 至 6.0vol%之惰性氣體的存在下，使作為起始種之具有官能基與硫醇基之化合物，與(甲基)丙烯酸系單體進行聚合反應，製造於單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物之方法。

The present invention relates to a method for producing a (meth)acrylic polymer with substituent on single terminal, and the objective of the present invention is to obtain high degree of polymerization and high degree of introduction of functional group, and suppress the generation of disulfide, when producing the (meth)acrylic polymer with substituent on single terminal. The present invention provides a method of producing a (meth)acrylic polymer with substituent on single terminal, which includes bringing a compound with functional group and thiol group as initial compound into reaction with (meth)acrylic monomer in the presence of an inert gas containing oxygen of 0.01 to 6.0vol%.

I764871

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※ I P C 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

於單末端具有取代基之(甲基)丙烯酸系聚合物的製造方法

METHOD FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC
POLYMER WITH SUBSTITUENT ON SINGLE
TERMINAL

【中文】

本發明係於單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物的製造方法，其目的係在製造於單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物之際，具有高聚合率及高官能基導入率，且抑制二硫化物之生成，本發明之構成係在含有氧為0.01至6.0vol%之惰性氣體的存在下，使作為起始種之具有官能基與硫醇基之化合物，與(甲基)丙烯酸系單體進行聚合反應，製造於單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物之方法。

【英文】

The present invention relates to a method for producing a (meth)acrylic polymer with substituent on single terminal, and the objective of the present invention is to obtain high degree of polymerization and high degree of introduction of functional group, and suppress the generation of disulfide, when producing the (meth)acrylic polymer with substituent on single terminal. The present invention provides a method of producing a (meth)acrylic polymer with substituent on single terminal, which includes bringing a compound with functional group and thiol group as initial compound into reaction with (meth)acrylic monomer in the presence of an inert gas containing oxygen of 0.01 to 6.0vol%.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：本案無圖式。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無代表之化學式。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

於單末端具有取代基之(甲基)丙烯酸系聚合物的製造方法

METHOD FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC
POLYMER WITH SUBSTITUENT ON SINGLE
TERMINAL

【技術領域】

【0001】 本發明係關於使於分子之單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物，較佳為藉由塊狀聚合，而具有高聚合率及高官能基導入率，且同時抑制二硫化物之生成之製造方法。

【先前技術】

【0002】 於分子之單末端具有取代基之(甲基)丙烯酸系聚合物，係可作為塊狀聚合物或接枝聚合物之原料使用。

此處，作為於分子之單末端具有取代基之(甲基)丙烯酸系聚合物之製造方法，目前已知有包括在專利文獻 1 及專利文獻 2 中記載有使作為起始種之具有硫醇基與官能基之化合物與(甲基)丙烯酸系單體進行聚合反應之方法，在專利文獻 3 中記載有使作為起始種之鹵化物進行聚合反應後，將鹵素取代為取代基之方法等。

特別是專利文獻 1 及專利文獻 2 所記載之方法，由於

採用塊狀聚合反應，具有反應緩慢而容易控制反應，且適合用於大量生產之優點。

【0003】 在如上所述之塊狀聚合法中，較早如專利文獻 4 所示，亦有將大氣導入而進行反應之例，大氣係含有大約 20vol% 左右之氧，由於該氧而使反應之控制變複雜，且二硫化物量變多，由於硫醇基化合物與單體中含有之抑制劑的副反應致使損害丙烯酸之透明性特徵等理由，通常是如專利文獻 5 或專利文獻 6 所示以氮氣、氬氣、二氧化碳等不會影響聚合反應之氣體置換反應容器內之空氣後進行聚合反應。亦即，在專利文獻 5 及專利文獻 6 中，使用氮氣充分地置換反應容器內之空氣後，進行聚合反應。

【0004】 藉由在如此之惰性氣體環境下進行聚合反應，作為起始種被使用之具有官能基與硫醇基之化合物係被視為起始種安定地作用。

【0005】 然而，在如此之方法中所製造之(甲基)丙烯酸系聚合物係已明瞭有聚合安定性低，在塊狀聚合物、接枝聚合物之製造時塊狀化率及接枝化率低之傾向。

針對此原因本發明人等進行慎重地檢討，結果發現起因為在惰性氣體環境下進行聚合反應時，取代基之導入率低。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1] 日本特開昭 62-250012 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2000-344823 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2006-124722 號公報

[專利文獻 4] 日本特開昭 48-17882 號公報

[專利文獻 5] 日本特開平 06-49131 號公報

[專利文獻 6] 日本特開 2001-302405 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

【0007】 本發明之目的係提供一種於分子單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物之製造方法，較佳為藉由塊狀聚合法而高效率地製造，具有高官能基導入率，且抑制不純物之二硫化物的生成。

(解決課題之手段)

【0008】 本發明係於單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物的製造方法，其係在含有氧為 0.01 至 6.0vol% 之惰性氣體的存在下，使作為起始種之具有硫醇基以外之官能基與硫醇基之化合物，與含有(甲基)丙烯酸系單體之單體混合物進行聚合反應，而製造於單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物。

【0009】 在本發明中，較佳為在茂金屬系觸媒之存在下進行上述(甲基)丙烯酸系單體之聚合反應。

在本發明中，上述官能基較佳為選自羥基、羧基、烷氧基矽基、烯丙基、胺基所成群組中之至少一種基。

【0010】 在本發明中，相對於上述含有(甲基)丙烯酸系單體之單體混合物，及上述具有硫醇基以外之官能基與

硫醇基之化合物之合計 100 重量份，前述具有硫醇基以外之官能基與硫醇基之化合物較佳為以 0.1 至 50 重量份之範圍內之量使用。

【0011】 在本發明中，上述聚合反應通常為塊狀聚合反應。

在本發明中，上述聚合反應之反應溫度較佳為以 60 至 200℃ 之範圍內之溫度進行。

【0012】 在本發明中，相對於含有(甲基)丙烯酸系單體之單體混合物及上述具有硫醇基以外之官能基與硫醇基之化合物之合計 100 重量份，上述茂金屬系觸媒較佳為以 0.001 至 5.0 重量份之範圍內之量使用。

(發明效果)

【0013】 根據本發明，較佳為藉由塊狀聚合法，不僅使作為起始種之具有硫醇基以外之官能基與硫醇基之化合物與(甲基)丙烯酸系單體進行聚合反應，亦藉由使惰性氣體含有極少量之氧，而可安定地聚合，可提升官能基導入率，且可抑制二硫化物之發生。

【0014】 因此，在使用所得之(甲基)丙烯酸系聚合物製造塊狀及接枝聚合物之際可使塊狀化率及接枝化率提升。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0015】 接著針對本發明之(甲基)丙烯酸系聚合物

之製造方法以具體例詳細地說明。

在本發明之(甲基)丙烯酸系聚合物之製造方法中，成為起始種之化合物，係具有硫醇基以外之官能基及硫醇基之化合物。

【0016】 在此官能基，較佳為選自羥基、羧基、烷氧基矽基、烯丙基、胺基所成群組中之至少一種之基。此等官能基，在化合物中可單獨含有，亦可複數含有。

【0017】 作為具有如此之官能基及硫醇基的化合物之例，可列舉：如巯基甲醇、1-巯基乙醇、2-巯基乙醇、1-巯基丙醇、3-巯基丙醇、1-巯基-2,3-丙二醇、1-巯基-2-丁醇、1-巯基-2,3-丁二醇、1-巯基-3,4-丁二醇、1-巯基-3,4,4'-丁三醇、2-巯基-3-丁醇、2-巯基-3,4-丁二醇及 2-巯基-3,4,4'-丁三醇、硫甘油之官能基為羥基之含羥基的硫醇化合物；

如 α -巯基丙酸、 β -巯基丙酸、2,3-二巯基丙酸、巯基乙酸、鄰-巯基安息香酸、間-巯基安息香酸、巯基丁二酸、硫代碳酸、鄰-硫代香豆酸(o-thiocoumaric acid)、 α -巯基丁酸、 β -巯基丁酸、 γ -巯基丁酸、硫代組胺酸及 11-巯基十一酸之官能基為羧基之化合物；

如 3-巯基丙基-三甲氧基矽烷、3-巯基丙基-三乙氧基矽烷、3-巯基丙基-單甲基二甲氧基矽烷、3-巯基丙基-單苯基二甲氧基矽烷、3-巯基丙基-二甲基單甲氧基矽烷、3-巯基丙基-單甲基二乙氧基矽烷、4-巯基丁基-三甲氧基矽烷及 3-巯基丁基-三甲氧基矽烷等之含烷氧基矽基之硫醇化合物；

如烯丙基硫醇之官能基為烯丙基之化合物；

如 2-(二甲基胺基)乙硫醇、半胱胺、2-胺基硫酚、4-胺基硫酚、6-胺基-1-己硫醇、11-胺基-1-十一烷硫醇之官能基為胺基之化合物。

【0018】 在本發明使用上述化合物作為起始種之情形中，上述化合物通常是單獨使用。

將上述化合物作為起始種所聚合之化合物，係具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，作為代表例可列舉(甲基)丙烯酸系單體。

【0019】 在本發明使用之(甲基)丙烯酸系單體，係以(甲基)丙烯酸烷基酯作為主成分。(甲基)丙烯酸烷基酯中之烷基鏈，可為直鏈狀或分支狀，可列舉例如，碳原子數為1以上36以下之烷基鏈。作為(甲基)丙烯酸烷基酯之具體例，可列舉：(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)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己基、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十基酯、(甲基)丙烯酸二十二基(Docosyl)酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸十八基酯、(甲基)丙烯酸十七基酯、(甲基)丙烯酸二十二基(Behenyl)酯等。

【0020】 在本發明使用之(甲基)丙烯酸系單體，可為(甲基)丙烯酸烷基酯之1種單體，亦可為組合2種以上之單體，相對於單體混合物100重量份，(甲基)丙烯酸烷基

酯通常為 50 至 100 重量份，較佳為 70 至 100 重量份，更佳為 90 至 100 重量份之量。

【0021】 進一步，亦可組合(甲基)丙烯酸烷基酯以外之單體，可舉例如下述所示之單體。

(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸鹼金屬鹽等之鹽；

如(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯之(甲基)丙烯酸芳基酯；

如(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基丙酯之(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯；

(甲基)丙烯腈；乙酸乙烯酯；

如氯乙烯、偏二氯乙烯、(甲基)丙烯酸-2-氯乙酯之鹵乙烯化合物；

如(甲基)丙烯酸環己酯之脂環式醇之(甲基)丙烯酸酯；

如 2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-異丙烯基-2-噁唑啉之含噁唑啉基之聚合性化合物；

如(甲基)丙烯酸鹽基氮丙啶、(甲基)丙烯酸-2-氮丙啶基乙酯之含氮丙啶基之聚合性化合物；

如烯丙基環氧丙基醚、(甲基)丙烯酸環氧丙基醚、(甲基)丙烯酸-2-乙基環氧丙基醚之含環氧基之乙烯單體；

如(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸聚丙二醇與聚乙二醇之單酯、內酯類與(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯之加成物之含羥基之乙烯化合物；

經氟取代之(甲基)丙烯酸烷基酯等之含氟乙烯單體；

除了(甲基)丙烯酸之外、如伊康酸、巴豆酸、馬來酸、富馬酸之不飽和羧酸、該等之鹽以及該等之(部分)酯化合物及酸酐；

如 2-氯乙基乙烯醚、單氯乙酸乙烯酯之含反應性鹵素之乙烯單體；

如(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-甲氧基乙基(甲基)丙烯醯胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺之含醯胺基之乙烯單體；

如乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、三甲氧基矽基丙基烯丙胺、2-甲氧基乙氧基三甲氧基矽烷之含有機矽基之乙烯化合物單體；以及，

如亞乙基降莧烯、哌啶、異戊二烯、戊二烯、乙烯環己烯、氯丁二烯、丁二烯、甲基丁二烯、環丁二烯、甲基丁二烯之二烯化合物等。

【0022】 其他，可列舉乙烯基經聚合後之於單體末端具有自由基聚合性乙烯基之巨分子單體類等(例如，氟系巨分子單體、含矽之巨分子單體等)。相對於單體混合物 100 重量份，此等(甲基)丙烯酸烷基酯以外之單體為 0 至 50 重量份，較佳為 0 至 30 重量份，更佳為 0 至 10 重量份。

使用如上述之起始種之聚合反應，通常以不使用溶劑之塊狀聚合法進行。

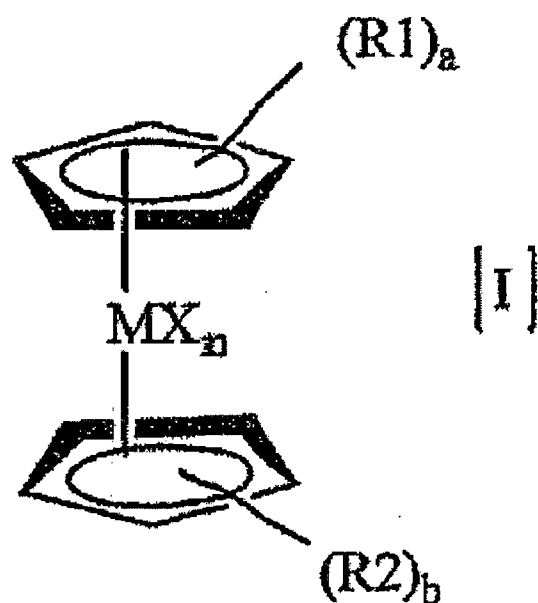
【0023】 在本發明中，相對於上述含有(甲基)丙烯酸

系單體之單體混合物，及前述具有硫醇基以外之官能基與硫醇基之化合物之合計 100 重量份，作為起始種使用之具有硫醇基以外之官能基與硫醇基之化合物，為使用 0.1 至 50 重量份，較佳為 0.5 至 30 重量份之範圍內之量。作為起始種使用之具有官能基及硫醇基之化合物低於上述下限值時，聚合反應不能高效率地進行，超過上限值時，聚合反應之進行過早而無法控制反應。

【0024】 此時，藉由加熱反應系統而進行反應，惟在本發明中較佳為使用茂金屬系觸媒作為觸媒。

本發明中使用作為茂金屬系觸媒者係可使用下述式(I)所示之化合物。

【0025】



在上述式(I)中，M 為選自元素週期表第 4 族、第 5 族、第 14 族、第 15 族之金屬、鈷、鉻、鈮及鈹所成群組中之金屬，R1 及 R2 為各自獨立地選自可具有取代基之脂肪族烴基、可具有取代基之脂環式烴基、可具有取代基之芳香

族烴基及可具有取代基之含矽之基所成群組中之至少一種之基，或者是，氫原子或單鍵之任一者，進一步，R1 及 R2 可共同鍵結至以上述式[I]所示之化合物中之 2 個 5 員環，再者，複數個鄰接之 R1 或 R2 可共同形成環狀結構，a 及 b 各自獨立為 1 至 5 之整數，X 為至少一部份的氫原子可以鹵素原子取代之烴基或鹵素原子，n 為 0 或金屬 M 之價數-2 之整數。

【0026】 作為此等茂金屬系觸媒之具體例，可列舉：如二環戊二烯-Ti-二氯化物、二環戊二烯-Ti-聯苯、二環戊二烯-Ti-雙-2,3,4,5,6-五氟苯-1-基、二環戊二烯-Ti-雙-2,3,5,6-四氟苯-1-基、二環戊二烯-Ti-雙-2,5,6-三氟苯-1-基、二環戊二烯-Ti-雙-2,6-二氟苯-1-基、二環戊二烯-Ti-雙-2,4-二氟苯-1-基、二甲基環戊二烯-Ti-雙-2,3,4,5,6-五氟苯-1-基、二甲基環戊二烯-Ti-雙-2,3,5,6-四氟苯-1-基、二甲基環戊二烯-Ti-雙-2,6-二氟苯-1-基、二甲基環戊二烯-Ti-雙-2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯-1-基之二茂鈦化合物；如二環戊二烯-Zr-二氯化物、二甲基環戊二烯-Zr-二氯化物之二茂鋯化合物；及二茂鈦化合物、二茂鉻化合物、二茂鈷化合物等。此等茂金屬系觸媒可單獨或組合使用。

【0027】 相對於含有(甲基)丙烯酸系單體之單體混合物及起始種之合計 100 重量份，上述茂金屬系觸媒，通常為使用 0.001 至 5.0 重量份，較佳為 0.005 至 0.5 重量份之範圍內之量。茂金屬系觸媒之量低於上述下限值時無法顯現使用茂金屬系觸媒所產生之效果，使用超過上述上限

值之量的茂金屬系觸媒，無法獲得茂金屬系觸媒增量添加之效果。

【0028】 本發明係使用如上述之成分且通常藉由塊狀聚合法進行聚合反應，惟在本發明中，此聚合反應進行之際可在含有少量氧之惰性氣體環境下進行反應。

亦即，使用如上述之成分之際，將存在於反應系統之空氣以氮氣體等之惰性氣體充分地置換後進行反應者為一般。但是，在氧不存在之惰性氣體環境下進行聚合反應而得到之聚合物，在製造接枝聚合物時會有接枝化率降低之傾向。

【0029】 針對此原因進行檢討之結果，得到由於安定而無法順利進行聚合反應致使取代基導入率降低之發現。

為了抑制此取代基導入率之降低，有效的是使惰性氣體中含有微量之氧。

【0030】 在本發明中使用含有氧為 0.01 至 6.0vol% 之惰性氣體進行聚合反應。更佳為使用含有氧為 0.05 至 1.0vol% 之惰性氣體。作為此處使用之惰性氣體，可列舉氮氣、氬氣、氙氣、二氧化碳等，惟在本發明中較佳為使用氮氣。

【0031】 此等惰性氣體中所含有之氧，推測是成為從-S-H基脫離之質子之接受者進而使反應系統安定化而抑制二硫化物之生成。可看見此等氧之作用是在氧濃度為 0.01 至 6.0vol%，較佳為 0.05 至 1.0vol% 之範圍內，低於此

下限值時不能見到如上述之效果。再者，聚合率亦有變低之傾向。另一方面，超過上述上限值時聚合反應受到影響而使單末端官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物之生成反應不安定。

【0032】 含有上述氧為 0.01 至 6.0vol%之惰性氣體，只要可將容器中之空氣充分置換即可，相對於反應容器之容積，通常為藉由使 2 至 20 倍，較佳為 3 至 10 倍之含有氧之惰性氣體流通，來置換反應容器內之氣體。

【0033】 在本發明之製造方法中，在具有如上述之條件之基中將具有官能基與硫醇基之化合物作為起始劑進行聚合反應。

此聚合反應，通常在常壓條件下進行，亦可在加壓條件下或減壓條件下進行。

【0034】 反應溫度通常設定為 60 至 200℃，較佳為 60 至 150℃，更佳為 60 至 120℃之範圍內之溫度。反應溫度可設定為多段。亦即，反應剛開始係可以較低之溫度進行反應，接著提高反應溫度。

【0035】 反應時間通常設定為 30 分鐘至 24 小時，較佳為 1 小時至 15 小時之範圍內。

藉由進行如上述之聚合反應，通常所使用之原料的 50 重量%以上，較佳為 80 重量%以上進行反應(聚合率)。

【0036】 上述之聚合率，可將設為如上述之燒瓶內之成分，例如藉由使用氣相層析法來測定未反應單體量而求得。

經過上述之反應時間後，將反應物之溫度降回至室溫，藉由在反應物中添加如苯醌之反應抑制劑來使反應完全地停止。此反應抑制劑通常為溶解在如四氫呋喃(THF)之有機溶劑中而添加至反應物中。

【0037】 使用 THF 作為溶劑之情形，反應物係以 THF 溶液而得到，在此 THF 溶液中，包含反應物、未反應單體、未反應之起始種、二硫化物等。未反應單體、未反應之起始種、溶劑之 THF，係可藉由使用真空蒸發器等進行減壓蒸餾而餾除。

【0038】 如上述施作而得之反應物，係於分子之單末端具有來自起始種之官能基的(甲基)丙烯酸系聚合物，例如使用 2-巰基乙醇作為起始種之情形中，可得到於聚合物分子之單末端具有硫代乙醇基之聚合物，使用 3-巰基丙醇作為起始種之情形中，可得到於聚合物分子之單末端具有硫代丙醇基之聚合物，使用 β -巰基丙酸作為起始種之情形中，可得到於聚合物分子之單末端鍵結有硫代丙酸基之聚合物，使用 2-(二甲基胺基)乙硫醇作為起始種之情形中，可得到於聚合物分子之單末端具有胺基之聚合物，使用烯丙基硫醇作為起始種之情形中，可得到於聚合物分子之單末端具有烯丙基之聚合物。

【0039】 於如此之聚合物之單末端鍵結的官能基，係可由關於所得之聚合物之起始種的量，及依據羥基價、酸價、胺價等官能基之測定，而算出對單末端之導入率，來進行確認。

【0040】 針對如此所得之反應物藉由凝膠滲透層析法(GPC)所測得之重量平均分子量通常為 500 至 100000，較佳為 1000 至 30000 之範圍內。

【0041】 再者，藉由如本發明所採用之在惰性氣體中添加少量氧的環境中進行聚合反應，聚合率為 80%以上，官能基導入率為 90%以上，且可將反應物中所含有之二硫化物之量抑制在 5 至 20ppm 之範圍內。此係在氧不存在之惰性環境中進行反應而得之聚合物所含有的二硫化物之量的 1/2 至 1/4 之量。

【0042】 在如此之本發明之製造方法中所得之於單末端具有極性基之(甲基)丙烯酸系聚合物係具有高聚合率及高的取代基導入率，又，使用此聚合物之接枝聚合物係具有高接枝化率。

【0043】 接枝化率之高低係可藉由分歧度($gM=(\text{分歧聚合物之旋轉半徑之平方}/\text{直鏈聚合物之旋轉半徑之平方})$)來判斷。此處，接枝化率越高則分歧度越低。此分歧度係可藉由，凝膠滲透層析儀-多角度光散射光度計(GPC-MALS)來測定。

【0044】 本發明之製造方法，係將向來在氧不存在之惰性氣體環境下所進行之聚合反應，藉由在添加有少量之氧之惰性氣體環境下進行，而可高效率地製造均一性高的(甲基)丙烯酸系聚合物。

【0045】 在本發明之製造方法中所得之(甲基)丙烯酸系聚合物，係不會引起塊狀化率、接枝化率之降低而可

適合使用作為塊狀聚合物或接枝聚合物等之原料。

[實施例]

【0046】 接著顯示本發明之實施例而進一步詳細地說明本發明，惟本發明係不被該等所限定者。

[實施例 1]

在具備有攪拌裝置、氣體導入管、溫度計及迴流冷卻管之容量 1 公升的燒瓶中，裝填丙烯酸 2-乙基己酯(2EHA) 90 重量份及作為觸媒之二氯二茂鈦(Titanocene dichloride) 0.3 重量份之量，從氣體導入管將含有氧為 0.3vol%之量的氮氣以 0.1 公升/min.之速度，藉由持續流入 60 分鐘來置換燒瓶內之氣體，並將燒瓶內之內容物加熱至 95℃。

【0047】 接著，在攪拌下將 2-巰基乙醇 10 重量份添加至燒瓶內。

添加 2-巰基乙醇後，以使攪拌中之燒瓶內之內容物可維持在 95℃ 之方式進行冷卻及加熱 2 小時。之後，以使燒瓶內之內容物可維持在 100℃ 之方式進行加熱及冷卻且進一步使其反應 8 小時。

【0048】 針對如此得到之反應物，將單體殘存率利用氣體層析法來測定而求取聚合率，所得之聚合率為 86.2%。

接著，將所得之反應物移至蒸餾器，在減壓下一邊緩慢地加熱至 80℃ 一邊去除殘存單體及殘存硫醇基化合物。

【0049】 針對如此得到之聚合物利用凝膠滲透層析法(GPC)而測定得到之分子量係 M_w 為 1,100。

再者，針對所得之聚合物，以從使用之起始種量、及羥基價之測定值而得到之羥基量之比例來計算出之羥基導入率，為 98.2%，係以高概率於單末端導入有羥基之聚合物。

【0050】 進一步，針對所得之聚合物，藉由氣體層析質量分析(GC-MS)，測得所含有之二硫化物濃度為 15ppm。

結果示於表 1。

【0051】 [實施例 2 至 12，比較例 1、2]

在實施例 1，除了將單體組成及氧量變更為如表 1 以外，其他係同樣地進行聚合。又，針對實施例 5 之官能基導入率係由酸價之測定值，針對實施例 7 之官能基導入率係由胺價之測定值來進行算出。

結果示於表 1。

【0052】 [表 1]

	單體	份數	起始種	氧濃度 vol%	分子量			聚合率	官能基 導入率 %	二硫化物量 ppm
					Mw	Mn	Mw/Mn			
實施例 1	2EHA	90	2-巰基乙醇	0.3	1100	830	1.33	86.2	98.2	15
實施例 2	2EHA	90	2-巰基乙醇	1	1100	830	1.33	88.4	93.7	10
實施例 3	2EHA	90	2-巰基乙醇	5	1100	830	1.33	89.1	95.0	13
實施例 4	2EHA	90	2-巰基丙醇	0.3	1200	830	1.45	84.2	91.7	11
實施例 5	2EHA	90	β -巰基丙酸	0.3	1100	840	1.31	86.5	94.4	9
實施例 6	2EHA	90	硫甘油	0.3	1400	850	1.65	85.3	92.3	14
實施例 7	2EHA	90	2-胺基乙硫醇	0.3	1300	810	1.60	86.0	91.1	13
實施例 8	BA	90	2-巰基乙醇	0.3	1100	810	1.36	87.0	98.8	15
實施例 9	LA	90	2-巰基乙醇	0.3	1400	940	1.49	82.2	98.0	14
實施例 10	SA	90	2-巰基乙醇	0.3	1400	940	1.49	81.7	97.1	12
實施例 11	LA/BA	70/20	2-巰基乙醇	0.3	1300	850	1.53	87.0	95.0	12
實施例 12	SMA	90	2-巰基乙醇	0.3	1300	900	1.44	85.0	93.0	13
比較例 1	2EHA	90	2-巰基乙醇	0	1100	820	1.34	70.7	88.7	37
比較例 2	2EHA	90	2-巰基乙醇	10	1200	790	1.52	88.5	77.3	167

2EHA：丙烯酸 2-乙基己酯

BA：丙烯酸 n-丁酯

LA：丙烯酸月桂酯

SA：丙烯酸硬脂酯

SMA：甲基丙烯酸硬脂酯

【0053】 [實施例 13]

在具備有攪拌裝置、溫度計及迴流冷卻管之容量 1 公升之燒瓶中，將在實施例 2 所得之聚合物與昭和電工股份有限公司製之 Karenz AOI 以使羥基與異氰酸酯基成為等量之方式裝填，以 70℃ 加熱攪拌 6 小時，得到具有丙烯醯基之聚合物(巨分子單體)。在具備有攪拌裝置、氣體導入管、

溫度計及迴流冷卻管之容量 1 公升之燒瓶中裝填巨分子單體 30 重量份、2EHA 70 重量份、乙酸乙酯 100 重量份，一邊從氣體導入管以相對於單體 100 重量份使氮氣在 1 小時成為 10 公升之量之方式持續地導入，一邊將燒瓶內之內容物加熱至 75℃。接著在攪拌下於燒瓶內添加偶氮二異丁腈 (AIBN) 0.1 重量份。AIBN 添加後，以使攪拌中之燒瓶內的內容物可維持在 75℃ 之方式進行冷卻及加熱 2 小時。之後，在攪拌下添加 AIBN 0.3 重量份，以使燒瓶內之內容物可維持在 75℃ 之方式進行冷卻及加熱且進一步使其反應 6 小時。針對如此所得之聚合物利用凝膠滲透層析法 (GPC) 所測定之分子量係 M_w 為 50 萬。又，藉由 GPC-MALS 測定分岐度 gM 時， $gM=0.55$ 。

【0054】 [比較例 3]

在實施例 13 中，除了將在實施例 2 所得之聚合物置換成在比較例 1 所得之聚合物以外，其他係同樣地施作而得到巨分子單體。所得之巨分子單體與實施例 13 同樣地施作，作成接枝聚合物時，分岐度 gM 為 0.65。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種於單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物之製造方法，其係在含有氧為 0.01 至 6.0vol%之惰性氣體及茂金屬系觸媒的存在下，使作為起始種之具有選自羥基、羧基、烷氧基矽基、烯丙基及胺基所成群組中之至少一種官能基及硫醇基之化合物，與含有(甲基)丙烯酸系單體之單體混合物進行聚合反應，而製造聚合率為 80%以上、官能基導入率為 90%以上且於單末端具有官能基之(甲基)丙烯酸系聚合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之(甲基)丙烯酸系聚合物之製造方法，其中，含有上述(甲基)丙烯酸系單體之單體混合物的聚合反應中，相對於含有(甲基)丙烯酸系單體之單體混合物及具有上述官能基與硫醇基之上述化合物的合計 100 重量份，前述茂金屬系觸媒係以 0.001 至 5.0 重量份之範圍使用。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之(甲基)丙烯酸系聚合物之製造方法，其中，相對於上述含有(甲基)丙烯酸系單體之單體混合物及具有上述官能基與硫醇基之上述化合物之合計 100 重量份，具有上述官能基與硫醇基之上述化合物係以 0.1 至 50 重量份之範圍內的量使用。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之(甲基)丙烯酸系聚合物之製造方法，其中，上述聚合反應係塊狀聚合反應。
5. 如申請專利範圍第 3 項所述之(甲基)丙烯酸系聚合物之製造方法，其中，上述聚合反應係塊狀聚合反應。