



(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 I805253 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：111107584

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 02 日

(51)Int. Cl. : C07C251/24 (2006.01)

C07C39/18 (2006.01)

C07C39/21 (2006.01)

C08L31/04 (2006.01)

C08F2/00 (2006.01)

(30)優先權：2021/04/02 日本

2021-063656

(71)申請人：國立清華大學(中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市光復路二段 101 號

(72)發明人：高山拓未 TAKAYAMA, TAKUMI (JP)；前川一彦 MAEKAWA, KAZUHIKO

(JP)；細木朋哉 HOSOKI, TOMOYA (JP)；彭之皓 PENG, CHI-HOW (TW)

(74)代理人：許郁莉

(56)參考文獻：

期刊 K.C. Gupta Synthesis of polymer anchored N,N'-bis(3-allyl salicylidene)o-phenylenediamine cobalt(II) Schiff base complex and its catalytic activity for decomposition of hydrogen peroxide Journal of Molecular Catalysis A 2002 Elsevier Science 2003 253-268
 期刊 Zhang. et. al Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes J. Am. Chem. Soc. 112 ACS 1990 2801-2803

審查人員：陳依微

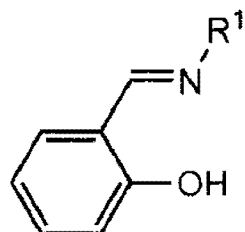
申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 35 頁

(54)名稱

聚合物的製造方法，自由基聚合用組成物及自由基聚合調控劑

(57)摘要

本發明提供一種毒性低、對環境友善、聚合調控性佳、能得到高分子量且成本低廉的聚合物製造方法。本聚合物製造方法包含：聚合工序，其中如式(I)所示的有機化合物(A)與自由基引發劑(B)存在時，透過調控單體(Y)的自由基聚合得到聚合物的聚合工序，其中(B)與(A)的莫耳比(B/A)介於 0.5 至 25。



(I)

式(I)中，R¹ 為氫原子、烷基、芳香基或羥基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基。

The present invention provides a preparing method of a polymer to have lower toxicity, be friendly to environment, have better controllability for polymerization, obtain higher molecular weight and have lower

cost. The preparing method includes: a polymerization process which includes that when an organic compound (A) having a formula described as formula (I) and a radical initiator (B) exist, a polymer can be obtained by controlling radical polymerization of a monomer (Y), wherein a molar ratio (B/A) of (B) to (A) ranges in 0.5 to 25.



In formula (I), R¹ is a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group or a hydroxyl group, in which the alkyl group can be included a substituent of an alkyl group, and the aryl group can be included a substituent of an aryl group.

特徵化學式：



式(I)中，R¹為氫原子、烷基、芳香基或羥基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基。

I805253

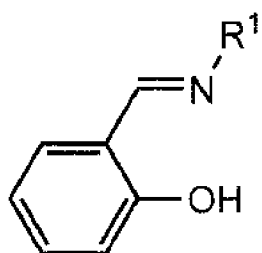
【發明摘要】

【中文發明名稱】聚合物的製造方法，自由基聚合用組成物及自由基聚合調控劑

【英文發明名稱】Preparing Method for Polymer, Composition for Radical Polymerization and Control Agent for Radical Polymerization

【中文】

本發明提供一種毒性低、對環境友善、聚合調控性佳、能得到高分子量且成本低廉的聚合物製造方法。本聚合物製造方法包含：聚合工序，其中如式(I)所示的有機化合物(A)與自由基引發劑(B)存在時，透過調控單體(Y)的自由基聚合得到聚合物的聚合工序，其中(B)與(A)的莫耳比(B/A)介於0.5至25。



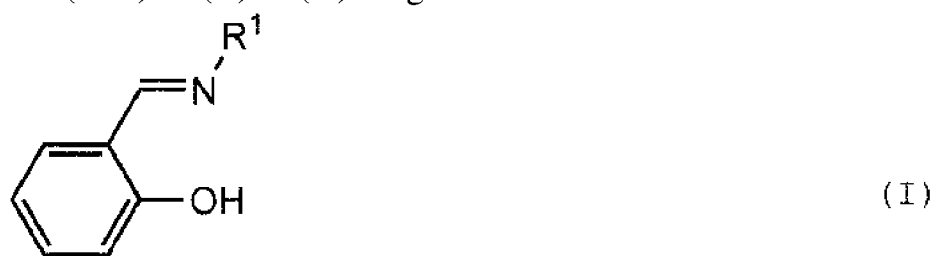
(I)

式(I)中， R^1 為氫原子、烷基、芳香基或羥基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基。

【英文】

The present invention provides a preparing method of a polymer to have lower toxicity, be friendly to environment, have better controllability for polymerization, obtain higher molecular weight and have lower cost. The preparing method includes: a polymerization process which includes that when an organic compound (A) having a formula described as formula (I) and a radical initiator (B) exist, a polymer can be

obtained by controlling radical polymerization of a monomer (Y), wherein a molar ratio (B/A) of (B) to (A) ranges in 0.5 to 25.



In formula (I), R^1 is a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group or a hydroxyl group, in which the alkyl group can be included a substituent of an alkyl group, and the aryl group can be included a substituent of an aryl group.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



式(I)中， R^1 為氫原子、烷基、芳香基或經基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基。

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚合物的製造方法，自由基聚合用組成物及自由基聚合調控劑

【英文發明名稱】Preparing Method for Polymer, Composition for Radical Polymerization and Control Agent for Radical Polymerization

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種聚合物的製造方法，其中包括透過調控自由基聚合以使聚合性單體聚合的聚合工序。此外，本發明也有關於與此製造方法相關的自由基聚合用組成物以及自由基聚合調控劑。

【先前技術】

【0002】聚乙烯醇樹脂是一種具有結晶性的水溶性高分子材料，利用其優良的水溶性及皮膜特性（如強度、耐油性、造膜性、氧化氣體隔絕性等），可廣泛應用於乳化劑、分散劑、介面活性劑、纖維加工劑、各種接合劑(binder)、紙加工劑、黏著劑、薄膜等。現有的聚乙烯醇樹脂依據其皂化或聚合程度的不同，可應用於不同的用途上。另外，目前也提出許多種透過將官能基導入聚乙烯醇樹脂以得到具備特殊性能的變性聚乙烯醇樹脂。

【0003】聚乙烯醇的生產在工業上是先透過對醋酸乙烯酯進行自由基聚合而得到聚醋酸乙烯酯（又稱乙酸乙烯、乙酸乙烯酯），再進行皂化而產出。醋酸乙烯酯的自由基聚合反應中，由於反應時同時會併發鏈轉移反應及再結合

終止反應的各種副反應，因此相較於一般狀況，得到的聚醋酸乙烯酯（及聚乙烯醇）中其分子排列與末端結構難以進行精密調控。

【0004】近幾年，由於稱為活性自由基聚合技術的進步，多種醋酸乙烯酯的聚合反應調控方法也被提出。舉例而言，一種在自由基聚合引發劑與特定的調控劑存在的情形下所進行的醋酸乙烯酯聚合反應，可得到能夠精密調控結構的聚醋酸乙烯酯之方法被提出。對於這樣的聚合反應，聚醋酸乙烯酯分子鏈末端的成長自由基與調控劑形成共價鍵而成為休眠物種，此休眠物種會與因解離而產生的自由基分子形成平衡，同時也進行聚合。這樣的聚合反應稱為可調控自由基聚合。

【0005】然而，目前為止想透過可調控自由基聚合法得到大分子量的聚醋酸乙烯酯是困難的。這是由於聚合過程中會有一定機率產生頭對頭(Head-to-Head)鍵結（也就是醋酸乙烯酯上的乙醯基相互鄰接並形成鍵結），其末端產生的自由基具有極高的熱不穩定性，會使平衡向休眠物種側大幅偏移，聚合反應在此將難以繼續。另一方面，為了促進休眠物種解離而加熱使聚合溫度上升的狀況下，反應雖可繼續進行但調控性明顯變差。因此，要同時維持調控性並得到高分子量的聚醋酸乙烯酯相當困難。

【0006】針對這個問題，一種以有機鈷錯合物作為調控劑調控自由基聚合時，能夠調控結構之高分子量醋酸乙烯酯的合成方法被提出。關於此聚合反應，醋酸乙烯酯分子鏈末端的成長自由基與有機鈷錯合物的鈷原子形成共價鍵時會形成休眠物種，當此休眠物種與因解離而生成的自由基物種之間達平衡時也同時進行聚合。例如非專利文獻1中公開了一種在乙醯丙酮鈷(II)的存在下進

行醋酸乙烯酯的聚合時，可合成數均分子量(M_n)為99,000，分子量分佈(M_w/M_n)為1.33的聚醋酸乙烯酯的例子。

【0007】 專利文獻1記載了關於對可調控自由基聚合而得到聚乙烯醇中顏色明顯的問題，透過有機鈷錯合物作為調控劑調控自由基聚合，將得到的聚醋酸乙烯酯溶液與包含水溶性配位基的水溶液混合並從中萃取鈷錯合物後進行皂化，可得到顏色影響降低的聚乙烯醇。

【0008】 然而這種使用金屬錯合物的聚合方法，具有不容易完全去除所使用之金屬錯合物的缺點。過渡金屬大多具有高毒性，所得到的聚合物應用於成品時，殘留的過渡金屬其毒性可能會造成環境上的問題，當運用包含過渡金屬的成品作為食品包裝材料、生物醫療材料時會有所困難。未反應的錯合物以及反應後從聚合物中除去的錯合物的毒性也可能造成環境上的問題。此外，還有的問題像是，為了將錯合物去除所使用大量的萃取液無法再利用，工序的複雜化的同時，成本也跟著提高。另一問題在於，金屬錯合物一般而言價格高昂且合成的手續繁雜。

【0009】 不必使用金屬錯合物的活性自由基聚合方法也是一種現有技術，例如使用次硝酸系、碘系或雙硫酯系化合物的方法已為人所知。但是，這些方法，具有必須要將特殊的保護基導入聚合物的成長鏈中，及這些保護基價格非常高昂的缺點。聚合反應必需在高溫（例如110°C以上）進行也是一個缺點。乙烯酯單體的聚合調控性不完全，難以獲得高分子量的分子是另一缺點。生產的聚合物會有顏色、產生臭氣等令人感到不適的性質也是一個缺點。另外，要從產品中去除所使用的化合物並不容易，以及殘留的有機鹵化物或有機硫化物可能會是造成健康與環境上問題的原因。

【0010】 順帶一提，席夫鹼類化合物(Schiff base, salen)及其衍生物有多種結構為人所知，在有機金屬化學的領域中通常作為配位基使用(如專利文獻2)。尤其是鈷錯合物，以鈷原子為活性中心以調控自由基聚合的調控劑之用途也為人所知(如非專利文獻2)。然而，將salen配位基本身作為自由基聚合的調控劑使用的例子並非為人所知，這樣的用途在學術上也並非可假設得到。

【0011】 現有技術文獻

<專利文獻>

<專利文獻1> WO2017/170971A1

<專利文獻2> JP6767035B1

<非專利文獻>

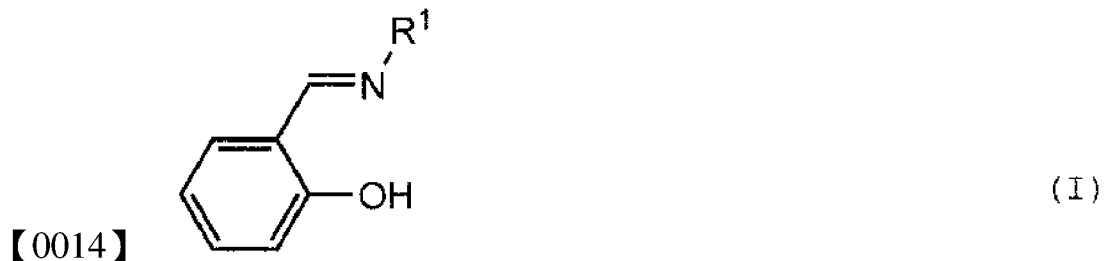
<非專利文獻1> Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate, Angewandte Chemie International Edition, 2005, vol.44, p1101-1104

<非專利文獻2> Visible-Light-Induced Living Radical Polymerization (LRP) Mediated by (salen)Co(II)/TPO at Ambient Temperature, Macromolecules, 2015, vol.48, p5132-5139

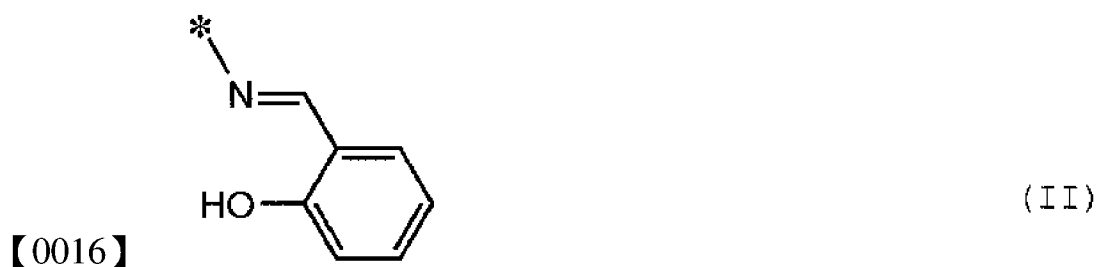
【發明內容】

【0012】 本發明為了解決上述問題，提供一種毒性低以及對環境友善，聚合調控性高，能得到具有高分子量且低成本的聚合物製造方法。另外，本發明的目的也包括提供適用於此製造方法中的自由基聚合調控劑以及自由基聚合用組成物。

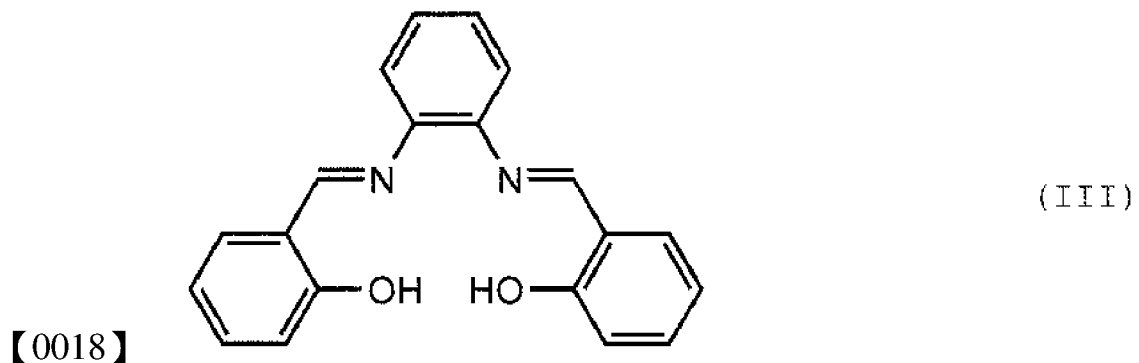
【0013】為解決上述問題，本發明提供一種聚合物的製造方法，具有如式(I)所示的有機化合物(A)與自由基引發劑(B)存在時，透過調控單體(Y)的自由基聚合得到聚合物的聚合工序，其中(B)與(A)的莫耳比(B/A)介於0.5至25，以及式(I)中， R^1 為氫原子、烷基、芳香基或經基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基。



【0015】此時， R^1 優選的是前述烷基或前述芳香基，前述烷基或前述芳香基優選的也可具有如式(II)的取代基，式(II)中，*為與前述烷基或前述芳香基進行鍵結的結合端。



【0017】有機化合物(A)特別優選的是具有如式(III)的結構，單體(Y)與有機化合物(A)的莫耳比(Y/A)優選的是介於300至30000。



【0019】關於前述製造方法，優選的單體(Y)是包含乙烯酯類。此時，前述製造方法優選的是，執行聚合工序，在有機化合物(A)與自由基引發劑(B)存

在時，透過調控乙烯酯的自由基聚合得到乙烯酯系聚合物；以及執行皂化工序，將乙烯酯系聚合物皂化得到乙烯醇系聚合物。

【0020】 本發明還提供一種自由基聚合用組成物以解決上述問題，其中包括有機化合物(A)與自由基引發劑(B)，有機化合物(A)具有如式(I)的結構，以及(B)對與(A)的莫耳比(B/A)介於0.5至25，式(I)中， R^1 為氫原子、烷基、芳香基或羥基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基。



【0021】

【0022】 此時，自由基聚合用組成物還包括單體(Y)，單體(Y)與有機化合物(A)的莫耳比(Y/A)優選的是介於300至30000。

【0023】 本發明還提供一種有機化合物(A)作為自由基聚合調控劑以解決上述問題，其中有機化合物(A)具有如式(I)的結構，式(I)中， R^1 為氫原子、烷基、芳香基或羥基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基。



【0024】

【0025】 透過本發明的製造方法所生產的有機化合物(A)，其安全性高，聚合調控性佳且成本低廉。因此，本製造方法能夠精確的調控分子排列與末端構造，合成具有高分子量及高安全性的聚合物。此外，本製造方法毒性低因而對環

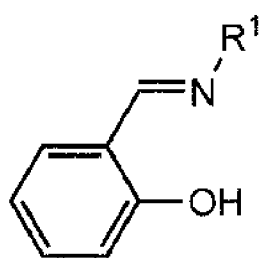
境友善，不需除去有機化合物(A)的工序，因此成本低廉。本發明的自由基聚合用組成物以及自由基聚合調控劑也適用於此聚合物的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0026】圖1是有關於本發明的實施例1，相對於VAc的轉化率，數均分子量(Mn)的分布圖。

【實施方式】

【0027】本發明是有關於一種聚合物的製造方法，包括具有式(I)所示的有機化合物(A)與自由基引發劑(B)存在時，執行聚合工序，透過調控單體(Y)的自由基聚合以得到聚合物，其中(B)與(A)的莫耳比(B/A)介於0.5至25，式(I)中，R¹為氫原子、烷基、芳香基或羥基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基。



(I)

【0028】

【0029】聚合工序中，在式(I)所示的有機化合物(A)與自由基引發劑(B)存在時，透過調控單體(Y)的自由基聚合以得到聚合物。本發明的製造方法中所採用的可調控自由基聚合，是在末端的成長自由基（活性端）與調控劑結合而形成共價鍵的物種（休眠物種）之間的平衡狀態下進行反應的聚合反應。本發明的製造方法中，式(I)所示的有機化合物(A)作為調控劑。由於採用了有機化合物(A)，可對自由基聚合進行高度調控，藉由對分子排列與末端結構進行精密控

制，即可得到高分子量的聚合物。而且，有機化合物(A)相較於以往的調控劑而言價格較低，且不具有鹵素原子、硫原子、金屬等有害物質，安全性較高，不需進行有機化合物(A)的去除工序。因此，本發明的製造方法對環境友善且成本低廉。

【0030】 式(I)中， R^1 為氫原子、烷基、芳香基或羥基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基。較優選的是具有前述烷基或前述芳香基，更優選的是具有前述芳香基。

【0031】 前述芳香基（包含取代基）的碳原子數優選的是介於1~20，較優選的是前述碳原子數小於18，更優選的是前述碳原子數小於14，更加優選的是前述碳原子數小於12，特別優選的是前述碳原子數小於10。前述芳香基可以是具有直鏈或支鏈，也可以是具有環狀的環烷基。舉例而言，可以是甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、異戊基、新戊基、tert-戊基、n-己基、異己基、2-乙基己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、n-癸基等具有直鏈或支鏈的芳香基；也可以是環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基等具有環烷基的芳香基。其中，優選的是甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基，較優選的是甲基與乙基，更優選的是乙基。

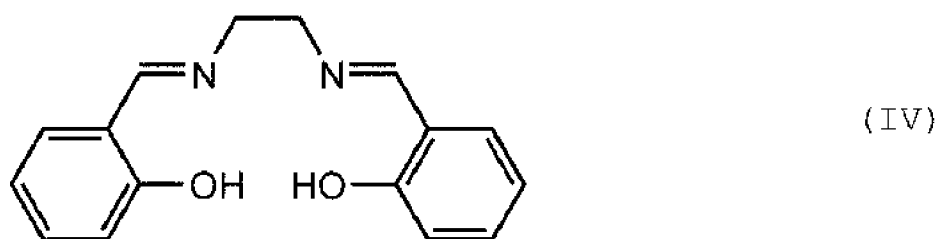
【0032】 在不阻礙本發明效果的範圍內，前述芳香基也可具有取代基。作為這些取代基，可列舉為烷氧基、胺基、羧基、酯基、矽基、硫醇基、腈基、硝基、磺酸基、醛基、芳香基、鹵素原子、羥基、醚基、烯基等。其中優選的是胺基，具有較佳的自由基安定度，較優選的是式(II)所示的胺基。前述芳香基優選的是具有胺基，較優選的是具有式(II)所示的胺基。對於環境與安全性更佳的觀

點而言，優選的是前述芳香基不具有式(II)所示胺基以外的取代基，式(II)中，*為與前述芳香基形成鍵結的結合端。



【0033】

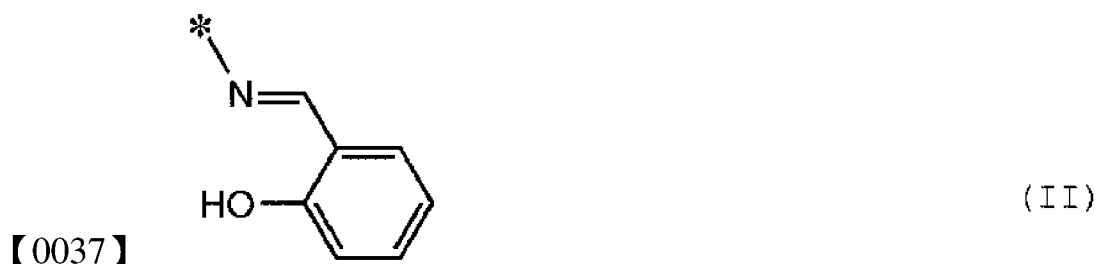
【0034】當R¹是具有如式(II)所示取代基的烷基時，有機化合物(A)較優選的是式(IV)所示的結構。



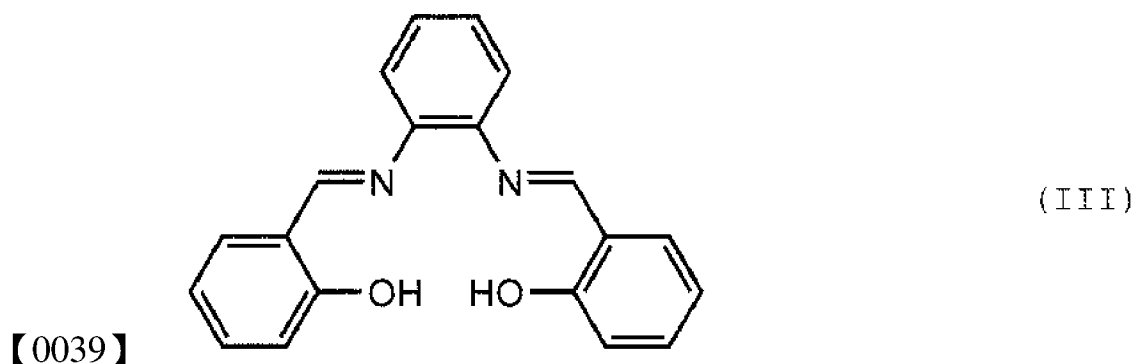
【0035】

【0036】作為R¹所使用的前述芳香基（包含取代基）優選的碳原子數介於6~25之間，較優選的是碳原子數小於20，更優選的是碳原子數小於18，特別優選的是碳原子數小於15。作為前述芳香基，可列舉為苯基、聯苯基、萘基、蒽基、茚基、芴基、菲基、二環戊二烯並苯基、甾基、薹基、吡啶基、呋喃基等，其中優選的是苯基。在不阻礙本發明效果的範圍內，前述芳香基也可具有取代基。芳香基中取代基的位置沒有特別限定，然而當前述芳香基為苯基的情況下，在自由基安定性的觀點中優選的是鄰位或對位。對於這樣的取代基，作為R¹所使用的烷基的取代基已舉例如上述。在自由基安定性的觀點中，優選的是胺基，較優選的是如式(II)所示的胺基。前述芳香基中優選的是具有胺基，較優選的是具有如式(II)所示的胺基。對於環境與安全性更佳的觀點而言，前述芳香基優選的是不具有式(II)所示胺基以外的官能基，式(II)中，*為與前述芳香

基形成鍵結的結合端。對成本觀點而言，作為 R^1 所使用的前述芳香基優選的是不具有取代基的苯基。



【0038】 當 R^1 為式(II)所示具有取代基的芳香基時，有機化合物(A)優選的是式(III)所示的結構。就像這樣，作為有機化合物(A)而言， R^1 較優選的是使用能夠互補芳香基並透過胺基延伸的結構。



【0040】 作為聚合工序使用的自由基引發劑(B)，可適當選用現有技術中的偶氮系自由基引發劑、過氧化物系自由基引發劑、氧化還原系自由基引發劑等。作為偶氮系自由基引發劑，可列舉為2, 2'-偶氮二異丁腈、2, 2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮二甲氧基異庚腈等。作為過氧化物系自由基引發劑，可列舉為過氧化二碳酸二異丙酯、過(氧)二碳酸雙(2-乙基己基)酯、過二碳酸二乙氧基乙酯等過碳酸酯化合物；過氧化新癸酸叔丁酯、過氧化新癸酸 α -枯酯、過氧化新癸酸叔丁酯等過酯化合物；乙醯基環己基磺基過氧化物、二異丁醯基過氧化物；2, 4, 4-三甲基戊基-2-過氧化苯氧基乙酸酯等。此外，上述的引發劑可以是過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫等過氧化物的組合以作為自由基引發劑。另外，作為氧

化還原系引發劑，可列舉為上述的過氧化物與亞硫酸氫鈉、碳酸氫鈉、酒石酸、L-抗壞血酸、次硫酸氫鈉甲醛(Rongalite)等還原劑的組合。

【0041】 作為聚合方法，可以列舉為本體聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、乳液聚合法等現有技術已知的方法。在此當中，通常採用在無溶劑下進行聚合的本體聚合法，或在各種有機溶劑中進行聚合的溶液聚合法。為了抑制因鏈轉移反應導致的末端自由基成長速度降低，優選的是不使用可能會引起鏈轉移等副反應的溶劑、分散介質的本體聚合法。另一方面，從反應液的黏度調節，聚合速度的控制等方面考慮，有時溶液聚合法也是優選的。作為溶液聚合法時當作溶劑所使用的有機溶劑，可列舉為乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯類；苯、甲苯等芳香族烴類；甲醇、乙醇等低級醇類。在這當中，為防止鏈轉移，優選的是酯類以及芳香族烴類。此外，當單體(Y)包含醋酸乙烯酯的情形下，聚合後在甲醇中以鹼性條件處理的情況變多，在考慮工序完成度下，也優選使用甲醇作為聚合溶劑。溶劑的使用量可配合欲達到聚合物的數均分子量以及反應溶液的黏度做決定，例如質量比（溶劑／單體(Y)）從0.01~10的範圍內選擇。

【0042】 本發明所用的可調控自由基聚合中，首先，自由基引發劑(B)分解而引發的自由基與少數的單體(Y)結合而產生末端具有成長自由基的短鏈聚合物。有機化合物(A)與聚合物末端共價結合形成休眠物種。反應開始進行後的一定時間內，僅會產生短鏈的聚合物並轉化為休眠物種，而不會實質進行高度聚合。這個期間稱為引導期。有機化合物(A)消耗後，進入高分子分子量的成長期，反應體系內幾乎所有高分子鏈的分子量是與聚合時間成比例地同樣地增加。單體(Y)的聚合工序所需時間為引導期與生長期相加，通常為0.5~30小時。

【0043】 如上所述，本發明的可調控自由基聚合在理論上，添加的每個有機化合物(A)的分子可分別形成一條聚合物鏈。因此，在反應液中有機化合物(A)的添加量是以欲達到的數均分子量與轉化率來決定。對於得到的高分子量聚合物，執行聚合工序後，單體(Y)與有機化合物(A)的莫耳比(Y/A)優選的是300以上，較優選的是1000以上，更優選的是2000以上，更加優選的是4000以上，特別優選的是6000以上。另一方面，對於提升末端成長自由基的活性率而言，優選的莫耳比(Y/A)是30000以下，較優選的是25000以下，更優選的是20000以下。當有機化合物(A)與單體(Y)分為多次添加的場合下，則需要依次分別計算添加量以求得莫耳比(Y/A)。

【0044】 聚合工序中，自由基引發劑(B)與有機化合物(A)的莫耳比(B/A)介於0.5~25。當引發的自由基莫耳數少於有機化合物(A)的莫耳數時，聚合反應僅透過由休眠物種中熱解離有機化合物(A)的機制進行，因此，依據反應溫度，聚合速度會變得極低。所以，以每個自由基引發劑(B)引發2個自由基作為考慮，聚合工序中，有機化合物(A)與自由基引發劑(B)加入反應液時，自由基引發劑(B)與有機化合物(A)的莫耳比(B/A)必須在0.5以上。由於一般自由基引發劑實際提供的活性自由基的量依賴於自由基引發劑的效率（引發劑效率），所以實際上存在失去活性而沒有用於形成休眠物種的引發劑。因此，(B)與(A)的莫耳比(B/A)優選的是0.6以上，較優選的是0.8以上。另一方面，引發的自由基莫耳數遠多於有機化合物(A)的莫耳數時，無法調控的自由基聚合比例增加，使聚合調控性下降。(B)與(A)的莫耳比(B/A)優選的是15以下，較優選的是10以下，更優選的是5以下。當有機化合物(A)與自由基引發劑(B)分為多次添加的場合下，則需要依次計算總量以求得莫耳比(B/A)。

【0045】 由環境面、安全性、與成本來看，聚合工序中，過渡金屬元素與有機化合物(A)的莫耳比(過渡金屬/A)優選的是0.1以下，較優選的是0.01以下，實質上在不存在過渡金屬元素的狀況下，更優選的是透過調控單體(Y)進行聚合。有機化合物(A)不會形成錯合物，能發揮更高的聚合調控性。

【0046】 若具有自由基聚合性，聚合工序中所使用具有單體(Y)的單體種類並沒有特別限定，優選的是乙烯、丙烯、異丁烯等烯烴類；氯化乙烯、氟化乙烯、1,1-二氯乙烯、1,1-二氟乙烯等鹵化烯烴類；甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、四氟醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、叔戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等乙烯酯類；丙烯酸；甲基丙烯酸；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八酯等丙烯酸酯類；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸羥乙酯等甲基丙烯酸酯類；丙烯酸二甲胺基乙酯、甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯及相似的四級化合物；丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、丙烯酸-2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸及其鈉鹽等丙烯酸胺系單體；甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、甲基丙烯醯丙基三甲基氯化銨等甲基丙烯醯胺系單體；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對苯乙烯磺酸及其鈉鹽、鉀鹽等苯乙烯系單體；N-乙基吡咯烷酮、N-乙基甲醯胺、N-乙基乙醯胺、N-乙基己內醯胺等N-乙基胺系單體；醋酸烯丙酯、烯丙基氯、烯丙醇、2-甲基烯丙醇等烯丙基系單體；丙烯腈、甲基丙烯腈等丙烯腈系單體；烷基（碳原子數1~18）乙基醚、羥烷基乙基醚、烷氧基烷基乙基醚等乙基

基醚系單體；馬來酸、馬來酸單甲酯、馬來酸二甲酯、無水馬來酸、衣康酸、衣康酸單甲酯、衣康酸二甲酯以及無水衣康酸等二酸系單體，其中較優選的是乙烯酯、烯烴、丙烯酸、丙烯酸酯、N-乙烯胺系單體，更優選的是乙烯酯以及N-乙烯胺系單體。單體(Y)可包括上述至少一種單體，也可以包括兩種以上。單體(Y)優選的是由這些單體中選擇其中一種作為主成分。在此，主成分是指，在包含單體(Y)的單體中含量最多者。單體(Y)中做為主成分的單體含量優選的是高於30 mol%，較優選的是高於50 mol%，更優選的是高於70 mol%，更加優選的是高於80 mol%。

【0047】對於前述的乙烯酯類而言，經濟的觀點上優選的是醋酸乙烯酯。對於前述N-乙烯胺系單體而言，經濟的觀點上優選的是N-乙基吡咯烷酮。

【0048】關於本發明的製造方法，作為單體(Y)而言，可使用單一類型的單體得到均聚物(homopolymer)，也能夠使用兩種以上的單體得到共聚物。對於共聚物，可以是隨機共聚物或嵌段共聚物中的其中一種。此外，由本發明製造方法所得到的聚合物可為支鏈狀或直鏈狀的任一種，在活用有機化合物(A)的高聚合調控性時，優選的是直鏈狀。

【0049】在能夠令休眠物種產生，也能調控聚合物的分子量的方法中，並不會特別限定有機化合物(A)、自由基引發劑(B)以及單體(Y)的混合方法。舉例而言，對於單體(Y)，有機化合物(A)與自由基引發劑(B)的添加方法可以列舉為，先將有機化合物(A)與自由基引發劑(B)混合後，得到的混合物再與單體(Y)混合，可以是一次性地將有機化合物(A)、自由基引發劑(B)、單體(Y)混合，也可以是先將有機化合物(A)與單體(Y)混合後，得到的混合物再與自由基引發劑

(B)混合。此外，也可將有機化合物(A)、自由基引發劑(B)、單體(Y)分為數個部分進行混合。舉例而言，將有機化合物(A)與自由基引發劑(B)分別與單體(Y)的一部分混合後，有機化合物(A)與短鏈聚合物末端共價結合產生休眠物種後，此休眠物種再與單體(Y)的剩餘部分混合進行聚合反應。另外，也可在此休眠物種作為巨分子引發劑單獨分離後，再與單體(Y)的剩餘部分混合進行聚合反應。

【0050】 聚合溫度優選的是0~80°C。當聚合溫度小於0°C時由於聚合速度不足，可能會使生產能力下降。由此點看來，較優選的聚合溫度為10°C以上，更優選的是20°C以上。另一方面，當聚合溫度超過80°C時，會有自由基聚合的調控性下降的可能性，由此點看來，較優選的聚合溫度為70°C以下，更優選的是65°C以下。

【0051】 作為令聚合調控性更加提升的點來看，當單體(Y)的轉化率為5.0%時，聚合物的數均分子量(Mn)(量測值)與理論數均分子量(理論Mn)的比(Mn/理論Mn)優選的是20.0以下，較優選的是5.0以下，更優選的是3.0以下。一方面，以生產性的觀點來看，當單體(Y)的轉化率為5.0%時，聚合物的Mn/理論Mn比優選的是0.5以上，較優選的是0.8以上。聚合完成時單體(Y)的轉化率並無特別限定，可根據有機化合物(A)與單體(Y)的添加量，以及目標的數均分子量進行調整，通常為3~70%。前述轉化率優選的是10%以上，較優選的是20%以上。另一方面，前述轉化率優選的是50%以下。當欲求得前述轉化率為5.0%的聚合物數均分子量(Mn)(量測值)時，可以下述方式求出。在聚合開始時至聚合終止期間量測多次(但轉化率在1.0以上至13.0以下的區間內至少量測1次)，並在量測聚合物的GPC(Gel Permeation Chromatography)時，透過多個轉化率，求出數均分子量(Mn)。接著，相對於轉化率將數均分子量(Mn)作成分散圖，

再以通過離轉化率5.0%最近的兩個點的直線求出與前述轉化率5.0%時聚合物的數均分子量（ M_n ）。然而，兩個點的至少其中之一，其轉化率必須介於1.0%以上至13.0%以下才可適用。具體而言，採用下述的實施例記載的方法。聚合物的理論數均分子量（理論 M_n ）採用下述算式求出。

【0052】 理論 M_n = 單體(Y)與有機化合物(A)的莫耳比(Y/A) * 單體(Y)的平均分子量[g/mol] * (轉化率[%]/100)

【0053】 為活用本發明製造方法中的高聚合調控性，對於前述聚合工序而言，優選的是製造嵌段共聚物。具體而言，對於前述聚合工序而言，在有機化合物(A)與自由基引發劑(B)的存在下，單體(Ya)的調控聚合與單體(Ya)以外的單體(Yb)的調控聚合依次進行，較優選的是得到含有單體(Ya)之聚合物嵌段(a)與含有單體(Yb)之聚合物嵌段(b)的嵌段共聚物。作為單體(Ya)與單體(Yb)，可使用的單體(Y)的種類列舉如上述。

【0054】 對於前述聚合工序，聚合物的數均分子量與單體(Y)的轉化率達到目標值時，可添加聚合終止劑以使聚合工序終止的中止工序。作為聚合終止劑，可舉例為1, 1-二苯基乙烯；對苯二酚單甲醚、對苯二酚、甲酚、4-叔丁基-1,2-苯二酚、對硝基苯酚等羥基芳香族化合物；苯醌、萘醌等醌化合物；黏康酸、山梨酸等共軛碳酸；吩噻嗪、硫代二丙酸雙十八醇酯、硫代二丙酸二月桂酯等硫醚；對苯二胺、N-亞硝基二苯胺等芳香族胺；2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧化物（TEMPO）、4-羥基-2, 2, 6, 6-四甲基-1-氧化哌啶（TEMPOL）等氮氧化物；醋酸銅、二乙基二硫代氨基甲酸銅、醋酸錳等過渡金屬鹽類。其中優選的是2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧化物、對苯二酚、1, 1-二苯基乙烯、山梨酸以及苯醌。

【0055】 添加的聚合終止劑的莫耳數，相對添加1 mol的有機化合物(A)而言，優選的是1~100 mol。若前述聚合終止劑的莫耳數過低，則聚合物末端的自由基無法完全捕捉，所得到的聚合物可能會有色調惡化的風險。另一方面，若前述聚合終止劑的莫耳數過高，則會有生產成本提升的風險。

【0056】 終止工序時反應液的溫度，可用的是能夠令聚合終止劑和聚合物末端自由基反應的溫度，優選的是0~80°C。終止工序所需要的時間，通常介於1~5小時之間。

【0057】 聚合工序後，除了可對得到的聚合物實施有機化合物(A)及其他雜質等去除之去除工序以外，在環境面、安全性與成本面的優點考量上，優選的是不實施去除工序。由於有機化合物(A)具有高安全性，即使不實施去除工序，得到的聚合物也具備很高的安全性。

【0058】 如上所述，聚合工序中使用的單體(Y)優選的是包括乙烯酯。也就是說，對於前述聚合工序，優選的是在有機化合物(A)與自由基引發劑(B)的存在下，發生乙烯酯的可調控自由基聚合以得到乙烯酯系聚合物。作為前述乙烯酯系聚合物，可列舉為乙烯酯的均聚物、包含乙烯酯單元與乙烯酯以外單體的隨機共聚物、以及包括乙烯酯單元的聚合物嵌段(a)和包括乙烯酯以外其他單體聚合物嵌段(b)所構成的乙烯酯系嵌段共聚物。這樣得到的乙烯酯系聚合物可適用於多種用途。

【0059】 此外，優選的是透過皂化工序，將前述乙烯酯系聚合物皂化後，可將乙烯酯單元轉化為乙烯醇，得到乙烯醇系聚合物。

【0060】 作為皂化工序，例如是將前述乙烯酯系聚合物溶解於乙醇中進行皂化以得到乙烯醇系聚合物。當前述乙烯酯系聚合物含有丙烯酸酯單元時，透過

調整皂化條件，可將丙烯酸酯單元轉化為丙烯酸單元。此外，丙烯酸酯單元或丙烯酸單元可與鄰接的乙烯醇單元形成內酯環。

【0061】 作為皂化反應使用的醇類，舉例可為甲醇、乙醇等低級醇，特別優選的是甲醇。此外，前述醇類可以是含水的醇類，也可以是脫水的醇類。皂化反應使用的醇類可以是包含於丙酮、醋酸甲酯或醋酸乙酯等酯類、甲苯等溶劑中。皂化反應使用的催化劑，例如是氫氧化鉀、氫氧化鈉等鹼金屬的氫氧化物；甲醇鈉等鹼性催化劑；以及無機酸等酸催化劑。皂化反應的溫度，例如是介於20°C~80°C較恰當。隨著皂化反應進行，當膠狀的產物析出時，可將產物粉碎，洗淨後乾燥，得到乙烯醇系聚合物。

【0062】 前述乙烯醇系聚合物的皂化程度可隨用途調整，並沒有特別限定，一般是50~99.99 mol%。對本發明而言，皂化程度是對乙烯醇系聚合物中的乙烯酯單元、乙烯醇單元的合計莫耳數中，乙烯醇單元的合計莫耳數占比(mol%)。皂化程度可透過對乙烯醇系聚合物進行¹H-NMR測定而得到。

【0063】 前述乙烯醇系聚合物中的乙烯醇單元在乙烯酯單元與乙烯醇單元的合計量中的佔比，優選的是50mol%以上，較優選的是70mol%以上，更優選的是80mol%以上。

【0064】 本發明製造方法所得到聚合物的數均分子量(Mn)並無特別限定，優選的是1,000以上。根據本發明製造方法，透過精密調控分子排列與末端結構，即有可能合成出高分子量的聚合物。因此，本發明提供的製造方法適用於生產數均分子量(Mn)高的聚合物。前述聚合物的數均分子量(Mn)優選的是2,000以上，較優選的是4,000以上，更優選的是10,000以上，更加優選的是20,000以上，特別優選的是40,000以上。另一方面，在容易處理的觀點來看，

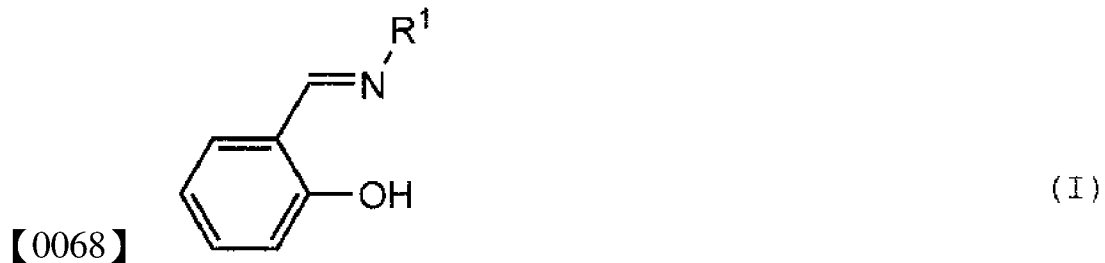
聚合物的數均分子量 (M_n) 優選的是1,000,000以下，較優選的是500,000以下，更優選的是300,000以下。數均分子量 (M_n) 與分子量分佈 (M_w/M_n) 可透過GPC法，使用聚甲基丙烯酸甲酯作為標準物質進行量測而得到值。關於層析管柱(column)，考量到聚合物作為溶質的溶解度等因素，可適當選擇四氫呋喃(THF)系層析管柱或六氟異丙醇(HFIP)系層析管柱較適用。具體的量測方法如實施例所載。

【0065】 透過本發明製造方法所得到聚合物的分子量分佈 (M_w/M_n) 無特別限定，優選的是介於1.00~6.0。透過調控自由基聚合可得到分子量分佈 (M_w/M_n) 狹小的聚合物。分子量分佈 (M_w/M_n) 優選的是3.0以下，較優選的是2.0以下，特別優選的是1.8以下。

【0066】 本發明提供的製造方法中透過使用有機化合物(A)，令自由基聚合能夠獲得高度的調控，由於分子排列與末端結構都能精密的調控，因此能夠得到高分子量的聚合物。而且，有機化合物(A)相較於以往的調控劑較為便宜，也不含有鹵素原子、硫原子、金屬等有害物質，安全性較高，也不需實施去除有機化合物(A)的工序。因此，本發明提供的製造方法對於環境友善，成本面也具有優勢。得到的聚合物可根據其特性利用，適用於健康、日用品、建築、土木、工業、農業、醫療或食品等用途。

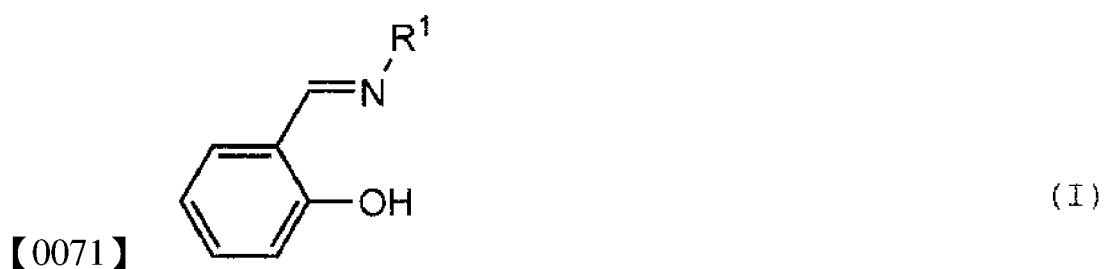
【0067】 本發明較佳的實施樣態，是有關於一種自由基聚合用組成物，包括如式(I)所示的有機化合物(A)與自由基引發劑(B)，式(I)中， R^1 為氫原子、烷基、芳香基或羥基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基，其中(B)與(A)的莫耳比(B/A)介於0.5~25。使用此組成物時，由於能夠實施高度的調控，令單體(Y)能夠進行自由基聚合。此外，此聚合用組成物的安全

性高。因此，以上述聚合物的製造方法作為起始，可適用於多種單體的自由基聚合。作為前述自由基聚合用組成物使用的有機化合物(A)、自由基引發劑(B)以及單體(Y)，用於聚合物製造方法的例子如上所述。



【0069】 前述自由基聚合用組成物中，較優選的是含有單體(Y)。此時，單體(Y)與有機化合物(A)的莫耳比(Y/A)優選的是介於300~30000。

【0070】 包含式(I)所示之有機化合物(A)的自由基聚合調控劑也是本發明較佳的實施態樣，式(I)中，R¹為氫原子、烷基、芳香基或羥基，烷基可以是具有取代基的烷基，以及芳香基可以是具有取代基的芳香基。對於前述作為自由基聚合調控劑之有機化合物(A)而言，聚合物的製造方法已舉例如上述。自由基聚合進行時，作為前述自由基引發劑(B)與單體(Y)，用於聚合物的製造方法已舉例如上述。



【0072】 以下本發明的實施例會有更明確的說明。

【0073】 有機化合物(A)

N, N'-二水楊縮醛-1, 2-苯二胺 (salophen類，上述式(III)所示的有機化合物(A))

N-亞水楊基苯胺（上述式(I)（ R^1 為不具有取代基的苯基）所示的有機化合物(A)）

N, N'-二水楊縮醛-1, 2-亞乙二胺（salen，上述式(IV)所示的有機化合物(A)）

2'-羥基苯乙酮

水楊醯胺

乙二醛縮雙(2-羥基苯胺)

【0074】 自由基引發劑(B)

偶氮二甲氧基異庚腈（V-70）

偶氮二異丁腈（AIBN）

【0075】 單體(Y)

醋酸乙烯酯（VAc）

N-乙基吡咯烷酮（VP）

【0076】 聚合終止劑

2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物（TEMPO）

對苯二酚（HQ）

1,1-二苯基乙烯（DPEt）

【0077】 數均分子量

使用株式會社島津製作所生產的溶膠浸透層析裝置，量測聚合物的數均分子量（ M_n ）以及分子量分佈（ M_w/M_n ）。量測條件可採用以下其中之一。

<條件一>

層析管柱：昭和電工株式會社生產的四氫呋喃系層析管柱[KF-806F]

標準試劑：聚甲基丙烯酸甲酯

溶質及移動相：四氫呋喃（THF）

流量：1.0 mL/min

溫度：40°C

試劑溶液濃度：0.2 質量%（以網孔口徑0.45 μm的濾網過濾）

注入量：100 μL

檢測器：RI

<條件二>

層析管柱：東曹（TOSOH）株式會社生產的HFIP系層析管柱[GMHHR-H(S)]2支直線連接

標準試劑：聚甲基丙烯酸甲酯

溶質及移動相：三氟乙酸鈉-HFIP溶液（濃度20 mM）

流量：0.2 mL/min

溫度：40°C

試劑溶液濃度：0.1 wt%（以網孔口徑0.45 μm的濾網過濾）

注入量：10 μL

檢測器：RI

【0078】 理論數均分子量

特定轉化率下的理論數均分子量（理論Mn）可透過下式求出。

理論Mn = 單體(Y)與有機化合物(A)的莫耳比(Y/A) * 單體(Y)的平均分子量
[g/mol] * (轉化率[%]/100)

【0079】 聚合調控性

當單體(Y)的轉化率為5.0%時，聚合物的數均分子量 (M_n) (量測值) 對理論數均分子量 (理論 M_n) 的比 (M_n ／理論 M_n) 在20.0以下，且 M_n 隨轉化率的增加而增加時，可判定為調控性優良。當前述轉化率為5.0%時的聚合物數均分子量 (M_n) (量測值) 由以下方式求得。聚合開始至聚合結束之間量測多次 (但轉化率在1.0以上至13.0以下的區間內至少量測1次)，量測聚合物的GPC (Gel Permeation Chromatography)，透過多個轉化率，求出數均分子量 (M_n)。圖1是根據實施例1，表示相對於轉化率，數均分子量 (M_n) 的分佈圖。如圖1所示，相對於轉化率 (橫軸，線狀刻度)，將數均分子量 (縱軸，線狀刻度) 作圖之後，從通過最靠近轉化率5.0%的兩個點的直線上，求出前述轉化率5.0%時聚合物的數均分子量 (M_n)。然而，這兩點當中的至少其一必須要使用位於轉化率1.0%以上至13.0%以下的範圍內的點。

【0080】 實施例1**<聚合工序>**

在具有攪拌器、回流冷凝器、引發劑添加口的反應器中，添加900質量單位的VAc，並朝反應器內部導入氮氣以更換為非活性氣體。在調配容器加入100質量單位的VAc、3.67質量單位作為有機化合物(A)的Salophen、以及10.74質量單位作為自由基引發劑(B)的V-70，溶解後導入氮氣以更換為非活性氣體。將調配容器內的溶液加入反應器後，加熱並攪拌直到反應器的內溫達到45°C。適當的製作樣品，聚合時確認溶液內固體物的濃度。當VAc轉化率為4.4質量%的時間點時，數均分子量 (M_n) 為17,500，理論數

均分子量（理論Mn）為3,800，比例（Mn／理論Mn）為4.6。當VAc轉化率為7.7質量%的時間點時，數均分子量（Mn）為18,300，理論數均分子量（理論Mn）為6,600，比例（Mn／理論Mn）為2.8。當VAc轉化率為10.5質量%的時間點時，數均分子量（Mn）為19,100，理論數均分子量（理論Mn）為9,100，比例（Mn／理論Mn）為2.1。當VAc轉化率為15.7質量%的時間點時，添加作為聚合終止劑的TEMPO 9.07質量單位。此時數均分子量（Mn）為21,000，理論數均分子量（理論Mn）為13,600，比例（Mn／理論Mn）為1.5，分子量分佈（Mw／Mn）為1.77。對此溶液進行蒸餾去除未反應的VAc以回收聚醋酸乙烯酯，以真空乾燥器維持40℃進行24小時的乾燥，得到聚醋酸乙烯酯。上述的聚合工序詳列於表1。圖1是相對於VAc的轉化率，數均分子量的分布圖。由圖1可以求得，當VAc的轉化率為5.0%時，聚合物數均分子量（Mn）的對理論數均分子量（Mn）（量測值）的比（Mn／理論Mn）為4.3。

【0081】 實施例2

<聚合工序>

添加0.46質量單位作為有機化合物(A)的salophen、0.45質量單位的V-70、以及0.80 質量單位作為終止劑的HQ，其他條件與實施例1相同，並進行相同的聚合反應。添加聚合終止劑後，將反應器連接真空管路，添加甲醇的同時並進行共沸去除未反應的VAc，得到含有聚醋酸乙烯酯的甲醇溶液。詳細如表1所示。

<皂化工序>

其次，與上述相同的反應器中，將得到的甲醇溶液濃度調整為100質量單位的聚醋酸乙烯酯與1834質量單位的甲醇後，以隔水加熱方式進行加熱攪拌直到內溫為40°C。此時添加66.4質量單位含有氫氧化鈉的甲醇溶液（濃度14質量%，9.3質量單位氫氧化鈉）。將調配出含有5質量%之聚醋酸乙烯酯的甲醇溶液在溫度65°C進行1小時的皂化反應。去除液體後，在洗液（甲醇）中添加酚酞液體，以甲醇洗淨，去除氫氧化鈉與醋酸鈉直到鹼性消失為止。離心脫水後得到的固體以真空乾燥器在40°C下進行24小時的乾燥，得到白色的聚乙烯醇。皂化度為99.9%。

【0082】 實施例3

<聚合工序>

添加7.35質量單位作為有機化合物(A)的salophen，以及76.28質量單位作為自由基引發劑(B)的AIBN，加熱反應器的內溫直到60°C，再添加18.14質量單位作為終止劑的TEMPO，其他條件與實施例1相同，並進行相同的聚合反應，得到聚醋酸乙烯酯。詳細如表1所示。

【0083】 實施例4

<聚合工序>

添加1000質量單位作為單體的VP、5.69質量單位作為有機化合物的salophen、以及作為自由基引發劑(B)的AIBN 29.55質量單位，加熱反應器的內溫直到60°C，再添18.14質量單位加作為終止劑的TEMPO，其他條件與實施例1相同，並進行相同的聚合反應，得到聚乙烯吡咯烷酮。詳細如表1所示。

【0084】 實施例5

<聚合工序>

添加2.29質量單位作為有機化合物(A)的n-亞水楊基苯胺，以及19.07質量單位作為自由基引發劑(B)的AIBN，加熱反應器的內溫直到60°C，其他條件與實施例1相同，並進行相同的聚合反應，得到聚醋酸乙烯酯。詳細如表1所示。

【0085】 實施例6

<聚合工序>

添加3.12質量單位作為有機化合物(A)的salen，加熱反應器的內溫直到30°C，其他條件與實施例1相同，並進行相同的聚合反應，得到聚醋酸乙烯酯。詳細如表1所示。

【0086】 比較例1

<聚合工序>

添加1.58質量單位作為有機化合物(A)的2'-羥基乙醯苯、以及19.07質量單位作為自由基引發劑(B)的AIBN，加熱反應器的內溫直到60°C，其他條件與實施例1相同，並進行相同的聚合反應，得到聚醋酸乙烯酯。詳細如表1所示。

【0087】 比較例2

<聚合工序>

添加1.59質量單位作為有機化合物(A)的水楊醯胺，以及19.07質量單位作為自由基引發劑(B)的AIBN，加熱反應器的內溫直到60°C，其他條件與實施例1相同，並進行相同的聚合反應，得到聚醋酸乙烯酯。詳細如表1所示。

【0088】 比較例3

<聚合工序>

添加2.79質量單位作為有機化合物(A)的乙二醛縮雙(鄰氨基苯酚)、以及5.72質量單位作為自由基引發劑(B)的AIBN，加熱反應器的內溫直到60°C，其他條件與實施例1相同，並進行相同的聚合反應，得到聚醋酸乙烯酯。詳細如表1所示。

【0089】 比較例4

<聚合工序>

不添加有機化合物(A)，添加0.45質量單位作為自由基引發劑(B)的V-70，加熱反應器的內溫直到30°C，添加1.31質量單位作為終止劑的DPEt，其他條件與實施例1相同，並進行相同的聚合反應，得到聚醋酸乙烯酯。詳細如表1所示。

【0090】 比較例5

<聚合工序>

添加3.67質量單位作為有機化合物(A)的salophen、以及0.36質量單位作為自由基引發劑(B)的V-70，加熱反應器的內溫直到60°C，其他條件與實施例1相同，並進行相同的聚合反應。由於5小時過後仍沒有進行聚合反應，故中止聚合。

【0091】 表1

	A	B	Y	B/A	Y/A	溫度 [℃]	時間 [h]	轉化率 [%]	Mn	理論Mn	Mn/ 理論 Mn	Mn/ 理論Mn (轉化率5%)	Mw/Mn
實施例1	salophen	V70	VAc	3	1000	45	1.4	4.4	17500	3800	4.6	4.3	1.70
							3.0	7.7	18300	6600	2.8		1.73
							3.9	10.5	19100	9100	2.1		1.75
							5.5	15.7	21000	13600	1.5		1.77
實施例2	salophen	V70	VAc	1	8000	45	1.9	4.8	111720	33200	3.4	3.3	1.78
							2.8	7.4	117660	51300	2.3		1.82
							3.7	12.5	120982	85900	1.4		1.98
							4.8	17.2	136622	118000	1.2		1.99
實施例3	salophen	AIBN	VAc	20	500	60	1.0	10.0	18600	4300	4.3	5.8	1.86
							1.5	17.0	16700	7400	2.3		1.86
							2.0	28.0	22200	12100	1.8		1.77
							3.0	40.0	25900	17200	1.5		1.88
實施例4	salophen	AIBN	NVP	10	500	60	3.0	13.0	10700	7300	1.5	1.6	2.07
							3.7	23.6	16400	13100	1.3		3.72
							4.3	39.7	26000	22100	1.2		5.03
							5.0	62.3	31000	34600	0.9		5.23
實施例5	N-亞水楊基 苯胺	AIBN	VAc	10	1000	60	1.5	8.0	93900	6900	13.6	15.8	1.65
							2.0	18.0	95400	15500	6.2		1.59
							2.5	19.0	96100	16400	5.9		1.68
							3.0	31.0	100200	26700	3.8		1.64
實施例6	salen	V70	VAc	3	1000	30	0.5	8.7	110700	7500	14.8	18.9	1.69
							1.0	13.2	109200	11400	9.6		1.84
							1.8	19.4	124500	16800	7.4		1.83
							3.2	29.2	134900	25200	5.4		1.84
比較例1	2'-羥基乙醯 苯	AIBN	VAc	10	1000	60	0.1	3.0	203700	2600	78.3	71.0	1.49
							0.2	21.0	228700	18100	12.6		1.61
比較例2	水楊醯胺	AIBN	VAc	10	1000	60	0.2	10.0	244600	8600	28.4	35.0	1.75
							0.3	25.0	187000	21500	8.7		1.98
比較例3	乙二醛縮雙 (鄰氨基苯酚)	AIBN	VAc	3	1000	60	0.1	4.1	234900	3500	67.1	62.0	2.05
							0.2	12.2	249400	10500	23.8		2.08
比較例4	—	V70	VAc	-	-	30	0.0	3.5	249200	-	-	-	2.06
							0.1	7.1	277100	-	-		1.93
							0.3	12.1	271800	-	-		1.99
							0.6	22.4	259100	-	-		2.11
比較例5	salophen	V70	VAc	0.1	1000	45	0.5	0.1		86			2.06
							1.0	0.1		86			1.93
							3.0	0.2		172			1.99
							5.0	0.2		172			2.11

【0092】 關於實施例1~6，在聚合初期的比（Mn／理論Mn）為20以下時，隨著轉化率的增加Mn也隨之增加，可確認聚合過程能夠調控。

【0093】關於比較例1~3，在聚合初期的比（ M_n ／理論 M_n ）超過20，可確認到聚合調控性較差。關於比較例4，可確認到可調控自由基聚合的特徵，但無法確認隨著轉化率的增加 M_n 也隨之增加的現象。

【0094】關於比較例5，由於遲遲無法確認到聚合反應的進行，可判斷缺乏生產性。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚合物製造方法，具有：如式(I)所示的有機化合物(A)與自由基引發劑(B)存在時，透過調控單體(Y)的自由基聚合以得到聚合物的聚合工序，其中(B)與(A)的莫耳比(B/A)介於0.5至25，其中式(I)的結構式為



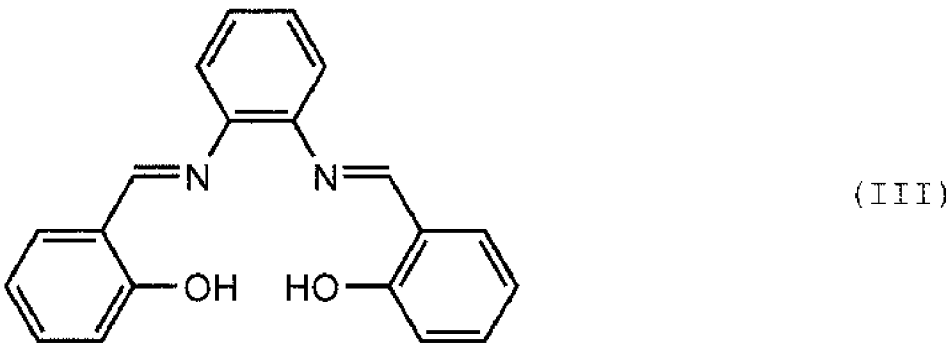
，且在式(I)中，R¹為氫原子、烷基、芳香基或經基，該烷基可以是具有取代基的烷基，以及該芳香基可以是具有取代基的芳香基。

【請求項2】 如請求項1的聚合物製造方法，其中該烷基或該芳香基具有如式(II)的取代基，其中式(II)的結構式為



，及在式(I)中，*為與該烷基或該芳香基形成鍵結的結合端。

【請求項3】 如請求項1的聚合物製造方法，其中該有機化合物(A)具有如式



的結構，。

【請求項4】 如請求項1的聚合物製造方法，其中該單體(Y)與該有機化合物(A)的莫耳比(Y/A)介於300至30000。

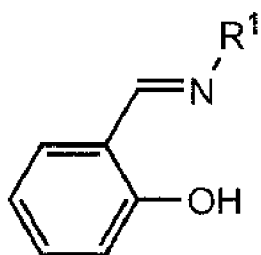
【請求項5】 如請求項1的聚合物製造方法，其中該單體(Y)包含乙烯酯。

【請求項6】 如請求項5的聚合物製造方法，還包括：

執行該聚合工序，當該有機化合物(A)與該自由基引發劑(B)存在時，透過進行該乙烯酯的可調控自由基聚合得到乙烯酯系聚合物；以及

執行皂化工序，將該乙烯酯系聚合物皂化得到乙烯醇系聚合物。

【請求項7】 一種自由基聚合用組成物，包括有機化合物(A)與自由基引發劑(B)，該有機化合物(A)具有如式(I)的結構，以及該自由基引發劑(B)與該有機化合物(A)的莫耳比(B/A)介於0.5至25，其中式(I)的結構式為



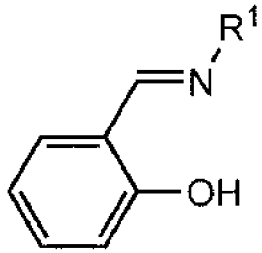
(I)

，及在式(I)中， R^1

為氫原子、烷基、芳香基、或羥基，該烷基可以是具有取代基的烷基以及烷基取代基，以及該芳香基可以是具有取代基的芳香基或芳香基取代基。

【請求項8】 如請求項7的自由基聚合用組合物，還包括單體(Y)，其中該單體(Y)與該有機化合物(A)的莫耳比(Y/A)介於300至30000。

【請求項9】 一種自由基聚合調控劑，包括具有式(I)結構的有機化合物(A)，其中式(I)的結構式為

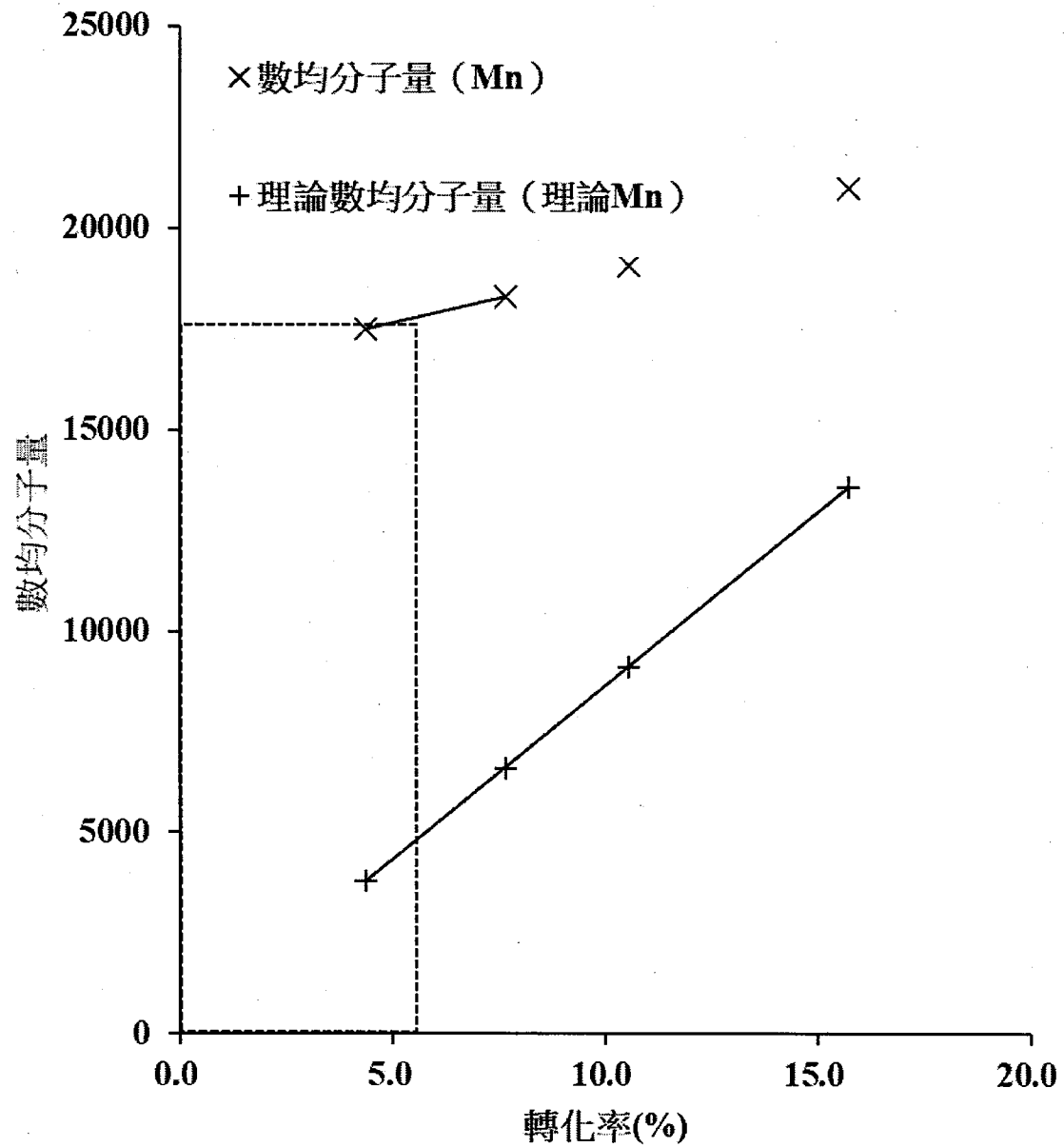


(I)

，及在式(I)中，

R¹為氫原子、烷基、芳香基、或羥基，該烷基可以是具有取代基的烷基，以及該芳香基可以是具有取代基的芳香基。

【發明圖式】



【圖1】