410229

公告本

85年8月9日 修正補充

A4
C4

410229

申請日期	85.10.02
案號	85112018
類別	C08F 2/38

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	控制聚合物分子量與端基官能度之方法
	英文	Control of molecular weight and end-group functionality in polymers
二、發明 創作 人	姓名	1.艾席歐・雷薩多 2.譚珊顥 3.葛雷米・摩德
	國籍	1.澳洲 2.澳洲 3.澳洲
	住、居所	1.澳洲維多利亞車伕丘艾利路二六號 2.澳洲維多利亞南克雷頓克雷林達路一八〇號 3.澳洲維多利亞凱利斯塔蒙巴克路一三七號
三、申請人	姓名（名稱）	1.澳大利亞國家科學工業研究所 2.美商杜邦股份有限公司
	國籍	1.澳洲 2.美國
	住、居所（事務所）	1.澳洲澳洲首府區坎培拉蘭斯東路 2.美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代表人姓名	1.約翰・亨伯特・瓦肯 2.馬瑞安・迪・麥克奈海

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

410229

公告本

85年8月9日 修正補充

A4
C4

410229

申請日期	85.10.02
案號	85112018
類別	C08F 2/38

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	控制聚合物分子量與端基官能度之方法
	英文	Control of molecular weight and end-group functionality in polymers
二、發明 創作 人	姓名	1.艾席歐・雷薩多 2.譚珊顥 3.葛雷米・摩德
	國籍	1.澳洲 2.澳洲 3.澳洲
	住、居所	1.澳洲維多利亞車伕丘艾利路二六號 2.澳洲維多利亞南克雷頓克雷林達路一八〇號 3.澳洲維多利亞凱利斯塔蒙巴克路一三七號
三、申請人	姓名（名稱）	1.澳大利亞國家科學工業研究所 2.美商杜邦股份有限公司
	國籍	1.澳洲 2.美國
	住、居所（事務所）	1.澳洲澳洲首府區坎培拉蘭斯東路 2.美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代表人姓名	1.約翰・亨伯特・瓦肯 2.馬瑞安・迪・麥克奈海

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

410229

申請日期	85 年 10 月 2 日
案號	85112018
類別	

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	
	英文	
二、發明 創作 人	姓名	⑷ 鍾彥光 Chong, Yen Kwong
	國籍	⑷ 澳洲
	住、居所	⑷ 澳洲維多利亞東當凱斯特布雷克伯恩路三六號 36 Blackburn Road, Doncaster East, Victoria, 3109, Australia
三、申請人	姓名（名稱）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名	

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

410229

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，□有　□無主張優先權
澳洲	1995 年 10 月 6 日	PN5855/95	☑無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

本發明係關於在含鹵素或磺醯基的不飽和化合物存在下，使不飽和的物質經由自由基引發的聚合反應，製造可控制分子量的包括嵌段接枝、均及共聚物等聚合物的方法，以及用此方法所產生的含鹵素或磺醯基端基的聚合物，所產生的聚合物也可含有烯烴端基，本發明還關於使用經由本方法產生的聚合物所形成之新穎接枝共聚物。

在聚合反應之方法中，必須能控制聚合物之分子量，使得產物可合乎特定的用途或需求，例如未經控制的聚合反應易於產生非常高分子量的聚合物，因此必須限制分子量且在可預測及控制的方式下進行，此外，分子量經控制的聚合物特別適於在製造其他聚合物質時作爲前驅物，及作爲塑膠、彈性體及表面塗裝組成物的添加劑或調配物的成份，且本身可用於許多應用。

在習知的自由基引發聚合反應中，有數種降低分子量的方法可解決上述問題，最常用的方法是使用額外的添加劑作爲自由基源或使用正常量的起發劑並合併使用鏈轉移劑（以下稱爲"CTA"），若CTA的使用至少是此試劑的一部分且併入聚合物分子，達到控制分子量的理想情形是不會將不欲的官能基引入聚合物。

雖然使用CTAs提供一種控制分子量的方法，但目前所使用的有許多缺點，例如在習知的自由基起發之聚合反應製程中使用的CTAs爲烷硫醇類，其具有討厭的臭味且在與某些單體的批次聚合反應中可導致分子量的廣泛分佈，此外，使用硫醇類會導致將硫原子引入聚合物鏈中而使聚合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（2）

物產生過早的褪色，尤其是在塗裝業特別嚴重，而且對某些特定的乙烯聚合反應硫醇類的最佳化鏈轉移常數範圍很小，經常在聚合工業上作爲CTA使用的四氯化碳，因爲具有毒性且會破壞臭氧，目前已經不再使用。

現存的加成/碎化轉移劑例如經取代的乙烯醚類及烯丙基硫化物，有助於克服硫醇類的許多缺點並可將多種不同型態的官能基引入聚合物分子的末端，但是這些試劑可能有不適當的鏈轉移常數及/或明顯地阻礙與丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯及乙烯基鹵之聚合反應。

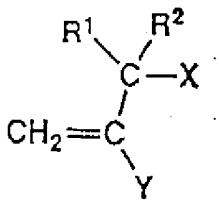
烯烴終端官能基的聚合物（常稱爲"巨單體"）爲嵌段及接枝共聚物及聚合物網之重要構築嵌段，此類巨單體之均聚物及共聚物可增加結構類似通常得自接枝聚合反應之梳型聚合物，此種巨單體之均聚物及共聚物尤其是可作爲懸浮劑/分散劑、互適劑或表面活性劑使用。

頃經揭示數種氯烯丙基轉移劑供在醋酸乙烯酯之聚合反應中使用，例如烯丙基氯、甲基烯丙基氯、3-氯-3-甲基丁-1-烯及1-氯-3-甲基丁-2-烯，這些化合物與本發明的不同處是不含取代基Y=鹵素，且經揭示爲可提供明顯的阻滯作用，本發明中揭示的轉移劑也具有適於與醋酸乙烯酯、乙烯基氯及丙烯酸甲酯的聚合反應之轉移常數。

根據本發明的一方面是提供使不飽和的物質經由自由基引發的聚合反應而生產較低分子量聚合物之方法，其特徵是使用式I之不飽和的化合物作爲鏈轉移劑：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（3）



式I

其中R^1與R^2爲相同或不同並係選自包括氫、視需要經取代的烷基、視需要經取代的飽和或芳族碳環或雜環及鹵素；X係選自包括氯、溴、視需要經取代的烷磺醯基、及視需要經取代的芳磺醯基，

Y係選自包括鹵素、聚合物鏈及CR^3R^4Z，其中R^3與R^4爲相同或不同並係選自包括氫、視需要經取代的烷基、視需要經取代的飽和、不飽和或芳族碳環或雜環及鹵素；且

Z係選自包括氯、溴、視需要經取代的烷磺醯基、及視需要經取代的芳磺醯基，其條件是當X爲視需要經取代的烷磺醯基或視需要經取代的芳磺醯基時，Y不是鹵素。

在一較佳具體實施例中，R^1與R^2係選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、苯基、聯苯基、萘基、氯及氟，R^1與R^2更宜選自氫、甲基、苯基、聯苯基、氯及氟，R^1與R^2最宜兩者都爲氫。

合適的烷磺醯基及芳磺醯基包括對-甲苯磺醯基、甲磺醯基、三氟甲基磺醯基及苯磺醯基。

在另一較佳具體實施例中，當Y爲CR^3R^4Z時，R^3與R^4

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（4）

係選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、苯基、聯苯基、萘基、對-甲苯磺醯基、甲磺醯基、三氟甲基磺醯基、苯磺醯基、氯及氟，R^3與R^4更宜選自氫、甲基、苯基、對-甲苯磺醯基、甲磺醯基、氯及氟，R^3與R^4最宜兩者都爲氫。

根據本發明的一方面是提供在使不飽和的物質經由自由基引發的聚合反應而生產較低分子量聚合物之方法中，使用式I之不飽和的化合物作爲鏈轉移劑。

本案中所稱的"視需要經取代"係指一個基團有或沒有經一或多個取代基取代，該取代基不會干擾或參與聚合反應，此類取代基之實例包括烷基、芳基、羥烷基、胺烷基、羧酸、酯、醯氧基、醯胺、腈、鹵烷基、烷氧基、磷酸鹽、磺酸鹽、矽烷基或矽烷氧基，當用在含環的基團上時，所稱的"視需要經取代"還指該基團有或沒有經取代的取代基可經由亞甲基或其他側基而直接或間接連接至環上，任何此類取代基都沒有參與實際的降低分子量，但可參與隨後的化學反應，如果取代基可參與隨後的化學反應，含此類反應性取代基之較低分子量聚合物可再進行化學變換，例如與其他聚合物鏈連接，合適的反應性取代基包括羥基、胺基、鹵素、烯丙基、氰基、環氧基、羧酸及其衍生物例如酯類等。

視需要經取代的烯丙基可含多至32個碳原子且可爲直鏈或分枝鏈，合適的直鏈或分枝鏈烯丙基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（5 ）

丁基、戊基、異戊基、第二戊基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、己基、4-甲基戊基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1,2,2-三甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、庚基、5-甲基己基、1-甲基己基、2,2-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、4,4-二甲基戊基、1,2-二甲基戊基、1,3-二甲基戊基、1,4-二甲基戊基、1,2,3-三甲基丁基、1,1,2-三甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、辛基、6-甲基庚基、1-甲基庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、壬基、1-、2-、3-、4-、5-、6-或7-甲基辛基、1-、2-、3-、4-或5-乙基庚基、1-、2-或3-丙基己基、癸基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-甲基壬基、1-、2-、3-、4-、5-或6-乙基辛基、1-、2-、3-或4-丙基庚基、十一基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-甲基癸基、1-、2-、3-、4-、5-、6-或7-乙基壬基、1-、2-、3-、4-或5-丙基辛基、1-、2-或3-丁基庚基、1-戊基己基、十二基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-或10-甲基十一基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-乙基癸基、1-、2-、3-、4-、5-或6-丙基壬基、1-、2-、3-或4-丁基辛基、1-或2-戊基庚基等。

本案中所稱的"飽和或芳族碳環或雜環"，廣義地說係指含3-至14個碳原子之單-或多環結構，並包括環烷基、雜環基、芳基及雜芳基，"環烷基"之實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（6）

基等，"雜環基"之實例包括吡咯啶基、嗎福啉基、硫嗎福啉基、或經部份氫化的噻吩基、呋喃基、吡咯基、吡唑基、噁唑基、噁吩基、噻吩基、吡啶基、吖庚因基等，芳基之實例包括苯基、聯苯基、三苯基、四苯基、苯氧苯基、萘基、四氫萘基、茚基、二氫茚基、苊茚基、二苊茚基、苯茚基等，苯基爲較佳之芳基，"雜芳基"之實例包括吡啶基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、苊噻唑基、吲哚基、苯並呋喃基、苯並噻吩基、吡吩基、喹啉基、嘧啶基等。

本案中所稱的"較低分子量聚合物"係指分子量低於在沒有CTA存在下所製備的相對應聚合物，在給定反應中，聚合物的分子量決定於鏈轉移劑對單體之比例，CTA對單體之比例愈高，分子量愈低，使用CTA/單體混合之鏈轉移常數，可以很容易地計算出適當的比例。

本案中所稱的"聚合物鏈"廣義地說係指含系列單體之分子鏈，構成聚合物鏈之單體的實例包括乙烯酯類、乙烯基鹵化物、乙烯基芳族、亞乙烯基鹵化物、丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、不飽和的聚不飽和烴類，聚合物鏈也可含這些單體之混合物。

本發明方法中使用式I化合物替代硫醇類或其他CTAs例如四氯化碳以製造所要分子量之聚合物時，其另一優點是可輕易地從鏈轉移常數計算出製造所要分子量聚合物所需之CTA量，式I化合物可用純的形式添加或混合稀釋劑使其可更安全及更方便處理，在某些情形下，式I化合物也可結合習知的鏈轉移劑例如硫醇類、四氯化碳等，使用硫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（7）

醇類的習知方法使用者可以很容易地使用本發明方法，除了用適當量的式I化合物取代硫醇類外，所需的反應情形很少改變，以總單體爲基準，式I化合物的使用比例範圍爲約0.01至約30莫耳%，以約0.1至約10莫耳%較佳。

本方法可在適於自由基起發的聚合反應之反應情形下操作，即溫度爲約-100℃至約200℃且壓力從低於大氣壓至實質上高於大氣壓。

此聚合反應可在主體、溶液、乳化液、懸浮液或其他習知的聚合反應模式(批次、半批次、連續或進料法)中進行，聚合反應之自由基源爲熟悉此項技藝者所熟知並可包括熱起發劑例如α，α'-偶氮雙異丁醯腈、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、過氧化苯醯、過氧化苯甲酸第三丁酯、雙(4-第三丁基環己基)過氧化二碳酸酯、過硫酸銨及過硫酸鉀；光起發劑例如苯偶姻衍生物、醯基膦化氧及樟腦醌三級胺；及氧化還原起發劑例如過氧化氫與過渡金屬之混合，其他合適的起發劑系統揭示在G. Moad與D. Solomon "Chemistry of Free Radical Polymerization" Elservier,Oxford 1995。

雖然必須注意鏈轉移常數將會隨著使用物種而變化，可以使用任何可進行自由基起發聚合反應之未飽和物種，該未飽和物種較宜爲未飽和的單體包括乙烯基酯類、乙烯基鹵化物、乙烯基芳族、亞乙烯基鹵化物、丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、未飽和或聚未飽和的烴類或其混合物，這些單體之實例爲乙烯基酯類例如醋酸乙烯酯或丁酸乙烯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（8）

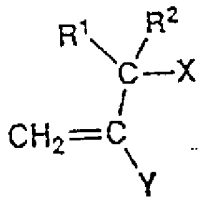
酯；乙烯基鹵化物例如乙烯基氯或乙烯基溴；亞乙烯基鹵化物例如二氯乙烯、二溴乙烯；丙烯酸烷酯類例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸2-乙基己酯；甲基丙烯酸烷酯類例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯或甲基丙烯酸2-乙基己酯；乙腈；甲基乙腈；乙烯基芳族例如苯乙烯、對-氯甲基苯乙烯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶或N-乙烯基吡咯啶酮；乙烯基醚類例如CH_2=CHOR其中R爲視需要經取代的烷基；或烯丙基單體例如烯丙基醚類、碳酸烯丙基酯類或碳酸二烯丙基酯類。

本發明方法可用於製備含氯-、溴-烷基磺醯基或芳基磺醯基端基之聚合物，其可作爲聚合物進一步改良之基質，例如Bamford et al.（Bamford. C H, Eastmond, G C, Woo, J, Richards D H, Polymer Communications 1982, 32, 643揭示一種方法，可將含溴-或氯-端基的聚合物轉化成增長的基，因此可用於合成嵌段共聚物，此種嵌段共聚物也構成本發明之一部分。

本發明之另一方面是提供一種方法供製備A-B型嵌段共聚物，其係在式1之第一種鏈轉移劑存在下，使第一種不飽和的物質進行自由基引發的聚合反應：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（9）



式I

其中R^1與R^2爲相同或不同並係選自包括氫、視需要經取代的烷基、視需要經取代的芳基及鹵素；

X係選自包括氯、溴、視需要經取代的烷磺醯基、及視需要經取代的芳磺醯基，

Y爲CR^3R^4Z，其中R^3與R^4爲相同或不同並係選自包括氫、視需要經取代的烷基、視需要經取代的芳基及鹵素；且

Z係選自包括氯、溴、視需要經取代的烷磺醯基、及視需要經取代的芳磺醯基，其條件是R^1與R^2都爲氫及/或R^3與R^4爲都爲氫，

製備式I之第二種鏈轉移劑其中Y爲聚合物鏈，及在第二種鏈轉移劑存在下使第二種不飽和的物種聚合，製成該第一及第二種不飽和物種之A-B型嵌段共聚物，在第一種鏈轉移劑中，R^1、R^2、R^3及R^4較宜都爲氫。

在本方法中，式I之鏈轉移劑係作爲"縱列鏈轉移劑"使用，此種形成A-B型嵌段共聚物的方法可用下列第1圖表示，其中A爲醋酸乙烯酯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

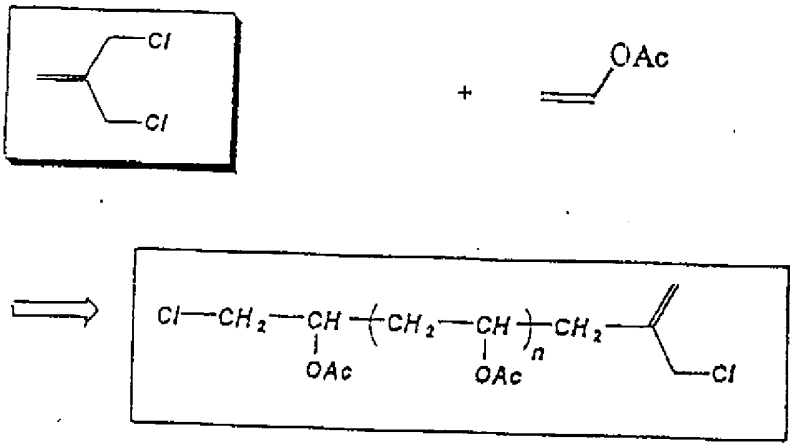
裝 訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

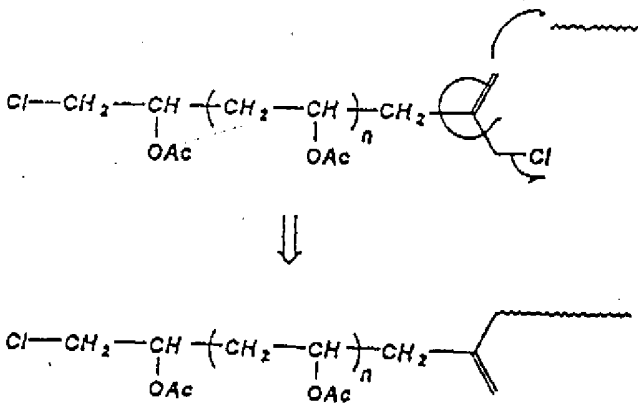
五、發明說明（10）

醋酸乙烯酯之縱列鏈轉移

第一階段



第二階段聚合反應



二嵌段共聚物

第1圖

聚合的鏈轉移劑在第一階段中反應兩次而產生A-A嵌

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（11）

段共聚物的問題及當聚合的鏈轉移劑耗盡而產生高分子量均聚物B的問題，可經由在低轉化率下終止聚合反應而最小化或克服。

本發明之另一方面是不同於使用硫醇類或其他CTAs的方法，本方法可直接且輕易地產生含終端可聚合化的烯烴端基之聚合物鏈，例如本發明方法可用於製備巨單體，其爲可經由此項技藝中已知的方法製備接枝共聚物之有用物質。

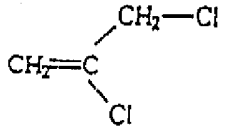
所產生的巨單體在產生的情形下可能具有反應性而與殘餘的單體共聚和化，此將限制可得到的巨單體之濃度，使巨單體之產率最佳化需要在低轉化率下停止聚合反應，或改變情形以限制巨單體烯烴鍵之反應性，反之巨單體共聚物將爲過度分枝或梳狀聚合物，如果這是所需的產物，反應較宜在高轉化率下進行。

式I化合物可得自商業化來源或將商業化的起始物質經由簡單的化學修改。

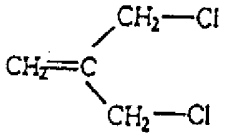
式I化合物在聚合反應中對控制分子量可顯現高的活性，較佳的式I化合物之實例爲2,3-二氯丙烯（Ia）、3-氯-2-氯甲基-1-丙烯（Ib）、2,3-二溴丙烯（Ic）、3-溴-2-溴甲基-1-丙烯（Id）、2-溴-3-氯丙烯（Ie）、3-溴-2-氯丙烯（If）、3-氯-2-氟丙烯（Ig）、3-溴-2-氟丙烯（Ih）、2-（氯甲基）-3-甲苯磺醯基丙烯（Ii）、及2-甲苯磺醯基-3-（甲苯磺醯甲基）丙烯（Ij），其化學式列示於下：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

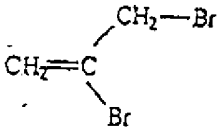
五、發明說明（12）



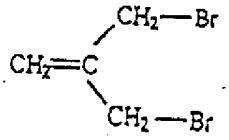
(Ia)



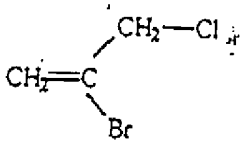
(Ib)



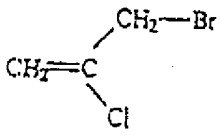
(Ic)



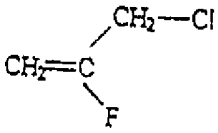
(Id)



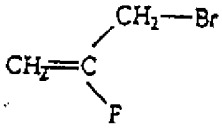
(Ie)



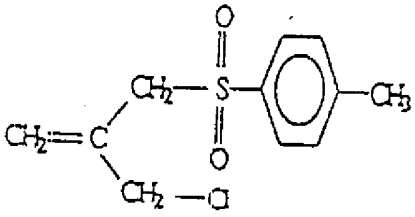
(If)



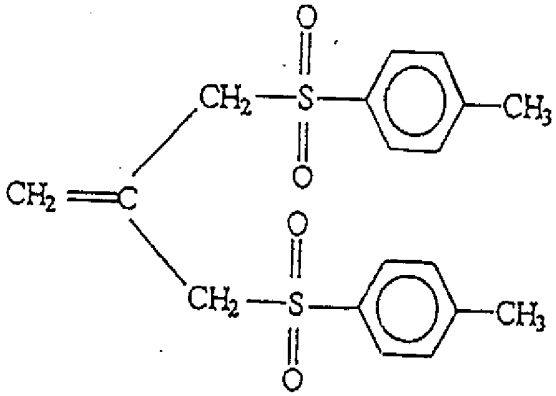
(Ig)



(Ih)



(Ii)



(Ij)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（13）

例如(Ia)及(Ib)之通式I化合物在本發明方法中使用時，在聚合反應中對控制分子量可顯現未預期的高活性，且鏈轉移常數優於硫醇類，特別是與醋酸乙烯酯、乙烯基氯及丙烯酸烷酯，彼等的活性是其鏈轉移常數可接近批次聚合反應的最佳值，且此活性並非像硫醇類之高度決定於增長基的結構，這使可以合成具有相對低聚合度分散性(Mw/Mn<2)之聚合物。

本發明方法可用於製造合成的聚合物及其他聚合物調配物，其中降低分子量及窄化聚合度分散性有助於加工及改進性質，本發明方法也可用於生產低分子量的聚合物、寡聚物、巨單體及不同用途之官能性聚合物例如高固體表面塗料、漆及黏著劑，而且本發明方法可用於較佳地控制聚合反應動力學，即在交聯系統中延遲膠化的開始。

據此，本發明方法也提供較低分子量之聚合物、寡聚物、巨單體或官能性聚合物例如經由本發明方法所產生的嵌段或接枝共聚物。

本發明方法也可擴展至塑膠、彈性體、表面塗料、漆、黏著劑、配合劑、改良劑或塑化劑，其係全部或部份由本發明方法所產生的較低分子量聚合物組成。

用下列非限制性的實例說明本發明方法之操作，在這些實例中，分子量的測量是在配備有示差折射計及106、105、104、103、500與100埃孔徑的六根m-安息香膠管柱之Waters Associates液體層析儀進行，在1毫升/分鐘的流率下使用四氫呋喃溶劑，使用Chromatix GPC-1程式與聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（14）

乙烯標準品比較而得到結果，轉化率之測定是從在真空下除去揮發物後分離的聚合物重量減去CTAs重量。

下列非限定實例說明使用本發明方法製造含有烯烴、鹵素或磺醯端基之分子量經控制的聚合物。

實例1：使用2,3-二氯丙烯（Ia）及3-氯-2-氯甲基-1-丙烯（Ib）製備分子量經控制的含烯烴端基之醋酸乙烯酯聚合物

醋酸乙烯酯（VAc）之聚合反應係使用下列步驟在真空及60℃下進行歷時1小時，將α，α'-偶氮雙異丁醯腈（17.4毫克）溶解在新鮮蒸餾的醋酸乙烯酯（100毫升），逐份（10毫升）取出並添加至含秤重量CTA[（Ia）或（Ib）]之瓶中，聚合反應後，移去揮發物並將聚合物乾燥及測定（參見下列第1表）。

在使用CTA（Ia）之聚（醋酸乙烯酯）低分子量樣品（第1表編號9；Mn 2940）進行質譜共振分析，^{1}H-NMR光譜顯示在d 3.60-3.85 ppm（多重峰）及5.20-5.25 ppm之訊號，其分別與氯亞甲基及烯烴C=CH$_2$端基之存在一致；同樣地，經由CTA（Ib）製備之聚（醋酸乙烯酯）低分子量樣品（Mn 4325）顯示在δ 3.40-3.60 ppm（多重峰）、4.00 ppm（多重峰）及4.90、5.15 ppm（單峰）之訊號，其與存在兩個氯亞甲基端基及一個烯烴基一致。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（15）

第1表：

在CTAs(Ia)及(Ib)存在下，醋酸乙烯酯在60℃下聚合反應之分子量及轉化率

實例編號	CTA	時間（小時）	10^3[CTA]/[單體]	轉化率	M_n#	M_w/M_n
1.1	Ia	1.0	0.00	15.0	117120	1.8
1.2	Ia	1.0	0.40	14.7	108800	1.9
1.3	Ia	1.0	0.82	12.3	78000	1.8
1.4	Ia	1.0	1.23	9.4	36920	1.9
1.5	Ia	1.0	1.28	7.3	37060	1.9
1.6	Ia	1.0	2.53	2.0	9980	2.2
1.7	Ia	1.0	3.83	1.3	7400	1.9
1.8	Ia	1.0	4.19	2.17	7960	1.8
1.9	Ia	2.0	13.4	1.3	2940	1.6
1.10	Ib	1.0	0.00	14.7	138220	2.0
1.11	Ib	1.0	1.16	9.7	22870	1.8
1.12	Ib	1.0	2.21	7.6	11430	1.8
1.13	Ib	1.0	3.37	6.4	7180	1.8
1.14	Ib	2.0	6.06	6.6	4325	1.65

#相當於聚乙烯標準品之數量平均分子量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（16）

實例2：使用CTAs（Ia）及（Ib）之分子量經控制的丙烯酸甲酯聚合物之聚合反應

使用從α，α'-偶氮雙異丁醯腈（6.5毫克）及蒸餾的丙烯酸甲酯（10毫升）製備之標準溶液進行丙烯酸甲酯（MA）之聚合反應，逐份（2毫升）取出並添加至裝有不含噻吩的苯（8毫升）及秤重量CTA[（Ia）或（Ib）]之瓶中，脫氣後使混合物在60℃下聚合歷時1小時，然後在旋轉蒸發器中移去揮發物並在真空下將聚合物乾燥至恆重並用GPC測定（參見下列第2表）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（17）

第2表：

在CTAs(Ia)及(Ib)存在下，丙烯酸甲酯在60℃下聚合反應歷時1小時之分子量及轉化率

實例編號	CTA	10^2[CTA]/[單體]	轉化率	M_n#	M_w/M_n
2.1	Ia	0.00	32.2	684470	1.9
2.2	Ia	1.22	27.5	365250	2.2
2.3	Ia	2.45	17.9	121250	1.8
2.4	Ia	4.93	17.7	59380	1.7
2.5	Ib	0.00	32.3	684740	1.9
2.6	Ib	1.09	18.6	135280	1.7
2.7	Ib	2.22	22.8	66820	1.8
2.8	Ib	4.39	20.2	38350	1.7

#相當於聚乙烯標準品之數量平均分子量

如上列第2表所示，所得聚合物之分子量可以10%低於在沒有CTA存在下之分子量。

第3表總結在使用CTAs(Ia)及(Ib)下的醋酸乙烯酯(V-Ac)及丙烯酸甲酯(MA)聚合反應之鏈轉移常數結果。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（18）

第3表：

習知單體在CTAs存在下的聚合反應之鏈轉移常數（C_x）

單體	CTA	溫度	鏈轉移常數（C_x）
VAc	Ia	60℃	1.23
	Ib	60℃	3.39
MA	Ia	60℃	0.03
	Ib	60℃	0.05

實例3：聚（醋酸乙烯酯）-接枝-聚（丙烯酸甲酯）之接枝共聚物

使聚（醋酸乙烯酯）巨單體［經由本發明方法使用CTA（Ia）製備］（Mn 7,960：0.4克）與1丙烯酸甲酯（1.0毫升）在無硫的苯（5.0毫升）中使用AIBN作爲自由基起發劑進行共聚合反應，在60℃下進行共聚和反應歷時3小時而產生標題之接枝共聚物（Mn 79,100；1.2克）。

實例4：醋酸乙烯酯經由進料法之聚合反應

在3頸反應器裝上迴流冷凝器及有計量閥之壓力平衡漏斗，使反應器保持在氮氣正壓下並使用下列成份。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（19）

第1部份

醋酸乙烯酯	50毫升
甲醇	10毫升

第2部份

CTA(Ia)	100毫克（實例4.1）或505毫克（實例4.2）
AIBN	8.7毫克
甲醇	5毫升

在氮氣壓下，將第1部份添加至反應器並加熱至迴流（油浴溫度設定爲80℃），當溫度穩定歷時10分鐘後，使第2部份經由含計量閥之壓力平衡漏斗添加至反應器歷時100分鐘，然後將反應混合物保持歷時3小時（實例4.1）或24小時（實例4.2），蒸餾去除溶劑及未反應的單體，結果總結於下列第4表，在沒有CTA存在下，醋酸乙烯酯在甲醇中用AIBN起發的聚合反應（總反應時間2小時40分鐘）得到Mn 131380且34%轉化率之聚（醋酸乙烯酯），下列第4表中的結果顯示分子量可以減半而不會降低單體至聚合物之轉化率。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（20）

第4表

實例編號	CTA(Ia)	M_n	M_w	轉化率
4.1	100毫克	95190	250555	34.4
4.2	505毫克	62580	215130	43.1

實例5：用2,3-二氯丙烯（Ia）製備分子量經控制之聚（氯乙烯）

使用下列步驟進行氯乙烯之懸浮聚合反應，首先將25升水、8.5克過氧二碳酸雙（4-第三丁環己基）酯、40毫升懸浮劑（4%Alcorex 72.5）及適當量的2,3-二氯-1-丙烯鏈轉移劑（CTA，參見第5表）依序加入40毫升不銹鋼反應器，然後以300轉/分鐘啓動攪拌器，在此階段，使反應器保持在減壓下歷時數分鐘，然後將3.15公斤氯乙烯加入反應器，使攪拌器速率增加至575轉/分鐘並使混合物溫度上升至50℃，在50℃及690千巴下進行聚合反應歷時3.5小時，用離心法分離所得的產物，清洗、乾燥並分析。

轉化率及分子量數據列在第5表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（21）

第5表

在2,3-二氯丙烯（Ia）存在下進行氯乙烯聚合反應之分子量及轉化率

實例編號	[CTA]	轉化率 %	M_n	M_w	K值*
5.1	0	40.6	71,630	134,230	70.3
5.2	0.2	30	65,870	137,880	68.5
5.3	1.0	30	41,420	90,530	50.2

* 從下式計算之分子量

$$\log \eta = \left[\frac{75\ K^2 \times 10^{-6}}{1 + 1.5\ Kc \times 10^{-3}} + K \times 10^{-3} \right] C$$

實例6：用3-溴-2-氯丙-1-烯（If）製備醋酸乙烯酯之分子量經控制且含烯烴終端的聚合物合成3-溴-2-氯丙-1-烯（If）

使2,3-二氯丙烯（5.5克，49.5毫莫耳）、溴化鈉（5.16克）及乙基溴((37毫升，495毫莫耳）在DMF（60毫升）之混合物在80℃下加熱歷時27小時，冷卻至室溫後，用飽和的氯化鈉溶液稀釋反應混合物，並用30-40℃石油醚萃取三次

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（22）

，合併的有機層用水清洗兩次並用鹽水清洗一次，經乾燥（無水MgSO4）及在旋轉蒸發器中除去溶劑後，在 Kugelrohr設備（設定在70℃，25毫米汞柱）下經真空蒸餾後得到標題化合物（If）（2.47克，32%），1H-NMR（CDC13）δ（ppm）：4.09（s，2H，CH2Br）；5.40及5.59（2s，2H，乙烯基之H）。

聚合反應

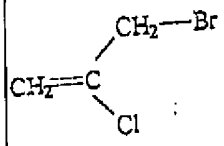
用實例1之方式，與AIBN在真空及60℃之密封玻璃管中進行聚合反應歷時1小時，從Mayo圖衍生之分子量及鏈轉移常數（C_x）總結在第6表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（23）

第6表

在(If)存在下進行醋酸乙烯酯聚合反應之分子量數據及鏈轉移常數

CTA	CTA之重量（毫克	C_x	聚合物之重量（克）	Mn#	Mw/Mn
（If） 	0	28.7	1.7566	177,048	2.4
	11.1		0.1620	3,251	1.9
	20.4		0.0857	1,631	1.6
	40.2		0.0406	1,240	1.4

相當於聚苯乙烯之數量分子量

實例7:用2,3-二氯丙烯(Ia)用乳化聚合反應製備分子量經控制之苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)

使用苯乙烯-丁二烯聚合反應之標準情形進行苯乙烯-丁二烯之乳化聚合反應，其中在無氧情形下之反應瓶以約45RPM在5℃下之聚合反應浴中旋轉。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

五、發明說明（24）

反應步驟如下：

將下列物質添加至裝有丁基橡膠蓋襯之反應瓶：

反應器添加物	
去離子水	98克
苯乙烯	14.5克
丁二烯	35.5克
DRS 40(表面活性劑)	0.675克
Westvaco 1480(表面活性劑)	1.575克
KOH	0.30克
Darvan WAQ(表面活性劑)	0.050克
KCl	0.15克
EDTA雙-鈉鹽	0.005克
氫硫化鈉	0.0125克
2,3-二氯丙烯(CTA)(Ia)	0.055克

起發劑溶液	
去離子水	2克
NAFE	0.01克
甲醛次硫酸鈉	0.05克
氫過氧化枯烯	0.075克

上述含反應物之反應瓶在5℃浴中達到平衡後，經由注射針加入起發劑溶液，從反應器取出約40%單體轉化率

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（25）

之樣品並用凝膠滲透層析法(GPC)分析分子量，經由添加二乙基羥基胺(EDTA)使樣品停止進一步聚合。

取樣後，剩餘的乳化液繼續聚合至當單體轉化率達到約60%並添加EDTA後停止。

以相同方式但不添加CTA進行對照的聚合反應。

全部產生的聚合物都用GPC分析其分子量。

轉化率及分子量數據列在第7表。

第7表：

在2,3-二氯丙烯(Ia)存在下進行SBR聚合反應之分子量及轉化率

實例編號	[CTA] %	轉化率 %	Mn#	Mw
7.1	0.0	40	358,900	1,187,100
7.2	0.0	62	**	**
7.3	0.11	40	263,000	1,012,000
7.4	0.11	62	234,200	992,795

相當於聚苯乙烯之數量分子量

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（26）

** 分子量對濾紙過高而無法用GPC分析

實例8:用2-(氯甲基)-3-甲苯磺醯丙烯製備分子量經控制之聚(甲基丙烯酸甲酯)

(a)合成2-(氯甲基)-3-甲苯磺醯丙烯

將2-(氯甲基)-3-氯丙烯(3.13克，25毫莫耳)及對甲苯亞磺酸鈉(4.60克，25毫莫耳)在甲醇(50毫升)之溶液在迴流下加熱歷時24小時，在旋轉蒸發器中將溶劑蒸發並在二氯甲烷及水間萃取殘留物，有機層經乾燥(無水MgSO4)及蒸發後得到粗產物(4.7克)，在矽膠上用醋酸乙烯酯/正已烷1:9作爲溶離液進行管柱層析後，得到純的產物(2.7克，44%產率)，^{1}H-NMR($CDCl_3$)δ(ppm):2.46(s, 3H, CH_3Ar); 3.92(s, 2H, - CH_2SO_2); 4.19(s, 2H, CH_2Cl); 5.02(s, 1H, 乙烯基之H); 5.45(s, 1H, 乙烯基之H); 7.37及7.77(2d, 4H, ArH)。

(b)聚合反應

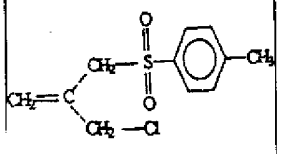
用AIBN作爲起發劑在沒有空氣的密封玻璃管中進行甲基丙烯酸甲酯之聚合反應，從Mayo圖衍生之分子量及鏈轉移常數(C_g)總結在第8表。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（27）

第8表

在2-(氯甲基)-3-甲苯磺醯丙烯存在下進行醋酸乙烯酯聚合反應之分子量數據及鏈轉移常數

CTA	CTA之重量（毫克）	C_g	聚合物之重量（克）	M_n	M_w/M_n
（5.5） 	0	0.05	0.18	198,402	1.9
	10.1		0.18	172,385	1.7
	20.0		0.16	126,022	1.9
	40.1		0.18	107,121	1.75

此特定的轉移劑對MMA顯示微弱的活性。

實例9：用2-(甲苯磺醯基)-3-甲苯磺醯甲基丙烯製備分子量經控制之聚(醋酸乙烯酯)

(a)合成2-甲苯磺醯基-3-(甲苯磺醯甲基)丙烯

在100毫升圓底燒瓶中，將2-(氯甲基)-3-氯丙烯(1.25克，10毫莫耳)及對甲苯亞磺酸鈉(5.34克，3.毫莫耳)在甲醇(50毫升)中混合並將所得的混合物在迴流下加熱，隨後用醋酸乙烯酯/正己烷1:3作爲溶劑進行薄層層析(

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（28）

矽膠板），經3.5天後，添加水（50毫升）且產物之混合物以乳狀固體沈澱（2.8克），在矽膠上用醋酸乙烯酯/正己烷2:3作爲溶離液進行管柱層析後得到純的標題化合物（2.19克，60%產率），^{1}H- NMR（$CDCl_3$）δ（ppm）:2.45（s, 6H, 2xCH_3Ar）; 3.99（s, 4H, 2xCH_2SO_2）; 5.17（s, 2H, 乙烯基之H）; 7.34及7.72（2d, 8H, ArH）。

（b）聚合反應

在60℃下，用AIBN作爲起發劑在沒有空氣的密封玻璃管中進行醋酸乙烯酯之聚合反應，從Mayo圖衍生之分子量及鏈轉移常數（C_x）總結在第9表。

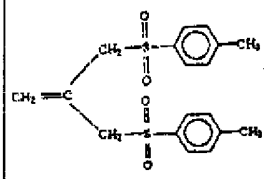
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 29）

第 9表

在2-(甲苯磺醯基)-3-(甲苯磺醯甲基)丙烯存在下進行醋酸乙烯酯聚合反應之分子量及轉化率

CTA	CTA之重量（毫克）	C_x	聚合物之重量（克）	M_n	M_w/M_n
	0	3.9	1.4853	85,092	2.1
	10.3		1.2977	43,794	2.1
	20.3		1.0838	32,266	1.9
	40.0		0.9126	17,164	2.1

從第9表所顯示之結果，2-甲苯磺醯基-3-(甲苯磺醯甲基)丙烯在醋酸乙烯酯之聚合反應中顯示極佳但溫和的降解鏈轉移。

在本專利申請書中，除非文中另外說明，用字"包括"及變數例如"包括"或"包含"係指包括所述的整數及整數群，但不排除任何其他整數及整數群。

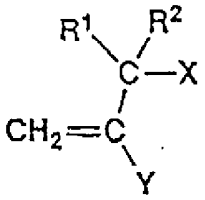
熟悉此項技藝者將了解可對本發明進行多種變化及修改而不會偏離本發明之精神及範圍，因此本實例及詳細說明在各方面只是作爲本發明之說明而不是僅限於此範圍。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

控制聚合物分子量與端基官能度之方法

本發明係關於使不飽和的物質經由自由基引發的聚合反應而生產較低分子量聚合物之方法，其特徵是使用式I之不飽和的化合物作爲鏈轉移劑：



式I

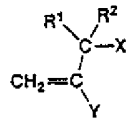
其中R^1與R^2爲相同或不同並係選自包括氫、視需要經取代的烷基、視需要經取代的飽和或芳族碳環或雜環及鹵素；

X係選自包括氯、溴、視需要經取代的烷磺醯基、及視需要經取代的芳磺醯基，

Y係選自包括鹵素、聚合物鏈及CR^3R^4Z，其中R^3與R^4爲相同或不同並係選自包括氫、視需要經取代的烷基、視需要

英文發明摘要（發明之名稱：Control of molecular weight and end-group functionality in polymers　　）

This invention relates to a process for the production of lower molecular weight polymers by free radical-initiated polymerization of unsaturated species characterised by the use of an unsaturated compound of Formula I as a chain transfer agent:



Formula I

wherein R^1 and R^2 are the same or different and are selected from the group consisting of hydrogen, optionally substituted alkyl, optionally substituted saturated or aromatic carbocyclic or heterocyclic ring, and halogen;

X is selected from the group consisting of chlorine, bromine, optionally substituted alkylsulfonyl, and optionally substituted arylsulfonyl,

Y is selected from the group consisting of halogen, a polymer chain, and CR^3R^4Z, wherein R^3 and R^4 are the same or different and are selected from the group consisting of hydrogen, optionally substituted alkyl, optionally substituted saturated, unsaturated or aromatic carbocyclic or hetercyclic ring, and halogen; and

Z is selected from the group consisting of chlorine, bromine, optionally substituted alkylsulfonyl and optionally substituted arylsulfonyl;

provided that when X is optionally substituted alkylsulfonyl or optionally substituted arylsulfonyl, Y is not halogen.

The invention also relates to various polymers produced by this process and products comprising these polymers. The process of the invention may also be used in the preparation of A-B type block copolymers.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

經取代的飽和、不飽和或芳族碳環或雜環及鹵素；且Z係選自包括氯、溴、視需要經取代的烷磺醯基、及視需要經取代的芳磺醯基，其條件是當X爲視需要經取代的烷磺醯基或視需要經取代的芳磺醯基時，Y不是鹵素。

本發明還關於經由此方法所產生的不同聚合物及含這些聚合物之產物，本發明方法也可用於製備A-B型嵌段共聚物。

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

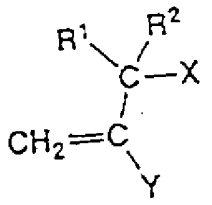
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

88 12 31

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種藉由不飽和物質之自由基引發聚合作用而生產較低分子量聚合物之方法，其特徵是使用式I之不飽和化合物作為鏈轉移劑：



式I

其中R^1與R^2係選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、苯基、聯苯基、萘基、氯及氟；

X係選自氯、溴、或未取代或經C_1-C_6-烷基取代的芳磺醯基；

Y係選自鹵素、聚合物鏈或CR^3R^4Z，其中R^3與R^4為氫；且

Z為氯、溴或未取代或經C_1-C_6-烷基取代的芳磺醯基；其條件是當X為未取代或經C_1-C_6-烷基取代的芳磺醯基時，Y不是鹵素；其中該式I化合物之用量為總單體之0.01至30莫耳百分比。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中X為氯或溴。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中X為未取代或經C_1-C_6-烷基取代之芳磺醯基。

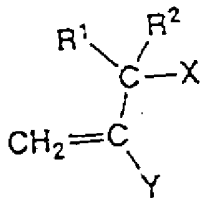
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

88 12 31

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種藉由不飽和物質之自由基引發聚合作用而生產較低分子量聚合物之方法，其特徵是使用式I之不飽和化合物作為鏈轉移劑：



式I

其中R^1與R^2係選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、苯基、聯苯基、萘基、氯及氟；

X係選自氯、溴、或未取代或經C_1-C_6-烷基取代的芳磺醯基；

Y係選自鹵素、聚合物鏈或CR^3R^4Z，其中R^3與R^4為氫；且

Z為氯、溴或未取代或經C_1-C_6-烷基取代的芳磺醯基；其條件是當X為未取代或經C_1-C_6-烷基取代的芳磺醯基時，Y不是鹵素；其中該式I化合物之用量為總單體之0.01至30莫耳百分比。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中X為氯或溴。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中X為未取代或經C_1-C_6-烷基取代之芳磺醯基。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中X為對甲苯磺醯基、甲磺醯基或苯磺醯基。

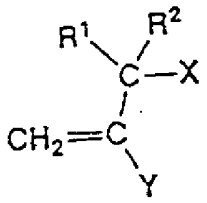
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中Y為鹵素。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中Y為CR^3R^4Z且R^3、R^4及Z相同於申請專利範圍第1項之定義。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法所得之產物為聚合物、寡聚物、巨單體及官能基聚合物。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法所得之產物為嵌段及接技聚合物。

9. 一種製備A-B型嵌段共聚物之方法，其係在式I之第一種鏈轉移劑存在下，使第一種不飽和的物質進行自由基引發的聚合反應：



式I

其中R^1與R^2為氫；

X為氯、溴或未取代或經C_1-C_6-烷基取代的芳磺醯基；

Y為鹵素、聚合物鏈或CR^3R^4Z，其中R^3與R^4為氫；且

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

Z為氯、溴或未經取代或經C_1-C_6-烷基取代的芳磺醯基；

其條件是當X為未經取代或經C_1-C_6-烷基取代之芳醯基時，Y不為鹵素；

以製備式I之第二種鏈轉移劑，其中Y為聚合物鏈，及接著在第二種鏈轉移劑存在下使第二種不飽和的物質行自由基引發聚合作用，製成該第一及第二種不飽和物質之A-B型嵌段共聚物。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該式I化合物之用量為0.1至10莫耳%。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中式I化合物係選自包括2，3-二氯丙烯、3-氯-2-氯甲基-1-丙烯、2，3-二溴丙烯、3-溴-2-溴甲基-1-丙烯、2-溴-3-氯丙烯、3-溴-2-氯丙烯、3-氯-2-氟丙烯、3-溴-2-氟丙烯、2-(氯甲基)-3-甲苯磺醯基丙烯、及2-甲苯磺醯基-3-(甲苯磺醯甲基)丙烯。

12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該不飽和物質為選自由乙烯酯、乙烯鹵化物、乙烯芳族化物、亞乙烯鹵化物、丙烯酯、甲基丙烯酯、不飽和及聚不飽和烴及其混合物所組成之群之不飽和單體。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）