分割案

申請日期	85-03-28
案號	91106376（由85103767分割）
類別	C08F4/00, 293/00

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 專利說明書

一、發明名稱	中文	新穎的（共）聚合物以及一種依據原子(或基團)轉移之自由基聚合作用的新穎聚合方法（二）
	英文	NOVEL (CO) POLYMERS AND A NOVEL POLYMERIZATION PROCESS BASED ON ATOM (OR GROUP) TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION (II)
二、發明人	姓名	1. 卡里茲多夫・瑪迪傑思維斯吉(KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI) 2. 王錦山（JIN-SHAN WANG)
	國籍	1. 美國(U. S. A.) 2. 中國(China)
	住、居所	1.美國賓州匹次堡格林斯巷 9 號 (9 Queens Court, Pittsburgh, PA 15238, U.S.A.) 2.美國伊利諾州納波維爾市威斯特彌尼史特大道 1611 號 (1611 Westerminister Drive, # 106, Naperville, Ill, 60553, USA)
三、申請人	姓名（名稱）	1. 卡里茲多夫・瑪迪傑思維斯吉(KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI) 2. 王錦山（JIN-SHAN WANG)
	國籍	1.美國(U. S. A.) 2.中國(China)
	住、居所（事務所）	1.美國賓州匹次堡格林斯巷 9 號 (9 Queens Court, Pittsburgh, PA 15238, U.S.A.) 2.美國伊利諾州納波維爾市威斯特彌尼史特大道 1611 號 (1611 Westerminister Drive, # 106, Naperville, Ill, 60553, USA)
	代表人姓名	

裝 訂 線

經濟部智慧財產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）

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

美　國（地區）　申請專利，申請日期：1995.3.31　案號：08/414,415，□有　□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）

發明背景

發明領域

本發明係關於新穎（共）聚合物及基於過渡金屬媒介原子或基轉移聚合反應（“原子轉移基團聚合反應”，或稱ATRP）之新穎基團聚合方法。

背景討論

活性聚合反應可獨特利用多種聚合物，此等聚合物就分子大小，多分散性，型態，組成，官能性及顯微結構而言皆有明確界定。過去40年來曾經開發多種基於陰離子型、陽離子型及若干它型引發劑之活性系統（參見O.W. Webster, Science, 251, 887(1991)）。

然而，比較其它活性系統，活性基團聚合反應表示於本發明之前較差之一種辦法。因而經由先前基團聚合方法難以控制分子量及多分散性而達成具有所需結構之高度均勻產物。

它方面，基團聚合反應提供可應用於多種具有市售重要性單體聚合反應之優點，其中多種單體無法藉其它聚合方法聚合。此外，比較其它（例如離子）聚合方法，利用基團聚合反應更容易製造散亂共聚合。某些嵌段共聚物無法藉其它聚合方法製備。又與其它聚合方法相反，基團聚合方法可於本體，於溶液，於懸浮液或於乳液進行。

如此，強烈需要一種可提供具有預定分子量，狹窄分子量分佈（低“多分散性”），多種型態及經控制的均勻結構之（共）聚合物之基團聚合方法。

（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

五、發明說明（2）

曾經描述3種於“活性”基團聚合方法製備經控制的聚合物之辦法(Greszta et al, Macromolecules, 27, 638 (1994))。第一辦法中，生長中的基團與清掃基團產生可逆反應而形成共價物種。第二辦法中，生長中基團與共價物種進行可逆反應而產生持久性基團。第三辦法中，生長中的基團參與退化轉移反應，因而再度生同型基團。

有若干有關活性／控制基團聚合反應之專利案及文獻。經由“活性”基團聚合反應所得控制最佳聚合物係使用預先生成的烷氧胺類製備者或於原地製備（美國專利4,581,429; Georges et al, Macromolecules, 26, 2987 (1993)。一種共含(co-containing)錯合物曾經用來製備“活性”聚丙烯酸酯(Wayland, B.B., Pszmik, G., Mukerjee, S.L., Fryd, M. J. Am. Chem. Soc., 116, 7943 (1994))。“活性”聚(乙酸乙烯酯)曾使用Al(i-Bu)$_3$:Bpy:TEMPO引發系統製備(Mardare et al, Macromolecules, 27, 645(1994))。基於過氧化苯甲醯基乙酸鉻之引發系統曾經用來進行甲代丙烯酸甲酯與乙酸乙烯酯之經控制的基團聚合反應(Lee et al, J. Chem. Soc. Trans. Faraday Soc. I, 74, 1726(1978); Mardare et al, Polym. Prep. (ASC), 36(1) (1995))。

然而，此等活性聚合系統皆未包含基於使用過渡金屬化合物之氧化還原反應之原子轉移方法。

一篇報告描述基於Ni(0)及芳基鹵之氧化還原引發劑系統。然而，獲得極為廣泛之雙模式分子量分佈，基於所

（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（3）

用芐基鹵之引發劑效率低於1%（T. Otsu, T. Tashinori, M. Yoshioka, Chem. Express 1990, 5(10), 801）。

另一篇文章報告於$RuCl_2(PPh_3)_3$存在下，藉CCl_4引發甲代丙烯酸甲酯之聚合。然而，若未添加貳-(2,6-二-第三丁基苯氧化)甲基鋁作為活化劑則無法進行反應（參見M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, Macromolecules, 28, 1721(1995)）。此種系統類似甲期開發的氧化還原引發劑(Bamford, in Comprehensive Polymer Science (First Supplement), Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, vol. 3, p.123)，其中小量引發作用基團係經由(1) $RCHX_2$或RCX_3（此處X=Br, Cl)及(2)Ni(0)及其它過渡金屬間之氧化還原反應產生。引發性基團被氧化的Ni可逆性先活化，比起蔓延反應顯然極為緩慢，結果導致引發劑效率減低，以及極為廣泛的雙模式分子量分佈。

原子轉移基團加成反應是一種有機合成之藉眾所周知之碳-碳鍵生成方法（有關有機合成之原子轉移方法綜論參見(a)Curran, D.P. Synthesis, 1988, 489; (b)Curran, D.P. in Free Radicals in synthesis and Biology, Minisci, F., ed., Kluwer: Dordrecht, 1989, p.37; and (c)Curran, D.P. in Comprehensive Organic Synthesis, Trost, B.M., Fleming, I., eds., Pergamon; Oxford, 1991, Vol. 4, p.715)。極為廣泛之ATRA類別中，大半開發兩型原子轉移方法。其中一種稱為原子奪取或同質分解

（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

五、發明說明（4）

取代法（參見(a)Curran et al, J. Org. Chem., 1989, 54, 3140; and (b)Curran et al, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 4279），其中單價原子（典型為鹵原子）或基（例如SPh或SePh)由中性分子轉移至基團根據如下反應圖1形成新的σ鍵及新穎基團。

反應圖1：

$$R_1^{\cdot} + R_2\text{-}X \rightleftharpoons R_2^{\cdot} + R_1\text{-}X$$

X = I, SePh, SPh,...

就此方面而言，由於存在趨向於反應性基團的極為微弱的C-I及C-SePh鍵，故碘原與SePh基功能極為良好(Curran et al, J. Org. Chem. and J. Am. Chem. Soc., supra)。早期研究工作中，發明人發現烷基碘於基團聚合反應中可能誘生退化轉移過程，結果導致數種烯類經控制的基團聚合反應。此種情況符合下述事實，烷基碘為絕佳碘原子給予者，可於引發步驟進行快速可逆的轉移及於蔓延步驟進行退化中（參見Gaynor et al, Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.), 1995, 36(1), 467; Wang et al, Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Polym: Chem. Div.), 1995, 36(1), 465)。

另一種原子轉移方法可藉過渡金屬物種促進（參見(a) Bellus, D. Pure & Appl. Chem. 1985, 57, 1827; (b) Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K.J. Org. Chem. 1993, 58,464; (c)Udding, J.H.; Tuijp, K.J.M.; van Zanden, M.N.A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W.N.J. Org. Chem. 1994, 59,

（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）

1993; (c)Sejias et al, Tetrahedron, 1992, 48(9), 1637; (d)Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K.J. Org. Chem. 1992, 57, 1682; (e)Hayes, T.K.; Villani, R.; Weinreb, S.M.J.Am. Chem. Soc. 1988, 110, 5533; (f)Hirao et al, Syn. Lett., 1990, 217, and (g) Hirao et al, J. Synth. Org. Chem. (Japan), 1994, 52(3), 197; (h)Iqbal, J; Bhatia, B.; Nayyar, N.K. Chem. Rev., 94, 519(1994)。此等反應中，觸媒用量之過渡金屬化合物根據第1圖用於氧化還原方法作為鹵原子載劑。

最初過渡金屬物種M_t^n由有機鹵化物R-X奪取鹵原子X，而形成氧化物種$M_t^{n+1}X$及碳中心基團R^-。稍後步驟中，基團R^-與烯，M反應生成中間基團物種$R-M^-$。$M_t^{n+1}X$與$R-M^-$反應導致生成目標產物R-M-X，並再度產生還原過渡金屬物種M_t^n，M_t^n又與R-X反應而促成新穎氧化還原方法。

過渡金屬催化原子轉移反應生產目標產物R-M-X之產率良好至絕佳（經常＞90%）且效率高提示存在有以M_t^n/M_t^{n+1}周期為主的氧化還原方法可有效與各個基團間之雙分子終結反應競爭(參見Curran, Synthesis, in Free Radicals in Synthesis and Biology,及Comprehensive Organic Synthesis, supra)。

難以控制藉基團聚合產生的聚合物之分子量及多分散性（分子量分散性）。因此，經常難以獲得高度均勻且經

（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（6）

徹底界定的產物。經常難以獲得特定用途所需之控制基團聚合方法，例如用於製備端末官能基聚合物，嵌段共聚物，星形（共）聚合物等。又雖然曾經報告數種活性／經控制的聚合反應之引發系統，但未曾發現“活生”／控制聚合反應之概略路徑或方法。

因此強烈需要一種基團聚合方法其可提供具有可預測分子量及狹窄分子量分佈（低“多分散性”）之（共）聚合物。又另一種強烈需求為基團聚合方法其具有充分彈性而可提供廣泛多種產物，但可控制至提供具有控制結構的高度均勻產物所需程度（亦即可控制的型態、組成、立體規則性等），其中多種方法高度適合特定用途（例如熱塑彈性體，端末官能基聚合物用於鏈延長聚胺甲酸酯類，聚酯類及聚醯胺類，聚合物摻合物分散劑等）。

發明概述

因此本發明之一個目的係提供一種基於原子轉移基團聚合反應（ATRP），其可提供對聚合方法具高度控制能力之新穎烯類之基團聚合方法。

本發明之又一目的係提供一種以原子轉移基團聚合反應（ATRP）基團聚合烯類之新穎方法，結果獲得更均勻更高度控制的產物（今日唯有藉活性離子聚合方法才可獲得）。

本發明之又另一目的係提供比較習知基團聚合反應具有更均勻性質之廣泛多種新穎共聚合物。

本發明之此等及其它目的於下文較佳具體例之詳細說明中將更易明瞭，本發明之目的部分係經由下述方法提供

（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

五、發明說明（7）

，一種新穎原子（或基）基團轉移聚合反應之新穎方法，包括下列步驟：

於具有可基團轉移原子或基之引發劑，過渡金屬化合物及配合基存在下，聚合一種或多種可基團聚合單體而生成（共）聚合物，過渡金屬化合物具有式$M_t^{n+}X'_n$，及配合基為可於σ鍵結配位的任一種含N-，O-，P-或S-化合物或任一種可於π鍵結配位的含碳化合物，此種鍵結係鍵結至過渡金屬，因此介於過渡金屬與生長中的聚合物基團間不會生成直接鍵（亦即共價鍵），及

分離生成的（共）聚合物；

及本發明之目的部分係經由原子（或基）基團轉移聚合反應製備的新穎（共）聚合物達成。

圖式之簡單說明

第1圖顯示一種原子轉移方法，其中觸媒用量之過渡金屬觸媒用作氧化還原方法之鹵原子載劑；

第2圖顯示基於一系列原子轉移基團加成反應之“活性”／經控制的基團聚合反應；

第3圖為於Cu(I)Cl（1當量）及聯吡啶（Bpy；3當量）存在下使用1-苯基乙基氯引發而於130℃進行丙烯酸甲酯("MA")本體聚合反應之動力學圖；

第4圖為顯示實驗分子量$M_{n,SEC}$，隨同單體轉化增高之圖；

第5圖為顯示實驗分子量$M_{n,SEC}$，匹配理論分子量$M_{n,th.}$，且將多分散性M_w/M_n呈單體轉化率之函數繪圖之圖；

（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

五、發明說明（8）

第6圖顯示對一系列使用單體／引發劑莫耳比恆定配合基／觸媒／引發劑莫耳比3/1/1於130℃進行MA之本體ATRP反應之實驗分子量$M_{n,SEC}$，與理論分子量$M_{n,th}$之關係圖；

第7A及7B圖顯示於1莫耳當量CuCl及3莫耳當量Bpy存在下使用2-氯丙腈作引發劑於130℃製備之PSt之^1H NMR光譜；

第8A及8B圖比較使用1/1/3莫耳比之甲基2-溴-異丁酸酯（“2-MiBBr”），CuBr及Bpy於100℃製備之PMMA(第8A圖)及使用傳統基團引發劑AIBN製備之PMMA(第8B圖)之C=O基及第四碳原子之^{13}C NMR光譜；

第9圖顯示於相同實驗條件(本體聚合於130℃)下使用1/1/3 1-PECl/CuCl/Bpy引發劑系統，三種典型單體(苯乙烯“St”，丙烯酸甲酯“MA”，及甲代丙烯酸甲酯“MMA”)之ATRP動力學圖；

第10及11圖為實驗分子量$M_{n,SEC}$，與理論分子量$M_{n,th}$，之比較圖，並繪出當X=X'=Cl(“ClATRP“；第10圖)及當X=X'=Br(“Br ATRP”；第11圖)時，多分散性M_w/M_n呈單體轉化率之函數圖；

第12A-C圖顯示於130℃ St ATRP之本體聚合反應之ln(k_p^{app})相對於ln([1-PECl]$_0$)，ln(k_p^{app})相對於ln([CuCl]$_0$)，及ln(k_p^{app})相對於ln([Bpy]$_0$ 之作圖；

第13A-C圖為顯示St ATRP於130℃於本體聚合反應之[CuCl]。對引發劑效率及分子量分佈之影響圖；

（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

五、發明說明（9）

第14A-B圖為驗證MA ATRP之類似結果圖；

第15圖為顯示整體兩個電子之變化圖，其中Cu(I)Cl割裂碳-鹵原子鍵而產生Cu(III)物種，接著將烯插入碳-銅(III)σ鍵及鹵原子配合基轉移(還原消去反應)；

第16圖顯示推定的插入過程；

第17圖顯示金屬配位基團之推定過程；及

第18A及18B圖顯示包括鹵原子轉移(第18A圖)或外球電子轉移(第18B圖)經由有機鹵與過渡金屬化合物反應之兩種不同的自由基團產生機轉。

較佳具體例之說明

發明人構想若(1)由ATRA反應所得有機鹵化物R-Mi-X對過渡金屬M_t^n具有充分反應性及(2)烯單體過量，則可能發生多種或一系列原子轉移基團加成反應（亦即，可能出現“活性”／經控制的基團聚合反應），如第2圖所示。

類似ATRA，發明人將此類新穎基團聚合反應定名為“原子（或基）轉移基團聚合反應”（或ATRP”），描述有關(1)原子或基轉移路徑及(2)基團中間物。

活性／經控制的聚合反應（亦即，當大體不存在有鏈斷裂反應如轉移及終結反應時）可控制多種巨分子結構參數例如分子量，分子量分布及端末官能基。也可製備多種共聚物包含嵌段及星形共聚物。活性／經控制的基團聚合反應需要低穩定濃度之基團與各靜止物種平衡。

本發明描述使用新穎引發系統結果導致活性／經控制的基團聚合反應。引發系統係基於氧化還原反應中介於各

（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）

種過渡金屬化合物及引發劑間可逆生成生長中的基團（但非僅限於）烷基鹵，芳烷基鹵及鹵烷基酯。使用1-苯乙基氯(1-PECl)作為模式引發劑，CuCl作為模式觸媒及聯吡啶(Bpy)作為模式配合基，於130℃進行苯乙烯之“活性”基團本體聚合反應可獲得高達$Mn \approx 10^5$之可預測的分子量且具狹窄分子量分佈（例如$M_w/M_n < 1.5$）。

本發明之關鍵因素為介於穩定低濃度(於10^{-9} mol/L至10^{-6} mol/L，較佳10^{-8} mol/L至10^{-6} mol/L之範圍)之生長中的基團與較佳濃度(典型於10^{-4} mol/L至1 mol/L，較佳10^{-2} mol/L至10^{-1} mol/L之範圍)存在的主要鍵間可達成快速交換。希望“匹配”引發劑／觸媒／配合基系統與單體，因此可達成此等濃度範圍。

雖然此等濃度範圍對進行聚合反應並無特殊限制，但若超過此等濃度範圍可能出現某些不利影響。例如若生長中的基團濃度超過10^{-6} mol/L，則反應內可能存在過多活性物種，結果導致副反應速率不期望的增高（例如基團-基團淬熄，來自觸媒系統以外之物種之基團奪取等）。若生長中的基團濃度低於10^{-9} mol/L，則速率不期望地減慢。

同理若靜止鏈濃度低於10^{-4} mol/L，則產物聚合物分子量大為增高，結果對產物的多分散性可能喪失控制，它方面若靜止物種濃度高於1 mol/L則產物分子量變成過小，產物性質太過類似寡聚物性質。例如本體聚合反應中，靜止鏈濃度約10^{-2} mol/L提供分子量約100,000 g/mol產

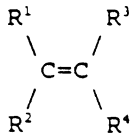
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（11）

物。但靜止鏈濃度超過1M導致生成（粗略）巨大聚合產物。

本發明之各種引發系統可用於任一種可基團聚合烯，包括（甲代）丙烯酸酯類，苯乙烯類及二烯類。也可提供多種經控制的共聚物，包含嵌段，散亂，梯度，星形，接枝或“梳”高度分枝及樹狀（共）聚合物。（本案中“（共）聚合物”表示均聚物，共聚物或其混合物）。類似系統先前曾經用於有機合成，但未曾用於製備徹底界定的巨分子化合物。

本發明中任一種可基團聚合烯皆可用作聚合單體。然而本方法中適合聚合單體包含下式：



其中R^1及R^2分別選自H，鹵原子，CN，CF_3，含1至20碳原子（較佳1至6碳原子，更佳1至4碳原子）之直鏈或分支鏈烷基，含2至10碳原子（較佳2至6碳原子，更佳2至4碳原子）之α，β-未飽和直鏈或分支烯基或炔基，C_2-C_6α，β-未飽和直鏈或分支烯基（較佳烯基）以鹵原子（較佳氯）取代（較佳位在α位置），C_3-C_8環烷基，雜環基，C(=Y)R^5，C(=Y)NR^6R^7及YC(=Y)R^8，此處Y可為NR^8或O(較佳O)，R^5為C_1-C_{20}烷基，C_1-C_{20}烷氧基，芳氧基或雜環芳氧基，R^6及R^7分別為H或C_1-C_{20}烷基，或R^6與R^7可結合形成C_2-C_6伸烷基如此形成3至6員環，及R^8為H，直鏈或分支C_1-C_{20}烷基或烯基；及

（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

五、發明說明（12）

R^3及R^4分別選自H，鹵原子（較佳氟或氯），C_1-C_6（較佳C_1）烷基及$COOR^9$（其中R^9為H，鹼金屬或C_1-C_6烷基）；或

R^1及R^3可結合形成式$(CH_2)_n$（其可以1至2n個鹵原子或C_1-C_4烷基取代）或C(=O)-Y-C(=O)，此處n為２至６（較佳３或４）及Y定義如上；及

R^1，R^2，R^3及R^4中之至少一個為H或鹵原子。

本案中“烷基”，“烯基”及“炔基”等詞表示直鏈或分支基（C_1及C_2基除外）。

又本案中“芳基”表示苯基，萘基，菲基，伸菲基，蒽基，伸三苯基，螢蒽基，蔻基，戊省基，苊基，萘并萘基，六苯基，二萘并苯基及二萘嵌苯基（較佳苯基及萘基），其中各個氫原子可以下列各者置換C_1-C_{20}（較佳C_1-C_6及更佳甲基）烷基，C_1-C_{20}（較佳C_1-C_6及更佳甲基）烷基，其中各個氫原子可分別以鹵原子（較佳氟或氯）置換，C_2-C_{20}烯基，C_1-C_{20}炔基，C_1-C_6烷氧基，C_1-C_6烷硫基，C_3-C_8環烷基，苯基，鹵原子，NH_2，C_1-C_6烷胺基，C_1-C_6二烷胺基，及苯基其可以１至５個鹵原子及／或C_1-C_4烷基取代。（此種“芳基”定義亦適用“芳氧基”及“芳烷基”之芳基）。如此，苯基可以前述任一取代基取代１至５次及萘基可取代１至７次（較佳任何芳基芳取代時取代１至３次）。更佳“芳基”表示苯基，萘基，以氟或氯取代１至５次之苯基，及以選自C_1-C_6烷基，C_1-C_4烷氧基及苯基中之取代基取代１至３次之苯基。更佳“芳基”表示苯基，甲苯基及甲氧苯基。

（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

五、發明說明（ 13 ）

本發明中“雜環基”表示吡啶基，呋喃基，吡咯基，噻吩基，咪唑基，吡唑基，吡咪基，噠嗪基，異噠嗪基，噠唑基，苯并呋喃基，異苯并呋喃基，苯并噻吩基，異苯并噻吩基，苯并哌喃基，氧雜蒽基，嘌呤基，蝶啶基，喹啉基，異喹啉基，酞咪基，喹唑啉基，喹喔啉基，萘啶基，吩噁噻基，吖唑基，咔唑基，噌啉基，菲啶基，吖啶基，1,10-菲啉基，吩咪基，吩噁咪基，吩噻咪基，噁唑基，噻唑基，異噁唑基，異噻唑基，及業界已知之其氫化型。較佳雜環基包含吡啶基，呋喃基，吡咯基，噻吩基，咪唑基，吡唑基，吡咪基，噠嗪基，異噠嗪基，噠唑基，苯并呋喃基，苯并噻吩基，苯并哌喃基及噠嗪基；最佳雜環基為吡啶基。因此可用於本發明作為單體之適當乙烯基雜環化合物包含2-乙烯基吡啶，6-2烯基吡啶，2-乙烯基吡咯，5-乙烯基吡啶，2-乙烯基噁唑，5-乙烯基噁唑，2-乙烯基噻唑，5-乙烯基噻唑，2-乙烯基咪唑，5-乙烯基咪唑，3-乙烯基吡唑，5-乙烯基吡唑，3-乙烯基喹咪，6-乙烯基喹咪，3-乙烯基異噁唑，3-乙烯基異噻唑，2-乙烯基嘧啶，4-乙烯基嘧啶，6-乙烯基嘧啶，及任一種乙烯基吡咪，最佳為2-乙烯基吡啶。前述乙烯基雜環化合物可於乙烯基或雜環基上帶有一個或多個（較佳1或2）個C_1-C_6烷基或烷氧基，氰基，酯基或鹵原子，但較佳位在雜環基上。又乙烯基雜環化合物當無取代時含有一個N-H基，該位置可以一個習知封阻基或保護基保護，例如C_1-C_6烷基，參-C_1-C_6烷基矽烷基，式$R^{10}CO$醯基（此處R^{10}為C_1-C_{20}烷基，其中各個氫原子可分別以鹵

（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

五、發明說明（14）

陰離子〔較佳氟或氯陰離子〕置換），C_2-C_{20}烯基（較佳乙烯基），C_2-C_{10}炔基（較佳乙炔基），苯基可以1至5個鹵原子或1至4個碳原子之烷基或芳烷基（芳基取代烷基，其中芳基為苯基或取代苯基及烷基含1至6個碳原子）等取代。（此種雜環基定義也適用於“雜環氧基”及“雜環系環”中之雜環基）。

更特別較佳單體包含C_1-C_{20}醇之（甲代）丙烯酸酯，丙烯腈，C_1-C_{20}醇之氟基丙烯酸酯，C_1-C_6醇之二去氫丙二酸乙酯，乙烯基吡啶，乙烯基N-C_1-C_6烷基吡咯，乙烯基唔唑，乙烯基噻唑，乙烯基嘧啶及乙烯基咪唑，乙烯基酮其中烷基之α-碳原子未帶有氫原子（例如乙烯基C_1-C_6烷基酮其中兩個α-氫皆以C_1-C_4烷基，鹵原子等置換，或乙烯基苯基甲酮其中苯基可以1至5個C_1-C_6烷基及／或鹵原子取代），及苯乙烯其於乙烯基部分（較佳位在α-碳原子）帶有一個C_1-C_6烷基及於苯環上帶有1至5個（較佳1至3個）取代基，取代基係選自：C_1-C_6烷基，C_1-C_6烯基（較佳乙烯基），C_1-C_6炔基（較佳乙炔基），C_1-C_6烷氧基，鹵原子，硝基，羰基，C_1-C_6烷氧羰基，以C_1-C_6醯基保護之羥基，氰基及苯基。最佳單體為丙烯酸甲酯(MA)，甲代丙烯酸甲酯(MMA)，丙烯酸丁酯(BA)，丙烯酸2-乙基酯(EHA)，丙烯腈(AN)及苯乙烯。

適當引發劑包含下式：

$$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}X$$

其中：

（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

五、發明說明（15）

X係選自Cl，Br，I，OR^{10}（定義如上），SR^{14}，SeR^{14}，$OC(=O)^{14}$，$OP(=O)R^{14}$，$OP(=O)(OR^{14})_2$，$OP(=O)OR^{14}$，$O-N(R^{14})_2$及$S-C(=S)N(R^{14})_2$，此處R^{14}為芳基或直鏈或分支C_1-C_{20}（較佳C_1-C_{10}）烷基，或若存在有一個$N(R^{14})_2$基則兩個R^{14}可結合形成一個5-,6-或7-員雜環系環（根據前述“雜環基”定義）；及

R^{11}，R^{12}及R^{13}各自分別選自氫，鹵原子，C_1-C_{20}烷基（較佳C_1-C_{10}烷基及更佳C_1-C_6烷基），C_3-C_8環烷基，$C(=Y)R^5$，$C(=Y)NR^6R^7$（此處R^5-R^7定義如上），COCl，OH（較佳R^{11}，R^{12}及R^{13}中僅有一者為OH），CN，C_2-C_{20}烯基或炔基（較佳C_2-C_6烯基或炔基，及更佳乙烯基），一氧參圜基，縮水甘油基，芳基，雜環基，芳烷基，芳烯基，（芳基取代烯基，此處芳基定義如上而烯基為乙烯基其可以一個或兩個C_1-C_6烷基及／或鹵原子〔較佳氯〕取代），C_1-C_6烷基其中1個至全部氫原子（較佳1個）以鹵原子置換（若1個或多個氫原子被置換則較佳為氟或氯，若一個氫原子被置換則較佳為氟，氯或溴），及C_1-C_6烷基以1至3個（較佳1個）選自下列之取代基取代：C_1-C_4烷氧基，芳基，雜環基，$C(=Y)R^5$（此處R^5定義如上），$C(=Y)NR^6R^7$（此處R^6及R^7定義如上），一氧參圜基及甘油基；因此R^{11}，R^{12}及R^{13}中不超過二者為H（較佳不超過一者為H）。

本引發劑中，X較佳為Cl或Br。含Cl引發劑通常可提供比較對應含Br引發劑(1)更慢的反應速率及(2)更高的產

（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

五、發明說明（16）

物多分散性。如此以含Br引發劑為最佳。

當烷基，環烷基或烷基取代芳基選用作為R^{11}，R^{12}及R^{13}中之一者時，烷基又可以如上定義之一個X基取代。如此，引發劑可作為分支或星形（共）聚合物之起始分子。此處引發劑之一例為2,2-貳（鹵甲基）-1,3-二鹵丙烷（例如2,2-氯（氯甲基）-1,3-二氯丙烷，2,2-貳（溴甲基）-1,3-二溴丙烷），而較佳例為其中R^{11}，R^{12}及R^{13}中之一者為以1至5個C_1-C_6烷基取代基取代之苯基，各自分別又以X基取代（例如α,α'-二溴二甲苯，陸（α-氯或α-溴甲基苯）。

較佳引發劑包含1-苯基乙基氯及1-苯基乙基溴（例如其中R^{11}=Ph，R^{12}=CH_3，R^{13}=H及X=Cl或Br），氯仿，四氯化碳，2-氯丙腈，2-鹵-C_1-C_6羧酸（例如2-氯丙酸，2-溴丙酸，2-氯異丁酸，2-溴異丁酸等）之C_1-C_6烷基酯及式$C_6H_x(CH_2Y')_y$化合物，此處Y'為Cl或Br，x+y=6及y≥1。更佳引發劑包含1-苯基乙基氯，1-苯基乙基溴，2-氯丙酸甲酯，2-氯丙酸乙酯，2-溴丙酸甲酯，2-溴異丁酸乙酯，α,α'-二氯二甲苯，α,α'-二溴二甲苯及陸（α-溴甲基）苯。

任一種過渡金屬化合物其可與引發劑之聚合物靜止鏈共同參與氧化還原周期，但不會與聚合物鏈生成直接碳-金屬鍵者適用於本發明。較佳過渡金屬化合物為式$M_t^{n+}X'_n$，其中：

M_t^{n+}可選自Cu^{1+}，Cu^{2+}，Fe^{2+}，Fe^{3+}，Ru^{2+}，Ru^{3+}，Cr^{2+}，Cr^{3+}，Mo^0，Mo^+，Mo^{2+}，Mo^{3+}，W^{2+}，W^{3+}，Rh^{3+}，

（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

五、發明說明（17）

Rh^{4+}，Co^{+}，Co^{2+}，Re^{2+}，Re^{3+}，Ni^{0}，Ni^{+}，Mn^{3+}，Mn^{4+}，V^{2+}，V^{3+}，Zn^{+}，Zn^{2+}，Au^{+}，Au^{2+}，Ag^{+}及Ag^{2+}；

X'係選自鹵原子，C_1-C_6烷氧基，$(SO_4)_{1/2}$，$(PO_4)_{1/3}$，$(HPO_4)_{1/2}$，(H_2PO_4)，三氟甲烷磺醯基，六氟磷醯基，甲烷磺醯基，芳基磺醯基（較佳苯磺醯基或甲苯磺醯基），SeR^{14}，CN及$R^{15}CO_2$，此處R^{14}定義如上及R^{15}為H，或直鏈或分支C_1-C_6烷基（較佳甲基），其可以鹵原子取代1至5次（較佳以氟或氯取代1至3次）；及

n為金屬之式價（例如$0 \leq n \leq 7$）。

可用於本發明之適當配合基包含含有一個或多個氮、氧、磷及／或硫原子其可經由σ鍵與過渡金屬配位之配合基，含有2個或多個碳原子其可經由π鍵與過渡金屬配位之配合基，及可經由μ鍵或η鍵與過渡金屬配位之配合基。然而，較佳N-，O-，P-及S-配合基可為具有下式之任一者：

$$R^{16}-Z-R^{17}$$

$$R^{16}-Z-(R^{18}-Z)_m-R^{17}$$

其中：

R^{16}及R^{17}分別選自H，C_1-C_{20}烷基芳基，雜環基及C_1-C_6烷基以C_1-C_6烷氧基取代，C_1-C_4二烷胺基，$C(=Y)R^5$，$C(=Y)R^6R^7$，及$YC(=Y)R^8$，此處Y，R^5，R^6，R^7及R^8定義如上；或

R^{16}及R^{17}接合形成如前對“雜環基”定義之飽和，未飽和或雜環系環；

（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（ 18 ）

Z為O，S，NR^{19}或PR^{19}，此處R^{19}係選自R^{16}及R^{17}之相同基，

各個R^{18}分別為選自下列二價基：C_2-C_4伸烷基（烷二基）及C_2-C_4伸烯基，此處鍵結至各個Z之共價鍵係位在鄰位（例如1,2-配置）或位在β-位置（例如1,3-配置）及選自C_3-C_8環烷二基，C_3-C_8環烯二基，芳二基及伸雜環基，此處鍵結至各個Z之共價鍵位在鄰位；及

m為１至６。

除前述配合基外，R^{16}-Z及R^{17}-Z各別可與Z結合的R^{18}形成環，而形成聯結或縮合雜環族環系（例如對“雜環基”所述）。另外，當R^{16}及／或R^{17}為雜環基時，Z可為共價鍵（其可為單鍵或雙鍵），CH_2或縮合至R^{16}及／或R^{17}之4-至7-員環（除前文列舉之Z定義以外）。本配合基之範例環系包含聯吡啶，聯吡咯，1,10-菲啉，巨多環多氮聚醚（cryptand），冠醚等。

若Z為PR^{19}則R^{19}亦可為C_1-C_{20}烷氧基。

適用作本發明之適當配合基者也包括CO（一氧化碳），樸林（porphyrins）及樸菲新（porphycenes），後二者可以１至６個（較佳１至４個）鹵原子，C_1-C_6烷基，C_1-C_6烷氧基，C_1-C_6烷氧羰基，芳基，雜環基取代；而C_1-C_6烷基又可以１至３個鹵原子取代。

適用於本發明之其它配合基包含式$R^{20}R^{21}C(C(=Y)R^5)_2$化合物，此處Y及$R^5$定義如上，$R^{20}$及$R^{21}$分別選自H，鹵原子，$C_1$-$C_{20}$烷基，芳基及雜環基，及$R^{20}$及$R^{21}$共同結合形

（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

五、發明說明（19）

成C_3-C_9環烷基環或氫化（亦即還原，非芳族或部分或完全飽和）芳族或雜環系環（符合前述“芳基”及“雜環基”定義），其中任一者（H及鹵原子除外）又可以1至5個較佳1至3個C_1-C_6烷基，C_1-C_6烷氧基，鹵原子及／或芳基取代。較佳R^{20}及R^{21}之一者為H或負價。

額外適當配合基包含例如伸乙基二胺及伸丙基二胺，二者皆可於胺基氮原子上以一個C_1-C_4烷基或羧甲基取代1至4次；胺基乙醇及胺基丙醇，二者皆可於氧及／或氮原子上以C_1-C_4烷基取代1至3次；乙二醇及丙二醇，二者皆可於氧原子上以C_1-C_4烷基取代1或2次；二乙二醇二甲醚，三乙二醇二甲醚，四乙二醇二甲醚等。

適當以碳為主的配合基包含芳烯（例如前文就“芳基”所述）及環戊二烯基配合基。較佳以碳為主的配合基包括苯〔其可以1至6個C_1-C_4烷基（例如甲基）取代〕及環戊二烯基（其可以1至5個甲基取代，或可經由伸乙基鏈或伸丙基鏈聯結至第二個環戊二烯基配合基）。若使用環戊二烯基配合基，則於過渡金屬化合物無需包含相對陰離子X'。

較佳配合基包含無取代及取代吡啶及聯吡啶（此處取代吡啶及聯吡啶係如上對“雜環基”所述），乙腈，$(R^{10}O)_3P$，PR^{10}_3，1,10-菲啉，樸林，巨多環多氮聚醚例如K_{222}及冠醚例如18-冠-6。最佳配合基為聯吡啶基及$(R^{10}O)_3P$。

本聚合反應中，引發劑，過渡金屬化合物及配合基之

（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（ 20 ）

數量及相對比例為可有效進行ATRP者。本引發劑過渡金屬化合物／配合基系統之引發劑效率通常極為良好（至少50%，較佳≥80%，更佳≥90%）。因此引發劑用量選擇引發劑濃度為10^{-4}M至1M，較佳10^{-3}至10^{-1}M。另外，相對於單體引發劑存在之莫耳比為10^{-4}：1至10^{-1}：1，較佳10^{-3}：1至5×10^{-2}：1。引發劑濃度0.1-1M特別可用於製備端末官能基聚合物。

過渡金屬化合物相對於引發劑之莫耳比通常可有效聚合特選的單體，但可為0.0001：1至10：1，較佳0.1：1至5：1，更佳0.3：1至2：1及最佳0.9：1至1.1：1。於均質系統進行聚合反應可降低過渡金屬及配合基濃度，因此過渡金屬化合物對引發劑之莫耳比低抵0.001：1。

同理配合基相對於過渡金屬化合物之莫耳比通常為可有效聚合特選的單體，但可依據過渡金屬化合物上特選的配合基佔據的配位數目決定。（業界人士了解特定過渡金屬化合物上將被特選的配合基佔據配位數目。）配合基數量選用(a)過渡金屬化合物上配位位置相對於配合基佔據的配位位置之比為0.1：1至100：1，較佳0.2：1至10：1，更佳0.5：1至3：1，及最佳0.8：1至2：1。然而如業界人士已知，溶劑或單體可作為配合基。供本案之用，單體處理時(a)獨立且(b)未含於配合基之範圍內。

本聚合反應可於無溶劑存在下（“本體”聚合）。然而當使用溶劑時適當溶劑包含醚類，環系醚類，C_5-C_{10}烷類，C_5-C_8環烷類其可以1至3個C_1-C_4烷基取代，芳族烴

（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（21）

溶劑，鹵化烴溶劑，乙腈，二甲基甲醯胺，溶劑混合物及超臨界溶劑（例如CO_2，C_1-C_4烷類，其中任一個H可以F置換等）。本聚合反應也可根據已知之溶液、乳液及沈澱聚合法進行。

適當醚類包含式$R^{22}OR^{23}$化合物，其中R^{22}及R^{23}各自分別為C_1-C_4烷基，其又可以C_1-C_4烷氧基取代。較佳當R^{22}及R^{23}之一者為甲基時，R^{22}及R^{23}之另一者為C_4-C_6烷基或C_1-C_4烷氧乙基。範例包含乙醚，乙基丙基醚，二丙基醚，甲基第三丁基醚，二-第三-丁基醚，乙二醇二甲醚（二甲氧乙烷），二乙二醇二甲醚等。

適當環系醚包含THF及二㗁烷。適當芳族烴溶劑包含苯，甲苯，鄰-二甲苯，間-二甲苯，對-二甲苯及任一種異構物或異丙苯異構物之混合物。適當鹵化烴溶劑包含CH_2Cl_2，1,2-二氯乙烷及苯以氟及／或氯取代１至６次，但須確保特選的鹵化烴溶劑於反應條件下不會作為引發劑。

控制聚合反應關鍵包含(1)匹配引發劑之基(R^{11}，R^{12}及R^{13})與單體之基(R^1-R^4)之反應性，及(2)匹配靜止物種(例如聚合物靜止鍵)及過渡金屬物種(如說明書它處討論)內鍵生成與鍵斷裂間之能量。匹配引發劑與單體之反應性有某種程度係依據取代基之基團穩定效果決定。如此，若單體為簡單烯或鹵化烯（例如乙烯，丙烯，乙烯氯等）則可選用烷基鹵引發劑（例如R^{11}，R^{12}及R^{13}之二或三者為C_1-C_6烷基）。它方面，若希望聚合芳烯-或酯-穩定單體

（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

五、發明說明（ 22）

（例如（甲代）丙烯酸酯，丙烯腈或苯乙烯）則可選用以類似基穩定引發劑（其中R^{11}，R^{12}及R^{13}中之一者為芳基，雜環基，烷氧羰基，CN，甲醯胺基[C(=O)NR^6R^7等）。此等引發劑與單體上的取代基匹配可提供引發劑與單體之相對反應性間有利的平衡。

較佳單體，引發劑，過渡金屬化合物及配合基選用引發速率不低於比蔓延速率及／或X基轉移至聚合物基團慢1,000倍（較佳不低於100倍）之速率。（本案中“蔓延”表示聚合物基團與單體反應形成聚合物-單體加合物基團）。

本聚合反應可於本體進行，於氣相（例如單體於氣相通過事先與引發劑及配合基接觸的觸媒床），於密封溶劑或高壓蒸氣鍋內進行。聚合可於-78°至200°，較佳0°至160°及最佳80°至140°之溫度進行。反應需進行足夠將至少10%（較佳至少5%，更佳至少75%及最佳至少90%）單體轉成聚合物之時間。典型地，反應時間為數分鐘至5日，較佳30分鐘至3日，及最佳1至24小時。聚合可於0.1至100大氣壓，較佳1至50大氣壓及最佳1至10大氣壓之壓力進行(但若於密封容器進行，則無法直接測量壓力）。

亦可進行“反相”ATRP，其中過渡金屬化合物處於氧化態，而聚合例如由基團引發劑如偶氮貳（異丁腈）（"AIBN"）過氧化物如過氧化苯甲醯(BPO)或過氧酸如過氧乙酸或過氧苯酸引發。基團引發劑相信係以下述方式引發“反向”ATRP：

（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（ 23）

$$I\text{-}I \longrightarrow 2\ I^{\cdot}$$

$$I^{\cdot} + M_t^{n+1}X_n \rightleftharpoons I\text{-}X + M_t^{n}X_{n-1}$$

$$I^{\cdot} + M \longrightarrow I\text{-}M^{\cdot}$$

$$I\text{-}M^{\cdot} + M_t^{n+1}X_n \rightleftharpoons I\text{-}M\text{-}X + M_t^{n}X_{n-1}$$

$$I\text{-}M^{\cdot} + n\ M \longrightarrow I\text{-}M_{n+1}^{\cdot}$$

$$I\text{-}M_{n+1}^{\cdot} + M_t^{n+1}X_n \rightleftharpoons I\text{-}M_{n+1}\text{-}X + M_t^{n}X_{n-1}$$

其中“I”為引發劑，$M_t^nX_{n-1}$為過渡金屬化合物，M為單體及I-M-X及$M_t^nX_{n-1}$以前述方式參與“習知”或“正向”ATRP。

聚合步驟完成後，分離生成的聚合物。本方法之分離步驟係藉已知程序進行，且包括於適當溶劑沈澱，過濾沈澱的聚合物，洗滌聚合物及乾燥聚合物。

沈澱可典型使用適當C_5-C_8烷或C_5-C_8環烷溶劑進行例如戊烷，己烷，庚烷，環己烷或礦物油精類，或使用C_1-C_6醇如甲醇，乙醇或異丙醇，或任一種適當溶劑混合物。較佳沈澱溶劑為己烷；己烷類混合物或甲醇。

沈澱的（共）聚合物可根據已知方法（例如使用布克納漏斗及吸引器）藉重力或藉真空過濾。然後聚合物若有所需可以用來沈澱聚合物的溶劑洗滌。若有所需沈澱、過濾及洗滌步驟可重複。

一旦分離時（共）聚合物可根據已知方法藉吸抽空氣通過（共）聚合物藉真空等乾燥（較佳藉真空乾燥）。本（共）聚合物可根據已知程序利用尺寸排除層析法分析及／或特徵化。

（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

五、發明說明（ 24）

本方法生產的聚合物一般可用作模塑材料（例如聚苯乙烯容器）及作為障蔽或表面材料（例如聚（甲代丙烯酸甲酯）或PMMA，眾所周知者為PLEXIGLAS™）。然而本方法生產的聚合物典型具有比較習知基團聚合反應生產的聚合物更均勻的性質，最適用於特定用途。

例如聚苯乙烯及聚丙烯酸酯之嵌段共聚物（例如PSt-PA-Pst三嵌段共聚物）為有用的熱塑彈性體。聚(甲代丙烯酸甲酯)-聚丙烯酯三嵌段共聚物(例如PMMA-PA-PMMA)為有用的全丙烯酸系熱塑彈性體。苯乙烯，(甲代)丙烯酸酯類及／或丙烯腈之均聚物及共聚物為有用的塑膠、彈性體及粘著劑。苯乙烯與(甲代)丙烯酸酯或丙烯腈嵌段或散亂共聚物可用作具高度耐溶劑性之熱塑彈性體。

此外，本發明生產之介於極性單體與非極性單體交替嵌段之嵌段共聚物為製造高度均勻聚合物攙合物有用的親兩性界面活性劑或分散劑。本方法生產的星形聚合物為有用的高度耐衝擊性（共）聚合物（例如STYROLUX™及陰離子聚合苯乙烯-丁二烯星形嵌段共聚物為已知之有用的高度耐衝擊共聚物）。

本發明之（共）聚合物可具有數均分子量由1,000至500,000 g/mol，較佳2,000至250,000 g/mol，及更佳3,000至200,000 g/mol。當於本體聚合生產時，數均分子量可高達1,000,000(最小重量同前述)。數均分子量可由尺寸排除層析術(SEC)決定，或當引發劑具有容易與單體區別之基時可藉NMR光譜術(例如當1-苯基乙基氯為引發劑

（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

五、發明說明（ 25 ）

而甲基丙烯酸甲酯為單體）。

如此本發明亦涵蓋新穎嵌段、多段、星形、梯度、散亂高度分支及樹狀共聚物以及接枝或“梳”共聚物。各不同型共聚物描述如下。

由於ATRP為活性聚合反應故實際上可任意開始與終止。又聚合物產物保有引發另一聚合反應所需的官能基“X”。如此，一個具體例中，一旦第一單體於初聚合步驟被消耗則加入第二單體而於第二聚合步驟於生長中的聚合物鏈形成第二段。使用相同或不同單體進行額外聚合反應可製備多段共聚物。

此外，由於ATRP為基團聚合反應，故大體可以任一種順序製備段。無需僅限於製備嵌段共聚物此處依序聚合步驟必須由最不穩的聚合物中間物流至最穩定的聚合物中間物，例如離子聚合反應所需（但如全案所述，某些較佳反應設計將顯然自明。然而非僅限於本發明之較佳反應設計）。如此，可製備一種多段共聚物，其中首先製備聚丙烯腈或聚（甲代）丙烯酸酯段，然後接上苯乙烯或丁二烯段等。

此外，聯結基並非連結本嵌段共聚物之不同段所需。僅需單純加入依序單體來形成依序各段。又可（某些例中較佳）首先分離本ATRP方法生產的（共）聚合物，然後使用不同的引發劑／觸媒系統反應聚合物與額外單體（“匹配”生長中的聚合物鏈與新單體反應性）。此種情況下，產物聚合物作為額外單體進一步聚合反應的新引發劑。

（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

五、發明說明（ 26 ）

如此，本發明亦涵蓋下式嵌段共聚物：

$$R^{11}R^{12}R^{13}C-(M^1)_p-(M^2)_q-X$$

$$R^{11}R^{12}R^{13}C-(M^1)_p-(M^2)_q-(M^3)_r-X$$

$$R^{11}R^{12}R^{13}C-(M^1)_p-(M^2)_q-(M^3)_r-\ldots-(M^u)_s-X$$

其中R^{11}，R^{12}，R^{13}及X定義如上；M^1，M^2，M^3，....至M^u各自為可基團聚合單體（定義如上）選用毗鄰各段之單體不同（但非毗鄰各段之單體相同）及p，q，r，....至s經分別選擇，因此各段之數均分子量為1,000至250,000 g/mol。適當端基轉化反應（根據已知方法進行），X亦可為例如H，OH，N_3，NH_2，COOH或$CONH_2$。

若引發劑之$R^{11}R^{12}R^{13}C$基含有第二個X基，則嵌段共聚物可具有下式之一：

$$X-(M^2)_q-(M^1)_p-(R^{11}R^{12}R^{13}C)-(M^1)_p-(M^2)_q-X$$

$$X-(M^3)_r-(M^2)_q-(M^1)_p-(R^{11}R^{12}R^{13}C)-(M^1)_p-(M^2)_q-(M^3)_r-X$$

$$X-(M^u)_s-\ldots-(M^3)_r-(M^2)_q-(M^1)_p-(R^{11}R^{12}R^{13}C-(M^1)_p-(M^2)_q-(M^3)_r-\ldots-(M^u)_s-X$$

其中R^{11}，R^{12}，R^{13}，X，M^1，M^2，M^3，....至M^u，及p，q，r，....至s定義如上。

本發明也可用於製造實質散亂共聚物。“實質散亂“共聚物一詞表示於基團聚合條件下，共聚物儘可能接近統計學的散亂。本ATRP方法特別可用於生產散亂共聚物其中單體之一含有一個或兩個龐大取代基（例如1,1-二芳基伸乙基，二去氫丙二酸酯C_1-C_{20}二酯類，順丁烯二酸或反丁烯二酸之C_1-C_{20}二酯類，順丁烯二酐及／或順丁烯二醯亞胺類〔此處Y為定義如上之NR^8〕等），由於立體考慮故難

（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（ 27 ）

以製備均聚物。如此本發明亦係關於下式散亂共聚物：

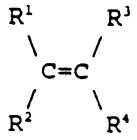
$$R^{11}R^{12}R^{13}C-(M^1-M^2)_p-(M^2-M^1)_q-(M^1-M^2)_r-\ldots-(M^v-M^y)_s-X$$

或

$$(R^{11}R^{12}R^{13}C)-[(M^1-M^2)_p-(M^2-M^1)_q-(M^1-M^2)_r-\ldots-(M^v-M^y)_s-X$$

其中R^{11}，R^{12}，R^{13}及X定義如上嵌段共聚物，M^1及M^2為不同的可基團聚合單體（定義如上），及M^v為M^1與M^2之一，而M^y為M^1與M^2之另一。然而p，q，r，...至s分別選擇使共聚物之數均分子量為1,000至1,000,000 g/mol，較佳2,000至250,000，更佳3,000至150,000 g/mol。(1)統計學上散亂單位段總數對(2)單體單位總數之比較佳至少1：5，更佳至少1：8，及最佳至少1：10。本散亂共聚物也可作為本嵌段共聚物中之任一段。

較佳M^1及M^2中之至少一者具有式：



其中R^1及R^2之至少一者為CN，CF_3，C_4-C_{20}直鏈或分支烷基（較佳C_4-C_{10}更佳C_4-C_8），C_3-C_8環烷基，芳基，雜環基，C(=Y)R^5，C(=Y)NR^6R^7及YC(=Y)R^8，此處芳基，雜環基，Y，R^5，R^6，R^7及R^8定義如上；及

R^3及R^4定義如上；或

R^1及R^3接合生成式C(=O)-Y-C(=O)之基，此處Y定義如上。

更佳單體包含苯乙烯，丙烯腈，（甲代）丙烯酸之C_1

（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

五、發明說明（28）

-C6酯類及1,1-二苯基伸乙基。

本發明也可用於生成所謂的“星形”聚合物及共聚物。如此若引發劑含有3個或多個“X”基，則各個“X”基可作為聚合引發位置。如此本發明亦涵蓋下式星形（共）聚合物：

$$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-[(M^1)_p-X]_z$$

$$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-[(M^1)_p-(M^2)_q-X]_z$$

$$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-[(M^1)_p-(M^2)_q-(M^3)_r-X]_z$$

$$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-[(M^1)_p-(M^2)_q-(M^3)_r-...-(M^u)_s-X]_z$$

其中$R^{11'}$，$R^{12'}$及$R^{13'}$同R^{11}，R^{12}，及R^{13}，但$R^{11'}$，$R^{12'}$，及$R^{13'}$合併含有2至5個X基；X定義如上嵌段共聚物；M^1，M^2，M^3，....M^u定義如上嵌段共聚物，及Z為3至6。

適用於製備本發明星形（共）聚合物之引發劑為其中$R^{11}R^{12}R^{13}C$基具有至少2個取代基，取代基可為“X”（定義如上）。較佳取代基同“X”。引發劑範例包含氯仿，四氯化碳〔插入實例同上〕。較佳此類引發劑包含2,2-貳（氯甲基）-1,3-二氯丙烷，2,2-貳（溴甲基）-1,3-二溴丙烷α，α'，α"-三氯-及α，α'，α"-三溴異丙苯及陸（α-氯-及α-溴甲基）苯），最佳為陸（α-溴甲基）苯。

本共聚物中，各段可見有根據前述均聚物之數均分子量。如此本聚合物具有對應於段數（或於星形聚合物之例，分支數乘以段數）乘以各段之數均分子量範圍的分子量。

本發明亦涵蓋藉依序ATRP方法製備的接枝或“梳”共

（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

五、發明說明（ 29 ）

聚物。如此（共）聚物係藉第一ATRP生產，其中單體之至少一者含有R^1-R^4取代基（涵蓋於前文“X”基之說明）。較佳取代基為Cl或Br。較佳取代基範例包含乙烯氯1-或2-氯丙烯，乙烯溴，1,1-或1,2-二氯-或二溴乙烯，三氯-或三溴乙烯，四氯-或四溴乙烯，氯丁二烯，1-氯丁二烯，1-或2-溴丁二烯等。更佳單體包含乙烯氯，乙烯溴及氯丁二烯。於第二次ATRP之前可能需要使用第一次ATRP生產的聚合物作為引發劑氫化（藉已知方法）氯丁二烯之第一次ATRP生產的（共）聚合物。

梯度或推拔共聚物可使用ATRP經由控制兩種或多種添加的單體比例生產。例如可生產第一單體之第一段（或寡聚物），然後以第一單體對第二單體之比例例如1：1至9：1添加第一單體與第二分立單體混合物。全部單體之轉化完成後，依序添加第一單體-第二單體混合物可提供依序各“段”，其中第一單體對第二單體之比可改變。如此本發明亦涵蓋下式共聚物：

$$R^{11}R^{12}R^{13}C-(M^1_aM^2_b)-(M^1_cM^2_d)-(M^1_eM^2_f)-\ldots-(M^1_gM^2_h)-(M^1_iM^2_j)-X$$

其中R^{11}，R^{12}，R^{13}及X定義如上嵌段共聚物，M^1及M^2為不同的可基團聚合單體（定義如上），及a，b，c，d，e，f，....至g及h為非負數分別選自a＋b＝c＋d＝100及（e＋f），（g＋h）及（i＋j）之任一者或全部＝100或0，其中a：b比為100：0至0：100，c：d比為95：5至5：95（較佳90：10至10：90），因此c<a而d>b，適用時e：f比為90：10至10：90（較佳80：20至20：80）因此e<c及f>d，且依據段數

（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（ 30 ）

而定，依序各段中第一單體對第二單體之莫耳比範圍終點可漸進減或增5（較佳10），因此e：f比為5：95至95：5（較佳10：90至90：10），因此e≠c及f≠d，及i：j比為0：100至100：0，因此i≠e及j≠f。

較佳依序各段中第一及第二單體之比與前一段改變至少10%（例如c=a±10及b=d±100），較佳至少20%至50%。另一具體例中第一單體對第二單體之相對比可以連續方式使用例如可程式規畫注射器或進料供應唧筒控制。

當引發劑或單體含有帶有一個遠方（亦即，非共軛）乙烯或乙炔部分之取代基時，ATRP可用於製備交聯聚合物及共聚物。

本方法生產的聚合物及共聚物對於藉基團聚合反應生產的（共）聚合物而言具有出乎意外的低多分散性。典型地重均分子量對數均分子量之比（"M_w/M_n"），為≤1.5，較佳≤1.4，可低抵1.10或以下。

由於“活性”（共）聚合物鏈保有含X或X'之引發劑片段作為端基，或一個具體例中作為聚合物鏈單體單位之取代基，故可考慮為端末官能基或鏈內官能基（共）聚合物。此等（共）聚合物可直接使用或轉成其它官能基供其它反應，包含交聯，鏈延長，反應性注塑(RIM)，及製備它型聚合物（例如聚胺甲酸酯類，聚醯胺類等）。

本發明提供下列優點：

--相對於離子聚合及其它鏈聚合反應，基團聚合反應可聚合更大量更多種單體；

（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

五、發明說明（31）

--本方法生產的聚合物及共聚物具有低多分散性（例如$M_w/M_n \leq 1.5$，較佳≤ 1.4，更佳≤ 1.25，及最佳≤ 1.10），如此確保（共）聚合物之性質更高度均勻；

--可選用提供具有如同重複聚合物單位之結構的端基作為引發劑（1-苯基乙基氯作引發劑及苯乙烯作為單體）；

--本方法提供單體高轉化率及高引發劑效率；

--本發明方法具有絕佳“活性”特性，因此有助於製備無法藉離子方法製備之嵌段共聚物；

--本方法生產的聚合物比較活性離子聚合反應生產的聚合物更明確界定且高度均勻；

--端末官能基引發劑（例如含有COOH，OH，NO_2等基）可用於一步驟式方法提供端末官能基聚合物；

--本方法生產的（共）聚合物之端末官能基（例如Cl，Br，I，CN，CO_2R）容易轉成其它官能基（例如Cl，Br及I藉已知方法轉成OH或NH_2，及CN或CO_2R可藉已知方法水解生成羧酸），如此方便其用於鏈延長方法（例如生成長鏈聚醯胺類，聚胺甲酸酯類及／或聚酯類）；及

--若干例中（例如“X”為Cl，Br及I），本方法生產的聚合物之端末官能基可藉已知方法還原，獲得具有重複聚合物單位相同結構式之端基。

後文描述發明人對ATRP進行研究，意圖找出會影響ATRP之多種參數。實驗計畫範例如下。

（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

五、發明說明（32）

多種市售烷基鹵化物，R-X與Cu(I)X'/Bpy組合，此處X=X'=Cl或Br可用作苯乙烯，（甲代）丙烯酸酯及其它可基團聚合單體之原子轉移基團聚合反應(ATRP)之有效模式引發劑系統。各種參數對ATRP之影響將討論如下作為有效控制基團聚合反應之指南。

苯乙烯及（甲代）丙烯酸酯類之原子轉移基團聚合反應，以烷基鹵，R-X引發，且有CuX'共存且被2,2'-聯吡啶錯合。

使用1-苯基乙基氯（後文稱"1-PECl"）作為引發劑，1莫耳當量Cu(I)Cl作為觸媒及3莫耳當量2,2'-聯吡啶（後文稱"Bpy"）作為配合基（觸媒及配合基之當量數皆相對於1-PECl而言）於模式系統中以“活性”方式於130℃進行所謂的苯乙烯（後文稱為"St"）之原子轉移基團聚合反應(ATRP)。同理，使用多種1：1：3 R-X：CuX'：Bpy引發劑系統於不等溫度進行苯乙烯與各種（甲代）丙烯酸酯類之原子轉移基團聚合反應也獲得具有分子量預測值（高達$M_n>10^5$）具有絕佳多分散性（低抵1.15；參見下表1）之產物聚合物。

（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

五、發明說明（ 33 ）

表 1

苯乙烯及各種(甲代)丙烯酸酯類之ATRP之特徵性資料
以 RX/CuX'/Bpy[a] 引發

單體	RX[b]/CuX'	T (°C)	$M_{n,th}$[c]	$M_{n,SEC}$	M_w/M_n
苯乙烯	1-PECl/CuCl	130	120,000	110,500	1.45
		100	97,000	93,300	1.50
	1-PEBr/CuBr	80	8,300	8,000	1.25
MA	2-EPNCl/CuCl	130	30,500	31,000	1.40
	2-EPNBr/CuBr	80	19,100	21,500	1.25
	2-MPNBr/CuBr	100	27,500	29,000	1.15
	α,α'-Br_2-二甲苯/CuBr	100	29,500	31,000	1.25
BuA[d]	2-MPNBr/CuBr	130	15,000	13,500	1.50
MMA[d]	2-EiBBr/CuBr	100	10,000	9,800	1.40

[a] RX-CuX'/Bpy莫耳比=1/1/3; [b] 1-PECl：1-苯基乙基氯，1-PEBr：1-苯基乙基溴，2-EPNCl 2-氯丙酸乙酯，2-EPNBr：2-溴丙酸乙酯，2-MPNBr：2-溴丙酸甲酯，2-EiBBr：2-溴異丁酸乙酯；[c] 根據式1計算；[d] 於乙酸乙酯溶液，50%體積比。

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（34）

至於（甲代）丙烯酸酯之ATRP之經控制的特徵實例表示使用1-PECl引發於Cu(I)Cl（1當量）及Bpy（3當量）存在下於130℃進行丙烯酸甲酯（MA）本體聚合反應之動力學。ln([M]$_0$/[M])相對時間（"t"分鐘）之比值半對數動力學圖指示生長的基團濃度為常數，而終結反應為最低值。

此外，實驗分子量 $M_{n,SEC}$，隨著單體轉化率增高（第4圖）且匹配理論分子量 $M_{n,th}$（第5圖），由下式求出：

$$M_n = (\Delta[M] / [R\text{-}X]_0) \times (MW)_0 \qquad (1)$$

其中△[M]表示消耗單體MA濃度，[R-X]$_0$表示1-PECl初濃度，(MW)$_0$表示MA分子量。結果證明1-PECl可作為有效引發劑，活性鏈數目於MA聚合反應中大體保持不變。如此，若存在有終結及轉移副反應亦並無意義。此等結果提示MA之ATRP為“活性”方法。

此外，於130℃使用多種單體／引發劑莫耳比[MA]$_0$/[1-PECl]$_0$及恆定配合基／觸媒／引發劑莫耳比3/1/1進行一系列之MA之本體ATRP反應。第6圖顯示式(1)求出實驗分子量 $M_{n,SEC}$ 與理分子量 $M_{n,th}$，之關係。於1.5×10^{3}至1.35×10^{3}之分子量範圍獲得線性圖。直線斜率為0.95，因此指示引發劑效率高。此等結果再度證實以1：1：3 1-PECl：CuCl：Bpy引發之MA聚合反應之“活性”過程。

經由原子轉移基團聚合反應所得聚合物之端基分析。

藉ATRP技術合成的低分子量聚苯乙烯之鍵端末性質利用^{1}H NMR光譜術分析。第7圖為Pst之^{1}H NMR光譜，係於130℃使用2-氯丙腈作引發劑於1莫耳當量CuCl及3莫耳

（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

五、發明說明（35）

當量Bpy存在下製備。於4.2-4.4ppm之兩個寬信號標示為預期結構式1中，端基a的兩個不同立體異構物（m及r）。此外，第7圖中於0.85及0.96 ppm之兩個額外寬帶表示端基d之兩種立體異構物（m及r）。

比較1H NMR光譜（第7圖）中兩個端基共振之積分值顯示a及d之莫耳比為3：1。提示St聚合反應以2-丙腈基團引發且可以等莫耳量氯原子（相對於1-丙腈基）有效失活化。此外，比較端基與苯基之積分，e（於6.5ppm至7.3ppm）及聚苯乙烯主鏈中其它基b及c（於1.2ppm至2.5ppm）之積分獲得類似SEC測量所得之分子量（$M_{n,SEC}$ -200 相對 $M_{n,SEC}$ -2100），指示2-氯丙腈之定量引發作用。此種結果顯示ATRP之引發劑之效率高。

原子轉移基團聚合反應之立體化學。

欲更了解ATRP之機轉，研究MMA聚合反應之立體化學。

聚（甲代丙烯酸甲酯），PMMA之規則性係由C=O基及第四碳原子之^{13}C NMR及由α-甲基之^{1}H NMR求出。C=O及第四碳原子之^{13}C NMR共振分別記錄於175-179 ppm及44-46.5 ppm區，參考$CDCl_3$之參考峰於77.2 ppm。^{13}C信號係依據Peat and Reynolds標示（參見Bamford, Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, Jenkins, A.D. and Ledwith, A., eds, John Wiley & Sons, London (1974), p. 52;及Peat et al, Tetrahedron Lett., 1972, 14, 1359）。

（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

五、發明說明（36）

第8A圖顯示於100℃使用1/1/3莫耳比之2-溴異丁酸甲酯（"2-MiBBr"），CuBr及Bpy製備之PMMA之C=O基及第四碳原子之^{13}C NMR譜，第8B圖顯示使用傳統基團引發劑AIBN製備之PMMA之C=O基及第四碳原子之^{13}C NMR譜。兩種光譜幾乎完全相同。確實至五峰序列為止，使用傳統基團引發劑如AIBN或BPO及各種ATRP引發劑系統製備的PMMA具有實驗誤差限度範圍內的相同組成（參見下表2）。此外，藉ATRP製備之PMMA立體化學顯然符合伯奴力（Bernoullian）方法，σ值約1指示。結果指出Cu(I)X'催化的聚合反應及習知自由基團聚合反應中存在有同型活性物種。此等結果觀察到立體化學及幾何異構化學之類似性符合他人報告的Bu_3SnH-媒介基團環化反應及Cu(I)催化氫轉移環化反應觀察得的結果（參見(a)Bellus, D. Pure & Appl. Chem. 1985, 57, 1827; (b)Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K. J. Org. Chem. 1993, 58, 464; (c)Udding, J.H.; Tuijp, K.J.M.; Van Zanden, M.N.A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W.N.J. Org. Chem. 1994, 59, 1993; (c)Seijas et al, Tetrahedron, 1992, 48(9), 1637）。

引發劑對原子轉移基團聚合反應之結構之影響。

表3報告使用多種市售烷基氯，Cu(I)Cl（1莫耳當量）及Bpy（3莫耳當量）分別作引發劑，觸媒和配合基於130℃進行苯乙烯之ATRP之資料。具有感應或共振穩定取代基（例如，除Cl轉移原子CN，COOR及／或芳基[Ph]外，含有兩

（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

五、發明說明（37）

表 2

使用傳統引發劑及多種ATRP引發劑系統製備的聚（甲代丙烯酸甲酯）（PMMA）之五峰，三峰及二峰分量比

T (C°)	引發劑系統	mmmm	mmmr	rmmr	rmmr + mmrr	mmrr + mmrr	mrrm	mrrr	rrrr	mm	mr	rr	m	r	ρ'
130	1-PECl/CuCl/Bpy[b]	--	--	--	--	--	--	--	--	0.06	0.38	0.56	0.25	0.75	0.99
	BPO[c]	--	--	--	--	--	--	--	--	0.06	0.37	0.55	0.245	0.755	1.00
100	2-EiBBr/CuBr/Bpy[d]	0.01	0.03	0.04	0.11	0.26	0.06	0.22	0.27	0.05	0.36	0.59	0.23	0.77	1.04
	AIBN[e]	0.02	0.03	0.04	0.11	0.27	0.04	0.21	0.28	0.06	0.34	0.60	0.23	0.77	1.04
60	2-EiBBr/CuBr/Bpy[d]	--	--	--	--	--	--	--	--	0.04	0.33	0.63	0.205	0.795	0.99
	AIBN[f]	--	--	--	--	--	--	--	--	0.03	0.35	0.62	0.205	0.795	0.94

[a] 持久比：$\rho = 2(m)(r)/(mr)$； [b] 聚合條件：$[MMA]_0 = 9.36$ M, $[1\text{-PECl}]_0 = 0.11$M, $[1\text{-PECl}]_0/[CuCl]_0/Bpy]_0 = 1/1/3$；

[c] 聚合條件：$[MMA]_0 = 9.36$ M, $[BPO] = 0.1$ M； [d] 聚合條件：$[2\text{-EiBBr}]_0 = 0.055$M, $[1\text{-PECl}]_0/[CuCl]_0/[Bpy]_0 = 1/1/3$；

[e] 聚合條件：$[MMA]_0 = 9.36$ M, $[AIBN] = 0.1$M； [f] Hatada, K. et al, *Polym. J.* **1987**, *19*, 413.

（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）

五、發明說明（38）

個或多個鹵原子）之引發劑可作為有效單官能或雙官能引發劑（亦即，提供高引發效率["f">0.9]及窄分子量分子〔例如M_w/M_n～1.25-1.5〕）。

相反地，單純烷基氯例如丁基氯，C_4H_9Cl，及二氯甲烷，CH_2Cl_2無法與St發揮良好效果，產生具有出人意外的高分子量及寬廣分子量分佈之未經控制的聚合物。結果極為類似於類似條件下於無引發劑存在下所得者（參見下表3）。結果指示C_4H_9Cl及CH_2Cl_2作為St之ATRP之引發劑的功能極差。

表3結果也曾經嘗試對碳-鹵鍵強度及鍵結解離能(BDE)進行校正。對於具有高BDE之引發劑例如C_4H_9Cl及CH_2Cl_2(參見Wang et al, Macromolecules, 1993, 26, 5984; 及Baumgarten et al, Macromolecules, 1991, 24, 353)，氯原子由引發劑轉移至Cu(I)Cl由於強碳-氯鍵故顯然極為困難。將感應或共振穩定取代基引進引發劑內可降低C-Cl鍵之BDE(Wang et 21及Baumgarten et al, 上文），藉氯原子轉移生成引發基團變成加快且有效，結果於St之ATRP獲得高引發劑效率及窄MWD。

（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

五、發明說明（39）

表 3

於CuCl（1莫耳當量）及Bpy（3莫耳當量）存在下使用多種引發劑進行苯乙烯之ATRP

引發劑	$[In^*]_0$ (10^3 M)	$M_{n,th}$[b]	$M_{n,SEC}$	M_w/M_n
-	-	-	134,700	1.95
C_4H_9Cl	0.082	10,000	111,500	1.75
CH_2Cl_2	0.085	9,700	129,000	2.20
$CHCl_3$	0.040	20,500	21,900	1.45
CCl_4	0.047	17,600	15,500	1.30
$CH_3CH(Cl)CN$	0.037	22,300	22,400	1.35
$CH_3CH(Cl)CN$	0.35	2,280	2,100	1.25
$CH_3CH(Cl)COOC_2H_5$	0.038	21,500	20,000	1.45
$CH_3CH(Cl)COOC_2H_5$	0.65	1,210	1,290	1.35
$C_6H_5CH_2Cl$	0.075	11,000	10,600	1.45
$ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$	0.12	6,890	6,600	1.45

[a] 聚合轉化率：90-100%

[b] 基於式1計算

In^*：引發劑

（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（40）

須指出對其它單體例如MA及MMA之ATRP觀察到相同結論。

聚合物結構，M_n，及聚合物鹵化物，M_n-X'對原子轉移基團聚合反應之影響。

第９圖舉例說明於本體聚合於130℃於相同實驗條件下使用相同引發劑系統1-PECl/CuCl/Bpy(1/1/3)對三種典型單體St，MA及MMA進行ATRP之動力學作圖。

第９圖之筆直動力學圖斜率可求出St，MA及MMA之ATRP中明目蔓延速率常數(K_p^{app})。此外，了解對應熱力學參數，A_p及E_p，可分別根據式(5)及(6)估計於各種溫度之絕對蔓延速率常數K_p，及生產中基團之穩態濃度$[P^\cdot]_{st}$：

$$R_p = -d[M]/dt = k_p \times [M] \times [P^\cdot]_{st} \quad (2)$$

對此處描述的各系統$[P^\cdot]_{st}$考慮為常數。因此：

$$-d[M]/dt = k_p \times [M] \times [P^\cdot]_{st} = k_p^{app} \times [M] \quad (3)$$

及

$$\ln[M]_0/[M] = k_p^{app} \times t \quad (4)$$

$$\ln(k_p) = \ln(A_p) - (E_p/RT) \quad (5)$$

$$[P^\cdot]_{st} = k_p^{app}/k_p \quad (6)$$

表４顯示於130℃使用1-PECl/CuCl/BPy(1/1/3)引發St，MMA及MA之本體ATRP反應生長中基團的動力學資料及濃度估值。生長中基團濃度係以下列順序漸減 $[P_i^\cdot{}_{,MMA}] > [P_i^\cdot{}_{,St}] \approx [P_i^\cdot{}_{,MA}]$ 。

（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（41）

表 4

於130℃使用1-PECl/CuCl/Bpy(1/1/3)引發St, MMA及MA之本體ATRP反應生長中基團的動力學資料及濃度估值

單體	MA	MMA	St
$[1\text{-PECl}]_0$ (mol/l)	0.038	0.038	0.038
$[M]_0$ (mol/l)	11.1	9.36	8.7
$k_p^{\cdot}$, 130°C (10^3 mol/l s^{-1})	14.1[a]	3.17[b]	6.87[c]
k_p^{app}, 130°C (10^{-4} s^{-1})	3.14	5.83	1.35
$[P^{\cdot}]$ (10^{-7} M)	0.22	1.84	0.19

[a]: $\ln k_{p,MA} = 18.42 - (3574/T)$, 參見Odlan, G. *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, New York, 1991; [b]: $\ln k_{p,MMA} = 14.685 - (2669/T)$, 參見 Hutchinson et al, *Macromolecules*, **1993**, 26, 6410; [c]: $\ln k_{p,St} = 16.786 - (3204/T)$, 參見Hutchinson et al, *supra*.

轉移原子（離去基），X'，對於原子轉移基團聚合反應之影響。

由於原子轉移過程影響M_n-X'之鍵斷裂與鍵生成強度，預期離去基X'會強力影響原子轉移反應的控制。

由表5發現X為溴比X為氯之ATRP大體加快。可以X為溴時比較X為氯，聚合過程中出現更多生長中的基團加以解釋。

離去基X對聚合反應活性影響亦明顯。例如於100℃使

（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

五、發明說明（42）

用相同引發劑/CuX'/Bpy莫耳比及相同引發基團丙酸乙酯於高單體轉化率（例如>50%）進行MA聚合反應中當X=X'=Br或Cl時實驗分子量 $M_{n,SEC}$，極為接近理論分子量 $M_{n,th}$。然而於相對低轉化率（例如<50%）X=X'=Cl("Cl ATRP")比較X=X'=Br("Br ATRP")，$M_{n,SEC}$，與 $M_{n,th}$ 間之差異顯然更大（參見第10及11圖）。

此外，Cl ATRP所得之聚合物之多分散性通常大於Br ATRP所得之多分散性（例如M_w/M_n為1.15-1.35相對於1.30-1.50；參見第10及第11圖）。

表 5

於不同溫度離去基，X對ATRP動力學之影響

單體	T,°C	ATRP	k_p^{app} 10^{-5} s^{-1}	k_p 10^3mol/l	[P•] 10^{-9} mol/l
MMA	80	Cl ATRP	~ 1.71	1.24	13.8
		Br ATRP	~ 3.52	1.24	28.4
MA	80	Cl ATRP	b	4.01	-
		Br ATRP	~ 1.28	4.01	3.19
	100	Cl ATRP	1.45	6.89	2.10
		Br ATRP	3.47	6.89	5.02
St	80	Cl ATRP	b	2.23	-
		Br ATRP	~ 1.45	2.23	6.50

[a] 1-PECl及1-PEBar分別用作Cl及Br ATRP之引發劑，$[1\text{-PEX}]_0=0.1M$，及$[1\text{-PEX}]_0/[CuX]_0/[Bpy]_0=1/1/3$；[b] 40小時內未測得聚合物。

（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

五、發明說明（43）

引發劑系統R-X/CuX/Bpy內各成分濃度對原子轉移基團聚合反應之影響。

欲更了解ATRP機轉，研究引發劑系統組成物內各成分對聚合反應應動力學及活性特性之影響。

如前節討論，動態半對數流動變形斜率可求出明目速率常數k_p^{app}，因此可測定引發劑、觸媒及配合基之外在順序：

$$k_p^{app} = d(\ln[M])/dt = k[RX]_0^x \times [CuX]_0^y \times [Bpy]_0^z \quad (7)$$

及

$$\ln(k_p^{app}) = \ln(k) + x\ln([RX]_0) + y\ln([CuX]_0) + z\ln([Bpy]_0) \quad (8)$$

本體聚合中於130℃，st STRP之$\ln(k_p^{app})$相對於$\ln([1\text{-PECl}]_0$，$\ln[k_p^{app})$相對於$\ln([CuCl]_0)$，及$\ln(k_p^{app})$相對於$\ln([Bpy]_0)$作圖示於第12A-C圖。圖中觀察得$[1\text{-PECl}]_0$，$[CuCl]_0$及$[Bpy]_0$之分量順序分別約1，0.4及0.6。預期引發劑$[1\text{-PECl}]_0$。之k_p^{app}爲第一順序。然而由於研究系統爲非均質，故於$[CuCl]_0$及$[Bpy]_0$難以獲得0.4及0.6順序的精確物理意義。

引發劑系統中各成分組成對前述st ATRP之活性特性的影響顯示若干主要特點。如由第13圖可見，$[CuCl]_0$對引發劑效率及分子量分佈顯然並無顯著影響。確實，即使相對於1-PECl存在有0.3莫耳當量CuCl，實驗分子量$M_{n,SEC}$仍然隨單體的轉化率作線性增高且接近利用式1所得理論分子量（第13A圖）。MA亦見類似結果（第5及14圖）。此等發現提示ATRP中即使於非均相系統中，CuX作爲觸媒而添

（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（44）

加觸媒用量之CuX與Bpy錯合物即足夠促進經控制的ATRP。

過渡金屬催化原子轉移基團加成反應及過渡金屬催化原子轉移基團聚合反應。

如前述原子轉移基團聚合反應ATRP可考慮為一系列連續原子轉移基團加成反應ATRA。成功地將過渡金屬催化ATRA轉成過渡金屬催化ATRP之先決條件為多種聚合物鹵化物，M_n-X可藉M_t^n有效活化（第2圖）。本研究工作驗證於Bpy存在下進行以Cu(I)/Cu(II)為主的氧化還原方法可達成該目標。

確實欲防止可能的聚合反應及於ATRA方法中以良好至絕佳產率獲得單體加合物R-M-X，有機化學師經常使用(1)活化有機鹵素作為基團來源，(2)不含共振安定性取代基之端末烯類或(3)活化有機鹵素作為基團來源及不含共振安定性取代基之端末烯類（參見(a)Bellus, D. Pure & Appl. Chem. 1985, 57, 1827; (b)Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K.J. Org. Chem. 1993, 58, 464; (c)Udding, J.H.; Tuijp, K.J.M.; van Zanden, M.N.A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W.N.J. Org. Chem. 1994, 59, 1993; (c)Seijas et al, Tetrahedron, 1992, 48(9), 1637; (d) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T., Itoh, K. J. Org. Chem. 1992, 57, 1682; (e)Hayes, T.K.; Villani, R.; Weinreb, S.M.J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 5533; (f)Hirao et al, Syn.

（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（45）

Lett., 1990, 217; 及(g)Hirao et al, J. Synth. Org. Chem. (Japan), 1994, 52(3), 197; (h)Iqbal, J; Bhatia, B.; Nayyar, N.K. Chem. Rev., 94, 519(1994))。此等情況下，進一步產生自由基團$R-M^-$就動力學而言較不利，原因為R-M-X對過渡金屬物種M_t^n之反應性比R-Y遠更低（第1圖）。

由前述結果，下列參數對於促進ATRA成功地轉成ATRP顯然要緊。首先使用適當配合基（例如Bpy，$P(OEt)_3$）藉配位提高過渡金屬化合物之溶解度（例如CuX）可有助於由引發劑奪取鹵原子，更重要地有助於由聚合物靜止鹵化物$R-M_n-X$奪取轉移原子或基而生成引發基團及生長基團（第2圖）。其次如表3驗證，引發劑存在有感應或共振安定性取代基對於生長中的PSt及PMMA鏈產生引發基團R^-有利。最後，實際上使用高聚合溫度有利，特別對Cl ATRP有利(表5)。實驗上，除高溫外顯然可使用多種ATRA方法。

於本發明之前，已知$RuCl_2(PPh_3)_3$僅能促成CCl_4單體加成至烯類。更為晚近報告$RuCl_2(PPh_3)_3$可於60℃於貳(2,4-二-第三-丁基苯氧化)甲基鋁存在下誘生MMA之經控制的基團聚合反應(Sawamoto et al, Macromolecules, 1995, 28, 1721)。然而發明人觀察於高聚合溫度(例如130℃)多種可基團聚合單體可於無貳(2,4-二-第三-丁基苯氧化)甲基鋁或其它活化劑存在下進行ATRP。結果可提高聚合溫度(而非採用包含貳(2,4-二-第三-丁基苯氧化)

（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

五、發明說明（46）

甲基鋁或其它活化劑)作為促進反應性較低的單體或聚合物鹵化物對過渡金屬物種之反應性的手段同時生成蔓延基團。確實活化劑可能導致聚合機轉改變。

基團加成相對於配位插入。

有關ATRP的機轉，有待解答的主要問題時聚合反應中ATRP是否確實包含基團中間物。

若干過渡金屬物種包含銅，釕，鐵，釩，鈮及其它之鹽或錯合物與烷基鹵，R-X反應生成基團中間物於文獻中有詳細記載(參見(a)Bellus, D. Pure & Appl. Chem. 1985, 57, 1827; (b)Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K.J. Org. Chem. 1993, 58, 464; (c)Udding, J.H.; Tuijp, K.J.M.; van Zanden, M.N.A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W.N.J. Org. Chem. 1994, 59, 1993; (c)Seijas et al, Tetrahedron, 1992, 48(9), 1637; (d) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T., Itoh, K. J. Org. Chem. 1992, 57, 1682; (e)Hayes, T.K.; Villani, R.; Weinreb, S.M.J. Am.Chem. Soc. 1988, 110, 5533; (f)Hirao et al, Syn.Lett., 1990, 217; 及(g)Hirao et al, J. Synth. Org. Chem. (Japan), 1994, 52(3), 197; (h)Iqbal, J; Bhatia, B.; Nayyar, N.K. Chem. Rev., 94, 519(1994)及Kochi, J.K., Organometallic Mechanisms and Catalysis, Academic Press, New York, 1978，及其中引述之參考文獻)。此外

（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

五、發明說明（47）

，亦已知R-X/以過渡金屬物種為主的氧化還原引發劑例如$MO(CO)_6/CHCl_3$，$Cr(CO)_6/CCl_4$，$CO_4(CO)_{12}/CCl_4$，及$Ni[P(OPh)_3]_4/CCl_4$可促進基團聚合反應（參見Bamford, Comprehensive Polymer Science, Allen, G., Aggarwal, S.L., Russo, S., eds., Pergamon：Oxford, 1991, vol. 3, p.123）。自由基團參與此等氧化還原引發劑促進的聚合反應可由端基分析證實並藉ESR光譜術直接觀察基團（參見Bamford, Proc. Roy. Soc., 1972, A, 326, 431）。

然而不同過渡金屬物種可以不同方式發揮作用。過渡金屬可誘發原子轉移反應或提供金屬錯合基團來源或甚至引發不含基團中間物催化周期（Curran et al, J. Org. Chem. and J. Am. Chem. Soc., supra）。

事實上，過去報告若干使用添加劑例如CuX（適用於本發明之觸媒）之實例顯示若干多鹵烷類例如CCl_4與烯類反應於許多情況下可生成絕對1：1加合物（Bellus，上文）。作者爭辯若該反應為基團加成反應，則即使於高有機多鹵化物／烯比，應該預期生成相當大量調聚物。因此，作者質疑Cu(I)Cl是否藉原子轉移方法割裂碳-碳鍵而產生碳基團及Cu(II)物種（第２圖）；或者藉整體雙電子改變產生Cu(III)物種２（第15圖），接著將烯插入碳-銅(III)σ鍵及鹵素配合基轉移（還原消去反應）結果生成新的Cu(III)物種３。

與過去的觀察呈鮮明對比，本發明顯示當鹵化物引發劑（含CCl_4）與Bpy錯合物的CuX共同用作觸媒時發生烯之

（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

五、發明說明（48）

聚合反應。未錯合的CuX物種力量不夠強，不足以由1：1單體加合物奪取來促進原子轉移基團聚合反應。如下述以1-PECl/CuCl 引發的st之聚合反應但未含配合基時，為一種控制不良，被加熱自行引發的聚合反應。

此外，以傳統基團引發劑及各種引發劑/CuX/Bpy系統引發MMA之聚合反應之立體化學類似性（表2）提示可排除推定的插入方法（第16圖）。雖然金屬配位基團（第17圖）涉及以R-X/CuX/Bpy系統引發的烯之聚合反應，但以單純基團方法最可行（第2圖）。自由基團中間物的參與反應也由下述觀察證實：添加1.5莫耳當量galvinoxyl（相對於1-PECl)可有效抑制聚合反應，使用1-PECl/CuCl/Bpy(1/1/3)於18小時內未引發苯乙烯聚合反應。又有證據顯示ATRP存在有中間物基團，ATRP散亂共聚合反應之單體反應性比類似傳統基團聚合方法之單體反應性比（亦即，於100℃使用2-EiBBr/CuBr/Bpy引發之ATRP r_{MMA} =0.46/r_{st} =0.48，及於60℃以BPO引發基團聚合反應之 r_{MMA} =0.46/r_{st}=0.52)。

原子轉移基團聚合反應相對於氧化還原基團調聚反應。

眾所周知基團調聚反應可藉以過渡金屬物種為主的氧化還原觸媒引發。其機轉概略顯示如下：

反應圖2

引發：

$$RCCl_3 + M_t^n \rightarrow M_t^{n+1}Cl + RCCl_2^-$$

（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

五、發明說明（49）

$$RCCl_2^- + M \rightarrow RCCl_2M^-$$

蔓延：

$$RCCl_2M_n^- + M \rightarrow RCCl_2M_{n+1}$$

鏈轉移：

$$RCCl_2M_n^- + RCCl_3 \rightarrow RCCl_2M_nCl + RCCl_2$$

終止：

$$RCCl_2M_n^- + M_t^{n+1}Cl \rightarrow RCCl_2M_nCl + M_t^n$$

ATRP與氧化還原基團調聚合反應之基本差異如下。ATRP中，聚合物鹵化物，R-M_n-X之表現如同靜止物種（第2圖）。其可藉過渡金屬物種M_t^n反覆活化而形成生長中的基團R-M_n-，及氧化的過渡金屬物種M_t^{n+1}，其又可與R-M_n^-反應再生R-M_n-X及M_t^n，亦即可逆轉移方法。

與ATRP相反，氧化還原基團調聚合反應表示降解轉移方法，其中所得聚合物鹵化物R-M_n-X為死鏈(參見如上反應圖2)。結果氧化還原基團調聚合反應所得分子量不會隨著單體的轉化增高，而分子量會隨著ATRP中單體轉化增加而呈線性增加。

影響原子轉移基團聚合反應之因素。

(a)“活性”／經控制的基團聚合反應。

欲更明白說明經控制的ATRP，依序討論“活性”／經控制的基團聚合反應之若干概略性質。

自由基團其乃基團聚合反應中之生長中的物種為高度反應性物種。不像陰離子或陽離子，基團以趨近擴散控制極限（亦即k_t約$10^{8-10}M^{-1}\cdot sec^{-1}$)之速率重組及／或重分

（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

五、發明說明（50）

配，此種速率比較對應蔓延速率常數（亦即k_p～$10^{2-4}M^{-1}\cdot sec^{-1}$）遠更高。此外，由於傳統基團引發劑之分解緩慢（亦即k_d～10^{-4--6} sec^{-1}）故引發作用不完全。此乃為何傳統基團聚合反應產生具有無法預測的分子量、寬廣分子量分佈及無法控制的結構之界定不良的聚合物之動力學緣故。

此外，由於相同的動力學理由，無法完全壓制終結反應來獲得活性基團聚合反應，其中不存在鏈斷裂（終結）反應（Szwarc, Nature, 1956, 176, 1168）。如此為求正確故，發明人提議採用經控制的“活性”基團聚合反應一詞來描述副反應無意義的方法。結果結構參數例如分子大小，分子量分布，組成，形態，官能基等可控制至某種程度。

於“活性”基團方法製備經控制的聚合物需要低穩態濃度生長中的基團M_n^-，生長中的基團M_n^-與靜止物種M_n^-D處在快速動力學平衡：

$$M_n^- + D \rightleftharpoons M_n\text{-}D$$

終結反應就生長中的基團而言為第二級反應而蔓延為第一級（式(12)及(13)）：

$$R_p = d(\ln[M])/dt = k_p[M] \times [P^-] \qquad (12)$$

$$R_t = -d[P^-]/dt = k_t \times [P^-]^2 \qquad (13)$$

自由基團濃度低時，終結反應相對於蔓延反應之比例降低。若介於生長基團M_n^-與靜止物種之M_n^-D之可逆交換快速，則聚合程度可由消耗單體濃度相對於靜止鏈濃度比預測

（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（51）

（式14），而分子量分佈仍維持狹窄

$$DP_n = \triangle[M]/[M_n\text{-}D] = \triangle[M]/[I]_0 \qquad (14)$$

晚近於經控制的聚合反應之進展確實有關前述M_n-D反應舉例說明之方法，其中生長中的基團M_n·與物種D(可為以碳-，硫-及氧為中心的基團)產生可逆反應(Otsu et al, Markomol. Chem, Rapid Commun., 1982, 127; Otsu et al, Macromolecules, 1992, 25, 5554; Bledzki et al, Makromol. Chem, 1983, 184, 745; Druliner, Macromolecules, 1991, 24, 6079；美國專利4,581,429;及Georges et al, Macromolecules, 1993, 26, 2987)，烷基鋁錯合物(Mardare et al, Macromolecules, 1994, 27, 645)，及organocoblt樸啉(porphyrin)錯合物(Wyyland, B.B., Pszmik, G., Mukerjee, S.L., Fryd, M.J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 7943)，不可逆之失活化反應產生可逆反應。發明人討論之另一辦法係基於於再生轉移中使用烷基碘。

存在有低濃度生長中的基團用於維持“活性”ATRP之意義。

由於Cu(I)/Cu(II)氧化還原方法促成的ATRP類似傳統基團聚合反應故無法完全消除終結反應，終結反應相對於生長中的基團為第二級（式13）。如前節討論若生長中的基團濃度維持夠低，則可建立介於生長中的基團與靜止物種間的快速可逆平衡（參見如上反應圖2），終結比比較蔓延比可減至最低，結果導致可預測的分子量及狹窄分子

（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（52）

量分佈。確實此乃“活性”ATRP之例。

表6列出於130℃使用1-PECl/CuCl/Bpy引發St，MMA及MA之本體ATRP反應中，90%單體轉化率之聚合時間估值$t_{0.9}$，於該時間自發終結反應引起的死聚合物鏈濃度$[P]_{d,0.9}$，由於自行引發引起的聚合物鏈濃度$[P]_{self,0.9}$，及經由副反應產生的未經控制的聚合物鏈百分率"UC"：

$$In\ ([M]_0/[M]) = ln\ (10) = k_p^{app} \times t_{0.9} \quad (15)$$

$$[P]_{t,0.9} = R_t \times t_{0.9} \quad (16)$$

$$[P]_{self,0.9} = R_{i,self} \times t_{0.9} \quad (17)$$

$$"UC" = ([P]_{self,0.9} + [P]_{d,0.9})/\{[R\text{-}X]_0 + [P]_{self,0.9} + [P]_{d,0.9}\} \quad (18)$$

（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（53）

表 6

於130℃以1-PECl/CuCl/Bpy (1/1/3)引發St，MMA及MA之本體ATRP中$[P^{\cdot}]$，$t_{0.s}$，$[P]_{self,0.s}$，$[P]_{d,0.s}$估值

單體	MA	MMA	St
$[1\text{-PECl}]_0$ (mol/l)	0.038	0.038	0.038
$[M]_0$ (mol/l)	11.1	9.36	8.7
$k_{p\cdot,130°C}$ ($M\ s^{-1}$)[a]	14,100	3170	6870
$k_{t,130°C}$ ($10^7\ s^{-1}$)[b]	1.98	0.31	0.532
$k_p^{app}{}_{,130°C}$ ($10^{-4}\ s^{-1}$)	3.14	5.83	1.35
$[P^{\cdot}]$ (10^{-7} M)[a]	0.22	1.84	0.19
$t_{0.90}$ (s^{-1})	7300	4000	17100
$[P]_{d,0.90}$ (10^{-4} mol/l)	0.7	4.20	1.22
$[P]_{self,0.90}$ (10^{-3} mol/l)	--	--	1.7
"UC", %	0.2	1.1	4.5

[a]: 參見表4； [b]: 資料得自 Odlan, G. *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1991; $\ln k_{t,MA} = 23.43 - (2671/T)$, $\ln k_{t,MMA} = 18.5 - (1432/T)$, $\ln k_{t,St} = 17.47 - (962/T)$.

（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（54）

如表６所示，於90%單體轉化率，未經控制的聚合物鏈濃度"uc"皆比於130℃使用1-PECl/CuCl/Bpy(1/1/3)作為引發劑系統時，St，MMA及MA之ATRP低3%。此乃為何ATRP以“活性”方式進行。雖然MA基團聚合反應中終結速率常數比另二方法高，但MA之ATRP之控制比St及MMA之ATRP良好。顯然由於MA之ATRP中生長的基團濃度較低之故（表６）。

於ATRP誘生低多分散性時，介於R-M_n-X與R-M_n·間存在有快速交換之意義。

於基團濃度低(表４-６)(約10^{-7}至約10^{-8} mol/l)時，通常發現有極高無法控制的分子量之聚合物。為應付此一問題，必須建立少量生長中的基團與大量靜止物種間之可逆平衡。此外，唯有(1)引發基團與單體間之引發反應，及(2)介於生長中之基團與靜止物種間之交換反應，比(3)介於生長中之基團與單體間之蔓延反應更快速，方能藉式(14)預測所得聚合物分子量及獲得低的多分散性聚合物。

此外，於具有可逆動態交換之所謂“活性”系統中，顯然所得聚合物之多分散性與失活化速率對蔓延速率比有極大關係(Matyjaszewski, K. Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Polym. Chem. Div.), 1995, 36(1), 541)。它方面，驗證多種過渡金屬物種可用於基團聚合反應作為有效延遲劑或抑制劑(Bamford, Comprehensive Polymer Science, Allen, G., Aggarwal, S.L., Russo, S., eds., Pergamon:

（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（55）

Oxford, 1991, p.1)。例如(1)Pst⁻及$CuCl_2$與(2)PMMA基團與CuCl間之反應速率常數分別比對應蔓延速率常數大10^4及10^3倍。因此，存在有快速失活化（清除）反應可解釋ATRP所得低的多分散性。

早期Otsu等人報告R-Cl/Ni(0)組合引發劑系統可於60℃誘生St與MMA間之活性基團聚合反應(Chem. Express, 1990, 5(10), 801)。然而Otsu等人之R-Cl/Ni(0)組合引發劑之“活性”特性不完全正確，原因為(1)所得聚合物分子量相對於單體轉化率不會呈線性增加，(2)引發劑效率低（基於R-Cl約1%），及(3)分子量分布寬廣且為雙模式。發明人亦發現相同現象。如此顯然Otsu等人之R-Cl/Ni(0)組合引發劑無法提供經控制的聚合物。

基於已公開證據，Otsu等人之R-Cl/Ni(0)組合引發劑類似Bamford開發之引發劑，顯然可作為習知氧化還原引發劑（參見Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, Jenkins, A.D. and Ledwith, A., eds, John Wiley & Sons, London (1974), p.52; and Comprehensive Polymer Science, Allen, G., Aggarwal, S.L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, vol. 3, p.123)。Otsu等人系統中觀察得引發劑效率極低及寬廣的雙模式分子量分佈，提示該系統中經由R-Cl與Ni(0)間之氧化還原反應產生小量引發基團，氧化Ni物種引發基團之可逆失活化作用比較蔓延作用無效。如此證實下述想法：初步步驟中過渡金屬促進的ATRP介於R-X與R⁻間之快

（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（56）

速交換來控制引發劑效率及分子量分佈之關鍵之一。

ATRP中影響生長中之基團濃度R-M_n-X與R-$M_n^{\cdot}$間之交換速率之因素。

基於本文所示結果，可定性討論於ATRP中影響生長（引發）基團及R-M_n-X（R-X）與R-M_n($R^{\cdot}$)間之交換速率之因素。

生長中之基團之穩態濃度可表示為式(20)：

$$Mn\text{-}X + CuX \underset{k_{deact.}}{\overset{k_{act.}}{\rightleftharpoons}} M_n^{\cdot} + CuX_2$$

$$K = k_{act.}/k_{deact.} = ([M_n^{\cdot}] \times [CuX_2])/([M_n\text{-}X] \times [CuX])$$

$$\approx [M_n^{\cdot}]^2/([R\text{-}X]_0 \times [CuX]_0) \quad (19)$$

$$[M_n^{\cdot}] = \{(k_{act.}/k_{deact.}) \times ([R\text{-}X]_0 \times [CuX]_0)\}^{1/2} \quad (20)$$

$[R\text{-}X]_0$及$[CuX]_0$增加導致生長中之基團濃度增加，結果導致聚合速率增高（第12圖）。

由式(20)亦可知，生長（引發）基團之濃度分別與活化效率常數及失活化速率常數成正比及反比，此乃與引發劑內$R^{11}R^{12}R^{13}C$基之結構式，R-M_n-X中重複單體單位M之結構式，離去基X及聚合溫度有極大關係(參見表３，４及５，第９圖）。

就極性而言，PMA$^{\cdot}$與$CuCl_2$間之失活化反應通常比Pst$^{\cdot}$與$CuCl_2$間之失活化反應慢10倍（亦即，$k_{deact.\ PSt^{\cdot}/CuCl_2} > k_{deact.\ PMA^{\cdot}/CuCl_2}$）(參見Bamford, Comprehensive Polymer Science, Allen. G., Aggarwal, S.L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, p.1)。如此，於St

（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（57）

ATRP發現類似MA ATRP之基團濃度，提示CuCl與PSt-Cl間之活化反應比PMA-Cl與CuCl間之活化反應快（亦即，$k_{act.\ PSt\text{-}Cl} > k_{act.\ PMA\text{-}Cl}$）。此乃與PSt-Cl比較PMA-Cl之鍵結解離能較低良好吻合（參見Danen, W.C., in Methods in Free Radical Chemistry, Huyser, E.L.S., ed., Dekker, New York, 1974, vol. 5, p.1;及Poutsma, supra）。MMA之ATRP中所見生長中的基團濃度比St及MA之ATRP更高（參見表４）暗示聚合物鹵化物PMMA-Cl及生長中之基團PMMA二者之立體封阻可能顯著影響失活化速率及活化速率。

如第10及11圖所見，MA之Br-ATRP中之聚合反應比MA之Cl-ATRP遠更快，原因為前一系統之基團穩態濃度比較後者更高。然而，多分散性於Br-ATRP比較Cl-ATRP遠更窄。根據前節討論，提示自由基團與$CuBr_2$之失活化反應比自由基團與$CuCl_2$之失活化反應更快。由於Br-ATRP中生長中之基團濃度比Cl-ATRP更高（參見表５），故PMA-Br被含Br之Cu(I)物種活化比PMA-Cl被含Cl・Cu(I)物種活化更快。此亦遵照下述事實：CuX由R-X奪取X的容易程度遵循下述順序Br>Cl（亦即，R-X鍵結解離能愈低，則愈容易奪取X原子；參見Curran, Synthesis, in Free Radicals in Synthesis and Biology, 及in Comprehensive Organic Synthesis; Danen;及Poutsma, all supra）。

鹵原子轉移（奪取）相對於外球電子轉移。

有機鹵化物與過渡金屬化合物反應生成兩種基團牽涉兩種不同機轉：鹵原子轉移（第18A圖）或外球電子轉移

（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

五、發明說明（58）

（第18B圖）。前一方法與碳-鹵原子鍵解離能有關而後一方法為有機鹵反應之電極電位之函數（亦即，$RX+e^- \rightarrow R^- + x^-$）。

外球電子轉移方法通常比較鹵原子對R-X中之離去原子X及對溫度更不敏感（Howes et al, Inorg. Chem. 1988, 27, 3147；及其中之參考文獻）。如前述，此處結果顯示過渡金屬媒介ATRP對R-X之離去基X以及對反應溫度有相當大的關係。如此，此處結果提示ATRP關係直接原子轉移方法。

另外，基團R^-及$R-M_n^-$對有機鹵R-X及$R-M_n-X$之可逆轉化牽涉直接原子轉移（參見Kochi, J.K., Organometallic Mechanisms and Catalysis, Academic Press, New York, 1978，及其中引述之參考文獻；Asscher, M., Vofsi, D. J. Chem. Soc., Perkin II. 1968, 947及Cohen, H., Meyerstein, D. Inorg. Chem. 1974, 13, 2434)或氧化加成／還原消去反應伴以生成有機銅(III)中間物 intermediates(參見Kochi, supra; Orochov, A., Asscher, M., Vofsi D.J. Chem. Soc., Perkin II. 1973, 1000；及Mitani, M., Kato, L., Koyama, K.J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6719)。通常此二機轉難以分別。雖言如此，若存在有有機銅(III)物種，則可能不會與單體直接反應。否則可見對規則性有若干影響。

如此原子轉移基團ATRP成功地延伸至原子轉移基團聚合，ATRP業已驗證於Cu(I)/Cu(II)模式氧化還原方法。本

（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

五、發明說明（59）

方法開啟一起進行烯之“活性”或經控制基團基團聚合反應的新路徑。ATRP中可見經控制方法來自兩大貢獻：(1)生長中基團之穩態濃度低及(2)生長中基團與靜止物種間快速且可逆的平衡。多種參數例如過渡金屬性質，配合基結構及性質，配合基條件等可能影響ATRP“活性”過程。它方面預期類似其它經控制的聚合反應，ATRP提供生產多種量身訂製聚合物之有力工具。

本發明之其它特點於下文說明本發明之範例具體例將顯然自明，但絕非意圖囿限其範圍。

實例

實例1：

芳烷基氯，1-苯基乙基氯，1-PECl是一種有效引發劑，由2,2'-聯吡啶，Bpy錯合的過渡金屬鹵化物，CuCl為一種有效氯原子轉移促進劑。此種模式引發系統比較習知自由基團聚合反應可獲得具有預測分子量及更狹窄分子量分佈，M_w/M_n<1,5之經控制的聚合物。

苯基乙基氯，1-PECl係依據參考文獻程序製備(Landini, D.; Rolla, F.J. Org. Chem., 1980, 45, 3527)。

典型聚合反應係經由於130℃於真空密封玻璃管內加入苯乙烯(St)，1-PECl(0.01莫耳當量相對於單體)，CuCl(1莫耳當量相對於1-PECl)及Bby(3莫耳當量相對於CuCl)之紅褐色溶液。(於130℃於30秒生成為非均質溶液之紅褐色)。然後生成的聚合物溶解於THF及於MeOH沈澱(3次)，過濾及於60℃真空脫水48小時。產率95%。於PMA發現數

（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（60）

均分子量$M_{n,SEC}$，相對於單體轉化率之線性增高高達95%。$M_{n,SEC}$值係藉尺寸排除層析術測定且係使用聚苯乙烯標準品計算。

$M_{n,SEC}$極為接近如下式(21)求出的理論值$M_{n,th}$：

$$M_{n,th} = ([M]_0/[1\text{-PEC1}]_0 \times (MW)_0 \times \text{轉化率} \quad (21)$$

$[M]_0$及$[1\text{-PEC1}]_0$分別表示單體(St)及1-PEC1之初濃度，$(MW)_0$為單體分子量。結果指示1-PEC1可作為有效引發劑，鏈數目為常數。分子量分佈相當窄(M_w/M_n=1.3-1.45)。$\ln([M]_0/[M])$相對於聚合時間之線性圖(例如第３圖)暗示生長中之基團濃度於蔓延過程維持常數，及終結反應不明顯。此等結果提示“活性”聚合方法帶有可忽略量之轉移及終結作用。

此外，使用多種$[M]_0/[1\text{-PEC1}]_0$比及常數$[1\text{-PEC1}]_0/[CuCl]_0/[Bpy]_0$比1：1：3於130℃進行一系列實驗。類似第５圖，準備圖表，基於上式(21)比較M_{nSEC}及計算值$M_{n,th}$，。

於3.8×10^3至1.05×10^5 g/mol之分子量範圍觀察到線性圖。直線斜率0.93指示引發劑效率高。所得聚合物之多分散性亦皆維持低，小於習知基團聚合反應，亦即M_w/M_n<1.5。此等結果再度證實以1-PEC1/CuCl/Bpy系統引發“活性”聚合方法。

表７摘述於各種實驗條件下苯乙烯聚合反應結果。於無1-PEC1，CuCl或Bpy存在下，所得聚合物之控制不良，伴有分子量無法預測及分子量分佈寬廣。

（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（61）

表 7

於130℃進行苯乙烯本體聚合反應結果

$[Si]_0$ (mmol)	轉化率 (%)	$[1-PECl]_0$ (mmol)	$[CuCl]_0$ (mmol)	$[byp]_0$ (mmol)	$M_{n,th}$[a]	$M_{n,SEC}$	M_w/M_n
4.375	15	0	0	0	0	132, 100	1.76
4.375	52	0	0.182	0.54	0	134, 700	1.95
4.375	40	0.0528	0.0455	0	3, 400	68, 700	3.10
4.40	45	0.0528	0	0.135	4, 100	76, 500	2.10

[a]基於式21求出。

（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（62）

實例2：

相同引發系統，1-PECl/CuCl/Bpy(1/1/3)也可用於經控制的聚合丙烯酸系單體，例如甲代丙烯酸甲酯，MMA，丙烯酸甲酯，MA及丙烯酸丁酯BA。曾經使用實例1對苯乙烯均聚合反應所述技術生產St及MA之嵌段共聚物（參見下例）。於130℃於1莫耳當量CuCl及3莫耳當量Bpy(二者皆相對於聚苯乙烯)加熱氯原子端基聚苯乙烯(0.5g, M_n=4000，M_w/M_n=1.45)及兩倍過量MA(1.0g)，導致MA嵌段聚合反應生成所需PSt-b-PMA嵌段共聚物(產率：95%，M_n=13,000，M_w/M_n=1.35)。

討論

類似有機合成使用之過渡金屬催化的原子轉移基團加成反應(ATRA)，此處所示結果可以第2圖所示機轉解釋。本方法顯然涉及一系列ATRA過程，因此可稱為原子轉移基團聚合反應，ATRA。

模式觸媒$Cu^{I}Cl$用於Cu(I)與Cu(II)間之氧化還原反應作為氯原子載體。二配位基氮配合基與$Cu^{I}Cl$配位可提高無機鹽溶解度並影響氧化還原平衡位置，因此，亦方便由引發劑1-PECl和靜止物種P_i-Cl奪取氯，而分別生成引發基團和生長中的基團。基團$R^{\cdot}$和$P_i^{\cdot}$之可逆轉成對應鹵化物R-Cl和P_i-Cl涉及直接原子轉移反應(Kochi, J.K. Organometallic Mechanisms and Catalysis, Academic Press: New York, 1978, and references therein; Asscher, M., Vofsi, D.J. Chem. Soc., Perkin II.

（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（63）

1968, 947; Cohen, H., Meyerstein, D. Inorg. Chem. 1974, 13, 2434)或氧化加成反應／還原消去反應，而生成有機銅(III)中間物(Kochi, supra; Orochov, A., Asscher, M., Vofsi D. J. Chem. Soc., Perkin II. 1973, 1000; Mitani, M., Kato, L., Koyama, K.J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6719)。若生長中的基團濃度低，而氧化還原反應比基團之雙分子反應快，則終結反應程度減至最少，導致「活性」方法。此外，若介於P_i-Cl與P_i^-間之可逆交換速率可媲美蔓延反應速率，則數均分子量須由式(21)界定，分子量分布須保持窄。

兩項觀察證實自由基團參與ATRP。首先，聚合物之規則性類似典型基團引發劑合成者。例如，使用1-PECl/CuCl/Bpy引發劑系統(1：1：3莫耳比)於130℃合成之、聚(甲代丙烯酸甲酯)(M_n=35,400，M_w/M_n=1.40)之規則性為rr/mr(rm)/mm：53/38/9。此值極類似使用典型基團引發劑BPO於同溫製備之PMMA。因此，有機銅酸鹽(III)物種，若存在則可能不會與單體直接反應，否則可預期對規則性產生若干影響。其次，添加1.5莫耳當量galvinoxyl(相對於1-PECl)可有效抑制聚合。於galvinoxyl存在下，18小時內見苯乙烯聚合。

雖聚合反應相當快速，但終結反應比例低，可藉穩定基團P_i^-與$CuCl_2$間之交互作用加以解釋。可能單體於溶劑籠內與基團P_i^-反應，其中蔓延反應對終結反應之速率常數比高於溶液中之未錯合基團。

（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

五、發明說明（64）

於130℃，苯乙烯可藉自行引發熱聚合（Moad, G., Rizzardo, E., Solomon, D.H. Polym. Bull., 1982, 6, 589）。此種反應對ATRP之貢獻相當小，原因為(1)ATRP快速；而(2)自行引發之相對速率隨反應之發展進一步減小。然而，自行引發之貢獻小可能促進多分散性至M_w/M_n≒1.4之範圍，且可降低分子量至比較理論預期值略低值。

須強調本過渡金屬促進的ATRP，其中分子量隨單體轉化率線性增加者，與由過渡金屬物種促進的典型氧化還原基團調聚反應有極大區別，後者其中分子量不隨轉化率增加（Boutevin, B., Pietrasant, Y., in Comprehensive Polymer Science, Allen, G., Aggarwal, S.L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, vol. 3. p 185; Bamford, C.H., in Comprehensive Polymer Science (First Supplement), Allen, G., Aggarwal, S.L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, p.1）。

總結而言，模式烷基氯引發劑1-PECl和模式過渡金屬錯合物CuCl/Bpy藉反複原子轉移基團加成反應聚合苯乙烯，而得具窄分子量分布之界定良好的高分子量聚合物。

實例3-22聚合物係藉下述任一程序分離：

(1) 聚合物溶解於THF並於甲醇沈澱（３次），過濾及真空乾燥；或

(2) 非均質反應溶液經過濾，真空去除溶劑。

去除溶劑或乾燥可選擇性以微熱（例如，25-60℃）進行。可獲得相同聚合產物，而與分離程序無關。

（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

五、發明說明（65）

單體和乙酸乙酯於使用前以氫化鈣真空蒸餾。氯化銅和溴化銅係依已知之程序純化（參見Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K.J. Org. Chem. 1993, 58, 464; (c)Udding, J. H.; Tuijp, K.J.M.; van Zanden, M.N.A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W.N.J. Org. Chem. 1994, 59, 1993; (c) Seijas et al, Tetrahedron, 1992, 48(9), 1637; (d) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. J. Org. Chem. 1992, 57, 1682)。

實例3

聚苯乙烯係經由於密封管內於130℃加熱苯乙烯(0.9g)，1-苯乙基氯(1 μL, 7.54 x 10^{-6}mol)，Cu(I)Cl(7.54 x 10^{-6}mol)和2,2'-聯吡啶(Bpy; 2.26 x 10^{-6}mol)歷21.5小時製備。然後，聚合反應混合物溶解於THF並於甲醇沈澱。沈澱聚合物經過濾，而溶解，沈澱與過濾步驟又重複二次。所得聚合物於60℃真空乾燥48小時。

乾聚合物藉尺寸排除層析(SEC)測得數均分子量 M_{nSEC}, 95,000，與理論值數均分子量 $M_{n,th.}$, 102,000吻合良好。乾聚合物產率85%。多分散性 M_w/M_n 1.45。

實例4

聚苯乙烯係依實例3程序製備，但聚合係於100℃進行88小時。聚合物產率80%。$M_{n,SEC}$ 93,300，與 $M_{n,th.}$ 97,000之吻合絕佳。所得聚合物之 M_w/M_n 為1.50。

（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

五、發明說明（66）

實例5

重複實例3之程序，唯採用0.45g苯乙烯和2.5μL(1.89 x 10^{-5}mol)1-PECl，使用鎳(0)(2.73 x 10^{-5}mol)作為過渡金屬，替代氯化銅(I)(Cu(I)Cl)，使用三苯膦(1.41 x 10^{-4}mol)作為配合基替代Bpy。反應於130℃進行12小時。

聚合物產率85%。所得聚合物之 $M_{n,SEC}$ 為189,000 ($M_{n,th.}$=17,600)，M_w/M_n=1.70。

實例6

聚苯乙烯係依實例3之程序製備，但1-PECl濃度為2.26 x 10^{-5}mol(量=3μL)，氯化釕(2.26 x 10^{-5}mol)用以替代Cu(I)Cl，而三苯膦(6.78 x 10^{-5}mol)用以替代Bpy。聚合反應係於130℃進行13.5小時。獲得聚合物產率90%。$M_{n,SEC}$ 18,300絕佳吻合 $M_{n,th.}$ 17,900。所得聚合物具有 M_w/M_n 2.0。

實例7

聚苯乙烯係依實例3之程序製備，但AIBN(1.7 x 10^{-5}mol)用以替代1-PECl，Cu(II)Cl_2(3 x 10^{-5}mol)用以替代Cu(I)Cl，而Bpy存在莫耳量7 x10^{-5}mol。聚合反應係於130℃進行5小時。獲得聚合物產率90%。$M_{n,SEC}$ 18,500吻合 $M_{n,th.}$ 25,000。所得聚合物具有 M_w/M_n 1.7。

實例8

聚苯乙烯係依實例3之程序製備，但2-氯丙腈(3.75x 10^{-6}mol)用以替代1-PECl，Cu(I)Cl與Cu(II)Cl_2之等莫耳混合物(各3.76 x 10^{-6}mol)用以替代單獨Cu(I)Cl，而

（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（67）

Bpy存在莫耳量1.9 x10^{-5}mol。聚合反應係於130℃進行33小時。獲得聚合物產率80%。$M_{n,SEC}$ 81,500良好吻合 $M_{n,th.}$ 95,500。所得聚合物具有M_w/M_n 1.4。

實例9

聚苯乙烯係依實例3之程序製備，但苄基氯(3.75x 10^{-5}mol)用以替代1-PECl，$FeCl_2$(3.75 x 10^{-5}mol)用以替代Cu(I)Cl，而$(EtO)_3P$(1.15 x 10^{-5}mol)用以替代Bpy。聚合反應係於130℃進行5.5小時。獲得聚合物產率85%。$M_{n,SEC}$ 19,300良好吻合 $M_{n,th.}$ 21,100。所得聚合物具有M_w/M_n 3.0。

實例10

聚(丙烯酸甲酯)PMA係依實例3之程序製備，但使用1.45 gMA，α，α'-二溴二甲苯(4.4 x 10^{-5}mol)用以替代1-PECl，Cu(I)Br(8 x 10^{-5}mol)用以替代Cu(I)Cl，而Bpy存在莫耳量2.5 x 10^{-4}mol。聚合反應係於80℃進行36小時。獲得聚合物產率90%。$M_{n,SEC}$ 31,000極其良好吻合 $M_{n,th.}$ 29,500。所得聚合物具有M_w/M_n 1.2。

實例11

聚(丙烯酸甲酯)係依實例10之程序製備，但使用0.48 gMA，2-甲基溴丙酸酯(1.47 x 10^{-5}mol)用以替代α，α'-二溴二甲苯，Cu(I)Br用量1.47 x 10^{-5}mol)，而Bpy存在莫耳量4.5 x 10^{-5}mol。聚合反應係於100℃進行15小時。獲得聚合物產率95%。$M_{n,SEC}$ 29,500極其良好吻合 $M_{n,th.}$ 31,000。所得聚合物具有M_w/M_n 1.15。

（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

五、發明說明（68）

實例12

聚(甲代丙烯酸甲酯)PMMA係依實例3之程序製備，但使用0.5gMMA，使用0.5 ml乙酸乙酯作溶劑，2-乙基溴異丁酸酯(2.5 x 10^{-5}mol)用以替代1-PECl，Cu(I)Br(1.5 x 10^{-5}mol)用以替代Cu(I)Cl，而Bpy存在莫耳量4.5 x 10^{-5} mol。聚合反應係於100℃進行1.5小時。獲得聚合物產率95%。$M_{n,SEC}$ 20,500絕佳吻合$M_{n.th}$19,000。所得聚合物具有M_w/M_n 1.40。

實例13

聚異戊間二烯係依實例3之程序製備，但使用0.45 g異戊間二烯替代苯乙烯，使用3.77x 10^{-5}mol 1-PECl，Cu(I)Cl用量3.9 x 10^{-5}mol，而Bpy存在莫耳量1.2 x 10^{-4} mol。聚合反應係於130℃進行45小時。獲得聚合物產率80%。$M_{n,SEC}$ 12,700吻合 $M_{n,th.}$ 9,500。所得聚合物具有M_w/M_n 2.0。

實例14

PSt-b-PMA係依實例3之程序製備，但使用0.5 gPSt-Cl(M_n=4 000，M_w/M_n=1.45)替代1-PECl作為引發劑，1.0g MA用作單體，Cu(I)Cl存在莫耳量1.25 x 10^{-4}mol，而Bpy存在莫耳量3.75 x 10^{-4}mol。聚合反應係於130℃進行5小時。獲得聚合物產率95%。$M_{n,SEC}$ 13,000良好吻合 $M_{n,th.}$ 11,600。所得聚合物具有M_w/M_n1.35。

實例15

PSt-b-PMA-b-PSt三嵌段共聚物之生產如下。配備有

（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（69）

水冷凝器和磁攪棒之燒瓶內加入引發劑α，α'-二溴二甲苯(1 x 10^{-4}mol)，CuBr(2 x 10^{-4}mol)，Bpy(6 x 10^{-4}mol)，MA(3g)和乙酸乙酯(10ml)。然後，氬氣通過溶液，溶液於100℃加熱18小時。以注射器抽出1 ml溶液並藉氣相層析(GC)和SEC分析測知單體轉化率和M_n。PMA產率100%。$M_{n,SEC}$ 30,500絕佳吻合 $M_{n,th.}$ 30,000，PMA之M_w/M_n 1.3。

苯乙烯(1g)加至PMA反應溶液，混合物於100℃加熱18小時。三嵌段聚合物以100%產率獲得。$M_{n,SEC}$ 42,000絕佳吻合 $M_{n,th.}$ 40,000，三嵌段聚合物之M_w/M_n 1.45。

實例16

PMA-b-PSt嵌段共聚物係依實例3之程序製備，但使用0.5 gPMA-Cl(M_n=2 000，M_w/M_n=1.30)替代1-PECl作為引發劑，1.0gMA用作單體，Cu(I)Cl存在莫耳量2.5 x 10^{-4}mol，而Bpy存在莫耳量7.5 x 10^{-4}mol。聚合反應係於130℃進行10小時。獲得聚合物產率90%。$M_{n,SEC}$ 11,500絕佳吻合 $M_{n,th.}$ 11,000。所得聚合物具有M_w/M_n1.29。

實例17

P(St-co-MA)散亂共聚物係依實例3之程序製備，但使用MA(0.48g)與苯乙烯(0.45g)之混合物作共聚單體，1-PECl用量3 μL (2.26 x 10^{-5}mol)，Cu(I)Cl用量2.22 x 10^{-5}mol，而Bpy存在莫耳量6.5 x 10^{-5}mol。聚合反應係於130℃進行5小時。獲得聚合物產率95%。$M_{n,SEC}$ 39,000絕佳吻合 $M_{n,th.}$ 39,100。所得聚合物具有M_w/M_n1.45。

（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

五、發明說明（70）

組成物藉^{1}H NMR測得含有48%MA和52%苯乙烯。

實例18

P(St-co-MMA)散亂共聚物係依實例17之程序製備，但使用MMA(0.45g)與苯乙烯(0.45g)之混合物作共聚單體，1-PEBr用量3 μL (2.2 x 10^{-5}mol)用以替代1-PECl，Cu(I)Br用量2.0 x10^{-5}mol用以替代Cu(I)Cl，而Bpy存在莫耳量4.5 x 10^{-5}mol。聚合反應係於100℃進行14小時。獲得聚合物產率90%。$M_{n,SEC}$ 38,000絕佳吻合 $M_{n,th.}$ 36,900。所得聚合物具有M_w/M_n1.55。

實例19

六臂星形PMA聚合物係依實例3之程序製備，但$C_6(CH_2Br)_6$(1 x 10^{-4}mol)用以替代1-PECl，MA(1ml，0.96g)用作單體，CuBr(1.8 x 10^{-4}mol)用以替代Cu(I)Cl，Bpy之存在莫耳量5.8x 10^{-4}mol。聚合反應係於110℃進行45小時。聚合物以100%產率獲得。$M_{n,SEC}$ 9,600完全吻合 $M_{n,th.}$ 9,600。所得聚合物具有M_w/M_n2.0。

實例20

六臂星形PSt聚合物係依實例3之程序製備，但$C_6(CH_2Br)_6$(1.53 x 10^{-5}mol)用以替代1-PECl。聚合物以90%產率獲得。$M_{n,SEC}$ 24,100接近吻合 $M_{n,th.}$ 26,800。所得聚合物具有M_w/M_n1.25。

實例21

含有COOH端基之端末官能基PSt係依實例3之程序製備，但2-氯丙酸(1.74 x 10^{-5}mol)用以替代1-PECl，及反

（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

五、發明說明（71）

應進行14小時。聚合物以50%產率獲得，$M_{n,SEC}$ =39,600，M_w/M_n=1.45。

實例22

一種具有兩個溴端基之telechelic PMMA聚合物係於100℃於乙酸乙酯依實例3之程序製備，但$C_6H_4(CH_2Br)_2$ (1.00 x 10^{-4}mol)用以替代1-PECl，0.5 gMMA用作單體，使用2.00 x 10^{-4} mol CuCl，Bpy之存在莫耳量5.2 x 10^{-4} mol。8小時後，聚合物以100%產率獲得。$M_{n,SEC}$ =4,800密切吻合 $M_{n,th.}$ 5,000，所得聚合物具有M_w/M_n1.35。

實例23

溴化氫奪取實例22生產的溴官能基PMMA（藉已知之方法）可得具有烯烴端基之telechelic(共)聚合物，由此藉依序氫硼化／氧化反應（藉已知之方法）可生成具第一醇端基之telechelic(共)聚合物。（藉已知之方法）硝化／還原可得對應於胺端基之telechelic(共)聚合物。

溴端基之telechelic(共)聚合物(Br-P_n-Br)可以一或二步驟轉成其它基如下：

$$Br\text{-}P_n\text{-}Br \xrightarrow{NaN_3} N_3\text{-}P_n\text{-}N_3$$

$$\xrightarrow{KCN} NC\text{-}P_n\text{-}CN$$

$$\xrightarrow[2)\ NaOH]{1)\ CH_3COOK} HO\text{-}P_n\text{-}OH$$

$$BrCH_2CH_2\text{-}P_n\text{-}CH_2CH_2Br \xrightarrow{-\ 2\ HBr} H_2C{=}CH\text{-}P_n\text{-}CH{=}CH_2$$

實例24

（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（72）

具兩個溴端基和兩個中央溴基之端末官能基和鏈內官能基PSt係於100℃係依實例３之程序製備，但0.900 x 10^{-4}mol溴仿用以替代1-PECl，使用0.5g苯乙烯，使用1.5 x 10^{-4}mol CuCl，Bpy之存在莫耳量3.2 x 10^{-4}mol。20小時後，聚合物以90%產率獲得。$M_{n,SEC}$ 4,500吻合 $M_{n,th.}$ 5,000。所得聚合物具有M_w/M_n1.45。所得聚合物可依實例23所述程序轉成另外四種官能基PSt。

使用CuCl/Bpy以外之過渡金屬錯合物進行苯乙烯之多種ATRP，摘述於表８，使用CuCl/Bpy以外之過渡金屬錯合物進行甲代丙烯酸甲酯之多種ATRP，摘述於表９。

（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（73）

表 8

於CuCl/Bpy以外之其它過渡金屬錯合物存在下，進行苯乙烯之多種ATRP

引發劑	Mt	L	溫度	時間	轉化率	Mn,th	Mn,SEC	Mw/Mn
M	M	M	℃	h				
AIBN	CuCl2	Bpy	130	3.5h	0.85	7500	6100	2.7
0.11M	0.076M	0.38						
1 - PECl	FeCl2	(EtO)3P	130	5.5	0.85	21100	19300	3.1
0.075M	0.075	0.375						
1-PECl	CuCl/CuCl2	Bpy	130	21	0.80	95500	72500	1.45
0.0075M	0.0075M/"	0.038M						
AIBN	CuCl2	bpy	130	21	0.90	25000	18500	1.8
0.034M	0.06	0.14						
AIBN			130	21	0.6		544000	4.50
0.034								
1-PECl	RuCl2(PPh3)3		130	13	0.9	18400	18300	2.2
0.044M	0.037M							

（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

A7
B7

五、發明說明（74）

表 9

於 CuCl/Bpy 以外之其它過渡金屬錯合物存在下之 MMA ATRP

引發劑	Mt	L	溫度(°C)	時間	轉化率	Mn,th	Mn,SEC	Mw/Mn
(M)	(M)	(M)		hr				
2-ClEPN	FeCl2	PPh3	130	5	0.85	8460	63100	2.1
0.047M	0.021M	0.073						
"	FeCl2	PPh3	130	5	0.80	8000	65100	1.8
	0.042	0.14						
"	FeCl2	PPh3	130	5	0.85	8500	38600	1.76
	0.047	0.28						
"	FeCl2	PPh3	130	5	0.90	8700	71700	2.1
	0.084	0.3						

（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

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：新穎的（共）聚合物以及一種依據原子（或基團）轉移之自由基聚合作用的新穎聚合方法(二)）

一種基於一種過渡金屬（例如Cu(I)/Cu(II)）間之氧化還原反應之新穎聚合方法（原子轉移基團聚合反應，或稱ATRP）可提供苯乙烯，（甲代）丙烯酸酯，及其它可基團聚合單體之“活性”或可經控制的基團聚合反應。使用多種簡單有機鹵化物作爲模式鹵原子轉移前驅物（引發劑）及使用過渡金屬錯合物作爲模式鹵原子轉移促進劑（觸媒），“活性”基團聚合反應獲得具有以△[M]／[I]。表示之預定數均分子量（高達Mn＞10^5）及出乎意外的狹窄分子量分佈(M_w/M_n)低抵1.15之（共）聚合物。自由基團中

（接下頁）

英文發明摘要（發明之名稱：NOVEL (CO) POLYMERS AND A NOVEL POLYMERIZATION PROCESS BASED ON ATOM (OR GROUP) TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION五）

A new polymerization process (atom transfer radical polymerization, or ATRP) based on a redox reaction between a transition metal (e.g., Cu(I)/Cu(II), provides "living" or controlled radical polymerization of styrene, (meth)acrylates, and other radically polymerizable monomers. Using various simple organic halides as model halogen atom transfer precursors (initiators) and transition metal complexes as a model halogen atom transfer promoters (catalysts), a "living" radical polymerization affords (co)polymers having the predetermined number average molecular weight by $\Delta[M]/[I]_0$ (up to $M_n > 10^5$) and a surprisingly narrow molecular weight

（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：　　）

（承上頁）

間物參與ATRP可由端基分析及聚合反應之立體化學證實。此外，曾經使用本方法合成多種形態聚合物（例如嵌段，散亂，星形，端末官能基及鏈內官能基共聚物〔例如苯乙烯與甲基（甲代）丙烯酸酯〕）共聚物。本發明涵蓋之聚合物產物可廣泛用作塑膠，彈性體，粘著劑，乳化劑，熱塑彈性體等。

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

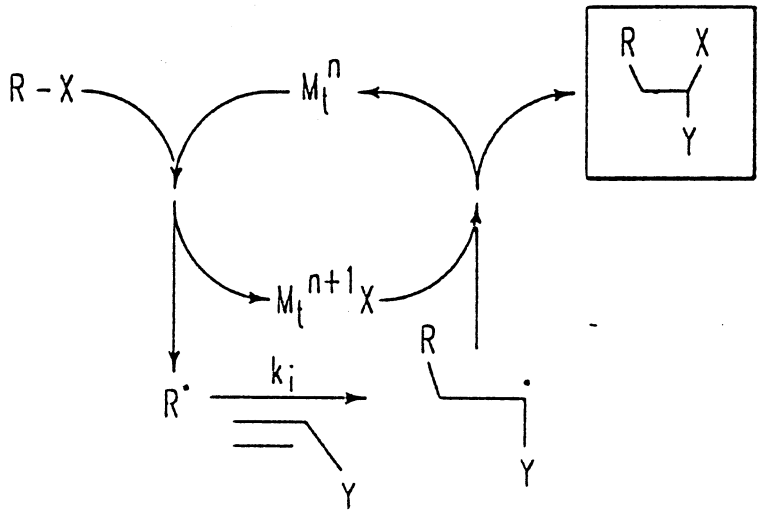
distribution (M_w/M_n), as low as 1.15. The participation of free radical intermediates in ATRP is supported by end-group analysis and stereochemistry of the polymerization. In addition, polymers with various topologies (e.g., block, random, star, end-functional and in-chain functional copolymers [for example, of styrene and methyl (meth)acrylate]) have been synthesized using the present process. The polymeric products encompassed by the present invention can be widely used as plastics, elastomers, adhesives, emulsifiers, thermoplastic elastomers, etc.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

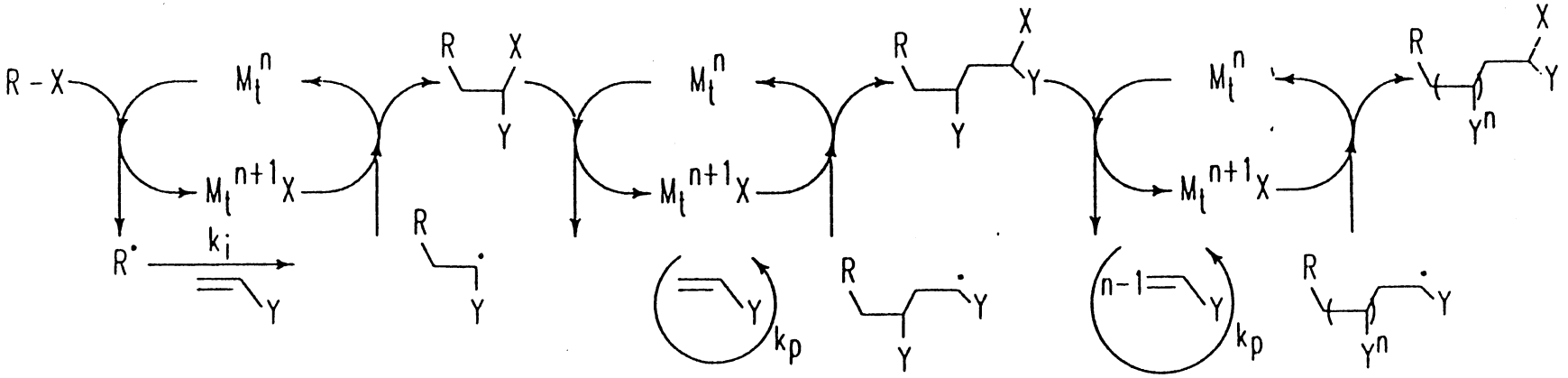
裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

双面影印

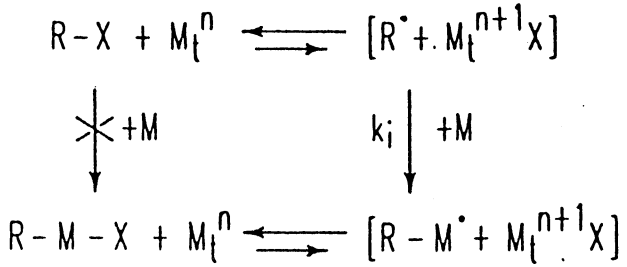


第 1 圖



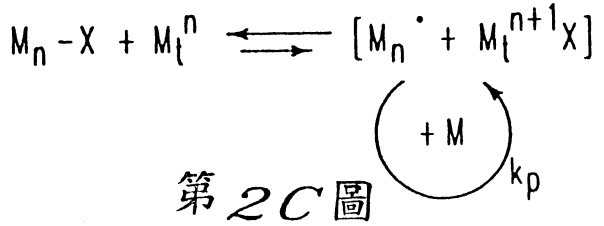
第2A圖

INITIATION:

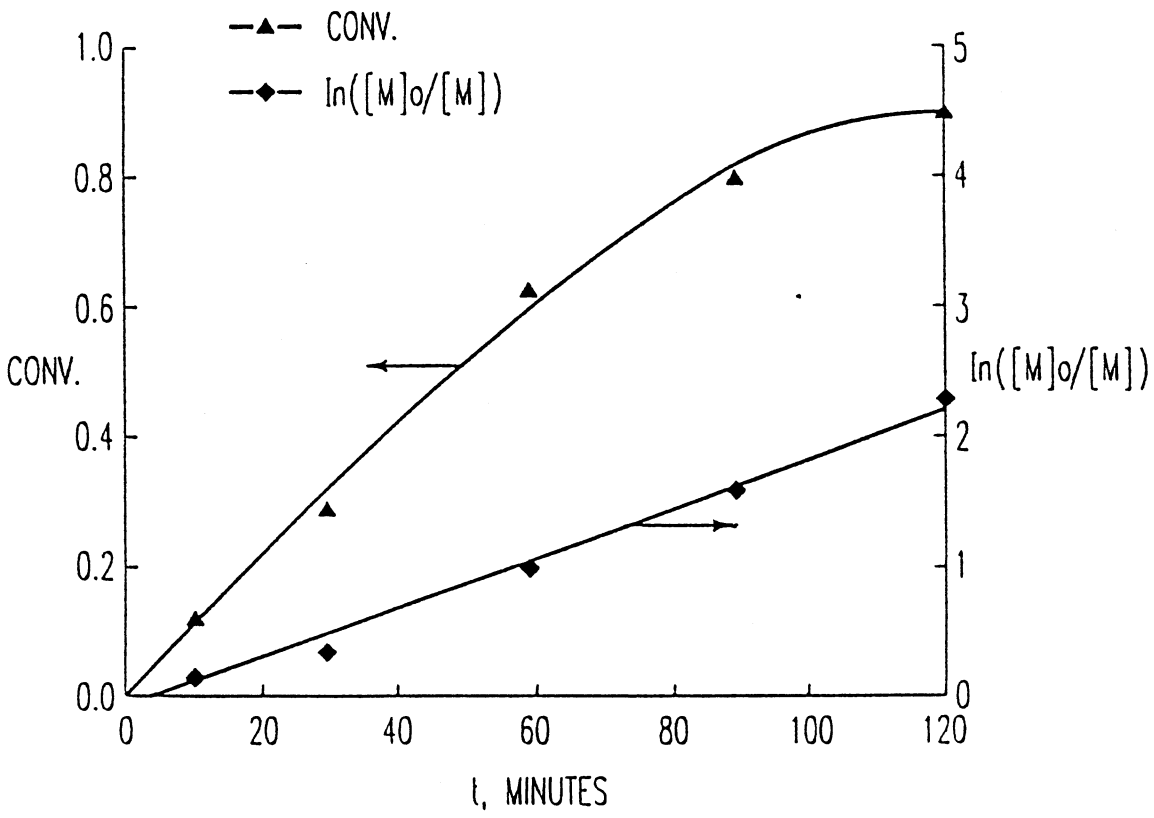


第2B圖

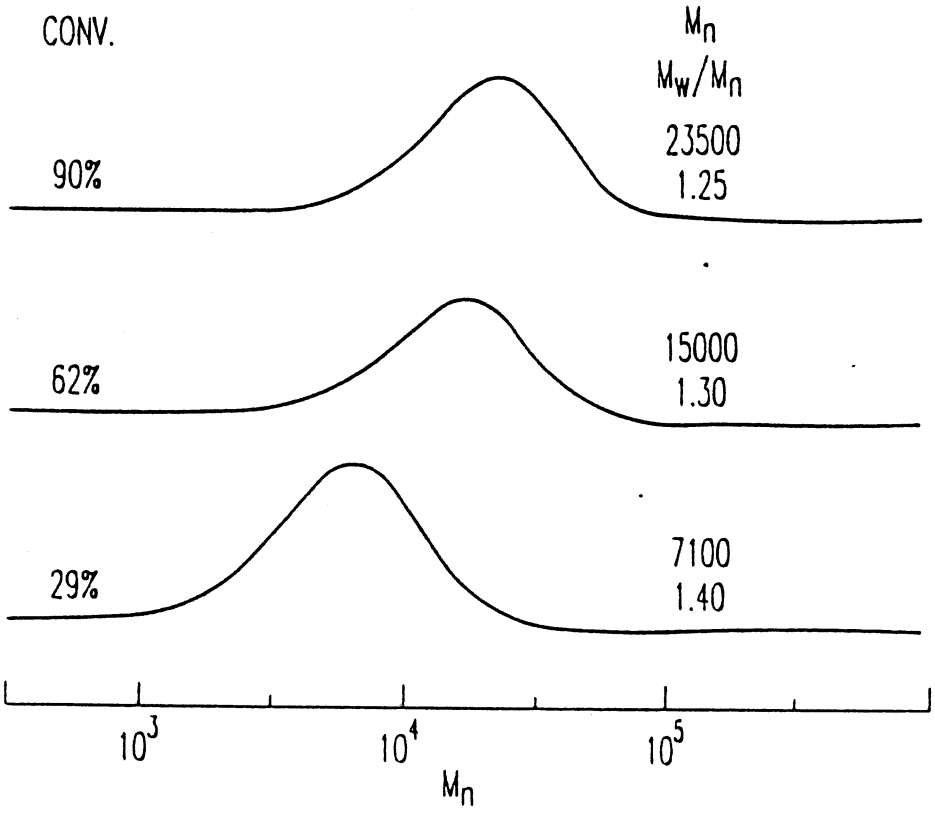
PROPAGATION:



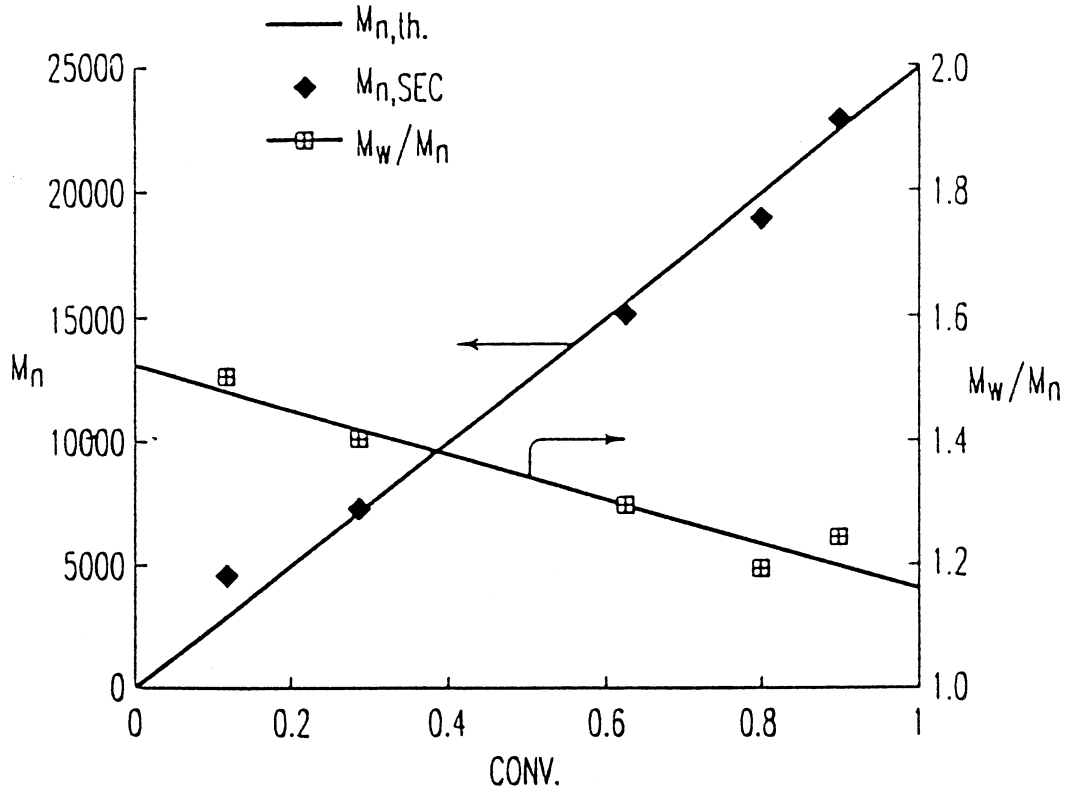
第2C圖


CONV.
ln([M]o/[M])
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
CONV.
5
4
3
2
1
0
ln([M]o/[M])
0
20
40
60
80
100
120
t, MINUTES

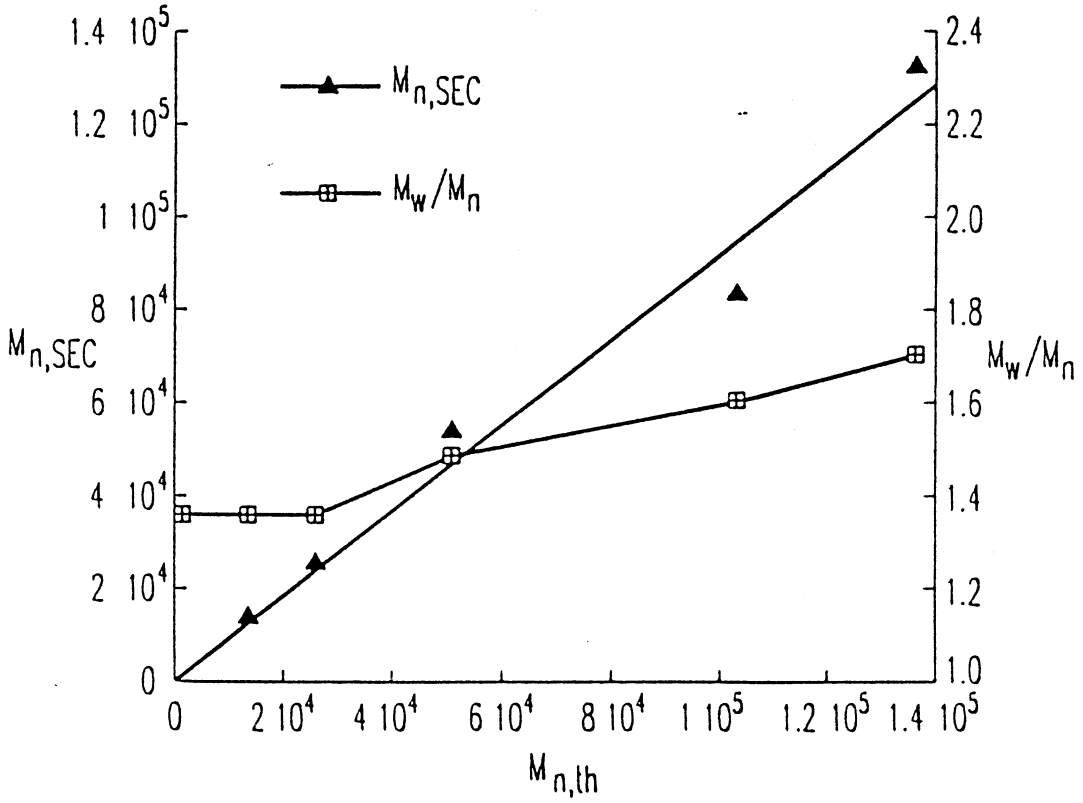
第 3 圖


CONV.
M_n
M_w/M_n
90%
23500
1.25
62%
15000
1.30
29%
7100
1.40
10^3
10^4
10^5
M_n

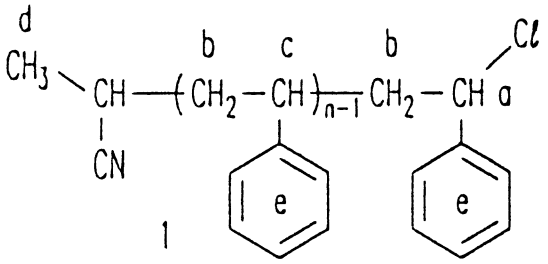
第 4 圖


Mn,th.
Mn,SEC
Mw/Mn
25000
20000
15000
10000
5000
0
Mn
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
Mw/Mn
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
CONV.

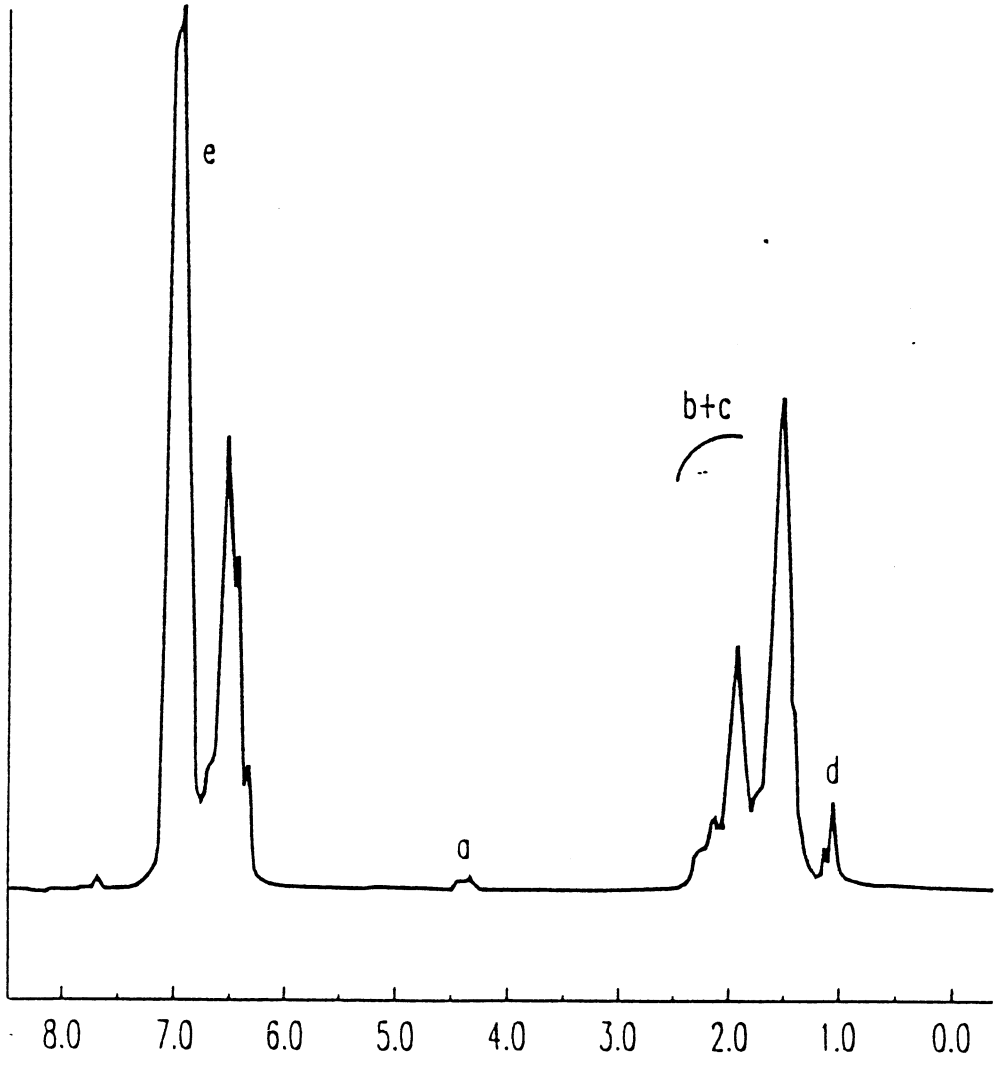
第 5 圖


Mn,SEC
Mw/Mn
1.4 10^5
1.2 10^5
1 10^5
8 10^4
6 10^4
4 10^4
2 10^4
0
Mn,SEC
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
Mw/Mn
0
2 10^4
4 10^4
6 10^4
8 10^4
1 10^5
1.2 10^5
1.4 10^5
Mn,th

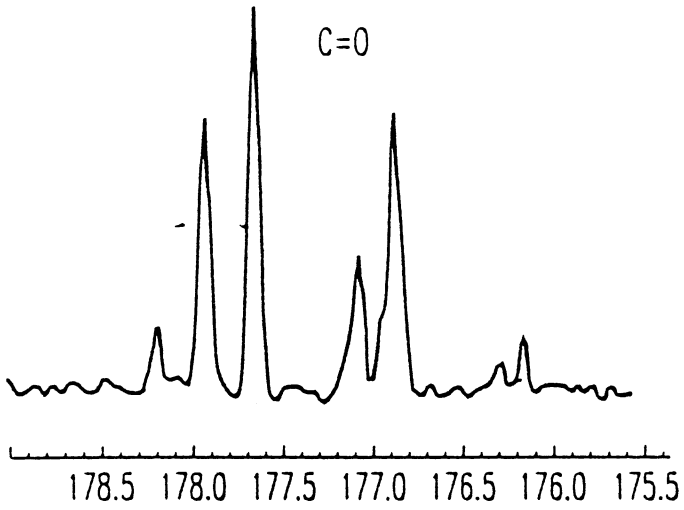
第 6 圖


d
b
c
b
Cl
CH3
CH
CH2
CH
n-1
CH2
CH
a
CN
e
e
1

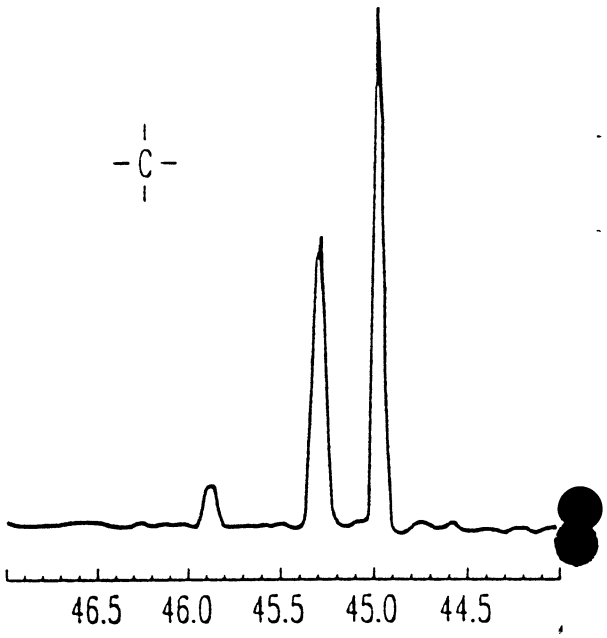
第7A圖


e
b+c
a
d
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0

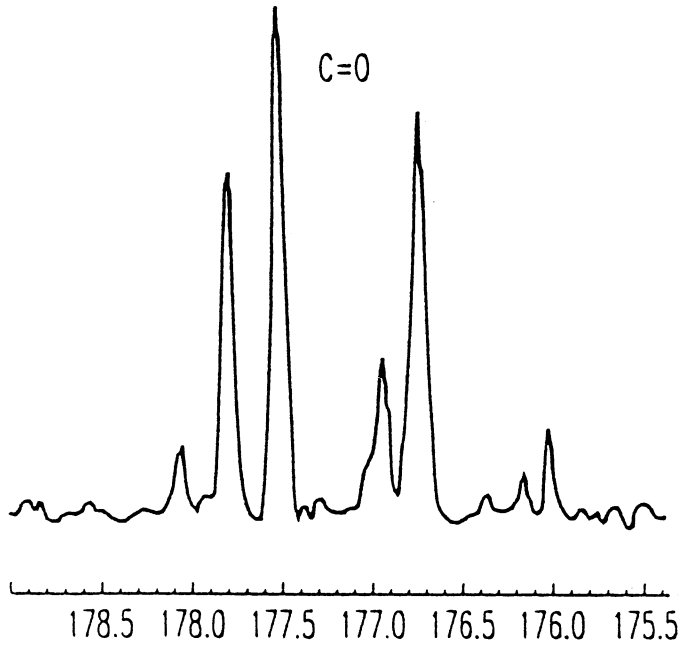
第7B圖



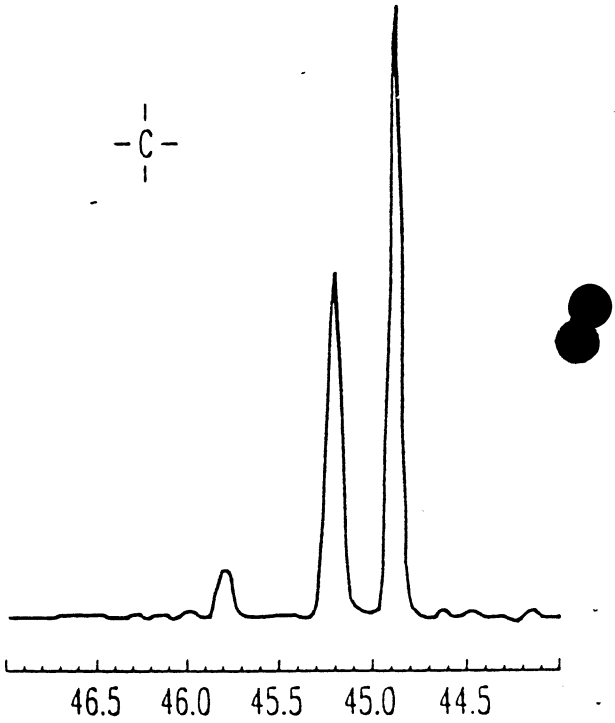
第8A圖



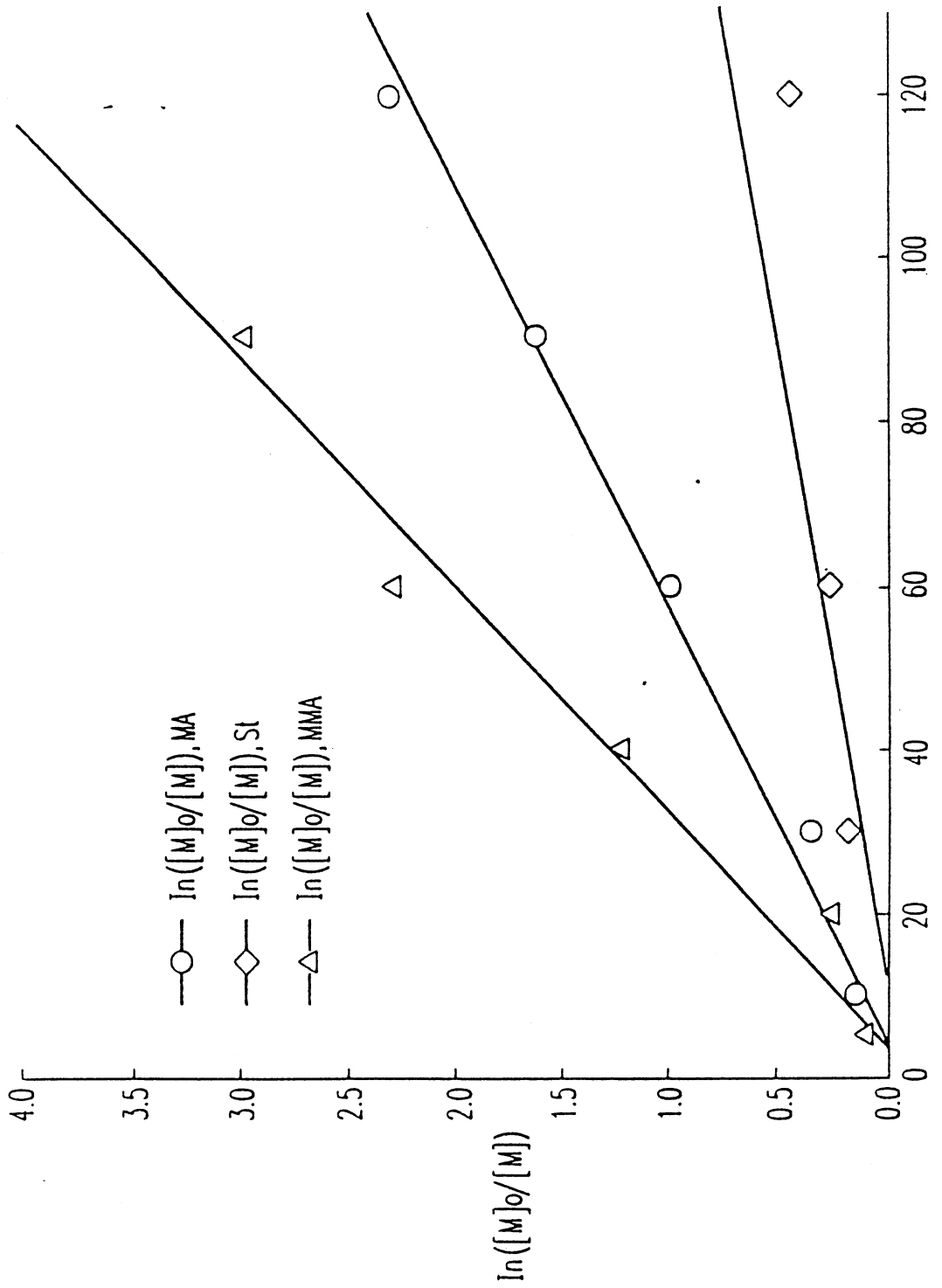
第8A'圖



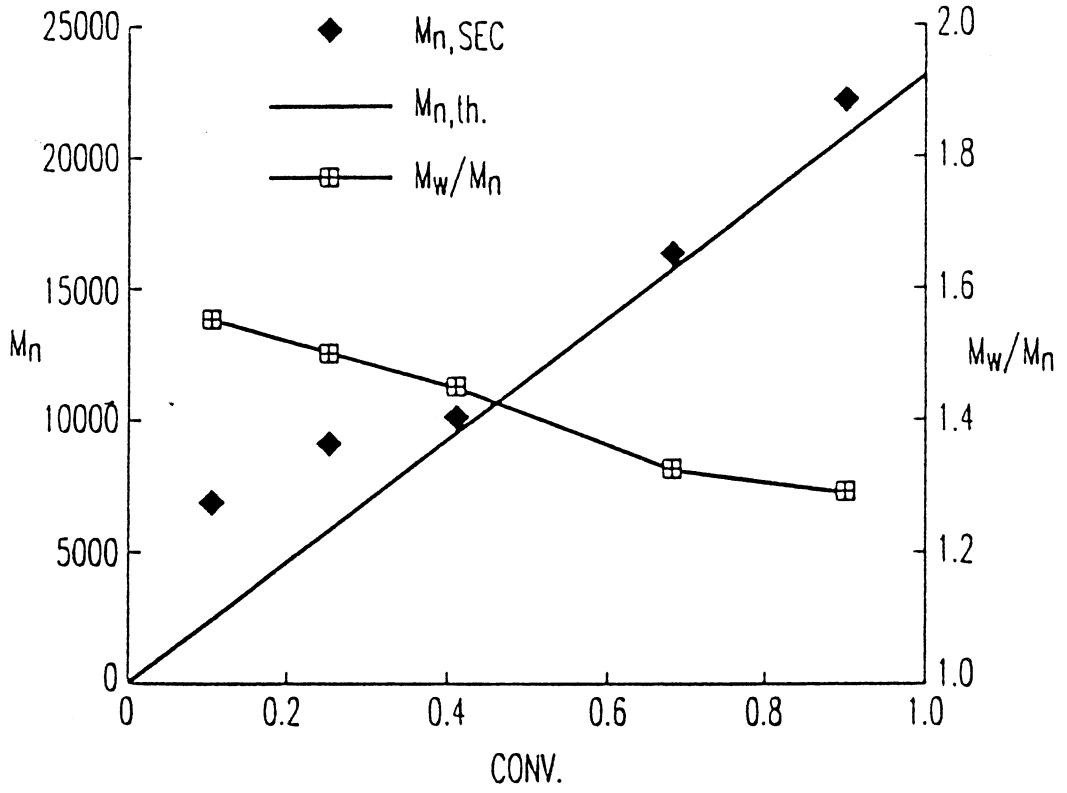
第8B圖



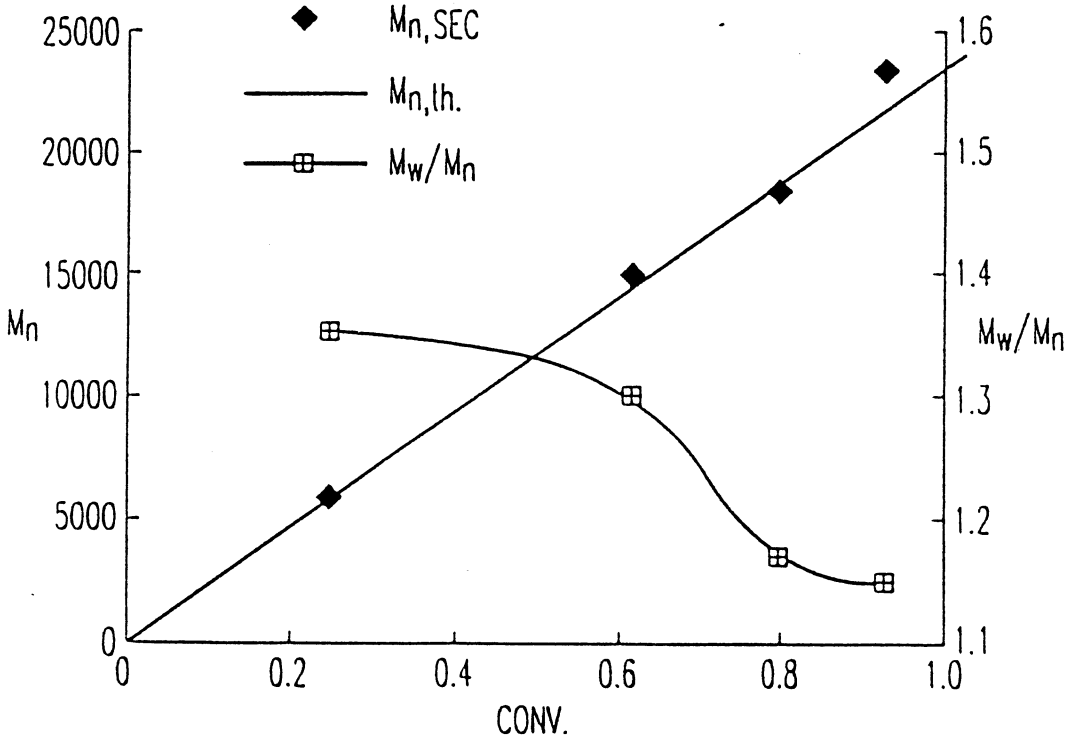
第8B'圖


ln([M]o/[M]), MA
ln([M]o/[M]), St
ln([M]o/[M]), MMA
ln([M]o/[M])
t, MINUTES
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
0
20
40
60
80
100
120

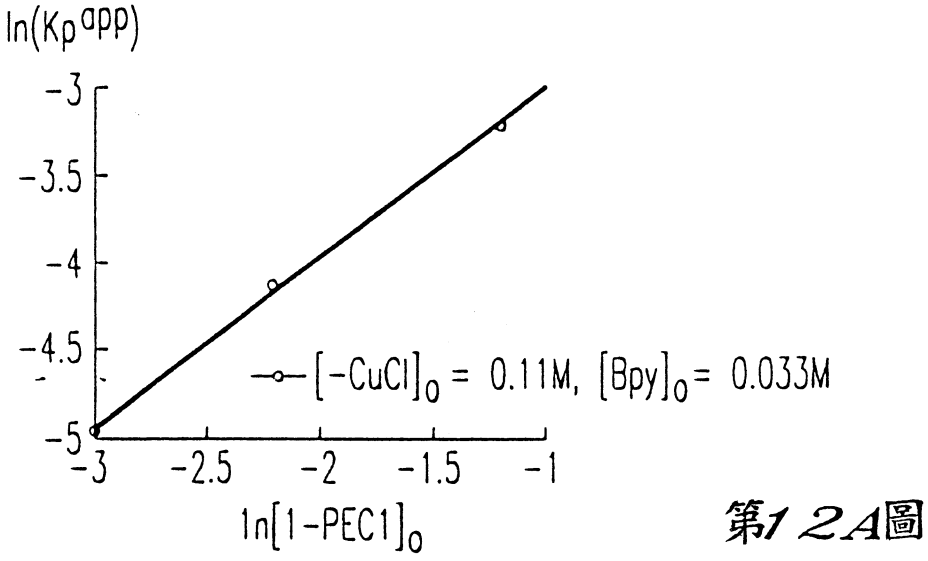
第 9 圖


Mn, SEC
Mn, th.
Mw/Mn
Mn
Mw/Mn
CONV.
25000
20000
15000
10000
5000
0
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

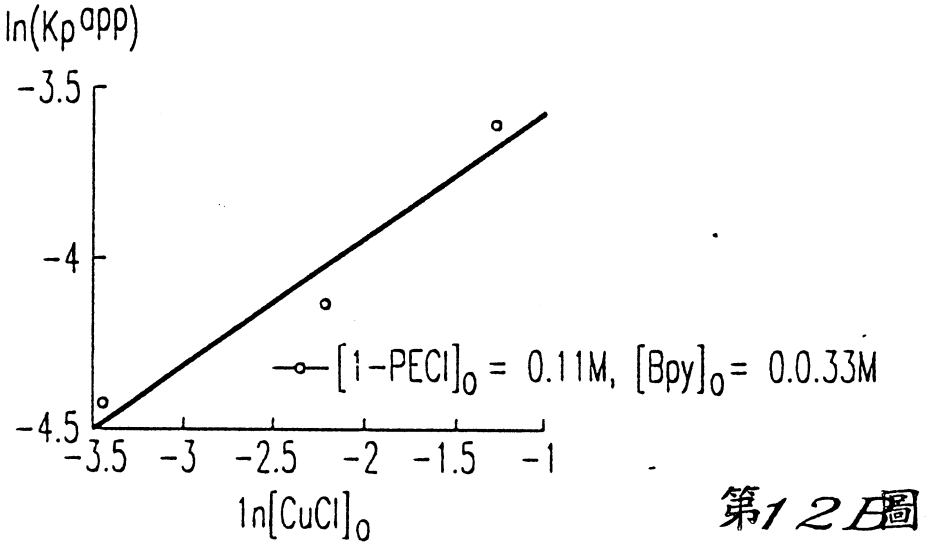
第10圖


Mn, SEC
Mn, th.
Mw/Mn
Mn
Mw/Mn
CONV.
25000
20000
15000
10000
5000
0
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

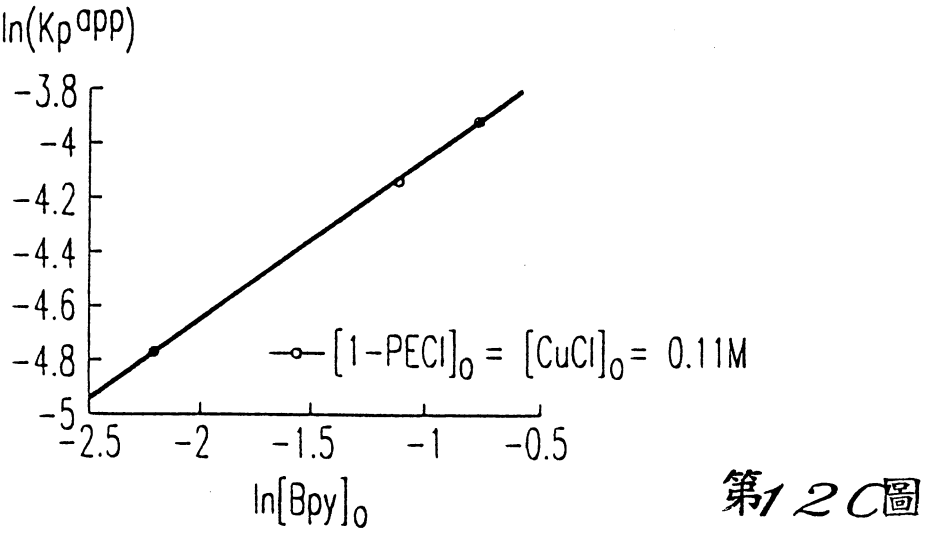
第11圖



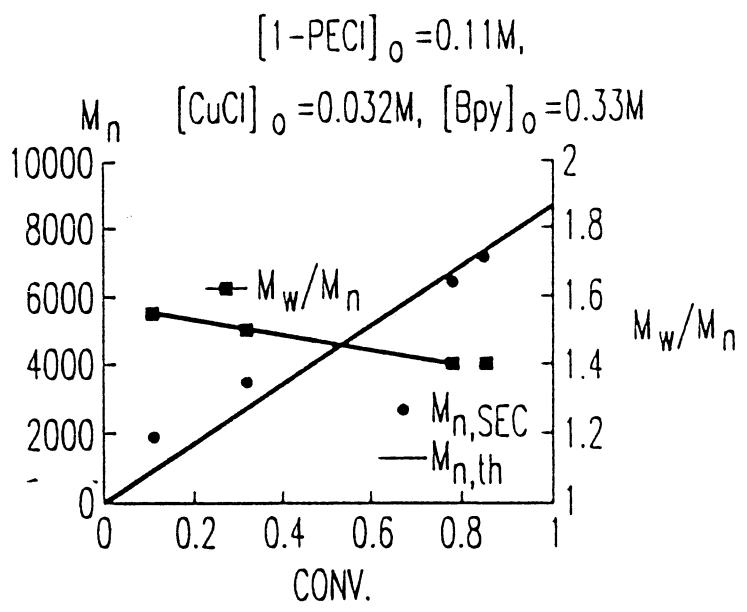
第12A圖



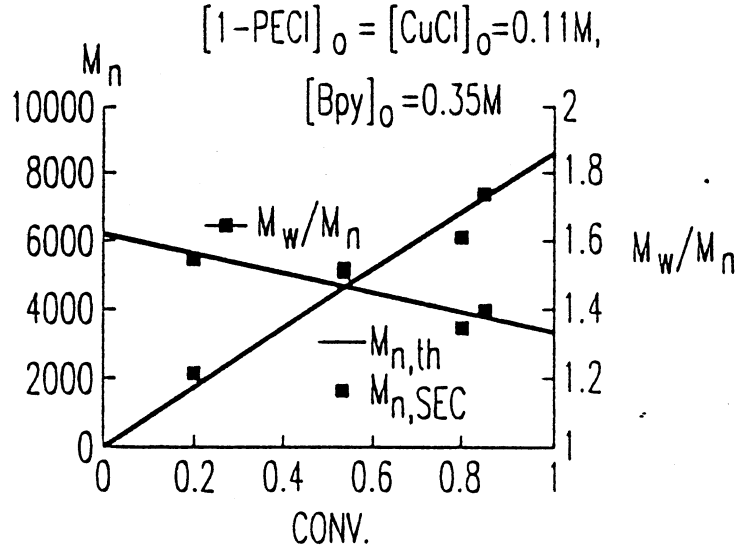
第12B圖



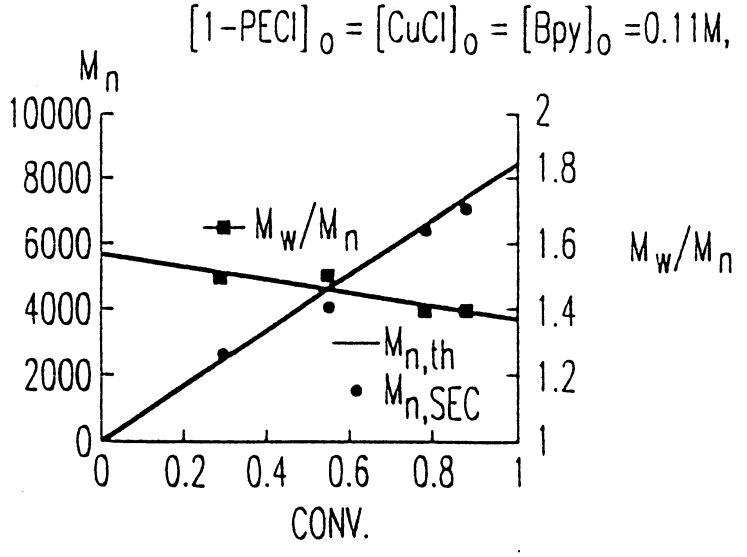
第12C圖



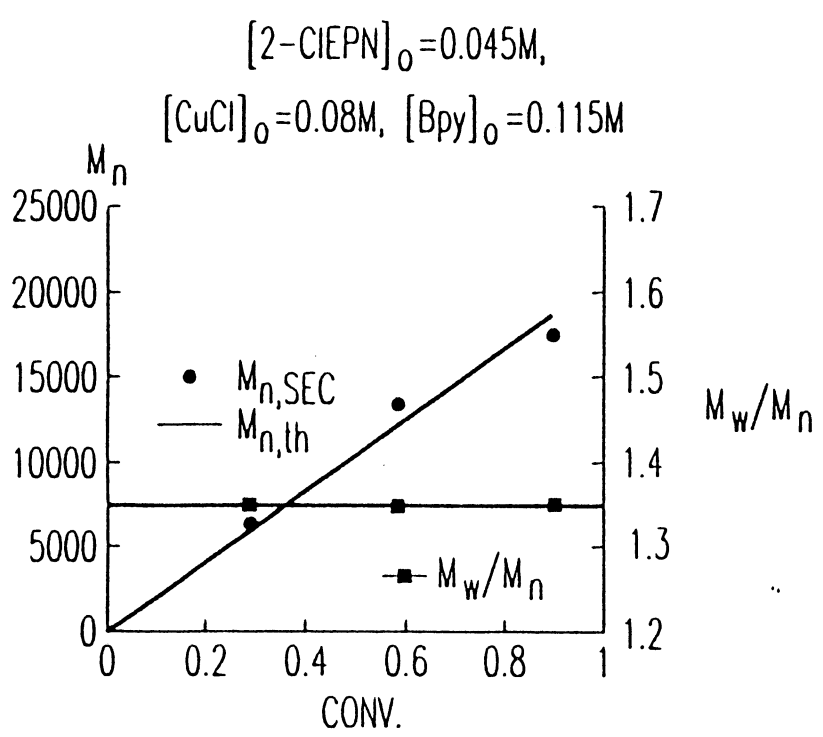
第13A圖



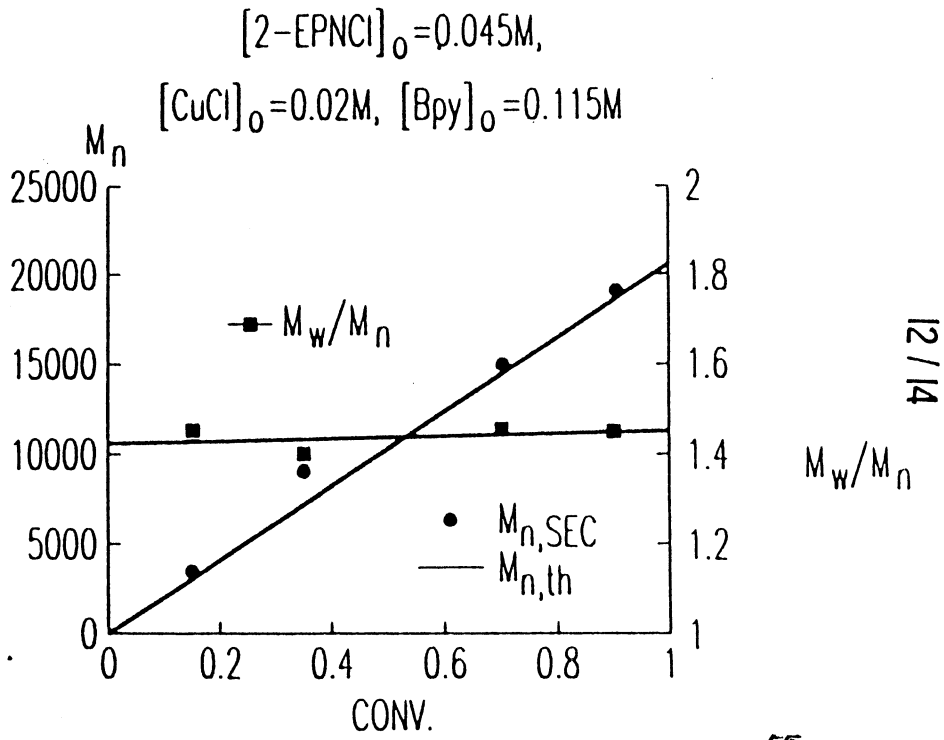
第13B圖



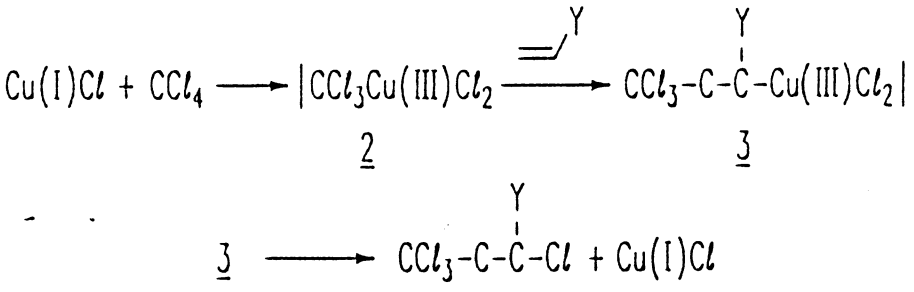
第13C圖


[2-ClEPN]$_0$=0.045M,
[CuCl]$_0$=0.08M, [Bpy]$_0$=0.115M
M_n
25000
20000
15000
10000
5000
0
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
M_w/M_n
$M_{n,SEC}$
$M_{n,th}$
M_w/M_n
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
CONV.

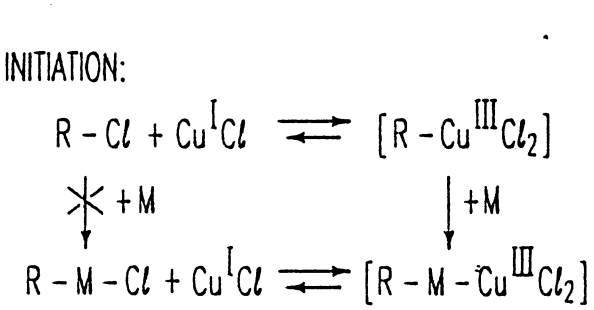
第14A圖


[2-EPNCl]$_0$=0.045M,
[CuCl]$_0$=0.02M, [Bpy]$_0$=0.115M
M_n
25000
20000
15000
10000
5000
0
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
M_w/M_n
M_w/M_n
$M_{n,SEC}$
$M_{n,th}$
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
CONV.

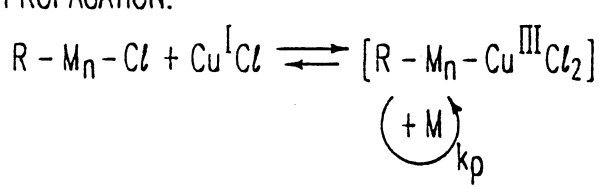
第14B圖



第 15 圖

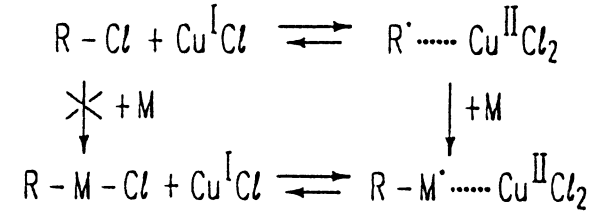


第16A圖



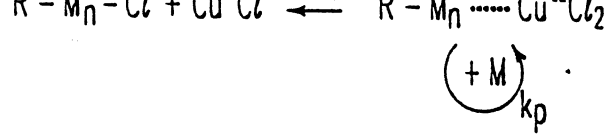
第16B圖

INITIATION:

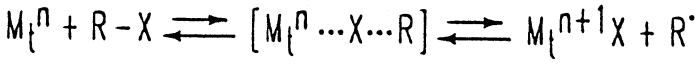


第17A圖

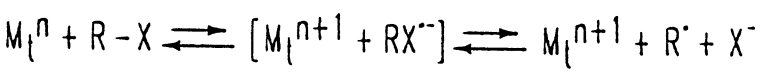
PROPAGATION:



第17B圖



第18A圖



第18B圖

P116

六、申請專利範圍

第091106374號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：95年1月

1. 一種（共）聚合物，其包含有

一種或多種自由基地可（共）聚合單體，其中該聚合物表現一由自由基聚合方法所形成之材料的立體化學及微結構（由立體異構及順序分布所界定），且顯現一少於2.0之分子量分布；

一引發劑殘基，其中該殘基非為一四氯化碳引發劑之殘基；

一熱穩定端基團，其係選自下列基團構成的群組：鹵素、Cl、Br、I、OH、CN、N_3、OR^{10}、SR^{14}、SeR^{14}、$OC(=O)R^{14}$、$OP(=O)R^{14}$、$OP(=O)(R^{14})_2$、$O-N(R^{14})_2$、羧酸鹵化物、H、NH_2、COOH，以及烯烴端基團，於此R^{14}為芳基、直鏈，或是分支的C_1-C_{20}烷基基團，或是若有$N(R^{14})_2$基團存在，則兩個R^{14}基團可結合形成一個5-、6、或7-員雜環系環，並且R^{10}為1至20個碳的烷基，或是1至20個碳的烷基其中各個氫原子可分別以鹵陰離子取代、2至20個碳原子的烯基、2至10個碳原子的炔基、苯基、以1至5個鹵素原子或是具有1至4個碳原子之烷基基團取代的苯基、芳烷基、芳基、經烷基取代芳基，於此該芳基基團為苯基或是經取代苯基，以及該烷基基團有1至6個碳原子

。

2. 如申請專利範圍第1項之(共)聚合物，其中至少該殘基

六、申請專利範圍

與端基團之一者包含一官能基團。

3. 如申請專利範圍第1項之(共)聚合物，其中至少該殘基與端基團可被修飾以於一後續的化學反應中使用。

4. 一種嵌段共聚物，其包含有兩種或多種的自由基可（共）聚合單體之嵌段單元，其中該嵌段共聚物於一鏈端具有一得自引發劑的殘基，而於該聚合物鏈的另一端，係擇自由下列所構成群組中之一者：自由基可轉移原子、自由基可轉移基團、鹵素、Cl、Br、I、OH、CN、N_3、OR^{10}、SR^{14}、SeR^{14}、$OC(=O)R^{14}$、$OP(O)R^{14}$、$OP(=O)(R^{14})_2$、$O-N(R^{14})_2$、羧酸鹵化物、H、NH_2、COOH，以及烯烴端基團，於此R^{14}為芳基、直鏈，或是分支的C_1-C_{20}烷基基團，或是若有$N(R^{14})_2$基團存在，則兩個R^{14}基團可結合形成一個5-、6、或7-員雜環系環，並且R^{10}為1至20個碳的烷基，或是1至20個碳的烷基其中各個氫原子可分別以鹵陰離子取代、2至20個碳原子的烯基、2至10個碳原子的炔基、苯基、以1至5個鹵素原子或是具有1至4個碳原子之烷基基團取代的苯基、芳烷基、芳基、經烷基取代芳基，於此該芳基基團為苯基或是經取代苯基，以及該烷基基團為1至6個碳原子之烷基基團。

5. 如申請專利範圍第4項之嵌段共聚物，其中該自由基可(共)聚合的單體係擇自由極性或非極性單體所構成的群組。

6. 一種嵌段共聚物，其包含有：

六、申請專利範圍

至少兩種得自一種或多種自由基可(共)聚合單體之單元，其中各單元於微結構及長度上實質上係相似，以使該分子量分布少於2；以及

一得自於該共聚物之引發劑連接該單元端的殘基；以及

附接至該等單元上之擇自由下列所構成群組中之一者：自由基可轉移原子、自由基可轉移基團、鹵素、Cl、Br、I、OH、CN、N_3、OR^{10}、SR^{14}、SeR^{14}、$OC(=O)R^{14}$、$OP(=O)R^{14}$、$OP(=O)(R^{14})_2$、$O-N(R^{14})_2$、羧酸鹵化物、H、NH_2、COOH，以及烯烴端基團，於此R^{14}為芳基、直鏈，或是分支的C_1-C_{20}烷基基團，或是若有$N(R^{14})_2$基團存在，則兩個R^{14}基團可結合形成一個5-、6、或7-員雜環系環，並且R^{10}為1至20個碳的烷基，或是1至20個碳的烷基其中各個氫原子可分別以鹵陰離子取代、2至20個碳原子的烯基、2至10個碳原子的炔基、苯基、以1至5個鹵素原子或是具有1至4個碳原子之烷基基團取代的苯基、芳烷基、芳基、經烷基取代芳基，於此該芳基基團為苯基或是經取代苯基，以及該烷基基團有1至6個碳原子。

7. 一種共聚物，其包含有：

得自自由基可(共)聚合單體之單元，其中該共聚物係藉偶合兩種聚合物鏈而形成，如此使得實質上各聚合物鏈於實質上各聚合物鏈端存在有一引發劑殘基，其中該聚合物有一少於2之分子量分布。

六、申請專利範圍

8. 一種共聚物，其包含有得自兩種或多種自由基可(共)聚合單體之單元，其中該共聚物係為統計的，週期的或序列的共聚物，同時展現少於2.0的分子量分布與於主要地該聚合物鏈之各端的熱穩定官能基。

9. 一種共聚物，其包含有得自一種或多種自由基可(共)聚合單體之單元，且係藉由使用具有兩種以上之自由基可轉移原子或基團之引發劑形成，其中該共物具有三種或多種衍生自一包含於該共聚物之引發劑之殘基中的聚合物鏈，並且各聚合物鏈於該聚合物鏈端具有擇自由下列自由基可轉移構成群組中之一者：自由基可轉移原子，自由基可轉移基團，於該等自由基可轉移原子上以習知化學方法形成的基團及於該等自由基可轉移基團上以習知化學方法形成的基團。

10. 一種共聚物，其包含有得自兩種或多種自由基可(共)聚合單體之單元，其中該共聚物具有一組成，該組成隨著該聚合物鏈的長度由端至端以於聚合反應期間該等單體相對反應比例及該等單體之即時濃度為基礎變化。

11. 如申請專利範圍第1項之(共)聚合物，其中該(共)聚合物係擇自由下列構成之群組：聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、聚甲代丙烯酸甲酯及聚異丙烯；其於聚合物鏈之一端具有一得自自由基引發劑的殘基，而於該聚合物鏈的另一端具有一自由基可轉移基團。

六、申請專利範圍

12.如申請專利範圍第4項之嵌段共聚物，其中該嵌段共聚物為聚(苯乙烯-嵌段-丙烯酸甲酯)或是聚(丙烯酸甲酯-嵌段-苯乙烯)(共)聚合物。

13.如申請專利範圍第6項之嵌段共聚物，其中該嵌段共聚物為聚(苯乙烯-嵌段-丙烯酸酯-嵌段-苯乙烯)共聚物，其於該聚合物鏈的各端具有一自由基可轉移原子或基團。

14.如申請專利範圍第1項之(共)聚合物，其中該(共)聚合物係擇自下列群組：線性、單官能性、星狀及立體異構聚苯乙烯，線性及星狀聚丙烯酸甲酯，聚丙烯酸丁酯，聚甲代丙烯酸甲酯，及聚異丙烯；其中該等(共)聚合物顯示一由自由基聚合作用所製備之聚合物的立體異構性。

15.如申請專利範圍第8項之共聚物，其係由(共)聚合聚乙烯及一擇自丙烯酸甲酯及甲代丙烯酸甲酯之單體製備產生一聚合物，於其中該(共)聚合物具有一組成，該組成其隨著該(共)聚合物之長度，以該(共)聚合物以該等單體相對反應比例及該等單體之即時濃度為基礎變化。

16.如申請專利範圍第10項之共聚合物，其係由(共)聚合聚乙烯及一擇自丙烯酸甲酯及甲代丙烯酸甲酯之單體製備產生一聚合物，於其中該(共)聚合物具有一組成，該組成以一可預期的方式隨著該(共)聚合物以該等單體相對反應比例及該等單體之即時濃度為基礎

六、申請專利範圍

變化。

17.一種(共)聚合物，表現一由自由基聚合方法所形成之聚合物的立體化學及微結構（由立體異構及順序分布所界定），顯現一少於2.0之分子量分布，與可計算的數均分子量分布，其具有下列化學式：

$$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}(M^1)_p\text{-}X，$$

$$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}(M^1)_p\text{-}(M^2)_p\text{-}X，$$

$$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}(M^1)_p\text{-}(M^2)_p\text{-}(M^3)_p\text{-}X，或$$

$$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}(M^1)_p\text{-}(M^2)_p\text{-}(M^3)_p\text{-}\ldots\text{-}(M^t)_p\text{-}X$$

其中：

X係選自由下述所構成之群組：Cl、Br、I、OR^{10}、SR^{14}、SeR^{14}、$O\text{-}N(R^{14})_2$、$S\text{-}C(=S)N(R^{14})_2$、H、OH、$N_3$、$NH_2$、COOH和$CONH_2$、鹵素、$OC(=O)R^{14}$、$OP(=O)R^{14}$、$OP(=O)(R^{14})_2$、羧酸鹵化物，以及烯烴端基團，於此$R^{14}$為芳基，或為一直鏈，或是分支的$C_1\text{-}C_{20}$烷基基團，或是若有$N(R^{14})_2$基團存在，則兩個$R^{14}$基團可結合形成一個5-、6、或7-員雜環系環，並且R^{10}為1至20個碳的烷基，或是1至20個碳的烷基其中各個氫原子可分別以鹵陰離子取代、2至20個碳原子的烯基、2至10個碳原子的炔基、苯基、以1至5個鹵素原子或是具有1至4個碳原子之烷基基團取代的苯基、芳烷基、芳基、經烷基取代芳基，於此該芳基基團為苯基或是經取代苯基，以及該烷基基團為1至6個碳原子之烷基基團，其中

六、申請專利範圍

R^{10}為具有1至20碳原子之烷基，其中各個氫原子可分別地為鹵陰離子所置換，R^{14}為芳基或直鏈或分支C_1-C_{20}烷基，而若存在有$N(R^{14})_2$基，則兩個R^{14}基可接合以生成一5-或6-員雜環系環；及

R^{11}、R^{12}及R^{13}各自分別選自H、鹵原子、C_1-C_{20}烷基、C_3-C_8環烷基、$C(=Y)R^5$、$C(=Y)NR^6R^7$、COCl、OH、CN、C_2-C_{20}烯基、C_2-C_{20}炔基、環氧乙烷基、縮水甘油基、芳基、雜環基、芳烷基、芳烯基、C_1-C_6烷基，其中一個至全部氫原子為鹵原子所置換，以及C_1-C_6烷基係為1至3個選自C_1-C_4烷氧基、芳基、雜環基、$C(=Y)R^5$、$C(=Y)NR^6R^7$、環氧乙炔基和縮水甘油基之取代基所取代；

於此Y是NR^8或O；

此處R^5為一具有1至20碳原子之烷基、具有1至20碳原子之烷氧基、芳氧基或雜環氧基；及R^6及R^7分別為H或具有1至20碳原子之烷基，或R^6與R^7共同形成2至5個碳原子之伸烷基，因而形成一3至6員環；而使得，R^{11}、R^{12}和R^{13}中不超過二者為H，且R^8是H，直鏈或分支的C_1-C_{20}烷基或芳基；

M^1，M^2，M^3，....至M^t各自為衍生自一自由基可(共)聚合單體的單體，該單體係被選擇，而使得毗鄰段中之單體不相同，t為一大於3之整數，p為對各個嵌段之平均聚合程度獨立地被選擇，其使得各嵌段之數均分子量至高為250,000 g/mol；

六、申請專利範圍

有下列通式者：

$X-(M^1)_p-(R^{12}R^{13}C)-(R^{11})-(M^1)_p-X$，

$X-(M^2)_p-(M^1)_p-(R^{12}R^{13}C)-(R^{11})-(M^1)_p-(M^2)_p-X$，

$X-(M^3)_p-(M^2)_p-(M^1)_p-(R^{12}R^{13}C)-(R^{11})-(M^1)_p-(M^2)_p-(M^3)_p-X$，

或是 $X-(M^t)_p-\ldots-(M^3)_p-(M^2)_p-(M^1)_p-(R^{12}R^{13}C)-(R^{11})-(M^1)_p-(M^2)_p-(M^3)_p-\ldots-(M^t)_p-X$，

其中R^{11}、R^{12}、R^{13}、X、M^1、M^2、M^3、....至M^t和p定義如前；但不包括於R^{11}處具有一指出之附接至其上的聚合物鏈；

具有下列通式：

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-\{(M^1)_p-X\}$，

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-\{(M^1)_p-(M^2)_p-X\}$，

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-\{(M^1)_p-(M^2)_p-(M^3)_p-X\}$，或是

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-\{(M^1)_p-(M^2)_p-(M^3)_p-\ldots-(M^t)_p-X\}$

其中$\{(M^1)_p-X\}$、$\{(M^1)_p-(M^2)_p-X\}$、$\{(M^1)_p-(M^2)_p-(M^3)_p-X\}$以及$\{(M^1)_p-(M^2)_p-(M^3)_p-\ldots-(M^t)_p-X\}$為聚合物鏈，$R^{11'}$、$R^{12'}$以及$R^{13'}$係與先前所界定之$R^{11}$、$R^{12}$以及$R^{13}$相同，但是$R^{11'}$、$R^{12'}$以及$R^{13'}$一起包含額外的2至5個聚合物鏈，於此X係如上所界定者；

M^1、M^2、$M^3\cdots M^t$，p以及t係如上所定義者，並且共聚物包含一上述組合物嵌段或接枝，且具有下述化學式：

$(R^{11}R^{12}R^{13}C)-(M^1{}_a M^2{}_b)-(M^1{}_c M^2{}_d)-(M^1{}_e M^2{}_f)-\ldots(M^1{}_\alpha M^2{}_\beta)-(M^1{}_\gamma M^2{}_\delta)X$，或是

六、申請專利範圍

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)$-{$(M^1_a M^2_b)$ -$(M^1_c M^2_d)$ -$(M^1_e M^2_f)$-...$(M^1_\alpha M^2_\beta)$ -$(M^1_\gamma M^2_\delta)X$}，

其中{$(M^1_a M^2_b)$ -$(M^1_c M^2_d)$ -$(M^1_e M^2_f)$-...$(M^1_\alpha M^2_\beta)$ -$(M^1_\gamma M^2_\delta)X$}為聚合物鏈，R^{11}、R^{12}以及R^{13}與先前所界定者相同，M^1及M^2與先前所界定者相同，以及$R^{11'}$、$R^{12'}$以及$R^{13'}$係與先前所界定之R^{11}、R^{12}以及R^{13}相同，但是$R^{11'}$、$R^{12'}$以及$R^{13'}$一起包含額外的2至5個聚合物鏈，於此X係如上所界定者；以及

a、b、c、d、e、f、α、β、γ、δ 及此等供用於任何插入嵌段之參數為單體於各個嵌段中的莫耳百分率，並且係獨立地選自a+b+c+d=100%，以及(e+f)、(α+β)及(γ+δ)之任一或是所有等於100%或是0，其中該a：b比為從100：0到0：100，該c：d比為95：5至5：95，如此c<a並且d>b，以及可實施的，該e：f比為從90：10至10：90，如此e<c並且f>d，並且於隨續的嵌段中，該第一單體對第二單體之莫耳比率的終點逐漸增加或減少，使得e：f比為5：95至95：5，使得e≠c且f≠d，並且γ：δ比為0：100至100：0，使得γ≠e且δ≠f。

18.如申請專利範圍第17項之(共)聚合物，其具有下列通式：

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)$-{$(M^1)_p$-X}，

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)$-{$(M^1)_p$-$(M^2)_p$-X}，

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)$-{$(M^1)_p$-$(M^2)_p$-$(M^3)_p$-X}，或是

六、申請專利範圍

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)$-$\{(M^1)_p$-$(M^2)_p$-$(M^3)_p$-…-$(M^t)_p$-X$\}$

其中$\{(M^1)_p$-X$\}$、$\{(M^1)_p$-$(M^2)_p$-X$\}$、$\{(M^1)_p$-$(M^2)_p$-$(M^3)_p$-X$\}$以及$\{(M^1)_p$-$(M^2)_p$-$(M^3)_p$-…-$(M^t)_p$-X$\}$為聚合物鏈，$R^{11'}$、$R^{12'}$以及$R^{13'}$係與先前所界定之R^{11}、R^{12}以及R^{13}相同，但是$R^{11'}$、$R^{12'}$以及$R^{13'}$一起包含額外的2至5個聚合物鏈，於此X係如上所界定者；

M^1、M^2、M^3…M^t，p以及t係如上所定義者，

並且共聚物包含一上述組合物嵌段或接枝。

19.如申請專利範圍第17項之(共)聚物，其具有下列通式：

$R^{11}R^{12}R^{13}C$-$(M^1_a M^2_b)$ -$(M^1_c M^2_d)$ -$(M^1_e M^2_f)$-…$(M^1_\alpha M^2_\beta)$ -$(M^1_\gamma M^2_\delta)$X，或是

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)$-$\{(M^1_a M^2_b)$ -$(M^1_c M^2_d)$ -$(M^1_e M^2_f)$-…$(M^1_\alpha M^2_\beta)$ -$(M^1_\gamma M^2_\delta)$X$\}$，

其中R^{11}、R^{12}以及R^{13}與X與先前所界定者相同，以及$R^{11'}$、$R^{12'}$以及$R^{13'}$係與先前所界定之R^{11}、R^{12}以及R^{13}相同，但是於方括號中$R^{11'}$、$R^{12'}$以及$R^{13'}$包含額外的1至5個聚合物鏈，於此X係如上所界定者；

M^1與M^2為衍生自不同自由基(共)聚合單體的單體單元，a、b、c、d、e、f、α、β、γ、δ 及此等供用於任何插入嵌段之參數為單體於各個嵌段中的莫耳百分率，並且係獨立地選自a+b+c+d=100%，以及(e+f)、(α+β)及(γ+δ)之任一或是所有等於100%或是0，其中該a：b比為

六、申請專利範圍

從100：0到0：100，該c：d比為95：5至5：95，如此c<a並且d>b，以及於此該e≠0且f≠0，該e：f比為從90：10至10：90，如此e<c並且f>d，並且於隨續的嵌段中，該第一單體對第二單體之莫耳比率的終點逐漸減少或增加，使得e：f比為5：95至95：5，使得e≠c且f≠d，並且γ：δ比為0：100至100：0，使得γ≠e且δ≠f。

20.一種聚合物，其包含：

一種或多種自由基地可(共)聚合單體，其中該(共)聚合物表現一由自由基聚合方法所形成之立體化學及微結構（由立體異構及順序分布所界定），以及

一少於2.0之分子量分布；

聚合引發劑之殘基於各個聚合物端上；以及

一超過20,000g/mol之數均分子量。

21.如申請專利範圍第20項之聚合物，其中該殘基為官能基團。

22.如申請專利範圍第20項之聚合物，其中該聚合物係選自由聚(丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸丁酯)、聚(甲代丙烯酸甲酯)，以及聚異戊二烯，其具有一自由基引發劑基團於各個聚合物鏈的一端，以及一自由基可轉移基團於各個聚合物鏈的另一端。

23.如申請專利範圍第20項之聚合物，其中該聚合物為一抗溶解的ABA嵌段共聚物，其包含有一單體，其可提

六、申請專利範圍

供一親油性性質與該(共)聚合物。

24.如申請專利範圍第23項之聚合物，其中該單體係擇自由甲代丙烯酸酯及甲代丙烯腈單體所構成的群組。

25.如申請專利範圍第20項之聚合物，其中該聚合物為一ABA無規聚合物，其中該A嵌段包含有一單體，其可提供一親油性性質與該聚合物。

26.如申請專利範圍第25項之聚合物，其中該單體係擇自由甲代丙烯酸酯及甲代丙烯腈單體所構成之群組。

27.如申請專利範圍第20項之聚合物，其中該聚合物表現一少於1.5之分子量分布。

28.一種抗溶解ABA嵌段（共）聚合物，其包含有

一種或多種自由基地可（共）聚合單體，其中該聚合物表現一由自由基聚合方法所形成之材料的立體化學及微結構（由立體異構及順序分布所界定），顯現一少於2.0之分子量分布；

位於每一個聚合物端具有聚合引發劑的熱穩定地殘基，其於低於150℃之溫度且沒有催化劑存在的情況下在每一個主要的聚合物鏈端將不會自該(共)聚合物熱分解，並且一分子量超過二單體單元，其中該A嵌段包含有一單體，其可提供一親油性性質與該聚合物。

29.如申請專利範圍第28項之抗溶解ABA嵌段(共)聚合物，其中該可提供一親油性性質與該(共)聚合物之單體係擇自由甲代丙烯酸酯及甲代丙烯腈單體所構成

六、申請專利範圍

的群組。

30.一種抗溶解ABA無規（共）聚合物，其包含有

一種或多種自由基地可（共）聚合單體，其中該聚合物表現一由自由基聚合方法所形成之材料的立體化學及微結構（由立體異構及順序分布所界定），顯現一少於2.0之分子量分布；

位於每一個聚合物端具有聚合引發劑的熱穩定地殘基，其於低於150℃之溫度且沒有催化劑存在的情況下在每一個主要的聚合物鏈端將不會自該(共)聚合物熱分解，並且一分子量超過二單體單元，其中該A嵌段包含有一單體，其可提供一親油性性質與該(共)聚合物。

31.如申請專利範圍第30項之(共)聚合物，其中該可提供一親油性性質與該聚合物之單體係擇自由甲代丙烯酸酯及甲代丙烯腈單體所構成的群組。

32.一種嵌段共聚物，其包含有：

至少兩種得自一種或多種自由基可(共)聚合單體之單元，其中各單元於一立體化學實質上係相似，並且於微結構及長度上實質上係相似，以使該分子量分布少於2；以及

一得自於該共聚物之引發劑的殘基；以及

一位於各個聚合物鏈端之自由基可轉移的原子或基團，其中該嵌段共聚物為聚（苯乙烯-嵌段-丙烯酸酯-嵌段-苯乙烯)共聚物，其於該聚合物鏈的各端具

六、申請專利範圍

有一自由基可轉移原子或基團。

33.如申請專利範圍第17項之(共)聚合物，其具有下列化學式：

$$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}(M^1)_p\text{-}X,$$

$$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}(M^1)_p\text{-}(M^2)_p\text{-}X,$$

$$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}(M^1)_p\text{-}(M^2)_p\text{-}(M^3)_p\text{-}X，或$$

$$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}(M^1)_p\text{-}(M^2)_p\text{-}(M^3)_p\text{-}\ldots\text{-}(M^t)_p\text{-}X$$

其中：

X係選自由下述所構成之群組：Cl、Br、I、OR^{10}、SR^{14}、SeR^{14}、$O\text{-}N(R^{14})_2$、$S\text{-}C(=S)N(R^{14})_2$、H、OH、$N_3$、$NH_2$、COOH和$CONH_2$、鹵素、$OC(=O)R^{14}$、$OP(=O)R^{14}$、$OP(=O)(R^{14})_2$、羧酸鹵化物，以及烯烴端基團，於此$R^{14}$為芳基，或為一直鏈，或是分支的$C_1\text{-}C_{20}$烷基基團，或是若有$N(R^{14})_2$基團存在，則兩個$R^{14}$基團可結合形成一個5-、6、或7-員雜環系環，並且R^{10}為1至20個碳的烷基，或是1至20個碳的烷基其中各個氫原子可分別以鹵陰離子取代、2至20個碳原子的烯基、2至10個碳原子的炔基、苯基、以1至5個鹵素原子或是具有1至4個碳原子之烷基基團取代的苯基、芳烷基、芳基、經烷基取代芳基，於此該芳基基團為苯基或是經取代苯基，以及該烷基基團有1至6個碳原子，並且其中

R^{10}為具有1至20碳原子之烷基，其中各個氫原子可分別地為鹵陰離子所置換，R^{14}為芳基或直鏈或分

六、申請專利範圍

支C_1-C_{20}烷基，而若存在有$N(R^{14})_2$基，則兩個R^{14}基可接合以生成一5-或6-員雜環系環；及

R^{11}、R^{12}及R^{13}各自分別選自H、鹵原子、C_1-C_{20}烷基、C_3-C_8環烷基、$C(=Y)R^5$、$C(=Y)NR^6R^7$、COCl、OH、CN、C_2-C_{20}烯基、C_2-C_{20}炔基、環氧乙烷基、縮水甘油基、芳基、雜環基、芳烷基、芳烯基、C_1-C_6烷基，其中一個至全部氫原子為鹵原子所置換，以及C_1-C_6烷基係為1至3個選自C_1-C_4烷氧基、芳基、雜環基、$C(=Y)R^5$、$C(=Y)NR^6R^7$、環氧乙炔基和縮水甘油基之取代基所取代；

於此Y是NR^8或O；

此處R^5為一芳基、具有1至20碳原子之烷基、具有1至20碳原子之烷氧基、芳氧基或雜環氧基；及R^6及R^7分別為H或具有1至20碳原子之烷基，或R^6與R^7共同形成2至5個碳原子之伸烷基，因而形成一3至6員環；而使得，R^{11}、R^{12}和R^{13}中不超過二者為H，

R^8是H，直鏈或分支的C_1-C_{20}烷基或芳基；且

M^1，M^2，M^3，....至M^t各自為衍生自一自由基可(共)聚合單體的單體，該單體係被選擇，而使得毗鄰嵌段中之單體不相同，p為對各個嵌段之平均聚合程度，且係獨立地被選擇以使得各段之數均分子量為1000至250,000 g/mol；並且

t為不大於3的整數。

34.如申請專利範圍第17項之(共)聚合物，其具有下列化

六、申請專利範圍

學式：

$$X\text{-}(M^1)_p\text{-}(R^{11}R^{12}C)\text{-}(M^1)_p\text{-}X,$$

$$X\text{-}(M^2)_p\text{-}(M^1)_p\text{-}(R^{11}R^{12}C)\text{-}(M^1)_p\text{-}(M^2)_p\text{-}X,$$

$$X\text{-}(M^3)_p\text{-}(M^2)_p\text{-}(M^1)_p\text{-}(R^{11}R^{12}C)\text{-}(M^1)_p\text{-}(M^2)_p\text{-}(M^3)_p\text{-}X,$$

或是 $X\text{-}(M^t)_p\text{-}\ldots\text{-}(M^3)_p\text{-}(M^2)_p\text{-}(M^1)_p\text{-}(R^{11}R^{12}C)\text{-}(M^1)_p\text{-}(M^2)_p$

$$\text{-}(M^3)_p\text{-}\ldots\text{-}(M^t)_p\text{-}X,$$

其中 R^{11}、R^{12}、R^{13}、X、M^1、M^2、M^3、....至 M^t 和 p 定義如前

35.一種接枝或梳狀共聚物，其包含有主鏈與接枝聚合物節段，其中至少主鏈與接枝聚合物節段中之至少一者包含自由基可(共)聚合單體，該聚合物節段包含一取決於該節段數目與節段中單體分子量與莫耳數之可聚合單體之數均分子量，以及小於2之節段分子量分布。

36.一種高度分枝、樹枝狀的共聚物，其係由一自由基聚合方法所製備。

37.一種聚合物，其具有下列通式：

$$R^{11}R^{12}R^{13}C\text{-}\{(M^1)_p\text{-}X,$$

$$X\text{-}(M^1)_p\text{-}R^{11}R^{12}C\text{-}(M^1)_p\text{-}X$$

$$R^{11'}R^{12'}R^{13'}C\text{-}\{(M^1)_p\text{-}X\},$$

其中 $\{(M^1)_p\text{-}X\}$ 為一聚合物鏈，於此 M^1 為自由基可聚合單體，並且各個p為對各個嵌段之平均聚合程度，且係獨立地被選擇以使得各段之數均分子量為大於 1,000,000 g/mol；

六、申請專利範圍

X係選自由下述所構成之群組：Cl、Br、I、OR^{10}、SR^{14}、$O\text{-}N(R^{14})_2$、$S\text{-}C(=S)N(R^{14})_2$、H、OH、$N_3$、$NH_2$、COOH和$CONH_2$，於此

R^{10}為具有1至20碳原子之烷基，其中各個氫原子可分別地為鹵陰離子所置換，R^{14}為芳基或直鏈或分支C_1-C_{20}烷基，而若存在有$N(R^{14})_2$基，則兩個R^{14}基可接合以生成一5-或6-員雜環系環；及

R^{11}、R^{12}及R^{13}各自分別選自由下述構成之群組之一者：H、鹵原子、C_1-C_{20}烷基、C_3-C_8環烷基、$C(=Y)R^5$、$C(=Y)NR^6R^7$、COCl、OH、CN、C_2-C_{20}烯基、C_2-C_{20}炔基、環氧乙烷基、縮水甘油基、芳基、雜環基、芳烷基、芳烯基、C_1-C_6烷基，其中一個至全部氫原子為鹵原子所置換，以及C_1-C_6烷基係為1至3個選自由下述取代基構成之群組之一者：C_1-C_4烷氧基、芳基、雜環基、$C(=Y)R^5$、$C(=Y)NR^6R^7$、環氧乙炔基和縮水甘油基，所取代；

於此Y是NR^8或O；

R^8是H，直鏈或分支的C_1-C_{20}烷基或芳基；

R^5為一具有1至20碳原子之烷基、具有1至20碳原子之烷氧基、芳氧基或雜環氧基；及R^6及R^7分別為H或具有1至20碳原子之烷基，或R^6與R^7共同形成2至5個碳原子之伸烷基，因而形成一3至6員環；

而使得，R^{11}、R^{12}和R^{13}中不超過二者為H；以及

該聚合物表現由自由基聚合材料之立體化學特

六、申請專利範圍

性，結合一少於2.0之分子量分布。

38.如申請專利範圍第1項之(共)聚合物，其中該(共)聚合物係選自由聚苯乙烯、聚(丙烯酸丁酯)、聚異戊二烯、聚(丙烯酸甲酯)，以及聚(甲代丙烯酸甲酯)。

39.如申請專利範圍第1項之(共)聚合物，其中該(共)聚合物為一抗溶解的ABA嵌段共聚物，其包含有一單體，其可提供一親油性性質與該(共)聚合物。

40.如申請專利範圍第39項之(共)聚合物，其中該可提供一親油性性質與該聚合物之單體係擇自由甲代丙烯酸酯及甲代丙烯腈單體所構成的群組。

41.如申請專利範圍第1項之(共)聚合物，其中該(共)聚合物為一ABA無規聚合物，其包含有一單體，其可提供一親油性性質與該(共)聚合物。

42.如申請專利範圍第41項之聚合物，其中該可提供一親油性性質與該聚合物之單體係擇自由甲代丙烯酸酯及甲代丙烯腈單體所構成的群組。

43.如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該(共)聚合物表現一少於1.5之分子量分布。

44.如申請專利範圍第1項之聚合物，其中該聚合物表現一少於1.5之分子量分布。