

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96149000

※申請日期：96年12月20日

※IPC分類：C08F >> 0/10 (2006.01)

C08F >138 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 建基於甲基丙烯酸酯單元之共聚物，彼之製法及彼之用途

(英) Copolymers based on methacrylate units, their process of preparation and their uses

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 艾克瑪公司

(英) ARKEMA FRANCE

代表人：(中) 1. 瑪莉 寶兒 姆堤

(英) 1. MOUTTET, MARIE-PAULE

地 址：(中) 法國科倫布艾斯特尼奧爾斯路四二〇號

(英) 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes, France

國籍：(中英) 法國 FRANCE

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 勞倫斯 古佛

(英) COUVREUR, LAURENCE

國 籍：(中) 法國

(英) FRANCE

2. 姓 名：(中) 史蒂芬妮 馬內

(英) MAGNET, STEPHANIE

國 籍：(中) 法國

(英) FRANCE

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國 ; 2006/12/22 ; 0655926 ☒ 有主張優先權

2. 美國 ; 2007/05/21 ; 60/939,141 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96149000

※申請日期：96年12月20日

※IPC分類：C08F >> 0/10 (2006.01)

C08F >138 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 建基於甲基丙烯酸酯單元之共聚物，彼之製法及彼之用途

(英) Copolymers based on methacrylate units, their process of preparation and their uses

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 艾克瑪公司

(英) ARKEMA FRANCE

代表人：(中) 1. 瑪莉 寶兒 姆堤

(英) 1. MOUTTET, MARIE-PAULE

地 址：(中) 法國科倫布艾斯特尼奧爾斯路四二〇號

(英) 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes, France

國籍：(中英) 法國 FRANCE

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 勞倫斯 古佛

(英) COUVREUR, LAURENCE

國 籍：(中) 法國

(英) FRANCE

2. 姓 名：(中) 史蒂芬妮 馬內

(英) MAGNET, STEPHANIE

國 籍：(中) 法國

(英) FRANCE

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國 ; 2006/12/22 ; 0655926 ☒ 有主張優先權

2. 美國 ; 2007/05/21 ; 60/939,141 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種在至少一種特定共單體及至少一種特定轉遞劑之存在下用於一或多種甲基丙烯酸酯單體之經控制的自由基聚合作用的方法。

本發明之一般領域因此是經控制之自由基聚合作用者。

【先前技術】

藉由轉遞劑之使用所控制之自由基聚合作用使反應能以降低，藉此成長中之整個基團被鈍化，特別是在終止階段中，該等反應在一般之自由基聚合作用中以不可逆且不受控之方式中斷聚合物鏈之成長。

為要降低終止反應之可能性，已建議使用整個安定的“中間體基團”之形成以暫時且可逆地阻斷成長中之整個基團。此舉因此使聚合作用能再開始且能獲得交替的整個活性基團成長期及成長暫停期（在此期間整個基團是休止的）。此種交替導致平均分子量隨著聚合反應進行而逐漸增加，因這理由，該聚合反應以受控之方式進行。此控制常反映在比慣用之自由基聚合作用中者更窄的聚合物分子量分布上（及因此更低之多分散性指數）。開始於整個休止的聚合物且藉由使用新的單體以令聚合作用再活化，此控制亦使嵌段共聚物得以合成。

特別形式之經控制的自由基聚合作用是“RAFT”（可

逆加成片段轉遞)聚合作用，其特別使用硫化合物作為轉遞劑以獲得聚合物，其顯現出經控制之構造，特別是與多分散性指數相關者。

此種轉遞劑描述於例如 US 6 512 081、WO 98/01478、WO 99/31144、EP 825 247 中。

“RAFT”聚合作用使聚合物能以獲得，該等聚合物之多分散性遠低於藉由慣用之自由基聚合方法（無“RAFT”鏈轉遞劑）所得之聚合物者。

特別已利用此形式之聚合作用以製備以下聚合物：

包含甲基丙烯酸酯單元之均聚物，例如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），此聚合係使用一種產生二級或三級基團之二硫基苯甲酸酯型轉遞劑，而產生三級基團之轉遞劑是較佳的（參考 *Macromolecules*, 2005, 38, 3129-3140; *Macromolecules*, 2003, 36, 2256-2272；或 WO 98/ 01478 之實例 19 及 20），

聚苯乙烯（例如 PS），其係在 WO 98/01478 之實例 23 中，於一級轉遞劑（三硫基碳酸二苯甲酯，DBTTC）之存在下所製備；或於二級 RAFT 作用劑（苯基二硫基乙酸 1-苯基乙酯）之存在下所製備（參考 *Journal of Polymer Science, Part A, Vol. 42, 6248-6258 (2004)*，其也描述 PMMA 及苯乙烯-MMA 無規共聚物之合成；該 PS 之多分散性指數是低的，但該 PMMA 者則極高且對共聚物而言多分散性指數隨著共聚物中所存在之 MMA 之濃度增加而增加），

以及例如描述於 Polymer, 46 (2005), 9762-9768 中之
苯乙烯-MMA 嵌段共聚物，無論合成是否在二級 RAFT 轉
遞劑（苯基二硫基乙酸 1-苯基乙酯）或三級 RAFT 轉遞劑
（二硫基乙酸對異丙苯甲酯）之存在下進行，

MMA-苯乙烯及 MMA-丙烯酸丁酯無規共聚物，其係
在三級 RAFT 轉遞劑（二硫基乙酸對異丙苯甲酯）之存在
下製得。

然而，迄今由此型之轉遞劑所獲得之甲基丙烯酸酯共
聚物顯現出低的多分散性指數，但為要獲得令人可接受之
聚合反應轉化程度，典型是大於或等於 50% 且較佳是大於
60%，則需延長聚合時間至數十小時。

【發明內容】

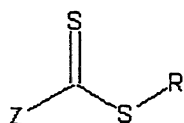
因此，發明人自我設定目標以發展一種用於製備建基
於甲基丙烯酸酯單元之共聚物的方法，彼可能獲得一種共
聚物，該共聚物之多分散性指數通常少於或等於 2 或至少
低於使用先前技藝之自由基聚合方法所得者。

他們因此已意外地發現：相較於在無該共聚單體之存
在下所得之聚合物的多分散性指數，藉由在至少一種特定
之轉遞劑及至少一種特定之共聚單體之存在下聚合甲基丙
烯酸酯單體，可能降低所得共聚物之多分散性指數，並且
在少於 10 小時後通常獲得超過 50% 之聚合反應的轉化程
度。

因此，依第一標的，本發明係關於一種用於製備包含

建基於甲基丙烯酸酯單元之主幹的共聚物的方法，其包含在以下物質存在下聚合一或多種甲基丙烯酸單體（其為該單元之先質）的階段：

- 至少一種聚合起始劑；
- 至少一種能產生下式之一級基團（以下簡稱為一級作用劑）之“RAFT”型之轉遞劑



其中 R 是 CH_2R_1 ， R_1 選自任意經取代之烷基；任意經取代之飽和、不飽和或芳族碳環或雜環；或任意經取代之烷硫基；任意經取代之烷氧基；任意經取代之二烯丙基胺基；有機金屬物質；藉由任何聚合機構所製備之聚合物鏈；及釋出自由基的基團 $\text{R}^?$ ，其藉由自由基開始聚合作用；

其中 Z 選自氫、氯、任意經取代之烷基、任意經取代之芳基、任意經取代之雜環基、任意經取代之烷硫基 $-\text{SR}_2$ 、任意經取代之烷氧羰基、任意經取代之芳氧羰基（ $-\text{COOR}_2$ ）、羧基（ $-\text{COOH}$ ）、任意經取代之醯氧基（ $-\text{OOCR}_2$ ）、任意經取代之氨基甲醯基（ $-\text{CONR}_2$ ）、氰基（ $-\text{CN}$ ）、二烷基－或二芳基膦酸酯基（phosphonato） $[-\text{P}(=\text{O})\text{OR}_2_2]$ 、二烷基－或二芳基亞膦酸酯基（phosphinato） $[-\text{P}(=\text{O})\text{R}_2_2]$ 、藉由任何聚合機構所製備之聚合物鏈、 $-\text{OR}_2$ 基團及 $-\text{NR}_2\text{R}_3$ 基團；

其中 R_2 及 R_3 為相同或不同地且選自任意經取代之

C₁ 至 C₁₈ 烷基、C₂ 至 C₁₈ 烯基、芳基、雜環基、芳烷基及烷芳基，其中取代基獨立地選自環氧基、羥基、烷氧基、醯基、醯氧基、羧基（及其鹽類）、磺酸（及其鹽類）、烷氧基－或芳氧基羰基、異氰酸根、氰基、矽基、鹵基及二烷基胺基；

及

－至少一種共聚單體，其選自苯乙烯單體、丙烯系單體（例如丙烯酸及其鹽）、丙烯腈、丙烯醯胺或經取代之丙烯醯胺、4-丙烯醯基嗎啉、N-甲基醇丙烯醯胺、氯化丙烯醯胺基丙基三甲基銨（APTAC）、丙烯醯胺基甲基丙烷磺酸（AMPS）或其鹽、甲基丙烯醯胺或經取代之甲基丙烯醯胺、N-甲基醇甲基丙烯醯胺、氯化甲基丙烯醯胺基丙基三甲基銨（MAPTAC）、依康酸、馬來酸或其鹽、馬來酸酐、烷基或烷氧基或芳氧基聚烷二醇馬來酸酯類或半馬來酸酯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯啉酮、（烷氧基）聚（烷二醇）乙烯基醚或二乙烯基醚，例如甲氧基聚（乙二醇）乙烯基醚或聚（乙二醇）二乙烯基醚、烯烴單體（其中可以提及者為乙烯、丙烯、丁烯、己烯及 1-辛烯），以及氟化之烯烴單體及亞乙烯基單體（其中可以提及者為 1,1-二氟乙烯，較佳是單獨或呈混合物型式之 1,1-二氯乙烯）。

關於甲基丙烯酸酯單元之實例，可以提及者為甲基丙烯酸系單體，例如甲基丙烯酸或其鹽、甲基丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸環烷酯、甲基丙烯酸烯酯或甲基丙烯酸芳酯，

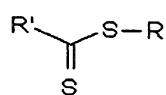
例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸烯丙酯或甲基丙烯酸苯酯，甲基丙烯酸羧烷酯，例如甲基丙烯酸 2-羥基乙酯或甲基丙烯酸 2-羥基丙酯，甲基丙烯酸醚烷酯，例如甲基丙烯酸 2-乙氧乙酯，甲基丙烯酸烷氧基聚烷二醇酯或甲基丙烯酸芳氧基聚烷二醇酯，例如甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇／聚丙二醇酯或其混合物，甲基丙烯酸胺基烷酯，例如甲基丙烯酸 2-（二甲基胺基）乙酯（MADAME），甲基丙烯酸酯之胺鹽，例如[2-（甲基丙烯醯氧基）乙基]三甲基銨氯化物或硫酸酯，或[2-（甲基丙烯醯氧基）乙基]二甲基苯甲基銨氯化物或硫酸酯，氟化之甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯，矽烷化甲基丙烯酸酯，例如 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲基矽烷，含磷之甲基丙烯酸酯類，例如烷二醇磷酸酯甲基丙烯酸酯類，羥基乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯，羥基乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酸 2-（2-酮基-1-咪唑啉基）乙酯。

關於苯乙烯單體，可以提及者為苯乙烯或經取代之苯乙烯，特別是 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸鈉或溴苯乙烯。

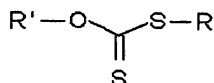
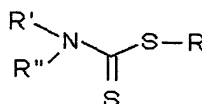
關於丙烯酸系單體，可以提及者為丙烯酸或其鹽，丙烯酸烷酯、丙烯酸環烷酯、或丙烯酸芳酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、或丙烯酸苯酯，丙烯酸羧烷酯，例如丙烯酸 2-羥基乙酯，丙烯

酸醚烷酯，例如丙烯酸 2-甲氧基乙酯，丙烯酸烷氧基聚乙二醇酯或丙烯酸芳氧基聚烷二醇酯類，例如丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯類、丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、丙烯酸甲氧基聚乙二醇／聚丙二醇酯或其混合物，丙烯酸胺基烷酯，例如丙烯酸 2-（二甲基胺基）乙酯（ADAME）、丙烯酸胺鹽，例如[2-（丙烯醯氧基）乙基]三甲基銨氯化物或硫酸酯或[2-（丙烯醯氧基）乙基]二甲基苯甲基銨氯化物或硫酸酯，氟化丙烯酸酯類，矽烷化丙烯酸酯類，含磷之丙烯酸酯類，例如烷二醇磷酸酯丙烯酸酯類。

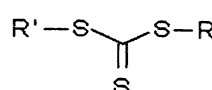
在鏈轉遞劑中，可以提及者為二硫基酯類、二硫基碳酸酯類或黃原酸酯類、二硫基氨基甲酸酯類及三硫基碳酸酯類，彼可藉由下式之一者來表示：



二硫基酯類

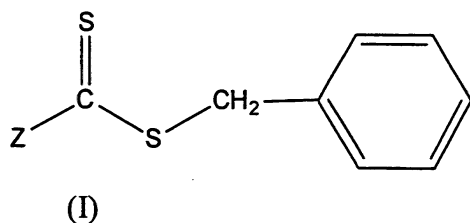
二硫基碳酸酯類
(=黃原酸酯類)

二硫基氨基甲酸酯類

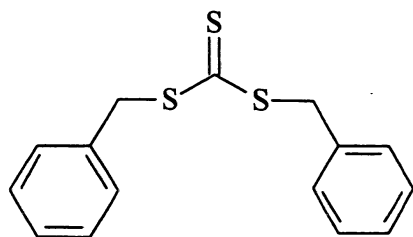


三硫基碳酸酯類

在本發明內文中可被有利地使用之二硫基酯類是那些相當於下式（I）者：



其中 Z 係選自 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_3$ 、吡咯基、 $-\text{OC}_6\text{F}_5$ 、吡咯啉酮基、 $-\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ，且有利地是 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ；下式（II）之三硫基碳酸二苯酯：



(II)

通常，轉遞劑添加量相對於單體之重量係為 0.1 重量 % 至 20 重量 %，較佳是 0.1 重量 % 至 15 重量 %，且更佳是 0.25 重量 % 至 10 重量 %。

除了轉遞劑之外，聚合介質也包含至少一種聚合起始劑。據了解“聚合起始劑”一詞慣常指明一種能產生自由基之化學品整體，其添加至單體以產生繁衍的基團整體，由此可進行聚合作用。所用之起始劑可以選自有機或無機過氧化物、偶氮化合物、氧化還原對及／或烷氧胺類。

關於偶氮化合物之實例，可以提及者為 2,2'-偶氮雙（異丁腈）、2,2'-偶氮雙（2-氰基-2-丁烷）、2,2'-偶氮雙（異丁酸甲酯）、4,4'-偶氮雙（4-氰基戊酸）、4,4'-偶氮雙（4-腈基戊-1-醇）、1,1'-偶氮雙（環己腈）、2,2'-偶氮雙（N,N'-二-仲甲基異丁脒）氫氯化物、2,2'-偶氮雙（2-脒基丙烷）氫氯化物、2,2'-偶氮雙（N,N'-二仲甲基異丁胺）、2,2'-偶氮雙（2-甲基-N-[1,1'-雙（羥甲基）-2-羥乙基]丙醯胺）、2,2'-偶氮雙（2-甲基-N-[1,1'-雙（羥甲基）乙基]丙醯胺）、2,2'-偶氮雙（2-甲基-N-（2-羥乙基）丙醯胺）、2,2'-偶氮雙（異丁醯胺）水合物、2,2'-偶氮雙（2,2,4-三甲基戊烷）或 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙烷）。

關於過氧化物，可以提及者為過氧乙酸第三丁酯、過氧苯甲酸第三丁酯、過氧辛酸第三丁酯、過氧新癸酸第三丁酯、過氧異丁酸第三丁酯、過氧戊酸第三戊酯、過氧戊酸第三丁酯、過氧二碳酸二異丙酯、過氧二碳酸二環己酯、二對異丙苯甲基過氧化物、二苯醌過氧化物、二月桂醌過氧化物、過氧二硫酸鉀或過氧二硫酸銨。

關於亞硝酸酯化合物，可以提及者為次亞硝酸二（第三丁酯或次亞硝酸二對異丙苯甲酯）。

通常，聚合起始劑添加量相對於轉遞劑係為 1 重量%至 50 重量%，較佳是 2 重量%至 35 重量%且更佳是 5 重量%至 20 重量%。

除了以上定義之轉遞劑之外，共聚單體之存在有利地使所得之共聚物的多分散性指數得以降低。

這些共聚單體有利地導入聚合介質中，其含量相對於甲基丙烯酸單體不超過 50 重量%，例如 10%至 40%且較佳是 1%至 25%。

依本發明之建基於甲基丙烯酸酯單元的共聚物之製備方法可以藉由溶劑途徑、於整體中或於經分散之介質（例如乳液或懸浮液）中進行。乳液可以是極小乳液或微乳液。

當聚合在乳液條件下進行時，可以添加至少一種乳化劑（亦即使乳液能安定之表面活性劑）至聚合介質。可以使用任何供此形式乳液常用之乳化劑。

乳化劑可以是陰離子性、陽離子性或非離子性。乳化

劑可以是兩性或四級或氟化表面活性劑。彼可以選自硫酸烷酯類或硫酸芳酯類、磺酸烷酯類或磺酸芳酯類、脂肪酸鹽類、聚乙烯醇類或聚乙氧基化脂肪醇類。舉例而言，乳化劑可以選自下列者：

- 硫酸月桂酯鈉、
- 苯磺酸十二烷酯鈉、
- 硬脂酸鈉、
- 聚乙氧基化壬基酚、
- 磺基丁二酸二己酯鈉、
- 磺基丁二酸二辛酯鈉、
- 溴化月桂基二甲基銨、
- 月桂基醯胺基甜菜鹼、
- 全氟辛基乙酸鉀。

乳化劑也可以是嵌段或無規或接枝之親兩性共聚物，例如苯乙烯磺酸鈉共聚物且特別是聚苯乙烯-*b*-聚（苯乙烯磺酸鈉），或任何藉由任何其他聚合技術所製備之親兩性共聚物。

乳化劑可被導入聚合介質中，其比例相對於單體之重量係為 0.1 重量%至 10 重量%。

通常，本發明之方法係在 20℃ 至 200℃，較佳在 40℃ 至 150℃ 且更佳在 50℃ 至 120℃ 溫度範圍內進行。

本發明之另一標的是能依本發明之方法獲得之建基於甲基丙烯酸酯的共聚物，且特別是共聚物，其中單體為甲基丙烯酸甲酯，且共聚單體為丙烯酸丁酯，轉遞劑較佳為

三硫基碳酸酯，例如三硫基碳酸二苯甲酯。

本發明之方法是一種受控制且活性的自由基方法，迄今已發現：

— 數目平均分子量 (M_n) 與單體成為聚合物的轉化率的函數關係係為直線變化且比例 (M_0/M) 之自然對數 (M_0 代表單體之起初濃度且 M 代表聚合之特定瞬間的單體濃度) 與時間之函數關係係為直線變化；

— 藉添加單體可能令至少一部份之藉此方法所得之聚合物鏈再起始，以製造接枝至所得之活性聚合物的嵌段。

因此極自然地，上述本發明之方法適用於嵌段共聚物之製備。

因此，依第三標的，本發明係關於一種製備嵌段共聚物之方法，該嵌段共聚物包含至少一個稱為嵌段 A 之包含甲基丙烯酸酯單元的嵌段，該單元係聚合一或多種甲基丙烯酸酯單體而得，在該方法中該嵌段或嵌段 A 係藉進行上述之製備建基於甲基丙烯酸單元之共聚物的方法所製備，因此該共聚物以嵌段形式併入嵌段共聚物中。

因為此嵌段之活性本質，按照每一嵌段之構成單體的導入程度及所用之起始劑及控制劑之本質，因此可能獲得極大數目之嵌段共聚物構造。

因此依本發明可能獲得包含彼此經由共價鍵結連接之至少一種嵌段 A 及至少一種嵌段 B 的共聚物，其係藉由包含以下階段之方法：

a) 進行如上定義之方法的階段；

b) 添加嵌段 B 之構成單體的階段。

在階段 a) 及 b) 之間可能提供一種將階段 a) 期間尚未反應之殘餘單體除去之階段。

嵌段 B 之構成單體可以選自嵌段 A 中所用單體之外的甲基丙烯酸酯單體（其任意包含酸、酸酐、羥基、胺、聚（乙二醇）或聚（乙烯化氧）官能度）、丙烯酸單體（其任意包含如上定義之官能度）、苯乙烯單體及這些單體之混合物。

藉由進行階段 a)，可能獲得顯現出多分散性接近 2 之嵌段共聚物，此特徵因此得以獲得具有改良之流變性而用於例如潤滑劑、清漆流變改良劑、塗料、塗覆物或分散劑之應用的產品。

甲基丙烯酸酯單體聚合之控制開啓製備高分子量共聚物的可能性，在製造用於轉化熱塑性塑料（例如聚氯乙烯）的添加劑時此可證明是有利的。

依本發明可製備之嵌段共聚物可以是三元共聚物（亦即包含三嵌段），這些三元共聚物特別可能用來作為聚合物添加劑。這些共聚物可以例如作為用於不同本質之基質的相容劑，因不同化學本質之末端嵌段之存在，此則更為確實，同時彼可以任意地作為衝擊添加劑，若中間嵌段係選自彈料類。

本發明現將連同以下實例來描述，給予該等實例以供說明而非意圖作為限制。

【實施方式】

特定具體表現之詳細敘述

比較性實例 1

此實例說明在三硫基碳酸二苯甲酯（DBTTC）存在下甲基丙烯酸甲酯於溶液中之聚合作用。

150 克甲基丙烯酸甲酯（亦即 1.5 莫耳）、150 克乙酸甲氧基丙酯（亦即 1.14 莫耳）、0.038 克偶氮雙異丁腈（亦即 0.231 毫莫耳）及 0.658 克三硫基碳酸二苯甲酯（亦即 2.27 毫莫耳）被導入聚合反應器中，該聚合反應器配備可變速動力攪拌器、用於導入反應物之入口、用於導入惰性氣體（例如氮氣）以使氧氣能被驅逐之旁枝連管、測量用探針（例如用於測量溫度者）、回流冷卻蒸氣之系統、及使反應器之內容物可能藉由套管中熱轉遞流體之循環來加熱/冷卻之套管。

在使用氮氣進行數次脫氣操作後，反應介質提昇至 80℃ 且藉由熱調節以保持於此溫度數小時。樣品由整個反應取出，為要：

- 藉由重力分析（固體含量測量）以測定聚合動力；
- 偵測數目平均分子量（ M_n ）之改變與單體成為聚合物之轉化率的函數關係。

在 6 小時 15 後，達成 56% 之轉化率，且反應介質冷卻至室溫而後從反應器中取出且殘餘溶劑及單體藉真空蒸發而除去。

藉由空間排除層析法所測得之作爲 PMMA 同等物的

聚（甲基丙烯酸甲酯）的分子量是 147 000 克/莫耳之數目平均分子量（ M_n ）及 420 000 克/莫耳之重量平均分子量（ M_w ）。多分散性指數是 2.87。

比較性實例 2

此實例說明在三硫基碳酸二苯甲酯（DBTTC）存在下丙烯酸正丁酯於溶液中之聚合作用。

此程序同於實例 1 中所提及者。150 克丙烯酸正丁酯（亦即 1.17 莫耳）、150 克乙酸甲氧基丙酯（亦即 1.13 莫耳）、0.038 克偶氮雙異丁腈（亦即 0.231 毫莫耳）及 0.659 克三硫基碳酸二苯甲酯（亦即 2.27 毫莫耳）被導入。

在 4 小時 15 後，達成 93%之轉化率，且反應介質冷卻至室溫而後從反應器中取出，且殘餘溶劑及單體藉真空蒸發而除去。

藉由空間排除層析法所測得之作爲聚苯乙烯同等物的聚（丙烯酸正丁酯）的分子量是 36 000 克/莫耳之數目平均分子量（ M_n ）及 53 000 克/莫耳之重量平均分子量（ M_w ）。多分散性指數是 1.55。

比較性實例 3

此實例說明在三硫基碳酸二苯甲酯（DBTTC）存在下苯乙烯之本體聚合作用。

此程序同於實例 1 中所提及者。300 克苯乙烯（亦即

2.88 莫耳)、0.0747 克偶氮雙異丁腈(亦即 0.455 毫莫耳)及 1.32 克三硫基碳酸二苯甲酯(亦即 4.54 毫莫耳)被導入。

在 6 小時 15 後，達成 21%之轉化率，且反應介質冷卻至室溫而後從反應器中取出，且殘餘溶劑及單體藉真空蒸發而除去。

藉由空間排除層析法所測得之作爲聚苯乙烯同等物的聚(苯乙烯)的分子量是 11 300 克/莫耳之數目平均分子量(M_n)及 16 000 克/莫耳之重量平均分子量(M_w)。多分散性指數是 1.41。

依本發明之實例 4

此實例說明依本發明之在三硫基碳酸二苯甲酯(DBTTC)及丙烯酸正丁酯存在下甲基丙烯酸甲酯之聚合作用。

程序同於實例 1 中所提及者。X 克甲基丙烯酸甲酯及 Y 克丙烯酸正丁酯(其中 $X+Y=150$ 克)、150 克乙酸甲氧基丙酯(亦即 1.14 莫耳)、0.038 克偶氮雙異丁腈(亦即 0.233 毫莫耳)及 0.661 克三硫基碳酸二苯甲酯(亦即 2.28 毫莫耳)被導入。

在反應結束時，反應介質冷卻至室溫且從反應器中取出，且殘餘溶劑及單體藉真空蒸發除去。依照混合物之形式，轉化率變化與時間之函數關係說明於表 1 中。

藉由空間排出層析法，作爲聚甲基丙烯酸甲酯同等物

之所得的聚合物的分子量與丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸甲酯的比例的函數關係列於下表中。

實例編號	2	4-a	4-b	4-c	1
BA/MMA 比	BA/MMA 100:0	BA/MMA 50:50	BA/MMA 25:75	BA/MMA 10:90	BA/MMA 0:100
數目平均分子量 (Mn)	36 000	28 000	36 000	65 500	147 000
重量平均分子量 (Mw)	53 500	51 000	78 000	148 000	421 000
Mw/Mn	1.5	1.8	2.2	2.3	2.9
轉化率	0.93	0.51	0.47	0.49	0.56
時間 (分鐘)	258	400	383	300	373

若有實質相同之聚合時間，則當丙烯酸正丁酯之量增加時，本發明樣品因此被觀察到多分散性指數會降低。

依本發明之實例 5

此實例說明依本發明之在三硫基碳酸二苯甲酯 (DBTTC) 及苯乙烯存在下甲基丙烯酸甲酯之聚合作用。

程序同於實例 1 中所提及者。X 克甲基丙烯酸甲酯及 Y 克苯乙烯 (其中 $X+Y=300$ 克)、0.075 克偶氮雙異丁腈 (亦即 0.456 毫莫耳) 及 1.321 克三硫基碳酸二苯甲酯 (亦即 4.55 毫莫耳) 被導入。

在反應結束時，反應介質冷卻至室溫且從反應器中取出，且殘餘溶劑及單體藉真空蒸發除去。依照混合物之形式，轉化率變化與時間之函數關係說明於表 2 中。

藉由空間排出層析法，作為聚甲基丙烯酸甲酯同等物之所得的聚合物的分子量與苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯的比

例的函數關係列於下表中。

實例編號	3	5-a	5-b	5-c	1
S/MMA 比	S/MMA 100:0	S/MMA 50:50	S/MMA 25:75	S/MMA 10:90	S/MMA 0:100
數目平均分子量 (Mn)	11 300	16 900	28 200	45 900	147 000
重量平均分子量 (Mw)	16 000	30 000	52 000	89 000	421 000
Mw/Mn	1.41	1.78	1.84	1.93	2.86
轉化率	0.21	0.25	0.34	0.44	0.56
時間 (分鐘)	435	460	450	375	373

若有實質相同之聚合時間，則當苯乙烯之量增加時，本發明樣品被觀察到多分散性指數會降低。

【圖式簡單說明】

圖 1 是說明對於（丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸甲酯）之不同混合物的轉化程度與時間之函數關係作圖。

圖 2 是說明對於（苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯）之不同混合物的轉化程度與時間之函數關係作圖。

五、中文發明摘要

發明之名稱：建基於甲基丙烯酸酯單元之共聚物，彼之製法及彼之用途

本發明係關於一種包含建基於甲基丙烯酸酯單元之主幹的共聚物的製法，其包含在以下物質存在下聚合一或多種甲基丙烯酸酯（其為該單元之先質）的階段：

- 聚合起始劑；
 - 至少一種能產生一級基團之“RAFT”型之轉遞劑；
- 及
- 至少一種特別選自苯乙烯單體或丙烯酸酯單體之共聚單體。

本發明也關於能依本方法而得之共聚物，特別是嵌段共聚物，及關於彼作為塑料之添加劑的用途。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

COPOLYMERS BASED ON METHACRYLATE UNITS, THEIR PROCESS OF PREPARATION AND THEIR USES

The invention relates to a process for the preparation of a copolymer comprising a backbone based on methacrylate units comprising a stage of polymerization of one or more methacrylate monomers which are precursors of the said units in the presence:

- of a polymerization initiator;
- of at least one transfer agent of the "RAFT" type capable of generating a primary radical; and
- of at least one comonomer chosen in particular from styrene monomers or acrylate monomers.

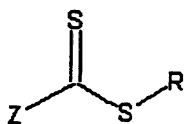
The invention also relates to the copolymers capable of being obtained according to this process, in particular block copolymers, and to their uses as additives for plastics.

十、申請專利範圍

1. 一種包含建基於甲基丙烯酸酯單元之主幹的共聚物的製備方法，其包含在以下物質存在下聚合一或多種甲基丙烯酸酯（其為該單元之先質）的階段：

— 至少一種聚合起始劑，其較佳選自有機或無機過氧化物、偶氮化合物、氧化還原對及／或烷氧基胺類；

— 至少一種能產生下式之一級基團（一級轉遞劑）之“RAFT”型之轉遞劑



其中 R 是 CH_2R_1 ， R_1 選自任意經取代之烷基；任意經取代之飽和、不飽和或芳族碳環或雜環；或任意經取代之烷硫基；任意經取代之烷氧基；任意經取代之二烯丙基胺基；有機金屬物質；藉由任何聚合機構所製備之聚合物鏈；及釋出自由基的基團 $\text{R}^?$ ，其藉由自由基開始聚合作用；

其中 Z 選自氫、氯、任意經取代之烷基、任意經取代之芳基、任意經取代之雜環基、任意經取代之烷硫基 $-\text{SR}_2$ 、任意經取代之烷氧羰基、任意經取代之芳氧羰基（ $-\text{COOR}_2$ ）、羧基（ $-\text{COOH}$ ）、任意經取代之醯氧基（ $-\text{OOCR}_2$ ）、任意經取代之氨基甲醯基（ $-\text{CONR}_2$ ）、氰基（ $-\text{CN}$ ）、二烷基－或二芳基膦酸酯基（phosphonato） $[-\text{P}(=\text{O})\text{OR}_2_2]$ 、二烷基－或二芳基亞膦酸酯基（phosphinato） $[-\text{P}(=\text{O})\text{R}_2_2]$ 、藉由任何聚合機構所製備之

聚合物鏈、-OR₂基團及-NR₂R₃基團；

其中 R₂ 及 R₃ 為相同或不同地且選自任意經取代之 C₁ 至 C₁₈ 烷基、C₂ 至 C₁₈ 烯基、芳基、雜環基、芳烷基及烷芳基，其中取代基獨立地選自環氧基、羥基、烷氧基、醯基、醯氧基、羧基（及其鹽類）、磺酸（及其鹽類）、烷氧基—或芳氧基羰基、異氰酸根、氰基、矽基、鹵基及二烷基胺基；

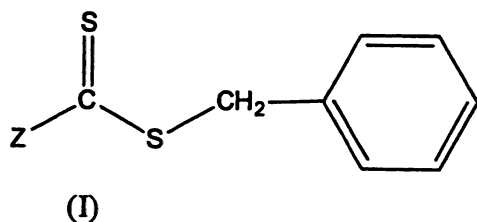
及

—至少一種共聚單體，其選自苯乙烯單體、丙烯系單體、丙烯腈、丙烯醯胺或經取代之丙烯醯胺、4-丙烯醯基嗎啉、N-甲基醇丙烯醯胺、氯化丙烯醯胺基丙基三甲基銨（APTAC）、丙烯醯胺基甲基丙烷磺酸（AMPS）或其鹽、甲基丙烯醯胺或經取代之甲基丙烯醯胺、N-甲基醇甲基丙烯醯胺、氯化甲基丙烯醯胺基丙基三甲基銨（MAPTAC）、依康酸、馬來酸或其鹽、馬來酸酐、烷基或烷氧基或芳氧基聚烷二醇馬來酸酯類或半馬來酸酯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯啉酮、（烷氧基）聚（烷二醇）乙烯基醚或二乙烯基醚，例如甲氧基聚（乙二醇）乙烯基醚或聚（乙二醇）二乙烯基醚、烯烴單體（其中可以提及者為乙烯、丙烯、丁烯、己烯及 1-辛烯），以及氟化之烯烴單體及亞乙烯基單體（其中可以提及者為 1,1-二氟乙烯，較佳是單獨或呈混合物型式之 1,1-二氯乙烯）。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一級轉遞劑選自二硫基酯類、二硫基碳酸酯類或黃原酸酯類、二硫基

氨基甲酸酯類及三硫基碳酸酯類。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該一級轉遞劑相當於下式 (I)：



其中 Z 係選自 $-C_6H_5$ 、 $-CH_3$ 、吡咯基、 $-OC_6F_5$ 、吡咯啉酮基、 $-OC_6H_5$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、且有利地是 $-S-CH_2-C_6H_5$ （三硫基碳酸二苯甲酯）。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中甲基丙烯酸酯單體選自甲基丙烯酸系單體，例如甲基丙烯酸或其鹽類、甲基丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸環烷酯、甲基丙烯酸烯酯或甲基丙烯酸芳酯，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸烯丙酯、或甲基丙烯酸苯酯，甲基丙烯酸羥烷酯，例如甲基丙烯酸 2-羥基乙酯或甲基丙烯酸 2-羥基丙酯，甲基丙烯酸醚烷酯，例如甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯，甲基丙烯酸烷氧基聚烷二醇酯或甲基丙烯酸芳氧基聚烷二醇酯類，例如甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯類、甲基丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇／聚丙二醇酯或其混合物，甲基丙烯酸胺基烷酯，例如甲基丙烯酸 2-（二甲基胺基）乙酯（MADAME）、甲基丙烯酸胺鹽，例如 [2-（甲基丙烯酸鹽氧基）乙基]三甲基銨氯化物或硫酸酯或 [2-（甲基丙烯酸鹽氧基）乙基]二甲基苯甲

基銨氯化物或硫酸酯，氟化甲基丙烯酸酯類，例如甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯，矽烷化甲基丙烯酸酯，例如 3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三甲基矽烷，含磷之甲基丙烯酸酯類，例如烷二醇磷酸酯甲基丙烯酸酯類，羥基乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯，羥基乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酸 2-（2-酮基-1-咪唑啉基）乙酯。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中苯乙烯單體選自苯乙烯及／或經取代之苯乙烯，特別是 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸鈉或溴苯乙烯。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中丙烯系單體選自丙烯酸或其鹽，丙烯酸烷酯、丙烯酸環烷酯、或丙烯酸芳酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、或丙烯酸苯酯，丙烯酸羥烷酯，例如丙烯酸 2-羥基乙酯，丙烯酸醚烷酯，例如丙烯酸 2-甲氧基乙酯，丙烯酸烷氧基聚烷二醇酯或丙烯酸芳氧基聚烷二醇酯類，例如丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯類、丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、丙烯酸甲氧基聚乙二醇／聚丙二醇酯或其混合物，丙烯酸胺基烷酯，例如丙烯酸 2-（二甲基胺基）乙酯（ADAME）、丙烯酸胺鹽，例如 [2-（丙烯酸醯氧基）乙基]三甲基銨氯化物或硫酸酯或 [2-（丙烯酸醯氧基）乙基]二甲基苯甲基銨氯化物或硫酸酯，氟化丙烯酸酯類，矽烷化丙烯酸酯類，含磷之丙烯酸酯類，例如烷二醇磷酸酯丙烯酸酯類。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中轉遞劑添

加量相對於單體之重量是在 0.1 至 20 重量%，較佳是 0.1 至 15 重量%，更佳是 0.25 至 10 重量%之範圍內。

8.一種嵌段共聚物之製備方法，該嵌段共聚物包含至少一種稱為嵌段 A 之包含甲基丙烯酸單元之嵌段，該單元係聚合一或多種甲基丙烯酸酯單體而得，在該方法中該嵌段或嵌段 A 係藉由進行如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之製備方法而製備。

9.一種共聚物，其能藉由如申請專利範圍第 1 項之方法獲得。

10.如申請專利範圍第 9 項之共聚物，其中甲基丙烯酸單體是甲基丙烯酸甲酯，共聚單體是丙烯酸正丁酯，且轉遞劑較佳是三硫基碳酸二苯甲酯。

11.如申請專利範圍第 9 項之共聚物，其中單體是甲基丙烯酸甲酯，共聚單體是苯乙烯，及轉遞劑較佳是三硫基碳酸二苯甲酯。

12.一種如申請專利範圍第 9 至 11 項之任一項的共聚物之用途，其係用在製造用於轉化熱塑性塑料例如聚氯乙烯之添加劑。

13.一種如申請專利範圍第 9 至 11 項之任一項的共聚物之用途，其係作為聚合物添加劑，例如用於不同本質之基質之相容劑及／或衝擊添加劑。

圖 1

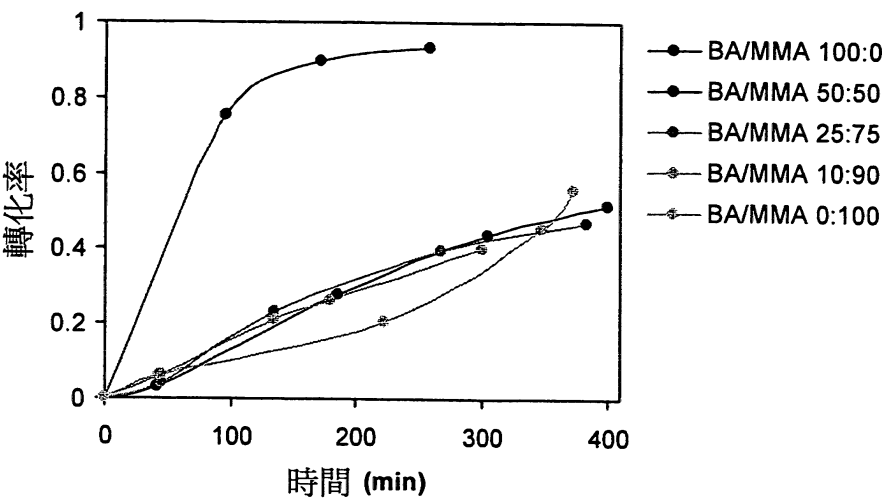
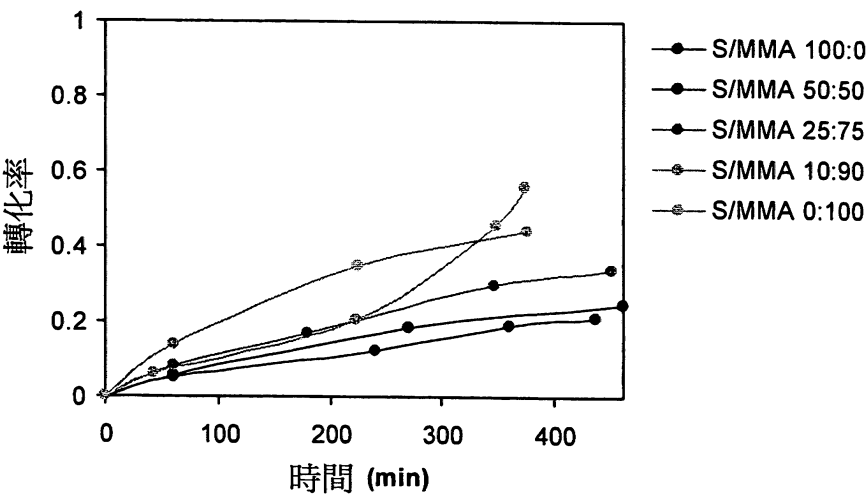


圖 2



七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無