

發明人 2 :

姓 名 : (中文/英文)

麥可 · 羅斯 / ROTH, Michael

住居所地址 : (中文/英文)

德國 64686 勞特爾塔市, 法爾托街 5 號

Falltorweg 5, 64686 Lautertal, Germany

國 籍 : (中文/英文)

德國 / Germany

發明人 3 :

姓 名 : (中文/英文)

魯道夫 · 普菲德內爾 / PFAENDNER, Rudolf

住居所地址 : (中文/英文)

德國 64668 林巴賀市, 沙克街 3 號

Sackgasse 3, 64668 Rimbach, Germany

國 籍 : (中文/英文)

德國 / Germany

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎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. 歐洲專利；2002.06.20；02405514.7

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備接枝(共)聚合物之方法，其中在第一步驟 A) 中，藉由在穩定的硝鹽基自由基或硝鹽基醚存在下，由經控制之自由基聚合反應製備低聚物或聚合物，以獲得硝鹽基封端之低聚物或聚合物，及在第二步驟 B) 中，於發生硝鹽基-聚合物/低聚物鍵裂解之溫度下，將硝鹽基封端之低聚物或聚合物混合熱塑性或彈性聚合物或共聚物，並反應之，藉此硝鹽基封端之低聚物或聚合物被化學鍵結到熱塑性或彈性聚合物。本發明之另一方面為藉由該方法製備接枝/梳型(共)聚合物。

【先前技術】

為了要獲得具功能性及/或工程用之新穎材料，已經朝向化學改性現有聚合物來增加活性。化學改性現有聚合物因為下列至少兩個原因而為重要的：1. 其可為在不需要尋找新穎聚合物之下獲得新穎聚合物的不昂貴且快速的方式；2. 其可能是合成具有所欲新的特性之聚合物之唯一方式。

一項重要的化學改性是官能化或反應性單體的自由基接枝，其關於將聚合物與能形成接枝到聚合物主鏈上之含乙烯基單體或單體的混合物反應。藉由選擇單體，接枝的長度，接枝的數目，可達成調整聚合物的性質。例如，若接枝夠長或接枝的量夠高，經改性之聚合物具有真實接枝

共聚物的性質，其將與原來的聚合物基質不同，且通常結合原始聚合物的性質。當接枝為短的且小於例如五個部分體，或接枝的數量為低的，將會保留大部分經改性聚合物基質的物理或機械性質。然而，這些改變可能會導致例如改變的黏著性及表面性質，或與其它基質之經改性的增溶行為。然而，就技術上而言，調整單體結構之不同參數，接枝數目及接枝鏈的分子量是很困難的。

由使用批次混合器或螺桿擠製機作為化學反應器可另外獲得自由基接枝的優點，其可容許發生自由基接枝反應，而不需要使用溶劑。例如描述在 G. H. Hu 等人於 Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, London 1997 (第一版)，第一章中的 “Reactive Modifiers for polymers”，第 1-97 頁。

這些自由基反應通常是在自由基來源（例如過氧化物）及反應性單體（例如丙烯酸）的存在下進行的。然而，使用例如過氧化物之自由基來源可能導致不欲的副反應，而導致在合成及加工期間的問題（凝膠形成，交聯，分子量減少）或導致在使用期間的問題。典型的長時間熱安定性被降低，及/或聚合物不能在室外使用或在提升溫度下使用。

單體接枝方法之另一缺點為因為揮發度、熱安定性及副反應之緣故，在熔融方法中可利用之單體數量會受限，例如發生與接枝反應類似之均聚合反應，導致不相容的聚合混合物，而沒有化學鍵結。

再者，要從單體中經由傳統自由基方法獲得長鏈接枝結構是很困難或甚至是不可能的，因為所生長的自由基鏈的壽命因為熔融方法必需要高溫而受到限制。

本發明避免先前技藝的缺點，其係藉由在第一步驟中製備硝鹽基封端之低聚物或聚合物，彼等之分子量可藉由例如硝鹽基化合物的濃度，所使用之單體，反應時間（其與單體轉化率有關）及溫度來調整。硝鹽基封端之低聚物或聚合物在第二步驟中係作為巨引發劑，衍生自巨引發劑之聚合物自由基被接枝到彈性或熱塑性聚合物或共聚物上。

本發明之另一方面為製造具有清楚定義結構，例如預先定義及相似分支的精確接枝共聚物。此外，分支的數量可簡單由加入到熱塑性或彈性聚合物上之硝鹽基封端之低聚物/聚合物的數量來控制。再者，單體或單體的組合可達成作為接枝結構及嵌段的共聚物結構，而這在傳統自由基聚合方法中是無法被利用的。

在技藝中習知製備硝鹽基封端之低聚物或聚合物之方法。

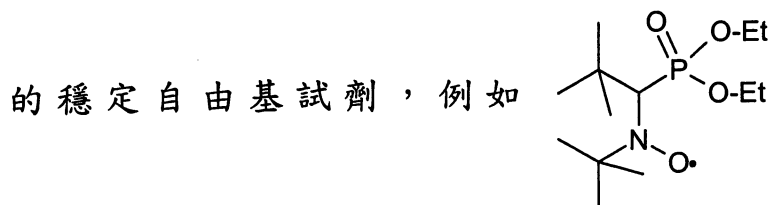
例如，於 1986 年 4 月 8 日頒布給 Solomon 等人之 US-A-4 581 429，揭示一種自由基聚合方法，其控制聚合鏈的生長來產生短鏈或低聚合的均聚物和共聚物。該方法使用具有式（為其中一部分） $R'R''N-O-X$ 之起始劑，其中 X 為能夠聚合不飽和單體之自由基物種，且自由基 $R'R''N-O$ 能終止低聚物/聚合物的生長。

於 1994 年 6 月 21 日頒布給 Georges 等人之 US 5322912，揭示一種聚合方法，係利用自由基起始劑、可聚合單體化合物和具基本結構 $R'R''N-O\cdot$ 的穩定自由基試劑來合成被硝醯基封端之均聚物和嵌段共聚物。

近來已經描述其它硝醯基自由基及硝醯基醚類。

WO 98/13392 描述開鏈烷氧基胺化合物，其具有對稱的取代模式，並且是從 NO 氣體或從亞硝基化合物所衍生的。

WO 96/24620 說明一種聚合方法，其中使用非常特定



WO 98/30601 揭示以咪唑啉酮 (imidazolidinone) 為主的特定硝醯基。

WO 98/44008 揭示以嗎福啉酮 (morpholinones)、哌嗪酮 (piperazinones) 和哌嗪二酮 (piperazindiones) 為主的特定硝醯基。

這些先前技藝之硝醯基自由基及硝醯基醚類係全適於本發明之方法。

【發明內容】

本發明係關於一種製備接枝的熱塑性或彈性聚合物或共聚物之方法，該方法包括：在第一步驟中

A) 藉由烯鍵式不飽和單體之經控制自由基聚合反應來

製備硝鹽基封端之低聚物或聚合物，

a1) 在硝鹽基醚 $R'R''N-O-X$ (其中選擇 X ，使得 $O-X$ 鍵的裂解發生) 的存在下，及能引發聚合反應的基 $X\bullet$ 之生成下；或

a2) 在硝鹽基 $R'R''N-O\bullet$ 及能引發聚合反應之自由基引發劑的存在下；且在第二步驟中

B) 在 120°C 到 300°C 的溫度下，加熱、混合及反應步驟 A) 之硝鹽基封端低聚物或聚合物與熱塑性或彈性聚合物或共聚物。

例如，第二步驟 B) 包括在 150°C 到 300°C 的溫度下，加熱、混合及反應步驟 A) 之硝鹽基封端之低聚物或聚合物與為熔融態之熱塑性或彈性聚合物或共聚物。

【實施方式】

隨後提到合適之熱塑性或彈性聚合物及共聚物。

1. 單烯烴和二烯烴的聚合物，例如，聚丙烯，聚異丁烯，聚丁-1-烯，聚-4-甲基戊-1-烯，聚乙稀環己烷，聚異戊二烯或聚丁二烯，及環烯烴的聚合物，例如環戊烯或原冰片烯 (norbornene)，聚乙烯 (其可視情況需要被交聯)，例如高密度聚乙烯 (HDPE)，高密度和高分子量聚乙烯 (HDPE-HMW)，高密度和超高分子量聚乙烯 (HDPE-UHMW)，中密度聚乙烯 (MDPE)，低密度聚乙烯 (LDPE)，線性低密度聚乙烯 (LLDPE)，(VLDPE) 和 (ULDPE)。

聚烯烴，亦即，如在前一段中所示範之單烯烴的聚合物，較佳地是聚乙烯和聚丙烯能由不同的方法製備而得，特別是下述的方法：

a) 自由基聚合反應（通常是在高壓和高溫下）。

b) 使用一觸媒之觸媒聚合反應，此觸媒通常包含一種或超過一種週期表上 IVb, Vb, VIb 或 VIII 族的金屬。這些金屬通常具有一種或多種配位體，典型的為氧化物，鹵化物，醇酯，酯，醚，胺，烷基化物，烯基化物及/或芳基化物，其可是 π -或 σ -共價的。這些金屬複合物可是游離狀態或固定在基質上，典型上是在活化氯化鎂，氯化鈦（III），鋁或矽氧化物。這些觸媒可溶於或不溶於聚合介質中。這些觸媒可自身被利用在聚合反應中，或可進一步使用活化劑，典型的為金屬烷基化物，金屬氫化物，金屬烷基鹵化物，金屬烷基氧化物或金屬烷基噁烷（alkyloxane），該金屬可是週期表之 Ia, IIa, 和/或 IIIA 族的元素，活化劑可進一步用酯，醚，胺或矽烷基醚方便的改質，這些觸媒系統通常稱作 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), 二茂金屬絡合物或單一部位之觸媒（SSC）。

2. 在 1) 中所提聚合物的混合物，例如，聚丙烯和聚異丁烯的混合物，聚丙烯和聚乙烯的混合物（例如，PP/HDPE, PP/LDPPE），和不同型式聚乙烯混合物（例如 LDPE/HDPE）。

3. 單烯烴和二烯烴彼此間的共聚物，或其他乙烯單

體之共聚物，例如，乙烯/丙烯共聚物，線性低密度聚乙烯（LLDPE）和其混合物及低強度聚乙烯（LDPE），丙烯/丁-1-烯共聚物，丙烯/異丁烯共聚物，乙烯/丁-1-烯共聚物，乙烯/己烯共聚物，乙烯/甲基戊烯共聚物，乙烯/庚烯共聚物，乙烯/辛烯共聚物，乙烯/乙烯環己烷共聚物，乙烯/環烯烴共聚物（例如乙烯/原冰片烯，如COC）乙烯/1-烯烴共聚物（其中1-烯烴）係原地產生，丙烯/丁二烯共聚物，異丁烯/異戊間二烯共聚物，乙烯/乙烯環己烷共聚物，乙烯/烷基丙烯酸酯共聚物，乙烯/烷基甲基丙烯酸酯共聚物，乙烯/乙烯醋酸酯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物，及其鹽類（離子鍵共聚物）及乙烯和丙烯和一種二烯所形成的三聚物，像己二烯，二環戊二烯或乙二烯-原冰片烯；及該共聚物間的混合物及上述1)所提聚合物的混合物，例如，聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物，LDPE/乙烯-乙烯醋酸酯共聚物（EVA），LDPE/乙烯-丙烯酸共聚物（EAA），LLDPE/EVA，LLDPE/EAA及具有一交替或無規結構之聚烷撐/一氧化碳共聚物，及和其它聚合物之混合物，例如聚醯胺。

4. 碳氫化合物樹脂（例如 $C_5 - C_9$ ），包括其氫化改質物（如稠化劑）和聚烷撐和澱粉的混合物。

上述1)-4)的均聚物和共聚物可具有任何的立體結構，包括間同立構，全同立構，半-全同立構或無規立構；其中無規立構聚合物是較佳的。也包括立體嵌段聚合物。

5. 聚苯乙烯，聚(p-甲基苯乙烯)，聚(α -甲基苯乙烯)。

6. 芳香系的均聚物和共聚物，衍生自乙烯基芳香系的單體，包括苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯甲苯的所有異構物，尤其是 p-乙烯基甲苯，乙基苯乙烯，丙基苯乙烯，乙烯基聯苯基，乙烯基萘，和乙烯基蒽的所有異構物，和其混合物。均聚物和共聚物可包括任何立體結構，包括間同立構，全同立構，半-全同立構或無規立構；其中無規立構聚合物是較佳的。也包括立體嵌段聚合物。

6a. 包括前述乙烯基芳香系單體和選自下述共單體的共聚物：乙烯，丙烯，二烯，腈類，酸類，馬來酐，馬來醯亞胺，乙烯基醋酸酯和乙烯基氯化物或丙烯酸衍生物和其混合物，例如苯乙烯/丁二烯，苯乙烯/丙烯腈，苯乙烯/乙烯(共聚體)，苯乙烯/烷基甲基丙烯酸酯，苯乙烯/丁二烯/烷基丙烯酸酯，苯乙烯/丁二烯/烷基甲基丙烯酸酯，苯乙烯/馬來酐，苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸酯；高衝擊強度苯乙烯共聚物和其它聚合物的混合物，例如聚丙烯酸酯，二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三聚物；和苯乙烯的嵌段共聚物，像苯乙烯/丁二烯/苯乙烯，苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯，苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

6b. 氫化芳香系的聚合物，衍生自前述 6.) 聚合物的氫化，尤其是包括聚環己基乙烯(PCHE)，其是得自無規立構聚苯乙烯的氫化，通常稱作聚乙烯基環己烷(PVCH)。

6c. 氫化芳香系的聚合物，衍生自前述 6a.) 聚合物的氫化反應。

均聚物和共聚物可包括任何立體結構，包括間同立構，全同立構，半-全同立構，或無規立構體；其中無規立構聚合物是較佳的，也包括立體嵌段聚合物。

7. 乙烯基芳香系單體的接枝共聚物，像苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯接至聚丁二烯上，苯乙烯接至聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上；苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接至聚丁二烯上；苯乙烯，丙腈和甲基 甲丙烯酸酯接至聚丁二烯上；苯乙烯和馬來酐接至聚丁二烯上；苯乙烯，丙烯腈和順丁烯二酸酐或馬來醯亞胺接至聚丁二烯上；苯乙烯和馬來醯亞胺接至聚丁二烯上；苯乙烯和烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯接至聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯腈接至乙烯/丙烯/二烯三聚物上；苯乙烯和丙烯腈接至聚烷基丙烯酸酯或聚烷基甲基丙烯酸酯上，苯乙烯和丙烯腈接至丙烯酸酯/丁二烯共聚物上，以及其和前述第 6) 項共聚物的混合物，例如習知的共聚物 ABS，MBS，ASA 或 AES 聚合物。

8. 含鹵素聚合物，像聚氯戊間二烯，氯化橡膠，異丁烯-異戊二烯的氯化和溴化共聚物(鹵化丁基橡膠)，氯化或硫氯化聚乙烯，乙烯和氯化乙烯之共聚物，表氯醇均-及共聚物，特別是含鹵素之乙烯化合物的聚合物，例如，聚乙烯氯化物，聚乙二烯氯化物，聚乙烯氟化物，聚乙二烯氟化物，及其共聚物，像乙烯氯化物/乙二烯氯化物，

乙烯氯化物/乙烯醋酸酯或乙二烯氯化物/乙烯乙酸酯共聚物。

9. 衍生於 α , β - 未飽和酸和其衍生物的聚合物，像聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯；聚甲基甲丙烯酸酯，聚丙烯醯胺和聚丙烯腈，以丙烯酸丁酯成衝擊改質者。

10. 上述 9) 之單體之間和其他未飽和單體所形成的共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物，丙烯腈/烷基丙烯酸酯共聚物，丙烯腈/烷氧烷基丙烯酸酯或丙烯腈/乙烯鹵化物之共聚物或丙烯腈/烷基甲基丙烯酸酯/丁二烯之三聚物。

11. 由未飽和醇和胺衍生而得的聚合物或其醯基衍生物或其縮醛，例如，聚乙烯醇，聚乙烯醋酸酯，聚乙烯硬脂酸酯，聚乙烯苯甲酸酯，聚乙烯馬來酸酯，聚乙基丁縮醛，聚烯丙基酞酸酯或聚烯丙基蜜胺；及其和上述第 1) 點中所提之烯烴的共聚物。

12. 環醚的均聚物和共聚物，像聚烯烴二醇，聚環氧乙烷，聚環氧丙烷或其和雙氧丙環基醚的共聚物。

13. 聚縮醛，像聚氧甲撐和那些聚氧甲撐類，其包含環氧乙烷當作共單體，以熱塑性聚胺基甲酸酯，丙烯酸酯或 MBS 改質的聚縮醛。

14. 聚苯撐氧化物和硫化物，及聚苯撐氧化物和苯乙烯聚合物或聚醯胺的混合物。

15. 由羥基封端的聚醚衍生而得的聚胺基甲酸酯，聚酯或聚丁二烯在一邊，且脂肪族或芳香族聚異氰酸酯在另一邊，及其先質。

16. 聚醯胺和由二胺和二羧酸及/或由胺基羧酸或相對應之內醯胺衍生而得的共聚物，例如，聚醯胺 4，聚醯胺 6，聚醯胺 6/6，6/10，6/9，6/12，4/6，12/12，聚醯胺 11，聚醯胺 12，由 m-二甲苯二胺和己二酸起始的芳香族聚醯胺；由己二胺和異酞酸或/及對酞酸衍生而得的聚醯胺，其具有或不具有彈性體當作改質劑，例如，聚-2,4,4-三甲基六亞甲基對酞醯胺或聚-m-苯烯異酞醯胺；及上述聚醯胺和聚烯烴，烯烴共聚物，離子化物，或化學鍵結或接枝彈性體之嵌段共聚物；或和聚醚，如和聚乙二醇，聚丙二醇或聚四亞甲基二醇的嵌段共聚物；及以 EPDM 或 ABS 改質的聚醯胺或共聚醯胺；及在製備過程（RIM 聚醯胺系統）中縮合的聚醯胺。

17. 聚尿素，聚醯亞胺，聚醯胺-醯亞胺，聚醚醯亞胺，聚酯醯亞胺，聚乙內醯脲及聚苯咪唑。

18. 由二羧酸和二醇及/或由羥基羧酸或相對應內酯衍生而得的聚酯，例如，聚乙烯對酞酸酯，聚丁烯對酞酸酯，聚-1,4-二甲醇環己烷對酞酸酯，聚烷撐萘酸酯（PAN）及聚羥基苯甲酸酯，及由羥基-封端之聚醚衍生而得的嵌段共聚醚酯；和以聚碳酸酯改質或 MBS 改質之聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚酮。

21. 聚砜，聚醚砜和聚醚酮。

22. 上述聚合物的混合物（聚摻混物），例如 PP/EPDM，聚醯胺/EPDM 或 ABS，PVC/EVA，PVC/ABS，PVC/MBS，

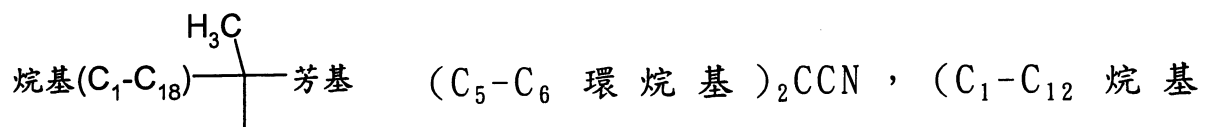
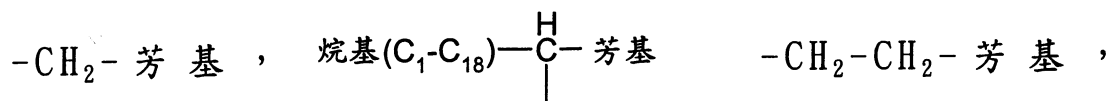
PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/丙烯酸酯類, POM/熱塑性 PUR, PC/熱塑性 PUR, POM/丙烯酸酯, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 和共聚物, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

較佳地, 熱塑性或彈性聚合物或共聚物為選擇自由聚烯烴及其共聚物, 聚苯乙烯, 及其嵌段或接枝共聚物, 及衍生自 1,3-二烯之聚合物或共聚物所組成之族群中。

更佳地, 熱塑性或彈性聚合物或共聚物為選自由低密度聚乙烯(LDPE, LLDPE), 高密度聚乙烯(HDPE), 聚丙烯(PP), 聚苯乙烯(PS), 苯乙烯-嵌段共聚物(SI(S), SI, SB(S), ABS, ASA), 乙烯-丙烯-二烯改質之橡膠(EPDM, EPM)及乙烯丙烯橡膠(EPR), 聚丁烯(PB), 聚異丁烯(PIB), 聚-4-甲基丙烯-1(PMP)所組成之族群中。

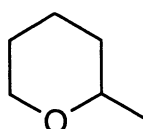
再本發明之一特定具體實施例中, 熱塑性或彈性聚合物或共聚物包含不飽和鍵。

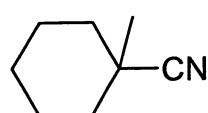
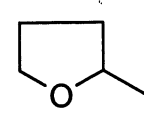
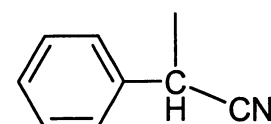
典型 X 為選自由下列所組成之族群中：



$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6-\text{C}_{10})\text{芳基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷氧基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{苯氧基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{二}(\text{C}_1-\text{C}_{12})\text{烷基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$

烷基- $\text{CR}_{20}-\text{CO}-\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基， $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ， $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 苯基，

$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ，3-環己烯基，3-環戊烯基，，

，或，其中

R_{20} 為氫或 C_1-C_{12} 烷基；

烷基為未經取代或經一或多個 $-\text{OH}$ ， $-\text{COOH}$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_{20}$ 基所取代；及

芳基為苯基或萘基，其為未經取代或經 C_1-C_{12} 烷基，鹵素， C_1-C_{12} 烷氧基， C_1-C_{12} 烷基羰基，縮水甘油基氧基， OH ， $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COO}(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ 烷基所取代。

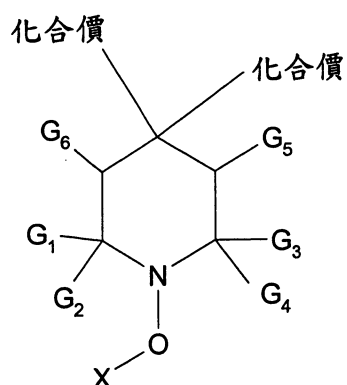
適於本發明之硝鹽基醚類及硝鹽基自由基原則上為習知於 US-A-4 581 429，或 EP-A-621 878。特別有用的為說明於 WO 98/13392，WO 99/03894 及 WO 00/07981 中之開鏈化合物，說明於 WO 99/67298，GB 2335190 及 GB 2 361 235 中之六氫吡啶衍生物，或說明於 GB 2342649 及 WO 96/24620 中之雜環化合物。近來，另外硝鹽基自由基及硝鹽基醚已說明於 WO 02/48205，W002/48109 及 WO 02/100831。

說明在 Hawker 等人之 Chem. Commun., 2001, 823-824 中的化合物亦是合適的。

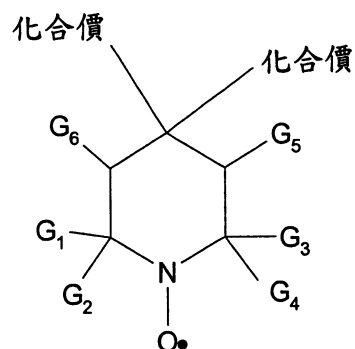
一些化合物為市售可得或可根據前述文件製備。

在本發明之特定具體實施例中，硝鹽基醚或硝鹽基自

由基包含下式(Ia)或(Ib)之結構單元



(Ia),



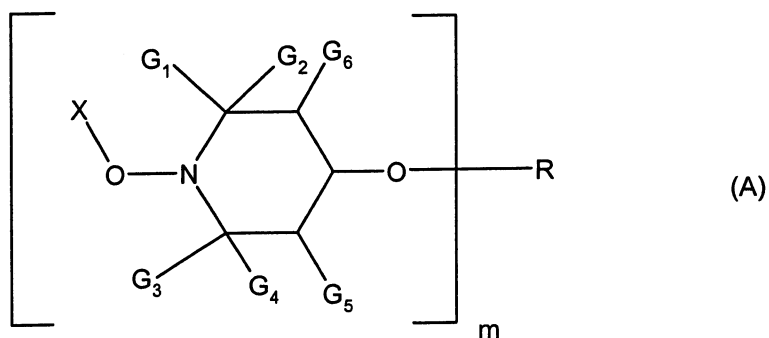
(Ib)

，其中

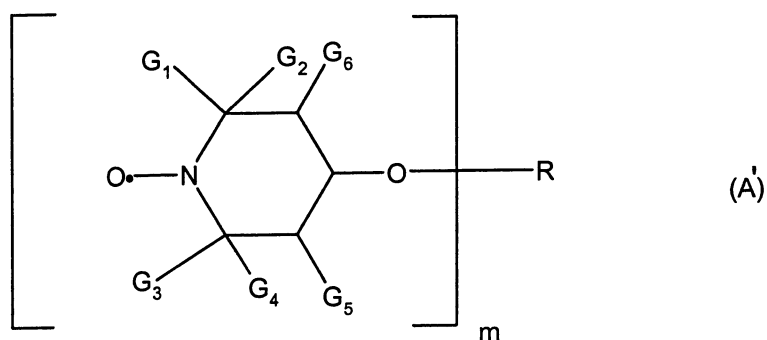
G_1, G_2, G_3, G_4 分別為 C_1-C_6 烷基，或者 G_1 及 G_2 或 G_3 及 G_4 ，或 G_1 及 G_2 及 G_3 及 G_4 一起形成 C_5-C_{12} 環烷基；

G_5, G_6 分別為 H， C_1-C_{18} 烷基，苯基，萘基，或基 $COOC_1-C_{18}$ 烷基。

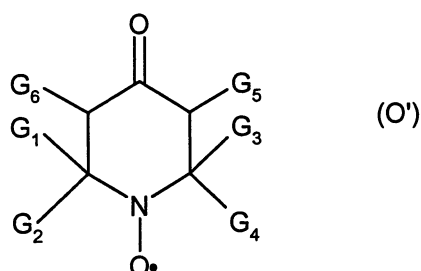
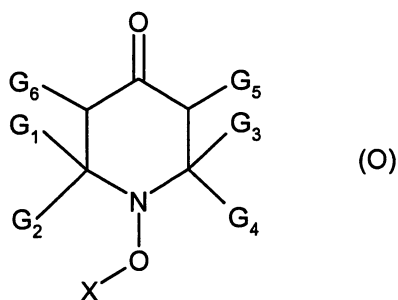
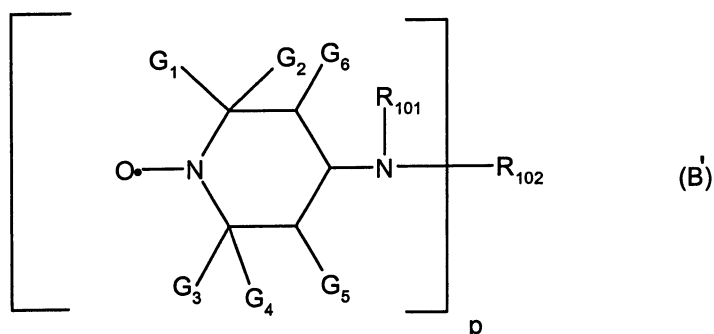
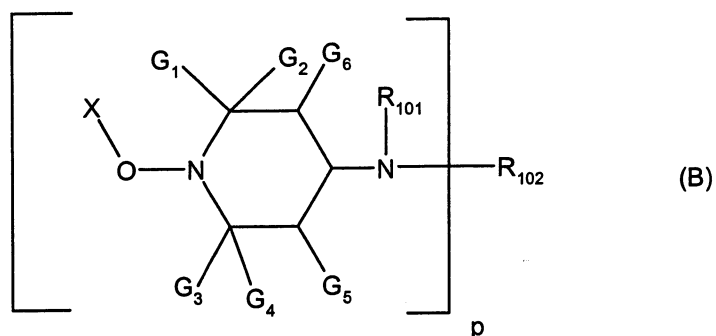
在本發明之一具體實施例中，成分 a1) 及 a2) 為下式 A，A'，B，B' 或 O，O'



(A)



(A')



其中

G_1 , G_2 , G_3 及 G_4 分別為具有 1 到 4 個碳原子之烷基，
或 G_1 及 G_2 一起，及 G_3 與 G_4 一起，或 G_1 與 G_2 一起或 G_3 與
 G_4 一起為五亞甲基；

G_5 及 G_6 分別為氫或 C_1 - C_4 烷基；

m 為 1, 2, 3 或 4,

R 當 m 為 1 時，是氫， C_1 - C_{18} 烷基，其為未經打斷或經
一或多個氧原子，氰基乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具
有 2 至 18 個碳原子之脂族羧酸、具有 7 至 15 個碳原子之

環脂族羧酸或具有 3 至 5 個碳原子之 α, β -不飽和羧酸、具有 7 至 15 個碳原子之芳族羧酸的單價基所打斷之 C_2-C_{18} 烷基，其中每個羧酸可在脂族、環脂族或芳香族部分被 1 到 3 個 $-COOZ_{12}$ 基（其中 Z_{12} 為 H， C_1-C_{20} 烷基， C_3-C_{12} 烯基， C_5-C_7 環烷基，苯基或苯甲基）所取代；或

R 為胺基甲酸或含磷酸之單價基，或單價矽甲烷基；

R，當 m 為 2 時是 C_2-C_{12} 伸烷基， C_4-C_{12} 亞伸烷基，亞二甲苯基，具有 2 至 36 個碳原子之脂族二羧酸的二價基、具有 8 至 14 個碳原子之環脂族或芳香族二羧酸的二價基，或具有 8 至 14 個碳原子之脂族、環脂族或芳香族二胺基甲酸的二價基，其中每個二羧酸可在脂族、環脂族或芳香族部分被一到兩個 $-COOZ_{12}$ 基所取代；或

R 為含磷酸之二價基，或二價矽甲烷基；

R，當 m 為 3 時是脂族，環脂族或芳香族三羧酸之三價基，其可在脂族、環脂族或芳香族部分被 $-COOZ_{12}$ 基所取代，及為芳香族之三胺基甲酸或含磷酸之三價基，或為三價矽甲烷基，

R，當 m 為 4 時，是脂族，環脂族或芳香族四羧酸的四價基；

p 為 1，2 或 3，

R_{101} 為 C_1-C_{12} 烷基， C_5-C_7 環烷基， C_7-C_9 苯基烷基， C_2-C_{18} 烷醯基， C_3-C_5 烯醯基或苯甲醯基；

當 p 為 1 時，

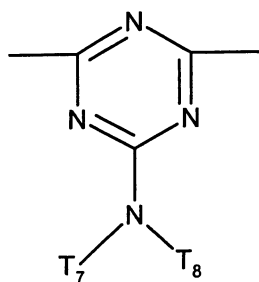
R_{102} 為 C_1-C_{18} 烷基， C_5-C_7 環烷基，未經取代或經氟基

，羰基或脲基取代之 C_2-C_8 ，或為縮水甘油基，式- $CH_2CH(OH)-Z$ 或式- $CO-Z-$ 或- $CONH-Z$ 的基團，其中 Z 為氫，甲基或苯基；或

當 p 為 2 時，

R_{102} 為 C_2-C_{12} 伸烷基， C_6-C_{12} -伸芳基，亞二甲苯基，基- $CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ ，其中 B 為 C_2-C_{10} 伸烷基， C_6-C_{15} 伸芳基或 C_6-C_{12} 環伸烷基；或當 R_{101} 不是烷醯基，烯醯基或苯甲醯基時， R_{102} 亦可為脂族、環脂族或芳香族二羧酸或胺基甲酸之二價醯基，或可為基- $CO-$ ；或 R_{101} 及 R_{102} 一起在 p 為 1 時為脂族或芳香族 1,2-或 1,3-二羧酸之環狀醯基；或

R_{102} 為基



其中， T_7 及 T_8 分別為氫，具 1 到 18 個碳原子之烷基，或 T_7 及 T_8 一起為具有 4 到 6 個碳原子之烷基，或 3-氧雜五亞甲基；

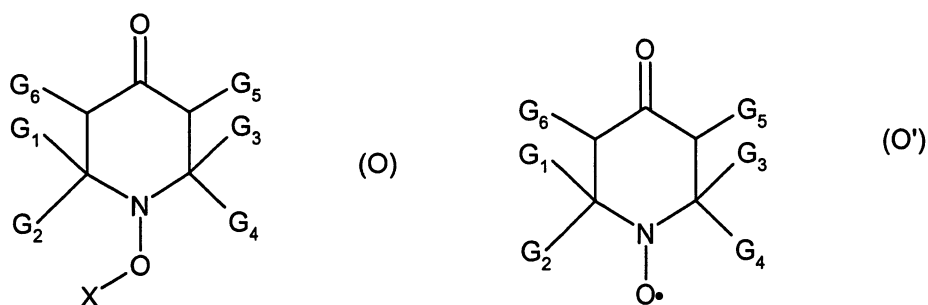
當 p 為 3 時，

R_{102} 為 2,4,6-三嗪基；及

X 係如前述所定義。

3





其中

m 為 1，

R 為氫， C_1 - C_{18} 烷基，其為未經打斷或經一或多個氧原子，氰乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具有 2 至 18 個碳原子之脂族羧酸、具有 7 至 15 個碳原子之環脂族羧酸或具有 3 至 5 個碳原子之 α , β -不飽和羧酸、具有 7 至 15 個碳原子之芳族羧酸的單價基所打斷；

p 為 1；

R_{101} 為 C_1 - C_{12} 烷基， C_5 - C_7 環烷基， C_7 - C_8 芳烷基， C_2 - C_{18} 烷醯基， C_3 - C_5 烯醯基或苯甲醯基；

R_{102} 為 C_1 - C_{18} 烷基， C_5 - C_7 環烷基，未經取代或經氰基，羰基或脲基所取代之 C_2 - C_8 烯基，或為縮水甘油基，或式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 或式 $-\text{CO}-\text{Z}$ 或 $-\text{CONH}-\text{Z}$ 之基，其中 Z 為氫，甲基，或苯基；

G_6 為氫及 G_5 為氫或 C_1 - C_4 烷基，

G_1 ， G_2 ， G_3 及 G_4 為甲基；或

G_1 與 G_3 為甲基，及 G_2 與 G_4 為乙基或丙基，或 G_1 與 G_2 為甲基，及 G_3 與 G_4 為乙基或丙基；及

X 為選自由下列所組成之族群中：

$-\text{CH}_2$ -苯基， CH_3CH -苯基， $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -苯基，(C_5 - C_6 環烷

基)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂(C₁-C₄ 烷基)CR₂₀-C(O)-苯基, (C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)烷氧基, (C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)烷基, (C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-N-二(C₁-C₄)烷基, (C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)烷基, (C₁-C₄)烷基-CR₂₀-C(O)-NH₂, 其中

R₂₀ 為氫或(C₁-C₄)烷基。

在特別較佳方法中, G₂ 與 G₄ 為乙基, G₁ 與 G₃ 為甲基, G₆ 為氫, 及 G₅ 為甲基。

在各種不同取代基中的烷基可為線性或分支。含 1 到 20 個碳原子之烷基的實例為甲基, 乙基, 丙基, 異丙基, 丁基, 2-丁基, 異丁基, 第三丁基, 戊基, 2-戊基, 己基, 庚基, 辛基, 2-乙基己基, 第三辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十三烷基, 十四烷基, 十六烷基, 及十八烷基。

具有 3 到 18 個碳原子之烯基為線性或分支的基, 例如丙烯基, 2-丁烯基, 3-丁烯基, 異丁烯基, 正-2,4-戊二烯基, 3-甲基-2-丁烯基, 正-2-辛烯基, 正-2-癸烯基, 異-癸烯基, 油烯基, 正-2-十八烯基, 或正-4-十八烯基。

較佳為烯基具有 3 到 12 個碳原子, 尤其較佳為 3 到 6 個碳原子。

被至少一個 O 原子打斷之 C₂-C₁₈ 烷基例如為 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-O-CH₃- 或 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃-。較佳為衍生自聚乙二醇。一般描述為 -((CH₂)_a-

$0)_b\text{-H/CH}_3$ ，其中 a 為 1 到 6 之數字，且 b 為 2 到 10 之數字。

$\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烷基典型為環丙基，環戊基，甲基環戊基，二甲基環戊基，環己基，甲基環己基或三甲基環己基。

$\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基例如為苯基或萘基，但亦包括經 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代之苯基，經 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基取代之苯基，經羥基、鹵素或硝基取代之苯基。

經烷基取代之苯基為乙基苯，甲苯，二甲苯，及其異構物，1,3,5-三甲苯基或異丙基苯。經鹵素取代之苯基例如為二氯苯或溴甲苯。 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 伸芳基之實例可為衍生於前述者。

烷氧基取代基典型為甲氧基，乙氧基，丙氧基或丁氧基及其相對應異構物。

$\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基為苯甲基，苯乙基或苯丙基。

當 R 為單價的羧酸基時， R 可為，例如，乙酸，己酸，硬脂酸，丙烯酸，甲丙烯酸，苯甲酸或 $\beta\text{-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸}$ 的基。

當 R 為單價甲矽烷基時， Z_{12} 可為例如，式 $\text{-(C}_j\text{H}_{2j}\text{)-Si(Z')}_2\text{Z''}$ 的基，其中 j 是從 2 至 5 的整數，及 Z' 和 Z'' 分別是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基。

當 R 為二價的二羧酸基時， R 可為例如，丙二酸，丁二酸，戊二酸，己二酸，辛二酸，癸二酸，順丁烯二酸，衣康酸，酞酸，二丁基丙二酸，二苯甲基丙二酸，丁基(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)丙二酸或雙環庚烯二

羧酸。

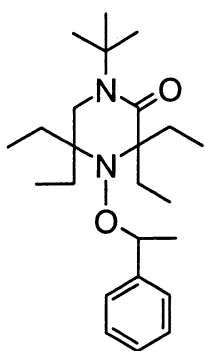
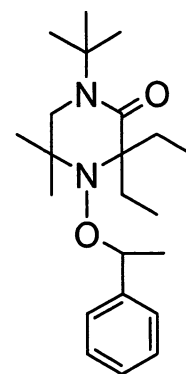
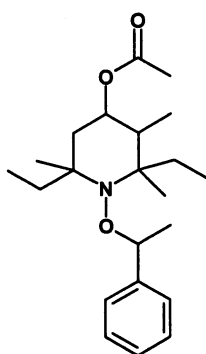
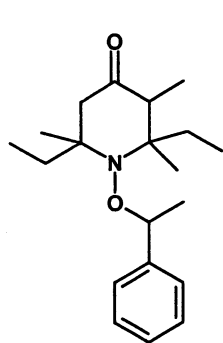
當 R 為三價的三羧酸基時，R 可為例如苯偏三甲酸，檸檬酸或氮川三乙酸的基。

當 R 為四價的四羧酸基時，R 可為例如丁烷-1, 2, 3, 4-四羧酸或均苯四甲酸的四價酸基。

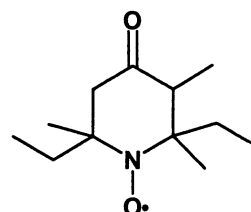
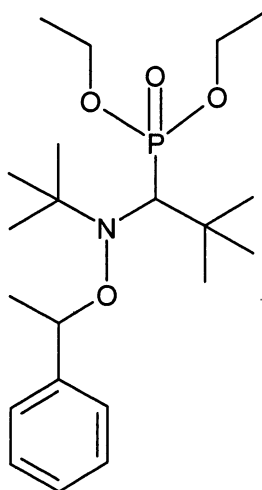
當 R 為二價的二胺基甲酸基時，R 可為例如六亞甲基二胺基甲酸或 2, 4-甲苯基二氨基甲酸基。

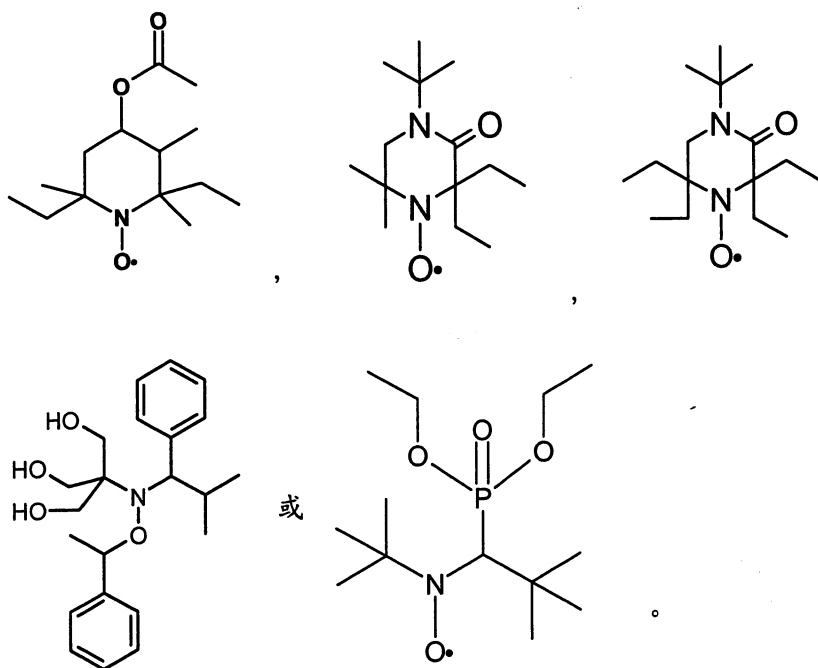
C_1-C_{18} 烷醯基可為例如，甲醯基，丙醯基，丁醯基，辛醯基，十二烷醯基，但較佳為乙醯基，而 C_3-C_5 烯醯基特別為丙烯醯基。

特別合適之硝醯基醚及硝醯基為下式者

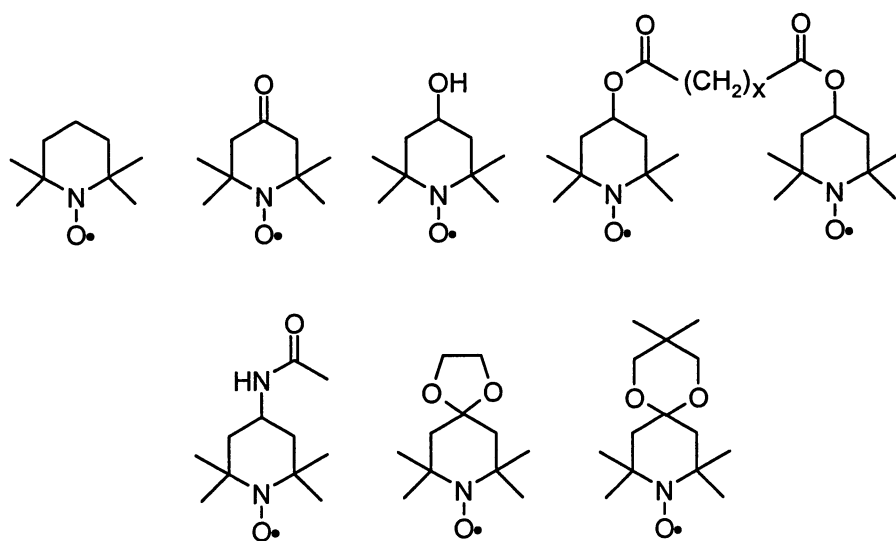


或

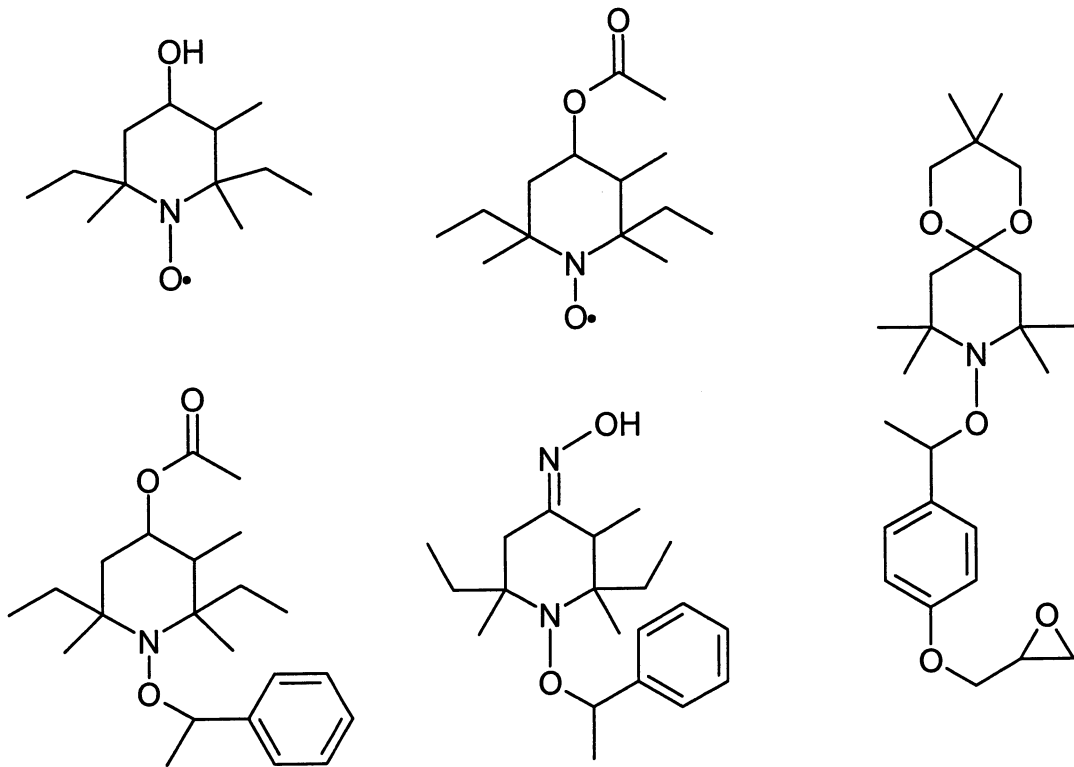




亦合適為下列化合物：



最佳為下列化合物



成分 a2)之自由基引發劑較佳為雙偶氮化合物，過氧化物過酸酯或氫過氧化物。

特定較佳自由基來源為 2,2'-偶氮雙異丁腈，2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)，2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)，1,1'-偶氮雙(1-環己烷腈)，2,2'-偶氮雙(異丁醯胺)二水合物，2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈，二甲基-2,2'-偶氮雙異丁酸酯，2-(胺基甲醯偶氮)異丁腈，2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)，2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)，2,2'-偶氮雙(N,N'-二甲撐異丁脒)(游離鹼或氫氯化物型式)，2,2'-偶氮雙(2-脒基丙烷)(為游離鹼或氫氯化物型式)，2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)乙基]丙醯胺}或2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]}

丙醯胺}；乙醯基環己烷磺醯過氧化物，二異丙基過氧二碳酸酯，第三-戊基過新癸酸酯，第三-丁基過新癸酸酯，第三-丁基過三甲基乙酸，第三-戊基過三甲基乙酸，雙(2,4-二氯苯甲醯基)過氧化物，二異壬醯過氧化物，二癸醯過氧化物，二辛醯過氧化物，二月桂醯過氧化物，雙(2-甲基苯甲醯基)過氧化物，二丁二酸過氧化物，二乙醯基過氧化物，二苯甲醯基過氧化物，第三-丁基過-2-乙基己酸酯，雙(4-氯苯甲醯基)過氧化物，第三-丁基過異丁酸酯，第三-丁基過順丁烯二酸酯，1,1-雙(第三-丁基過氧基)-3,5,5-三甲基環己烷，1,1-雙(第三-丁基過氧基)環己烷，第三-丁基過氧基異丙基碳酸酯，第三-丁基過異壬酸酯，2,5-二甲基己烷 2,5-二苯甲酸酯，第三-丁基過乙酸酯，第三-戊基過苯甲酸酯，第三-丁基過苯甲酸酯，2,2-雙(第三-丁基過氧基)丁烷，2,2-雙(第三-丁基過氧基)丙烷，二枯基過氧化物，2,5-二甲基己烷 2,5-二-第三-丁基過氧化物，3-第三-丁基過氧基-3-苯基酞酸化物(phthalide)，二-第三-戊基過氧化物， α, α' -雙(第三-丁基過氧基異丙基)苯，3,5-雙(第三-丁基過氧基)-3,5-二甲基-1,2-二噁烷，二-第三-丁基過氧化物，2,5-二甲基己炔-2,5-二-第三-丁基過氧化物，3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧雜環壬烷，p-甲烷過氧化氫，派烷(pinane)過氧化氫，二異丙基苯單- α -過氧化氫，枯烯氫過氧化物或第三-丁基氫過氧化物。

最佳為偶氮引發劑及過氧化物。

較佳地，成分 a1) 之硝鹽基醚，或成分 a2) 之硝鹽基所存在數量，在基於單體或單體混合物之下為 0.001 莫耳% 到 20 莫耳%，更佳為 0.01 莫耳% 到 10 莫耳%，及最佳為 0.1 莫耳% 到 5 莫耳%。

當使用單體混合物時，莫耳% 是以平均分子量來計算的。較佳地，硝鹽基所存在數量，在基於單體或單體混合物之下為 0.001 莫耳% 到 20 莫耳%，更佳為 0.01 莫耳% 到 10 莫耳%，及最佳為 0.1 莫耳% 到 5 莫耳%。

自由基引發劑對穩定之硝鹽基自由基的莫耳比例較佳為 20:1 到 1:2，更佳為 10:1 到 1:2。

較佳地，烯鍵式不飽和單體或低聚物為選自由苯乙烯、經取代之苯乙烯，經取代之苯乙烯，共軛二烯，乙烯乙酸酯，乙烯吡咯烷酮，乙烯咪唑，順丁烯二酸酐，(烷基)丙烯酸酐，(烷基)丙烯酸鹽，(烷基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯腈，(烷基)丙烯醯胺，乙烯鹵化物或乙烯叉鹵化物所組成之族群中。

較佳地，烯鍵式不飽和單體為下式之化合物： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ ，其中 R_a 為氫或 C_1-C_4 烷基， R_b 為 NH_2 ， $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ ，縮水甘油基，未經取代 C_1-C_{18} 烷氧基，被至少一個 N 及/或 O 原子打斷之 $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ 烷氧基，或經羥基取代之 C_1-C_{18} 烷氧基，未經取代之 C_1-C_{18} 烷基胺基，二 $(\text{C}_1-\text{C}_{18}$ 烷基)胺基，經羥基取代之 C_1-C_{18} 烷基胺基，或經羥基取代之二 $(\text{C}_1-\text{C}_{18}$ 烷基)胺基， $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ，或 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2 \text{An}^-$ ；

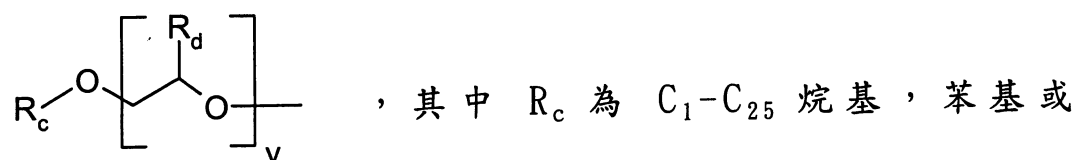
~~An⁻~~ 為單價有機或無機酸的陰離子；

Me 為單價金屬原子或銨離子。

Z 為氧或硫。

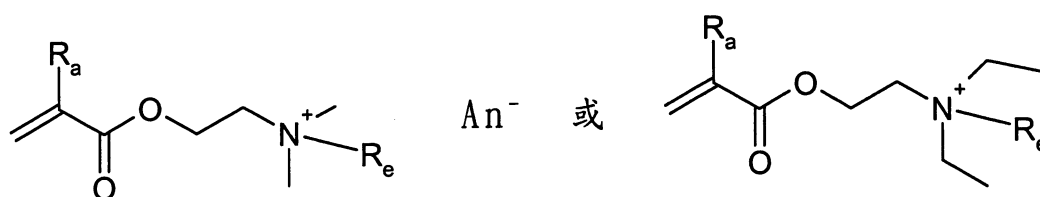
衍生陰離子 An⁻ 的酸實例為 C₁-C₁₂ 羧酸，有機磺酸如 CF₃SO₃H 或 CH₃SO₃H，無機酸如 HCl，HBr 或 HI，含氧酸如 HClO₄，或絡合酸如 HPF₆ 或 HBF₄。

被至少一個 O 原子打斷之 R_a 為 C₂-C₁₀₀ 烷氧基的實例是下式



被 C₁-C₁₈ 烷基取代之苯基，R_d 為氫或甲基，及 v 為 1 到 50 之數字。這些單體例如為衍生自丙烯酸化相對應經烷氧化之醇類或酚類的非離子界面活性劑。此重複單元可衍生自環氧乙烷，環氧丙烷或兩者的混合物。

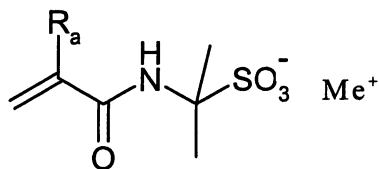
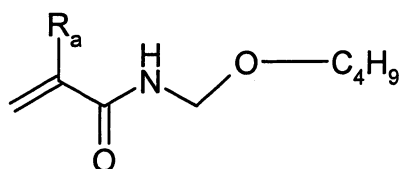
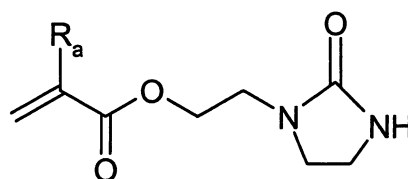
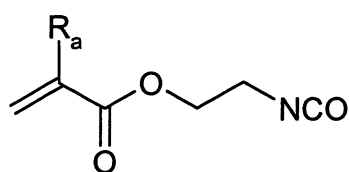
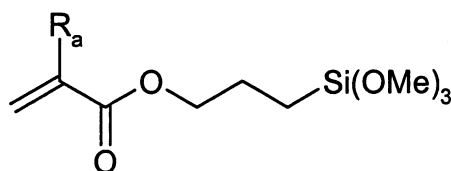
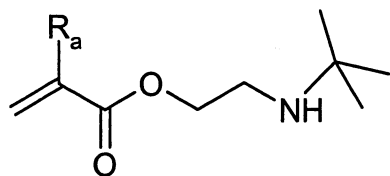
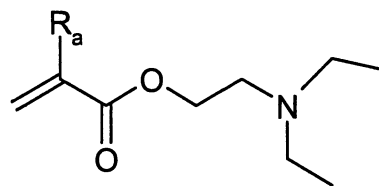
合適丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體的實施例係如下。



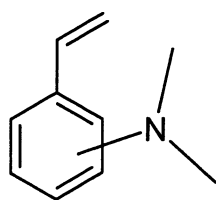
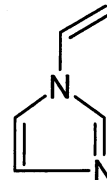
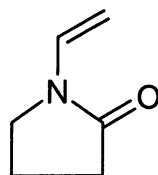
An⁻，其中 An⁻ 及 R_a 具有前述的含意，且 R_e 為甲基或苯甲基。
。An⁻ 較佳為 Cl⁻，

Br⁻ 或 ⁻O₃S-CH₃。

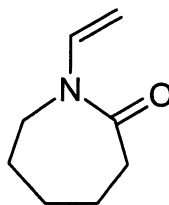
另外丙烯酸酯單體為



丙烯酸酯以外的合適單體之實施例為



或



較佳地， R_a 為氫或甲基， R_b 為 NH_2 ，縮水甘油基，未經取代或經羥基取代之 C_1-C_4 烷氧基，未經取代的 C_1-C_4 烷基胺基，二(C_1-C_4 烷基)胺基，經羥基取代之 C_1-C_4 烷基胺

基，或經羥基取代之二(C_1-C_4 烷基)胺基；及

Z 為氧。

更佳的烯鍵式不飽和單體為丙烯酸酯，丙烯醯胺，丙烯腈，甲基丙烯酸酯，甲基丙烯醯胺，甲基丙烯腈，馬來酸酐或苯乙烯。

丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯典型為 C_1-C_{18} 烷基酯。

本發明之步驟 A) 亦可使用單體之混合物進行，導致硝醯基封端之無規共聚物。然而，亦有可能為以連續方式，使用不同單體進行步驟 A)，產生嵌段共聚物。所得巨引發劑因此可以是均聚物，含有兩種或多種不同單體之無規聚合物或嵌段共聚物，其可為雙嵌段，三嵌段或多嵌段之共聚物。第二單體亦可當第一單體存在時加入以形成成錐形的結構。

無規共聚物例如為聚(苯乙烯-共-丙烯腈)。

嵌段共聚物例如為聚苯乙烯及聚丙烯酸酯之嵌段共聚物(例如，聚(苯乙烯-共-丙烯酸酯)或聚(苯乙烯-共-丙烯酸酯-共-苯乙烯)。

O-X 鍵之裂解是經由超音波處理，熱或曝於範圍從 γ 到微波之電磁波輻射來造成。

O-X 鍵之裂解是藉由熱產生，並在 50°C 到 180°C 之間，更佳在 80°C 到 150°C 之間的溫度下發生。

步驟 A) 的反應溫度典型在 50°C 至 180°C 之間，更佳在 80°C 至 150°C 之間。經控制的聚合反應通常在常壓下進行。然而，這在例如當聚合反應在水存在下或在施加 1 巴

到 20 巴壓力下的揮發性單體存在時進行是有可能的。

在取決於所欲之單體成為聚合物的轉化程度，單體本身，反應溫度及所欲分子量之下，步驟 A) 之反應時間可從數分鐘變化到幾小時內。典型為 30 分鐘到 24 小時，尤其是 1 小時到 12 小時。

步驟 A) 之硝鹽基封端之低聚物或聚合物可以根據標準的聚合物化學步驟來分離及純化。較佳地，未反應的單體係經由在惰性介質中沉澱聚合物，藉由蒸發，去氣或萃取來移除，以致於當施加步驟 B) 時，巨引發劑為本質上不含單體。乾燥溫度應為低於 100°C 以避免 O-R 鍵裂解。在周圍溫度下，巨引發劑可以長時間儲存，而不會損失其活性。

程序步驟 A) 可以在有機溶劑存在下，或在水存在下，或在有機溶劑及水存在下進行。可以存在額外的共溶劑或界面活性劑，如乙二醇或脂肪酸銨鹽。其它合適共溶劑係說明如後。

當使用有機溶劑時，合適溶劑或溶劑混合物係典型為純烷類(己烷庚烷，辛烷，異辛烷)，環烷類(decaline)，芳香族碳氫化合物(苯，甲苯，二甲苯，特丁基苯)，鹵化碳氫化合物(氯化苯，二氯化苯)，醇類(甲醇，乙醇，乙二醇，乙二醇單甲基醚)，酯類(乙酸乙酯，乙酸丙酯、乙酸丁酯或乙酸己酯)及醚類(二乙醚，二丁醚，苯甲醚，乙二醇二甲基醚)或其混合物。

可使用水溶混或親水性共溶劑來補充含水聚合反應，

以確保反應混合物在單體轉化期間維持單一均勻相。可使用任何水溶性或水溶混共溶劑，只要水性溶劑介質在提供溶劑系統是有效的，且可避免反應物或聚合產物的沉澱或相分離，一直到所有聚合反應都完成後。適用於本發明之示範性共溶劑可為選自由脂族系醇類，二醇類，醚類，乙二醇醚類，吡咯烷，N-烷基吡咯酮，N-烷基吡咯烷酮，聚乙二醇，聚丙二醇，醯胺，羧酸及其鹽類，酯類，有機硫化物，亞砷類，砷類，醇衍生物，羥基醚衍生物，如丁基卡必醇或乙二醇-乙醚，胺基醇，酮，及其類似物，及其衍生物與混合物。特定實例包括甲醇，乙醇，丙醇，二噁烷，乙二醇，丙二醇，二乙二醇，丙三醇，二丙二醇，四氫呋喃，及其它水溶性或水混溶性物質，及其混合物。當水及水溶性或水溶混性有機液體之混合物被選擇用來作為水性反應介質時，水對共溶劑之重量比例典型在約100:0到約10:90的範圍。

乳液聚合為特別感興趣的事情。聚合物為大致上不溶於水相中且在其中形成微細分布的液滴。分散劑（如十二烷基硫酸鈉）的添加在許多例子中為達成此類安定的液滴及微胞所必須的。分散劑之實例係給予在“Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd.10, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1975), page 449”中。

在先前技藝中有數種的變化，例如不含乳化劑之乳液聚合，微乳液聚合及巨乳液聚合。這些變化之特徵在於改

變導致不同聚合產物的乳化劑及引發劑系統之類型及數量，尤其是關於改變分子量，聚合物粒徑及其分布。

例如，水相在基於全部混合物之下為 25 到 95 重量%，較佳自 40 到 80 重量%及最佳自 45 到 75 重量%。

視需要其它水溶混的溶劑可以通常在基於水含量下以小於 10%重量存在。示範性共溶劑可為選自由脂族醇，二醇類，醚類，乙二醇醚類，吡咯烷，N-烷基吡咯酮，N-烷基吡咯烷酮，聚乙二醇，聚丙二醇，醯胺，羧酸及其鹽類，酯類，有機硫化物，亞砜類，砜類，醇衍生物，羥基醚衍生物，如丁基卡必醇或乙二醇-乙醚，胺基醇，酮，及其類似物，以及其衍生物與混合物。特定實例包括甲醇，乙醇，丙醇，二噁烷，乙二醇，丙二醇，二乙二醇，丙三醇，二丙二醇，四氫呋喃，及其它水溶性或水混溶性物質，及其混合物所組成之族群中。

較佳為水，水-醇混合物，水-乙二醇或丙二醇混合物，水-丙酮，水-四氫呋喃或水-二甲基醯胺混合物。

較佳地，所得聚合物分散液之固體含量為 15-60 重量%。

乳液聚合是特別適合生成具有均勻接枝臂長度的接枝聚合物，且甚至是新的接枝聚合物。

經分散聚合物粒子之平均粒徑較佳為 25 nm 到 1000 nm，更佳為 200 nm 到 700 nm。粒徑可例如由高速離心或質子校正質譜儀量測。粒徑分布可為單調式或雙峰式。

乳液聚合方法本身為習知，例如說明在 WO 99/00426

或 WO 00/50480 中。其可以批次方式或連續式或半連續式方法進行。

可被添加的合適界面活性劑或界面活性化合物為技藝中所習知。所使用之數量，在基於單體(類)之下典型在 0.01 重量%到 10 重量%的範圍。

合適界面活性化合物為保護性膠體，例如聚乙醇澱粉，纖維素衍生物或含乙烯吡咯烷酮之共聚物。其它實施例係記載在“Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, G. Thieme Verlag Stuttgart 1961, 411-420”。

適用於本發明中之典型界面活性劑為非離子性，陽離子性或陰離子性類型。

陰離子性界面活性劑之實例為 C_{12} - C_{18} 烷基磺酸之鹼金屬及銨鹽，琥珀酸之二烷基酯或乙氧化烷醇之硫酸半酯。這些化合物為習知，例如為來自 USP 4269749 及大量商業物品，例如商標名為 Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company)。

非離子性界面活性劑例如為脂族或芳脂族化合物，如乙氧化酚類(單，二，三)(其具有 3 到 50 的乙氧化程度，及在 C_4 - C_9 範圍中的烷基)，其為來自乙氧化長鏈醇或聚環氧乙烷/環氧丙烷嵌段共聚物。

乳液聚合物可以無氣泡方法進行，或根據晶種乳膠亦可原地製備的晶種乳膠方法來進行。這些方法為習知，例如說明在 WO 02/024761，EP-A-614 922 或 EP-A-567 812

中。

步驟 A)之(共)聚合物可具有平均分子量為 1000 到 100000 道爾頓，較佳為 1000 到 50000 道爾頓，更佳為 1000 到 20000 道爾頓。數量平均分子量可由大小排除層析法 (SEC)，基體輔助雷射脫附／離子化質譜儀 (MALDI-MS) 決定之，或若引發劑攜有可容易與單體(類)區隔之基團時，可由 NMR 光譜或其他傳統方法決定之。

步驟 A)之聚合物或共聚物較佳具有多分散性為 1.0 到 2.0，更佳為 1.1 到 1.8，且最佳為 1.1 到 1.5。

第 2 步驟之反應可在溶液，分散液或較佳在熔融體中進行。若溶液方法被進行時，欲接枝之聚合物及硝鹽基-封端之低聚物/聚合物兩者較佳被溶在溶劑中。溶劑自身應為惰性(低傳送速率)及沸點必須是夠高的。用於改質例如聚烯烴或聚烯烴彈性體之典型溶劑包括二甲苯，蔡烷，第三丁基苯，氯/二氯苯。

然而，較佳的第 2 步驟是在熔融體中進行。適用於第二步驟中的溫度一般在 120°C 及 300°C 之間，且必須使熱塑性或彈性聚合物或共聚物可以在典型聚合物處理裝置如混合器，捏合機或擠製機中處理。熔融方法之較佳溫度範圍為 150°C 到 300°C 之間，尤其在 150°C 到 280°C 之間。

步驟 B)之反應時間是取決於巨引發劑之反應性及所欲接枝聚合物的自由基的數量而定。典型反應時間為數分鐘到數小時。較佳反應時間為 1 分鐘到 1 小時，最佳為 2 分鐘到 20 分鐘。

當巨引發劑被加到熱塑性或彈性聚合物或共聚物中時，沒有額外的單體被正常地加入。然而，有可能因為合成或技術上理由加入單體或未官能化均聚物以達成所欲性質。如此的話，較佳為添加少量。

當熔融方法在步驟 B) 中進行時，施加於第二反應步驟 B) 的溫度是取決於聚合物，且例如為高於無晶聚合物之玻璃轉換溫度 (T_g) 的 50° 到 150°C ，及為高於半結晶聚合物之熔融溫度 (T_m) 的 20° 到 180°C 。典型為下列溫度：

低密度聚乙烯	LDPE	$170-260^\circ\text{C}$
高密度聚乙烯	HDPE	$180-270^\circ\text{C}$
聚丙烯	PP	$180-280^\circ\text{C}$
聚苯乙烯	PS	$190-280^\circ\text{C}$
苯乙烯-嵌段共聚物	SB(S)	$160-260^\circ\text{C}$
經改質之乙烯-丙烯-二烯	EPDM	$160-260^\circ\text{C}$
乙烯丙烯橡膠	EPR	$160-260^\circ\text{C}$

在較佳方法中，於第二步驟 B) 中之溫度為 170°C 到 280°C ，更佳為 190°C 到 280°C 。應調整所處理之溫度以達成均勻聚合物熔融體及避免熱降解。

方法之步驟 B) 可以在任何適於混合物聚合物熔融體之反應器中進行。較佳地，反應器為擠製機，混合或捏合裝置如說明在“Handbuch der Kunststoffextrusion, 第 I 冊，作者：F. Hensen, W. Knappe 及 H. Potente, 1989，第 3-7 頁”。若本方法使用擠製機時，方法可以反應性

擠製方法來描述。反應性擠製儀器及方法之實例係記載在 G. H. Hu 等人於 “Reactive Modifiers for Polymers, 第一版, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, London, 1997, 第 1 章, 第 1-97 頁中”。

聚合物的添加可在任何市售混合裝置中產生, 其中聚合物被熔融及與添加劑混合。合適裝置為熟習該項技術者所習知, 這類裝置主要為混合器, 捏合器及擠製機。

本方法較佳於擠製機中處理期間藉由加入混合物來進行。

尤其較佳的處理裝置包括單螺桿擠製機, 具有螺桿在相同或相反方向旋轉之雙螺桿擠製機, 平面式螺桿擠製機 (planetary roller extruders), 環式擠製機或共捏合機。也有可能使用包含至少一個去氣區域且可置放於減壓下之處理機器, 以去除副產物或揮發性殘餘物。

合適擠製機及捏合機係說明在 “Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Eds. F. Hensen, W. Knappe, H Potente, 1989, pages 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7)” 中。

藉由實施例之方式, 螺桿長度為螺桿直徑的 1-60 倍, 較佳為螺桿直徑的 35-48 倍。螺桿速度較佳為每分鐘 10 - 600 轉 (轉/分鐘), 及特佳為 25 - 300 轉/分鐘。

最大的輸出量係取決於螺桿直徑, 速度及驅動電力。

本發明方法亦可藉由改變所述參數或使用進料秤重裝置來進行操作以在低於最大輸出量下進行。

若加入數種成分時，這些成分可以預先混合方式加入或個別加入，或以母體混合物或濃縮物形式加入。

該混合物為一種欲曝於提升溫度下一段足夠的時間以使所欲接枝產率發生。在無晶聚合物之例中，溫度係高於軟化溫度，或在結晶性聚合物之例中，溫度為熔融溫度。使接枝產生到僅可能的最大程度並非總是必要的。較佳地，在反應步驟 B 之後，至少 50% 被接枝。

較佳地，若使用擠製機時，在擠製期間施加小於 200 毫巴之減壓。

較佳地，步驟 A) 之硝鹽基封端的聚合物或低聚物，在基於熱塑性或彈性聚合物或共聚物之下，以 0.1 到 50 重量% 的份量被施加於熱塑性或彈性聚合物或共聚物上。

本發明之另一方面為藉由上述方法獲得之接枝的熱塑性或彈性聚合物或共聚物，及使用硝鹽基封端之聚合物或低聚物以製備接枝的熱塑性聚合物或共聚物，其包括於 120°C 到 300°C 之間加熱混合及反應硝鹽基封端之低聚物或聚合物連同熱塑性或彈性聚合物或共聚物。

自由基生成劑，例如過氧化物/氫過氧化物，雙偶氮化合物或羥基胺酯類(例如說明在 WO 01/90113)可進一步在步驟 B) 中加入，以增加自由基於熱塑性或彈性聚合物或共聚物上的濃度。自由基生成劑係根據其分解溫度及所欲反應溫度來做選擇。合適自由基生成劑例如為二枯基過氧化

物，2,5-雙(第三丁基過氧)-2,5-二甲基-3-己炔，二第三丁基過氧化物，2,5-(雙(第三丁基過氧)-2,5-二甲基己烷，第三丁基枯基過氧化物，雙(第三丁基過氧異丙基)苯，丁基-4,4-雙(第三丁基過氧)戊酸酯，第三丁基氫過氧化物及其類似物。

在本方法之步驟 B)期間，可進一步加入添加劑，例如處理安定劑，光或熱安定劑，填料顏料及其類似物。

1. 抗氧化劑

1.1 烷基化的單酚，如 2,6-二-第三-丁基-4-甲基酚，2-第三丁基-4,6-二甲基酚，2,6-二-第三-丁基-4-乙基酚，2,6-二-第三-丁基-4-正丁基酚，2,6-二-第三-丁基-4-異丁基酚，2,6-二環戊基-4-甲基酚，2-(α -甲基環己基)-4,6-二甲基酚，2,6-二(十八烷基)-4-甲基酚，2,4,6-三環己基酚，2,6-二-第三-丁基-4-甲氧基甲基酚，壬基酚，其可是線性的或在側邊含支鏈的，如 2,6-二壬基-4-甲基酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一-1'-基)酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七-1'-基)酚，2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三-1'-基)酚和其混合物。

1.2 烷基硫代甲基酚，如 2,4-二辛基硫代甲基-6-第三-丁基酚，2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基酚，2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基酚，2,6-二(十二烷基)硫代甲基-4-壬基酚。

1.3 氫醌和烷基化的氫醌，如 2,6-二-第三-丁基-4-甲氧基酚，2,5-二-第三-丁基氫醌，2,5-二-第三-戊基氫醌

，2,6-二苯基-4-十八烷氧基酚，2,6-二-第三-丁基氫醌，2,5-二-第三-丁基-4-羥基茴香醚，3,5-二-第三-丁基-4-羥基茴香醚，3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基硬脂酸酯，雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)己二酸酯。

1.4 生育酚，如 α -生育酚， β -生育酚， γ -生育酚， δ -生育酚及其混合物（維他命 E）。

1.5 羥基化的二苯基硫代醚類，如 2,2'-硫代雙(6-第三丁基-4-甲基酚)，2,2'-硫代雙(4-辛基酚)，4,4'-硫代雙(6-第三丁基-3-甲基酚)，4,4'-硫代雙(6-第三丁基-2-甲基酚)，4,4'-硫代雙(3,6-二-第二戊基酚)，4,4'-雙(2,6-二甲基-4-羥基苯基)-二硫化物。

1.6 烷叉雙酚，如 2,2'-亞甲基雙(6-第三-丁基-4-甲基酚)，2,2'-亞甲基雙(6-第三-丁基-4-乙基酚)，2,2'-亞甲基雙[4-甲基-6-(α -甲基環己基)酚]，2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-環己基酚)，2,2'-亞甲基雙(6-壬基-4-甲基酚)，2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三-丁基酚)，2,2'-乙叉雙(4,6-二-第三-丁基酚)，2,2'-乙叉雙(6-第三-丁基-4-異丁基酚)，2,2'-亞甲基雙[6-(α -甲基苯甲基)-4-壬基酚]，2,2'-亞甲基雙[6-(α,α -二甲基苯甲基)-4-壬基酚]，4,4'-亞甲基雙(2,6-二-第三-丁基酚)，4,4'-亞甲基雙(6-第三-丁基-2-甲基酚)，1,1-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷，2,6-雙(3-第三-丁基-5-甲基-2-羥基苯甲基)-4-甲基酚，1,1,3-三(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷，1,1-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基

) - 3 - 正 - 十二烷基巯基丁烷，乙二醇雙[3, 3 - 雙(3' - 第三 - 丁基 - 4' - 羥基苯基)丁酸酯]，雙(3 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基)二環戊二烯，雙[2 - (3' - 第三 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - 甲基苯基) - 6 - 第三 - 丁基 - 4 - 甲基苯基]對酞酸酯，1, 1 - 雙(3, 5 - 二甲基 - 2 - 羥基苯基)丁烷，2, 2 - 雙(3, 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯基)丙烷，2, 2 - 雙(5 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基 - 2 - 甲基苯基) - 4 - 正 - 十二烷基巯基丁烷，1, 1, 5, 5 - 四 - (5 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基 - 2 - 甲基苯基)戊烷。

1.7 O-，N-和 S-苯甲基化合物，如 3, 5, 3', 5' - 四 - 第三丁基 - 4, 4' - 二羥基苯甲基醚，十八烷基 4 - 羥基 - 3, 5 - 二甲基苯甲基巯基乙酸酯，十三烷基 - 4 - 羥基 - 3, 5 - 二 - 第三 - 丁基苯甲基巯基乙酸酯，三(3, 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲基)胺，雙(4 - 第三 - 丁基 - 3 - 羥基 - 2, 6 - 二甲基苯甲基)二硫代對酞酸酯，雙(3, 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲基)硫化物，異辛基 - 3, 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲基巯基乙酸酯。

1.8 羥基苯甲基化的丙二酸酯，如二(十八烷基) - 2, 2 - 雙(3, 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 2 - 羥基苯甲基)丙二酸酯，二 - 十八烷基 - 2 - (3 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯甲基)丙二酸酯，二 - 十二烷基巯基乙基 - 2, 2 - 雙(3, 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲基)丙二酸酯，二[4 - (1, 1, 3, 3 - 四甲基丁基)苯基] - 2, 2 - 雙(3, 5 - 二 - 第三 - 丁基 - 4 - 羥基苯甲基)丙二酸酯。

1.9 芳香系羥基苯甲基化合物，如 1, 3, 5 - 三(3, 5 - 二 -

第三-丁基-4-羥基苯甲基)-2,4,6-三甲基苯, 1,4-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)-2,3,5,6-四甲基苯, 2,4,6-三(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)酚。

1.10 三嗪化合物, 如 2,4-雙(辛基巰基)-6-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三嗪, 2-辛基巰基-4,6-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三嗪, 2-辛基巰基-4,6-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯氧基)-1,3,5-三嗪, 2,4,6-三(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯氧基)-1,2,3-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)異氰尿酸酯, 1,3,5-三(4-第三-丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯甲基)異氰尿酸酯, 2,4,6-三(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基乙基)-1,3,5-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯基)-六氫-1,3,5-三嗪, 1,3,5-三(3,5-二環己基-4-羥基苯甲基)異氰尿酸酯。

1.11 苯甲基膦酸酯, 如二甲基-2,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸酯, 二乙基-2,5-二第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸酯, 二(十八烷基)3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸酯, 二(十八烷基)-5-二-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯甲基膦酸酯, 3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基膦酸之單乙基酯的鈣鹽。

1.12 醯基胺基酚, 如 4-羥基苯甲基月桂醯替苯胺, 4-羥基硬脂醯替苯胺, 辛基 N-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)胺基甲酸乙酯。

1.13 β -(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸和單-

或多元醇類形成的酯，如和甲醇，乙醇，正-辛醇，異-辛醇，十八烷醇，1,6-己烷二醇，1,9-壬烷二醇，乙二醇，1,2-丙烷二醇，新戊基二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N,N'-雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3-噻十一醇，3-噻十五醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.14 β -(5-第三-丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸和單-或多元醇類形成的酯，如和甲醇，乙醇，正-辛醇，辛醇，異-辛醇，十八醇，1,6-己烷二醇，1,9-壬烷二醇，乙二醇，1,2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N,N'-雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3-噻十一醇，3-噻十五醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷；3,9-雙[2-{3-(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯基氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷。

1.15 β -(3,5-二環己基-4-羥基苯基)丙酸和單-或多元醇類形成的酯，如和甲醇，乙醇，辛醇，十八醇，1,6-己烷二醇，1,9-壬烷二醇，乙二醇，1,2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N,N'-雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3-噻十一醇，3-噻十五醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷

1.16 3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基乙酸和單-或多元醇類形成的酯，如和甲醇，乙醇，辛醇，十八醇，1,6-己烷二醇，1,9-壬烷二醇，乙二醇，1,2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N,N'-雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3-噁十一醇，3-噁十五醇，三甲基己二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.17 β -(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸的醯胺，如 N,N'-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯基)六亞甲基二醯胺，N,N'-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯基)三亞甲基二醯胺，N,N'-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯基)醯肼，N,N'-雙[2-(3-[3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基]丙醯氧基)乙基]乙二醯二胺 (Naugard®XL-1, Uniroyal)。

1.18 抗壞血酸 (維他命 C)。

1.19 胺抗氧化劑，如 N,N'-二異丙基-p-苯二胺，N,N'-二-第二-丁基-p-苯二胺，N,N'-雙(1,4-二甲基戊基)-p-苯二胺，N,N'-雙(1-乙基-3-甲基戊基)-p-苯二胺，N,N'-雙(1-甲基庚基)-p-苯二胺，N,N'-二環己基-p-苯二胺，N,N'-二苯基-p-苯二胺，N,N'-二(2-萘基)-p-苯二胺，N-異丙基-N'-苯基-p-苯二胺，N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯二胺，N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-p-苯二胺，N-環己基-N'-苯基-p-苯二胺，4-(p-甲苯磺胺基)二苯

基胺，N,N'-二甲基-N,N'-二-第三-丁基-p-苯二胺，二苯基胺，N-烯丙基二苯基胺，4-異丙氧基二苯基胺，N-苯基-1-萘胺，N-(4-第三-辛基苯基)-1-萘胺，N-苯基-2-萘胺，辛基化的二苯基胺，如 p,p'-二-第三-辛基二苯基胺，4-正-丁基胺基酚，4-丁醯胺基酚，4-壬醯胺基酚，4-十二醯胺基酚，4-十八烷醯胺基酚，二(4-甲氧基苯基)胺，2,6-二-第三-丁基-4-二甲基胺基甲基酚，2,4'-二胺基二苯基甲烷，4,4'-二胺基二苯基甲烷，N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷，1,2-二[(2-甲基苯基)胺基]乙烷，1,2-二(苯基胺基)丙烷，(o-甲苯基)雙胍，二[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺，第三-辛基化的 N-苯基-1-萘基胺，單烷基化的和二烷基化的第三-丁基/第三-辛基二苯基胺的混合物，單烷基化的和二烷基化的壬基二苯基胺的混合物，單烷基化的和二烷基化的十二烷基二苯基胺的混合物，單烷基化的和二烷基化的異丙基/異己基二苯基胺的混合物，單烷基化的和二烷基化的第三-丁基二苯基胺的混合物，2,3-二氫-3,3-二甲基-4H-1,4-苯並噻嗪，吩噻嗪，單烷基化的和二烷基化的第三-丁基/第三-辛基-吩噻嗪的混合物，單烷基化的和二烷基化的第三-辛基吩噻嗪的混合物，N,N,N',N'-四苯基-1,4-二胺基丁-2-烯，N,N-雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己撐二胺，雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-)癸二酸酯，2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮，2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇。

2. UV-吸收劑和光穩定劑

2.1 2-(2'-羥基苯基)苯並三唑，如 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑，2-(3',5'-二-第三-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(5'-第三-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(2'-羥基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯並三唑，2-(3',5'-二-第三-丁基-2'-羥基苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第二-丁基-5'-第三-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(2'-羥基-4'-辛氧基苯基)苯並三唑，2-(3',5'-二-第三-戊基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3',5'-雙(α , α -二甲基苯甲基)-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯化苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3'-十二烷基-2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-異辛基氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2,2'-亞甲基雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)6-苯並三唑-2-基酚]；2-[3'-第三-丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羥基苯基]苯並三唑和聚乙二醇 300 的交酯產物； $\left[\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_2$ ，其中 R = 3'-第三-丁

基-4'-羥基-5'-2H-苯並三唑-2-基苯基；2-[2'-羥基-3'-(α, α -二甲基苯甲基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯並三唑；2-[2'-羥基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α, α -二甲基苯甲基)苯基]苯並三唑。

2.2 2-羥基苯並苯酮，如 4-羥基，4-甲氧基，4-辛氧基，4-癸氧基，4-十二烷氧基，4-苯甲基氧基，4,2',4'-三羥基，2'-羥基-4,4'-二甲氧基衍生物。

2.3 經取代或未經取代的苯甲酸的酯，如 4-第三-丁基苯基水楊酸酯，苯基水楊酸酯，辛基苯基水楊酸酯，二苯甲醯基間苯二酚，雙(4-第三-丁基苯甲醯基)間苯二酚，苯甲醯基間苯二酚，2,4-二-第三-丁基苯基，3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸酯，十六烷基 3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸酯，十八烷基 3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸酯，2-甲基-4,6-二-第三-丁基苯基 3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸酯。

2.4 丙烯酸酯，如 乙基 α -氰基- β, β -二苯基丙烯酸酯，異辛基 α -氰基- β, β -二苯基丙烯酸酯，甲基 α -碳甲氧基肉桂酸酯，甲基 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸酯，丁基 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸酯，甲基 α -碳甲氧基 p-甲氧基肉桂酸酯，及 N-(β -碳甲氧基- β -氰基乙烯基)-2-甲基吡啶。

2.5 鎳化合物，如 2,2'-硫代雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚]的鎳複合物，例如 1:1 或 1:2 複合物，具有或不具有其它配位基像正-丁基胺，三乙醇胺或 N-環己基二

乙醇胺，二丁基二硫代胺基甲酸乙鎳，單烷基 4-羥基-3,5-二-第三-丁基苯甲基磷酸鎳鹽類，如甲基或乙基酯的鎳鹽，酮肟的鎳複合物，如 2-羥基-4-甲基苯基十一烷基酮肟的鎳複合物，1-苯基-4-月桂醯-5-羥基吡啶的鎳複合物，具有或不具有其它配位基。

2.6 立體位阻胺，如雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯，雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)丁二酸酯，雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯，雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯，雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)正-丁基-3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基丙二酸酯，1-(2-羥乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶和丁二酸的縮合物，N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-第三-辛基胺基-2,6-二氯-1,3,5-s-三嗪的線性或環狀的縮合物，三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氮川乙酸酯，四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四酸酯，1,1'-(1,2-乙烷二基)-雙(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)，4-苯甲醯基-2,2,6,6-四甲基哌啶，4-硬脂醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶，雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正-丁基-2-(2-羥基-3,5-二-第三-丁基苯甲基)丙二酸酯，3-正-辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三吡螺[4.5]癸烷-2,4-二酮，雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶)癸二酸酯，雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)丁二酸酯，N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-嗎啉-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的線形或環形的縮合物，2-氯-4,6-二(4-正-丁基胺基-

1, 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和 1, 2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷的縮合物, 2-氯-4, 6-二(4-正-丁基胺基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和 1, 2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷的縮合物, 8-乙醯基-3-十二烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三吡螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮, 3-十二烷基-1-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)吡咯啉-2, 5-二酮, 3-十二烷基-1-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)吡咯啉-2, 5-二酮, 4-十六烷氧基-和 4-硬脂醯氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的混合物, N, N'-雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)己二胺和 4-環己基胺基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的縮合物, 1, 2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷和 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪的縮合物, 及也包括 4-丁基胺基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 (CAS Reg. 編號 [136504-96-6]); N-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-正-十二烷基丁二醯亞胺, N-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-正-十二烷基丁二醯亞胺, 2-十一烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1-氧雜-3, 8-二吡-4-側氧基螺[4, 5]癸烷, 7, 7, 9, 9-四甲基-2-環十一烷基-1-氧雜-3, 8-二吡-4-側氧基螺[4, 5]癸烷和表氯醇的反應產物, 1, 1-雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯, N, N'-雙甲醯基-N, N'-雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)己二胺, 4-甲氧基亞甲基丙二酸和 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-羥基哌啶的二酯, 聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)]矽氧烷, 順丁烯二酸酐- α -烯烴共聚物和 2, 2, 6, 6-四甲基-4-胺基哌啶或 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-胺基

嘧啶的反應產物。

2.7 乙二醯二胺，如 4,4'-二辛氧基草醯替苯胺，2,2'-二乙氧基草醯替苯胺，2,2'-二辛氧基-5,5'-二-第三-丁基草醯替苯胺，2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二-第三-丁基草醯替苯胺，2-乙氧基-2'-乙基草醯替苯胺，N,N'-雙(3-二甲基胺基丙基)乙二醯二胺，2-乙氧基-5-第三-丁基-2'-乙基草醯替苯胺和其與 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-第三-丁基草醯替苯胺的混合物，o-和 p-甲氧基-及 o-和 p-乙氧基-二取代的草醯替苯胺的混合物。

2.8 2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三嗪，如 2,4,6-三(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2,4-二羥基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2,4-雙(2-羥基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2-羥基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-(2-羥基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羥基丙氧基)-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪，2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基

苯基)-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羥基-4-己氧基)苯基-4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羥基-4-甲氧基苯基)-4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪, 2, 4, 6-三[2-羥基-4-(3-丁氧基-2-羥基丙氧基)苯基]-1, 3, 5-三嗪, 2-(2-羥基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1, 3, 5-三嗪, 2-{2-羥基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羥基丙氧基]苯基}-4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪。

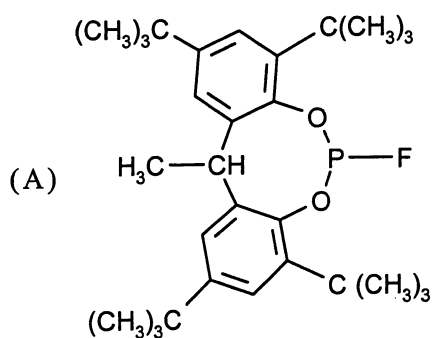
3. 金屬去活性劑, 如 N, N'-二苯基乙二醯二胺, N-水楊基-N'-水楊醯肼, N, N'-雙(水楊醯)肼, N, N'-雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯)肼, 3-水楊醯胺基-1, 2, 4-三唑, 乙二酸雙(苯甲基茛醯肼), 草醯替苯胺, 異酞酸二醯肼, 癸二酸雙苯基醯肼, 己二酸 N, N'-二乙醯基二醯肼, 乙二酸 N, N'-雙(水楊醯醯肼), 硫代丙酸 N, N'-雙(水楊醯醯肼)。

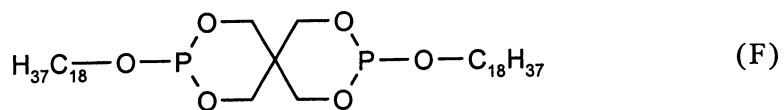
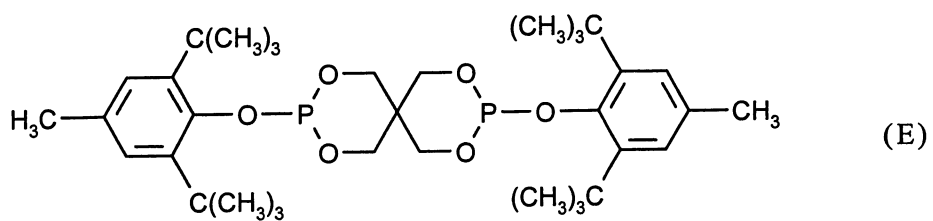
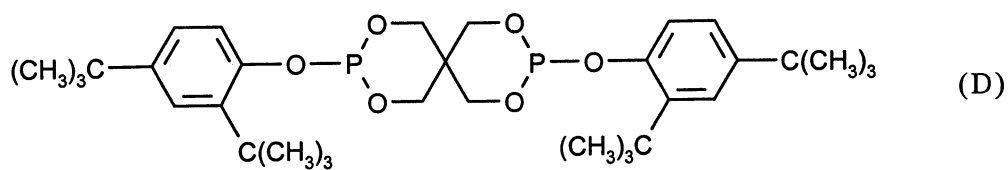
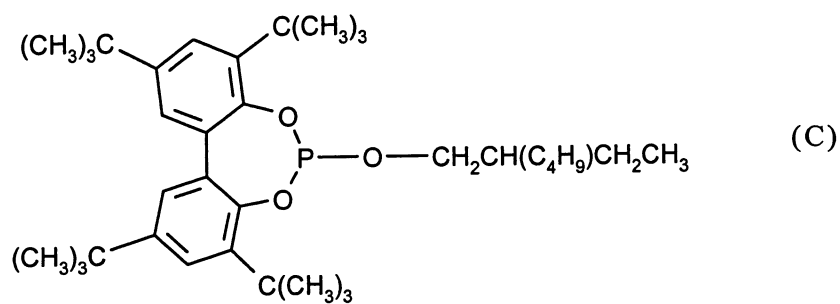
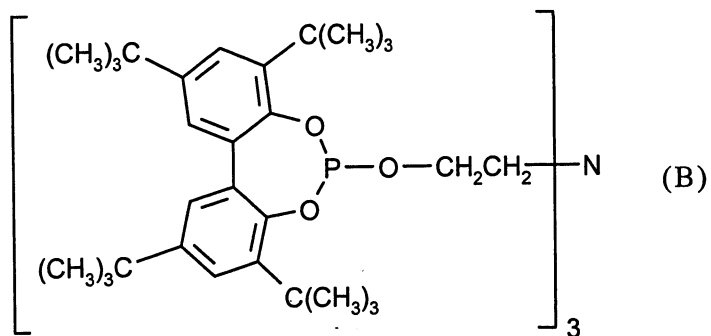
4. 亞磷酸酯類和膦酸酯, 如三苯基亞磷酸酯, 二苯基烷基亞磷酸酯類, 苯基二烷基亞磷酸酯類, 三(壬基苯基)亞磷酸酯, 三月桂基亞磷酸酯, 三(十八烷基)亞磷酸酯, 二硬脂基季戊四醇基亞磷酸酯, 三(2, 4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯, 二異癸基季戊四醇基二亞磷酸酯, 雙(2, 4-二-第三-丁基苯基)季戊四醇基二亞磷酸酯, 雙(2, 4-二-枯基苯基)季戊四醇基二亞磷酸酯, 雙(2, 6-二-第三-丁基-4-甲基苯基)季戊四醇基二亞磷酸酯, 雙異癸氧基季戊四醇基二亞磷酸酯, 雙(2, 4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)季戊四醇基二亞磷酸酯, 雙(2, 4, 6-三-第三-丁基

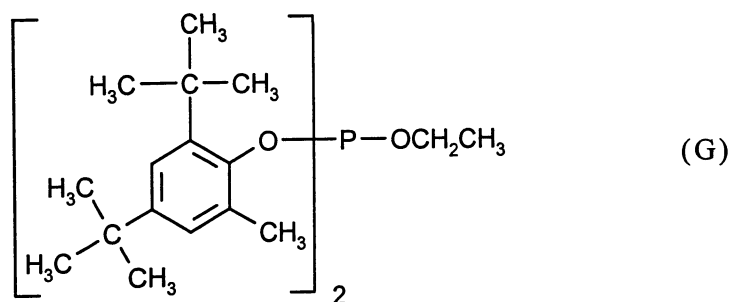
苯基)季戊四醇基二亞磷酸酯，三硬脂基山梨糖醇基三亞磷酸酯，四(2,4-二-第三-丁基苯基)4,4'-雙苯撐二磷酸酯，6-異辛氧基-2,4,8,10-四-第三-丁基-12H-二苯並[d,g]-1,3,2-二氧雜磷辛(dioxaphosphocin)，雙(2,4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)甲基亞磷酸酯，雙(2,4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯，6-氟-2,4,8,10-四-第三-丁基-12-甲基-二苯並[d,g]-1,3,2-二氧雜磷辛(dioxaphosphocin)，2,2',2''-氮川[三乙基三(3,3',5,5'-四-第三-丁基-1,1'-雙苯基-2,2'-二基)亞磷酸酯]，2-乙基己基(3,3',5,5'-四-第三-丁基-1,1'-雙苯基-2,2'-二基)亞磷酸酯，5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三第三丁基苯氧基)-1,3,2-二氧雜 phosphirane。

特佳為下述亞磷酸酯類：

三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯(Irgafos®168, Ciba-Geigy)，三(壬基苯基)亞磷酸酯，







5. 羥基胺，如衍生自氫化脂胺的 N,N-二苯甲基羥基胺，N,N-二乙基羥基胺，N,N-二辛基羥基胺，N,N-二月桂基羥基胺，N,N-二(十四烷基)羥基胺，N,N-二(十六烷基)羥基胺，N,N-二(十八烷基)羥基胺，N-十六烷基-N-十八烷基羥基胺，N-十七烷基-N-十八烷基羥基胺，N,N-二烷基羥基胺。

6. 硝酮，如 N-苯甲基- α -苯基硝酮，N-乙基- α -甲基硝酮，N-辛基- α -庚基硝酮，N-月桂基- α -十一烷基硝酮，N-十四烷基- α -十三烷基硝酮，N-十六烷基- α -十五烷基硝酮，N-十八烷基- α -十七烷基硝酮，N-十六烷基- α -十七烷基硝酮，N-十八烷基- α -十五烷基硝酮，N-十七烷基- α -十七烷基硝酮，N-十八烷基- α -十六烷基硝酮，由氫化脂肪胺製得的 N,N-二烷基羥基胺衍生而得的硝酮。

7. 硫代協乘劑，如二月桂基硫代二丙酸酯或二硬脂基硫代二丙酸酯。

8. 過氧化物清除劑，如 β -硫代二丙酸之酯類，例如月桂醯基、硬脂醯基或十三烷基酯類，巰基苯並咪唑，或 2-巰基苯並咪唑之鋅鹽，二丁基二硫代胺基甲酸鋅，二(十八烷基)二硫化物，季戊四醇四(β -十二烷基巰基)丙酸

酯。

9. 聚醯胺穩定劑，如和碘化物及／或磷化合物結合的銅鹽，及二價錳的鹽類。

10. 鹼共穩定劑，如蜜胺，聚乙烯吡咯烷酮，二氟基二醯胺，三烯丙基氰尿酸酯，尿素衍生物，胍衍生物，胺，聚醯胺，聚胺基甲酸乙酯，較高級脂肪酸的鹼金屬和鹼土族金屬鹽，如硬脂酸鈣，硬脂酸鋅，廿二酸鎂，硬脂酸鎂，蓖麻酸鈉和十六碳酸鉀，焦兒茶酸銻或焦兒茶酸鋅。

11. 核酸劑，如無機物質，像滑石，金屬氧化物，像二氧化鈦或氧化鎂，磷酸鹽，碳酸鹽，或硫酸鹽，或較佳地為鹼土族金屬的鹽類；有機化合物，像單-或多羧酸，和其鹽類，如 4-第三-丁基苯甲酸，己二酸，二苯基乙酸，丁二酸鈉或苯甲酸鈉；聚合化合物，像離子鍵共聚物。特佳為 1,3:2,4-雙(3',4'-二甲基苯亞甲基)山梨糖醇，1,3:2,4-二(對-甲基二苯亞甲基)山梨糖醇，及 1,3:2,4-二(苯亞甲基)山梨糖醇。

12. 填充劑和補強物質，如碳酸鈣，矽酸鹽，玻璃纖維，玻璃球，滑石，高嶺土，雲母石，硫酸鋇，金屬氧化物和氫氧化物，碳黑，石墨，木粉或其它天然產物的粉狀物或纖維，合成纖維。

13. 其它添加劑，如增塑劑，潤滑劑，乳化劑，顏料，流變改質劑，觸媒，均染劑，光學增亮劑，火焰延遲劑，抗靜電劑，發泡劑 (blowing agents)。

14. 苯並呋喃酮或吡喃酮，如描述於，例如，於 U.S.

4,325,863 ; U.S. 4,338,244 ; U.S. 5,175,312 , U.S. 5,216,052 ; U.S. 5,252,643 ; DE-A-4316611 ; DE-A-4316622 ; DE-A-4 316 876 ; EP-A-0 589839 或 EP-A-0591102 , 或 3-[4-(2-乙醯氧基乙氧基)苯基]-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮 , 5,7-二-第三-丁基-3-[4-(2-硬脂醯氧基乙氧基)苯基]-苯並呋喃-2-酮 , 3,3'-雙[5,7-二-第三-丁基-3-(4-[2-羥基乙氧基]苯基)-苯並呋喃-2-酮] , 5,7-二-第三-丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯並呋喃-2-酮 , 3-(4-乙醯氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮 , 3-(3,5-二甲基-4-特戊醯基氧基-苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮 , 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮 , 3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮。

在步驟 B)中存在的前述自由基生成劑及添加劑，在基於總聚合物之重量為基準下，其數量為 0.01 到 1 重量%。

例如，步驟 B 在 0.01 到 0.5% 的處理安定劑/抗氧化劑的存在下進行。

在許多應用中，最後蜂巢或接枝聚合物是有用的，例如在聚合摻混物或合金中的增溶劑，在兩種不同基材間的助黏劑，界面改質劑，成核劑，在填料和聚合物母體或分散劑之間的偶合劑，用於成形元件或薄膜的材料等的應用中。

由本發明製備之聚合物係適用於下述應用中：黏著劑，清潔劑，分散劑，乳化劑，界面活性劑，消泡劑，黏著

促進劑，腐蝕抑制劑，黏度改質劑，潤滑劑，流變改性劑，增稠劑，交聯劑，紙張處理，水處理，電子材料，顏料，塗料，光學微影，染料物質，成像物質，超吸收劑，化妝品，頭髮產品，防腐劑，抗微生物劑，或氈，皮革，織物，陶瓷及木材之改性劑。

下述實施例說明本發明。

實施例 A1: 接枝 NO-封端之聚苯乙烯(PS)到苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS)

巨引發劑 1 的合成：乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-哌啶封端之 PS (根據步驟 A, a1)。

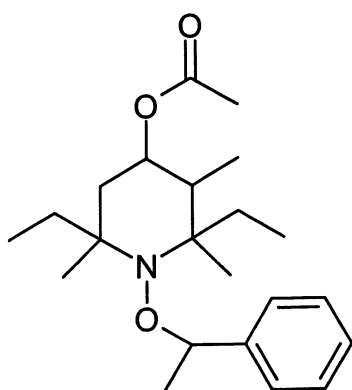
苯乙烯在使用前於減壓下蒸餾。在一乾的氫氣清洗的 Schlenk 管中，1 莫耳%硝鹽基醚(化合物 101)係溶於 45.45 克苯乙烯中。溶液在三個連續冷凍-熔化循環去氣，然後以氫氣清洗。所攪拌的溶液然後被浸漬在油浴中，並在 110°C 下聚合 6 小時。在聚合反應之後，在 70°C 真空移除殘餘單體，且聚合物在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量係以前述方式決定($M_n = 4200$ 克/莫耳)。

巨引發劑 2 的合成：乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-哌啶封端之 PS (根據步驟 A, a2)。

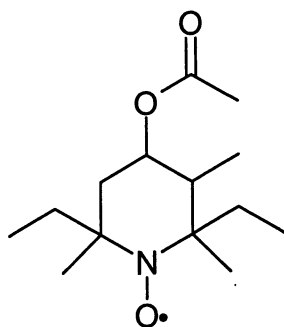
苯乙烯在使用前於減壓下蒸餾。在一乾的氫氣清洗的 Schlenk 管中，1 莫耳%硝鹽基醚(化合物 102)及作為引發劑之 0.77 莫耳%苯甲鹽基過氧化物(BPO)係溶於 45.45 克

苯乙烯中。溶液在三個連續冷凍-熔化循環去氣，然後以氫氣清洗。所攪拌的溶液然後被浸漬在油浴中，並在 130°C 下聚合 6 小時。在聚合反應之後，在 70°C 真空移除殘餘單體，且聚合物在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量係以前述方式決定 ($M_n = 10400$ 克/莫耳)。

化合物 101



化合物 102



化合物是根據 GB 2361235 的實施例 1 製備。

步驟 B)

350 克 SBS(Kraton D 1102 CU (Shell))及表 1 中所給予之 35 克(10%)NO-封端-聚苯乙烯之混合物係在 200°C、50rpm 下的雙螺桿擠製機中擠製(Haake TW 100)，而所得聚合物被造粒。10 克經造粒聚合物係溶於四氫呋喃(THF)

中，於甲醇中沉澱並在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。

分子量(步驟 A 及 B)及分子量分布是由尺寸排除色譜法(SEC)所測定，其係使用 THF 作為沖提液於 HP1090 液態層析(管柱 PSS 1，長度 60cm，速率 1ml/min，濃度 10 毫克聚合物溶於 1 毫升 THF；軟體：視窗 GPC/聚合物標準服務(PSS)，Mainz，Germany)及狹窄聚苯乙烯標準校正柱的組合(聚合物實驗室)。多分散性係從 M_n (克/莫耳)及 M_w (克/莫耳)計算，其為 $PD = M_w/M_n$ 。結果係顯示在表 1。

表 1：接枝 NO-封端之 PS 於 SBS

實施例	NO-封端之 PS	M_n [克/莫耳]	M_n 的增加 [%]	PD
對照組	無	65530	0	1.3
1	10% 巨引發劑 1	72320	10.4	1.3
2	10% 巨引發劑 2	78290	19.5	1.2

對照組：擠出 SBS，200°C，50 rpm

實施例 A2 接枝 NO-封端之聚苯乙烯(PS)到經改質之
乙烯-丙烯-二烯(EPDM)

合成巨引發劑 3：乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-吡啶封端之 PS(根據實施例 A1，步驟 A)。

苯乙烯在使用前於減壓下蒸餾。在一乾的氫氣清洗的 Schlenk 管中，1 莫耳%硝鹽基醚(化合物 101)係溶於 45.45 克苯乙烯中。溶液在三個連續冷凍-熔化循環去氣，

然後以氫氣清洗。所攪拌的溶液然後被浸漬在油浴中，並在 130°C 下聚合 6 小時。在聚合反應之後，在 70°C 真空移除殘餘單體，且聚合物在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量係以實施例 A1 所述般決定 ($M_n = 7300$ 克/莫耳)。

合成巨引發劑 4: 乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-哌啶封端之 PS(根據實施例 A1, 步驟 A)。

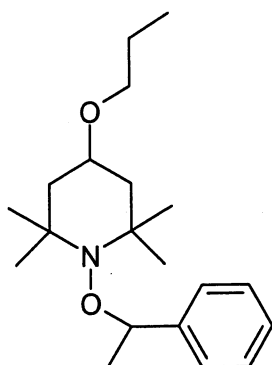
苯乙烯在使用前於減壓下蒸餾。在一乾的氫氣清洗的 Schlenk 管中，0.1 莫耳%硝鹽基醚(NOR)係溶於 45.45 克苯乙烯中。溶液在三個連續冷凍-熔化循環去氣，然後以氫氣清洗。所攪拌的溶液然後被浸漬在油浴中，並在 130°C 下聚合 6 小時。在聚合反應之後，在 70°C 真空移除殘餘單體，且聚合物在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量係以實施例 A1 所述般決定 ($M_n = 27000$ 克/莫耳)。

合成巨引發劑 5: 2,2,6,6-四甲基-4-丙氧基-哌啶封端之 PS(根據實施例 A1, 步驟 A)。

苯乙烯在使用前於減壓下蒸餾。在一乾的氫氣清洗的 Schlenk 管中，1 莫耳%硝鹽基醚(化合物 103)係溶於 45.45 克苯乙烯中。溶液在三個連續冷凍-熔化循環去氣，然後以氫氣清洗。所攪拌的溶液然後被浸漬在油浴中，並在 130°C 下聚合 6 小時。在聚合反應之後，在 70°C 真空移除殘餘單體，且聚合物在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量係以實施例 A1 所述般決定 ($M_n = 8000$ 克/莫耳)。

克/莫耳)。

化合物 103



化合物以相似於 GB 2 361 235 所述之製備方式從市售起始物質製備。

步驟 B)

350 克 EPDM(Buna EP G 3850 (Bayer AG))與表 2 中所給予之 35 克(10%)NO-封端-聚苯乙烯，在 200°C、40rpm 下的捏合機(Brabender W50，體積 55cm³)中反應歷時 10 分鐘反應時間。10 克所得聚合物係溶於 1,2-二氯苯中，於甲醇中沉澱並在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量及分子量分布是由高溫凝膠層析法(HT-GPC)所測定(μ -Styragel 500Å+HT3+HT4+HT5+HT6 類型的 5 個 PS 管柱)，於 140°C，1 毫升/分鐘的速率，並使用三氯苯作為沖提液而從聚合物標準服務供給的聚苯乙烯標準值作校正。多分散性係從 M_n (克/莫耳)及 M_w (克/莫耳)計算，其為 $PD = M_w/M_n$ 。

表 2: 接枝 NO-封端之 PS 到 EPDM

實施例	NO-封端之 PS	M_n [克/莫耳]	PD
-----	-----------	--------------	----

對照組	無	12600	17.6
1	10%巨引發劑 1	84600	2.1
2	10%巨引發劑 2	93980	2.2
3	10%巨引發劑 3	83300	2.4

對照組：於捏合機中，在 10 分鐘後的 EPDM

實施例 A3 接枝 NO-封端之聚-正-丁基丙烯酸酯 (P-n-BuA) 到經改質之乙烯-丙烯-二烯上 (EPDM)

合成巨引發劑 6：乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基哌啶封端之 P-n-BuA (根據實施例 A1，步驟 A)。

正丁基丙烯酸酯在使用前於減壓下蒸餾。在一乾的氫氣清洗的 Schlenk 管中，1 莫耳%硝鹽基醚(化合物 101)係溶於 55.9 克正丁基丙烯酸酯中。溶液在三個連續冷凍-融化循環去氣，然後以氫氣清洗。所攪拌的溶液然後被浸漬在油浴中，並在 110°C 下聚合 6 小時。在聚合反應之後，在 30°C 真空移除殘餘單體，且聚合物在 30°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量係以實施例 A1 所述般決定 ($M_n = 5800$ 克/莫耳)。

合成巨引發劑 7：乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基哌啶封端之 P-n-BuA (根據實施例 A1，步驟 A)。

正丁基丙烯酸酯在使用前於減壓下蒸餾。在一乾的氫氣清洗的 Schlenk 管中，1 莫耳%硝鹽基醚(化合物 101)係溶於 55.9 克正丁基丙烯酸酯中。溶液在三個連續冷凍-熔

化循環去氣，然後以氫氣清洗。所攪拌的溶液然後被浸漬在油浴中，並在 130°C 下聚合 24 小時。在聚合反應之後，在 30°C 真空移除殘餘單體，且聚合物在 30°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量係以實施例 A1 所述般決定 ($M_n = 10400$ 克/莫耳)。

步驟 B)

350 克 EPDM 在 35 克 (10%) NO-封端之聚丁基丙烯酸酯 (參見表 3) 存在下，於 200°C、40rpm 下的捏合機 (Brabender W50，體積 55cm³) 中反應歷時 10 分鐘反應時間。10 克所得聚合物係溶於 1,2-二氯苯中，於甲醇中沉澱並在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量及分子量分布是由高溫凝膠層析法 (HT-GPC) 所測定 (μ -Styragel 500Å+HT3+HT4+HT5+HT6 類型的 5 個 PS 管柱)，於 140°C，1 毫升/分鐘的速率，並使用三氯苯作為沖提液而從聚合物標準服務供給的聚苯乙烯標準值作校正。多分散性係從 M_n (克/莫耳) 及 M_w (克/莫耳) 計算，其為 $PD = M_w/M_n$ 。

表 3: 接枝 NO-封端之 -P-n-BuA 到 EPDM 上

實施例	NO-封端之 PS	M_n [克/莫耳]	PD
對照組	無	12600	17.6
1	10%巨引發劑 6	64300	3.1
2	10%巨引發劑 7	67000	2.6

對照組：於捏合機中，在 10 分鐘後的 EPDM

實施例 A4: 接枝 NO-封端之 SAN(苯乙烯-共-丙烯腈共聚物)到苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)

合成巨引發劑 8: 乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-哌啶封端之 SAN(根據實施例 A1, 步驟 A)。

苯乙烯在使用前於減壓下蒸餾，而丙烯腈是以未蒸餾方式使用。在一乾的氫氣清洗的高壓釜中，1 莫耳%硝鹽基醚(化合物 101)係溶於 375 克苯乙烯及 125 克丙烯腈中。溶液在三個連續冷凍-熔化循環去氣，然後以氫氣清洗。所攪拌的溶液然後在 110°C 下聚合 6 小時。在聚合反應之後，在 70°C 真空移除殘餘單體，且聚合物在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量係以實施例 A1 所述般決定($M_n = 3800$ 克/莫耳)。

步驟 B)

350 克 SBS(Kraton D 1102 CU (Shell))及表 4 中所給予之 35 克(10%)NO-封端-SAN 之混合物係在 200°C(220°C)、50rpm 下的雙螺桿擠製機中擠製(Haake TW 100, 通風的螺桿)，而所得聚合物被造粒。10 克經造粒聚合物係溶於四氫呋喃(THF)中，於甲醇中沉澱並在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。

分子量及分子量分布是由尺寸排除色譜法(SEC)所測定，其係使用 THF 作為沖提液於 HP1090 液態層析(柱 PSS 1, 長度 60cm, 速率 1ml/min, 濃度 10 毫克聚合物溶於 1 毫升 THF; 軟體: 視窗 GPC/聚合物標準服務(PSS), Mainz

， Germany) 及以狹窄聚苯乙烯標準校正柱的組合 (聚合物實驗室)。多分散性係從 M_n (克/莫耳) 及 M_w (克/莫耳) 計算，其為 $PD = M_w/M_n$ 。結果係顯示在表 4。

表 4：接枝 NO-封端之 SAN 到 SBS 上

實施例	NO-封端之 SAN	溫度[°C]	Mn [克/莫耳]	Mn 的增加 [%]	PD
對照組 1	無	200	80000	0	1.2
1	10% 巨引發劑 8	200	87500	9.4	1.3
對照組 2	無	220	83430	0	1.3
2	10% 巨引發劑 8	220	99230	18.9	1.9

對照組 1：擠出 SBS，200° C，50 rpm

對照組 2：擠出 SBS，220° C，50 rpm

實施例 A5：接枝 NO-封端之 SAN(苯乙烯-共-丙烯腈共聚物，高分子量)到苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)

合成巨引發劑 9：乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-哌啶封端之 SAN(根據實施例 A1，步驟 A)。

苯乙烯在使用前於減壓下蒸餾，而丙烯腈是以未蒸餾方式使用。在一乾的氫氣清洗的高壓釜中，0.1 莫耳%硝鹽

基醚(化合物 101)係溶於 1125 克苯乙烯及 125 克丙烯腈中。溶液被去氣，然後以氫氣清洗。所攪拌的溶液然後在 110°C 下聚合 6 小時。在聚合反應之後，在 70°C 真空移除殘餘單體，且聚合物在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。分子量係以實施例 A1 所述般決定(M_n = 29700 克/莫耳)。

步驟 B)

350 克 SBS(Kraton D 1102 CU (Shell))及表 5 中所給予之 35 克(10%)NO-封端-SAN 之混合物係在 200°C(220°C)、50rpm 下的雙螺桿擠製機中擠製(Haake TW 100，混合螺桿)，而所得聚合物被造粒。10 克經造粒聚合物係溶於四氫呋喃(THF)中，於甲醇中沉澱並在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。

分子量及分子量分布是由尺寸排除色譜法(SEC)所測定，其係使用 THF 作為沖提液於 HP1090 液態層析(柱 PSS 1，長度 60cm，速率 1ml/min，濃度 10 毫克聚合物溶於 1 毫升 THF；軟體：視窗 GPC/聚合物標準服務(PSS)，Mainz，Germany)及以狹窄聚苯乙烯標準校正柱的組合(聚合物實驗室)。多分散性係從 M_n (克/莫耳)及 M_w (克/莫耳)計算，其為 $PD = M_w/M_n$ 。結果係顯示在表 5。

表 5：接枝 NO-封端之 SAN 到 SBS 上

實施例	NO-封端之 SAN	溫度 [°C]	M_w [克/莫耳]	M_w 的增加 [%]	PD
-----	------------	------------	--------------	---------------	----

對照組 1	無	200	91530	0	1.2
1	10% 巨引發劑 9	200	102600	12.1	1.7
對照組 2	無	220	100700	0	1.2
2	10%巨引發劑 9	220	127600	26.7	1.8

對照組 1: 擠出 SBS, 200° C, 50 rpm

對照組 2: 擠出 SBS, 220° C, 50 rpm

實施例 A6: 接枝 NO-封端之 SAN (苯乙烯-共-丙烯腈共聚物)到 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)

合成巨引發劑 10: 乙酸 2,6-二乙基-2,3,6-三甲基-1-吡啶封端之 SAN(根據實施例 A1, 步驟 A)。

苯乙烯在使用前於減壓下蒸餾, 而丙烯腈是以未蒸餾方式使用。在一乾的氫氣清洗的高壓釜中, 1 莫耳%硝醯基醚(化合物 101)係溶於 1125 克苯乙烯及 125 克丙烯腈中。溶液被去氣, 然後以氫氣清洗。所攪拌的溶液然後在 110°C 下聚合 6 小時。在聚合反應之後, 在 70°C 真空移除殘餘單體, 且聚合物在 70°C 真空中乾燥, 直到達到固定重量為止。分子量係以前述般決定($M_n = 4270$ 克/莫耳, 產率:41%)。

步驟 B)

350 克 SBS(Kraton D 1102 CU (Shell))及表 6 中所給予之 35 克 (10%)NO-封端-SAN 及最終 0.6 克 (0.2%)Irganox1520(作為處理安定劑)之混合物係在 200°C

、50rpm 下的雙螺桿擠製機中擠製 (Haake TW 100，通風的螺桿)，而所得聚合物被造粒。10 克經造粒聚合物係溶於四氫呋喃 (THF) 中，於甲醇中沉澱並在 70°C 真空中乾燥，直到達到固定重量為止。

分子量及分子量分布是由尺寸排除色譜法 (SEC) 所測定，其係使用 THF 作為沖提液於 HP1090 液態層析 (管柱 PSS 1，長度 60cm，速率 1ml/min，濃度 10 毫克聚合物溶於 1 毫升 THF；軟體：視窗 GPC/聚合物標準服務 (PSS)，Mainz，Germany) 及以狹窄聚苯乙烯標準校正柱的組合 (聚合物實驗室)。多分散性係從 M_n (克/莫耳) 及 M_w (克/莫耳) 計算，其為 $PD = M_w/M_n$ 。結果係顯示在表 6。

表 6：接枝 NO-封端之 SAN 到 SBS

實施例	NO-封端之 SAN	Irgano x 1520	Mw [克 /莫耳]	Mw 的增 加 [%]	PD	MFR
對照組	無		94000	0	1.2	0.87
1	10%巨引發劑 10		100000	6.4	1.3	0.48
2	10%巨引發劑 10	0, 2	100000	6.4	1.2	0.62

對照組：擠出 SBS，200° C，50 rpm

MFR (熔融的流速)：190°C，1.2 公斤 (根據 ISO 1133)

所有擠製作用的溫度：200°C (50 rpm)

加入抗氧化劑，例如 Irganox® 1520 以避免彈性體的

交 聯 。



伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備接枝聚合物之方法，其中在第一步驟 A) 中，藉由在穩定的硝鹼基自由基或硝鹼基醚存在下，由經控制之自由基聚合反應製備低聚物或聚合物，以獲得硝鹼基封端之低聚物或聚合物，及在第二步驟 B) 中，於發生硝鹼基-聚合物/低聚物鍵裂解之溫度下，將硝鹼基封端之低聚物或聚合物混合為熔融狀態的熱塑性或彈性聚合物或共聚物，並反應之，藉此硝鹼基封端之低聚物或聚合物被化學鍵結到熱塑性或彈性聚合物。本發明之另一方面為藉由該方法製備的接枝聚合物。

陸、英文發明摘要：

The instant invention relates to a process for the preparation of grafted polymers wherein in a first step A) a oligomer or polymer is prepared by controlled radical polymerization in the presence of a stable free nitroxyl radical or a nitroxylether to obtain a nitroxyl terminated oligomer or polymer and in a second step B) the nitroxyl terminated oligomer or polymer is mixed and reacted with a thermoplastic or elastomeric polymer or copolymer in its molten state at a temperature at which cleavage of the nitroxyl-polymer/oligomer bond occurs, whereby the nitroxyl terminated oligomer or polymer is grafted onto the

thermoplastic or elastomeric polymer. A further subject of the present invention is a grafted polymer prepared by said process.

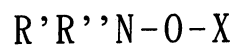
柒、指定代表圖：

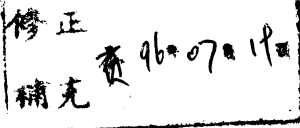
(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：





發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92116512

※ 申請日期： 92.6.18

※IPC 分類：

C08F 4/00, 8/00, 8/30, 10/00
C08G 87/02

壹、發明名稱：(中文/英文)

接枝硝鹽基封端之低聚物或聚合物到熱塑性聚合物

Grafting of Nitroxyl Terminated Oligomers or Polymers onto
Thermoplastic Polymers

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

汽巴特用化學品控股公司 / Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

代表人：(中文/英文)

1. 漢斯-培特.威特林 / WITTLIN, HANS-PETER

2. 沛卓 庫菲爾 / QUERFELD, PETRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4057 巴賽爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / SWITZERLAND

參、發明人：(共 3 人)

發明人 1：

姓 名：(中文/英文)

約亨·菲克 / FINK, Jochen

住居所地址：(中文/英文)

德國 69226 努斯洛賀市,庫爾特舒馬歇爾街 16 號

Kurt-Schumacher-Strasse 16, 69226 Nusslosch, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

拾、申請專利範圍：

1、一種製備接枝熱塑性或彈性聚合物或共聚物之方法，其包括在第一步驟中，

A)藉由

a1)在硝醯基醚 $R'R''N-O-X$ (其中選擇 X ，使得 $O-X$ 鍵的裂解發生及引發聚合反應的基 $X\cdot$ 之生成下) 的存在下；或

a2)在硝醯基 $R'R''N-O\cdot$ 及能引發聚合反應之自由基引發劑的存在下，

由經控制的烯鍵式不飽和單體的自由基聚合反應來製備硝醯基封端之低聚物或聚合物；且在第二步驟中

B)在 120°C 到 300°C 的溫度下，加熱、混合及反應步驟 A)之硝醯基封端低聚物或聚合物與熱塑性或彈性聚合物或共聚物。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱塑性或彈性聚合物或共聚物為選自由聚烯烴及其共聚物，聚苯乙烯及其嵌段或接枝共聚物、衍生自 1,3-二烯之聚合物及共聚物所組成之族群中。

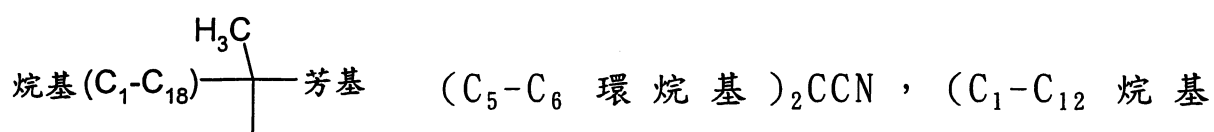
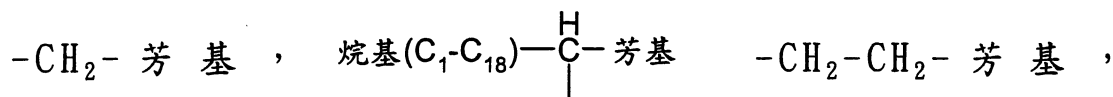
3.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該熱塑性或彈性聚合物或共聚物為選自由下述所組成之族群中：

低密度聚乙烯(LDPE, LLDPE)，高密度聚乙烯(HDPE)，聚丙烯(PP)，聚苯乙烯(PS)，苯乙烯-嵌段共聚物(SI(S)，SI，SB(S)，ABS，ASA)，乙烯-丙烯-二烯改質之橡膠(EPDM, EPM)及乙烯-丙烯橡膠(EPR)，聚丁烯(PB)，聚異

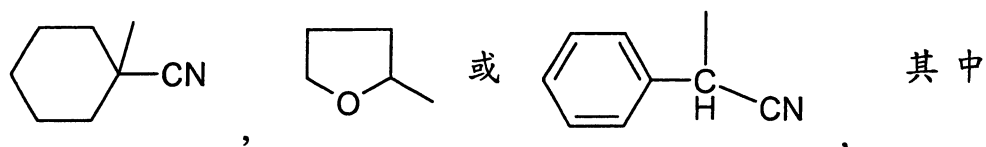
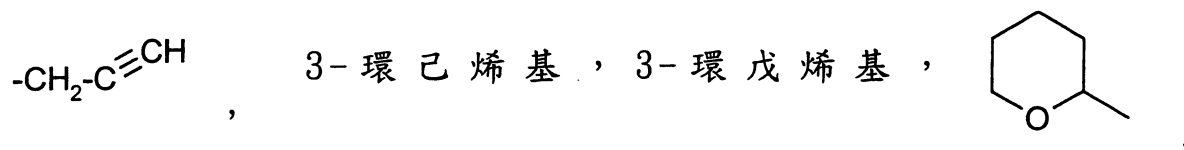
丁烯(PIB)，聚-4-甲基戊烯-1(PMP)。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱塑性或彈性聚合物或共聚物包含不飽和鍵。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 X 為選自由下列所組成之族群中



$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6-\text{C}_{10}) \text{ 芳基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷氧基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{苯氧基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷基}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{二}(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷基}-\text{CR}_{20}-\text{CO}-\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷基}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12}) \text{ 烷基}-\text{CR}_{20}-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{苯基}$,



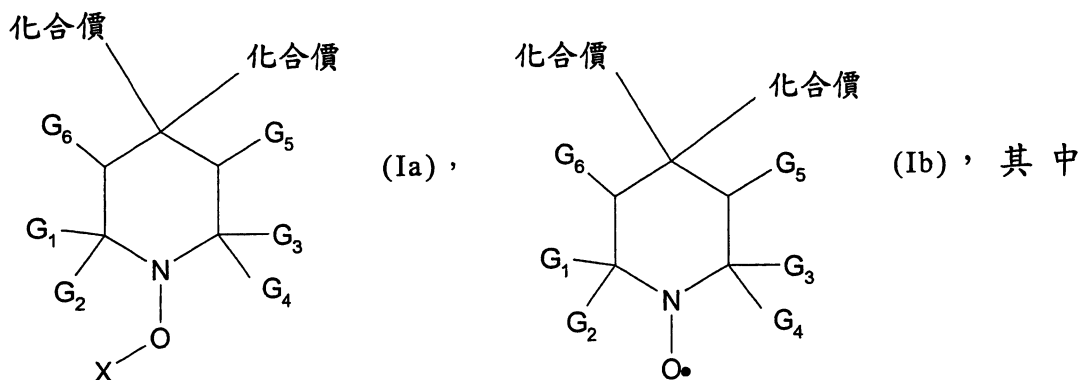
R_{20} 為氫或 C_1-C_{12} 烷基;

烷基為未經取代或經一或多個 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_{20}$ 基所取代; 及

芳基為苯基或萘基，其為未經取代或經 C_1-C_{12} 烷基，

鹵素， C_1-C_{12} 烷氧基， C_1-C_{12} 烷基羰基，縮水甘油基氧基， OH ， $-COOH$ 或 $-COO(C_1-C_{12})$ 烷基所取代。

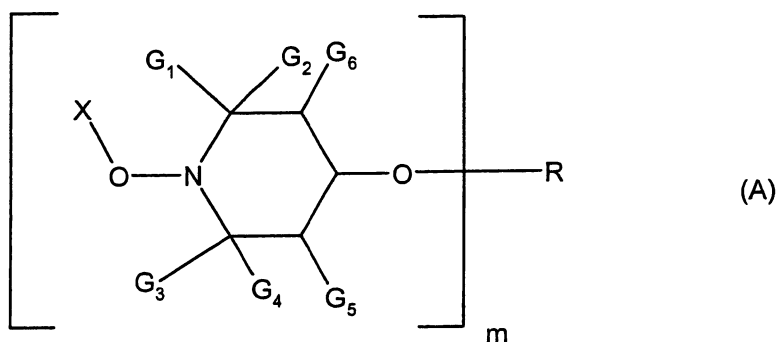
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該硝鹽基醚或該硝鹽基自由基包含下式 (Ia) 或 (Ib) 之結構單元

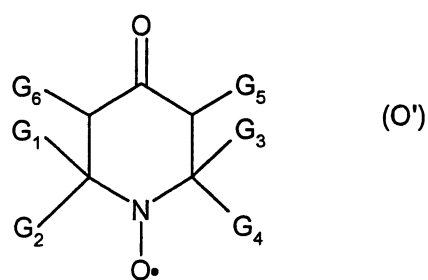
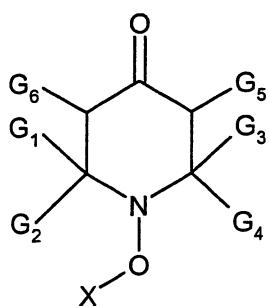
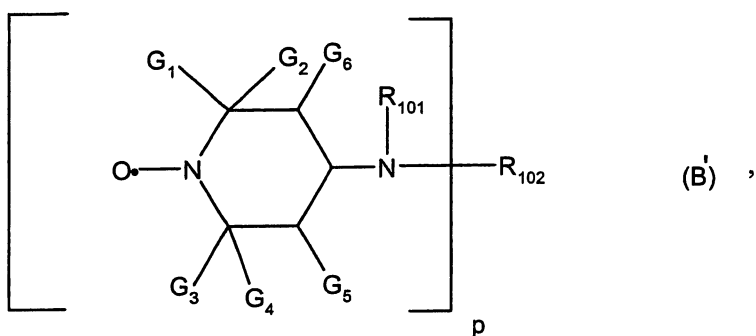
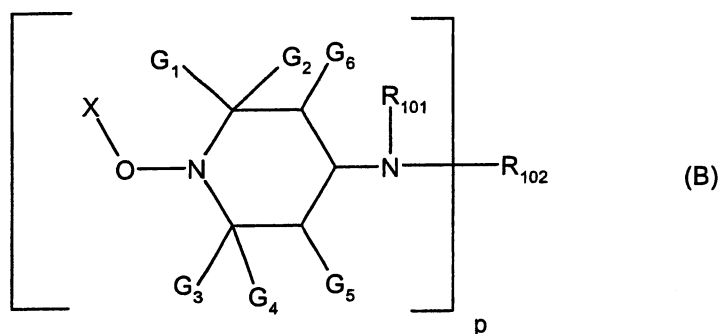
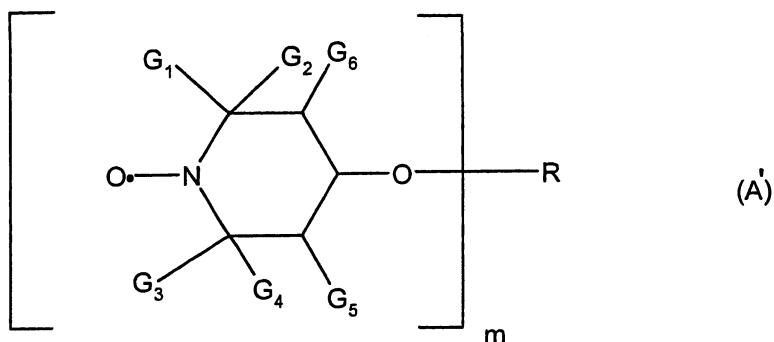


G_1, G_2, G_3, G_4 分別為 C_1-C_6 烷基，或者 G_1 及 G_2 或 G_3 及 G_4 ，或 G_1 及 G_2 及 G_3 及 G_4 一起形成 C_5-C_{12} 環烷基；

G_5, G_6 分別為 H, C_1-C_{18} 烷基，苯基，萘基，或基 $COOC_1-C_{18}$ 烷基。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中成分 a1) 及 a2) 為下式 A, A', B, B' 或 O, O'





其中

G_1 , G_2 , G_3 及 G_4 分別為具有 1 到 4 個碳原子之烷基，
或 G_1 及 G_2 一起，及 G_3 與 G_4 一起，或 G_1 與 G_2 一起或 G_3 與

G_4 一起為五亞甲基；

G_5 及 G_6 分別為氫或 C_1-C_4 烷基；

m 為 1, 2, 3 或 4,

R , 當 m 為 1 時, 是氫, C_1-C_{18} 烷基, 其為未經打斷或經一或多個氧原子, 氰基乙基, 苯甲醯基, 縮水甘油基, 具有 2 至 18 個碳原子之脂族羧酸、具有 7 至 15 個碳原子之環脂族羧酸或具有 3 至 5 個碳原子之 α, β -不飽和羧酸、具有 7 至 15 個碳原子之芳族羧酸的單價基所打斷之 C_2-C_{18} 烷基, 其中每個羧酸可在脂族、環脂族或芳香族部分被 1 到 3 個 $-COOZ_{12}$ 基 (其中 Z_{12} 為 H, C_1-C_{20} 烷基, C_3-C_{12} 烯基, C_5-C_7 環烷基, 苯基或苯甲基) 所取代; 或

R 為胺基甲酸或含磷酸之單價基, 或單價矽甲烷基;

R , 當 m 為 2 時是 C_2-C_{12} 伸烷基, C_4-C_{12} 亞伸烷基, 亞二甲苯基, 具有 2 至 36 個碳原子之脂族二羧酸的二價基、具有 8 至 14 個碳原子之環脂族或芳香族二羧酸的二價基, 或具有 8 至 14 個碳原子之脂族、環脂族或芳香族二胺基甲酸的二價基, 其中每個二羧酸可在脂族、環脂族或芳香族部分被一到兩個 $-COOZ_{12}$ 基所取代; 或

R 為含磷酸之二價基, 或二價矽甲烷基;

R , 當 m 為 3 時是脂族, 環脂族或芳香族三羧酸之三價基, 其可在脂族、環脂族或芳香族部分被 $-COOZ_{12}$ 基所取代, 及為芳香族之三胺基甲酸或含磷酸之三價基, 或為三價矽甲烷基,

R , 當 m 為 4 時, 是脂族, 環脂族或芳香族四羧酸的四

價基；

p 為 1, 2 或 3,

R_1 為 C_1-C_{12} 烷基, C_5-C_7 環烷基, C_7-C_8 芳烷基, C_2-C_{18} 烷醯基, C_3-C_5 烯醯基或苯甲醯基;

當 p 為 1 時,

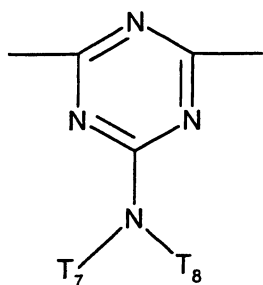
R_2 為 C_1-C_{18} 烷基, C_5-C_7 環烷基, 未經取代或經氰基, 羰基或脲基取代之 C_2-C_8 烯基, 或為縮水甘油基, 式- $CH_2CH(OH)-Z$ 或式- $CO-Z-$ 或- $CONH-Z$ 的基團, 其中 Z 為氫, 甲基或苯基; 或

當 p 為 2 時,

R_2 為 C_2-C_{12} 伸烷基, C_6-C_{12} -伸芳基, 亞二甲苯基, 基- $CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)CH_2-$, 其中 B 為 C_2-C_{10} 伸烷基, C_6-C_{15} 伸芳基或 C_6-C_{12} 環伸烷基; 或當 R_1 不是烷醯基, 烯醯基或苯甲醯基時,

R_2 亦可為脂族、環脂族或芳香族二羧酸或二胺基甲酸之二價醯基, 或可為基- $CO-$; 或 R_1 及 R_2 一起在 p 為 1 時為脂族或芳香族 1,2-或 1,3-二羧酸之環狀醯基; 或

R_2 為基



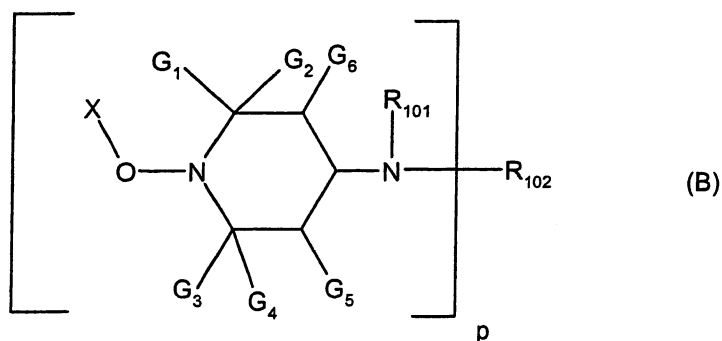
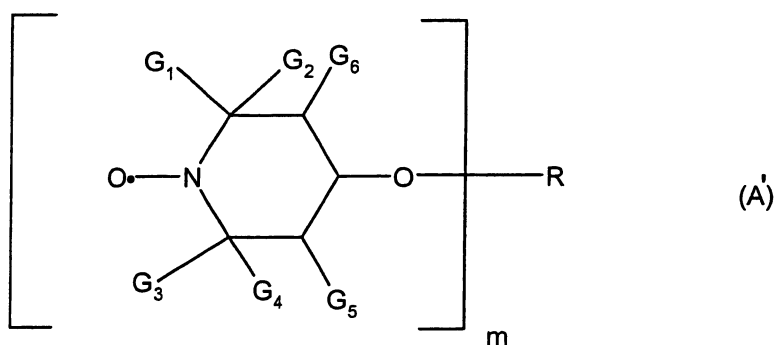
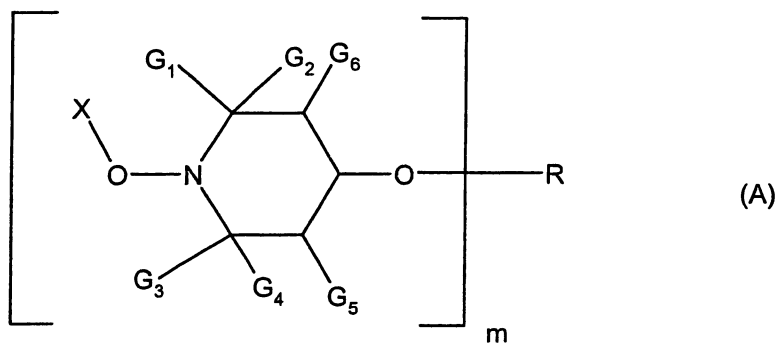
其中， T_7 及 T_8 分別為氫，具 1 到 18 個碳原子之烷基，或 T_7 及 T_8 一起為具有 4 到 6 個碳原子之烷基，或 3-氧雜五亞甲基；

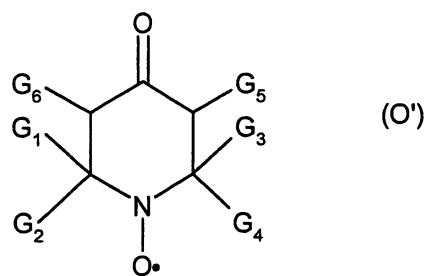
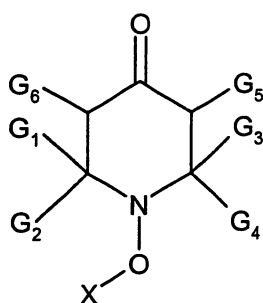
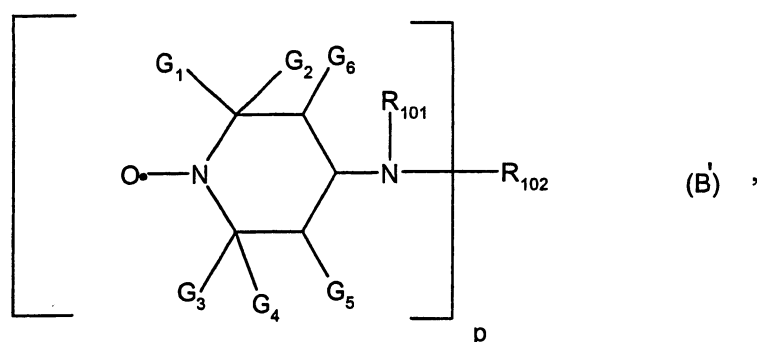
當 p 為 3 時，

R_2 為 2, 4, 6-三嗪基；及

X 係如申請專利範圍第 5 項所定義。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中成分 a1) 及 a2) 為下式 A，A'，B，B' 或 O，O'





其中

m 為 1 ,

R 為氫， C_1 - C_{18} 烷基，其為未經打斷或經一或多個氧原子，氰乙基，苯甲醯基，縮水甘油基，具有 2 至 18 個碳原子之脂族羧酸、具有 7 至 15 個碳原子之環脂族羧酸或具有 3 至 5 個碳原子之 α, β -不飽和羧酸、具有 7 至 15 個碳原子之芳族羧酸的單價基所打斷；

p 為 1 ；

R_{101} 為 C_1 - C_{12} 烷基， C_5 - C_7 環烷基， C_7 - C_8 芳烷基， C_2 - C_{18} 烷醯基， C_3 - C_5 烯醯基或苯甲醯基；

R_{102} 為 C_1 - C_{18} 烷基， C_5 - C_7 環烷基，未經取代或經氰基，羰基或脲基所取代之 C_2 - C_8 烯基，或為縮水甘油基，或式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 或式 $-\text{CO}-\text{Z}$ 或 $-\text{CONH}-\text{Z}$ 之基，其中 Z 為氫，甲基，或苯基；

G_6 為氫及 G_5 為氫或 C_1 - C_4 烷基，

G_1 , G_2 , G_3 及 G_4 為甲基；或

G_1 與 G_3 為甲基，及 G_2 與 G_4 為乙基或丙基，或 G_1 與 G_2 為甲基，及 G_3 與 G_4 為乙基或丙基；及

X 為選自由下列所組成之族群中：

$-\text{CH}_2$ -苯基， CH_3CH -苯基， $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -苯基， $(\text{C}_5-\text{C}_6 \text{ 環烷基})_2\text{CCN}$ ， $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ， $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -苯基， (C_1-C_4) 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_4)$ 烷氧基， (C_1-C_4) 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_4)$ 烷基， (C_1-C_4) 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}$ -二 (C_1-C_4) 烷基， (C_1-C_4) 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_4)$ 烷基， (C_1-C_4) 烷基- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ ，其中

R_{20} 為氫或 (C_1-C_4) 烷基。

9. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中 G_2 及 G_4 為乙基， G_1 及 G_3 為甲基， G_6 為氫及 G_5 為甲基。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中成分 a2) 之自由基引發劑為雙偶氮化合物，過氧化物過酸酯或氫過氧化物。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中成分 a1) 之硝鹽基醚，或成分 a2) 之硝鹽基所存在數量，在基於單體或單體混合物之下為 0.001 莫耳%到 20 莫耳%。

12. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中自由基引發劑所存在的數量，在基於單體或單體混合物之下為 0.001 莫耳%到 20 莫耳%。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中烯鍵式不飽和單體為選自由苯乙烯、經取代之苯乙烯，經取代之苯乙

烯，共軛二烯，乙烯乙酸酯，乙烯吡咯烷酮，乙烯咪唑，順丁烯二酸酐，(烷基)丙烯酸酐，(烷基)丙烯酸鹽，(烷基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯腈，(烷基)丙烯醯胺，乙烯鹵化物或乙烯叉鹵化物所組成之族群中。

14. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中烯鍵式不飽和單體為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 的化合物，其中 R_a 為氫或 C_1-C_4 烷基， R_b 為 NH_2 ， $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ ，縮水甘油基，未經取代 C_1-C_{18} 烷氧基，被至少一個 N 及/或 O 原子打斷之 $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ 烷氧基，或經羥基取代之 C_1-C_{18} 烷氧基，未經取代之 C_1-C_{18} 烷基胺基，二(C_1-C_{18} 烷基)胺基，經羥基取代之 C_1-C_{18} 烷基胺基，或經羥基取代之二(C_1-C_{18} 烷基)胺基， $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ，或 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2 \text{An}^-$ ；

An^- 為單價有機或無機酸的陰離子；

Me 為單價金屬原子或銨離子，

Z 為氧或硫。

15. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 B) 是在擠製機、混合器或捏合裝置中進行。

16. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 B) 中，加入額外的處理安定劑及/或抗氧化劑。

17. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 B) 中，加入額外的自由基產生劑。

18. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 A) 之硝醯基封端之聚合物或低聚物具有平均分子量為 1000 到 100000 道爾頓。

19. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 A) 之硝鹽基封端之聚合物或低聚物具有多分散性 PD 為 1.0 到 2.0。

20. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 A) 之硝鹽基封端的聚合物或低聚物，在基於熱塑性或彈性聚合物或共聚物之下，以 0.1 到 50 重量%的份量被加入到熱塑性或彈性聚合物或共聚物上。

拾壹、圖式：

無