

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：96132496

※申請日期：96年08月31日

※IPC分類：C08F17/10 (2006.01)

C08F100 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 超支鏈聚合物及其製造方法

(英) Hyperbranched polymer and process for producing the same

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 日產化學工業股份有限公司
(英) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.代表人：(中) 1. 藤本修一郎
(英) 1. FUJIMOTO, NOBUICHIRO地址：(中) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一
(英) 7-1, Kandanishiki-cho 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 安井圭
(英) YASUI, KEI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓名：(中) 小澤雅昭
(英) OZAWA, MASAOKI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN3. 姓名：(中) 田中章博
(英) TANAKA, AKIHIRO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN4. 姓名：(中) 竹本洋己
(英) TAKEMOTO, HIROKI
國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

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. 日本 ; 2006/09/01 ; 2006-237713 有主張優先權
2. 日本 ; 2007/04/25 ; 2007-115855 有主張優先權

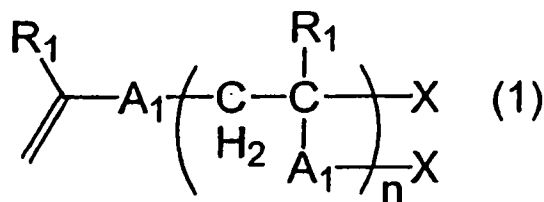
五、中文發明摘要

發明之名稱：超支鏈聚合物及其製造方法

本發明之課題在提供光學上安定而新穎之超支鏈聚合物，且分子末端可藉各種化合物衍生之新穎之超支鏈聚合物以及該聚合物之製造方法。

解決本發明之課題在提供具有下列式(1)

【化1】



所示構造，且分子末端為鹵素原子之超支鏈聚合物。該超支鏈聚合物可由具有乙烯基構造之二硫代胺基甲酸酯化合物藉活性自由基聚合反應所得分子末端上具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物，以鹵素原子取代而製成。又，本發明也提供該鹵素原子分子末端以胺基或銨基取代而成之超支鏈聚合物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：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

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明乃新穎之超支鏈聚合物及其製造方法有關。本發明之超支鏈聚合物具有光學安定性為其特徵。該超支鏈聚合物可提供塗料、油墨、黏接劑、樹脂填充劑、各種成形材料、奈米尺寸之多孔形成劑、化學性機械性研磨劑、機能物質之載持材料、奈米膠囊、光子結晶、電阻材料、光學材料、電子材料、資訊記錄材料、印刷材料、電池材料、醫用材料、磁性材料、中間物質材料等有益用途。

【先前技術】

超支鏈聚合物和樹枝狀物在分類上同屬於樹枝狀聚合物之範圍。相對於以往之高分子物質一般呈現線紐形狀，樹枝狀聚合物由於積極導入分岐狀，因此，就其特殊構造，呈現奈米單位之尺寸，可形成保持多官能基之表面，較之線狀聚合物可降低黏度、分子間之纏結少而呈現微粒子性狀，成為非晶性可控制其溶劑溶解性等各方面具有各種特性，利用該特性可期待其各種用途。

樹枝狀聚合物之最大特徵為末端基數目之特別眾多，當分子量增加其分枝數目也增多，所以末端基之絕對數目，愈是分子量高之樹枝狀聚合物愈多。這種末端基數多之樹枝狀聚合物，隨末端基之種類，其分子間之相互作用受到很大影響，所以玻璃化溫度或溶解性，薄膜形成性等大幅度變化，具有一般線狀高分子物質所無之特性。另外，

樹枝狀聚合物在其末端基賦予反應性官能基時，具有非常高密度之反應性官能基，所以可期待其在例如機能物質之高感度輔助劑、高感度多官能交聯劑、金屬或金屬氧化物之分散劑或塗佈劑方面之應用。因此，樹枝狀聚合物要表現其特性，如何設定末端基之種類成爲重要因素。

超支鏈聚合物較之樹枝狀物之優點在其合成製造上之簡便，特別在工業生產上顯然有利。一般，樹枝狀物係藉重複進行保護—去除保護反應而合成，相對之，超支鏈聚合物係藉一分子中具有 3 個或以上之兩種取代基而構成之所謂 AB_x 型單體經單一階段聚合反應而製成。

該合成方法，已知有具備光聚合引發功能且具有乙烯基之化合物藉活性自由基聚合反應而製成超支鏈聚合物之方法。例如具有二硫代胺基甲酸酯基之苯乙烯化合物藉光聚合反應之超支鏈聚合物之合成方法等（參照非專利文獻 1、2、3），以及將具有二硫代胺基甲酸酯基之丙烯酸化合物藉光聚合而製成具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物之合成方法等（參照非專利文獻 4、5、6）。

非專利文獻 1：Koji Ishizu, Akihide Mori, *Macromol. Rapid Commun.* 21, 665-668 (2000)

非專利文獻 2：Koji Ishizu, Akihide Mori, *Polymer International* 50, 906-910 (2001)

非專利文獻 3：Koji Ishizu, Yoshihiro Ohta, Susumu Kawauchi, *Macromolecules* Vol. 35, No. 9, 3781-3784 (2002)

非專利文獻 4：Koji Ishizu, Takeshi Shibuya, Akihide Mori, Polymer International 51, 424-428 (2002)

非專利文獻 5：Koji Ishizu, Takeshi Shibuya, Susumu Kawauchi, Macromolecules Vol. 36, No. 10, 3505-3510 (2002)

非專利文獻 6：Koji Ishizu, Takeshi Shibuya, Jaebum Park, Satoshi Uchida, Polymer International 53, 259-265 (2004)

【發明內容】

[發明擬解決之課題]

然而，上述超支鏈聚合物在其分子內具有具備光聚合物引發功能之二硫代胺基甲酸酯基，所以對光仍然呈現活性狀態，因此光學上還是不安定。又，藉有機合成反應將超支鏈聚合物衍化成爲例如羥基化、醚基化，就必須將二硫代胺基甲酸酯基轉換成爲反應性官能基。因此，急望有光學上安定且可衍化成爲各種化合物之新穎之超支鏈聚合物之研發出現。

本發明之目的在提供光學上安定，且利用周知之反應可衍化成爲各種聚合物之新穎之超支鏈聚合物，以及其製造方法。

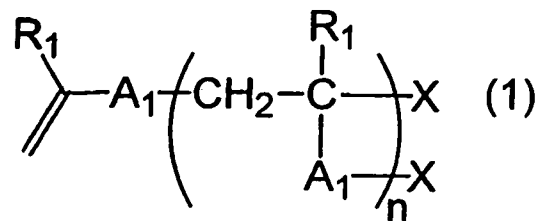
[解決課題之方法]

本發明研究者努力研究解決上述課題之方法之結果，

發現下列所記載事項而完成了本發明。

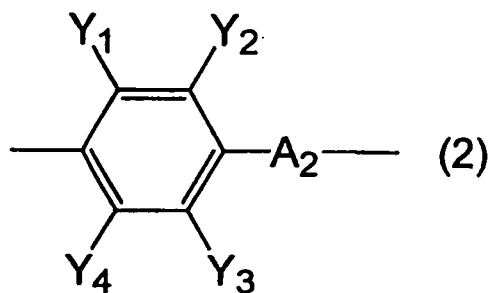
第 1 項：具有式 (1) 所示之超支鏈聚合物：

[化1]



{式中，X 示鹵素原子，R₁ 示氫原子或甲基，A₁ 示下列式 (2)：

[化2]

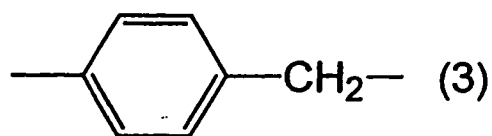


(式中 A₂ 示可含醚鍵或酯鍵之碳原子數為 1~30 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，Y₁、Y₂、Y₃ 或 Y₄ 各自示氫原子，碳原子數為 1~20 之烷基，碳原子數為 1~20 之烷氧基、硝基、羥基、胺基、羧基或氰基) 所示構造，n 係重複單位構造之數，表示 2 至 100,000 之整數}。

第 2 項：如第 1 項所記載之超支鏈聚合物，其中，該 X 示氯原子、溴原子或碘原子。

第 3 項：如第 1 項所記載之超支鏈聚合物，其中，該 A₁ 示式 (3) 所示構造：

[化3]

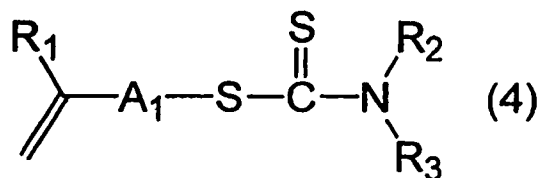


第 4 項：如第 1 項所記載之超支鏈聚合物，其中，以凝膠滲透層析法據聚苯乙烯換算而測定之重量平均分子量在 500~5,000,000 範圍者。

第 5 項：一種如上述第 1 項之超支鏈聚合物之製造方法：

其為將下式 (4) 所示二硫代胺基甲酸酯化合物，

[化4]



(式中，R₁ 及 A₁ 所示意義如同前式 (1) 所記載，R₂ 及 R₃ 各自示碳原子數為 1~5 之烷基，碳原子數為 1~5 之羥基烷基，或碳原子數 7~12 之芳基烷基，或 R₂ 及 R₃ 可和其結合之氮原子一起形成環狀)，藉活性自由基聚合而得超支鏈聚合物之分子末端的二硫代胺基甲酸酯基，以利用鹵

素化劑轉換為鹵素原子之步驟，以製造分子末端為鹵素原子者。

第 6 項：如第 5 項所記載之超支鏈聚合物之製造方法，其中，該二硫代胺基甲酸酯化合物係 N,N-二乙基二硫代胺甲醯基甲基苯乙烯。

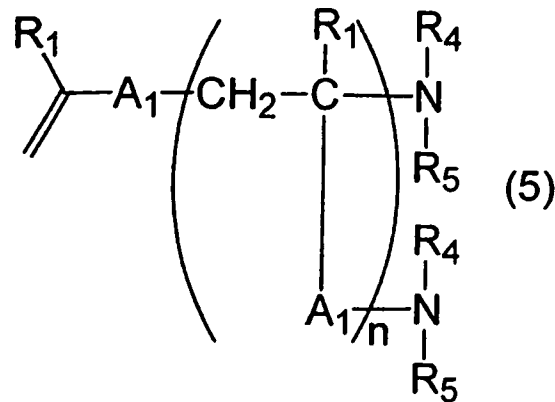
第 7 項：如第 5 項所記載之超支鏈聚合物之製造方法，其中，該取代反應係含有分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物之有機溶劑溶液中，使鹵素化劑及分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物反應以進行者。

第 8 項：如第 5 項所記載之超支鏈聚合物之製造方法，其中，該鹵素化劑為使用至少一種選自氯、N-氯琥珀醯亞胺、氯化三聚異氰酸、三氯化磷、溴、N-溴琥珀醯亞胺、N-溴戊二醯亞胺、N,N',N''-三溴三聚異氰酸、N-溴三聚異氰酸鈉、碘、N-碘琥珀醯亞胺、碘酸鉀及過碘酸所構成群中者。

第 9 項：如第 5 項所記載之超支鏈聚合物之製造方法，其中，該鹵素化劑為使用至少一種選擇自溴及 N-溴琥珀醯亞胺者。

第 10 項：一種下式 (5) 所示超支鏈聚合物：

[化5]



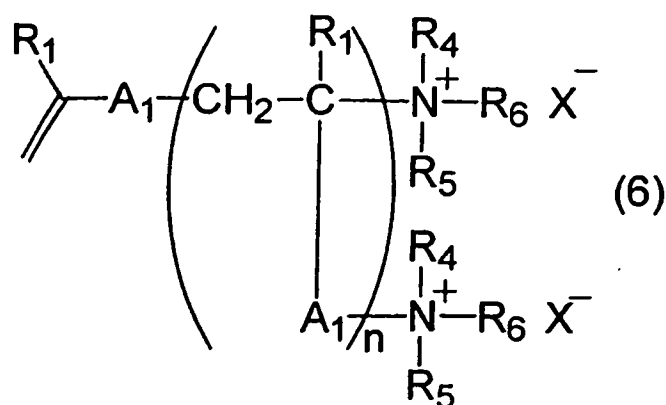
[式中， R_1 及 A_1 所示意義如同上式 (1) 所記載， R_4 及 R_5 各自示氫原子，碳原子數為 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，碳原子數為 1~5 之羥基烷基，碳原子數為 6~14 之芳基，碳原子數為 7~20 之芳基烷基，碳原子數為 7~20 之烷基芳基， $-(CH_2)_m-NH(CO)-O-C(CH_3)_3$ (惟 m 示 2~6 之整數)，或 R_4 及 R_5 和其所結合之氮原子可一起形成環狀， n 代表重複單位構造之數，而示 2~100,000 之整數]。

第 11 項：如第 10 項所記載之超支鏈聚合物，其中，上式 (5) 所示超支鏈聚合物中， R_4 及 R_5 示氫原子。

第 12 項：如第 10 項所記載之超支鏈聚合物，其中，上式 (5) 所示超支鏈聚合物中， R_1 、 R_4 及 R_5 示氫原子，且 A_1 示上式 (3) 所示構造。

第 13 項：一種下式 (6) 所示超支鏈聚合物：

[化6]



[式中， R_1 及 A_1 所示意義如同上式 (1) 所記載， X^- 示鹵素原子之陰離子， R_4 、 R_5 及 R_6 各自示氫原子，碳原子數為 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，碳原子數 1~5 的羥基烷基，碳原子數為 6~14 之芳基，碳原子數為 7~20 之芳基烷基，碳原子數為 7~20 之烷基芳基， $-(CH_2)_m-NH(CO)-O-C(CH_3)_3$ (惟 m 示 2~6 之整數)，或 R_4 、 R_5 及 R_6 各自示可和其結合之氮原子可一起形成環構示， n 代表重複單位構造之數目而示 2~100,000 之整數]。

第 14 項：如同第 13 項所記載之超支鏈聚合物，其中，上式 (6) 所示超支鏈聚合物中， R_4 、 R_5 及 R_6 示甲基。

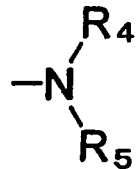
第 15 項：如同第 13 項所記載之超支鏈聚合物，其中，上式 (6) 所示超支鏈聚合物中， R_1 示氫原子， R_4 、 R_5 及 R_6 示甲基， X 示溴原子，且 A_1 示上式 (3) 所代表構造。

第 16 項：如同第 10 項~第 15 項所記載之超支鏈聚合物，其中，以凝膠滲透層析法據聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量在 500~5,000,000 範圍。

第 17 項：一種第 10 項或第 13 項所記載之超支鏈聚合物之製造方法，包括將上式 (1) 所示分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物，在水及 / 或有機溶劑溶液中，於鹼之存在下，和胺化合物反應之步驟予以製造者。

第 18 項：一種第 11 項所記載之超支鏈聚合物之製造方法，包括將上式 (1) 所示於分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物，在水及 / 或有機溶劑溶液中，鹼之存在下，和酞醯亞胺反應，將該分子末端轉換為酞醯亞胺基之第 1 步驟，以及將該具有酞醯亞胺基之超支鏈聚合物，以胍化合物進行水解，轉換上式 (5) 中之分子末端為 $-NH_2$ 所示

[化7]



超支鏈聚合物之第 2 步驟之製造方法者。

[發明之效果]

本發明之超支鏈聚合物在其分子末端具有反應性官能基之鹵素原子，乃係光學上安定之新穎之超支鏈聚合物。該超支鏈聚合物尚可利周知反應衍化製得其他超支鏈聚合物。又，藉本發明之製造方法可以簡便而有效率地製造具有上述特性之超支鏈聚合物。

該衍化合成之例如可提供分子末端轉換成爲胺基鉍基之超支鏈聚合物。該分子末端具有鉍基之超支鏈聚合物可溶於水及甲醇或乙醇等醇類溶劑，做爲玻璃基材之親水化處理劑甚爲有用。另外，藉分子末端加以胺基化，可衍生能跟羧酸基等酸反應之機能之各種超支鏈聚合物，更能期待其衍生功能。

【實施方式】

[實施發明之最佳途徑]

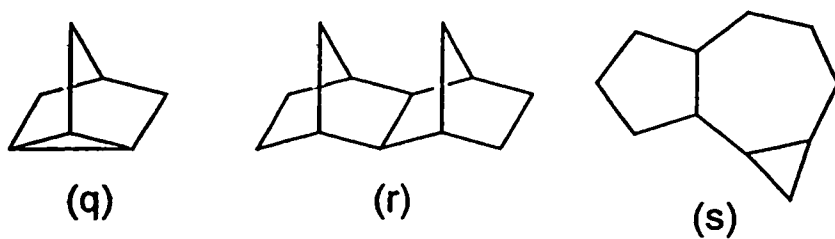
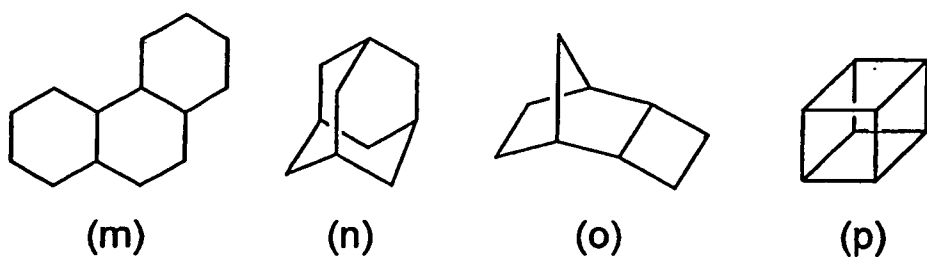
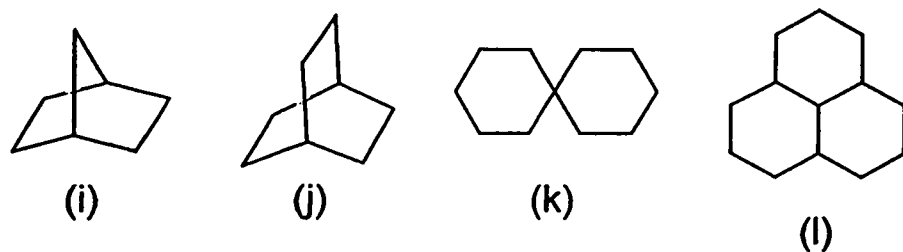
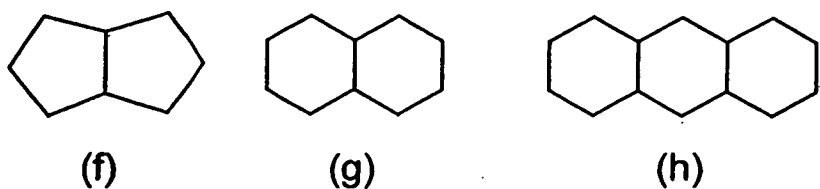
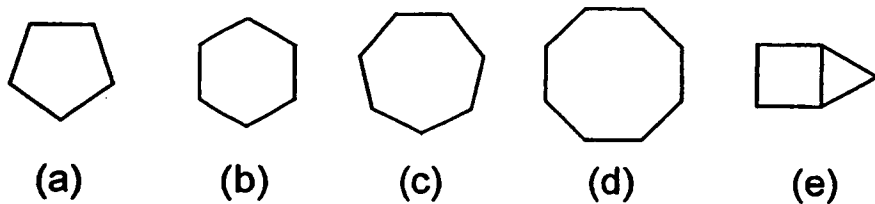
本發明之分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物具有式(1)所示構造。式(1)中，X示鹵素原子。R₁示氫原子或甲基。n代表重複單位構造之數目而示2~100,000之整數。又，A₁示式(2)所示構造。

式(2)中，A₂示可含有醚鍵或酯鍵之碳原子數爲1~30之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，Y₁、Y₂、Y₃或Y₄各自示氫原子，碳原子數爲1~20之烷基，碳原子數1~20之烷氧基、硝基、羥基、胺基、羧基或氰基。

A₂所示伸烷基之具體例如伸甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基、伸正己基等之直鏈狀伸烷基；伸異丙基、伸異丁基、2-甲基伸丙基等支鏈狀伸烷基。又，環狀伸烷基之例如碳原子數爲3~30之單環狀、多環狀及交聯環狀等環狀構造之脂環狀脂肪族基。具體而言，例如碳原子數爲4以上之單環狀、雙環狀、三環狀、四環狀、五環狀等構造之基。例如下列脂環狀脂肪族基中，(a)~(s)所示

脂環狀部分之構造。

[化8]



Y_1 、 Y_2 、 Y_3 或 Y_4 所示碳原子數為 1~20 之烷基之例
如甲基、乙基、異丙基、環己基、正戊基等。碳原子數為
1~20 之烷氧基之例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、環己氧

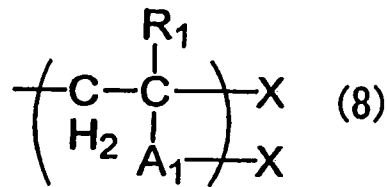
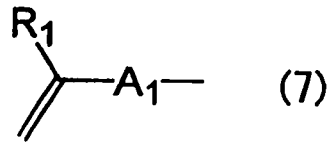
基、正戊氧基等。Y₁、Y₂、Y₃ 或 Y₄ 示氫原子或碳原子數為 1~20 之烷基為較佳。

又，式 (1) 中之 A₁ 以式 (3) 所示構造為較佳。

其次，就本發明之分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物之構造說明如下。

本發明之具有式 (1) 所示構造之超支鏈聚合物，乃係式 (7) 所示具有乙烯基之起始部分之構造連結以式 (8) 所示重複單位構造而形成。

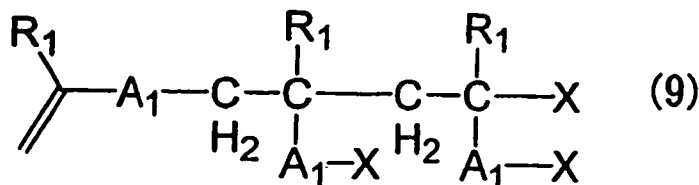
[化9]

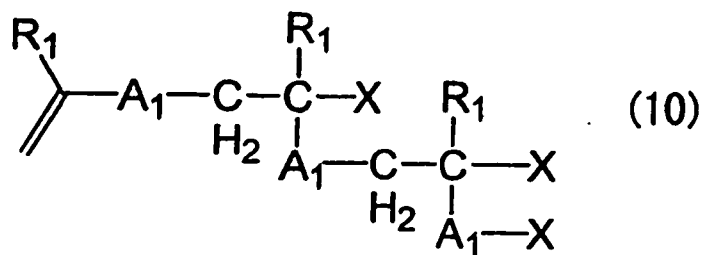


(式 (7) 及式 (8) 中，R₁、A₁ 及 X 所示意義如同上述式 (1) 所記載)。

其中，代表重複單位構造數目之 n 示 2 時，其構造有如式 (9) 及式 (10)：

[化10]

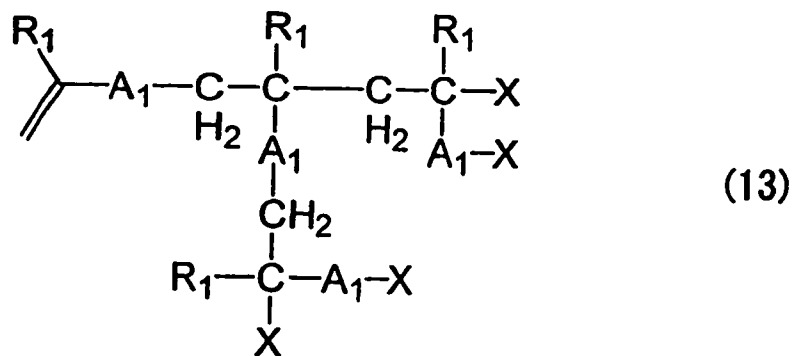
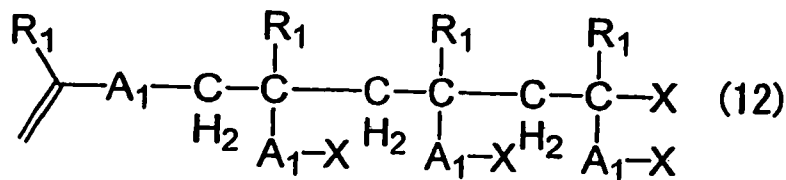
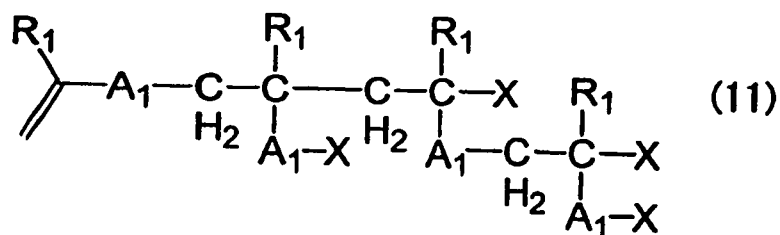


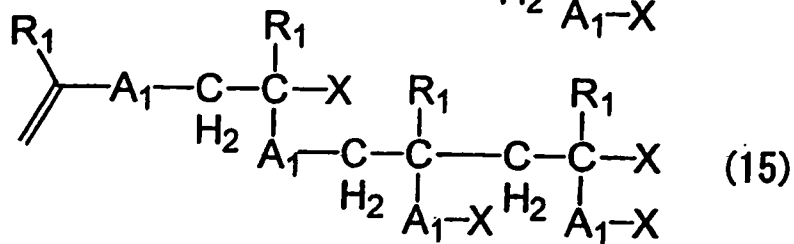
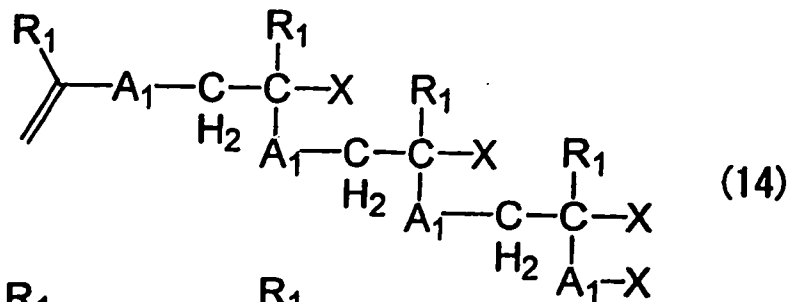


(式(9)及式(10)中之 R_1 、 A_1 及 X 所示意義如同上式(1)所記載)。

當代表重複單位構造數目之 n 示3時，式(9)及式(10)所示末端之鹵素原子之一成爲式(8)，其構造可能有式(11)~式(15)之情形。

[化11]





當代表重複單位構造數目之 n 示 4 或 4 以上時，可能有更多之構造產生。

本發明之具有式 (1) 所示構造之超支鏈聚合物包括重複單位構造以有規則地在 3 處結合而形成分枝狀構造時，以及在 2 處結合，不分枝而成為線狀構造之任意情形。

本發明之超支鏈聚合物可考慮其重複單位構造為單一之情形及兩種或兩種以上之情形，而可為其任意之情形。例如重複單位構造為兩種時，即，共聚物之情形，該共聚物之排列方式可為無規共聚物，交替共聚物或嵌段共聚物之任意情形。

本發明之超支鏈聚合物以凝膠滲透層析法據聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 M_w 在 500~5,000,000 範圍，其中以 1,000~1,000,000 範圍為較佳，以 2,000~500,000 範圍為更佳，尤以 3,000~100,000 範圍為最佳。又，分散度，即重量平均分子量 (M_w) / 數平均分子量 (M_n) 為

1.0~7.0 範圍，其中，以 1.1~6.0 範圍為較佳，以 1.2~5.0 範圍為更佳。

其次，就本發明之具有式 (1) 所示構造之超支鏈聚合物之製造方法說明如下：

本發明之具有式 (1) 所示構造之超支鏈聚合物，可將式 (4) 所示二硫代胺基甲酸酯化合物藉活性自由基聚合反應所得分子末端上具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物，進行鹵素化而製成分子末端係鹵素原子之超支鏈聚合物。

該式 (4) 中， R_1 及 A_1 所示意義如同上式 (1) 所記載。 R_2 及 R_3 各自示碳原子數為 1~5 之烷基，碳原子數為 1~5 之羥基烷基或碳原子數為 7~12 之芳基烷基。又， R_2 及 R_3 可和所結合之氮原子一起形成環狀。

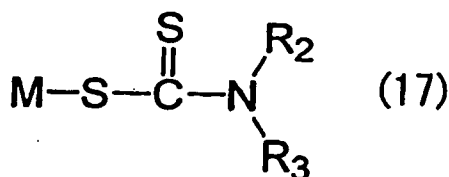
碳原子數為 1~5 之烷基之例如甲基、乙基、異丙基、第三丁基、環戊基、正戊基等。碳原子數為 1~5 之羥基烷基之例如羥甲基、羥乙基、羥丙基等。碳原子數為 7~12 之芳基烷基之例如苯甲基及苯乙基等。

R_2 及 R_3 互相結合而和其所結合之氮原子一起形成之環之例如 4~8 節環。該環之例如含有 4~6 個伸甲基所構成之環。又，該環也包含氧原子或硫原子以及 4~6 個伸甲基所構成之環。 R_2 及 R_3 互相結合而和其所結合之氮原子一起形成之環，其具體例如哌啶環、吡咯啶環、嗎啉環硫代嗎啉環、高哌啶環等。

式 (4) 所示化合物，可由下式 (16) 所示化合物及

式 (17) 所示化合物間之親核取代反應而容易製成。

[化12]



式 (16) 中，Y 示脫去基。脫去基之例如氟基、氨基、溴基、碘基、甲磺醯基、甲苯磺醯基等。式 (17) 中，M 示鋰、鈉或鉀。

該親核取代反應通常在能夠溶解上述兩種化合物之有機溶劑中進行為宜。反應後，藉水/非水系有機溶劑之分離處理及再結晶處理而可得高純度之式 (4) 所示化合物。又，式 (4) 所示化合物可參照 *Macromol. Rapid Commun.* 21, 665-668 (2000) 或 *Polymer International* 51, 424-428 (2002) 等文獻所記載方法而製成。

式 (4) 所示化合物之具體例如 N,N-二乙基二硫代胺基甲醯基甲基苯乙烯。

式 (4) 所示化合物經活性自由基聚合反應，而可製成分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物。式 (4) 所示化合物之活性自由基聚合反應可藉例如嵌段聚合、溶液聚合、懸濁聚合、乳化聚合等周知之聚合方法而

進行。該聚合方法中以溶液聚合方法為較佳。

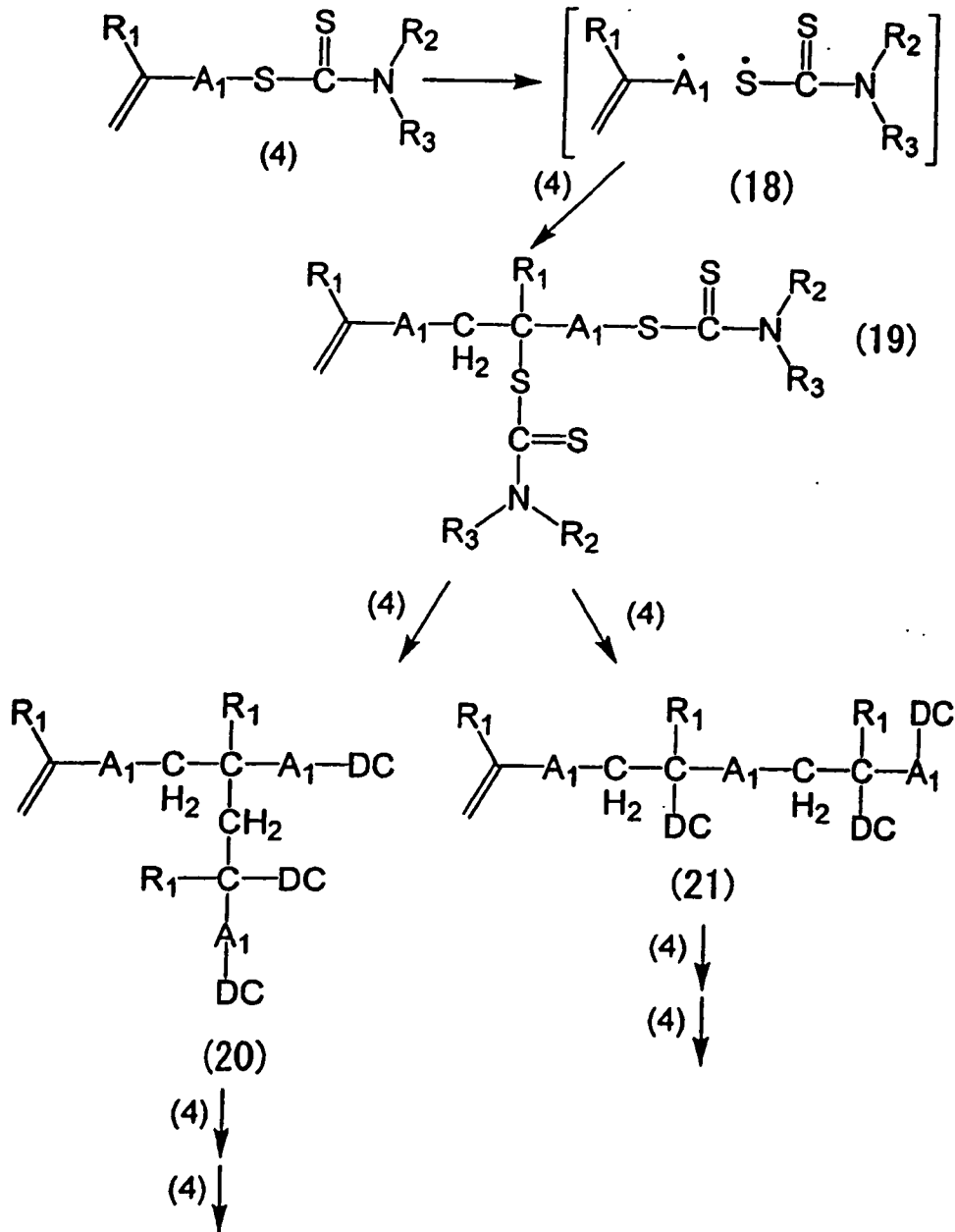
溶液聚合時，可溶解式(4)所示化合物之溶劑中，在任意濃度下可進行聚合反應。式(4)所示化合物雖然可為任意濃度，例如在 1~80 質量%範圍，其中，以 2~70 質量%為較佳，以 5~60 質量%為更佳，尤以 30~50 質量%為最佳。該溶劑祇要能溶解式(4)所示化合物並無特別限制。例如苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烴類；四氫呋喃、二乙醚等醚類化合物；丙酮、甲乙基酮、甲異丁基酮、環己酮等酮類化合物；正庚烷、正己烷、環己烷等脂肪族烴類等。該溶劑可單獨使用，或兩種以上混合使用。

式(4)所示化合物之活性自由基聚合反應，可在溶劑中，加熱或紫外光等之照光下進行。其中，以在紫外光等之照光下進行為較佳。活性自由基聚合反應，在聚合開始前，必須充分去除反應系內之氧氣，可採用氮、氬等不活性氣體取代反應系內之空氣。聚合反應時間在例如 0.1~100 小時範圍，其中以 1~50 小時為較佳，以 3~30 小時為更佳。一般，隨聚合時間之經過，式(4)所示化合物之單體之轉換率增加。聚合反應時間並無特別限制，例如在 0~200℃範圍，其中，以 10~150℃為較佳，以 20~100℃為更佳。

式(4)所示化合物之活性自由基聚合反應尚可參考文獻「*Macromolecules*, 35 卷, 第 9 期, 3781~3784 頁(2002 年), 或 *Macromolecules*, 36 卷, 10 期, 3505~3510 頁(2002 年)」上所記載方法而進行。

藉式(4)所示二硫代胺基甲酸酯化合物之活性自由基聚合反應，可得分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物。據推測該分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物之產生機制如下述。即，式(4)所示化合物藉照光等而 A_1-S 鍵裂開並產生自由基種[式(18)]。其次，式(18)所示自由基種如式(4)所示化合物反應，而產生式(19)所示化合物。接著在式(19)所示化合物上，其 $C-S$ 鍵或 A_1-S 鍵裂開而產自由基種，再和式(4)所示化合物反應而產生式(20)或式(21)所示化合物。又，該式(20)及式(21)中，符號之 DC 示二硫代胺基甲酸酯基 ($-SC(=S)N(R_2)(R_3)$)。然後，由式(20)或式(21)所示化合物重複相同反應，而猜測可產生分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物。

[化13]



進行活性自由基聚合反應時，為調整分子量及其分佈，可使用硫醇類、硫醚類等之鏈轉移劑、或四乙秋蘭姆化二硫等之硫醚化合物。更在必要時，尚可使用受阻酚類等之抗氧化劑、苯并三唑類等之紫外光吸收劑、4-第三丁基鄰苯二酚、對苯二酚、硝基酚、硝基甲酚、三硝基苯酚、

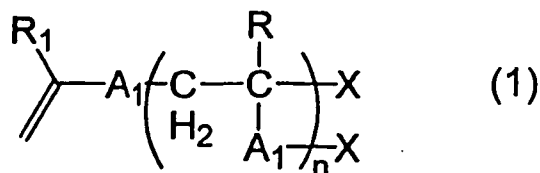
吩噻吡、二硫苯甲醯二硫等之聚合抑制劑。

又，活性自由基聚合反應時，為調整支化度及聚合度，可添加不具有二硫代胺基甲酸酯基之周知之乙烯單體或具有不飽和雙鍵結合之化合物。該化合物之添加量，對於式(4)所示化合物計可使用50莫耳%以下之比率。該化合物之具體例如苯乙烯類、乙烯聯苯類、乙烯萘類、乙烯蔥類、丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、乙烯吡咯烷酮類、丙烯腈類、馬來酸類、馬來醯胺類、二乙烯化合物類及三乙烯化合物類。

其次，詳述分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物之製造方法如下：

按照上述所得分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物，以鹵素原子取代而可得本發明之式(1)所示分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物。

[化14]



該鹵化方法，祇要能使二硫代胺基甲酸酯基轉換成為鹵素原子之方法，別無特別限制。本發明可使用之鹵化劑，例如氯、N-氯琥珀醯亞胺、氯異氰脲酸、硫醯氯、第三丁基過氯化物、三氯化磷、五氯化磷、三苯磷二氯、氯化

銅、五氯化銻等之氯化劑；溴、N-溴琥珀醯亞胺、N-溴戊二醯亞胺、N,N',N''-三溴異氰脲酸、N,N'-二溴異氰脲酸鈉、N,N'-溴異氰脲酸鉀、N,N'-二溴異氰脲酸、N-溴異氰脲酸鈉、N,N'-二溴海因、N-溴海因鉀、N,N'-溴海因鈉、N-溴-N'-甲基海因、1,3-二溴-5,5'-二甲基海因、3-溴-5,5'-二甲基海因、3-溴-5,5'-二甲基海因、1-溴-5,5'-二甲基海因鈉、1-溴-5,5'-二甲基海因鉀、3-溴-5,5'-二甲基海因鈉、3-溴-5,5'-二甲基海因鉀等之溴化劑；碘、N-碘琥珀醯亞胺、碘酸鉀、過碘酸鉀、過碘酸、碘酸等之碘化劑等。鹵化劑之用量，以超支鏈聚合物內之二硫代胺基甲酸酯基數計，使用 1~20 倍莫耳當量，其中，以 1.5~15 倍莫耳當量為較佳，以 2~10 倍莫耳當量為更佳。取代反應之條件為反應時間 0.01~100 小時，反應溫度在 0~300℃ 範圍內選擇適宜條件進行。其中，以反應時間 0.1~10 小時而反應溫度在 20~150℃ 為較佳。

分子末端之二硫代胺基甲酸酯基取代成為鹵素原子之反應在水或有機溶劑中進行為佳。所使用溶劑以能溶解上述具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物及鹵化劑為佳。又，該溶劑係製造具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物之際所使用相同種類之溶劑時，反應操作得以簡便而較佳。

鹵化方法以有機溶劑中，使用溴等鹵化劑，加熱迴流而進行反應為佳。該有機溶劑祇要不會顯著阻礙本反應之進行就可，例如乙酸等之有機酸系溶劑；苯、甲苯、二甲

苯、乙苯、1,2-二氯苯等之芳香族烴類；四氫呋喃、二乙醚等之醚類化合物；丙酮、甲乙基酮、甲異丁基酮、環己酮等之酮類化合物；氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、正庚烷、正己烷、環己烷等之脂肪族烴類等可供使用。該溶劑可單獨使用或兩種以上混合使用。又，該有機溶劑之用量，以分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物質量計，使用 0.2~1,000 倍質量為宜，其中，以使用 1~500 倍質量較佳，以 5~100 倍質量為更佳，尤以使用 10~50 倍質量為最佳。又，該反應在反應開始前，必須充分去除反應系內之氧氣，也可使用氮、氬等之不活性氣體取代系內空氣為佳。反應條件在反應時間 0.01~100 小時，反應溫度 0~200°C 範圍中選擇適宜者使用，其中，以反應時間 0.1~5 小時，反應溫度 20~150°C 為較佳。

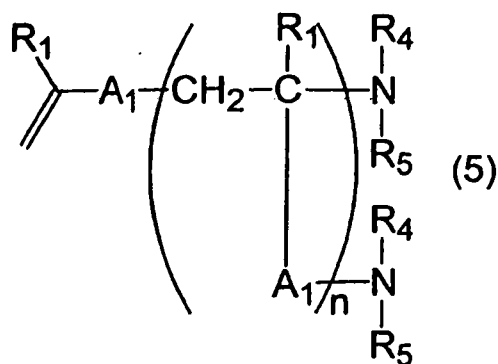
反應後，殘存反應系內之鹵化劑最好加以分解處理，該時可使用硫代硫酸鈉、亞硫酸鈉等之還原劑之水溶液，或氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等之鹼性水溶液。又，可以用含有乙烯、丙烯、丁烯、環己烯等不飽和鍵之化合物與之反應。其用量以所使用鹵化劑計，採用 0.1~50 當量，其中，以 0.5~10 當量為較佳，以 1~3 當量為更佳。據上述反應所得本發明之分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物，可藉從反應溶液中蒸餾去除溶劑或固液分離而得。又，將反應溶液加入弱溶劑中，使本發明之分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物沉澱，而以粉末狀回收。

又，本發明之分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物

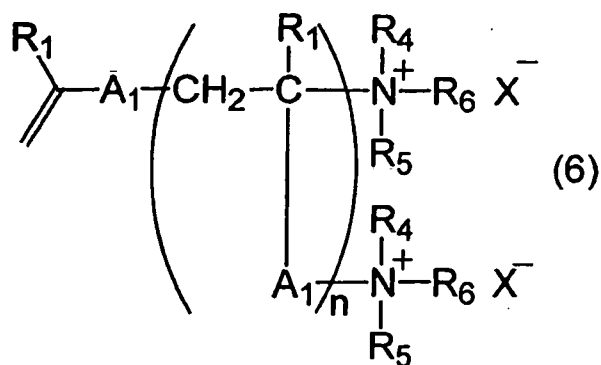
，其分子末端之一部份尚可以二硫代胺基甲酸酯基而殘存。

其次，就分子末端具有胺基以式（5）所示構造，或具有銨基以式（6）所示構造之超支鏈聚合物詳述如下：

[化15]

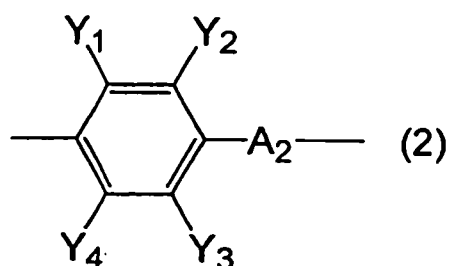


[化16]



式（5）或式（6）中， R_1 示氫原子或甲基。又，式（5）或式（6）中， A_1 示下式（2）所代表構造：

[化17]



(式中， A_2 示可含醚鍵或酯鍵之碳原子數為 1~30 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基， Y_1 、 Y_2 、 Y_3 或 Y_4 各自示氫原子，碳原子數為 1~20 之烷基，碳原子數為 1~20 之烷氧基、硝基、羥基、胺基、羧基或氰基)。又，式 (5) 或式 (6) 中， R_4 、 R_5 及 R_6 各自示氫原子，碳原子數為 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，碳原子數為 1~5 之羥基烷基，碳原子數為 6~14 之芳基，碳原子數為 7~20 之芳基烷基，碳原子數為 7~20 之烷基芳基，或 $-(CH_2)_n-NH(CO)-O-C(CH_3)_3$ (惟， n 示 2~6 之整數)。或 R_4 及 R_5 互相結合，和其所結合之氮原子可一起形成環狀。又，式 (5) 或式 (6) 中， n 乃代表重複單位構造之數目，示 2~100,000 之整數。又，式 (6) 中， X^- 示鹵素原子之陰離子。

該 R_4 、 R_5 及 R_6 所示碳原子數為 1~20 之直鏈狀烷基之例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基等。該支鏈狀烷基之例如異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基等。該環狀烷基之例如環戊基、環己基等。

該碳原子數為 1~5 之羥基烷基之例如羥甲基、羥乙基、羥丙基等。該碳原子數為 6~14 之芳基之例如苯基、聯苯基、萘基、蔥醌基、蔥基、芴基、芴酮基、茛滿基、菲

基、喹啉基等。該碳原子數為 7~20 之芳基烷基之例如苯甲基、苯乙基等。該碳原子數為 7~20 之烷基芳基之例如對-正丁基苯基、對-第三丁基苯基、對-正辛基苯基、對-正癸基苯基、對-正十二烷基苯胺基、對-正十四烷基等。

又，式（5）所示構造中，該 R_4 及 R_5 互相結合而和其結合之氮原子一起形成之環之例如酞醯亞胺、吡咯環、哌啶環、哌啶環、咪唑環等。

又，式（6）所示構造中，該 R_4 、 R_5 及 R_6 互相結合而和其所結合之氮原子一起形成環之例如吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、喹啉環、哌啶環等。又，式（6）中之鹵素原子之例如氯、溴、碘等原子。

分子末端具有胺基之式（5）或具有銨基之式（6）所示構造之超支鏈聚合物，可由胺化物和分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物反應而得。

因此，具有式（5）或式（6）所示構造之超支鏈聚合物，乃具有式（1）所示分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物之構造處所詳述相同構造，只有鹵素原子被胺基或銨基所取代之構造而已。

本發明所使用之胺化物、伯胺之例如 N-甲胺、N-乙胺、N-正丙胺、N-異丙胺、N-正丁胺、N-正異丁胺、N-第二丁胺、N-第三丁胺、N-正戊胺、N-正己胺、N-正庚胺、N-正辛胺、N-正壬胺、N-正癸胺、N-正十一烷胺、N-正十二烷胺、N-正十三烷胺、N-正十四烷胺、N-正十五烷胺、N-正十六烷胺、N-正十七烷胺、N-正十八烷胺、N-正十九

烷胺、N-正二十烷胺等之脂肪族胺；脂環狀胺之例如 N-環戊胺、N-環己胺等；苯胺類之例如苯胺、對-正丁基苯胺、對-第三丁基苯胺、對-正辛基苯胺、對-正癸基苯胺、對-正十二烷基苯胺、對-正十四烷基苯胺等；烷基酚之例如 N-苯甲胺、N-(2-苯乙基)胺；萘胺之例如 1-萘胺、2-萘胺等；胺基蔥之例如 1-胺基蔥、2-胺基蔥；胺基蔥醌之例如 1-胺基蔥醌等；胺基聯苯之例如 4-胺基聯苯、2-胺基聯苯等；胺基芴酮之例如 2-胺基芴酮、1-胺基-9-芴酮、4-胺基-9-芴酮等；胺基茛滿之例如 5-胺基茛滿等；胺基異喹啉之例如 5-胺基異喹啉；胺基菲之例如 9-胺基菲等之芳香族胺。其他胺化物之例如 N-(第三丁氧基羰基)-1,2-乙二胺、N-(第三丁氧基羰基)-1,3-丙烯二胺、N-(第三丁氧基羰基)-1,4-丁烯二胺、N-(第三丁氧基羰基)-1,5-五亞甲基二胺、N-(第三丁氧基羰基)-1,6-六亞甲基二胺、N-(2-羥乙基)胺、N-(3-羥丙基)胺、N-(2-甲氧基乙基)胺、N-(2-乙氧基乙基)胺等。

仲胺之例如 N,N-二甲胺、N,N-二乙胺、N,N-二正丙胺、N,N-二異丙胺、N,N-二正丁胺、N,N-二正異丁胺、N,N-二第二丁胺、N,N-正戊胺、N-甲基-N-乙胺、N-甲基-N-正丙胺、N-甲基-N-正丁胺、N-甲基-N-正戊胺、N-乙基-N-異丙胺、N-乙基-N-正丁胺、N-乙基-N-正戊胺、N-甲基-N-正辛胺、N-甲基-N-正癸胺、N-甲基-N-正十二烷胺、N-甲基-N-正十四烷胺、N-甲基-N-正十六烷胺、N-甲基-N-正十八烷胺、N-乙基-N-異丙胺、N-乙基-N-辛胺、

N,N-二正己胺、N,N-二辛胺、N,N-雙-十二烷胺、N,N-雙-十六烷胺、N,N-雙-十八烷胺等之脂肪族胺；N,N-二環己胺等之脂環狀胺；N,N-二苯基胺、N,N-二苯甲基胺等之芳香族胺；酞醯亞胺、吡咯、哌啶、哌啶、咪唑等之含氮雜環化合物等。其他例如 N,N-二(2-羥乙基)胺、N,N-二(3-羥丙基)胺、N,N-二(乙氧基乙基)胺、N,N-二(丙氧基乙基)胺等。

叔胺之例如三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、N,N-二甲基-N-辛胺、N,N-二乙基-N-正癸胺、N,N-二甲基-N-正十二烷胺、N,N-二甲基-N-正十四烷胺、N,N-二甲基-N-正十六烷胺、N,N-二甲基-N-正辛胺、N,N-二甲基-N-正二十烷胺、N,N-二甲基-N-正十二烷胺等之脂肪族胺；吡啶、吡啶、嘧啶、喹啉、1-甲基咪唑、4,4'-哌啶、4-甲基-4,4'-哌啶等之含氮雜環化合物。

上述反應中可使用之胺化物之用量，以分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物中之鹵素原子 1 莫耳當量計，0.1~20 倍莫耳當量為宜，其中，以 0.5~10 倍莫耳當量為較佳，以 1~5 倍莫耳當量為更佳。反應條件在反應時間為 0.01~100 小時，反應溫度為 0~300℃ 範圍中選擇適度條件為宜，其中，以反應時間為 0.1~10 小時，反應溫度以 20~150℃ 為較佳。

分子末端之鹵素原子和胺化物間之反應，可在水或有機溶劑中，鹼之存在或不存在下進行。所使用之溶劑，以能溶解具有上述鹵素原子之超支鏈聚合物及胺化物者為較

10/19 9月10日修正特檢

佳。再加上，能溶解上述鹵素原子之超支鏈聚合物及胺化物之外，如能不溶解分子末端具有胺基或銨基之超支鏈聚合物之溶劑，在分離上方便而更理想。

該有機溶劑之種類，祇要對本反應之進行無顯著阻礙皆可採用，例如水及乙酸等之有機酸類溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙苯、1,2-二氯苯等之芳香族烴類；四氫呋喃、二乙醚等之醚類化合物；丙酮、甲乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮類化合物；氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、正庚烷、正己烷、環己烷、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等之脂肪族烴類等皆可使用。該溶劑可單獨使用或兩種以上混合使用。又，其使用量以分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物之質量計，在0.2~1,000倍質量範圍，其中，以1~500倍質量為較佳，以5~100倍質量為更佳，尤以使用10~50倍質量之有機溶劑為最佳。又，該反應在反應開始前必須充分除去反應系內之氧氣，所以可用氮、氬等之不活性氣體取代反應系內之空氣。反應條件可從反應時間0.01~100小時，反應溫度0~200℃中選擇適當條件。其中，以反應時間為0.1~5小時，反應溫度以20~150℃為較佳。

一般，較佳之鹼，例如鹼金屬氫氧化物及鹼土類金屬氫氧化物、鹼金屬氧化物及鹼土類金屬氧化物、鹼金屬氫化物及鹼土類金屬氫化物、鹼金屬醯胺、鹼金屬碳酸鹽及鹼土類金屬碳酸鹽（例如碳酸鋰、碳酸鉀、碳酸鈣）、鹼金屬碳酸氫鹽（例如碳酸氫鈉）等之無機化合物，以及鹼

金屬烷、烷基鹵化鎂、鹼金屬烷氧化物、鹼土類金屬烷氧化物、二甲氧基鎂等之有機金屬化合物可供使用。尤以碳酸鉀及碳酸鈉為最佳。又，該用量以分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物之質量計，使用 0.2~10 倍質量為宜，其中，以 0.5~10 倍質量為較佳，尤以使用 1~5 倍質量之鹼為最佳。

鹼之存在下，使用伯胺或仲胺和分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物反應時，可得式 (5) 所示之超支鏈聚合物。又，使用叔胺時可得式 (6) 所示之超支鏈聚合物。

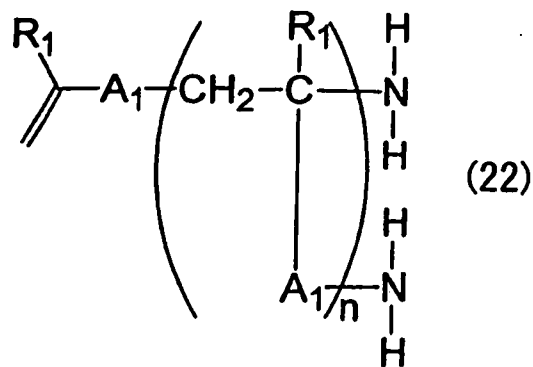
鹼之不存在下，使用伯胺或仲胺和分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物反應而製得分子末端具有胺基末端之超支鏈聚合物之際，可得各個相對應之超支鏈聚合物之末端，其仲胺及叔胺被正質子化之式 (6) 所示銨基末端之超支鏈聚合物。

又，使用鹼進行反應時，在有機溶劑中和鹽酸、溴化氫、碘化氫等酸之水溶液混合，而得相對應之超支鏈聚合物之末端為仲胺及叔胺被正質子化之式 (6) 所示超支鏈聚合物。

又，式 (5) 所示超支鏈聚合物中，分子末端具有酞醯亞胺時，可藉胼、甲基胼、苯基胼等之胼衍生物之水解，而得式 (5) 中之 R_4 及 R_5 皆為氫原子具有式 (22) 所示構造之超支鏈聚合物。又，式 (5) 所示超支鏈聚合物中，分子末端具有尿烷鍵時，可藉三氟乙酸、鹽酸、乙酸

、硫酸等之酸水解，而得式(5)中之 R_4 及 R_5 皆為氫原子而具有式(22)所示構造之超支鏈聚合物。

[化18]



據上述反應方法所得本發明之分子末端具有胺基或銨基之超支鏈聚合物，可從反應溶液中蒸餾去除溶劑或固液分離法和溶劑分離而得。又，加入反應溶液於弱溶劑中使本發明之超支鏈聚合物沉澱，再以粉末狀回收亦可。

又，本發明之分子末端具有胺基或銨基之超支鏈聚合物，其分子末端之一部份可以鹵素原子而殘存。

實施例

本發明藉實施例更具體說明如下，惟本發明不侷限於該實施例之範圍。實施例中，試料之物性藉下列裝置在下述條件下測定而得。

(1) 融點分析

裝置：理學公司製品，DSC8230型

升溫速度：2℃ /分鐘

氮氣量：60ml/分鐘

(2) 液態層析法

裝置：Agilent 公司製，1100 系列

分離管：Inertsil ODS-2 型

分離管溫度：40℃

溶劑：乙腈 / 水 = 60 / 40 (容量比)

檢測器：RI

(3) 凝膠滲透層析法

裝置：島津製作所公司製品，SCL-10AVP

分離管：Shodex KF-804L+KF-803L

分離管溫度：40℃

溶劑：四氫呋喃

檢測器：RI

(4) ¹H-NMR 譜

裝置：日本電子資料公司製品 JNM-LA400

溶劑：CDCl₃

內部標準：四甲基矽烷

(5) 元素分析 (碳、氫、氮)

裝置：Perkin-Elmer 公司製品 PE2400X

燃燒管溫度：975℃

(6) 元素分析 (溴)

預處理裝置：大安儀器公司製品 自動試料燃燒裝置

AQF-100 型

燃燒管溫度：1000°C

分析裝置：日本 Dionex 公司製品 DX500 型

分離管：AS9HC

洗提液：碳酸鈉 9mM

(7) 元素分析 (硫)

預處理裝置：大安儀器公司製品 自動試料燃燒裝置
AQF-100 型

燃燒管溫度：1000°C

分析裝置：日本 Dionex 公司製品 ICS-1500

分離管：Dionex AS12A

洗提液：碳酸鈉 2.7mM-碳酸氫鈉 0.3mM

(8) 熱重量分析

裝置：精巧電子工業公司製品，TG/DTA320

升溫速度：10°C /分鐘

空氣量：300ml/分鐘

(9) 接觸角測定

裝置：協和界面科學公司製品，全自動接觸角測定計
AC-W 型

溫度：23.0°C

濕度：50%

液量：3 μ l

著液後之安定化時間：5 秒

參考例 1

N,N-二乙基二硫代胺基甲酸甲基苯乙烯酯之合成

2L 之反應燒瓶中，加入 120g 之氯甲基苯乙烯 [正美化學公司製品 CMS-14 (商品名)]，181g 之 N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉 3 水合物 (關東化學公司製品) 及 1400g 之丙酮，在攪拌中，40℃ 下反應 1 小時。反應後，過濾去除所析出氯化鈉，之後，從反應溶液藉蒸散器蒸餾去除丙酮，而得反應產物之粗粉末。再溶解該粗粉末於甲苯中，以甲苯/水系分液後，從零下 20℃ 之冷凍庫內自甲苯相中獲得目的物之結晶。過濾該結晶經真空乾燥而得目的物之白色粉末 206g (收率為 97%)。藉液態層析法所得純度 (相對面積百分率) 為 100%。又，經 DSC 測定之融點為 56℃。

參考例 2

分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之苯乙烯系超支鏈聚合物之合成

300ml 之反應燒瓶中，加入 108g 之 N,N-二乙基二硫代胺基甲酸甲基苯乙烯酯及 72g 之甲苯，攪拌調製成爲淡黃色透明溶液後，以氮氣取代反應系內之氣體。從該溶液之正中間以 100 燭光 (W) 之高壓水銀燈 (4 特殊光源公司製品，HL-100) 照光，藉內部照光進行光聚合反應，攪拌中 30℃ 下反應 12 小時。其次，添加該反應液於 3000g 之甲醇中，將聚合物以高黏度之塊狀下再沉澱之後，以傾注法除去上澄液。該聚合物再溶解於 300g 之四氫呋喃之

後，該溶液添加在 3000g 之甲醇中，以淤漿狀使聚合物再沉澱，過濾該淤漿，以真空乾燥而得 48g 之白色粉末之目的物。其 $^1\text{H-NMR}$ 譜之測定結果示於圖 1。經凝膠滲透層析法所測定以聚苯乙烯換算之重量平均分子量 (M_w) 為 20,900，其分散度 (M_w/M_n) 為 4.9。元素分析結果如下：碳：64.6 質量%、氫：7.4 質量%、氮：5.0 質量%及硫：25.3 質量%。

實施例 1

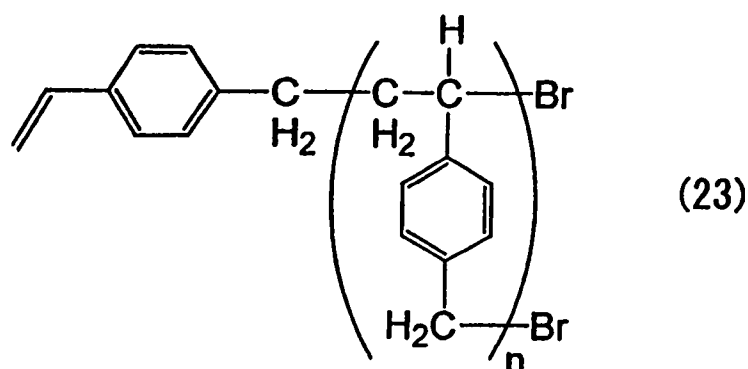
分子末端具有鹵素原子之苯乙烯系超支鏈聚合物之合成

備有迴流塔之 300ml 之反應燒瓶中，加入參考例 2 所得 10g 在分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物及 50g 之氯仿，以氮氣取代反應系內之氣體。其中，滴加溶有 16.0g 之溴[純正化學公司製品]之 50g 氯仿後，迴流 3 小時。冷卻至 30°C 之後，濾得所產生橙色沉澱。

加入飽和食鹽水及 20 質量%之硫代硫酸鈉而洗淨有機層。該溶液滴加在 500g 之甲醇中而進行沉澱。所得黃色粉末再溶解於 40g 之氯仿，再滴加於 500g 之甲醇中，進行再沉澱，乾燥所得無色粉末，而得 4.6g 之分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物中之二硫代胺基甲酸酯基部分被溴取代而成超支鏈聚合物。據凝膠滲透層析法以聚苯乙烯換算所測定重量平均分子量 (M_w) 為 6,600，其分散度 (M_w/M_n) 為 2.2。元素分析之結果，碳：50.2 質量%、氫：3.8 質量%、氮：1.0 質量%未滿、溴：

33.2 質量%。 $^1\text{H-NMR}$ 譜之測定結果示於圖 2。可觀察到圖 1 中所示來源於二硫代胺基甲酸酯基之伸甲基之 4.0ppm 及 3.7ppm 處之尖峰已消失，另外，來源於二硫代胺基甲酸酯基之甲基之 1.3ppm 處之尖峰減少。據此，顯示參考例 2 所得超支鏈聚合物末端之二硫代胺基甲酸酯基大致 100% 為鹵素原子（溴原子）所取代。所得超支鏈聚合物具有式 (23) 所示構造。

[化19]

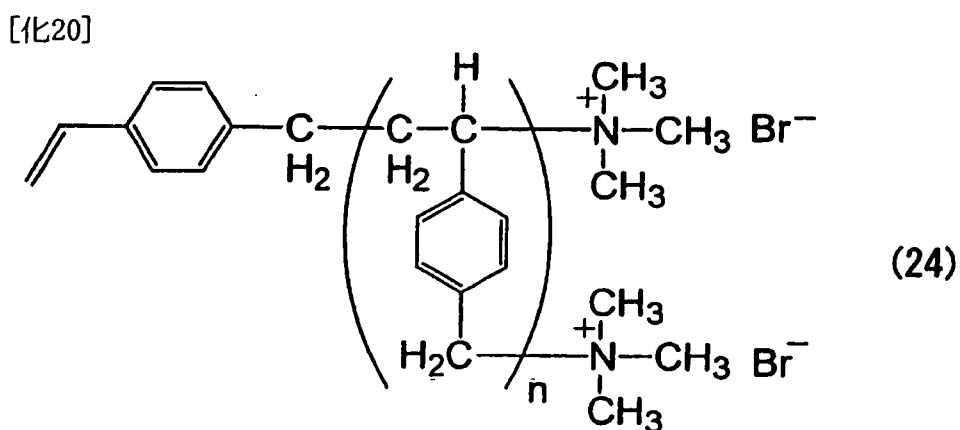


實施例 2

分子末端具有三甲胺之苯乙烯系超支鏈聚合物之合成

備有迴流管之 300ml 之反應燒瓶中，加入 0.50g 之實施例 1 所得分子末端具有溴原子之式 (23) 所示超支鏈聚合物及 3.0g 之 $\text{N,N}'$ -二甲基甲醯胺，再加入 0.59g 之 30 質量%之三甲胺水溶液（東京化成公司製品）。該時系內呈現懸濁。系內以氮氣取代後，在 80°C 下加熱 6 小時。然後冷卻至 30°C ，所產生沉澱用丙酮洗淨。溶解該固體於 3.0g 之水中，用 20g 之丙酮再行沉澱處理，乾燥而得淡褐

色粉末 0.33g。該粉末可溶解在甲醇或純水中達 10 質量% 以上。其 $^1\text{H-NMR}$ 譜之測定結果示如圖 3。圖 2 中所示來源於苯甲基之伸甲基之 4.4ppm 處之尖峰移動至 4.7ppm，可觀察到新產生 3.3ppm 處之來源於甲基之尖峰。據此，顯示實施例 1 所得分子末端具有溴原子之超支鏈聚合物，幾乎 100% 為三甲銨基所取代。所得超支鏈聚合物具有式 (24) 所示構造。

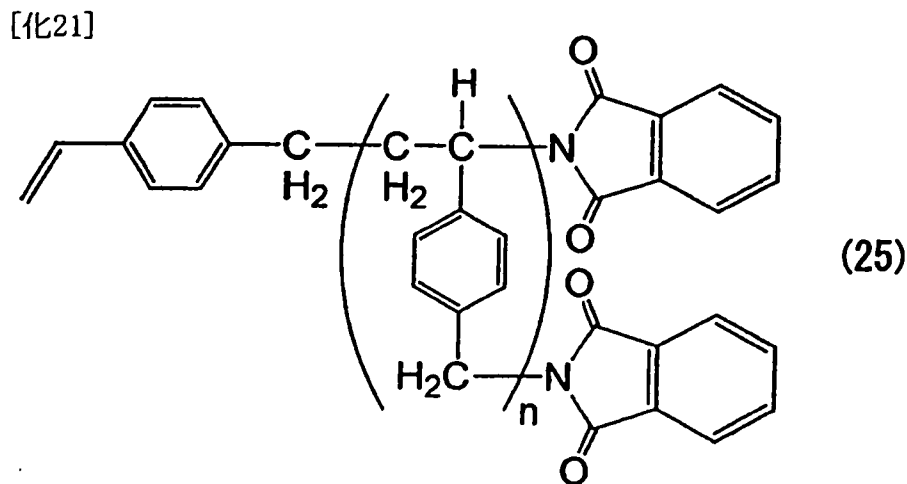


實施例 3

分子末端具有叔胺基之苯乙烯系超支鏈聚合物之合成

備有迴流塔之 50ml 之反應燒瓶中，加入 1.0g 之實施例 1 所得分子末端具有溴原子之式 (23) 所示超支鏈聚合物，10.0g 之 $\text{N,N}'$ -二甲基甲醯胺及 1.1g 之酞醯亞胺鉀（東京化成公司製品）。反應系內以氮氣取代係在 80°C 下加熱 4 小時。溫度冷卻至 30°C 後，所得淡褐色溶液使用 10g 離子交換水行再沉澱處理。所得褐色固體溶解於 10g 氯仿中，再用 100g 之甲醇進行再沉澱處理，經乾燥而得 1.3g 之淡褐色粉末。其 $^1\text{H-NMR}$ 譜之測定結果示如圖 4。圖 2

中所示 4.4ppm 處之來源於苯甲基之伸甲基之尖峰移至 4.7ppm 處，觀察到 7.5ppm~7.8ppm 處有來源於芳香族之新的寬狀尖峰。據此，顯示實施例 1 所得超支鏈聚合物之末端之溴原子幾乎 100% 酞醯亞胺化。所得超支鏈聚合物具有式 (25) 所示構造。



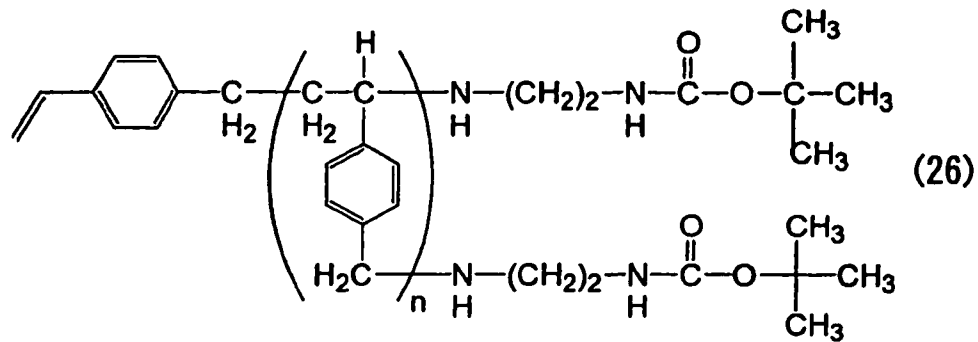
實施例 4

分子末端具有仲胺基之苯乙烯系超支鏈聚合物之合成

備有迴流塔之 50ml 之反應燒瓶中，加入 0.2g 之實施例 1 所得分子末端具有溴原子之式 (23) 所示超支鏈聚合物，2.0g 之 N,N'-二甲基甲醯胺，再加入 0.2g 之 N-(第三丁氧基羰基)-1,2-乙二胺（東京化成公司製品）。系內以氮氣取代後在 80℃ 下加熱 4 小時。冷卻至 30℃ 之後，所得褐色溶液用 80g 之離子交換水進行再沉澱處理。經乾燥而得 0.2g 之淡褐色粉末。其 ¹H-NMR 譜之測定結果示如圖 5。末端甲基來源之尖峰明顯出現在 1.3ppm，並在 3.0ppm 及 3.3ppm 處觀察到來源於乙二胺部位之伸甲基之

尖峰，顯示實施例 1 所得超支鏈聚合物之末端之溴原子幾乎 100% 被胺化。所得超支鏈聚合物具有式 (26) 所示構造。

[化22]

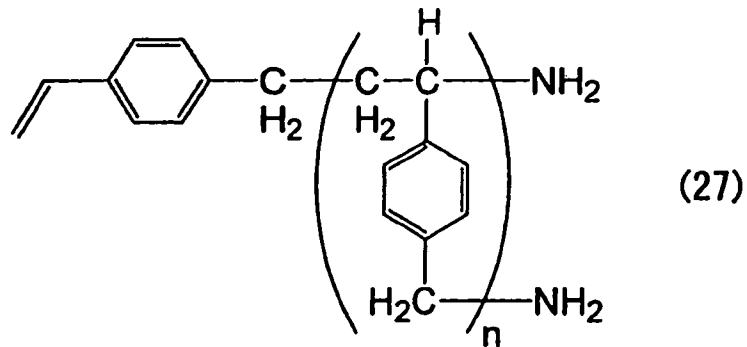


實施例 5

分子末端具有伯胺基之苯乙烯系超支鏈聚合物之合成

備有迴流塔之 50ml 之反應燒瓶中，加入 0.2g 之實施例 3 所得具有式 (25) 之超支鏈聚合物，2.0g 之 N,N'-二甲基甲醯胺，再加入 0.12g 之胍 1 水合物（關東化學公司製品），再以氮氣取代反應系內。加熱攪拌溶液 3 小時之後，冷卻至室溫，所得褐色溶液用 10g 丙酮進行沉澱處理。再經乾燥而得 0.1g 之淡褐色粉末。其 $^1\text{H-NMR}$ 譜之測定結果示如圖 6。圖 4 中所出現在 7.5ppm~7.8ppm 處之來源於芳香族環之寬狀尖峰已消失，所以顯示實施例 3 所得超支鏈聚合物之末端酞醯亞胺部位幾乎 100% 變換成胺基。所得超支鏈聚合物具有式 (27) 所示構造。

[化23]



(27)

實施例 6

溶解實施例 2 所合成之超支鏈聚合物於甲醇中調製成爲 10 質量 % 溶液。該溶液用 0.45 μm 之注射型濾器處理，用洗劑及離子交換水洗淨之玻璃基體上藉旋轉塗佈機（300 rpm × 5 秒鐘，2500 rpm × 25 秒鐘）全面塗佈，用加熱板以 150°C 乾燥 5 分鐘。對超支鏈聚合物表面處理過之玻璃基體之純水之接觸角爲 21.0 度。又，對於未處理之玻璃基體之純水之接觸角爲 41.9 度。據此顯示玻璃基體表面用實施例 2 所合成得超支鏈聚合物進行被覆而親水化。

本發明之分子末端具有鹵素原子之新穎之超支鏈聚合物，由於含有鹵素原子做爲反應性官能基，所以如同實施例 2 至實施例 5 所示可提供做爲新穎之超支鏈聚合物之製造中間化合物利用。更可以利用羥基化、醚基化、腈基化、硫醚基化、硫醇基化、磷基化等有機合成反應而衍生出各種超支鏈聚合物等。實施例 2 至實施例 5 所衍生分子末端具有胺基之超支鏈聚合物，可和具有羧酸基之酸反應而衍生出具有各種機能之超支鏈聚合物。又，分子末端具有

銨基之超支鏈聚合物可溶於水及甲醇、乙醇等醇類溶劑，有益於玻璃基體之親水化處理劑用途。

[產業上之利用可行性]

本發明之超支鏈聚合物可提供塗料材料、黏接劑材料、樹脂填充劑、各種成形材料、奈尺寸多孔形成劑、電阻材料、電子材料、印刷材料、電池材料、醫用材料、中間體原料等用途。

【圖式簡單說明】

圖 1 示參考例 2 所得超支鏈聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 譜。

圖 2 示實施例 1 所得超支鏈聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 譜。

圖 3 示實施例 2 所得超支鏈聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 譜。

圖 4 示實施例 3 所得超支鏈聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 譜。

圖 5 示實施例 4 所得超支鏈聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 譜。

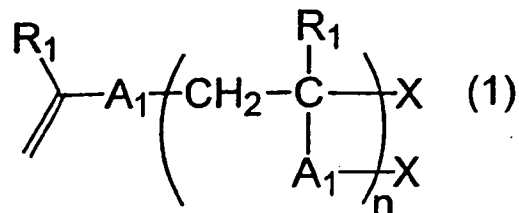
圖 6 示實施例 5 所得超支鏈聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 譜。

十、申請專利範圍

(10)年(10)月(14)日	修正頁(本)
	劃線

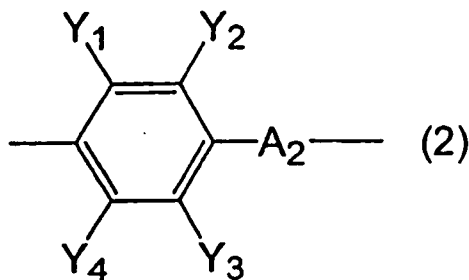
1. 一種具有式 (1) 所示之超支鏈聚合物，

[化1]



{式中，X 示鹵素原子，R₁ 示氫原子或甲基，A₁ 示下列式 (2)，

[化2]

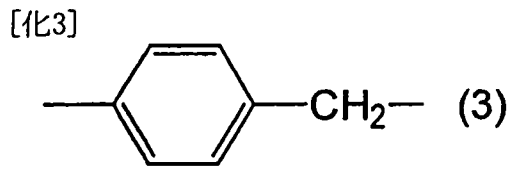


(式中 A₂ 示可含醚鍵或酯鍵之碳原子數為 1~30 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，Y₁、Y₂、Y₃ 或 Y₄ 各自示氫原子，碳原子數為 1~20 之烷基，碳原子數為 1~20 之烷氧基、硝基、羥基、胺基、羧基或氰基) 所示構造，n 係重複單位構造之數，表示 5 至 100,000 之整數}。

2. 如申請專利範圍第 1 項之超支鏈聚合物，其中，該 X 示氯原子、溴原子或碘原子。

3. 如申請專利範圍第 1 項之超支鏈聚合物，其中，

該 A₁ 示式 (3) 所示構造：

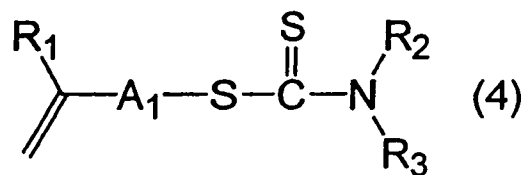


4. 如申請專利範圍第 1 項之超支鏈聚合物，其中，以凝膠滲透層析法換算聚苯乙烯測定之重量平均分子量為 500~5,000,000 範圍者。

5. 一種如申請專利範圍第 1 項之超支鏈聚合物的製造方法，

其特徵為將下式 (4) 所示二硫代胺基甲酸酯化合物，

[化4]



(式中，R₁ 及 A₁ 所示意義如同前式 (1) 所記載，R₂ 及 R₃ 各自示碳原子數為 1~5 之烷基，碳原子數為 1~5 之羥基烷基，或碳原子數 7~12 之芳基烷基，或 R₂ 及 R₃ 可和其結合之氮原子一起形成環狀)，藉活性自由基聚合而得超支鏈聚合物之分子末端的二硫代胺基甲酸酯基，以利用鹵素化劑轉換為鹵素原子之步驟，以製造分子末端為鹵素原

子者。

6. 如申請專利範圍第 5 項之超支鏈聚合物之製造方法，其中，該二硫代胺基甲酸酯化合物係 N,N-二乙基二硫代胺甲醯基甲基苯乙烯。

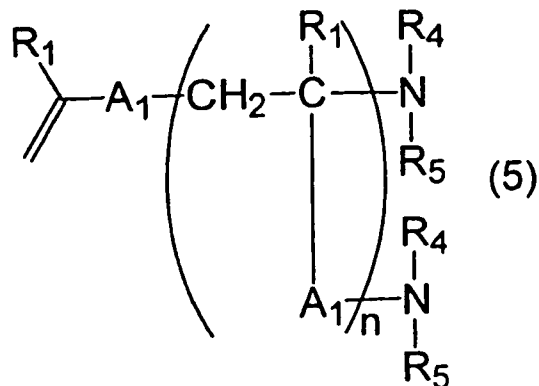
7. 如申請專利範圍第 5 項之超支鏈聚合物之製造方法，其中，該取代反應係在含有分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物之有機溶劑溶液中，使鹵素化劑及分子末端具有二硫代胺基甲酸酯基之超支鏈聚合物反應以進行者。

8. 如申請專利範圍第 5 項之超支鏈聚合物之製造方法，其中，該鹵素化劑為使用至少一種選自氯、N-氯琥珀醯亞胺、氯化三聚異氰酸、三氯化磷、溴、N-溴琥珀醯亞胺、N-溴戊二醯亞胺、N,N',N''-三溴三聚異氰酸、N-溴三聚異氰酸鈉、碘、N-碘琥珀醯亞胺、碘酸鉀及過碘酸者。

9. 如申請專利範圍第 5 項之超支鏈聚合物之製造方法，其中，該鹵素化劑為使用至少一種溴及 N-溴琥珀醯亞胺者。

10. 一種下式 (5) 所示超支鏈聚合物，

[化5]



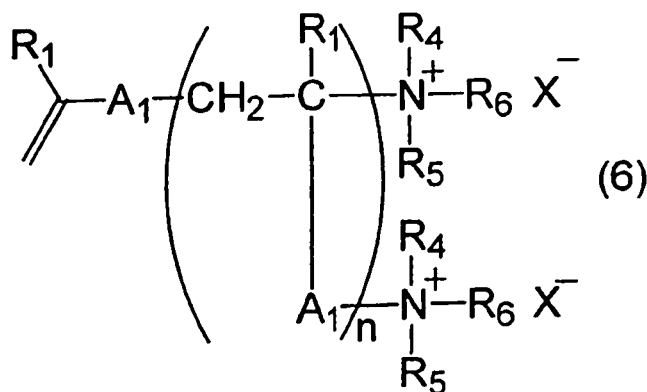
[式中， R_1 及 A_1 所示意義如同上式 (1) 所記載， R_4 及 R_5 各自示氫原子，碳原子數為 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，碳原子數為 1~5 之羥基烷基，碳原子數為 6~14 之芳基，碳原子數為 7~20 之芳基烷基，碳原子數為 7~20 之烷基芳基， $-(CH_2)_m-NH(CO)-O-C(CH_3)_3$ (惟， m 示 2~6 之整數)，或 R_4 及 R_5 和其所結合之氮原子可一起形成環狀， n 代表重複單位構造之數，示 5~100,000 之整數]。

11. 如申請專利範圍第 10 項之超支鏈聚合物，其中，該式 (5) 所示超支鏈聚合物中， R_4 及 R_5 示氫原子。

12. 如申請專利範圍第 10 項之超支鏈聚合物，其中，該式 (5) 所示超支鏈聚合物中， R_1 、 R_4 及 R_5 示氫原子，且 A_1 示該式 (3) 所示構造。

13. 一種下式 (6) 所示超支鏈聚合物，

[化6]



[式中， R_1 及 A_1 所示意義如同上式 (1) 所記載， X^- 示鹵素原子之陰離子， R_4 、 R_5 及 R_6 各自示氫原子，碳原子數

為 1~20 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基，碳原子數 1~5 之羥基烷基，碳原子數為 6~14 之芳基，碳原子數為 7~20 之芳基烷基，碳原子數為 7~20 之烷基芳基， $-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}(\text{CO})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ （惟， m 示 2~6 之整數），或 R_4 、 R_5 及 R_6 各自示可和其結合之氮原子可一起形成環， n 代表重複單位構造之數目示 5~100,000 之整數]。

14. 如申請專利範圍第 13 項之超支鏈聚合物，其中，該式（6）所示超支鏈聚合物中， R_4 、 R_5 及 R_6 示甲基。

15. 如申請專利範圍第 13 項之超支鏈聚合物，其中，該式（6）所示超支鏈聚合物中， R_1 示氫原子， R_4 、 R_5 及 R_6 示甲基， X 示溴原子，且 A_1 示該式（3）所代表構造。

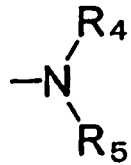
16. 如申請專利範圍第 10 項至第 15 項中任一項之超支鏈聚合物，其中，以凝膠滲透層析法據聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量在 500~5,000,000 範圍。

17. 一種如申請專利範圍第 10 項或第 13 項中任一項之超支鏈聚合物之製造方法，其特徵為包含將該式（1）所示分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物，在水及 / 或有機溶劑溶液中，於鹼之存在下，和胺化合物反應之步驟予以製造者。

18. 一種如申請專利範圍第 11 項之超支鏈聚合物的製造方法，其特徵為包括將該式（1）所示於分子末端具有鹵素原子之超支鏈聚合物，在水及 / 或有機溶劑溶液

中，鹼之存在下，和酞醯亞胺反應，將該分子末端轉換為酞醯亞胺基之第 1 步驟，再將該具有酞醯亞胺基之超支鏈聚合物，以肼化合物進行水解，轉換該式 (5) 中之分子末端

[化7]



為 -NH_2 所示超支鏈聚合物之第 2 步驟的製造方法者。

圖 1

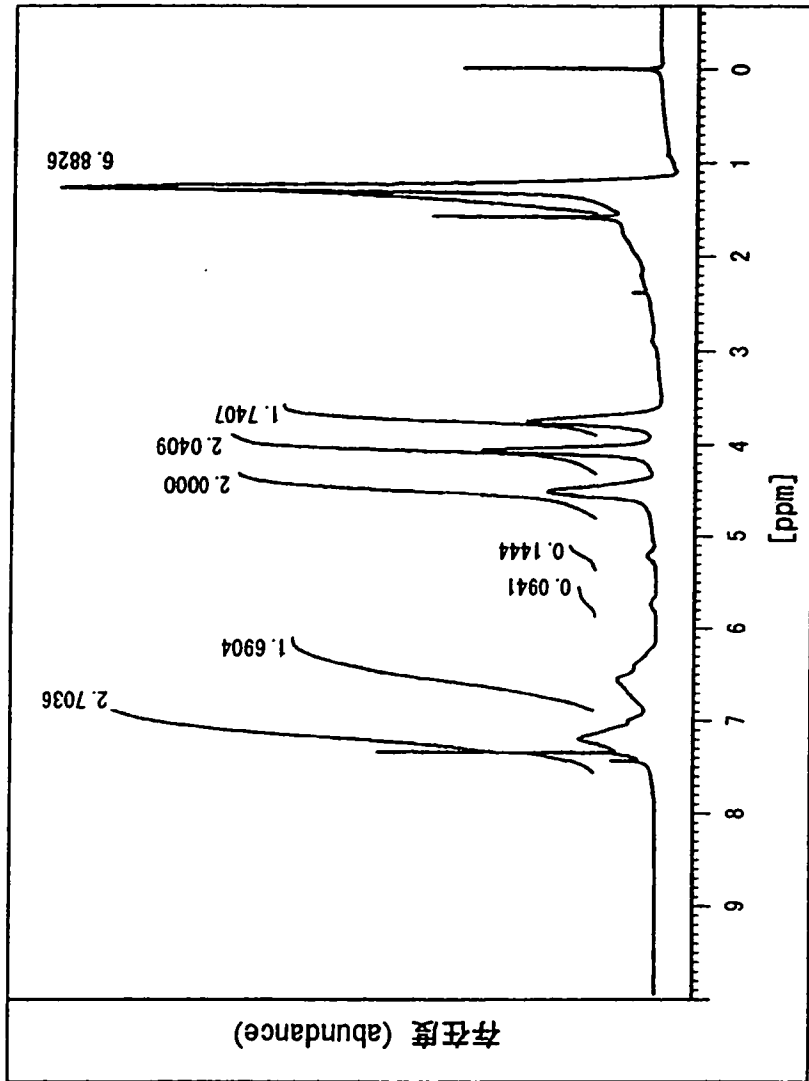


圖 2

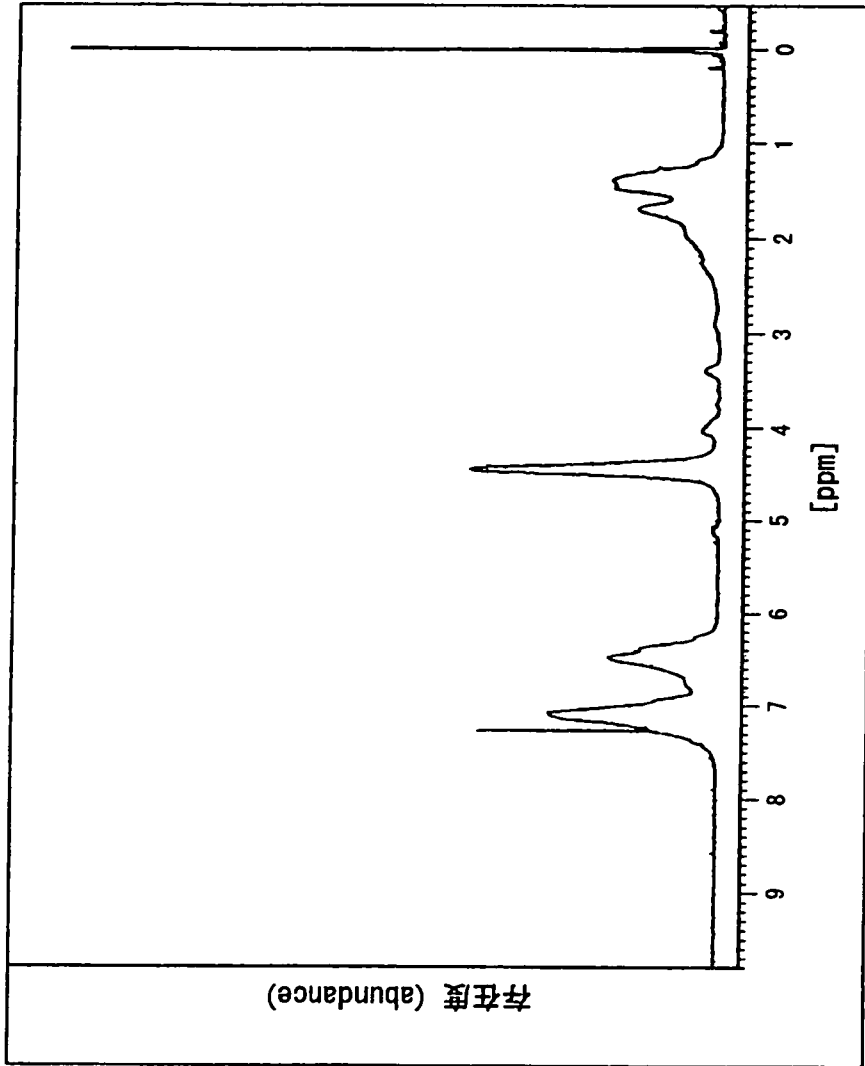


圖 3

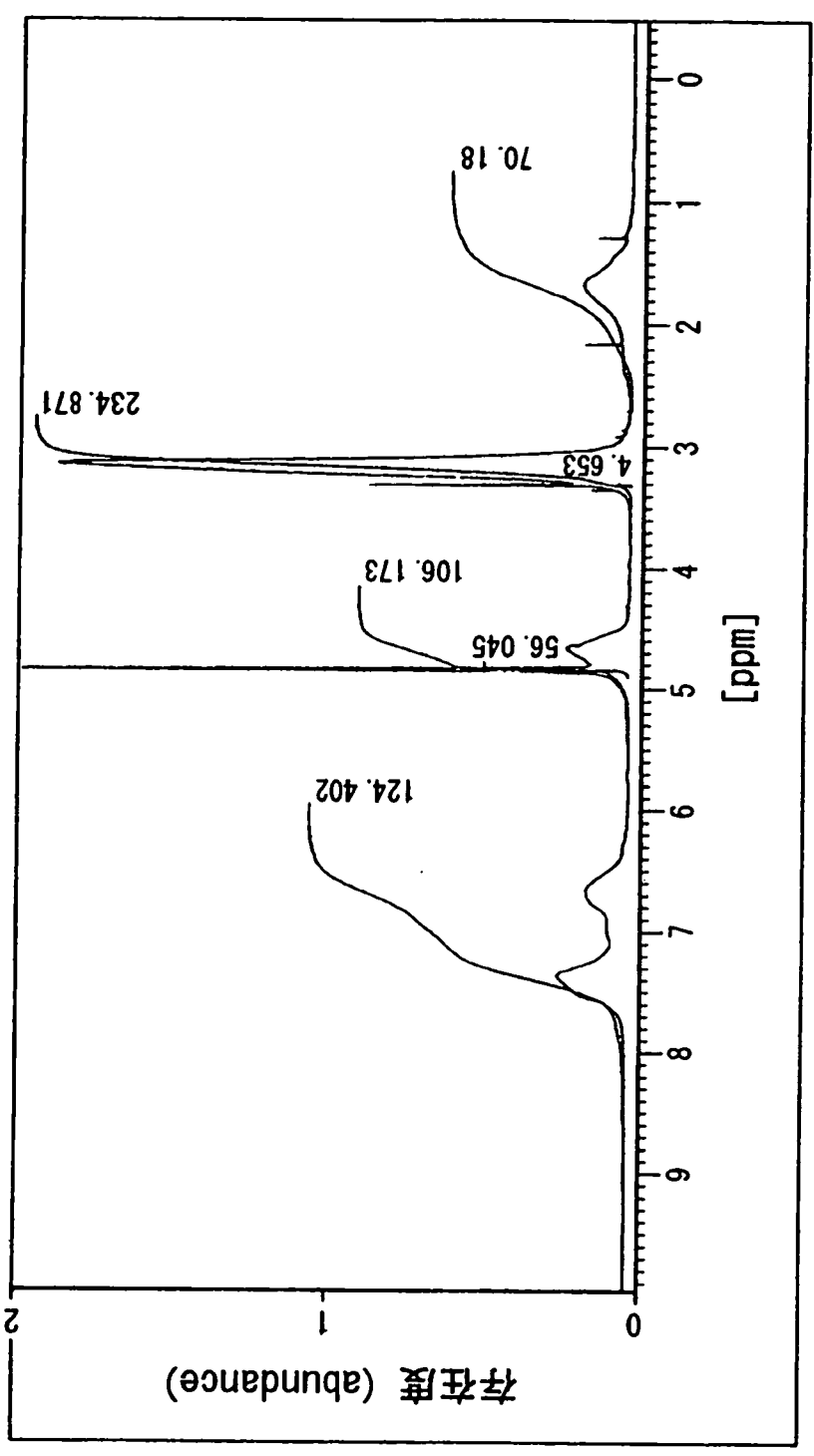


圖4

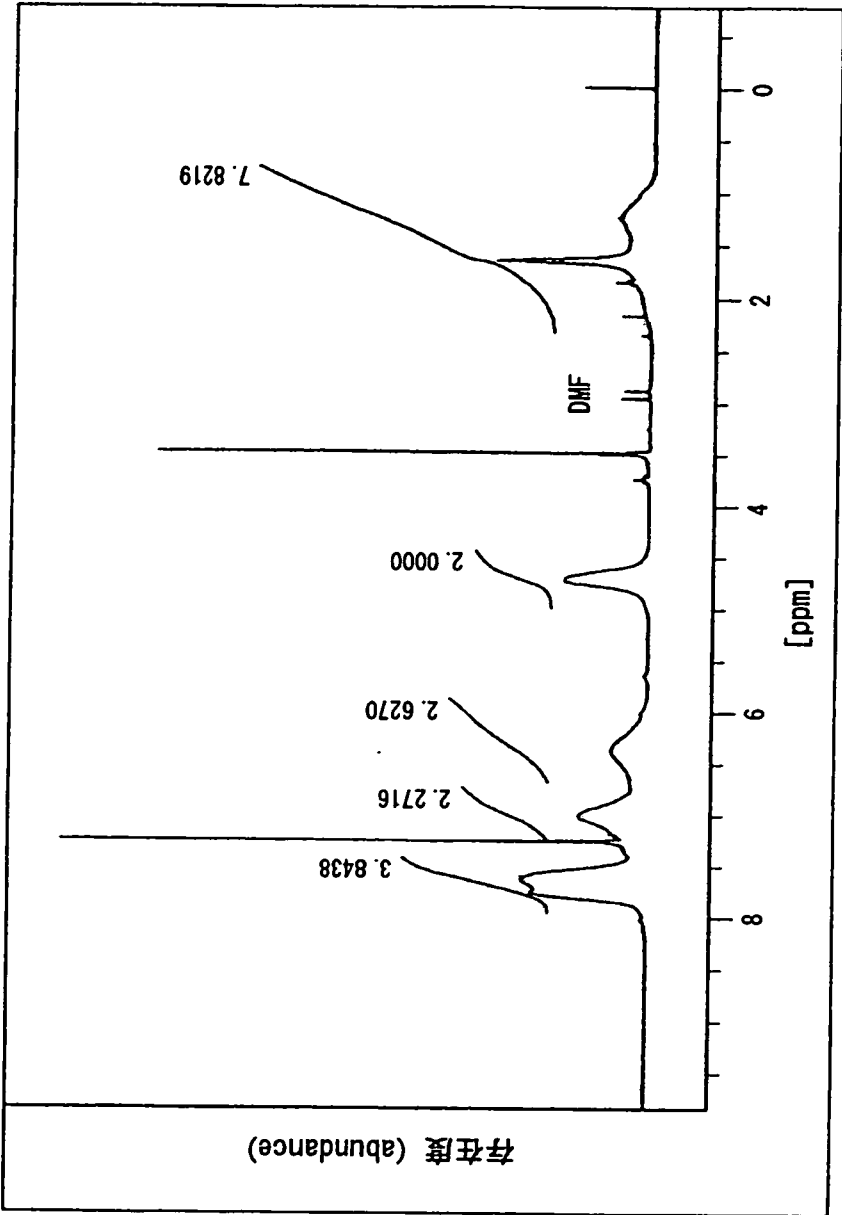


圖 5

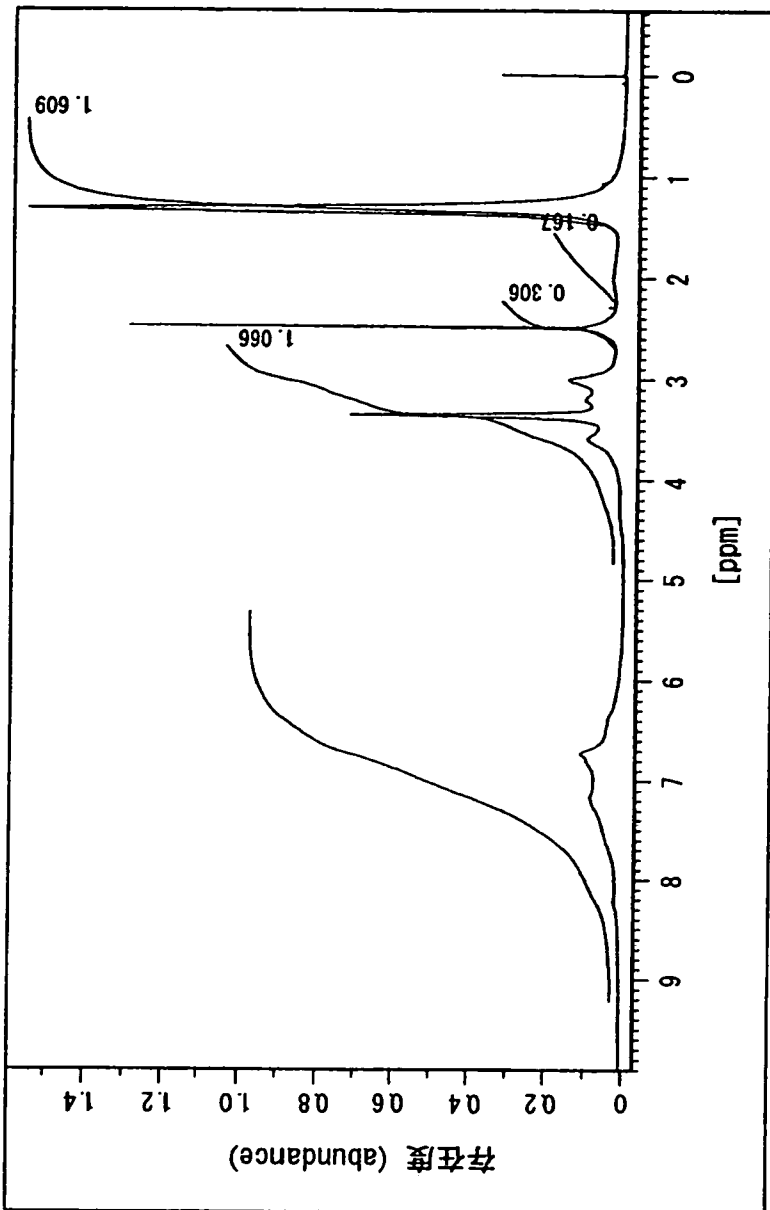


圖 9

