



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202108564 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：109125796

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. : **C07D317/36 (2006.01)**

C08F2/46 (2006.01)

(30)優先權：2019/07/31 美國

62/880,864

(71)申請人：法商阿科瑪法國公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：努奈茲 西恩 NUNEZ, SEAN (US) ; 史諾 凱爾 SNOW, KYLE (US)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：8 共 48 頁

(54)名稱

製造甘油碳酸酯(甲基)丙烯酸酯之方法及基於其之可固化組成物

(57)摘要

甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯可藉由於觸媒存在下讓單甲基丙烯酸甘油酯與一碳酸酯諸如碳酸二烷酯反應來製備，其可與一可光化輻射固化的寡聚物諸如(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物及可能的其它組分結合而提供一組成物，該組成物能例如藉由曝露至光化輻射而固化以獲得聚合材料，諸如 3D 列印物件。甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯會降低該組成物之黏度，其中在缺乏甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯下，該可固化組成物的黏度可太高而無法於室溫下容易地處理，而且甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯可對該可固化組成物及由彼衍生出的固化產物額外授予多種其它有用的特性。

Glycerol carbonate methacrylate may be prepared by reacting glycerol monomethacrylate and a carbonate such as a dialkyl carbonate in the presence of a catalyst and may be combined with an actinic radiation-curable oligomer, such as a (meth)acrylate-functionalized oligomer, and possibly other components to provide compositions capable of being cured, for example by exposure to actinic radiation, to obtain polymeric materials, such as 3D printed articles. The glycerol carbonate methacrylate reduces the viscosity of the composition, which may in the absence of the glycerol carbonate methacrylate be too high for the curable composition to be readily processed at room temperature, but additionally can impart a variety of other useful attributes to the curable compositions and cured products derived therefrom.



202108564

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

製造甘油碳酸酯(甲基)丙烯酸酯之方法及基於其之可固化組成物

【英文發明名稱】METHOD OF MAKING GLYCEROL CARBONATE (METH)ACRYLATE
AND CURABLE COMPOSITIONS BASED THEREON**【中文】**

甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯可藉由於觸媒存在下讓單甲基丙烯酸甘油酯與一碳酸酯諸如碳酸二烷酯反應來製備，其可與一可光化輻射固化的寡聚物諸如(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物及可能的其它組分結合而提供一組成物，該組成物能例如藉由曝露至光化輻射而固化以獲得聚合材料，諸如3D列印物件。

。甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯會降低該組成物之黏度，其中在缺乏甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯下，該可固化組成物的黏度可太高而無法於室溫下容易地處理，而且甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯可對該可固化組成物及由彼衍生出的固化產物額外授予多種其它有用的特性。

【英文】

Glycerol carbonate methacrylate may be prepared by reacting glycerol monomethacrylate and a carbonate such as a dialkyl carbonate in the presence of a catalyst and may be combined with an actinic radiation-curable oligomer, such as a (meth)acrylate-functionalized oligomer, and possibly other components to provide compositions capable of being cured, for example by exposure to actinic radiation, to obtain polymeric materials, such as 3D printed articles. The glycerol carbonate methacrylate reduces the viscosity of the composition, which may in the absence of the glycerol carbonate methacrylate be too high for the curable composition to be readily processed at room temperature, but additionally can impart a variety of other useful attributes to the curable compositions and cured products derived therefrom.

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】
(無)

【特徵化學式】
(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

製造甘油碳酸酯(甲基)丙烯酸酯之方法及基於其之可固化組成物

【英文發明名稱】

METHOD OF MAKING GLYCEROL CARBONATE (METH)ACRYLATE
AND CURABLE COMPOSITIONS BASED THEREON

【技術領域】

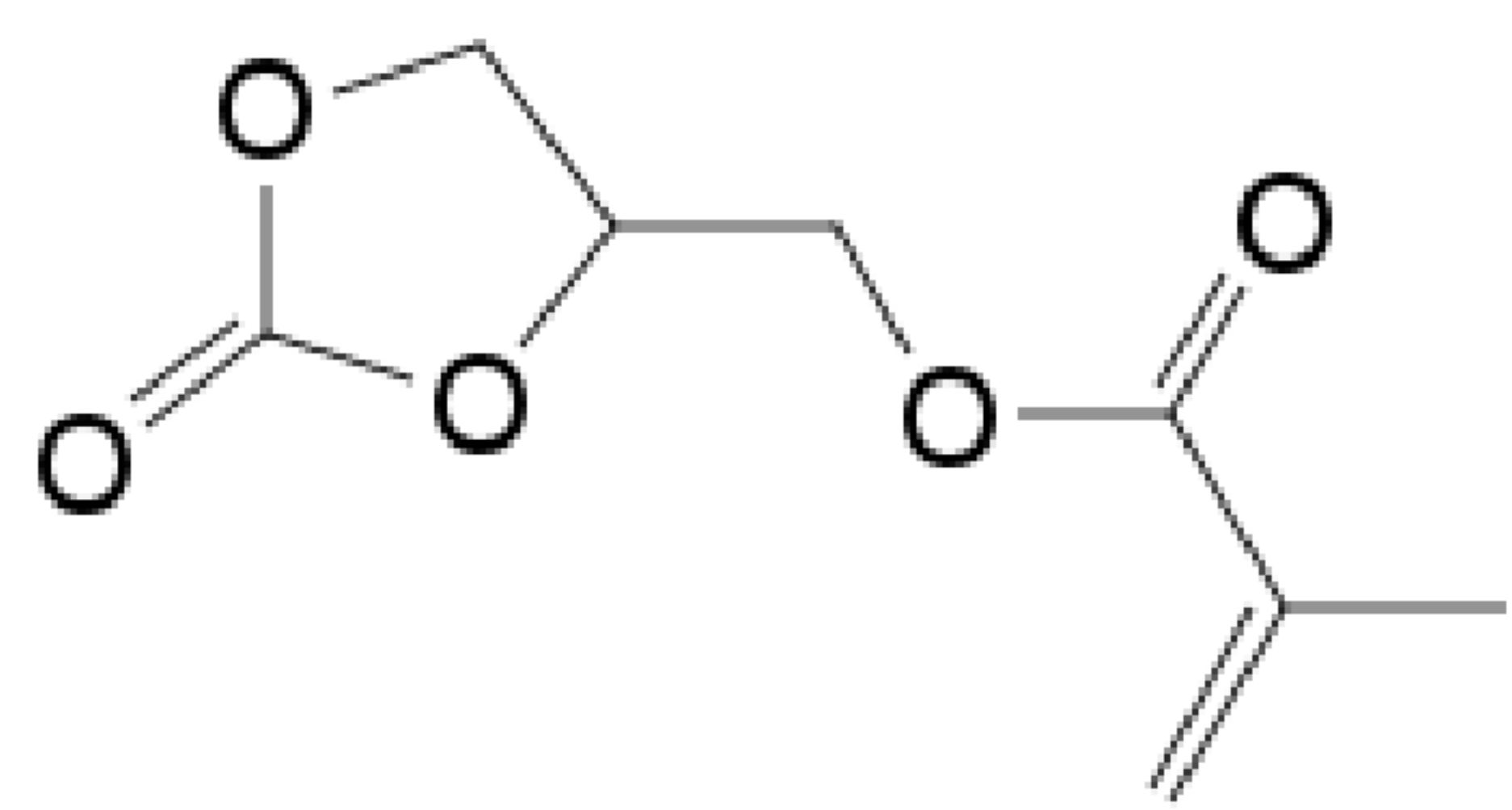
發明領域

【0001】 本發明係關於一種製造甘油碳酸酯(甲基)丙烯酸酯之方法和包括甘油碳酸酯(甲基)丙烯酸酯的可固化組成物。

【先前技術】

發明背景

【0002】 已經認定甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯(即，碳酸甘油酯的甲基丙烯酸酯，其亦指為甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯)係一種有用的合成中間物及單體，其具有下列結構：



例如，日本專利申請案特許公開案號2011-219394教導可使用具有2-側氧-1,3-二氧五環(環狀碳酸酯)結構的(甲基)丙烯酸酯諸如甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯作為用於塗料、功能性聚合物的原料、用於醫藥、農業用化學藥品及其它精緻化學藥品的原料。

【0003】 雖然在文獻中已經描述出不同的甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯合成途

徑，最感興趣的方法包括於合適的觸媒存在下讓甲基丙烯酸縮水甘油酯與二氧化碳反應。此化學係描述例如在美國專利案號4,835,289及日本專利申請案特許公開案號2014-051456中。雖然可使用此方法以好的產率獲得甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯，此合成途徑的一個缺點為必需使用甲基丙烯酸縮水甘油酯作為起始材料。甲基丙烯酸縮水甘油酯商業上通常藉由讓表氯醇與甲基丙烯酸反應來製備。所產生的反應產物典型受未反應的表氯醇污染，表氯醇具腐蝕性且已認知具有明顯的健康及安全性擔憂。若未被移除，在該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯中的殘餘表氯醇可干擾將該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯配製成多種可與人類皮膚或其它生物活組織接觸的組成物之能力，諸如塗佈物、油墨、3D列印物件及其類似物。額外地，此等組成物及產物的法規分級可受殘餘的表氯醇之存在影響。此外，對發展出使用不包括含表氯醇起始材料來合成甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯之另一種可實行的方法將明顯感到有興趣。

【0004】 包括甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯作為組分的可固化組成物至今已受到些微注意。Camara等人的European Polymer Journal 61 (2014) 133-144據說是首先完成的研究，其報導出甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯之自由基聚合來合成經環狀碳酸酯官能化的聚合物，包括含有甲基丙烯酸甲酯及其它丙烯酸、甲基丙烯酸及苯乙烯單體的共聚物。美國專利申請案公告案號2017/0260418 A1的實施例9描述出一種油墨，其係使用作為用於3D列印的二部分油墨之部分A及其包括甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯及光起始劑。但是，根據所公告的專利申請案，此油墨必需與含胺單體油墨(「部分B」)結合以提供其合適於使用在3D列印中，其中該胺單體包括一或多個一級、二級及/或三級胺基團。

【0005】 EP 0001088 A1揭示出一種在側鏈中包括1,3-二氧五環-2-酮基團的聚合物，其係藉由聚合相應的不飽和化合物諸如甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯而獲得。亦描述出與其它烯烴不飽和單體共聚合。該聚合物可使用來製造模塑物或模

塑化合物、塗佈物、黏著劑及紙及紡織助劑。該公告並無提到藉由光固化來達成此聚合，也無揭示出讓含碳酸酯單體諸如甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯與烯烴不飽和寡聚物共聚合。

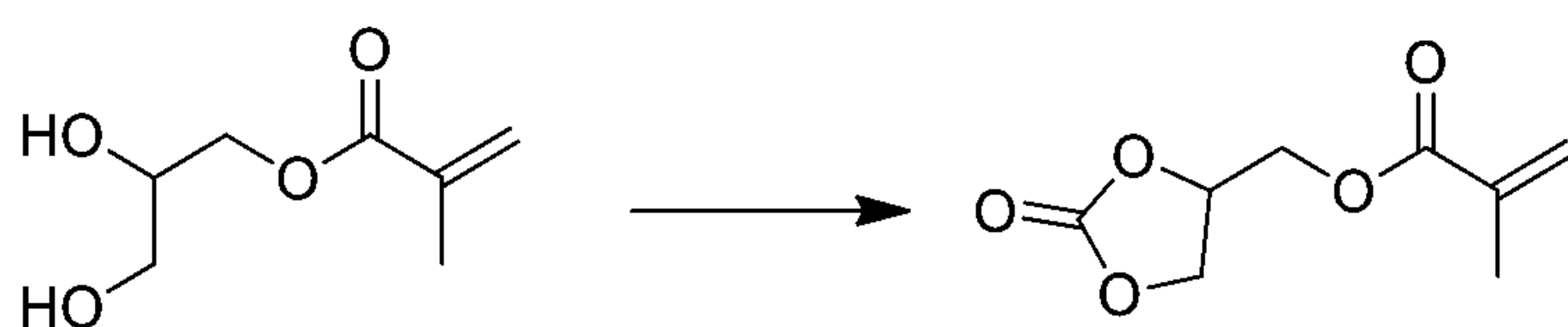
【0006】 美國專利案號5,047,261揭示出一種藉由輻射交聯一具有反應性稀釋劑系統且包括至少一種與特別的式相應之單(甲基)丙烯酸碳酸酯的可輻射交聯組成物來製造塗佈物的方法。在比較例9及21中使用甘油碳酸酯丙烯酸酯作為單體，但是該專利未揭示出包括甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯之可輻射交聯的組成物。

【0007】 通常來說，已認知當曝露至光化輻射時，甲基丙烯酸酯化合物(即，包括一或多個甲基丙烯酸酯官能基- $\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 的化合物)係比類似的丙烯酸酯化合物(即，包括一或多個丙烯酸酯官能基- $\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物)更慢反應及固化。

【發明內容】

發明概要

【0008】 現在，本發明家已發現甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯可容易地藉由於觸媒存在下，讓單甲基丙烯酸甘油酯與一選自於由碳酸二烷酯及環狀碳酸仲烷酯所組成之群的碳酸酯反應以高產率進行製備。驚人的是，該甲基丙烯酸酯官能基實質上在此反應後仍然存留，其中該環狀碳酸酯基團係藉由該碳酸酯反應物與該單甲基丙烯酸甘油酯的羥基互換而形成。醇共產物係與甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯一起產生，但是其可容易地藉由蒸發或其它此等方法分離。該起始單甲基丙烯酸甘油酯轉換成想要的甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯，其可如下圖式地表示出：



該碳酸酯可以其它型式的共反應物取代，特別是能作用為碳酸二烷酯或環

狀碳酸仲烷酯的合成同等物之共反應物。此等可替代的共反應物包括包含羰基的化合物，其中該羰基的碳原子實際上係以二個能由該單甲基丙烯酸甘油酯的羥基替換之基團取代。例如，此等取代基可係芳氧基(例如，苯氧基)、烷氧基(包括經鹵化的烷氧基，諸如 $\text{Cl}_3\text{CO}-$)、鹵基(例如， Cl 、 Br)、烷硫基或胺基。合適的可替代的共反應物包括例如與通式 $\text{XC}(=\text{O})\text{Y}$ 相應的化合物，其中 X 及 Y 係彼此相同或不同及選自於由下列所組成之群：芳氧基、烷氧基、鹵基、烷硫基(例如， $\text{RS}-$ ，其中 R 係烷基)及胺基(包括 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 及 $-\text{NR}_2$ ，其中 R 係有機基團及該氮原子可一環結構的部分，諸如在咪唑或苯并三唑基團中)。 X 及 Y 可連結在一起而形成一環狀結構。合適的非碳酸酯共反應物之實施例包括但不限於光氣、三光氣、尿素、羰基二咪唑、羰基二苯并三唑類、二甲基二硫碳酸酯類、氯甲酸苯酯類、三鹵基乙醯基氯及苄基胺基甲酸硝基苯酯類。

【0009】 該起始材料單甲基丙烯酸甘油酯(亦已知為甲基丙烯酸2,3-二羥基丙酯)可藉由任何已知的方法製備，諸如以甲基丙烯酸酯來源諸如甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯醯基氯或甲基丙烯酸的低級烷基酯來單酯化甘油；或水解在甲基丙烯酸縮水甘油酯中的環氧基。其它方法係描述例如在美國專利案號7,342,054 B2、WO 00/63149及WO 00/63150中。本發明之用來製備甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯的方法之一個優點係該起始材料單甲基丙烯酸甘油酯不使用表氯醇來製備。例如，可使用無表氯醇等級的甲基丙烯酸縮水甘油酯作為用於該單甲基丙烯酸甘油酯的前驅物。因此，與使用甲基丙烯酸縮水甘油酯作為起始材料的已知合成途徑比較，製備無表氯醇的甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯係可行。

【0010】 額外地，本發明家已建立出能容易地藉由曝露至光化輻射來固化而形成有用的聚合產物之組成物，其可使用甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯與一或多種可光化輻射固化的寡聚物(特別是，一或多種(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物)組合，與除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外，大概一或多種其它組分諸如光起始劑

及/或可光化輻射固化的單體(諸如，(甲基)丙烯酸酯官能化的單體)一起來調配。該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯的性質使得其特別非常適合於使用在此等應用中。甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯在周溫下具有低黏度(在25°C下55-65 cps)，因此能作用為反應性稀釋劑，因此有效地減低包括高比例之可光化輻射固化的寡聚物的可固化組成物之黏度。當同元聚合時，甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯產生一具有高玻璃轉換溫度(>160°C)、高張力強度(>18 MPa)及高張力模數(80 MPa)的同元聚合物。此外，將該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯併入一含可光化輻射固化的寡聚物之可固化組成物中提供明顯改良由彼獲得的固化聚合物基質之物理及機械性質。再者，與亦可使用作為反應性稀釋劑之其它(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物比較，甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯不具有急毒性。此外，可自根據本發明的可固化組成物來製備一合適於使用在醫療裝置及醫療用途應用的物件，其中此等物件係會和人類患者接觸。

【0011】 額外地，甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯顯示出非典型的甲基丙烯酸酯官能化的化合物之聚合動力學。丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯當使用光化輻射聚合時通常具有不同的反應性，其中甲基丙烯酸酯固化明顯比相應的丙烯酸酯更慢。如將在隨後更詳細地解釋，本發明家已發現可在以甲基丙烯酸酯為基底的調配物中使用甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯來增加輻射固化速度及彎曲強度(生坯強度)。

【圖式簡單說明】

【0012】 圖1-8描出多種型式的實驗資料，如在實施例中解釋。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

自單甲基丙烯酸甘油酯及碳酸酯合成甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯

【0013】 用以與單甲基丙烯酸甘油酯反應之合適的碳酸酯包括選自於由碳酸二烷酯及環狀碳酸伸烷酯所組成之群的碳酸酯。雖然可使用此等碳酸酯的混

合物，在某些具體實例中，僅使用單一碳酸酯共反應物。合適的碳酸二烷酯特別包括該烷基係低級烷基諸如例如C₁-C₆烷基的碳酸酯，其中該烷基可係直鏈或分枝。例如，該烷基可係甲基、乙基、丙基(包括正丙基及異丙基)及丁基(包括正丁基、二級丁基及三級丁基)。以實施例說明之，合適的環狀碳酸仲烷酯包括碳酸乙二酯及碳酸丙二酯。根據本發明之某些想要的具體實例，該碳酸酯係經選擇使得所產生的醇共產物具有沸點在大氣壓下係200°C或較低、175°C或較低、150°C或較低、125°C或較低或100°C或較低，以促進在該單甲基丙烯酸甘油酯與該碳酸酯反應期間或之後所形成的共產物醇之分離。

【0014】 可對該反應使用任何合適有助於甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯形成的碳酸酯對單甲基丙烯酸甘油酯莫耳比率。但是，典型使用至少化學計量的碳酸酯相對於單甲基丙烯酸甘油酯程度，且適當的碳酸酯莫耳過量通常較佳。較佳的是，該碳酸酯對單甲基丙烯酸甘油酯之莫耳比率範圍係1：1至3：1。例如，在一個具體實例中，該碳酸酯：單甲基丙烯酸甘油酯莫耳比率係1.1：1至1.2：1。

【0015】 合適的觸媒包括能加速在該單甲基丙烯酸甘油酯與碳酸酯間之反應速率的任何物質，通常包括Lewis酸、Lewis鹼、Bronsted鹼及鹼觸媒(Lewis或Bronsted)。該觸媒可係均相(在反應條件下溶解於該反應混合物中)或非均相(在反應條件下不溶解於該反應混合物中)。該觸媒亦可在該反應條件下部分溶解。可使用二或更多種不同觸媒之混合物。

【0016】 合適的鹼觸媒包括但不限於鹼金屬(例如，Li、Na、K)及鹼土金屬(例如，Ca、Mg)化合物，其在本質上可係有機(即，除了鹼金屬及/或鹼土金屬外尚包括一或多個有機部分)或無機。此等化合物可例如係氫氧化物、烷氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、矽酸鹽、鋁酸鹽、氧化物及其類似物。亦可使用鹼性離子交換樹脂或鹼性沸石。根據本發明的某些具體實例，該觸媒係一強鹼，即，具有pK_b值至多5的鹼。

【0017】 合適的觸媒包括選自於下列的鹼觸媒：鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬氧化物、鹼金屬烷氧化物、鹼金屬鋁酸鹽、鹼金屬矽酸鹽、鹼土金屬碳酸鹽、鹼土金屬碳酸氫鹽、鹼土金屬氫氧化物、鹼土金屬氧化物、鹼土金屬烷氧化物、鹼土金屬鋁酸鹽、鹼土金屬矽酸鹽及其組合。在較佳的具體實例中，該觸媒係鹼金屬氫氧化物或鹼金屬烷氧化物。於本文中，對「烷氧化物」之參照包括C₁至C₆直鏈或分枝的烷氧化物，例如，C₁至C₂烷氧化物。合適的觸媒之特定實施例包括NaOH、KOH、NaOMe、NaOEt、KOMe、KOEt、Na₂CO₃、NaHCO₃、K₂CO₃、KHCO₃及Na₂SiO₃。亦可使用胺化合物包括三級胺作為合適的觸媒。已知為「離子型液體」的物質亦合適使用作為觸媒，諸如在WO 2017/125759(其全文以參考之方式併入本文用於全部目的)中所描述的那些。用於此目的之範例性離子型液體包括包含銨或鎘陽離子或芳香族雜環陽離子物種的離子型液體。該觸媒可以乾或純淨形式與反應物結合，但是在某些具體實例中，其可以溶液或漿體形式與溶劑組合著提供。

【0018】 該觸媒係以有效達成想要的催化效應之量供應至初始形成的反應混合物。在某些具體實例中，該觸媒係以0.05至5重量%之量存在於該反應混合物中，以整體初始形成的反應混合物之重量為基準。

【0019】 可於該反應混合物中存在有一或多種聚合抑制劑(特別是，自由基抑制劑)以幫助減低該(甲基)丙烯酸酯官能基之不想要的反應。合適的聚合抑制劑包括例如氫醌聚合抑制劑(例如，氫醌其自身和經取代的氫醌，諸如氫醌單甲基醚)、位阻酚聚合抑制劑(諸如，丁基化的羥基甲苯)及噻吡聚合抑制劑(諸如，啡噻吡)。在該反應混合物中的聚合抑制劑程度可依所使用的抑制劑型式及其它因素而改變，但是典型可係約5至約10,000 ppm。

【0020】 該反應混合物之(甲基)丙烯酸酯官能化的組分之聚合亦可藉由於分子氧存在下進行該單(甲基)丙烯酸甘油酯與碳酸酯之反應而被抑制。例如，可

對該反應混合物噴灑包含分子氧的氣體(諸如，空氣)。進料至進行該反應的反應容器中之氣體可係例如大氣空氣、富氧空氣或分子氧含量已經自正常(大氣)程度降低以減低燃燒度的勢之空氣。

【0021】 雖然可在本發明的方法中使用一或多種溶劑，此溶劑非需要。因此，在本發明的一個具體實例中，於該單甲基丙烯酸甘油酯與碳酸酯間之反應係在缺乏溶劑下進行。例如，該反應混合物(當初始形成時)可包括少於500 ppm或少於200 ppm的溶劑。

【0022】 可將該反應混合物的組分(單甲基丙烯酸甘油酯、碳酸酯、觸媒、選擇性溶劑及可能其它選擇性組分)一起或相繼地充入至合適的反應容器。例如，可以二或更多個部分將該碳酸酯加入至該反應混合物的其它組分之混合物。該等組分可進行攪拌、機械混合或其它方面攪拌同時進行包括該單甲基丙烯酸甘油酯與碳酸酯之想要的反應。

【0023】 該單甲基丙烯酸甘油酯與碳酸酯係於觸媒存在下及在有效以標的產率及選擇性來形成想要的甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯之溫度及壓力下反應一段時間。通常來說，該溫度係經選擇而係一能以商業可實行的速率進行反應同時避免、最小化或減少反應物分解或形成不想要的副產物及聚合物之溫度或溫度範圍。合適的反應溫度包括例如40°C至160°C。

【0024】 合適的反應時間可自數分鐘(例如，至少10分鐘)的級數至最高數小時(例如，最高12小時)。

【0025】 為了幫助驅動想要的反應以較接近或更快速地完成形成該甘油碳酸酯單甲基丙烯酸酯，可有益地在該反應期間自該反應混合物分離出所形成的共產物醇。如將由熟練人士察知，用語「分離」意欲指為自該反應混合物物理萃取出醇共產物。結果，可獲得一含醇共產物流。此分離可呈連續基礎或呈階段式進行。例如，該反應可在讓該反應混合物接受分離程序(諸如，驟餾或管柱蒸餾)

前、在讓該反應混合物的組分於進一步反應階段中繼續反應前進行一段限定的時間而沒有移除任何共產物醇。所回收的醇共產物可再循環(即，轉換回碳酸酯而再次使用來製備甘油碳酸酯(甲基)丙烯酸酯)或以某些其它角色使用。

【0026】 當達成該單甲基丙烯酸甘油酯或碳酸酯之一或多種想要的轉換程度時，可中斷該反應，及之後，讓該包含標的甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯之反應產物接受合適的後處理或純化程序以獲得呈想要的純度狀態之甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯。此純化步驟可包括例如洗滌及/或中和來移除或去活化該觸媒、乾燥、以吸附劑處理、去色及/或分餾。

包括甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯與可光化輻射固化的寡聚物之可固化組成物

【0027】 本發明的一個態樣提供一種可固化組成物，其包含甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯與至少一種可光化輻射固化的寡聚物(諸如，至少一種(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物)。此等組成物可係可光固化或可輻射固化，即，能藉由曝露至光化輻射而固化，諸如UV光、可見光或電子束輻射。該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯可作用為反應性稀釋劑及減低該至少一種可光化輻射固化的寡聚物之黏度；此寡聚物，特別是若相當高的分子量時，趨向於在周溫(例如，25°C)下具有高黏度或甚至可係呈純淨形式的固體。該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯可提供該可固化組成物足夠低的黏度，甚至沒有溶劑存在，其中該可固化組成物可容易地在合適的施加溫度下施加至基材表面而形成相當薄的均勻層。因此，根據某些具體實例，該至少一種可光化輻射固化的寡聚物可呈純淨形式而具有黏度在25°C下係至少10,000 cPs，及該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯係以有效量存在於該可固化組成物中以提供該可固化組成物在25°C下具有黏度少於10,000 cPs(較佳為少於2500 cPs)。

【0028】 於該可固化組成物中的甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯量可依在該可固

化組成物與由彼獲得的固化產物二者中想要之性質而如可想要般改變。例如及不限於，該可固化組成物可包含總共至少1%、至少2%、至少5%、至少10%、至少15%、至少20%或至少25重量%的甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯，以該可固化組成物的總重量為基準。不需限制該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯的最大量，要記住的是，本發明之可固化組成物額外包括至少某些量之可光化輻射固化的寡聚物及同樣地可能其它組分(例如，光起始劑及/或除了可光化輻射固化的寡聚物及甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外的反應性物質，諸如一或多種可光化輻射固化的單體)。例如，該可固化組成物可包含總共最高95%、最高90%、最高85%、最高80%或最高75重量%的甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯，以該可固化組成物的總重量為基準。該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯的含量將依末端用途應用而變化，但是典型將係10至65重量%，以該可固化組成物的總重量為基準。根據某些具體實例，該可固化組成物包含20至30重量%的甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯，以該可固化組成物的總重量為基準。

可光化輻射固化的寡聚物

【0029】 該可光化輻射固化的寡聚物(例如，(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物)之量可依所使用的寡聚物型式和在該可固化組成物及由彼獲得的固化產物二者中想要的性質而如可想要般改變。例如及不限於，該可固化組成物可包含總共至少1%、至少2%、至少5%、至少10%、至少15%、至少20%或至少25重量%之可光化輻射固化的寡聚物(例如，(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物)，以該可固化組成物的總重量為基準。不需限制該可光化輻射固化的寡聚物(例如，(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物)之最大量，要記住的是，本發明之可固化組成物額外包括至少某些量的甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯及同樣地可能的其它組分(例如，光起始劑及/或除了可光化輻射固化的寡聚物及甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外的反應性物

質，諸如一或多種可光化輻射固化的單體)。例如，該可固化組成物可包含總共最高95%、最高90%、最高85%、最高80%或最高75重量%之可光化輻射固化的寡聚物(例如，(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物)，以該可固化組成物的總重量為基準。該寡聚物的含量將依末端用途應用而變化，但是典型將係10至65重量%，以該可固化組成物的總重量為基準。根據某些具體實例，該可固化組成物包含20至30重量%的寡聚物，以該可固化組成物的總重量為基準。

【0030】可與甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯組合著使用來製造根據本發明的可固化組成物之可光化輻射固化的寡聚物之型式未特別限制及可使用在技藝中已知的此等寡聚物之任何。該可光化輻射固化的寡聚物包括每分子包含至少一個當曝露至光化輻射時能固化(反應)的官能基之任何寡聚性物質。此等可光化輻射固化的官能基包括包含乙烯系不飽和(即，碳-碳雙鍵， $C=C$)場址之官能基，諸如丙烯酸酯(包括氰基丙烯酸酯)、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、馬來醯基、烯丙基、丙烯基及乙烯基官能基及其組合。使用(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物可特別優良。特別合適於此目的者有選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物：(甲基)丙烯酸酯官能化的胺基甲酸酯寡聚物(有時亦指為「胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物」、「聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物」或「胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物」)、(甲基)丙烯酸酯官能化的環氧基寡聚物(有時亦指為「(甲基)丙烯酸環氧酯寡聚物」)、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚醚寡聚物(有時亦指為「聚醚(甲基)丙烯酸酯寡聚物」)、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚二烯寡聚物(有時亦指為「聚二烯(甲基)丙烯酸酯寡聚物」)、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚碳酸酯寡聚物(有時亦指為「聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物」)及(甲基)丙烯酸酯官能化的聚酯寡聚物(有時亦指為「聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物」)。根據某些具體實例，該等寡聚物之至少一種係一甲基丙烯酸酯官能化的寡聚物。在其它具體實例中，存在於該可固化組成物中的寡聚物全部係甲基丙烯酸酯官能

化的寡聚物。

【0031】 根據本發明的某些態樣，該可固化組成物當接受固化以形成聚合物基質時，其不包括任何含胺基化合物(寡聚性或單體)，其中如於本文中所使用的「胺基」指為一級、二級或三級胺基團，但是不包括任何其它型式的含氮基團，諸如醯胺、胺基甲酸酯(胺基甲酸酯)、尿素或磺醯胺基團。因此，該可固化組成物可以單一部分系統形式使用，其係曝露至光化輻射及固化而沒有與一具有胺基且會與該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯化學交互作用而作為該固化方法的部分之含胺基化合物結合。

【0032】 (甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物通常可定義為一具寡聚性特徵及每分子包括至少一個丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能基之有機物質。

【0033】 可在本發明的可固化組成物中使用任何於技藝中知曉之(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物。根據某些具體實例，此等寡聚物可每分子包括二或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基。此等寡聚物的數量平均分子量可寬廣地變化，例如，約500至約50,000道耳吞。此等寡聚物可經選擇及與該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯及選擇性一或多種除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外之(甲基)丙烯酸酯官能化的單體組合著使用，以便除了別的特性以外，提高使用本發明的可固化組成物所製備之固化聚合物的可撓性、強度及/或模數。

【0034】 範例性聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物或合成同等物與羥基終端的聚酯多元醇之反應產物。該反應方法可進行，使得該聚酯多元醇之全部或基本上全部羥基已經(甲基)丙烯酸化，特別在該聚酯多元醇係二官能基的情況中。該聚酯多元醇可藉由多羥基官能性組分(特別是，雙醇)與多元羧酸官能性化合物(特別是，二羧酸及酐)之縮聚反應製得。該多羥基官能性及多元羧酸官能性組分可各者具有線性、分枝、環脂族或芳香族結構及可各別地或以混合物使用。

【0035】 合適的(甲基)丙烯酸環氧酯寡聚物之實施例包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物與縮水甘油基醚或酯諸如雙酚化合物及其寡聚物的縮水甘油基醚之反應產物。

【0036】 合適的聚醚(甲基)丙烯酸酯寡聚物包括但不限於丙烯酸或甲基丙烯酸或其合成同等物或混合物與聚醚醇之縮合反應產物，其中該聚醚醇係聚醚多元醇(諸如，聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇)。合適的聚醚醇可係包括醚鍵及終端羥基之線性或分枝的物質。聚醚醇可藉由環狀醚諸如四氫呋喃或環氧烷烴(例如，環氧乙烷及/或環氧丙烷)與起始劑分子之開環聚合來製備。合適的起始劑分子包括水、多羥基官能性材料、聚酯多元醇及胺。

【0037】 能使用在本發明的可固化組成物中之聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物(有時亦指為「胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物」)包括以脂肪族及/或芳香族聚酯多元醇及聚醚多元醇與以(甲基)丙烯酸酯末端基團端蓋之脂肪族及/或芳香族聚酯二異氰酸酯及聚醚二異氰酸酯為基底之胺基甲酸酯。合適的聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物包括例如以脂肪族聚酯為基底的胺基甲酸酯二及四丙烯酸酯寡聚物、以脂肪族聚醚為基底的胺基甲酸酯二及四丙烯酸酯寡聚物、和以脂肪族聚酯/聚醚為基底的胺基甲酸酯二及四丙烯酸酯寡聚物。

【0038】 在多個具體實例中，該聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物可藉由下列製備：讓脂肪族及/或芳香族二異氰酸酯與OH基團終端的聚酯多元醇(包括芳香族、脂肪族及混合的脂肪族/芳香族聚酯多元醇)、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚有機矽氧烷多元醇(例如，聚二甲基矽氧烷多元醇)或聚二烯多元醇(例如，聚丁二烯多元醇)或其組合反應以形成異氰酸酯官能化的寡聚物，然後，讓其與羥基官能化的(甲基)丙烯酸酯諸如丙烯酸羥乙酯或甲基丙烯酸羥乙酯反應來提供終端(甲基)丙烯酸酯基團。例如，該聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物可每分子包括二、三、四或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基。亦可

使用另一種合成方法來製備合適的(甲基)丙烯酸酯官能化的胺基甲酸酯寡聚物，諸如藉由讓前述提及的多元醇之任何與異氰酸酯官能化的(甲基)丙烯酸酯反應(例如，二異氰酸酯與(甲基)丙烯酸羥烷酯之1：1反應產物)。

【0039】 合適的丙烯酸(甲基)丙烯酸酯寡聚物(有時在技藝中亦指為「丙烯酸寡聚物」)包括可描述為具有寡聚性丙烯酸骨架的物質之寡聚物，其以一或多個(甲基)丙烯酸酯基團官能化(其可在該寡聚物的終端處或懸吊至該丙烯酸骨架)。該丙烯酸骨架可係包含丙烯酸單體重覆單元的同元聚合物、無規共聚物或嵌段共聚物。該丙烯酸單體可係任何單體的(甲基)丙烯酸酯，諸如(甲基)丙烯酸C₁-C₆烷酯；和官能化的(甲基)丙烯酸酯，諸如承載羥基、羧酸及/或環氧基的(甲基)丙烯酸酯。丙烯酸(甲基)丙烯酸酯寡聚物可使用在技藝中已知的任何程序來製備，諸如藉由寡聚化至少一部分係以羥基、羧酸及/或環氧基官能化的單體(例如，(甲基)丙烯酸羥烷酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯)來獲得官能化的寡聚物中間物，然後，讓其與一或多種含(甲基)丙烯酸酯反應物反應來引進想要的(甲基)丙烯酸酯官能基。

可光化輻射固化的單體

【0040】 除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外，該可固化組成物可額外包含至少一種可光化輻射固化的單體(諸如，(甲基)丙烯酸酯官能化的單體)。該可光化輻射固化的單體包括每分子包括至少一個當曝露至光化輻射時能固化(反應)之官能基的任何單體(非寡聚性)物質。此可光化輻射固化的官能基包括包含乙烯系不飽和(即，碳-碳雙鍵，C=C)場址的官能基，諸如丙烯酸酯(包括氰基丙烯酸酯)、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、馬來醯基、烯丙基、丙烯基及乙烯基官能基及其組合。使用(甲基)丙烯酸酯官能化的單體特別優良。

【0041】 例如，根據某些具體實例，除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外，該

可固化組成物額外包含至少一種甲基丙烯酸酯官能化的單體。但是，在其它具體實例中，該可固化組成物可包含一或多種丙烯酸酯官能化的單體及一或多種甲基丙烯酸酯官能化的單體。

【0042】 (甲基)丙烯酸酯官能化的單體通常可定義為具非寡聚性特徵及每分子包括至少一個丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能基之有機物質。根據本發明的某些態樣，所使用之(甲基)丙烯酸酯官能化的單體之分子量可相當低(例如，數量平均分子量100至1000道耳吞)。

【0043】 本發明的可固化組成物可包含例如至少一種每分子包括二或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基之(甲基)丙烯酸酯官能化的單體。有用的每分子包括二或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基之(甲基)丙烯酸酯官能化的單體之實施例包括多羥醇(每分子包括二或更多個羥基，例如，2至6個的有機化合物)之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。合適的多羥醇之特定實施例包括C₂₋₂₀伸烷基二醇(具有C₂₋₁₀伸烷基的二醇可較佳，其中該碳鏈可係分枝，例如，乙二醇、三伸甲基二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、四伸甲基二醇(1,4-丁二醇)、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,12-十二烷二醇、環己烷-1,4-二甲醇、雙酚及氫化的雙酚、和其烷氧基化(例如，乙氧基化及/或丙氧基化)的衍生物)、二甘醇、甘油、烷氧基化的甘油、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、三羥甲基丙烷、烷氧基化的三羥甲基丙烷、雙三羥甲基丙烷、烷氧基化的雙三羥甲基丙烷、新戊四醇、烷氧基化的新戊四醇、二新戊四醇、烷氧基化的二新戊四醇、環己二醇、烷氧基化的環己二醇、環己二甲醇、烷氧基化的環己二甲醇、降萆烯二甲醇、烷氧基化的降萆烯二甲醇、降萆二甲醇、烷氧基化的降萆二甲醇、包括芳香環的多元醇、環己烷-1,4-二甲醇環氧乙烷加成物、雙酚環氧乙烷加成物、氫化的雙酚環氧乙烷加成物、雙酚環氧丙烷加成物、氫化的雙酚環氧丙烷加成物、環己烷-1,4-二甲醇環氧丙烷加成物、糖醇及烷氧基化的糖醇。此等多羥醇可完全或部分酯化

(以(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酸鹽基氯或其類似物)，其限制為它們每分子包括至少二個(甲基)丙烯酸酯官能基。如於本文中所使用，用語「烷氧基化」指為包括一或多個氧基伸烷基部分(例如，氧基伸乙基及/或氧基伸丙基部分)的化合物。該氧基伸烷基部分與通用結構-**R-O**-相應，其中**R**係一二價脂肪族部分，諸如-CH₂CH₂-或-CH₂CH(CH₃)-。例如，該烷氧基化的化合物可每分子包括1至25個氧基伸烷基部分。

【0044】 每分子包括二或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基之範例性(甲基)丙烯酸酯官能化的單體可包括乙氧基化的二(甲基)丙烯酸雙酚A酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯(其中600指為該聚乙二醇部分的大約數量平均分子量)、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸1,12-十二烷二醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、聚丁二烯二丙烯酸酯、二丙烯酸甲基戊二醇酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、乙氧基化₂的二甲基丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化₃的二甲基丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化₃的二丙烯酸雙酚A酯、二甲基丙烯酸環己烷二甲醇酯、二丙烯酸環己烷二甲醇酯、乙氧基化₁₀的二甲基丙烯酸雙酚A酯(其中在「乙氧基化」後之數字係每分子的氧基伸烷基部分之平均數目)、二丙烯酸二丙二醇酯、乙氧基化₄的二甲基丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化₆的二甲基丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化₈的二甲基丙烯酸雙酚A酯、烷氧基化的二丙烯酸己二醇酯、烷氧基化的二丙烯酸環己烷二甲醇酯、二丙烯酸十二烷酯、乙氧基化₄的二丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化₁₀的二丙烯酸雙酚A酯、聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇(400)二甲基丙烯酸酯、金屬的二丙烯酸鹽、

經修改的金屬二丙烯酸鹽、金屬的二甲基丙烯酸鹽、聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸化的聚丁二烯、丙氧基化₂的二丙烯酸新戊二醇酯、乙氧基化₃₀的二甲基丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化₃₀的二丙烯酸雙酚A酯、烷氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯類、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、乙氧基化₂的二甲基丙烯酸雙酚A酯、二丙烯酸二丙二醇酯、乙氧基化₄的二丙烯酸雙酚A酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯、聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸三環癸烷二甲醇酯；丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯類，諸如丙氧基化₂的二丙烯酸新戊二醇酯；烷氧基化的脂肪族醇之二丙烯酸酯、三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(2-羥乙基)異氰脲酸酯三丙烯酸酯、乙氧基化₂₀的三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三丙烯酸新戊四醇酯、乙氧基化₃的三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、丙氧基化₃的三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、乙氧基化₆的三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、丙氧基化₆的三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、乙氧基化₉的三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、烷氧基化的三官能基丙烯酸酯、三官能基甲基丙烯酸酯、三官能基丙烯酸酯、丙氧基化₃的三丙烯酸甘油酯、丙氧基化_{5.5}的三丙烯酸甘油酯、乙氧基化₁₅的三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三官能基磷酸酯、三官能基丙烯酸酯、四丙烯酸新戊四醇酯、四丙烯酸雙三羥甲基丙烷酯、乙氧基化₄的四丙烯酸新戊四醇酯、新戊四醇聚四丙烯酸氧基伸乙基酯、五丙烯酸二新戊四醇酯及五丙烯酸酯。

【0045】除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外，本發明的可固化組成物可包含一或多種每分子包括單一丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能基之(甲基)丙烯酸酯官能化的單體(於本文中指為「單(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物」)。可使用在技藝中已知的此等化合物之任何。

【0046】合適的單(甲基)丙烯酸酯官能化的單體之實施例包括但不限於脂肪族醇的單(甲基)丙烯酸酯(其中該脂肪族醇可係直鏈、分枝或脂環族及可係單醇、二醇或多元醇，其限制為僅有一個羥基以(甲基)丙烯酸酯化)；芳香族醇(諸

如酚類，包括烷基化的酚類)之單(甲基)丙烯酸酯；烷基芳基醇(諸如苧醇)之單(甲基)丙烯酸酯；寡聚性及聚合性二醇諸如二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇及聚丙二醇的單(甲基)丙烯酸酯；二醇及寡二醇的單烷基醚之單(甲基)丙烯酸酯；烷氧基化(例如，乙氧基化及/或丙氧基化)的脂肪族醇之單(甲基)丙烯酸酯(其中該脂肪族醇可係直鏈、分枝或脂環族及可係單醇、二醇或多元醇，其限制為該烷氧基化的脂肪族醇僅有一個羥基係以(甲基)丙烯酸酯化)；烷氧基化(例如，乙氧基化及/或丙氧基化)的芳香族醇(諸如，烷氧基化的酚)之單(甲基)丙烯酸酯；己內酯單(甲基)丙烯酸酯類；及其類似物。

【0047】 下列化合物係合適於使用在本發明的可固化組成物中之單(甲基)丙烯酸酯官能化的單體之特定實施例：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸十四烷酯、(甲基)丙烯酸十六烷酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-及3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-及3-乙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸異苧酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸酚酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸壬基酚酯、環狀三羥甲基丙烷二甲醇縮甲醛(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三甲基環己醇酯、二甘醇單甲基醚(甲基)丙烯酸酯、二甘醇單乙基醚(甲基)丙烯酸酯、二甘醇單丁基醚(甲基)丙烯酸酯、三甘醇單乙基醚(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(甲基)丙烯酸月桂酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、羥基乙基-丁基胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、3-(2-羥烷基)噁唑啉酮

(甲基)丙烯酸酯及其組合。

【0048】 可使用在本發明的可固化組成物中之其它型式之可光化輻射固化的單體包括但不限於氰基丙烯酸酯、乙烯基酯、1,1-二酯-1-烯烴、1,1-二酮-1-烯烴、1-酯-1-酮基-1-烯烴及衣康酸酯，包括丙二酸亞甲基酯類及/或亞甲基 β -二酮。

穩定劑

【0049】 通常來說，將想要在本發明的可固化組成物中包括一或多種穩定劑以提供適當的儲存穩定性及閑置壽命。有利的是，在該使用來製備該可固化組成物之方法的每個階段處皆存在有一或多種此等穩定劑，以在該可固化組成物的組分之(甲基)丙烯酸酯官能基的處理期間保護對抗不想要的反應。如於本文中所使用，用語「穩定劑」意謂著一在缺乏光化輻射下減緩或防止存在於組成物中之可光化固化的官能基反應或固化之化合物或物質。但是，將優良的是，該穩定劑的量及型式係經選擇使得該組成物當曝露至光化輻射時仍然能固化(也就是說，該穩定劑不會防止該組成物輻射固化)。典型來說，有效用於本發明的目的之穩定劑將被分類為自由基穩定劑(即，藉由抑制自由基反應而作用的穩定劑)。

【0050】 可在本發明中使用任何在技藝中已知相關於(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物之穩定劑。醌類代表一種可在本發明的上下文中使用之特別佳的穩定劑型式。如於本文中所使用，用語「醌」包括醌類及氫醌類二者和其醚類，諸如氫醌類之單烷基、單芳基、單芳烷基及雙(烴烷基)醚類。氫醌單甲基醚係可使用的合適穩定劑之實施例。

【0051】 在該可固化組成物中的穩定劑濃度將依經選擇而使用的特別穩定劑或穩定劑組合，及亦依在該可固化組成物中的組分想要的穩定程度及於缺乏穩定劑下朝向降解之敏感性而變化。但是，典型來說，該可固化組成物係調配成包含5至5000 ppm的穩定劑。根據本發明的某些具體實例，在使用來製得該可固

化組成物之方法的每個階段期間之反應混合物皆包括至少某些穩定劑，例如，至少10 ppm的穩定劑。

光起始劑

【0052】 在本發明的某些具體實例中，於本文中所描述的可固化組成物包括至少一種光起始劑及可以輻射能量進行固化。該光起始劑可考慮為任何型式之會在曝露至輻射(例如，光化輻射)後形成將起始該反應及固化聚合存在於該可固化組成物中的有機物質之物種的物質。合適的光起始劑包括自由基光起始劑和陽離子光起始劑二者及其組合。

【0053】 自由基聚合起始劑係當照射時形成自由基的物質。使用自由基光起始劑特別佳。合適於使用在本發明的可固化組成物中之非為限制的自由基光起始劑型式包括例如安息香類、安息香醚類、乙醯苯類、苄基、苄基縮酮類、蔥醌類、氧化磷類、 α -羥基酮、苯基乙醛酸鹽、 α -胺基酮、二苯基酮類、9-氧硫吡啶類、吡啶類、吡啶衍生物、吩嗪(phenazene)衍生物、喹啉衍生物及三吡化合物。

【0054】 除了別的因素以外，該光起始劑的量可依所選擇的光起始劑、存在於該可固化組成物中之可聚合物種的量及型式、所使用的輻射來源及輻射條件而如可適當地改變。但是，典型來說，該光起始劑的量可係0.05%至5%，較佳為0.1%至2重量%，以該可固化組成物的總重量為基準。

其它添加劑

【0055】 代替或除了上述提及的成份外，本發明之可固化組成物可選擇性包括一或多種添加劑。此等添加劑包括但不限於抗氧化劑/光安定劑、遮光劑/吸光劑、聚合抑制劑、泡沫抑制劑、流動或平整劑、著色劑、顏料、分散劑(潤溼

劑、界面活性劑)、滑動添加劑、充填劑、鏈轉移劑、觸變劑、表面粗糙劑、衝擊改質劑、蠟或其它多種添加劑，包括習知使用在塗佈物、密封劑、黏著劑、模型、積層製造(例如，3D列印)或油墨技藝中的任何添加劑。

【0056】 本發明的可固化組成物可包含一或多種遮光劑(在技藝中有時指為吸光劑)，特別是若該可固化組成物係以樹脂使用在包括光固化該可固化組成物之三維列印方法中時。該遮光劑可係在三維列印技藝中已知的任何此等物質，包括例如非反應性顏料及染料。該遮光劑可例如係可見光遮光劑或UV遮光劑。合適的遮光劑之實施例包括但不限於二氧化鈦、碳黑及有機紫外光吸收劑，諸如羥基二苯基酮、羥基苯基苯并三唑、草醯替苯胺(oxanilide)、二苯基酮、9-氧硫吡啶、羥苯基三吡啶、Sudan I、溴瑞香草酚藍、2,2'-(2,5-噻吩二基)雙(5-三級丁基苯并噻唑)(以商標名稱「Benetex OB Plus」出售)及苯并三唑紫外光吸收劑。

【0057】 該遮光劑的量可如特別的應用想要或適當般改變。通常來說，若該可固化組成物包遮光劑時，其存在濃度係0.001至10重量%，以該可固化組成物的重量為基準。

【0058】 有利的是，本發明之可固化組成物可調配成無溶劑，即，無任何非反應性揮發性物質(具有沸點在大氣壓下係150°C或較低的物質)。例如，本發明的可固化組成物可包括些微或無非反應性溶劑，例如，少於10%、或少於5%、或少於1%、或甚至0%的非反應性溶劑，以該可固化組成物的總重量為基準。如於本文中所使用，用語「非反應性溶劑」意謂著當曝露至使用來固化於本文中所描述的可固化組成物之光化輻射時不反應的溶劑。

【0059】 根據本發明的其它優良具體實例，該可固化組成物係調配成可以單一組分或單一部分系統使用。也就是說，該可固化組成物係直接固化及在固化前不與另一種組分或第二部分(諸如胺單體，如在美國專利申請案公告案號2017/0260418 A1中所定義)結合。

可固化組成物之用途

【0060】如先前提到，根據本發明的可固化組成物可包括一或多種光起始劑及可光固化。在本發明的某些其它具體實例中，於本文中所描述的可固化組成物不包括任何起始劑及可以電子束能量固化(至少部分)。在其它具體實例中，於本文中所描述的可固化組成物包括至少一種當加熱時或於加速劑存在下會分解及可化學固化(即，不需將該可固化組成物曝露至輻射)的自由基起始劑。該至少一種當加熱時或於加速劑存在下會分解之自由基起始劑可例如包含過氧化物或偶氮化合物。用於此目的之合適的過氧化物可包括任何化合物，特別是任何包括至少一個過氧基(-O-O-)部分的有機化合物，諸如例如，二烷基、二芳基及芳基/烷基過氧化物、氫過氧化物、過碳酸酯、過酯、過酸、過氧化醯基及其類似物。該至少一種加速劑可包含例如至少一種三級胺及/或一或多種以含金屬鹽為主的其它還原劑(諸如例如，過渡金屬諸如鐵、鈷、錳、釩及其類似金屬及其組合之羧酸鹽)。該加速劑可經選擇以便促進該自由基起始劑在室或周溫下分解而產生活性自由基物種，以便達成固化該可固化組成物而不需加熱或烘烤該可固化組成物。在其它具體實例中，無加速劑存在及將該可固化組成物加熱至有效造成該自由基起始劑分解及產生起始固化存在於該可固化組成物中的可聚合化合物之自由基物種的溫度。

【0061】有利地，本發明的可固化組成物可調配成無溶劑，即，無任何非反應性揮發性物質(具有沸點在大氣壓下係150°C或較低的物質)。例如，本發明的可固化組成物可包括些微或無非反應性溶劑，例如，少於10%、或少於5%、或少於1%、或甚至0%的非反應性溶劑，以該可固化組成物的總重量為基準。

【0062】在本發明的較佳具體實例中，該可固化組成物在25°C下係液體。在本發明的多個具體實例中，於本文中所描述的可固化組成物係調配成具有黏

度少於10,000 mPa · s (cP)、或少於5000 mPa · s (cP)、或少於4000 mPa · s (cP)、或少於3000 mPa · s (cP)、或少於2500 mPa · s (cP)、或少於2000 mPa · s (cP)、或少於1500 mPa · s (cP)、或少於1000 mPa · s (cP)或甚至少於500 mPa · s (cP)，如在25°C下使用型號DV-II的Brookfield回轉式黏度計，使用27轉軸測量(其中該轉軸速度典型依黏度而在20至200 rpm間變化)。在本發明的優良具體實例中，該可固化組成物在25°C下之黏度係200至5000 mPa · s (cP)、或200至2000 mPa · s (cP)、或200至1500 mPa · s (cP)、或200至1000 mPa · s (cP)。相當高的黏度可在將該可固化組成物加熱至大於25°C之應用中提供令人滿意的性能，諸如在三維列印操作或使用具有加熱的樹脂甕之機器的類似應用中。

【0063】 於本文中所描述的可固化組成物可係一接受自由基聚合、陽離子聚合或其它型式聚合而固化的組成物。在特別的具體實例中，該可固化組成物經光固化(即，藉由曝露至光化輻射而固化，諸如光，特別是可見光或UV光)。該可固化組成物的末端用途應用包括但不限於油墨、塗佈物、黏著劑、積層製造樹脂(諸如，3D列印樹脂)、模塑樹脂、密封劑、複合物、抗靜電層、電子應用、可再循環材料、能偵測及因應刺激的智慧型材料、包裝材料、個人護理物件、使用在農業、水或食物加工或動物飼養業的物件、及生理醫學材料。因此，本發明的可固化組成物在生物配伍物件之製造上找到用途。此物件可例如具有高生物配伍性、低細胞毒害性及/或低可萃取物。

【0064】 自如於本文中所描述的可固化組成物所製備之固化組成物可使用例如在三維物件(其中該三維物件可基本上由該固化組成物組成或由其組成)、塗佈物件(其中該基材係以一或多層該固化組成物塗佈，包括該基材係完全由該固化組成物包裝之囊封物件)、積層或黏附物件(其中該物件的第一構件係藉由該固化組成物積層或黏附至第二構件)、複合物件或列印物件(其中圖案或其類似物係使用該固化組成物壓印在基材上，諸如紙、塑膠或含M基材)中。

【0065】 根據本發明的可固化組成物之固化可藉由任何合適的方法進行，諸如自由基及/或陽離子聚合。可於該可固化組成物中存在有一或多種起始劑，諸如自由基起始劑(例如，光起始劑、過氧化物起始劑)。在固化前，該可固化組成物可以任何已知的習知方式施加至基材表面，例如，藉由噴灑、刮刀塗佈、輥塗、澆鑄、鼓塗、浸泡及其類似方式及其組合。亦可使用一使用轉移方法的間接施加。該基材可係任何商業有關聯的基材，諸如高表面能量基材或低表面能量基材，各別諸如金屬基材或塑膠基材。該基材可包含金屬、紙、硬紙板、玻璃；熱塑性塑膠諸如聚烯烴、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(**ABS**)及其摻合物；複合物、木頭、皮革及其組合。當使用作為黏著劑時，該可固化組成物可放置在二片基材間，然後固化，該固化組成物因此將該等基材黏合在一起而提供一黏附物件。根據本發明之可固化組成物亦可以單一部分方式形成或固化(例如，可將該可固化組成物澆鑄進合適的模具中，然後固化)。

【0066】 該固化可藉由將能量供應至該可固化組成物來加速或促進，諸如藉由加熱該可固化組成物及/或藉由將該可固化組成物曝露至輻射來源，諸如可見光或UV光、紅外線輻射及/或電子束輻射。因此，該固化組成物可視作係該可固化組成物藉由固化所形成之反應產物。該可固化組成物可藉由曝露至光化輻射而部分固化，且藉由加熱該部分固化物件達成進一步固化。例如，可在溫度40℃至120℃下加熱自該可固化組成物所形成的物件(例如，3D列印物件)一段時間5分鐘至12小時。

【0067】 可對一基材表面施加複數層之根據本發明的可固化組成物；該複數層可同步固化(例如，藉由曝露至單一輻射劑量)，或可在施加額外的該可固化組成物層前相繼地固化每層。

【0068】 於本文中描述出的可固化組成物可使用作為在三維列印應用中的樹脂。三維(3D)列印(亦指為積層製造)係一種藉由堆積一架構材料來製造3D數位

模型之方法。該3D列印物體係使用一物體的電腦輔助設計(CAD)資料，透過相繼地建構與3D物體截面相應的二維(2D)層或薄片而產生。立體光刻(stereolithography)(SL)係一種積層製造型式，其藉由將一液體樹脂選擇性曝露至輻射而固化來形成每層2D層。該輻射可呈電磁波或電子束形式。最通常施加的能量來源係紫外光、可見光或紅外線輻射。

【0069】 立體光刻及其它可光固化的3D列印方法典型係施加低強度光源來照射每層的可光固化樹脂以形成想要的物件。結果，若特別的可光固化樹脂當照射時將充分聚合(固化)及具有足夠的工程材料彎曲強度以便通過該3D列印方法時保持其完整性時，該列印物件之可光固化樹脂聚合動力學及彎曲強度(生坯強度)係重要的準則。如先前提到，丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯典型具有不同的反應性，此可由甲基丙烯酸酯在雙鍵的 α 位置中之甲基的立體障礙及電荷誘導解釋，其因此拖累聚合速率。但是，已經報導甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯在類似的聚合條件下具有高於甲基丙烯酸甲酯1.7倍及高於甲基丙烯酸縮水甘油酯7倍的反應性速率(Camara等人，European Polymer Journal 61 (2014) 133-144)。

【0070】 在具有某些結構的丙烯酸酯與其相應的甲基丙烯酸酯之共聚合中，輻射固化之動力學通常不會產生一係各別的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之動力學比率平均的動力學比率，因為甲基丙烯酸酯的動力學典型占支配。但是，已經發現甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯在其反應性上係非典型及本發明家已發現甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯(GCMA)可有效地使用在以甲基丙烯酸酯官能化的化合物為主之可固化組成物中來增加其由輻射引起的固化速度及改良由彼衍生出的固化產物之彎曲強度，因此使得此經GCMA修改的調配物在3D列印應用中特別有用。也就是說，可在包括一或多種其它甲基丙烯酸酯的3D列印樹脂組成物中使用GCMA來改良於預定的時間週期內所達成之轉換程度，雖然其存在有讓反應變慢的甲基丙烯酸酯。

【0071】 因此，於本文中所描述之本發明的可固化組成物特別有用作為3D列印樹脂調配物，也就是說，意欲使用在使用3D列印技術來製造三維物件之組成物中。此三維物件可係獨立式/自撐式及可基本上由已經固化之根據本發明的組成物組成或由其組成。該三維物件亦可係一複合物，其包含至少一種實質上由如先前提到的固化組成物組成或由其組成之組分，和至少一種包含一或多種除了此固化組成物外的材料之額外組分(例如，金屬組分或熱塑性組分)。本發明的可固化組成物在數位光列印(DLP)中特別有用，然而亦可在其它型式的三維(3D)列印方法中使用本發明之可固化組成物來實踐(例如，SLA、噴墨、多噴注列印、壓電式列印、光化固化擠出及凝膠沈積列印)。本發明的可固化組成物可與另一種作用為自本發明的可固化組成物形成之物件的骨架或支撐之材料一起使用在三維列印操作中。

【0072】 因此，本發明的可固化組成物在多種型式之三維製造或列印技術的實行上有用，包括以階式或逐層方式進行三維物體建構的方法。在此方法中，可藉由該可固化組成物在曝露至輻射諸如可見光、UV或其它光化照射之動作下的固化反應(固化)來進行層形成。例如，可在該生長物體的頂端表面處或在該生長物體的底部表面處形成新層。本發明的可固化組成物亦可有利地使用在藉由積層製造來進行三維物體製造的方法中，其中該方法係連續進行。例如，該物體可自液體界面製造。此型式的合適方法在技藝中有時指為「連續液面(或中間相)產品(或列印)」(「CLIP」)方法。此方法係描述例如在WO 2014/126830、WO 2014/126834、WO 2014/126837及Tumbleston等人的「Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects」，Science Vol. 347，Issue 6228，PP. 1349-1352 (2015年3月20日)中，其整體揭示全文係以參考之方式併入本文用於全部目的。

【0073】 當在透氧性建構窗口上進行立體光刻時，能夠在CLIP程序中使用根據本發明之可固化組成物來製造物件，其係藉由產生一含氧的「無效區域」，

此係一該可固化組成物在該窗口與該固化物件當其被製造出時之表面間的薄未固化層。在此方法中，使用一可固化組成物，其固化(聚合)係因分子氧之存在而被抑制，此抑制典型係例如在能藉由自由基機制固化的可固化組成物中觀察到。想要的無效區域厚度可藉由選擇多種控制參數來維持，諸如光子通量及該可固化組成物的光學及固化性質。該CLIP方法係透過在維持呈液體形式的可固化組成物之槽下之具透氧性、光化輻射(例如，UV)透明窗口，連續投射光化輻射(例如，UV)影像(例如，其可藉由數位光處理成像單元產生)之程序來進行。在該發展中(生長中)物件下的液體界面係藉由在該窗口上所產生之無效區域而維持。該固化物件係在該無效區域上連續抽拉出該可固化組成物槽，其中該槽可藉由將額外量的該可固化組成物進料至該槽再裝滿來補償該欲固化及併入該生長物件中之可固化組成物量。

【0074】考慮到該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯組分相當低的毒性，本發明的可固化組成物在製造意欲用於生理醫學或皮膚接觸應用之物件上特別有用，諸如在牙科醫學、義肢、可植入裝置、外科器具及組織與器官置換之領域上的應用。因此，在某些具體實例中，於上下文中，自該可固化組成物所製備的物件係用於會將該物件放置在與處於毒性效應風險下之有機體(例如，動物或人類)或欲由此有機體消耗的物質(例如，食物、飲用水、藥物、個人護理產品)有直接或緊密接觸之用途，諸如醫療及牙科物件、個人護理物件、玩具；用於食物、飲料及個人護理產品的包裝；及使用在食物、飲料及水處理、農業及動物飼養業領域中的物件。對此末端用途來說，該可固化組成物之其它組分當然亦應該進行選擇以便具有相當低的毒性(包括在有機體諸如人類中些微至無導致過敏、炎性或敏化的趨勢)。

發明態樣

本發明之闡明性、非為限制的具體實例可總整理如下：

【0075】 態樣1：一種製造甘油碳酸酯(甲基)丙烯酸酯的方法，其中該方法包含於觸媒存在下，讓一單(甲基)丙烯酸甘油酯與一選自於由碳酸二烷酯及環狀碳酸伸烷酯所組成之群的碳酸酯反應。

【0076】 態樣2：如態樣1之方法，其中該觸媒係選自於Lewis酸或Lewis鹼。

【0077】 態樣3：如態樣1之方法，其中該觸媒係Bronsted鹼觸媒。

【0078】 態樣4：如態樣1至3之任一態樣的方法，其中該觸媒係選自於由鹼金屬氫氧化物及鹼金屬烷氧化物所組成之群。

【0079】 態樣5：如態樣1至4之任一態樣的方法，其中該碳酸酯係選自於由下列所組成之群：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯類、碳酸乙二酯及碳酸丙二酯。

【0080】 態樣6：如態樣1至5之任一態樣的方法，其中該單(甲基)丙烯酸甘油酯與碳酸酯係在溫度40至160°C下反應。

【0081】 態樣7：如態樣1至6之任一態樣的方法，其中該單(甲基)丙烯酸甘油酯與碳酸酯之反應係在液相中發生。

【0082】 態樣8：如態樣7之方法，其中在該反應期間形成一共產物醇。

【0083】 態樣9：如態樣8之方法，其中該共產物醇係在該反應期間自該液相移除。

【0084】 態樣10：如態樣1至9之任一態樣的方法，其中該碳酸酯與該單(甲基)丙烯酸甘油酯係以碳酸酯：單(甲基)丙烯酸甘油酯呈1：1至3：1之莫耳比率反應。

【0085】 態樣11：如態樣1至10之任一態樣的方法，其中該反應係於聚合抑制劑存在下進行。

【0086】 態樣12：一種可固化組成物，其包含甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯與

至少一種可光化輻射固化的寡聚物(根據一個態樣，該可固化組成物不包含任何包括胺基之可光化輻射固化的寡聚物)。

【0087】 態樣13：如態樣12之可固化組成物，其中該至少一種可光化輻射固化的寡聚物包含至少一種選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物：(甲基)丙烯酸酯官能化的胺基甲酸酯寡聚物、(甲基)丙烯酸酯官能化的環氧基寡聚物、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚醚寡聚物、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚二烯寡聚物、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚碳酸酯寡聚物及(甲基)丙烯酸酯官能化的聚酯寡聚物。

【0088】 態樣14：如態樣12或13之可固化組成物，其中該至少一種(甲基)丙烯酸化的寡聚物在純淨形式下具有黏度於25°C下係至少10,000 cps，及該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯係以有效提供該可固化組成物在25°C下具有黏度少於10,000 cps之量呈現。

【0089】 態樣15：如態樣12至14之任一態樣的可固化組成物，其中在固化該可固化組成物後提供一具有比藉由固化一除了以乙氧基化₂的二丙烯酸雙酚A酯單體取代該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外具有相同組成物之類似的可固化組成物所獲得之固化聚合物基質高的下列二者性質之固化聚合物基質：張力模數，如藉由ASTM D638-14(型式IV)測量；及缺口式Izod抗衝擊性，如藉由ASTM D256-10(2018)測量。

【0090】 態樣16：如態樣12至15之任一態樣的可固化組成物，其除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外額外包含至少一種可光化輻射固化的單體。

【0091】 態樣17：如態樣12至16之任一態樣的可固化組成物，其除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外額外包含至少一種選自於由下列所組成之群的可光化輻射固化的單體：氰基丙烯酸酯、乙烯基酯、1,1-二酯-1-烯烴、1,1-二酮1-烯烴、1-酯-1-酮基-1-烯烴及衣康酸酯。

【0092】 態樣18：如態樣12至17之任一態樣的可固化組成物，其除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外額外包含至少一種甲基丙烯酸酯官能化的單體。

【0093】 態樣19：一種積層製造方法，其中該方法包含輻射固化一包含甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯與至少一種(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物但是無含胺基化合物之可固化組成物。

【0094】 態樣20：一種積層製造方法，其包含輻射固化一包含甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯的單一部分可固化組成物，其中該單一部分可固化組成物不包含任何含胺基化合物及在輻射固化前不與任何含胺基化合物結合。

【0095】 在此專利說明書中，已經以一種能夠清楚及簡潔書寫出專利說明書的方式描述出具體實例，但是意欲及將察知的是，該等具體實例可多樣地進行結合或分開而沒有離開本發明。例如，將察知於本文中描述出的全部較佳特徵可應用至於本文中描述出的全部發明態樣。

【0096】 在某些具體實例中，本發明於此可推斷為排除任何不實質上影響本發明的基本及新穎特徵之元素或製程步驟。額外地，在某些具體實例中，本發明可推斷排為除任何未於本文中具體指定的元素或製程步驟。

【0097】 雖然本發明於此係伴隨著參照特定具體實例進行闡明及描述，本發明不意欲限制至所顯示出的細節。而是，可在申請專利範圍的同等物之領域及範圍內於細節上製得多種修改而沒有離開本發明。

實施例

實施例1

【0098】 此實施例闡明甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯(GCMA)當與其它甲基丙烯酸酯共聚合時能有效增加固化速度及改良生坯(彎曲)強度。

【0099】 下列研究(表1；圖1)顯示出在FTIR光譜的810 公分⁻¹波峰處之透射

率%改變係歸因於(甲基)丙烯酸酯系統之C=O在平面中及出平面的振動動作。全部樣品係以0.5% Irgacure® 819光起始劑來製備。觀察此波峰的變化，當以UV光照射時，丙烯酸異苧酯(IBOA/由Sartomer以SR506出售)在5.1秒的進程內產生22.7%標準化的透射率%(T_N%)，而甲基丙烯酸異苧酯(IBOMA/由Sartomer以SR423出售)達成最慢轉換，其在5.1秒處顯示出1.0 T_N%。純淨GCMA提供比IBOA慢的轉換比率9.7 T_N%，但是其比所評估的全部其它純淨甲基丙烯酸酯快。IBOA與IBOMA之組合在轉換上僅產生超過純淨IBOMA的邊際改良(1.6 T_N%)。但是，GCMA與IBOMA結合產生4.5 T_N%的轉換比率，其在轉換上超過加入動力學較快的丙烯酸異苧酯/甲基丙烯酸異苧酯系統幾乎有3倍改良。這些結果顯示出在3D列印應用中於包括甲基丙烯酸酯的系統中使用GCMA有莫大效用能於較慢反應的甲基丙烯酸酯存在下改良轉換程度。

【0100】 表1。

	Δ T% (FTIR) 810公分 ⁻¹ ，標準化					
時間(秒)	IBOA	IBOMA	GCMA	IBOA/IBOMA (1 : 1)	IBOMA/GCMA (1 : 1)	IBOA/GCMA (1 : 1)
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.85	10.3	0.3	1.5	0.1	0.3	1.0
1.7	20.9	0.4	3.9	0.6	0.6	2.2
2.55	22.1	0.5	7.6	0.6	1.2	3.2
3.4	22.3	0.7	8.9	0.8	3.5	4.0
4.25	22.8	0.9	9.4	1.3	4.5	4.6
5.1	22.7	1.0	9.7	1.6	4.5	4.7

【0101】 進行包括丙烯酸四氫呋喃酯(THFA)、甲基丙烯酸四氫呋喃酯(THFMA)及GCMA的類似研究。所獲得的結果係提出在表2及圖2中。於此，當以UV光照射時，THFA在5.1秒進程內顯示出34.3 T_N%的最大轉換，同時THFMA具有減低的轉換0.9 T_N%。GCMA再一次顯示出9.7 T_N%，其係比THFMA的轉換大一個級數的量。THFA與THFMA之1：1摻合物的動力學聚合比率係由THFMA支配而具有0.8 T_N%。THFMA與GCMA之組合產生2.4 T_N%，此超過純淨THFMA或THFMA摻合物有3倍改良。如在此平行研究中證明，GCMA促進較慢反應的甲基

丙烯酸酯之動力學。

【0102】 表2。

	THFMA	THFA	GCMA	THFA/THFMA (1 : 1)	THFMA/GCMA (1 : 1)	THFA/GCMA (1 : 1)
0	0	0	0	0	0	0
0.85	0.2	9.6	1.5	0.1	0.6	0.6
1.7	0.6	22.0	3.9	0.1	0.7	1.0
2.55	0.7	29.9	7.6	0.3	1.2	1.7
3.4	0.7	32.4	8.9	0.6	1.5	2.2
4.25	0.9	33.8	9.4	0.7	2.0	3.1
5.1	0.9	34.3	9.7	0.8	2.4	3.9

材料及方法：

【0103】 使用Sartomer的SR506、SR423、SR203及SR285產品及甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯(GCMA)與0.5% Irgacure® 819 (BASF)及在室溫下混合直到均勻來製備調配物。該調配物係在安裝有Dymax BlueWave LED Prime UVA (A_{max} =385奈米)的減弱全反射(ATR)配件之Nicolet IS50 FTIR分光光度計上光固化。同時發生初始化光聚合且在固定的0.85秒區間下收集於810公分⁻¹處的動力學資料。

單體(Sartomer的全部產品)：

SR506-丙烯酸異苧酯(IBOA)

SR423-甲基丙烯酸異苧酯(IBOMA)

SR203-甲基丙烯酸四氫糠酯(THFMA)

SR285-丙烯酸四氫糠酯(THFA)

實施例2

【0104】 藉由下列來製備UV可固化調配物：在玻璃樣品廣口瓶中混合樹脂組分與光起始劑，及將該廣口瓶放置在輥上於60℃烘箱中過夜以保證適當的混合。在混合後，將該調配物傾入聚矽氧模具中及藉由讓該模具通過UV光源(例如，395奈米LED，以每分鐘50呎的傳送帶速度)而固化，形成用於張力測試、動態機

械分析(DMA)及缺口式Izod抗衝擊性之固體測試樣品。

【0105】 使用ASTM D638(型式IV)來獲得張力資料，使用ASTM D256用於缺口式Izod抗衝擊性，及使用TA Q800 DMA用於玻璃轉換溫度(定義為 $\tan\delta$ 波峰)及玻璃轉換開始溫度(定義為 G'' 波峰)。使用溫度控制式錐板式流變計來獲得黏度資料。

【0106】 圖3比較二種可3D列印組成物的固化樣品之張力及衝擊性質： 50重量%的CN929(由Sartomer出售的胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物)與50重量%的SR348(由Sartomer出售之乙氧基化₂的二丙烯酸雙酚A酯單體，每莫耳包括約2莫耳氧基伸乙基)之摻合物；及以50%的GCMA置換該乙氧基化的二丙烯酸BPA酯單體之類似組成物。在許多以(甲基)丙烯酸酯為基底的3D列印組成物中，模數增加通常伴隨著抗衝擊性降低。於此情況中，切換成GCMA達成二者性質同步增加。

【0107】 圖4比較三種包括50重量%的單體與50重量%的CN929(由Sartomer出售之胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物)之可3D列印組成物的熱性質。典型來說，將二官能基(甲基)丙烯酸酯單體切換成類似的單官能基(甲基)丙烯酸酯單體會伴隨著玻璃轉換溫度降低，諸如在上述實施例中，SR348與CD590(由Sartomer出售之單官能基芳香族丙烯酸酯單體)互換。但是，二官能基SR348與單官能基GCMA互換達成玻璃轉換溫度增加25°C，此讓含GCMA的可3D列印組成物能夠3D列印出組件並貫穿較大的高溫範圍保留其機械性質。

【0108】 圖5顯示出CN2881(由Sartomer出售的高分枝多官能基聚酯丙烯酸酯寡聚物)之室溫黏度可如何藉由摻合增加量的GCMA而降低。圖6提供多種(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物與GCMA之50：50摻合物的黏度對溫度曲線。CN8881係由Sartomer出售的二官能基胺基甲酸酯丙烯酸酯；CN9001係由Sartomer出售的脂肪族胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物；及CN9030係由Sartomer出售

的二官能基脂肪族胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物。表3及4及圖7及8比較自多種型式之(甲基)丙烯酸酯官能化的單體(包括GCMA)與(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物(CN8881-由Sartomer出售的二官能基胺基甲酸酯丙烯酸酯)的摻合物所製備之固化樣品的張力強度及張力模數，其顯示出使用不同量的單體所獲得之結果。

單體(Sartomer的全部產品)：

SR506-丙烯酸異苧酯

SR339-丙烯酸2-苯氧基乙酯

SR217-丙烯酸4-三級丁基環己酯

表3

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CN8881	80	50	40	30	20	80	50	40	30	20
SR506	20	50	60	70	80					
SR339						20	50	60	70	80
SR217										
GCMA										
Irgacure 819	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
黏度@25°C (cP)	30,000	2,715	795	265	75	50,000	4,938	635	242	55
ASTM D638張力強度(MPa)	14.9	20.4	24.8	35.5	23.8	3.3	2.1	1.8	1.4	0.5
ASTM D638伸長度(%)	169	81	44	19	5	95	97	123	180	131
ASTM D638張力模數(MPa)	35	459	491	538	554	5	4	3	2	2

表4

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
CN8881	80	50	40	30	20	80	65	50	35	20
SR506										
SR339										
SR217	20	50	60	70	80					
GCMA						20	35	50	65	80
Irgacure 819	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
黏度@25°C (cP)	30,000	3,800	1,700	430	155	280,054	61,400	14,155	3,917	829
ASTM D638 張力強度 (MPa)	16.9	23.1	20.3	14.8	18.1	18.4	27.1	32.3	37.4	-
ASTM D638伸長度(%)	189	205	233	229	8	156.2	83	39.1	9.9	-
ASTM D638 張力模數 (MPa)	18	298	293	283	454	82.2	245.7	401.4	670.5	-

實施例3-甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯之合成

【0109】 對裝備有上部攪拌器、添加漏斗、溫度計及空氣噴管的4頸燒瓶加

入單甲基丙烯酸甘油酯(200克，1.0當量，1.25莫耳)、4-甲氧基酚(0.3克，500 ppm 相關於該定量產物)及氫氧化鈉(0.54克，1500 ppm)。將碳酸二乙酯(162.3克，1.1當量)負載進添加漏斗中及遍及該反應進程透過噴管將大氣空氣連續吹泡進該燒瓶中。在室溫下，自該添加漏斗將24.3克碳酸二乙酯加入至該燒瓶及將該燒瓶加熱至75°C，其中注意放熱將該鍋溫度提高至迴流溫度90°C。在5分鐘的進程內加入額外的碳酸二乙酯(105克)液份前，允許該反應混合物冷卻至85°C。在85°C下額外30分鐘後，加入剩餘的碳酸二乙酯，然後允許攪拌該反應混合物額外30分鐘，或直到轉換藉由GC測定超過80%。將該反應混合物冷卻至60°C及放置在減壓(300托耳)下1小時以移除乙醇副產物及促進轉換成產物。然後，在減壓(<30托耳)下將該粗混合物加熱至90°C以移除殘餘的碳酸二乙酯及產生甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯(227克，98% GC)，如為無色油。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種製造甘油碳酸酯(甲基)丙烯酸酯的方法，其中該方法包含於觸媒存在下，讓一單(甲基)丙烯酸甘油酯與一選自於由碳酸二烷酯及環狀碳酸伸烷酯所組成之群的碳酸酯反應。

【請求項2】 如請求項1之方法，其中該觸媒係選自於Lewis酸或Lewis鹼。

【請求項3】 如請求項1之方法，其中該觸媒係Bronsted鹼觸媒。

【請求項4】 如請求項1之方法，其中該觸媒係選自於由鹼金屬氫氧化物及鹼金屬烷氧化物所組成之群。

【請求項5】 如請求項1之方法，其中該碳酸酯係選自於由下列所組成之群：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯類、碳酸乙二酯及碳酸丙二酯。

【請求項6】 如請求項1之方法，其中該單(甲基)丙烯酸甘油酯與碳酸酯係在40至160°C之溫度下反應。

【請求項7】 如請求項1之方法，其中該單(甲基)丙烯酸甘油酯與碳酸酯的該反應係在液相中發生。

【請求項8】 如請求項7之方法，其中在該反應期間形成一共產物醇。

【請求項9】 如請求項8之方法，其中該共產物醇係在該反應期間自該液相移除。

【請求項10】 如請求項1之方法，其中該碳酸酯與該單(甲基)丙烯酸甘油酯係以碳酸酯：單(甲基)丙烯酸甘油酯呈1：1至3：1之莫耳比率反應。

【請求項11】 如請求項1之方法，其中該反應係於聚合抑制劑存在下進行。

【請求項12】 一種可固化組成物，其包含甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯與至少一種可光化輻射固化的寡聚物。

【請求項13】 如請求項12之可固化組成物，其中該至少一種可光化輻射固化的寡聚物包含至少一種選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯酸酯官能化的

寡聚物：(甲基)丙烯酸酯官能化的胺基甲酸酯寡聚物、(甲基)丙烯酸酯官能化的環氧基寡聚物、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚醚寡聚物、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚二烯寡聚物、(甲基)丙烯酸酯官能化的聚碳酸酯寡聚物及(甲基)丙烯酸酯官能化的聚酯寡聚物。

【請求項14】如請求項12之可固化組成物，其中該至少一種(甲基)丙烯酸化的寡聚物呈純淨形式具有在25°C下至少10,000 cps之黏度，及該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯係以有效提供該可固化組成物在25°C下少於10,000 cps之黏度的量呈現。

【請求項15】如請求項12之可固化組成物，其中在固化該可固化組成物後提供一種固化聚合物基質，該固化聚合物基質與藉由固化一除了以乙氧基化₂的二丙烯酸雙酚A酯單體取代該甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外具有相同組成物之類似的可固化組成物所獲得之固化聚合物基質相比，具有更高的張力模數及更高的缺口式Izod抗衝擊性，張力模數係藉由ASTM D638-14(型式IV)測量，缺口式Izod抗衝擊性係藉由ASTM D256-10(2018)測量。

【請求項16】如請求項12之可固化組成物，其除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外額外包含至少一種可光化輻射固化的單體。

【請求項17】如請求項12之可固化組成物，其除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外額外包含至少一種選自於由下列所組成之群的可光化輻射固化的單體：氰基丙烯酸酯、乙烯基酯、1,1-二酯-1-烯烴、1,1-二酮1-烯烴、1-酯-1-酮基-1-烯烴及衣康酸酯。

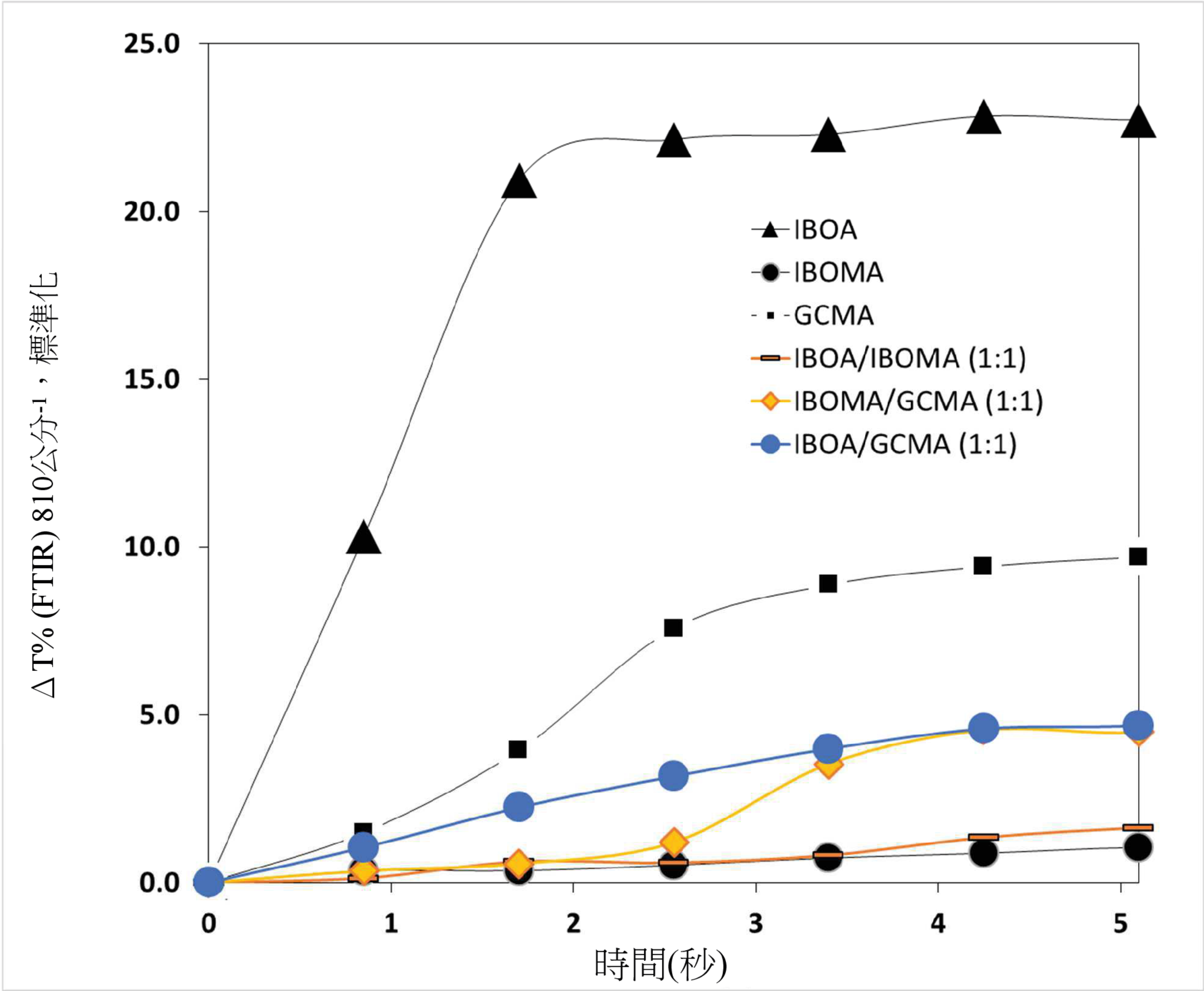
【請求項18】如請求項12之可固化組成物，其除了甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯外額外包含至少一種甲基丙烯酸酯官能化的單體。

【請求項19】一種積層製造方法，其中該方法包含輻射固化一包含甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯與至少一種(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物但是無含胺基化

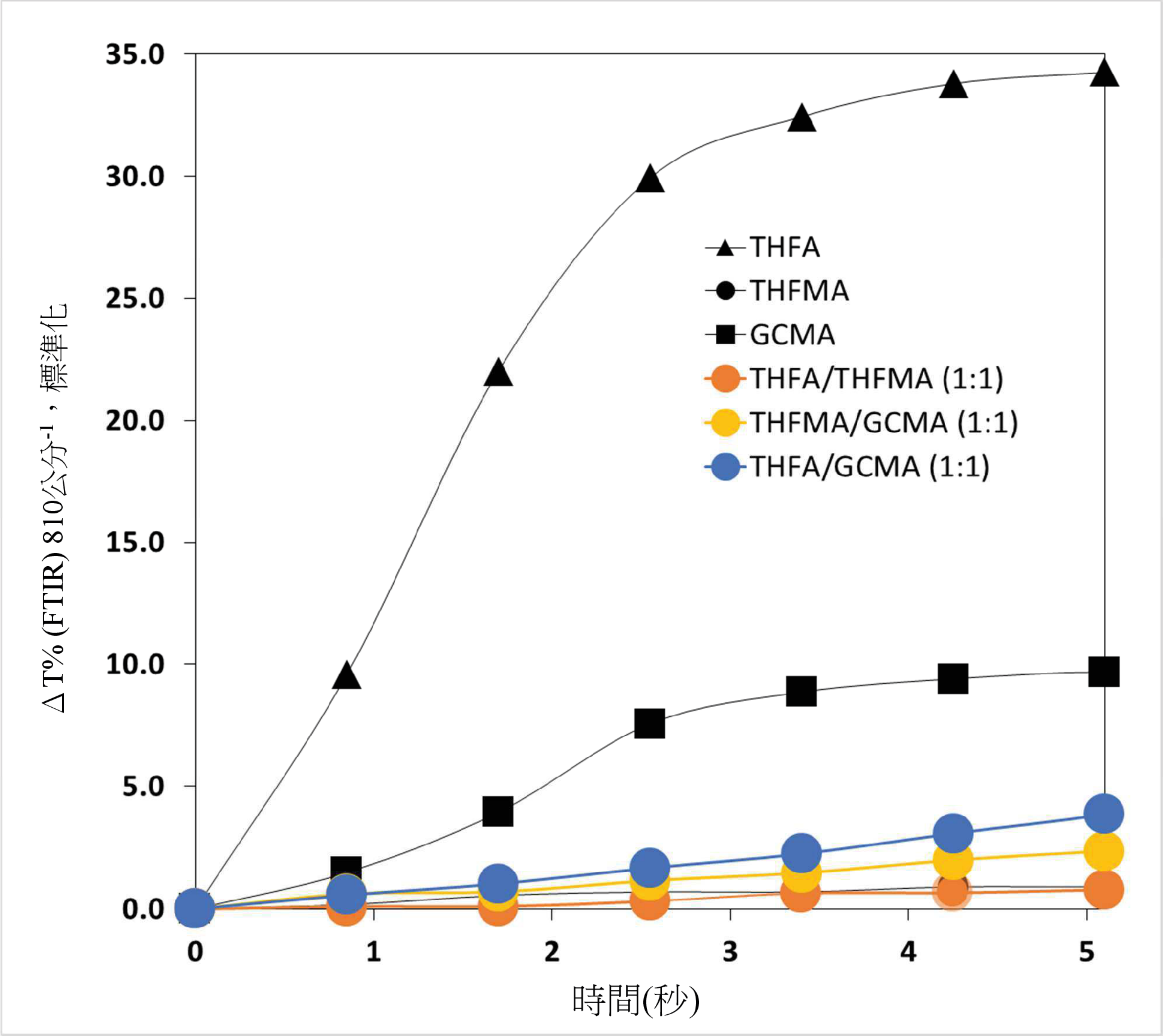
合物之可固化組成物。

【請求項20】一種積層製造方法，其包含輻射固化一包含甘油碳酸酯甲基丙烯酸酯的單一部分可固化組成物，其中該單一部分可固化組成物不包含任何含胺基化合物及在輻射固化前不與任何含胺基化合物結合。

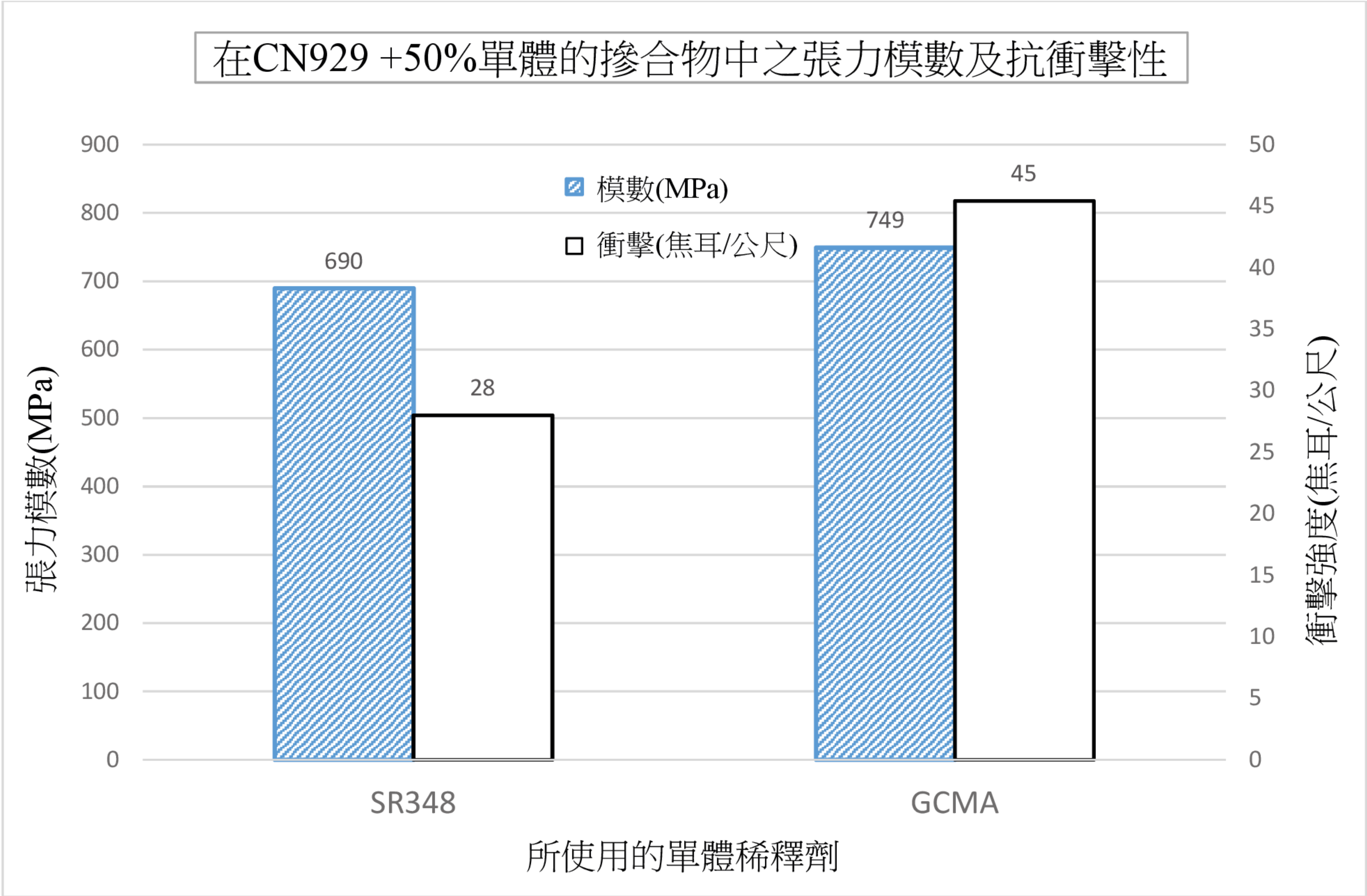
【發明圖式】



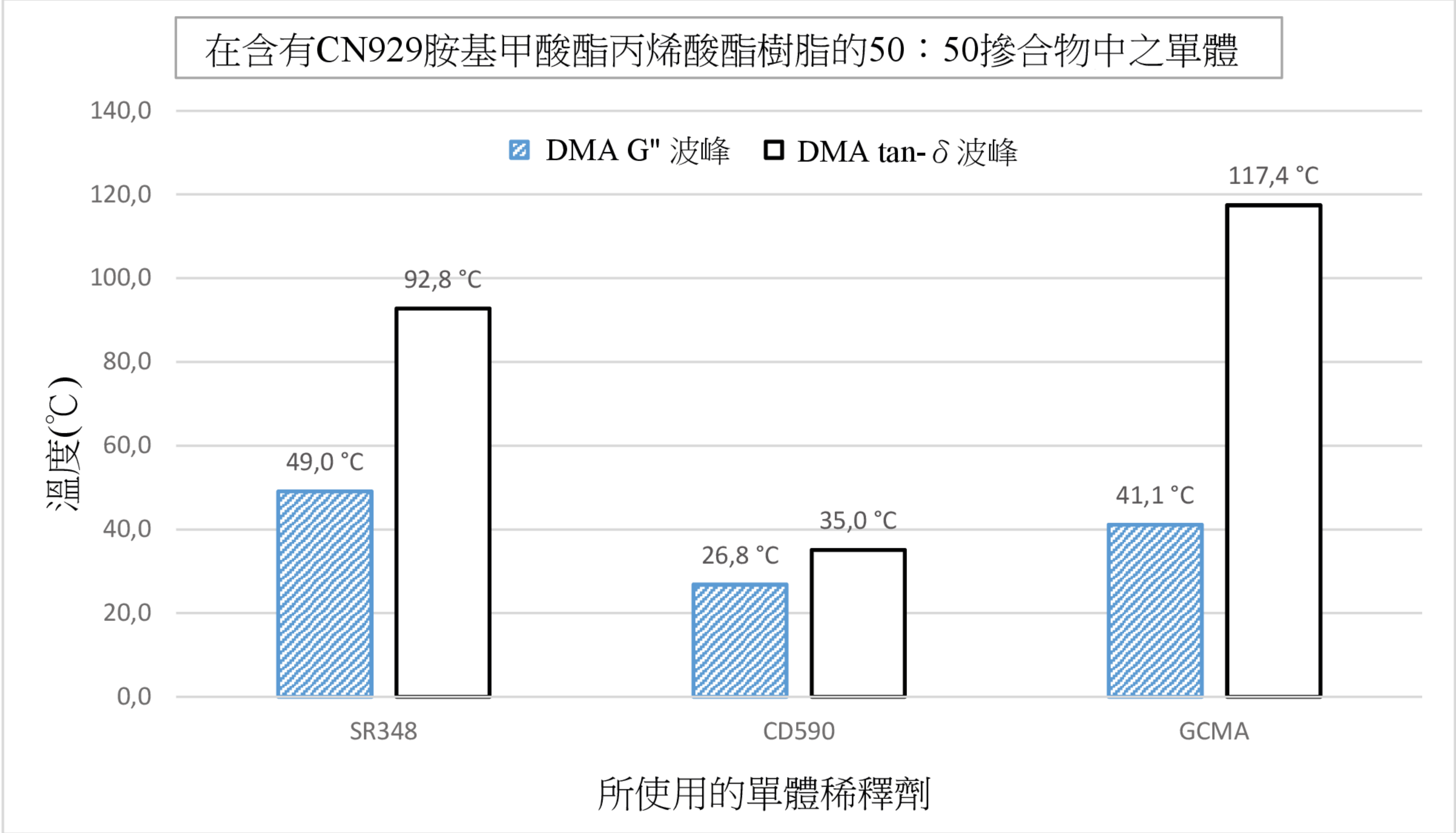
【圖1】



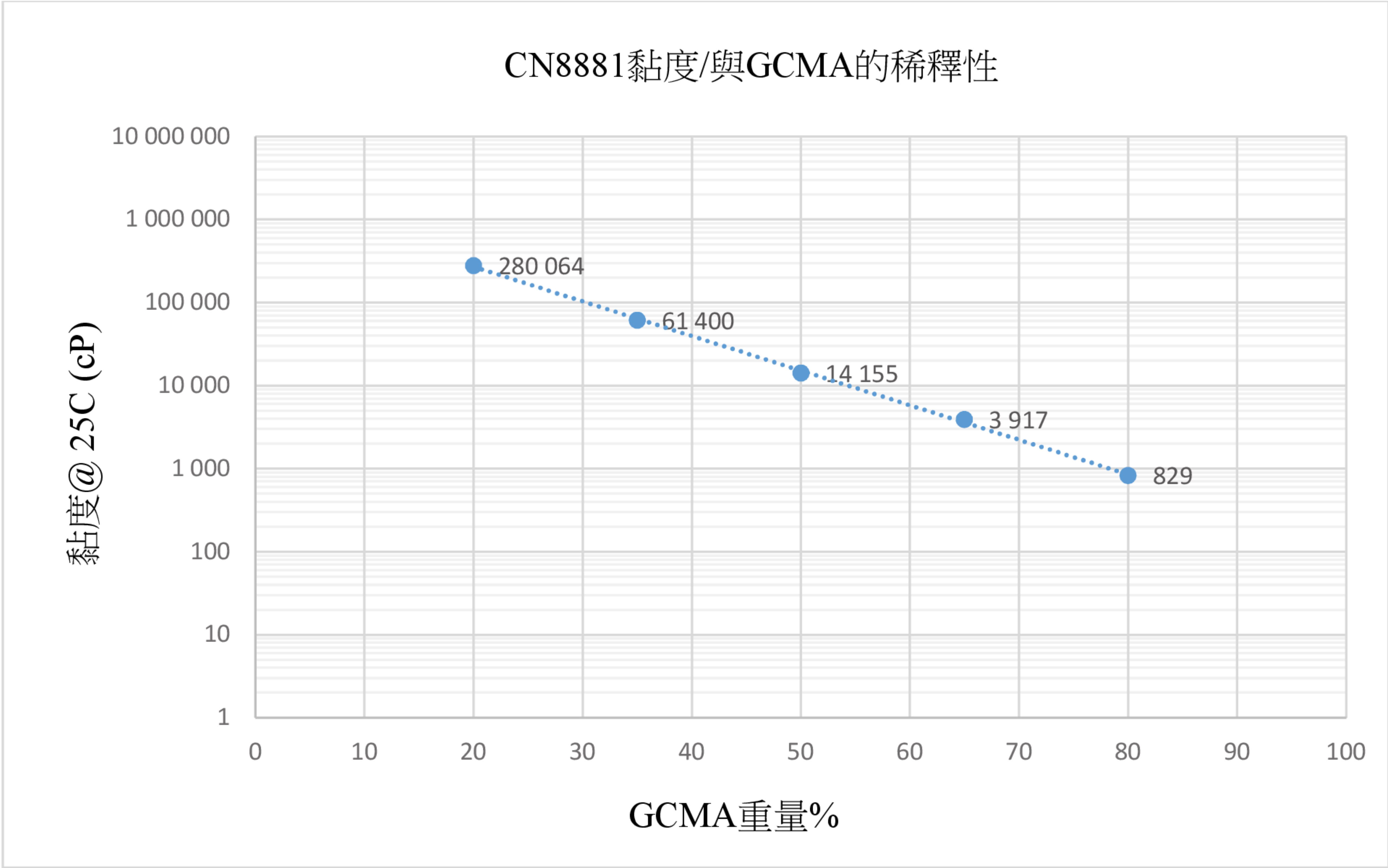
【圖2】



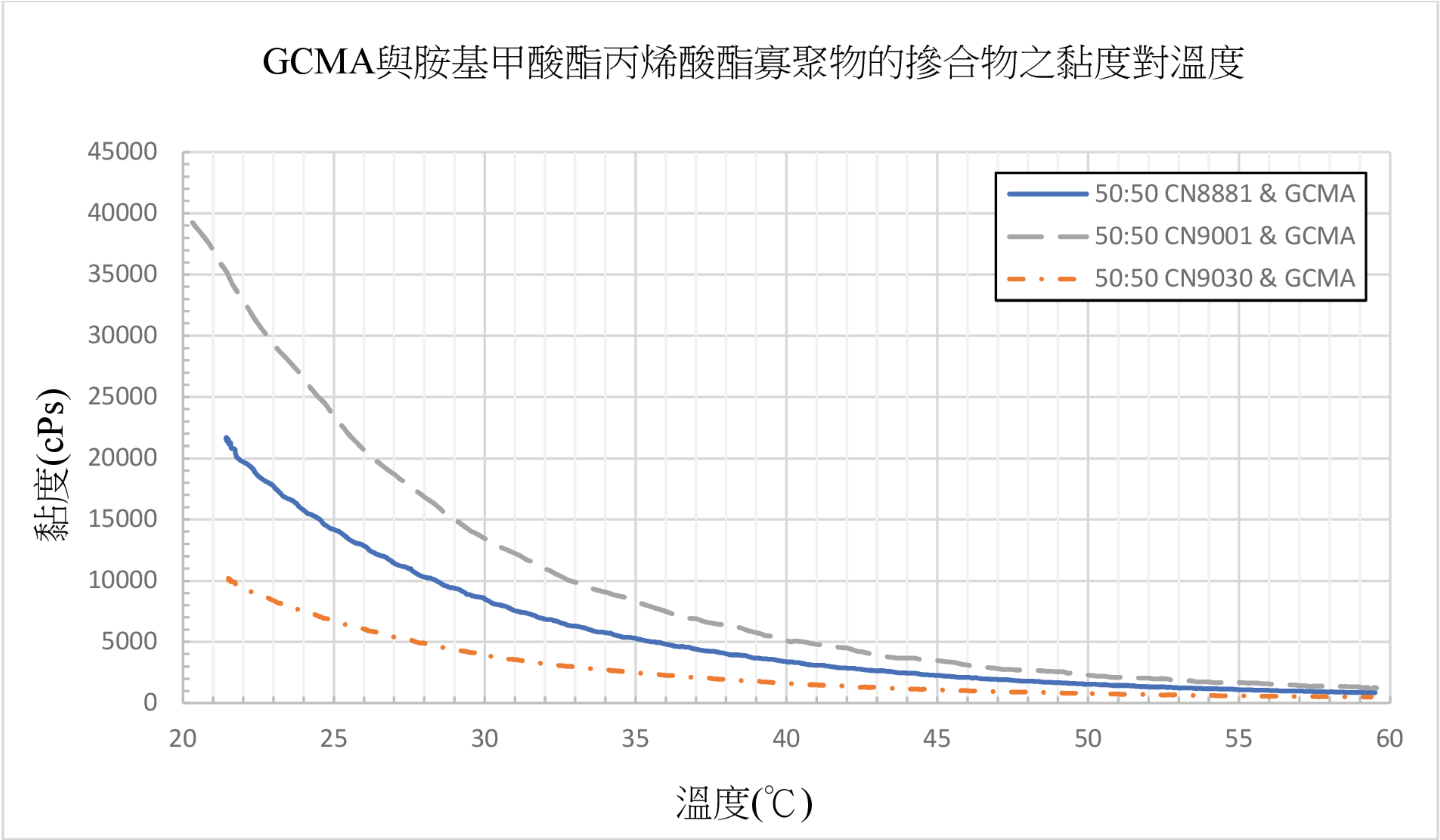
【圖3】



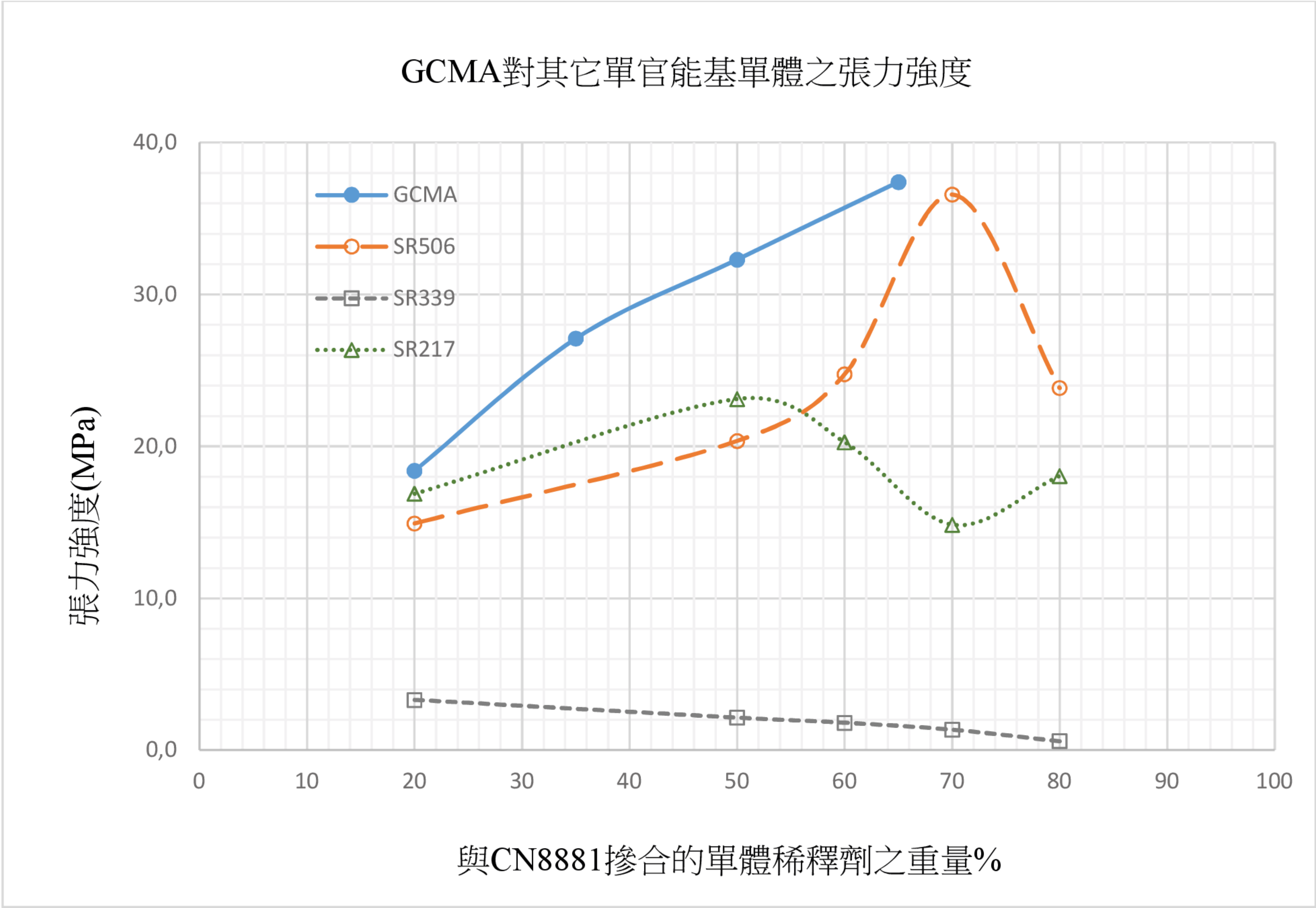
【圖4】



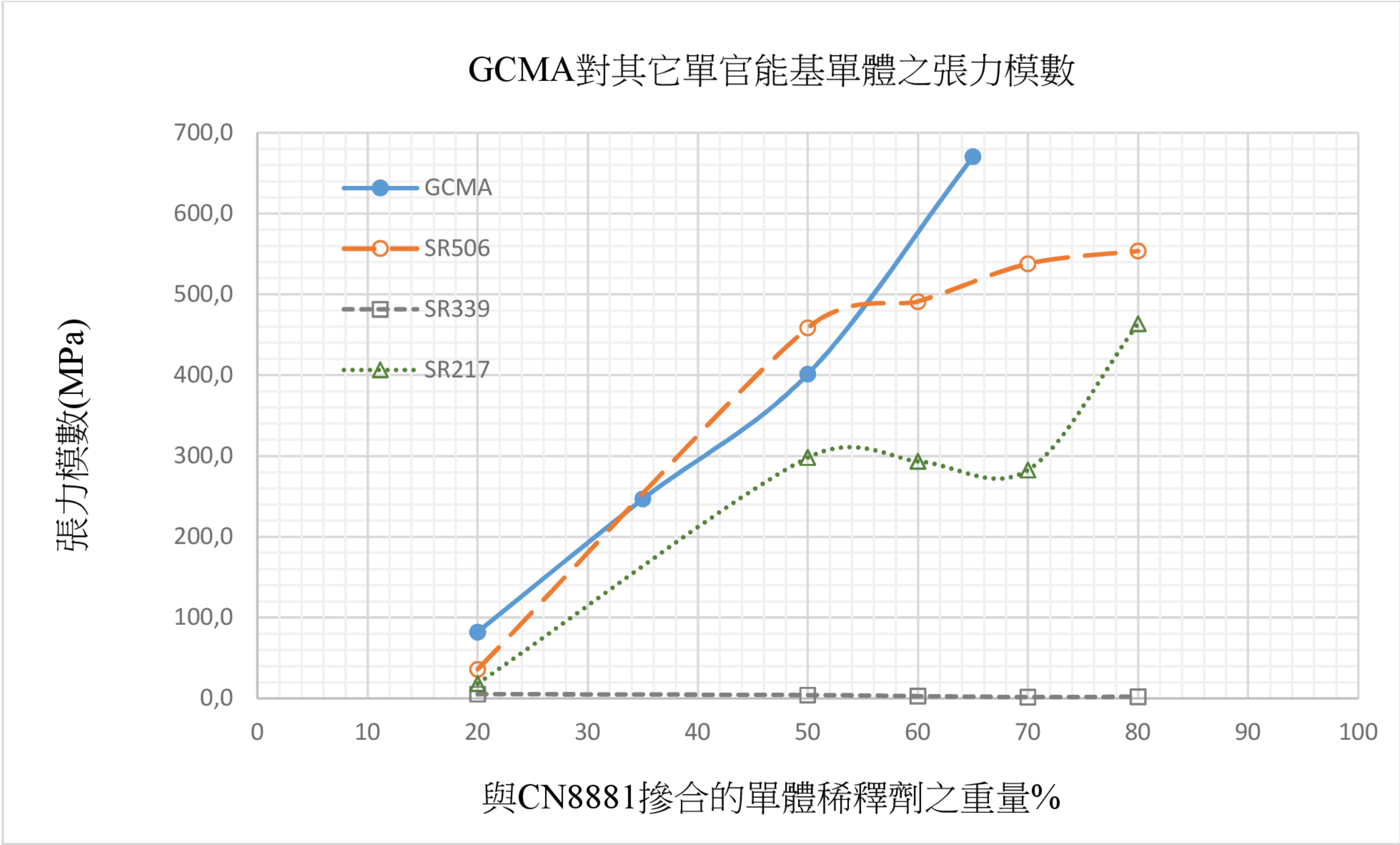
【圖5】



【圖6】



【圖7】



【圖8】