

公告本

401439

申請日期	82.8.26
案 號	8611227
類 別	C.8k 5/53

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用作光起始劑之分子複合化合物
	英 文	<u>Molecular complex compounds as photoinitiators</u>
二、發明 人 創作	姓 名	1.大衛.喬治.累帕德 4.曼費得.科勒 2.托馬斯.羅得.詹姆士 5.羅蘭.紗拉特 3.尼爾斯.霍克
	國 籍	1.瑞士 2.英國 3.德國 4.德國 5.瑞士
	住、居所	1.瑞士1723馬利,伯固龍路6號 2.瑞士4402芬肯多夫,庫威倫路9號 3.德國79379慕爾海姆,荷倫馬特14號 4.德國79108弗萊堡,克勒街15號 5.瑞士4312馬格登,麥恩加斯利1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士4057巴賽爾城.克律貝街141號
	代 表 人 姓 名	1.恩斯特.阿特黑爾 2.漢斯-培特.威特林

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

瑞士 國(地區) 申請專利，申請日期：1996.08.28 案號：2115/96 ，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(/)

本發明關於一種分子複合化合物，包括具有 α -羥基酮及單-及雙醯麟化氧，及關於這些分子複合化合物當作光起始劑的應用。

醯麟化氧在文獻中已描述可當作光起始劑，例如EP-A-7,508揭示一些單醯麟化氧的製備和應用。其它的單醯麟化氧，及雙醯麟化氧也已揭示於美國專利第5,218,009號中。雙醯麟化氧光起始劑的製備和應用揭示於，例如US專利第4,737,593和5,792,632號及GB-A-2,259,704號中。三醯麟化氧化合物揭示於，例如WO-A-96/7662中。 α -羥基酮化合物當作光起始劑之應用揭示於，例如美國專利第4,347,111和4,672,079及EP-A-3002號中。包含醯麟化氧及 α -羥基酮的光起始劑混合物的應用已描述於，例如GB-A-2,259,704或GB-A-2,292,740號中。

現在仍然需要一種易於獲得，且具反應性和貯存穩定的光起始化合物，其可輕易的加至欲聚合化的配方中。

現已發現包含各種光起始劑的複合化合物具有這些性質。因此，本發明提供一種分子複合化合物，其包括一單-，雙-或三醯麟化氧化合物，及 α -羥基酮化合物。

此分子複合化合物能由，例如一般習知的結晶物生長方法製備而得，例如由溶液或熔融物中生長。此一結晶方

五、發明說明(二)

法對於熟於此項技藝的人來說是習知的，而且也描述於化學相關的教科書中，例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A8, 127-131, Verlag Chemie, Weinheim-New York (1987) 或 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 7, 672-81, Verlay John Wiley & Sons, New York (1979)。

在溶液生長的方法情況下，分子複合化合物能由，例如將二成份（亦即醯腓化氧化合物和 α -羥基酮化合物）在加熱或不加熱下溶於適當溶劑或溶劑混合物中，然後經由加入一結果複合化合物的溶解性較低的溶劑，或慢慢冷卻溶液使分子複合化合物沈澱出來。或者也可例如在一能均勻控制熱的容器中，非常緩慢的冷卻一各個成份在相對高溫已飽和溶解的溶液。在此種情況下，結晶體的核劑可首先擦在例如容器壁上。也可能例如連續地由成份的飽和溶液中連續的移出溶劑，例如由蒸發，在此種情況下分子複合結晶體開始形成。用於製備飽和溶液的溫度是依據所使用的溶劑或溶劑混合物，範圍從室溫至 150℃，特別是從 50-100℃。在製備分子複合化合物時，此二成份的較佳使用量莫耳比例為 1:1，然而也可能採用其它莫耳比例的成份，例如從 5:1 至 1:5。在此種情況下，則可能形成，例如一包括分子複合化合物和所加入過量成份的混合物。製備此分子複合化合物時溶劑的選擇是依據各個成份的特定熔點範圍。在本發明的情況下，特別合適於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

張

訂

五、發明說明(3)

不同光起始劑化合物的溶劑為脂肪系碳氫化合物，像己烷，戊烷，庚烷，辛烷和這些溶劑的異構物混合物。然而，也可能使用芳香系碳氫化合物，例如二甲苯或甲苯等。較有利的是使用極性添加劑，例如使用量為1 - 30%，例如1 - 20%，尤其是1 - 5%。這些添加劑的例子為乙酸乙酯，甲基乙基酮，丙酮，甲基異丁基酮和醇。也可以使用極性溶劑，例如線性和環形醚，像二乙醚，四氫呋喃或二噁烷。也可能使用，例如極性溶劑，甲基乙基酮，然後以水沈澱結果複合化合物。這些可使用的溶劑可以純物質的型式或可包括水，例如以共沸物型式存在。換句話說，在共沸混合物和水純化的過程中所產生的回收溶劑也是適合的。其它合適溶劑的例子為沸點 - 限制 (boiling-limit) 的石油蒸餾物，其中芳香系成份約3 - 10%。這些溶劑可和，例如上述的極性溶劑混合使用，其它合適溶劑混合物的例子為異辛烷和乙酸乙酯的混合物，但也包括那些包括水的混合物，例如上述的甲基乙基酮和水。結果分子複合結晶體可以傳統的分離方法由溶液中分離出來，例如過濾，假使所使用的溶劑是高沸點溶劑，則在過濾沈澱分子複合化合物的過程中採用低沸點溶劑洗濯，例如己烷，使得乾燥結晶體是可能的。結晶體可在稍微高溫及採用真空操作的條件下乾燥，例如在40 - 50℃及約50 mbar。也可以洗濯所產出的結晶體以移去不純物，這可使用，例如結晶體的溶解度非常低，且不和母液體混合的溶劑。

五、發明說明(4)

亦可能，例如在製備第一成份的同時（在其分離且仍然是溶液時）經由直接加入第二成份，再由加入一合適的溶劑而沈澱製備得複合化合物。例如，在製備醯基膦化氧化化合物時，在氧化步驟後，此化合物可溶於一適當溶劑中，加入 α -羥基酮化合物，則可沈澱出分子複合化合物。

亦可能，例如經由熔融醯基膦化氧化化合物和 α -羥基酮化合物，然後慢慢冷卻熔融物而製備得此新穎分子複合化合物。在此情況下，可能首先例如製備兩種成份的混合物，然後熔融此混合物，每一種成份也可分別熔融，然後再以此熔融態混合。所需的溫度是依據各個成份的熔點，例如從約100℃至200℃。在一些情況下，可使用得自溶劑方法的分子複合化合物結晶體當作品種，此種晶種方法可熔融物冷卻至室溫後，或在分子複合化合物的熔點進行。製備結晶物的這類方法對於習於此項技藝的人來說是習知的，且描述於，例如Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A8, 121-127, Verlag Chemie, Weinheim-New York (1987)。當冷卻熔融物時，尤其是當快速冷卻熔融物時，也可獲得新穎分子複合化合物的不定形改質物。製備特定分子複合化合物時，快速冷卻法可能是不適當的，因為一些化合物的複合是緩慢的。除此之外，在快速冷卻的情況下，形成複合化合物和一種成份混合物的機率大增。例如也可能形成多晶型式的分子複合化合物，或依據結晶方法也可形成一包含"客分子（

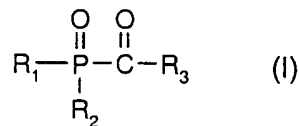
五、發明說明(5)

guest molecules)”，如溶劑之分子複合化合物的結晶體

。然而，這些混合物也適合當作光聚合作用的起始劑。

此分子複合物一般是和羥基酮上OH基的H原子及膦
化氧化合物中連接至P原子之氧原子的氫鍵有關。

較佳的分子複合化合物為，其中單一，雙一或三膦
化氧化合物是一式I化合物：

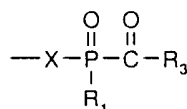


其中：

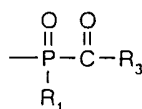
R₁和R₂互不相關的分別為C₁ - C₁₈烷基，C₂ - C₁₈烷基，其是由一個或多個O原子所中斷的，苯基 - 取代的C₁ - C₄烷基，C₂ - C₁₈烯基，苯基，其是未經取代的或經由鹵素，羥基，C₁ - C₈烷基及／或C₁ - C₈烷氧基取代一至五次的，萘基，其是未經取代的或經由鹵素，羥基，C₁ - C₈烷基及／或C₁ - C₈烷氧基取代一至五次的，聯苯基，其是未經取代的，或經由鹵素，羥基，C₁ - C₈烷基及／或C₁ - C₈烷氧基取代一至五次的，或是C₃ - C₁₂環烷基，一含O -，S - 或N - 的5 - 或6 - 元雜環基，或一式COR₃的群基；或

R₁是 - OR₄，或一下式的群基：

五、發明說明(6)



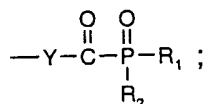
或



；或

R₁ 和 R₂ 一起為 C₄ - C₈ 烷撐，和其所鍵結的 P 原子形成一環結構；

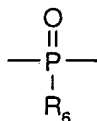
R₃ 是 C₁ - C₁₈ 烷基，C₃ - C₁₂ 環烷基，C₂ - C₁₈ 烯基，苯基，萘基或聯本基，其中每一個是未經取代的或經由 C₁ - C₈ 烷基，C₁ - C₈ 烷氧基，C₁ - C₈ 烷基硫及／或鹵素取代一至四次的，或是含 O -，S - 或 N - 的 5 - 或 6 - 元雜環，或是一下式的群基：



R₄ 是 C₁ - C₈ 烷基，苯基，萘基或苯基 - C₁ - C₈ 烷基；

Y 是苯撐，C₁ - C₁₂ 烷撐，環戊撐或環己撐；

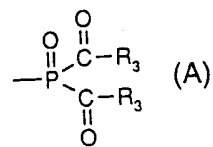
X 是 C₁ - C₁₈ 烷撐，C₂ - C₁₈ 烷撐，其是由 - O -，- S -，- N R₅ -，



五、發明說明(7)

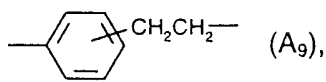
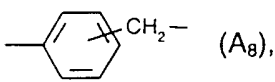
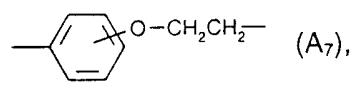
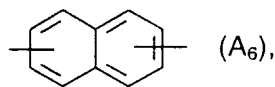
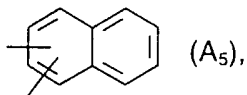
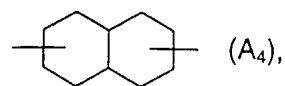
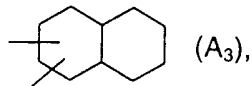
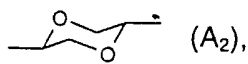
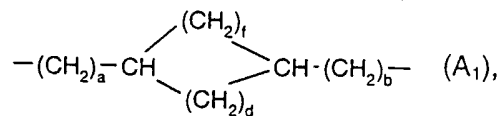
或 $-SO_2-$ 中斷一或多次的，或是 $C_1 - C_6$ 烷撐，其是由 Cl ， F ， $C_1 - C_4$ 烷氧基， $COOR_7$ ，苯基，苯基- $C_1 - C_4$ 烷基，萘基- $C_1 - C_4$ 烷基， $C_1 - C_4$ 烷基苯基， $C_1 - C_4$ 烷基萘基，苯基- $C_1 - C_4$ 烷氧基，萘基- $C_1 - C_4$ 烷氧基， $C_1 - C_4$ 烷氧基- $C_1 - C_4$ 烷氧基及／或 CN 取代的，或

X 是 $C_1 - C_8$ 烷撐，其是由一個或兩個反應基 A 取代的：



或

X 是式 $A_1 - A_9$ 群基中的一個



五、發明說明(8)

其中

a 和 b 互不相關的分別為 0 或 1，及 d 和 f 的和為一從 3 至 8 的數，d 和 f 兩者皆不是 0，或

X 是一式 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 或

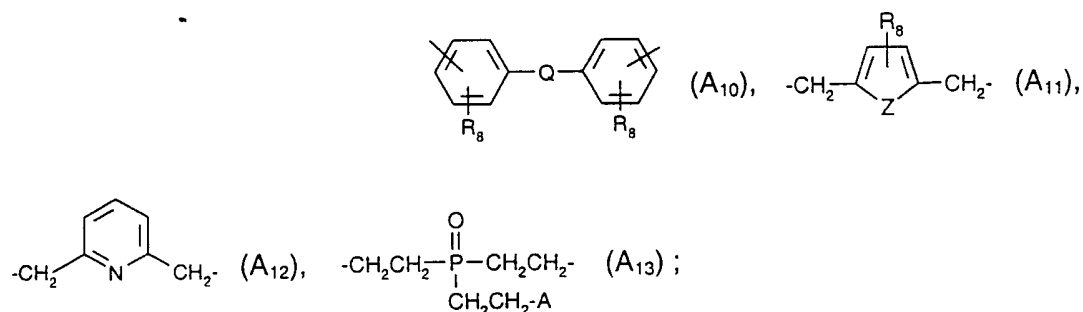
$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ 的群基，

或是苯撐，其是未經取代的或經由 Cl，F， C_1-C_4 烷基及／或 C_1-C_4 烷氧基取代一至三次的，或是二甲苯撐，



或

X 是式 A₁₀ - A₁₃ 群基中的一個



Q 是一單一鍵， CR_9 ， R_{10} ， $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ，

五、發明說明(9)

$-N R_5-$ ， $-S O_2-$ ， $-(C H_2)_p-$ 或

$-C H_2 = C H-$ ；

p 是從 2 - 12 的數；

Z 是 O 或 S；

R₅ 是氫，C₁ - C₁₂ 烷基或苯基；

R₆ 是 C₁ - C₄ 烷基或苯基；

R₇ 是 C₁ - C₁₂ 烷基，C₂ - C₁₈ 烷基，其是由
- O - 中斷一或多次的，或是苄基，苯基，環戊基或環己
基；

R₈ 是氫，C₁ - C₄ 烷基，C₁ - C₄ 烷氧基或鹵素；

R₉ 是氫或 C₁ - C₄ 烷基；及

R₁₀ 是氫，甲基或乙基。

C₁ - C₁₈ 烷基能是直鏈或含支鏈的，例如甲基，
乙基，丙基，異丙基，丁基，異丁基，仲 - 丁基，叔 - 丁
基，戊基，異戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，或
十八烷基。較佳的是 C₁ - C₁₂，例如 C₁ - C₈ 或
C₁ - C₆，尤其是 C₁ - C₄ 烷基。C₁ - C₁₂，
C₁ - C₈ 及 C₁ - C₄ 烷基能具有相同於上述相對 C 原
子的定義者。

C₂ - C₁₈ 烷基，其是由一個或多個 O 原子所中斷
的，例如中斷一至五次，像由 - O - 中斷 1 至 3 次或一次
或兩次。結果結構單元為，例如 - O (C H₂)₂ O H，
- O (C H₂)₂ O C H₃，

五、發明說明 (10)

- O (C H ₂ C H ₂ O) ₂ C H ₂ C H ₃ ,
- C H ₂ - O - C H ₃ ,
- C H ₂ C H ₂ - O - C H ₂ C H ₃ ,
- [C H ₂ C H ₂ O] _y - C H ₃ , 其中 y 是 1 至 5 ,
- (C H ₂ C H ₂ O) ₅ C H ₂ C H ₃ ,
- C H ₂ - C H (C H ₃) - O - C H ₂ C H ₂ C H ₃ 或
- C H ₂ C H (C H ₃) - O - C H ₂ - C H ₃ 。

苯基 - 取代的 C₁ - C₄ 烷基為，例如苄基，2 - 苯基乙基，3 - 苯基丙基，α - 甲基苄基或 α，α - 二甲基苄基，尤其是苄基。

苯基 - C₁ - C₈ 烷基為，例如苄基，苯基乙基，α - 甲基苄基，苯基戊基，苯基己基，苯基辛基或 α，α - 二甲基苄基，尤其是苄基。苯基 - C₁ - C₄ 烷基具有相同於前述相當碳原子數的定義者，較佳的是苯基 - C₁ - C₄ 烷基，尤其是苯基 - C₁ - C₂ 烷基。

C₂ - C₁₈ 烯基能是直鏈或含支鏈的，且在分子中可含有超過 1 個以上的未飽和鍵，例子為乙烯基，烯丙基，甲基乙烯基，丁烯基，丁二烯基，戊烯基，己烯基，庚烯基，辛烯基，壬烯基，癸烯基，十二烯基或十八烯基。

C₁ - C₈ 烷氧基能是直鏈或含支鏈的，例如甲氧基，乙氧基，丙氧基，異丙氧基，丁氧基，異丁氧基，仲 - 丁氧基，叔 - 丁氧基，戊氧基，異戊氧基，己氧基，庚氧基，或辛氧基。較佳的為，例如 C₁ - C₆ 或特別是 C₁

五、發明說明(II)

- C₄ 烷氧基。C₁ - C₆ 烷氧基和 C₁ - C₄ 烷氧基具有相同於前述相當 C 原子數之定義者。

C₁ - C₄ 烷氧基 - C₁ - C₄ 烷氧基為，例如甲氧基乙氧基，甲氧基丙氧基，甲氧基丁氧基，乙氧基甲氧基，乙氧基乙氧基，乙氧基丙氧基，乙氧基丁氧基，丙氧基甲氧基，丙氧基乙氧基，丙氧基丙氧基，丙氧基丁氧基，丁氧基甲氧基，丁氧基乙氧基，丁氧基丙氧基或丁氧基丁氧基，尤其是甲氧基乙氧基及乙氧基乙氧基。

C₁ - C₈ 烷基硫能是直鏈或含支鏈的，例如甲基硫，乙基硫，丙基硫，異丙基硫，丁基硫，叔-丁基硫，己基硫或辛基硫，尤其是甲基硫。

鹵素為，例如氯，溴，和碘，尤其是氯。

經取代的苯基是在苯環上經取代一至五次的，例如一次，兩次或三次，尤其是一次或兩次。取代可在苯環的，例如第 2，3，4，5， 2，4， 2，5， 2，6， 3，4， 3，5， 2，4，6 或 3，4，5 位置發生。C₁ - C₈ 烷基，C₁ - C₄ 烷基 -，C₁ - C₈ 烷氧基，C₁ - C₈ 烷基硫及 C₁ - C₄ 烷氧基取代基具有如上所指的定義者。經取代苯基的例子為甲基苯基，二甲苯基，4 - 甲氧基苯基，2，4 - 和 2，5 - 二甲氧基苯基，乙基苯基和 4 - 烷氧基 - 2 - 甲基苯基。

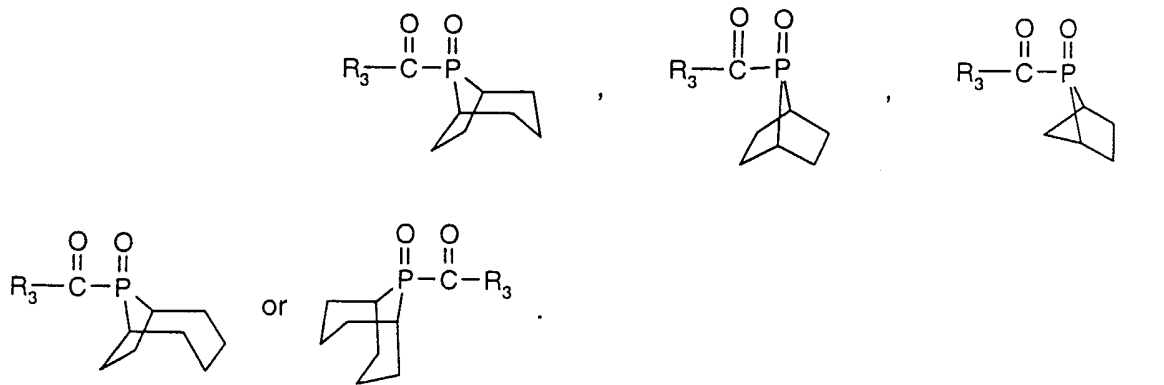
C₃ - C₁₂ 環烷基的例子為環戊基，環己基，環庚基，環辛基，環壬基，環癸基或環十二烷基，較佳的是環

五、發明說明(12)

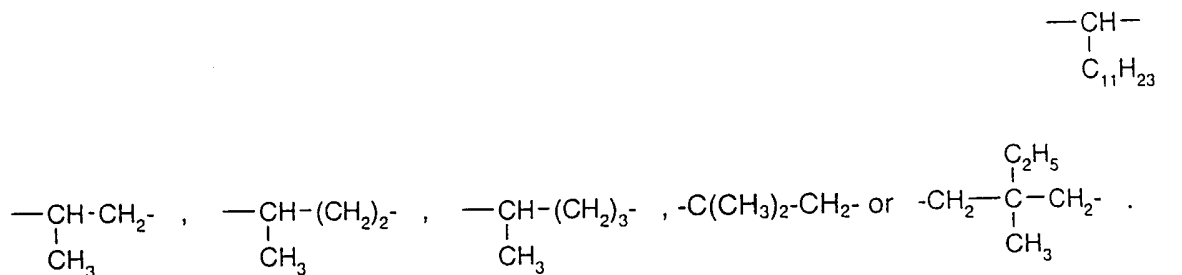
戊基和環己基。

R_1 和 R_2 為含 O - , S - 或 N - 之 5 - 或 6 - 元雜環時, 例子為呋喃基, 噻吩基, 吡咯基, 噁星基 (oxinyl), 二噁星基 (dioxinyl) 或吡啶基。

假使 R_1 和 R_2 一起為 $C_4 - C_8$ 烷撐, 且和其所鍵結的 P 原子形成一環形結構, 則此結構可不只包含單一環, 也包括架橋環, 例如

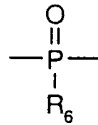


X 為 $C_1 - C_{18}$ 烷撐時, 其為線性或是含支鏈的, 例如甲撐, 乙撐, 丙撐, 異丙撐, 正 - 丁撐, 仲 - 丁撐, 異丁撐, 叔 - 丁撐, 戊撐, 己撐, 庚撐, 辛撐, 壬撐, 癸撐, 十二烷撐, 十四烷撐, 十七烷撐或十八烷撐。X 為 $C_1 - C_{12}$ 烷撐時, 例子為乙撐, 癸撐,



五、發明說明(13)

X 為由 $-O-$, $-S-$, $-NR_5-$,



或 $-SO_2-$ 所中斷之 $C_2 - C_{18}$ 烷撐時，結果可產生

如下的結構單元，像 $-CH_2 - O - CH_2 -$,

$-CH_2CH_2 - O - CH_2CH_2 -$,

$-[CH_2CH_2O]_y-$, 其中 $y = 1 - 9$,

$-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2 -$,

$-CH_2CH(CH_3)OCH_2CH(CH_3) -$,

$-CH_2 - S - CH_2 -$,

$-CH_2CH_2 - S - CH_2CH_2 -$,

$-CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2 -$,

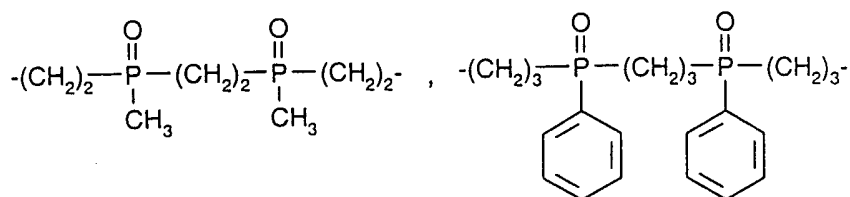
$-(CH_2)_3S(CH_2)_3S(CH_2)_3 -$,

$-CH_2 - (NR_5) - CH_2 -$,

$-CH_2CH_2(NR_5)CH_2CH_2 -$,

$-CH_2(P(O)R_6)CH_2 -$,

$-CH_2CH_2(P(O)R_6)CH_2CH_2 -$,



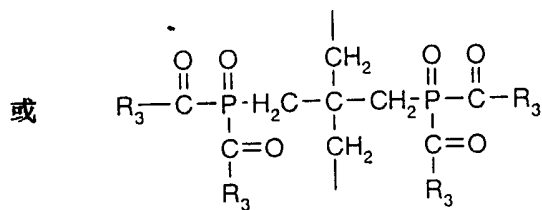
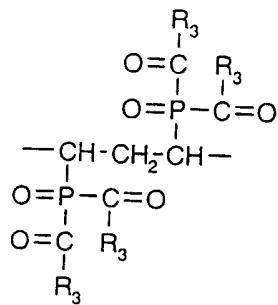
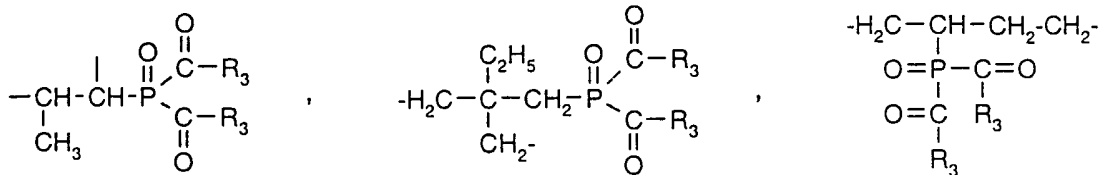
五、發明說明 (14)

- C H ₂ - S O ₂ - C H ₂ - 或

- C H ₂ C H ₂ - S O ₂ - C H ₂ C H ₂ - 。

由一個或兩個反應基 A 取代的 C ₁ - C ₈ 烷撐之例子

為：



其中 R ₃ 是如上所定義者。

苯基 - C ₁ - C ₄ 烷基為例如苯基甲基，苯基乙基，

苯基 (1 - 甲基) 乙 - 1 - 基或苯基 (1 , 1 - 二甲基)

五、發明說明(15)

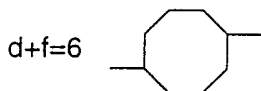
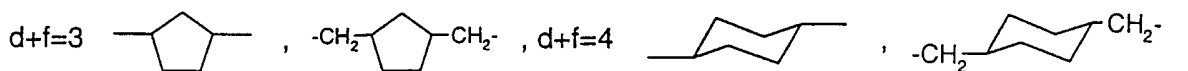
乙-1-基，尤其是萘基甲基。

C₁-C₄ 烷基苯基的例子為甲苯基，二甲苯基，三甲苯基，乙基苯基或二乙基苯基，較佳的是甲苯基或三甲苯基。C₁-C₄ 烷基萘基是經由甲基，弓基及／或丙基或丁基取代的萘基。

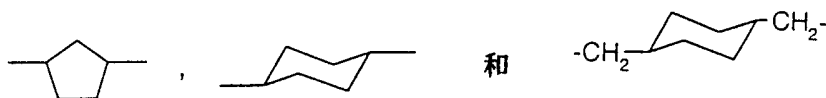
苯基-C₁-C₄ 烷氧基的例子為苄氧基，苯基乙氧基， α -甲基苄氧基或 α ， α -二甲基苄氧基，尤其是苄氧基。萘基-C₁-C₄ 烷氧基的例子為萘基甲氧基，或萘基乙氧基。

式 A₁ 的群基，其中 d 和 f 的總和為從 3 至 8，例子

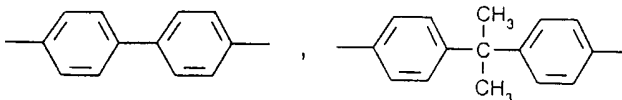
為：



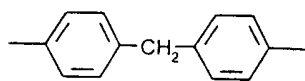
較佳的為



較佳的式 A₁ 群基為



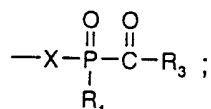
或



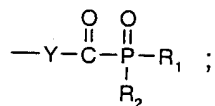
五、發明說明(16)

式 I 鹽基膦化氧化化合物的製備對於習於此項技藝的人來說是熟知的，如描述於 EP - A - 7, 508, 美國專利第 5, 218, 009; 4, 737, 593 和 4, 792, 632 號及 GB - A - 2, 259, 704 和 WO - A - 96 / 7662 號中。

較佳的式 I 化合物，其中 R_1 和 R_2 互不相關的分別為 $C_1 - C_{12}$ 烷基，苄基，未經取代或經由鹵素（尤其是 Cl）， $C_1 - C_8$ 烷基及／或 $C_1 - C_8$ 烷氧基取代一至四次的苯基，或是環己基或 $CO R_3$ ，或 R_1 是 OR_4 或



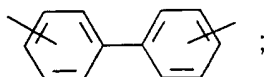
R_3 是苯基，其是未經取代的或經由 $C_1 - C_8$ 烷基，尤其是 $C_1 - C_4$ 烷基， $C_1 - C_8$ 烷氧基， $C_1 - C_8$ 烷基硫，尤其是 $C_1 - C_4$ 烷基硫及／或鹵素，尤其是氯取代一至四次的，或是一下式的群基：



R_4 是 $C_1 - C_8$ 烷基，尤其是 $C_1 - C_4$ 烷基，苯基或苄基；

五、發明說明(17)

X 是 $C_1 - C_{18}$ 烷撐，尤其是 $C_6 - C_{10}$ 烷撐，或一下式的群基

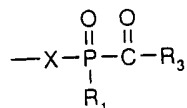


及 Y 是苯撐， $C_2 - C_{12}$ 烷撐或環己撐。

較有利的其它 I 化合物為那些如下所定義者，

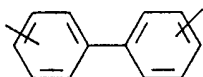
其中 R_1 和 R_2 互不相關的分別為 $C_1 - C_8$ 烷基，苯基，其是未經取代的或經由 $C_1 - C_4$ 烷基及／或 $C_1 - C_8$ 烷氧基取代一至四次的，或是環己基或一式 $CO R_3$ 的群基，或

R_1 是一下式的群基：



或 $-OR_4$ ；

R_3 是苯基，其是未經取代的，或由甲基及／或甲氧基取代一至四次的； R_4 是甲基，乙基或苯基；及 X 是 $C_6 - C_{10}$ 烷撐，或



應注意的式 I 化合物為那些如下所定義者：

其中 R_1 是 $CO R_3$ ， R_2 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基，及 R_3

五、發明說明 (18)

是苯基，其是經由 $C_1 - C_4$ 烷基或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代兩或三次的。

也特別有利的式 I 化合物為那些如下所定義者，其中 R_1 是 $CO R_3$ ， R_2 是苯基，其是未經取代的，或經由 $C_1 - C_4$ 烷基及 / 或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代的，及 R_3 是苯基，其是由 $C_1 - C_4$ 烷基或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代兩或三次的。

R_3 取代基為苯基的式 I 化合物特別有利的其是在第 2，6 或 2，4，6 位置。

適合製備分子複合化合物的式 I 化合物之例子為：

雙 (2，6 - 二甲氧基苯甲醯) 苯基膦化氧，

雙 (2，6 - 二甲氧基苯甲醯) (2，4，4 - 三甲基戊基) 膦化氧，

雙 (2，6 - 二甲氧基苯甲醯) - 正 - 丁基膦化氧，

雙 (2，6 - 二甲氧基苯甲醯) - (2 - 甲基丙 - 1 - 基) 膦化氧，

雙 (2，6 - 二甲氧基苯甲醯) - (1 - 甲基丙 - 1 - 基) 膦化氧，

雙 (2，6 - 二甲氧基苯甲醯) - 叔 - 丁基膦化氧，

雙 (2，6 - 二甲氧基苯甲醯) 環己基膦化氧，

雙 (2，6 - 二甲氧基苯甲醯) 辛基膦化氧，

雙 (2 - 甲氧基苯甲醯) (2 - 甲基丙 - 1 - 基) 膦化氧，

五、發明說明(19)

雙(2-甲氧基苯甲醯)(1-甲基丙-1-基)膦化氧

,

雙(2,6-二乙氧基苯甲醯)(2-甲基丙-1-基)

膦化氧,

雙(2,6-二乙氧基苯甲醯)(1-甲基丙-1-基)

膦化氧,

雙(2,6-二丁氧基苯甲醯)(2-甲基丙-1-基)

膦化氧,

雙(2,4-二甲氧基苯甲醯)(2-甲基丙-1-基)

膦化氧,

雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)苯基膦化氧,

2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基膦化氧,

雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)(2,4-二戊氧基苯

基)膦化氧,

雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)苄基膦化氧,

雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)-2-苯基丙基膦化氧,

雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)-2-苯基乙基膦化氧,

雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)苄基膦化氧,

雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)-2-苯基丙基膦化氧,

雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)-2-苯基乙基膦化氧,

2,6-二甲氧基苯甲醯苄基丁基膦化氧,

2,6-二甲氧基苯甲醯苄基辛基膦化氧,

雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)異丁基膦化氧,及

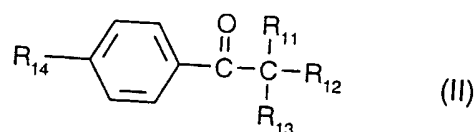
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

2, 6 - 二甲氧基苯甲醯 - 2, 4, 6 - 三甲基苯甲醯 -
正 - 丁基膦化氧。

α - 羥基酮化合物特別是式 I I 化合物：



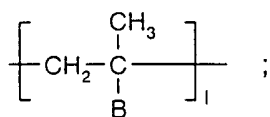
其中：

R_{11} 和 R_{12} 互不相關的分別為氫， $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基，
苯基， $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷氧基， $\text{OSiR}_{16}(\text{R}_{17})_2$ 或
 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q - \text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基，或
 R_{11} 和 R_{12} 一起和其所鍵結的 C 原子形成一環己基環
；

q 是一從 1 至 20 的數；

R_{13} 是 OH ， $\text{C}_1 - \text{C}_{16}$ 烷氧基或
 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q - \text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基；

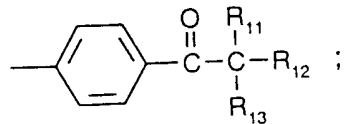
R_{14} 是氫， $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷基， $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷氧基，
 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{OR}_{15}$ ，一下式的群基
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) -$ 或



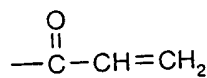
五、發明說明 (21)

l 是一從 2 至 10 的數；

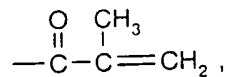
B 是一下式的反應基：



R₁₅ 是氫



或



R₁₆ 和 R₁₇ 互不相關的分別為 C₁ - C₈ 烷基或苯基。

C₁ - C₁₈ 烷基，C₁ - C₆ 烷基，C₁ - C₄ 烷基，C₁ - C₁₈ 烷氧基及 C₁ - C₆ 烷氧基具有如上所述之定義。

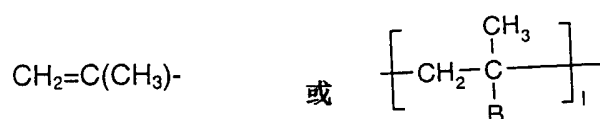
式 I' I α - 羥基酮化合物的製備對於習於此項技藝的人來說是熟知的，且描述於，例如 US 專利第 4,347,111 和 4,672,079 號，及 EP - A3002 號中。

有利的式 I I 化合物為如下所定義者：其中：

R₁₁ 和 R₁₂ 互不相關的分別為氫，C₁ - C₆ 烷基或苯基，或 R₁₁ 及 R₁₂ 一起和其所鍵結的碳原子形成一

五、發明說明 (22)

環己基環； R_{13} 是 OH；及 R_{14} 是氫， $C_1 - C_{12}$ 烷基， $C_1 - C_{12}$ 烷氧基，尤其是 $C_1 - C_4$ 烷氧基， $-OCH_2CH_2OR_{15}$ ，一下式的群基：



較佳的 II 化合物為如以下所定義者，其中 R_{11} 和 R_{12} 互不相關的分別為甲基或乙基，及 R_{11} 和 R_{12} 一起和其所鍵結的碳原子形成一環己基環； R_{13} 是氫及 R_{14} 是氫， $C_1 - C_4$ 烷基， $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $-OCH_2CH_2OH$ 。

適合於製備本發明分子複合化合物的式 II 化合物之例子為：

α -羥基環己基苯基酮，

2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮，

2-羥基-2-甲基-1-(4-異丙基苯基)丙酮，

2-羥基-2-甲基-1-(4-十二烷基苯基)丙酮，

及

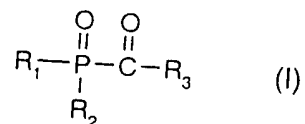
2-羥基-2-甲基-1-[(2-羥基乙氧基)苯基]

丙酮。

較佳的複合分子化合物為那些如下所定義者，其包括

五、發明說明(23)

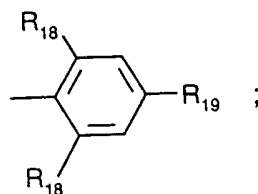
一式 I 單 - 或雙醯磷化氧：



其中：

R_1 和 R_2 互不相關的分別為 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基，苯基，其是未經取代的或由 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基及 / 或 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷氧基取代一次或兩次的；或是 COR_3 ；

R_3 是反應基：



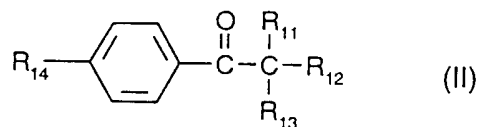
R_{18} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基，尤其是甲基或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷氧基，尤其是甲氧基；及

R_{19} 是氫或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基，尤其是甲基；

及

一式 II 的 α - 羥基酮化合物：

五、發明說明(24)



其中：

R_{11} 和 R_{12} 互不相關的分別為 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基，或
 R_{11} 和 R_{12} 一起和其所鏈結的碳原子形成一環己基環
 ；及

R_{14} 是氫。

除此之外，較佳的分子複合化合物為其中醯基磷化氧
 化合物為雙(2, 6-二甲氧基苯甲醯)(2, 4, 4-
 三甲基-戊基)-磷化氧或2, 4, 6-三甲基苯甲醯二
 苯基磷化氧，且 α -羥基酮化合物為一其中 R_{11} 和
 R_{12} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或 R_{11} 和 R_{12} 一起和其所鏈
 結的碳原子形成一環己基環， R_{13} 是 OH ，及 R_{14} 是
 氫的式 I I 化合物。

也較有利的分子複合化合物為其中醯基磷化氧化合物
 為雙(2, 6-二甲氧基苯甲醯)(2, 4, 4-三甲基
 戊基)磷化氧，雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯)(2,
 4-二己氧基苯基)磷化氧，雙(2, 4, 6-三甲基苯
 甲醯)(4-乙氧基苯基)磷化氧或2, 4, 6-三甲基
 苯甲醯二苯基磷化氧及 α -羥基酮化合物為 α -羥基環己
 基苯基酮或2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮。

特別有利的分子複合化合物為包括：

雙(2, 6-二甲氧基苯甲醯)(2, 4, 4-三甲基戊

五、發明說明(25)

基) 膦化氧和 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮;

雙(2, 6-二甲氧基苯甲醯)(2, 4, 4-三甲基戊基) 膦化氧和 α -羥基環己基苯基酮;

雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯) 苯基膦化氧和 α -羥基環己基苯基酮;

雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯) 苯基膦化氧和 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮;

2, 4, 6-三甲基苯甲醯二苯基膦化氧和 α -羥基環己基苯基酮;

2, 4, 6-三甲基苯甲醯二苯基膦化氧和 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮;

雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯)(4-乙氧基苯基) 膦化氧和 α -羥基環己基苯基酮;

雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯)(2, 4-二戊氧基苯基) 膦化氧和 α -羥基環己基苯基酮;

雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯)(2, 4-二己氧基苯基) 膦化氧和 α -羥基環己基苯基酮;

雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯)(2, 4-二戊氧基苯基) 膦化氧和 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮;

雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯)(2-甲基丙基) 膦化氧和 α -羥基環己基苯基酮;

雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯)(2-甲基丙基) 膦化氧和 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮;

五、發明說明 (26)

雙 (2 , 6 - 二甲氧基苯甲醯) (2 - 甲基丙基) 膦化氧
和 2 - 羥基 - 2 - 甲基 - 1 - 苯基丙酮 ; 和

雙 (2 , 6 - 二甲氧基苯甲醯) (2 - 甲基丙基) 膦化氧
和 α - 羥基環己基苯基酮。

依據本發明，此分子複合化合物可用作含乙烯未飽和
化合物或包含此一化合物之混合物光聚合反應的光起始劑
。其也可和另一光起始劑及 / 或其它添加劑配合使用。

因此，本發明提供一種光可聚合的組成物，包括：

(a) 至少一含乙烯鍵未飽和之光可聚合化合物，及

(b) 當作光起始劑之至少一分子複合化合物，包括一單
一，雙一或三醯膦化氧和一 α - 羥基酮化合物，

此組成物除了成份 (b) 外，也可能包括其它光起始劑及
/ 或其它添加劑。

此未飽和化合物可包括一種或多種烯烴雙鍵，其可是
低 (單體) 或高 (寡合) 分子量的。含一雙鍵單體的例子
為烷基或羥基烷基丙烯酸酯或甲丙烯酸酯，例如甲基，乙
基，丁基，2 - 乙基己基或 2 - 羥基乙基丙烯酸酯，異冰
片烯丙烯酸酯，甲基甲丙烯酸酯或乙基甲丙烯酸酯。矽酮
丙烯酸酯也是有利的。其它例子為丙烯腈，丙烯醯胺，甲
丙烯酸醯胺，N - 取代的 (甲) 丙烯醯胺，乙烯酯，像乙烯
乙酸酯，乙烯醚，像異丁基乙烯醚，苯乙烯，烷基 - 及鹵
化苯乙烯，N - 乙烯吡咯，乙烯氯化物或乙烯叉氯化物。

含有兩個或多個雙鍵單體的例子為乙二醇，丙二醇，

五、發明說明(21)

新戊二醇，六甲撐二醇的二丙烯酸酯，及雙酚 A 的二丙烯酸酯，及 4，4' - 雙（2 - 丙烯醯氧基乙氧基）二苯基丙烷，三甲醇丙烷三丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯，乙烯丙烯酸酯，二乙烯苯，二乙烯丁二酸酯，二烯丙基酞酸酯，三烯丙基磷酸酯，三烯丙基異氰尿酸酯或三（2 - 丙烯醯基乙基）異氰尿酸酯。

相當高分子量（寡聚物）之多未飽和化合物的例子為丙烯酸化環氧樹脂，丙烯酸化聚酯，含乙烯醇或環氧基的聚酯，及聚尿氨基甲酸乙酯和聚醚。未飽和寡聚物的其它例子為未飽和聚醚樹脂，其通常是由順丁烯二酸，酞酸和一個或多個二醇製備而得，且其具有分子量從約 500 至 3000。除此之外，其亦可能採用乙烯醚單體和寡聚物，和以聚酯，聚氨基甲酸乙酯，聚醚，聚乙烯醚和環氧化物為主鏈及順丁烯二酸酯終端的化合物。特別合適的為帶有乙烯醚基的寡聚物和聚合物的組合物，描述於 WO - 90 / 01512。然而，乙烯醚和順丁烯二酸官能基化的單體之共聚物也是合適的。這類化合物的未飽和寡聚物也可視作預聚合物。

特別合適的例子為乙烯化未飽和羧酸的酯，及多元醇或聚環氧化物，及在主鏈或側鏈上具有乙烯化未飽和基之聚合物，例如未飽和聚酯，聚醚胺和聚氨基甲酸乙酯，及其共聚物，烷醇酸酯，聚丁二烯和丁二烯共聚物，聚異戊二烯和異戊二烯共聚物，在側鏈上包含（甲）丙烯酸基的

五、發明說明 (18)

聚合物和共聚物，及也包括這些聚合物一個或多個之混合物。

未飽和羧酸的例子為丙烯酸，甲丙烯酸，巴豆酸，衣康酸，肉桂酸，及未飽和的脂肪酸，像亞油酸或油酸。丙烯酸和甲丙烯酸是較佳的。

合適的多元醇是芳香系，及特別是脂肪系和環脂系多元醇。芳香系多元醇的例子為氫醌，4，4'-二羟基聯苯基，2，2-二(4-羟基苯基)丙烷，及酚醛樹脂和酚醛化合物 (resols)。聚環氧化物的例子為那些以上述多元醇為基礎的化合物，尤其是芳香系多元醇，及表氯醇。其它合適的多元醇在聚合物鏈上或側鏈上包含羟基的聚合物和共聚物，例子為聚乙醇及其共聚物，或其聚羟基烷基甲丙烯酸酯或其共聚物。其它合適的多元醇為具有羟基終端基的寡聚合酯。

脂肪系及環脂系多元醇的例子為烷撐二醇，較佳的具有2至12個碳原子，像乙二醇，1，2-或1，3-丙二醇，1，2-，1，3-或1，4-丁二醇，戊二醇，己二醇，辛二醇，癸二醇，二乙二醇，三乙二醇，具有分子量較佳在200至1500間的聚乙撐二醇，1，3-環戊烷二醇，1，2-，1，3-或1，4-環己二醇，1，4-二羟基甲基環己烷，丙三醇，三(β -羟基乙基)胺，三甲醇辛烷，三甲醇丙烷，季戊四醇，二季戊四醇和山梨糖醇。

五、發明說明(29)

多元醇可由一個或不同的未飽和羧酸部份或全部酯化的，對於部份酯，游離羥基可是經改質的，例如由其它羧酸醚化或酯化的。

酯的例子為：

三甲醇丙烷三丙烯酸酯，三甲醇乙烷三丙烯酸酯，三甲醇丙烷三甲丙烯酸酯，三甲醇乙烷三甲丙烯酸酯，四甲撐二醇二甲丙烯酸酯，三乙撐二醇二甲丙烯酸酯，四乙撐二醇二丙烯酸酯，季戊四醇二丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，季戊四醇四丙烯酸酯，二季戊四醇二丙烯酸酯，二季戊四醇三丙烯酸酯，二季戊四醇四丙烯酸酯，二季戊四醇五丙烯酸酯，二季戊四醇六丙烯酸酯，三季戊四醇八丙烯酸酯，季戊四醇二甲丙烯酸酯，季戊四醇三甲丙烯酸酯，二季戊四醇二甲丙烯酸酯，二季戊四醇四甲丙烯酸酯，三季戊四醇八甲丙烯酸酯，季戊四醇二衣康酸酯，二季戊四醇三衣康酸酯，二季戊四醇五衣康酸酯，二季戊四醇六衣康酸酯，乙二醇二丙烯酸酯，1,3-丁二醇二丙烯酸酯，1,3-丁二醇二甲丙烯酸酯，1,4-丁二醇二衣康酸酯，山梨糖醇三丙烯酸酯，山梨糖醇四丙烯酸酯，季戊四醇-改質的三丙烯酸酯，山梨糖醇四-甲丙烯酸酯，山梨糖醇五丙烯酸酯，山梨糖醇六丙烯酸酯，寡聚合酯丙烯酸酯和甲丙烯酸酯，丙三醇二丙烯酸酯和三丙烯酸酯，1,4-環己烷二丙烯酸酯，聚乙二醇的聯丙烯酸酯和聯甲丙烯酸酯，分子量為從200至1500，或其混合物。

五、發明說明 (30)

也適合的成份 (a) 是相同或不同的未飽和羧酸和芳香系，環脂系及脂肪系聚胺所形成的鹽胺，較佳的具有 2 至 6 個，尤其是 2 至 4 個胺基。這些聚胺的例子為乙撐二胺，1, 2 - 或 1, 3 - 丙撐二胺，1, 2 - , 1, 3 - 或 1, 4 - 丁撐二胺，1, 5 - 戊撐二胺，1, 6 - 己撐二胺，辛撐二胺，十二烷撐二胺，1, 4 - 二胺基環己烷，異佛爾酮二胺，苯撐二胺，聯苯撐二胺，二 - β - 胺基乙基醚，二乙撐三胺，三乙撐四胺，二 (β - 胺基乙氧基) - 或二 (β - 胺基丙氧基) 乙烷。其它合適聚胺為聚合物及共聚物，較佳的在側鏈上具有其它胺基，及具有胺基終端基的寡聚合鹽胺。這些未飽和鹽胺的例子為甲撐聯丙烯鹽胺，1, 6 - 六甲撐聯丙烯鹽胺，二乙撐三胺三甲丙烯鹽胺，聯 (甲丙烯鹽胺基丙氧基) 乙烷， β - 甲丙烯鹽胺基乙基甲丙烯酸酯和 N - [(β - 羥基乙氧基) 乙基] 丙烯鹽胺。

合適未飽和聚酯和聚鹽胺是衍生自，例如由順丁烯二酸及由二醇或二胺。一些順丁烯二酸能由其它二羧酸取代。其能和含乙烯基未飽和共單體一起使用，例如苯乙烯。聚酯和聚鹽胺也可由二羧酸和由含乙烯基未飽和二醇或二胺衍生而得，尤其是由那些具有長鏈的化合物，例如具有 6 至 20 個碳原子。聚氨基甲酸乙酯的例子為那些飽和或未飽和二異氰酸酯及未飽和，或分別飽和二醇的化合物。

聚丁二烯和聚異戊二烯，及其共聚物是習知的，合適

五、發明說明(31)

共單體的例子為烯烴，像乙烯，丙烯，丁烯和己烯，(甲)丙烯酸酯，丙烯腈，苯乙烯或乙烯氯化物。在側鏈上具有(甲)丙烯酸酯的聚合物同樣也是習知的，它們為，例如以醇酸樹脂和(甲)丙烯酸為基礎之環氧樹脂的反應產物，或可為其乙烯醇或羥基烷基衍生物的均一或共聚物，其是以(甲)丙烯酸酯化的，或可是(甲)丙烯酸酯的均一及共聚物，其是以羥基烷基(甲)丙烯酸酯酯化的。

光可聚合化合物可單獨使用或以任何混合物的型式使用。較佳的是使用多元醇(甲)丙烯酸酯的混合物。

黏合劑可加入至此新穎組成物中，且當此光可聚合化合物是液體或黏稠物質是特別方便的。黏合劑的加入量可為，例如5-95%，較佳的10-90%，尤其是40-90%重量百分比(相對於整個固體含量)。黏合劑的選擇是依據應用領域範圍及所需性質而定，像在水溶液或有機溶劑系統的發展能力，對於基質的黏著性及對於氧的敏感度而定。

合適黏合劑的例子為具有分子量約5000至2000000的聚合物，較佳的是10000至1000000。例子為丙烯酸酯及甲丙烯酸酯的均一及共聚物，例如甲基甲丙烯酸酯/乙基丙烯酸酯/甲丙烯酸，聚(烷基甲丙烯酸酯)，聚(烷基丙烯酸酯)的共聚物；纖維素酯和纖維素醚，像纖維素乙酸酯，纖維素乙醚丁酸酯，甲基纖維素，乙基纖維素；聚乙烯丁縮醛，聚乙烯

五、發明說明 (32)

縮甲醛，環化橡膠，聚醚，像聚乙烯氧化物，聚丙烯氧化物及聚四氫呋喃；聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚氨基甲酸乙酯，氯化聚烯烴，聚氯乙烯，乙烯氯化物／乙烯叉氯化物共聚物，乙烯叉氯化物和丙烯腈，甲基甲丙烯酸酯和乙烯乙酸酯，聚乙烯乙酸酯，共聚合（乙烯－乙烯乙酸酯）的共聚物，聚合物，像聚己酸內鹽胺及聚（六甲撐己二鹽胺）及聚酯，像聚（乙二醇對酞酸酯）和聚（六甲撐二醇丁二酸酯）。

未飽和化合物也可用作和非－光可聚合、薄膜形成成份的混合物，這些為，例如物環染色聚合物或其於有機溶劑中的溶液，例如硝基纖維素或纖維素乙鹽丁酸酯。然而，它們也可是化學及／或熱可硬化（熱－硬化）樹脂，例子為聚異氰酸酯，聚環氧化物及密胺樹脂。同時使用熱－可硬化樹脂對於習知混成系統的應用是重要的，此系統第一步是光聚合的，然後第二步藉由之後的熱處理交聯。

本發明的光起劑也適合於氧化乾燥系統硬化之起始劑，如描述於 Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen [Text of paints and coatings] Volume III, 296-328, Verlag W.A. Colomb in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976)。

除了光起劑外，此光可聚合混合物可包括各種的添加劑，其例子為熱抑制劑（其作用為防止過早聚合化，實例為氫醌，氫醌衍生物，p－甲氧基酚，β－萘酚或立體位

五、發明說明 (33)

阻酚，像 2，6 - 二（叔 - 丁基） - p - 甲酚。為了增加在黑暗中貯存的穩定性，亦可能使用，例如銅化合物，像苯酸銅，硬脂酸銅或辛酸銅，磷化合物，例如三苯基膦，三丁基膦，三乙基亞磷酸鹽，三苯基亞磷酸鹽或三苄基亞磷酸鹽，四級銨化合物，像四甲基氯化銨或三甲基苄氯化銨或羥基胺衍生物，例如 N - 二乙基羥基胺。為了排除聚合化時空氣中的氧，可能加入石蠟或類似石蠟的物質（在聚合物中是不溶的）以在聚合化開始時遷移表面形成一透明的表層，其可防止空氣進入。亦可能採用氧不穿透層。可少量加入的光穩定劑為 UV 吸收劑，例如羥基苯基苯並三唑，羥基苯基苯並苯酮，乙二醯胺或羥基苯基 - s - 三嗪型式的化合物。這些化合物能各別使用或以混合物型式應用，如和立體位阻胺（HALS）混合，或不混合使用。

這些 UV 吸收劑和光穩定劑的例子為：

1. 2 - （2' - 羥基苯基）苯並三唑，例如 2 - （2' - 羥基 - 5' - 甲基苯基） - 苯並三唑，2 - （3'，5' - 二 - 叔 - 丁基 - 2' - 羥基苯基）苯並三唑，2 - （5' - 叔 - 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 - 叔 - 丁基 - 2' - 羥基苯基） - 5 - 氯化苯並三唑，2 - （3' - 叔 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - 甲基苯基） - 5 - 氯化苯並三唑，2 - （3' - 仲 - 丁基 - 5' - 叔 - 丁基 - 2' - 羥

五、發明說明(34)

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 - 叔 - 戊基 - 2' - 羥基苯基) 苯並三唑，2 - (3'，5' - 雙 - (α，α - 二甲基苄基) - 2' - 羥基苯基) - 苯並三唑，2 - (3' - 叔 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - (2 - 辛氧基羰基乙基) 苯基) - 5 - 氯化苯並三唑，2 - (3' - 叔 - 丁基 - 5' - [2 - (2 - 乙基己氧基) 羰基乙基] - 2' - 羥基苯基) - 5 - 氯化苯並三唑，2 - (3' - 叔 - 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' - 叔 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - (2 - 甲氧基羰基乙基) 苯基) - 苯並三唑，2 - (3' - 叔 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - (2 - 辛氧基羰基乙基) 苯基) 苯並三唑，2 - (3' - 叔 - 丁基 - 5' - [2 - (2 - 乙基己氧基) 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，及 2 - (3' - 叔 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - (2 - 異辛氧基羰基乙基) 苯基) 苯並三唑的混合物，2，2' - 甲撐雙 [4 - (1，1，3，3 - 四甲基丁基) - 6 - 苯並三唑 - 2 - 基酚]；2 - [3' - 叔 - 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 的交酯化產物； $[R - CH_2CH_2 - COO(CH_2)_3]_2 -$ ，其中 $R = 3' - 叔 - 丁基 - 4' - 羥基 - 5' - 2H -$

五、發明說明(35)

苯並三唑-2-基-苯基。

2,2-羥基苯並苯酮，例如4-羥基-，4-甲氧基-，4-辛氧基-，4-癸氧基-，4-十二烷氧基-，4-苄氧基-，4,2',4'-三羥基-及2'-羥基-4,4'-二甲氧基衍生物。

3. 未經取代的或經取代的苯甲酸酯，例如4-叔-丁基苯基水楊酸酯，苯基水楊酸酯，辛基苯基水楊酸酯，二苯甲醯間苯二酚，雙(4-叔-丁基苯甲醯)間苯二酚，苯甲醯間苯二酚，2,4-二-叔-丁基苯基3,5-二-叔-丁基-4-羥基-苯甲酸鹽，十六烷基3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲酸鹽，十八烷基3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲酸鹽，及2-甲基-4,6-二-叔-丁基苯基3,5-二-叔-丁基-4-羥基苯甲酸鹽。

4. 丙烯酸酯，例如異辛基或乙基 α -氟基- β ， β -二苯基丙烯酸酯，甲基 α -碓甲氧基肉桂酸酯，丁基或甲基 α -氟基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸酯，甲基 α -碓甲氧基-p-甲氧基肉桂酸酯和N-(β -碓甲氧基- β -氟乙烯)-2-甲基-吡啶。

5. 立體位阻胺，例如雙-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯，雙-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)丁二酸酯，雙-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)癸二酸酯，雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)

五、發明說明(36)

正 - 丁基 - 3, 5 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 羥基苄基丙二酸酯, 1 - 羥基乙基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 羥基哌啶和丁二酸的凝縮產物, N, N' - 雙 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 六甲撐 - 二胺和 4 - 叔 - 辛基胺基 - 2, 6 - 二氯 - 1, 3, 5 - s - 三嗪的凝縮產物, 二 - (2, 2, 6, 6 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 氮川三乙酸酯, 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 - 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 - 叔 - 丁基苄基) 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 - 四甲基哌啶基) 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) 六甲撐二胺和 4 - 嗎啉基 - 2, 6 - 二氯 - 1, 3, 5 - 三嗪的凝縮產物, 2 - 氯 - 4, 6 - 二 - (4 - 正 - 丁基胺基 - 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) 乙烷的凝縮產物, 2 - 氯 - 4, 6 - 二 - (4 - 正 - 丁基胺基 - 1, 2, 2, 6

五、發明說明(37)

， 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 凝 縮 產 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 啶 - 2 , 5 - 二 酮 和 3 - 十 二 烷 基 - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - 五 - 甲 基 - 4 - 哌 啶 基) - 吡 咯 啶 - 2 , 5 - 二 酮 。

6 . 乙 二 醯 胺 , 例 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 - 叔 - 丁 基 草 醯 替 苯 胺 , 2 , 2 ' - 二 (十 二 烷 氧 基) - 5 , 5 ' - 二 - 叔 - 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 - 叔 - 丁 基 - 2 ' - 乙 基 草 醯 替 苯 胺 和 其 和 2 - 乙 氧 基 - 2 ' - 乙 基 - 5 , 4 ' - 二 - 叔 - 丁 基 草 醯 替 苯 胺 的 混 合 物 , o - 和 p - 甲 氧 基 - 和 o - 及 p - 乙 氧 基 - 二 取 代 的 草 醯 替 苯 胺 混 合 物 。

7 . 2 - (2 - 羥 基 苯 基) - 1 , 3 , 5 - 三 嗪 , 例 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

五、發明說明 (38)

- 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 - (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 - 十二烷基 / 十二烷基氧基 - (2 - 羥基丙基) 氧基 - 2 - 羥基苯基] - 4, 6 - 雙 (2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪。

8. 亞磷酸酯和膦酸酯, 例如三苯基亞磷酸酯, 二苯基烷基亞磷酸酯, 苯基二烷基亞磷酸酯, 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, 二硬脂酰季戊四基二亞磷酸酯, 三 (2, 4 - 二 - 叔 - 丁基苯基) 亞磷酸酯, 二異癸基季戊四基二亞磷酸酯, 雙 (2, 4 - 二 - 叔 - 丁基苯基) 季戊四基二亞磷酸酯, 雙 (2, 6 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 甲基苯基) 季戊四基二亞磷酸酯, 雙 - 異癸氧基季戊四基二亞磷酸酯, 雙 (2, 4 - 二 - 叔 - 丁基 - 6 - 甲基苯基) 季戊四基二亞磷酸酯, 雙 (2, 4, 6 - 三 - 叔 - 丁基苯基) 季戊四基二亞磷酸酯, 三硬脂酰基山梨糖醇基三亞磷酸酯, 四 (2, 4 - 二 - 叔 -

五、發明說明(39)

丁基苯基) - 4, 4' - 聯苯撐二膦酸酯, 6 - 異辛氧基 - 2, 4, 8, 10 - 四 - 叔 - 丁基 - 12 H - 二苯並 [d · g] - 1, 3, 2 - 二氧雜膦酸酯, 6 - 氟 - 2, 4, 8, 10 - 四 - 叔 - 丁基 - 12 - 甲基二苯並 [d · g] - 1, 3, 2 - 二氧雜膦酸酯, 雙 (2, 4 - 二 - 叔 - 丁基 - 6 - 甲基苯基) 甲基亞磷酸酯和雙 (2, 4 - 二 - 叔 - 丁基 - 6 - 甲基苯基) 乙基亞磷酸酯。

因此, 本發明也提供一種光可聚合的組成物, 包括一當作光起始劑之至少一分子複合化合物, 其含有單-, 雙- 或三- 鹼磷化氧化合物和一 α - 羥基酮化合物, 也含有一選自下列組成之 UV 吸收劑: 以 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶為基礎之羥基苯基 - s - 三嗪及 / 或羥基 - 苯基苯並三嗪及 / 或立體位阻胺。

為了加速光聚合作用, 亦可能加入胺, 例如三乙醇胺, N - 甲基二乙醇胺, p - 二甲基胺基苯甲酸酯或 Michler's 酮。胺的作用能由加入苯並苯酮型式之芳香系酮而加強。能夠用作氧清潔劑胺的例子為經取代的 N, N - 二烷基苯胺 (描述於 EP - A - 339, 841)。其它加速劑, 共起始劑及自動氧化劑為, 例如硫醇, 硫醚, 二硫化物及膦, (描述於例如 EP - A - 438, 123 和 GB - A - 2, 180, 358。光聚合反應也能由加入其它能移轉或加寬光譜敏感度之光敏感劑而加速, 這些特別是芳香系羧醯化合物, 像, 例如苯並苯酮, 硫代山嘧酮

五、發明說明 (40)

， 蒽 醌 及 3 - 鹽 基 香 豆 素 衍 生 物 及 3 - (芳 鹽 基 甲 撐) 噻 啉 啞 啞 啞 ， 但 也 包 括 曙 紅 ， 若 丹 明 及 赤 鮮 紅 染 料 。

硬 化 的 程 序 特 別 是 能 由 經 染 色 的 組 成 物 (例 如 以 二 氧 化 鈦 染 色) 輔 助 ， 也 能 由 加 入 一 在 熱 條 件 下 會 形 成 游 離 反 應 基 的 成 份 輔 助 ， 例 如 偶 氮 化 合 物 ， 像 2 ， 2 ' - 偶 氮 雙 (4 - 甲 氧 基 - 2 ， 4 - 二 甲 基 戊 腈) ， 三 氮 烯 ， 二 偶 氮 硫 化 物 ， 五 吡 二 烯 或 過 氧 化 物 ， 例 如 過 氧 化 氫 或 過 氧 碳 酸 酯 ， 例 如 叔 - 丁 基 過 氧 化 氫 (描 述 於 例 如 E P - A - 2 4 5 ， 6 3 9) 。

本 發 明 的 組 成 物 也 可 包 含 一 光 可 還 原 染 料 ， 例 如 夾 氧 雜 蒽 ， 苯 並 夾 氧 雜 蒽 ， 苯 並 硫 代 夾 氧 雜 蒽 ， 噻 嗪 ， 焦 寧 或 噻 啞 啞 或 吡 啞 啞 染 料 ， 及 / 或 可 由 光 線 解 離 的 三 鹵 化 甲 基 化 合 物 。 類 似 的 組 成 物 描 述 於 ， 例 如 E P - A - 4 4 5 ， 6 2 4 。

其 它 傳 統 添 加 劑 (依 據 所 欲 用 途) 為 螢 光 漂 白 劑 ， 填 充 劑 ， 色 料 ， 染 料 ， 潤 溼 劑 及 均 染 輔 助 劑 。 為 硬 化 厚 及 經 染 色 的 塗 覆 物 ， 適 當 的 是 加 入 玻 璃 微 球 或 粉 碎 的 破 璃 纖 維 (描 述 於 例 如 U S - A - 5 ， 0 1 3 ， 7 6 8) 。

本 發 明 也 提 供 一 種 組 成 物 ， 包 括 用 作 成 份 (a) 的 至 少 一 含 乙 烯 未 飽 和 光 可 聚 合 化 合 物 ， 其 是 乳 化 或 溶 於 水 中 。

許 多 此 類 光 - 可 硬 化 水 溶 液 預 聚 物 分 散 液 的 變 異 分 散 液 已 商 業 化 生 產 。 預 聚 物 分 散 液 為 一 種 水 的 分 散 液 ， 且 至

五、發明說明 (41)

少一種預聚物分散於其中。在這些系統中，水的濃度為，例如從 5 至 80 % 重量百分比，特別是從 30 至 60 % 重量百分比。光—可硬化預聚物或預聚物混合物的濃度為，例如從 95 至 20 % 重量百分比，特別是從 70 至 40 % 重量百分比。在這些組成物中，水和預聚物的百分比總和在每一種情況下為 100，各種輔助劑及添加劑的變化量是依據最終目的。

光—可硬化、分散於水中之薄膜形成的預聚物，其也經常是溶解的，如預聚物分散液水溶液，為單一或多官能基、含乙烯未飽和預聚物，這些在水溶液預聚物分散液中是習知的且可由游離反應基起始反應，每 100 g 的預聚物含有從，例如 0.01 至 1.0 莫耳的可聚合雙鍵，其平均分子量為，例如至少 400，尤其是從 500 至 10000。然而，具有高分子量之預聚物也是合適的；例如使用含可聚合 C—C 雙鍵且具有最大酸數 10 的聚酯，含可聚合 C—C 雙鍵的聚醚，聚環氧化物之含羟基反應產物（每一莫耳含至少兩個環氧化物群基，且具有至少一 α ， β —含乙烯未飽和羧酸），含 α ， β —乙烯化未飽和丙烯酸反應基之聚氨基甲酸乙酯（甲）丙烯酸酯和丙烯酸共聚物，這些描述於 EP—A—12,339。同樣地也可使用這些預聚物的混合物。同樣地也適合的為描述於 EP—A—33,896 的可聚合預聚物，其為具有平均分子量至少 600，羟基含量從 0.2 至 15 %，及可聚合

五、發明說明 (42)

C - C 雙鍵含量從 0.01 至 0.8 莫耳 (每 100 克的預聚物) 之可聚合預聚物的硫代醚加成物。其它合適的水溶液分散液 (基於特定的烷基 (甲) 丙烯酸酯聚合物) 為描述於 EP - A - 41, 125, 合適的尿烷丙烯酸酯之水 - 分散、光可硬化預聚物可於 DE - A - 29, 36, 039 中發現。這些光 - 可硬化水溶液預聚物分散液也可包含當作其它添加劑之分散液輔助劑, 乳化劑, 抗氧化劑, 光穩定劑, 染料, 色素, 填充劑, 例如滑石、石膏、矽酸、尖紅石、碳黑、氧化鋅、氧化鐵, 反應加速劑, 均勻劑, 潤滑劑, 潤溼劑, 稠化劑, 粗糙劑, 抗發泡劑及其它塗料技藝上的傳統輔助劑。適合的分散液輔助劑為水溶性有機化合物, 其是高分子量的, 且具有極性基, 例子為聚乙烯醇, 聚乙烯吡咯烷酮及纖維素醚。能夠使用的乳化劑為非離子乳化劑, 假使需要, 可加入離子乳化劑。

此光可聚合的組成物包含光起始劑 (b), 其量方便的為從 0.05 至 15% 重量百分比, 較佳地從 0.1 至 5% 重量百分比 (依據組成物重量計算)。

在特定的情況下, 有利的是除了本發明的分子複合光起始劑化合物外, 使用其它習知光起始劑, 例如苯並苯酮, 乙醯苯酮衍生物, 例如 α -羥基環烷基苯基酮, 二烷氧基乙醯苯酮, α -羥基-或 α -胺基乙醯苯酮, 4-芳醯基-1, 3-二噁烷, 苯甲醯苯甲醇烷基醚及聯苯甲醯縮酮, 單醯基氧化膦, 聯醯基氧化膦, 鐵烯 (ferrocenes

五、發明說明 (43)

), 鐵烯。

當本發明的分子複合光起始劑應用於混合系統時, 可使用除了本發明的游離 - 光線可硬化劑外之陽離子光起始劑, 像苯甲醯過氧化物, 芳香系銻, 磷或銻鹽或環五二烯砷鐵 (I I) 複合物鹽。

此光可聚合組成物可用於各種的目的, 例如印刷油墨, 透明最終處理物, 白色最終處理物, 例如用於木材或金屬, 及當作塗覆物質, 像用於紙張, 木材, 金屬或塑膠, 用於道路標示或建築物標示的日光 - 可硬化塗覆物, 用於照像再現技藝, 全圖記錄物質, 顯像記錄技藝, 或用於製備印刷板 (其能以有機溶劑或鹼金屬水溶液顯像), 製備用於螢幕印刷的光罩, 當作牙科填充組成物, 黏附劑, 包括壓感性黏附劑, 積層樹脂, 蝕刻抵抗劑或永久抵抗劑, 及當作電子電路的焊球罩, 以大量硬化 (在透明模型中 U V 硬化), 或立體石印術製備三維物品, 這些描述於, 例如 U S 專利第 4, 5 7 5, 3 3 0; 用於製備複合物質 (例如苯乙烯聚酯, 假使需要, 可包含玻璃纖維及 / 或其它纖維, 及其它輔助劑), 及其它厚層組成物, 用於塗覆或密封電子成份, 或用作光學纖維的塗覆物。本發明的分子複合化合物可另外用作乳液聚合反應的起始劑, 用作液晶單體和寡聚物固定次序狀態的聚合起始劑, 或用作固定染料至有機物質上的起始劑。

在表面塗覆物質中, 經常使用預聚物和聚未飽和單體

五、發明說明 (44)

的混合物，其可另外包括一單一未飽和單體。在此預聚物主要決定了塗覆物薄膜的性質，經由改變此預聚物，一個熟悉此項技藝之人能夠影響硬化薄膜的性質。聚未飽和單體扮演一交聯劑的功能，其導致此薄膜是不溶的。此單一未飽和單體扮演反應稀釋劑，其用於減低黏稠度而不需使用一溶劑。

未飽和聚酯樹脂經常是和一單一未飽和單體，較佳的和苯乙烯一起使用，以一兩成份（兩個包裝物）系統使用。對於光阻抗劑，則經常使用特定單一成份系統，例如聚順丁烯二亞胺，聚查耳酮或聚醯亞胺，描述於 D E - A - 2 3 , 0 8 , 8 3 0 。

本發明的分子複合化合物可用作游離－反應基光起始劑或用於光－可硬化粉末塗覆物的聚合反應系統。此粉末塗覆物能以固態樹脂及含反應性雙鍵的單體為基礎，例如順丁烯二酸酯，乙烯醚，丙烯酸酯，丙烯酸醯胺及其混合物。游離－反應基 U V - 可硬化粉末塗覆物可混合未飽和聚酯樹脂和固體丙烯酸醯胺（例如甲基甲基丙烯酸基乙醇酸鹽）和一本發明之游離－反應基起始劑配方而成，此一配方已描述於，例如 " Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by M. Wittig和 Th. Gohmann。類似地，此游離－反應基 U V - 可化粉末塗覆物能由混合未飽和聚酯樹脂和固體丙烯酸酯，甲丙烯酸酯或乙烯醚，及一本發明的光起始

五、發明說明 (45)

劑配方而成，此粉末塗覆物也可包括黏合劑，描述於，例如 D E - A - 4 2 , 2 8 , 5 1 4 和 E P - A - 6 3 6 , 6 6 9 。 U V - 可硬化的粉末塗覆物可另外包括白色或染色的色素，例如較佳的能使用尖紅石二氧化鈦，濃度為高至 5 0 % 重量百分比，使得硬化粉末塗覆物具有良好的遮蓋性。此步驟正常包括靜電或摩擦靜電噴覆粉至基層板上，（例如金屬或木材），加熱熔融粉末，之後形成一平滑的薄膜，以紫外光及／或可見光照射硬化此塗覆物（例如使用中壓水銀燈，金屬鹵化燈或氙燈）。此光可硬化粉末塗覆物比其它熱－可硬化相對產物所具有的特別優點為假使需要，可選定延緩粉末粒子熔融後的流動時間，以確保形成一平滑、高亮度的塗覆物。相對於熱－可硬化的系統，光－可硬化的粉末塗覆物可配方成較低溫熔融，而不會有不欲的生命週期減短效應。基於此項理由，它們也適合用作熱－敏感性基層板的塗覆物，例如木材或塑膠。除了本發明的分子複合起始劑外，粉末塗覆物配方也可包括 U V 吸收劑；適合的例子列於第 1 . - 8 段。

本發明的光可硬化組成物適於，例如當作所有類型基層板的塗覆物質，例如木材，織物，紙張，陶瓷，玻璃，塑膠，像聚酯，聚乙烯對酞酸酯，聚烯烴或纖維素乙酸酯，尤其適合薄膜型式應用，也適合施覆一保護層的金屬，像 A l , C u , N i , F e , Z n , M g 或 C o 及 G a A s , S i 或 S i O ₂，施覆的方式為顯像曝露法以

五、發明說明 (46)

產生一再生顯像。

基層板的塗覆可由施與一液體組成物、溶液或懸浮液至基層板上而施行。溶劑的選擇和濃度主要是依據組成物的型式和塗覆技藝而定；溶劑應是惰性的，亦即其不會和各個成份產生化學反應，且在塗覆後能夠再乾燥移去。合適溶劑的例子為酮，醚及酯，像甲基乙基酮，異丁基甲基酮，環戊酮，環己酮，N-甲基吡咯烷酮，二噁烷，四氫呋喃，2-甲氧基乙醇，2-乙氧基乙醇，1-甲氧基-2-丙醇，1,2-二甲氧基乙烷，乙酸乙酯，正-乙酸丁酯及3-乙氧基丙酸乙酯。此溶液是藉由習知塗覆技藝均勻的施用至基層板上，例如旋轉塗覆，浸漬塗覆，刮刀塗覆，幕簾塗覆 (curtain coating)，刷子塗覆，噴覆，尤其是靜電噴覆及反轉塗覆，也可用電泳沈積。也可能施用此光敏感層至一暫時、可撓性支撐物上，然後塗覆至最終基層板上，例如銅箔輾塗電路板，經由層壓而轉移此敏感層。

施用^{*}的量 (塗覆厚度) 和基層板的性質 (層狀支撐物) 是依據所欲的應用領域，塗覆物厚度的範圍一般是從 $0.1 \mu m$ 至超過 $10 \mu m$ 。

本發明的光-敏感性組成物發現可用作負片阻抗劑，對於光具有高度的敏感性，能夠在一鹼金屬水溶液界質中顯像而沒有膨脹。他們也適用電子元件的光阻抗劑 (電鍍，蝕刻阻抗，焊接阻抗)，製備印刷電路板，像透印板、

五、發明說明 (47)

或網印刷，及可用於化學研磨或當作製造積體電路時的微阻抗劑。可能使用的支撐物層及塗覆基層板的加工條件是可廣泛變化的。可用作照像資料記錄支撐物的實例包括，例如聚酯薄膜，纖維素乙酸酯或塑膠—塗覆的紙張；可用作製備印刷電路板的基層板為銅被覆的積層板，及適於製造積體電路的基層板為矽晶元 (wafer)。適用於照像物質及透印型式之基層板厚度一般從約 $0.5 \mu m$ 至 $10 \mu m$ ，然而適於印刷電路的厚度為從 $0.4 \mu m$ 至約 $2 \mu m$ 。

基層板塗覆後，接著移去溶劑，一般是用乾燥的方法，以留下一光阻塗覆物在基層板上。

“顯像性曝光”一詞包括經由一具有預定圖形的光罩曝光，例如一幻燈片，其是經由雷射光束曝光，雷射光束是例如以電腦控制在塗覆基層板的上方移動，以此方法可製得一顯像，及以一電腦控制的電子束照射。

物質經顯像性曝光後，及在顯像前，較有利的是熱處理一短暫時間。在此情況下，只有曝光的部份被熱硬化，所採用的溫度一般是 $50 - 150^\circ C$ ，較佳的是 $80 - 130^\circ C$ ，熱處理時間一般是 0.25 至 10 分鐘間。

此光可硬化組成物可另外用於製備所述的印刷板或光阻劑，例如描述於 DE - A - 40, 13, 358。在此方法中，組成物是短暫曝光於可見光，波長至少為 $400 nm$ ，不需光罩；此步驟是在影像性照射前或同時進行

五、發明說明(48)

。

曝光及選擇性的熱處理後，光敏感性塗覆的未曝光區域是以一顯像劑，用習知的方法移去。

如上所述，本發明的組成物可在鹼性水溶液界質中顯像。特別合適的水溶液—鹼顯像劑溶液為四烷基氫氧化銨，或鹼金屬矽酸鹽，磷酸鹽，氫氧化物及碳酸鹽的水溶液。假使需要，少量的潤溼劑及／或有機溶劑可加入至這些溶液中。可少量加入至顯像劑液體中之基本有機溶劑的例子為環己酮，2-乙氧基乙醇，甲苯，丙酮及這些溶劑的混合物。

光硬化對於印刷油墨是特別重要的，因為黏合劑的乾燥時間是生產圖形產品速率的關鍵因素，且應在秒的範圍內完成。UV—可硬化的油墨對於網版印刷是特別重要的。

如上所述，本發明的混合物也非常適合於製備印刷板，此項應用使用，例如可溶線性聚醯胺或苯乙烯／丁二烯及／或苯乙烯／異戊二烯橡膠，聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯（包含羧基），聚乙烯醇或氨基甲酸乙酯丙烯酸酯的混合物和光可聚合單體及一光阻劑一起使用，光可聚合單體的例子為丙烯醯胺，甲丙烯醯胺，丙烯酸酯或甲丙烯酸酯，這些系統的薄膜和薄板（溼或乾）是在原先印刷的負邊（或正邊）曝光，接著未硬化的部份使用適當的溶劑洗去。

五、發明說明(49)

另外一種使用光硬化的領域為金屬的塗覆，在此種情況下的例子為金屬板或金屬管，罐子或瓶蓋的塗覆；另一種領域為塑膠塗覆物的光硬化，例如以PVC為基礎之牆或地板的塗覆物。

紙張塗覆物光硬化的例子為標籤，記錄紙及書本封面無色塗覆物。

本發明化合物用於由複合組成物製備而得的成型物品之硬化同樣是有利的。這些複合組成物包括自支持性的母體物質，例如玻璃纖維織物，或者另外是植物纖維[cf. K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370]，這些纖維是以光可硬化配方浸漬。由複合組成物製成的成型物品（其是使用本發明化合物生產）具有高水平的機械穩定度和阻抗性。本發明的化合物也可用於如上所述製模、浸漬及塗覆組成物時的光硬化劑，例如描述於EP-A-7086。這些組成物的例子為微細的塗覆物樹脂，對硬化活性及黃化阻抗需有嚴格的要求，及纖維補強的模型，像，例如光散射板（其是平面或具有縱向或橫向的摺摺。製備這些模型物的技藝，像手工鋪設（lay-up）、噴霧鋪設（spray lay-up），離心澆灌或紡絲描述於，例如 P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe"（玻璃纖維補強塑膠），第610頁，Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967。能以此方法製備物品的例子為船，纖維板或以玻璃纖維補強

五、發明說明(50)

塑膠兩面塗覆之砧板，管子，容器等等。鑄模、浸漬和塗覆組成物的其它例子為用於鑄模含有玻璃纖維（GRP）的UP樹脂微細塗覆物，像浪狀板及紙積層板。紙積層板可以尿素樹脂或密胺樹脂為基礎。製備積層板前，微細塗覆物是在一支持物上製備（例如層狀）。本發明光可硬化組成物也可用於澆漬樹脂或用於嵌入物品，例如電子元件等等。其也可另外用於襯裡孔洞或管子。硬化的進行是使用中壓（MEDIUM-PRESSURE）水銀燈（如傳統的UV硬化所使用的）。然而，其特別有利的是使用較弱的燈管，例如TL 40W/03或TL 40W/05型式。這些燈管的強度大約相當於日光。也可能直接使用日光硬化。其它優點為此複合組成物能將部份硬化的部份由光源處移去，接著以全硬化成型。

此光可聚合組成物用於顯像技藝和用於製備資料載體之應用也是重要的。在這些應用中（如上所述），施用至支持物上的塗覆物（溼或乾）是經由光罩，使用UV或可見光照射，及以一溶劑（顯像劑）處理移去未照射的部份。此光可硬化層板於金屬的應用也可以電沈積進行，照射部份經由交聯而聚合，因此是不溶的，而能保持在支持物上。假使適當的染色，可形成可見圖像。當支持物是一金屬化層板時，在曝光和顯像後，未照射到的金屬可以蝕刻法移去，或以電鍍法補強；以此方法，可產生電子電路及光阻。

五、發明說明 (51)

本發明組成物的光敏感性一般是從約 U V 區域 (約 200 nm) 至約 600 nm 。合適的照射為，例如日光或人工光源的光，因此可採用許多不同型式的燈源。點光源或陣列光源 (燈毯) 也是適合的。例子為碳弧燈，氙弧燈，中一，高一及低一壓水銀燈，可能的話以金屬鹵化物塗覆 (金屬一鹵素燈) ，微波激發的金屬蒸氣燈，激發燈 (excimer) ，超級光化性螢光燈，螢光燈，氬氣白熱燈，電子閃光燈，照像地板燈，電子束及 X - 射線。燈至其曝光基層板的距離是依據應用型式及燈的輸出而定，且可為，例如 2 公分至 150 公分。也可使用如可見光區域之雷射。

因此，本發明也提供一種光聚合含至少一乙烯未飽和雙鍵之化合物的方法，包括以如上所述的照射本發明的組成物，使用光為從 200 至 600 nm 的範圍。

本發明也提供上述組成物於製備表面塗覆物質，油印墨，油印板，牙醫組成物及阻抗物質，及當作影像記錄物質，尤其是雷射記錄物質之應用。

本發明另外提供一種經塗覆的基層板，其在至少一表面以具有上述的組成物，及描述一種製備凸板影像的方法，其中經塗覆的基層板先進行影像曝光，然後以一溶劑移去未曝光的部份。曝光可經由一光罩，或直接使用雷射而不使用光罩。

本發明的分子複合化合物能輕易的加至將被硬化的配

五、發明說明(52)

方中。本發明的分子複合化合物一般除了各個成份外仍含有少量的不純物，這是因在製備過程中不純物仍然留在溶液中之故。因此，這些光起始劑也適用於非常敏感之應用。除此之外，本發明的分子複合化合物在貯存時具有良好的穩定性；在製備此分子複合化合物時，也可能是所形成本發明之分子複合結晶體和其製備時一種成份的混合物，例如含有式 I 和 I I 化合物之分子複合結晶體和式 I 化合物結晶體之混合物。這些混合物也可用作光起始劑。

以下的實例更仔細的說明本發明。在說明書的其餘部份和在申請專利範圍中，除非特別指明，所有的部份和百分比是以重量計算。

實例 1：雙（2，6－二甲氧基苯甲醯）－2，4，4－三甲基戊基膦化氧和 α －羥基環己基苯基酮的分子複合物

首先製備晶種，將雙（2，6－二甲氧基苯甲醯）－2，4，4－三甲基戊基膦化氧和 α －羥基環己基苯基酮以莫耳比例 1：1 溶於一含異辛烷和乙酸乙酯（重量比例 2：3：1）的混合物中，溫度為 80℃。由玻璃棒磨擦玻璃壁以開始結核，溫度為 53－55℃，直至結晶開始為止。以此方法所得的結晶體用作於第一次製備較大量分子複合物時的晶種。

製備較大量的分子複合結晶體：

385 克的雙（2，6－二甲氧基苯甲醯）－2，4

五、發明說明 (53)

， 4 - 三 甲 基 戊 基 膦 化 氧 和 1 6 5 克 的 α - 羥 基 環 己 基 苯 基 酮 溶 於 3 8 5 克 異 辛 烷 和 1 6 5 克 乙 酸 乙 酯 的 混 合 物 中 ， 溫 度 為 8 0 $^{\circ}\text{C}$ ， 冷 却 混 合 物 至 5 3 - 5 5 $^{\circ}\text{C}$ ， 在 此 溫 度 下 於 此 乳 液 中 ， 用 相 對 的 混 合 - 結 晶 改 質 物 種 下 晶 種 ， 然 後 結 晶 。 在 2 0 $^{\circ}\text{C}$ 過 濾 後 ， 產 物 以 溶 劑 混 合 物 洗 濯 ， 及 在 約 7 0 $^{\circ}\text{C}$ 和 5 0 m b a r 下 乾 燥 ， 可 得 5 3 0 克 的 乾 結 晶 產 物 ， 理 論 值 9 6 % 。 熔 點 (由 微 分 掃 描 量 熱 計 測 量 (Differential Scanning Calorimetry)) 為 9 0 $^{\circ}\text{C}$ ， 磷 成 份 為 4 . 4 7 % 。 雙 (2 , 6 - 二 甲 氧 基 苯 甲 鹽) - 2 , 4 , 4 - 三 甲 基 戊 基 膦 化 氧 成 份 是 7 1 % ， α - 羥 基 環 己 基 苯 基 酮 是 2 9 % 。 這 些 值 是 由 高 壓 液 體 層 析 法 測 得 (H P L C) 。 X - 射 線 結 構 分 析 (使 用 四 環 折 射 計 Philips PW 1100, Moka, 射 線 ($\lambda = 0.70926\text{\AA}$) 在 一 黃 色 小 片 狀 結 晶 體 上 進 行 ， 計 算 方 式 為 使 用 程 式 系 統 SHELX 86 (Sheldrick Gottingen) ， 測 出 具 有 群 基 距 離 P 2₁ / C 的 單 斜 結 晶 系 統 (International Tables for X-ray Crystallography, 1974, Vol. IV)) 。

式 $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{O}_7\text{P} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$; 分 子 量 : 6 9 4 . 8 0

每 個 單 元 含 有 4 個 分 子 ， 其 尺 寸 為 如 下 :

a ($\text{\AA}$) 1 7 . 5 1 4 (2) ; b ($\text{\AA}$) 1 0 . 5 1 8 (1) ; c ($\text{\AA}$) 2 0 . 9 1 2 (2) ;
 β ($^{\circ}$) 9 2 . 9 2 (1) ; V ($\text{\AA}^3$) 3 8 1 5 . 5 (

五、發明說明(54)

8)。

進一步精細計算可得 R 值為 0.047。

實例 2：雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)-2,4,4-三甲基戊基膦化氧和 α -羥基環己基苯基酮的分子複合物晶種為如實例 1 所製備者。

140 克的雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)-2,4,4-三甲基戊基膦化氧和 60 克的 α -羥基環己基苯基酮溶於一含 92 克甲基乙基酮(MEK)和 11 克水之混合物中，溫度為 30-35℃(在此水的存在非強制性的；假使使用純 MEK 也可得此複合物)。冷卻溶液至 20-23℃，及以合適之混合結晶改質物種下晶種，當明顯的結晶懸浮物開始形成，馬上慢慢的以 500 毫升的水稀釋。在 20℃ 下過濾後，可得 220 克的溼產物，以水洗濯和在約 70℃ 和 50 mbar 下乾燥，可得 200 克，亦即 >99% 的理論值之乾結晶產物，具有熔點 91℃(DSC)。雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)-2,4,4-三甲基戊基膦化氧的含量為 71%， α -羥基環己基苯基酮的含量為 29%(HPLC)。

實例 3：雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)-2,4,4-三甲基戊基膦化氧和 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的分子複合物

五、發明說明(55)

晶種是由溶解這些成份於乙酸乙酯（溫度為室溫，莫耳比例為 1 : 1）製備而得，加入己烷後開始結晶；所形成的混合物為由雙（2，6-二甲氧基苯甲醯）-2，4，4-三甲基戊基-膦化氧）和 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮組成的分子複合結晶物和雙（2，6-二甲氧基苯甲醯）-2，4，4-三甲基戊基膦化氧之結晶物混合而成。此結晶混合物適合當作製備較大量分子複合結晶物的晶種。

製備較大量分子複合結晶體

150 克的雙（2，6-二甲氧基苯甲醯）-2，4，4-三甲基戊基膦化氧和 50 克的 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮溶於一含 92 克甲基乙基酮和 11 克水之混合物中（溫度為 30 - 35 °C）（在此水的存在不是絕對必須的；假使使用純 MEK 也可製得複合物）。冷卻溶液至 5 °C，及以合適之混合結晶改質物種下晶種，當明顯的結晶懸浮物開始形成（5 °C），馬上慢慢的以 1000 毫升的水稀釋。在 20 °C 下過濾和在約 60 °C 和 50 mbar 下乾燥後，可得 194 克的，亦即 > 97 % 的理論值之乾結晶產物，具有熔點 73 °C（DSC）。磷含量 4.7 %。

X-射線結構分析（使用四環折射計 Philips PW 1100, Moka, 射線（ $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ ）在一小片狀無色結晶體上進行，計算方式為使用程式系統 SHELX 86 (Sheldrick

五、發明說明(56)

Gottingen) , 測出具有群基距離 $P 2_1 / C$ 的單斜結晶系統 (International Tables for X-ray Crystallography, 1974, Vol. IV)) 。

式 $C_{26}H_{35}O_7P \cdot C_{10}H_{12}O_2$; 分子量 :
654.73

每個單元含有 4 個分子 , 其尺寸為如下 :

a (Å) 17.828 (2) ; b (Å) 10.365 (1) ; c (Å) 19.592 (2) ;
 β (°) 95.46 (1) ; V (Å³) 3603.9 (8) 。

進一步精細計算可得 R 值為 0.042 。

實例 4 : 雙 (苯基) - 2 , 4 , 6 - 三甲基苯甲醯膦化氧和 α - 羥基環己基苯基酮的分子複合物

晶種是由慢慢冷卻一含雙 (苯基) - 2 , 4 , 6 - 三甲基苯甲醯膦化氧和 α - 羥基環己基苯基酮 (莫耳比例為 1 : 1) 溶於 ® Isopar E (含支鏈及不含支鏈鏈烷碳氫化合物 ; ESSO) 之溶液製備而得。

較大量分子複合結晶體的製備

100 克的雙 (苯基) - 2 , 4 , 6 - 三甲基苯甲醯膦化氧和 59 克的 α - 羥基環己基苯基酮溶於 200 毫升的 ® Isopar E 中 , 溫度為 80 °C 。結果溶液冷卻至 55 °C , 期間形成一雲狀乳液。將此乳液以相對等之混合 - 結晶

五、發明說明(57)

改質物種下晶種 (溫度為 $53 - 55^{\circ}\text{C}$) , 則結晶出一硬、淡黃色結晶物, 以均勻的速率冷卻結果懸浮液至室溫, 時間為 2 至 3 小時, 然後過濾。濾餅首先以 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ Isopar E, 然後以己烷洗濯。乾燥 (50°C 及 50 mbar) , 可得 150 克的產物 (相當於 94.3% 的理論值) , 熔點: 69.4°C (DSC) , 磷含量 5.5% 。

X-射線結構分析 (使用四環折射計 Philips PW 1100, Moka, 射線 ($\lambda = 0.70926\text{\AA}$) 進行, 計算方式為使用程式系統 SHELX 86 (Sheldrick Gottingen) , 測出具有群基距離 P I 的三斜結晶系統 (No.2 International Tables for X-ray Crystallography, 1974, Vol. IV)) 。

式 $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$; 分子量: 552.65 。

每個單元含有 2 個分子, 其尺寸為如下:

$a (\text{\AA}) 9.081$; $b (\text{\AA}) 11.436$; $c (\text{\AA}) 16.092 (2)$;

$\alpha (^{\circ}) 91.98$; $\beta (^{\circ}) 101.05$; $\gamma (^{\circ}) 109.50$; $V (\text{\AA}^3) 1537.3$ 。

進一步精細計算可得 R 值為 0.051 。

經由氫鍵所形成的兩個 O 原子間距離 (羥基酮的 OH 基和磷化氧磷原子上的 O 原子) 為 $2.715\text{\AA}$ 。 O - H $\cdots$ O 的鍵角為 169° 。

五、發明說明 (58)

實例 5：雙（苯基）-2,4,6-三甲基苯甲膦化氧和 α -羥基環己基苯基酮的分子複合物（熔融方法）

10 克的雙（苯基）-2,4,6-三甲基苯甲膦化氧和 5.9 的 α -羥基環己基苯基酮在 100℃ 下熔融，均質化和讓其慢慢冷卻至室溫。以相當的分子複合化合物種下晶種，可產生自然的結晶反應。

實例 6：雙（2,4,6-三甲基苯甲膦）-2,4-二己氧基苯基膦化氧和 α -羥基環己基苯基酮的分子複合物（熔融方法）

晶種是得自慢慢冷卻 1:1 莫耳比例之熔融雙（2,4,6-三甲基苯甲膦）-2,4-二己氧基苯基膦化氧及 α -羥基環己基苯基酮，及在熔融物冷卻後密集的刮燒瓶的器壁結晶而得。

以結晶的方法製備

1.5 克的雙（2,4,6-三甲基苯甲膦）-2,4-二己氧基苯基膦化氧和 0.5 克的 α -羥基環己基苯基酮溶於 10 毫升的 ® Isopar E/乙基酯（3:1），溫度為 50-60℃。冷卻結果溶液至 20-25℃，及以上述的晶種種下晶種。然後貯存此溶液在冰箱中，期間產物以淡黃色結晶物開始結晶。過濾出結果懸浮物，及首先以冷 Isopar® E 洗濯濾餅，然後以冷己烷洗濯。之後在 40-50℃ 和 50 m b a r 下乾燥，可得 1 克的產物（約 50

五、發明說明(59)

% 的理論值)，溶點為 67.3°C (DSC 測量)。

X-射線結構分析(使用四環折射計 Nonium CAD4 (Enraf Nonius), $\text{CuK}\alpha_1$ 射線 ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) 在一立體結晶體上進行，計算方式為使用程式系統 SHELX 86 (Sheldrick Gottingen)，測出具有群基距離 P I 的三斜結晶系統 (International Tables for X-ray Crystallography, 1974, Vol. IV))。

式 $\text{C}_{38}\text{H}_{51}\text{O}_5\text{P} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$; 分子量 :
 823.02

每個單元含有 2 個分子，其尺寸為如下：

$a (\text{\AA}) 11.721$; $b (\text{\AA}) 12.327$; $c (\text{\AA}) 17.493 (1)$;
 $\alpha (^{\circ}) 105.73 (1)$; $\beta (^{\circ}) 99.32 (1)$; $\gamma (^{\circ}) 92.71 (1)$; $V (\text{\AA}^3) 2389.6 (3)$ 。

進一步精細計算可得 R 值為 0.079 。

經由氫鍵所形成的兩個 O 原子間距離 (羥基酮的 OH 基和磷化氧磷原子上的 O 原子) 為 $2.747 \text{ \AA}$ 。O-H
...O 的鍵角為 169° 。

實例 7：白色塗料的硬化

一光可硬化的白色塗料由混合下列組成製備而得：

67.5% 的 Ebecryl® 830

五、發明說明 (60)

5 · 0 % 的 己 二 醇 二 醯 酯

2 · 5 % 的 三 甲 醇 丙 烷 三 丙 烯 酸 酯

25 · 0 % 的 R T C - 2 ® 二 氧 化 鈦 , 及

3 · 0 % 的 實 例 3 分 子 複 合 化 合 物

將此配方使用 100 μ m 的具有細長孔的醫用刀施用至紙板上。然後以 80 W / 公分中壓水銀燈 (Canrad-Hanovia (U S A) 進行曝曬, 樣品是置於一輸送帶上以 5 公尺 / 分鐘的速度前進, 結果塗料薄膜完全硬化, 且具有抗污性。其鉛垂硬度 (依據 Konig, DIN 53157) 為 146 秒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

用作光起始劑之分子複合化合物

一種包含具有 α -羥基酮和單-，雙-或三鹵磷化氧化合物的分子複合化合物，其是適於用作游離反應基可聚合化合物光聚合作用的光起始劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

英文發明摘要（發明之名稱：

）

Molecular complex compounds as photoinitiators

Molecular complex compounds comprising a mono-, bis- or trisacylphosphine oxide compound with an α -hydroxy ketone compound are suitable as photoinitiators for the photopolymerization of free-radically polymerizable compounds.

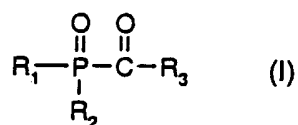
訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種分子複合化合物，包括一單－，雙－或三醯
 麟化氧化合物和一 α -羥基酮化合物。

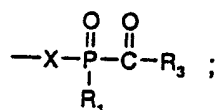
2. 如申請專利範圍第1項之分子複合化合物，其中
 單－，雙－或三醯麟化氧化合物是一式 I 化合物：



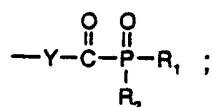
其中：

R_1 和 R_2 互不相關的分別為 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基，苄基，
 苯基（其是未經取代的或經由鹵素， $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基及／
 或 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷氧基取代一至四次的），或環己基，或一
 式 COR_3 的群基；或

R_1 是 $-\text{OR}_4$ ，或一下式的群基：



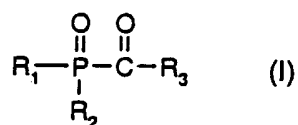
R_3 是苯基，其是未經取代的或由 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基， C_1
 $-\text{C}_8$ 烷氧基， $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基硫及／或鹵素取代一至四
 次的，或是一下式的群基：



六、申請專利範圍

1. 一種分子複合化合物，包括一單－，雙－或三鹵磷化氧化合物和一 α -羥基酮化合物。

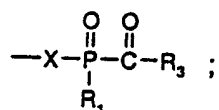
2. 如申請專利範圍第1項之分子複合化合物，其中單－，雙－或三鹵磷化氧化合物是一式I化合物：



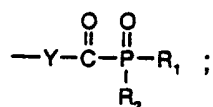
其中：

R_1 和 R_2 互不相關的分別為 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基，苄基，苯基（其是未經取代的或經由鹵素， $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基及／或 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷氧基取代一至四次的），或環己基，或一式 COR_3 的群基；或

R_1 是 $-\text{OR}_4$ ，或一下式的群基：



R_3 是苯基，其是未經取代的或由 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基， $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷氧基， $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基硫及／或鹵素取代一至四次的，或是一下式的群基：

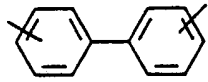


六、申請專利範圍

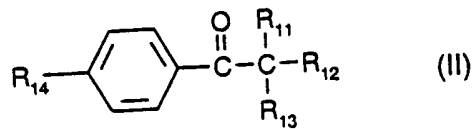
R_4 是 $C_1 - C_8$ 烷基，苯基或苄基；

Y 是苯撐， $C_1 - C_{12}$ 烷撐或環己撐；及

X 是 $C_1 - C_{18}$ 烷撐或一下式的群基：



3. 如申請專利範圍第 1 項之分子複合化合物，其中
 α -羟基酮化合物是一式 I I 的化合物



其中：

R_{11} 和 R_{12} 互不相關的分別為氫， $C_1 - C_6$ 烷基或苯基，或

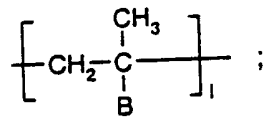
R_{11} 和 R_{12} 一起和其所鏈結的碳原子形成一環己基環；

R_{13} 是 OH ；

R_{14} 是氫， $C_1 - C_{12}$ 烷基， $C_1 - C_{12}$ 烷氧基，
 $-OCH_2CH_2-OR_{15}$ ，一式 $CH_2=C(CH_3$

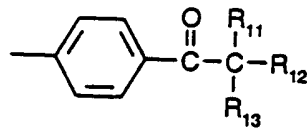
六、申請專利範圍

) - 或

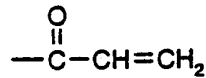


l 是一從 2 至 10 的數；

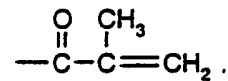
B 是反應基：



；及

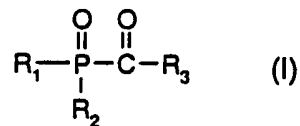
R₁₅ 是氫，

或



。

4. 如申請專利範圍第 1 項之分子複合化合物，包括一式 I 的單一或雙膦腴化氧，

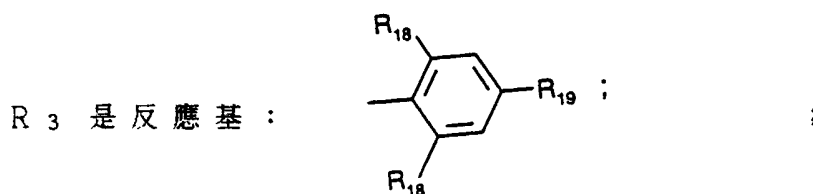


其中：

R₁ 和 R₂ 互不相關的分別為 C₁ - C₁₂ 烷基，苯基，
其是未經取代的或經由 C₁ - C₈ 烷基及 / 或 C₁ - C₈

六、申請專利範圍

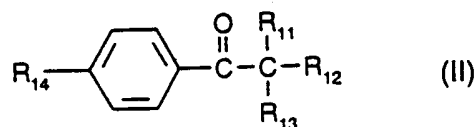
烷氧基取代一或兩次的，或是 COR_3 ；



R_{18} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷氧基；及

R_{19} 是氫或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基；

及包括一式 I I 的 α -羥基酮化合物：



其中：

R_{11} 和 R_{12} 互不相關的分別為 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或

R_{11} 和 R_{12} 一起和所鍵結的碳原子形成一環己基環；

及 R_{14} 是氫。

5. 如申請專利範圍第 1 項之分子複合化合物，其中
 醯基膦化氧化合物為雙(2, 6-二甲氧基苯甲醯)(2, 4, 4-三甲基-戊基)-膦化氧或 2, 4, 6-三甲基苯甲醯二苯基膦化氧，且 α -羥基酮化合物為一其中
 R_{11} 和 R_{12} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或 R_{11} 和 R_{12} 一起

六、申請專利範圍

和其所鏈結的碳原子形成一環己基環， R_{13} 是 OH，及 R_{14} 是氫的式 I I 化合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之分子複合化合物，其中醯基膦化合物為雙(2, 6-二甲氧基苯甲醯)(2, 4, 4-三甲基戊基)膦化氧，雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯)(2, 4-二己氧基苯基)膦化氧，雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯)(4-乙氧基苯基)膦化氧或 2, 4, 6-三甲基苯甲醯二苯基膦化氧及 α -羥基酮化合物為 α -羥基環己基苯基酮或 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮。

7. 如申請專利範圍第 1 項之分子複合化合物，包括莫耳比例為 1 : 1 之單-，雙-或三醯膦化合物及 α -羥基酮化合物。

8. 一光可聚合的組成物，包括：

- (a) 至少一含乙烯鍵未飽和之光可聚合化合物，及
- (b) 至少一當作光起始劑之如申請專利範圍第 1 項之分子複合化合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之光可聚合組成物，除了成份 (b) 外，另包括其它添加劑。

六、申請專利範圍

1 0 . 如申請專利範圍第 8 項之光可聚合組成物，包含 0 . 0 1 5 - 1 5 % 重量百分比之成份 (b) 當作光起始劑。

1 1 . 如申請專利範圍第 8 項之光可聚合組成物，包括當作光起始劑之至少一如申請專利範圍第 1 項之分子複合化合物，及選自下列的 UV 吸收劑：羥基苯基 - s - 三嗪及 / 或羥基苯基苯並三唑及 / 或以 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶為基礎之立體位阻胺。

1 2 . 一種光聚合具有乙烯未飽和雙鍵化合物之方法，包括以波長範圍 2 0 0 至 6 0 0 n m 的射線照射如申請專利範圍第 8 項之組成物。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 項之分子複合化合物，其是用於製備塗料，印刷油墨，印刷膏，牙醫用組成物及阻抗物質，及用作影像記錄物質，尤其是用於雷射記錄。

1 4 . 一種經塗覆的基層板，其是經由至少一如申請專利範圍第 8 項之組成物塗覆。

1 5 . 一種照像製備凸起影像的方法，其中以一如申

六、申請專利範圍

請專利範圍第 1 4 項之經塗覆基層板進行照像曝光，然後以一溶劑將未曝光的部份移去。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線