

申請日期	90118671
案 號	90118671
類 別	0040123/00-0055-06

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	使用矽氧烷作為光起始劑以生產塗料之方法
	英 文	PROCESS FOR PRODUCING COATINGS USING SILOXANE PHOTOINITIATORS
二、發明人	姓 名	(1)吉塞爾·鮑丁 (2)容敦加
	國 籍	(1)瑞士 (2)德國
	住、居所	(1)瑞士歐斯齊威爾·巴塞爾馬特街141號 (2)德國英吉林根·布吉馬特街39號
三、申請人	姓 名 (名稱)	瑞士商·席巴特製品化學股份有限公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士貝斯爾·克里貝克街141號
	代 表 人 姓 名	(1)尼可利·柯克 (2)漢斯-彼得·威特林

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

歐洲 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☒無主張優先權  
2000,08,14 00810720.3

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

## 五、發明說明 ( 1 )

本發明係有關使用矽氧烷光起始劑作為表面活化的光起始劑，以生產安定的抗刮傷塗料之一種方法；及係有關新的表面活化之光起始劑。

為改良光起始劑與待以光化學方式交聯的矽酮基材之可混溶性(可相容性)，WO 97/49768、US 5,776,658、US 4,391,963與EP-A 088842等專利案提出經甲矽烷基游離基(尤其包括聚合性甲矽烷基游離基)改性之羥基酮、胺基酮、安息香醚、二苯酮或硫蒽酮類型的光起始劑。此外，US 4,536,265、US 4,534,838與EP-A 162572等專利案述及多種具有有機聚矽氧烷游離基之光起始劑結構。該等化合物例如係衍生自二烷氧基乙醯苯，及其在矽酮基材中之溶解度較高。US 4,507,187揭露含有甲矽烷基之二酮光起始劑，其等係為在矽酮聚合物中具有良好的溶解度之光起始劑，及亦揭露以該等起始劑所製得之聚合物。US 4,477,326揭露自聚合性矽氧烷聚合物，其含有光起始劑作為引發聚合反應之基團。US 4,587,276說明具有矽氧烷游離基之聚合性光起始劑。

A. Kolar、H. F. Gruber與G. Greber在J. M. S. Pure Appl. Chem.第A31(3)期(1994年)第305-318頁乙文中，報導具反應性之由甲矽烷基所衍生的 $\alpha$ -羥基酮光起始劑。所提及之文獻參考資料，係特別有關在改良光起始劑與待聚合的基材之可混溶性問題方面之解決之道，亦即促使該起始劑儘可能均一地分布於該基材中。WO 98/00456倡議特定的塗料組成物及一種熟化方法，藉由該方法可增進塗料表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

## 五、發明說明 ( 2 )

面之性質。例如在US 4,024,297中，述及具有長的烷基酯基之苯基乙醛酸酯類。

在塗料業界，一直持續地尋求節能、低排放之熟化機制，及用於製備安定的抗刮傷塗料之用途。一特定的要求在於改良塗料的表面，特別是有關硬度、耐性與光澤之性質。

發現當於待熟化的塗料中使用特定的光起始劑時，可達成所欲的性質。就該目的而言，光起始劑並非儘可能均一地分布於待熟化的配方物中，反之係特定地蓄積於待熟化的塗料表面；換言之，存在該起始劑朝向該配方物表面之特定的定向作用。為達成此，需使用具特殊配備之光起始劑。

本發明提供用於生產具有安定的抗刮傷表面之塗料之一種方法，其中：

(1)製備一種光熟化性配方物，其包括：

(A)一種乙烯不飽和的聚合性化合物；及

(B)一種光起始劑；

(2)在一基材上施用該配方物；及

(3)熟化該配方物，其係僅藉由暴露於波長自200 nm至進入紅外線區之電磁輻射，或藉由暴露於波長自200 nm至進入紅外線區之電磁輻射以及在之前、同時及/或之後暴露於熱；

其中該配方物包括至少一種具化學式I之表面活化的光起始劑以作為光起始劑(B)，其係蓄積於該配方物之表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

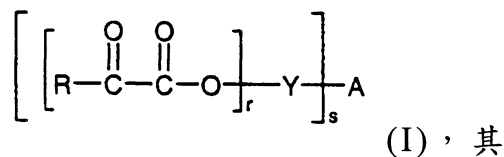
訂

線

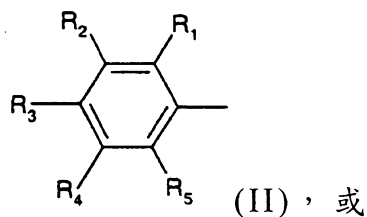


## 五、發明說明 ( 3 )

面。



R為具化學式II之一游離基：



R為萘基、蒽基、菲基或為一雜環游離基，該萘基、蒽基、菲基游離基及/或該雜環係未被取代或被C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基、苯基、OR<sub>6</sub>、SR<sub>7</sub>及/或NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>取代，其中取代基OR<sub>6</sub>、SR<sub>7</sub>及NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>可經由游離基R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及/或R<sub>9</sub>與萘環、蒽環、菲環或該雜環上的其他取代基或與萘環、蒽環、菲環之一碳原子或與該雜環之一碳原子，而形成5員或6員環；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>與R<sub>5</sub>係彼此獨立地為氫；未被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基或被OH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、苯基、萘基、鹵素、CN及/或-O(CO)R<sub>10</sub>取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基；或為被一或多個非連續的氧原子所間隔之C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷基；或為OR<sub>6</sub>；SR<sub>7</sub>；NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>；鹵素；未被取代或被C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基及/或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基取代的苯基，其中取代基OR<sub>6</sub>、SR<sub>7</sub>及NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>可經由游離基R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及/或R<sub>9</sub>與苯環上的其他取代基或與苯環之一碳原子，而形成5員或6員環；

R<sub>6</sub>與R<sub>7</sub>為係彼此獨立地為氫；未被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

或被OH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、苯基、苯氧基及/或-O(CO)R<sub>10</sub>取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基；或為被一或多個非連續的氧原子所間隔之C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷基；或為未被取代的苯基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>烯基、環戊基、環己基或萘基；或為C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、苯基及/或被C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基取代的苯基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>烯基、環戊基、環己基或萘基；

R<sub>8</sub>與R<sub>9</sub>係彼此獨立地為氫；未被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基或被OH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基及/或苯基取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基；或為被一或多個非連續的氧原子所間隔之C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷基；或為苯基、-(CO)R<sub>10</sub>或SO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>；或R<sub>8</sub>與R<sub>9</sub>與其等所連接之氮原子一起形成一個5員、6員或7員環，該環係未被間隔或被-氧-或-NR<sub>12</sub>-所間隔；

R<sub>10</sub>為C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基；未被取代的苯基；或被C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基及/或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基取代的苯基；

R<sub>11</sub>為C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、未被取代的苯基或被C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基取代的苯基；

R<sub>12</sub>為氫；未被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基；被OH或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基取代的C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基；未被取代的苯基；或被OH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基及/或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基取代的苯基；

若s為1，則A為一表面活化的游離基A<sub>0</sub>，其中：

A<sub>0</sub>例如為未被取代的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳烷基；被OH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、苯基、萘基、鹵素、CN-、SR<sub>7</sub>-、NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>-及/或-O(CO)R<sub>10</sub>-取代的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>炔基或C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳烷基；及游離基A<sub>0</sub>被一或多個-氧-、-硫-或-NR<sub>12</sub>-所間隔；

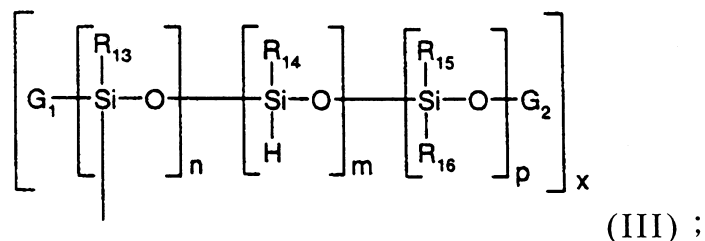
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

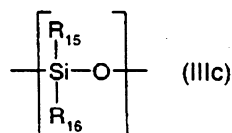
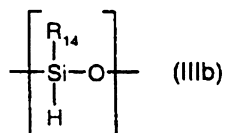
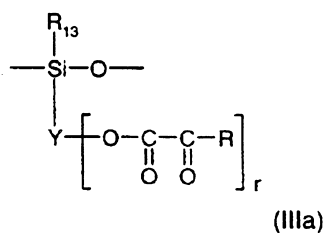
裝

## 五、發明說明 ( 5 )

或者若s為1，則A為具化學式III之一表面活化的游離基：

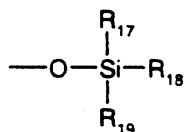


其中IIIa、IIIb及/或IIIc單元：

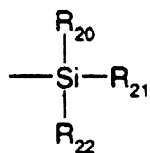


係以無規方式或以嵌段分布；及

G<sub>1</sub>為C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基，或為具下列化學式之一游離基；



G<sub>2</sub>為C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基，或為具下列化學式之一游離基；



前提在於若G<sub>2</sub>為烷基，則游離基G<sub>2</sub>係直接與

矽原子連接而毋需一氧橋；或

G<sub>1</sub>與G<sub>2</sub>一起為一單鍵；

R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>與R<sub>22</sub>彼此獨立地為C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、苯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>羥基烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>胺基烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 6 )

或  $C_5-C_8$  環烷基；

$R_{16}$  為未被取代的  $C_1-C_{18}$  烷基；或為被羥基、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、鹵素、 $C_3-C_8$  環烷基及/或  $N(R_8)(R_9)$  取代的  $C_1-C_{18}$  烷基；未被取代的苯基；被  $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、鹵素、羥基及/或  $N(R_8)(R_9)$  取代的苯基；或為  $C_5-C_8$  環烷基；

或者若  $s$  係大於 1，則  $A$  係對應於具化學式 III 之一游離基，其中  $n$  為數值  $s$ ；或

若  $s$  為 2，則  $A$  為一游離基  $A_1$ ，其中：

$A_1$  為未被取代的  $C_6-C_{30}$  亞烷基、 $C_6-C_{30}$  亞烯基、 $C_6-C_{30}$  亞炔基、 $C_6-C_{30}$  芳亞烷基；被  $OH$ 、 $C_1-C_4$  烷氧基、苯基、萘基、鹵素、 $CN$ 、 $SR_7$ 、 $NR_8R_9$  及/或  $-O(CO)R_{10}$  取代的  $C_6-C_{30}$  亞烷基、 $C_6-C_{30}$  亞烯基、 $C_6-C_{30}$  亞炔基或  $C_6-C_{30}$  芳亞烷基；及該等游離基係未被間隔或被一或多個 -氧-、-硫- 或  $-NR_{12}-$  所間隔；

$r$  為 1 或 2；及若  $r$  為 2，具化學式 I 之化合物含有 2 個相同或不同的游離基  $R$ ；前提在於若  $A$  為  $A_0$  或  $A_1$ ，則  $r$  為 1；

$s$  為自 1 至 1000 之一數值，前提在於若  $A$  為  $A_0$  或  $A_1$ ，則  $s$  為 1 或 2；

$n$  為自 1 至 1000 之一數值，或者當矽氧烷起始物質係為寡聚性矽氧烷之一混合物時， $n$  亦可為小於 1 但大於 0 之一數值；

$m$  為自 0 至 100 之一數值；

$p$  為自 0 至 10000 之一數值；

$x$  為 1、2 或 3；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

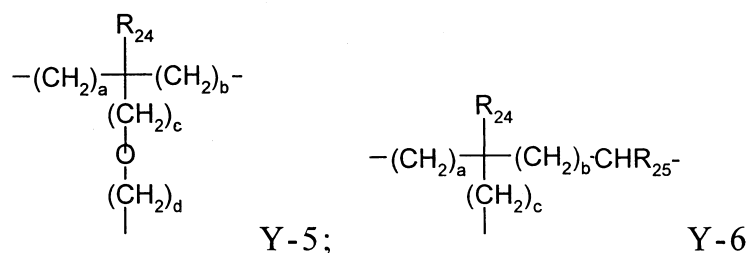
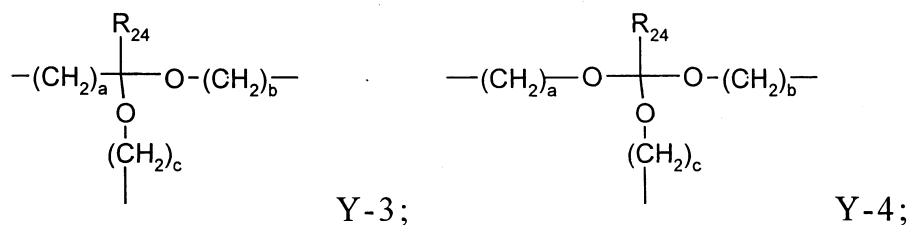
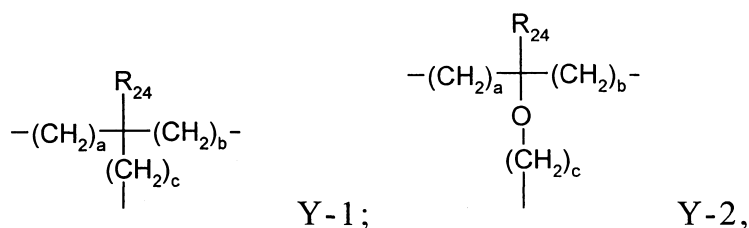
線

## 五、發明說明 ( 7 )

若  $r$  為 1 及  $x$  為 1，則  $Y$  為一個二價基  $C_1-C_{10}$  亞烷基、 $C_2-C_{10}$  亞烯基、 $C_2-C_{10}$  亞炔基、 $-(CH_2)_a-O-$ 、 $-[(CH_2)_a-O-(CH_2)_b]_c-$ 、 $-[(CH_2)_a-O]_q-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-O-$ 、 $-(CH_2)_a-NR_8-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-NR_8-(CH_2)_c-$ 、 $-(C_2-C_{10} \text{ 亞烯基})-O-(CH_2)_a-$ 、 $-(C_2-C_{10} \text{ 亞炔基})-O-(CH_2)_a-$ ；

若  $r$  為 1 及  $x$  大於 1，則  $Y$  為  $-CR_{23}-[(CH_2)_b]_2$ 、 $-C-[(CH_2)_b]_3$ 、 $(CH_2)_a-CH-[(CH_2)_b]_2$ 、 $(CH_2)_a-C-[(CH_2)_b]_3$ 、 $-CR_{23}-[(CH_2)_a-O-(CH_2)_b]_2$ 、 $-C-[(CH_2)_a-O-(CH_2)_b]_3$ 、 $(CH_2)_a-CR_{23}-[(CH_2)_a-O-(CH_2)_b]_2$ 、 $(CH_2)_a-C-[(CH_2)_a-O-(CH_2)_b]_3$ ，其中  $R_{23}$  為氫或  $C_1-C_4$  烷基；

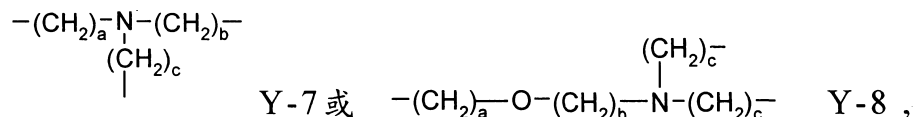
若  $r$  為 2，則  $Y$  為一個具下列化學式之三價基：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

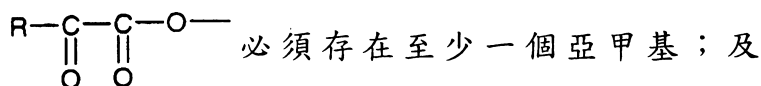
## 五、發明說明 ( 8 )



R<sub>24</sub>為氫或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

R<sub>25</sub>為C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

在鍵結至下列光起始劑游離基之位址：



若A係定義為A<sub>0</sub>或A<sub>1</sub>，則Y為一單鍵；

a為自1至10之一數值；

b、c與d係彼此獨立地為自0至10之一數值；然而前提在於若所探討的亞甲基係位於二個氧原子之間或位於一個氧原子與一個氮原子之間，則其等至少為1；

q為自1至10之一數值。

C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基係為直鏈或分支者，例如C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。實例為甲基、乙基、丙基、異丙基、正-丁基、仲-丁基、異-丁基、特-丁基、戊基、己基、庚基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基與C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基具有與上述相同之定義，但具有對應的碳原子數目。

相同地，C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>烷基係為直鏈或分支者，例如C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>、C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>、C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>、C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>烷基。實例為己基、庚基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基或三十烷基。

被一或多個氧原子所間隔之 $C_2-C_{12}$ 烷基，係被-氧-間隔例如1至9次、1至7次或1或2次。當游離基被二或多個-氧-所間隔時，氧原子之間至少以一個亞甲基而彼此分開。此造成諸如下列的結構單元： $-CH_2-O-CH_3$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 、 $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$  (其中 $y$ 為1至9之一數值)、 $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 或 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2CH_3$ 。

$C_2-C_6$ 羥基烷基，係被OH取代之 $C_2-C_6$ 烷基。該烷基游離基係為直鏈或分支者，可具有上述之定義(及具有對應的碳原子數目)。

$C_2-C_6$ 胺基烷基，係被 $NH_2$ 取代之 $C_2-C_6$ 烷基。該烷基游離基係為直鏈或分支者，可具有上述之定義(及具有對應的碳原子數目)。

$C_1-C_{12}$ 烷氧基係為直鏈或分支者，例如 $C_1-C_{10}$ 、 $C_1-C_8$ 、 $C_1-C_6$ 或 $C_1-C_4$ 烷氧基。實例為甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正-丁氧基、仲-丁氧基、異-丁氧基、特-丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、2,4,4-三甲基戊氧基、2-乙基己氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基或十二烷氧基；特別是甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正-丁氧基、仲-丁氧基、異-丁氧基、特-丁氧基；較佳為甲氧基。相同地， $C_1-C_4$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 (10)

烷氧基係為直鏈或分支者，及具有上述之定義與對應的碳原子數目。

$C_3$ - $C_8$ 環烷基係含有至少一環之直鏈或分支烷基，例如環丙基、環戊基、甲基環戊基、環己基、甲基環己基或二甲基環己基、環辛基，特別是環戊基與環己基。

$C_5$ - $C_8$ 環烷基具有上述之定義及對應的碳原子數目。

$C_3$ - $C_6$ 烯基可為單元不飽和或多元不飽和者，及可為直鏈或分支者，例如  $C_3$ - $C_4$  烯基。實例為烯丙基、甲代烯丙基、1,1-二甲基烯丙基、1-丁烯基、2-丁烯基、1,3-戊二烯基或1-己烯基，特別是烯丙基。

相同地， $C_6$ - $C_{30}$  烯基可為直鏈或分支者，及可為單元不飽和或多元不飽和者，例如  $C_6$ - $C_{24}$ 、 $C_6$ - $C_{12}$ 、 $C_{10}$ - $C_{30}$ 、 $C_{10}$ - $C_{24}$  或  $C_{12}$ - $C_{30}$  烯基。實例為己烯基、庚烯基、2,4,4-三甲基戊烯基、2-乙基己烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、二十碳烯基、二十一碳烯基、二十二碳烯基、二十三碳烯基、二十四碳烯基、二十五碳烯基、二十六碳烯基、二十七碳烯基、二十八碳烯基或三十碳烯基。

$C_6$ - $C_{30}$  炔基可為直鏈或分支者及可為單元不飽和或多元不飽和者，例如  $C_6$ - $C_{12}$ 、 $C_{10}$ - $C_{30}$ 、 $C_{10}$ - $C_{24}$ 、 $C_{12}$ - $C_{30}$  炔基。實例為己炔基、庚炔基、2,4,4-三甲基戊炔基、2-乙基己炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、十一碳炔基、十二碳炔基、十四碳炔基、十五碳炔基、十六碳炔基、十七碳炔基、十

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 五、發明說明 ( 11 )

八碳炔基、十九碳炔基、二十碳炔基、二十一碳炔基、二十二碳炔基、二十三碳炔基、二十四碳炔基、二十五碳炔基、二十六碳炔基、二十七碳炔基、二十八碳炔基或三十碳炔基。

C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳烷基係為被一芳族游離基取代之烷基。實例為苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>烷基、萘基-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、蒽基-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>烷基、菲基-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>烷基，在各情況下對應的C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>烷基游離基係被個別的對應芳族游離基苯基、萘基、蒽基或菲基取代。烷基游離基可為直鏈或分支者，及可具有上述之定義。實例為苄基、苯乙基、 $\alpha$ -苄基、苯戊基、苯己基或 $\alpha$ ， $\alpha$ -二甲基苄基，特別是苄基、萘甲基、萘乙基、萘丙基或萘-1-甲基乙基，特別是萘甲基。烷基單元可位於萘環上之1或2位次。

鹵素為氟、氯、溴與碘，特別是氯與溴，較佳為氟。

被取代的苯基係在苯環上被取代1至5次，例如1次、2次或3次，特別是1次或2次。

在本內文中，一雜環游離基不僅包括含有一或多個(特別是一或二個)雜原子之脂族環，亦包括芳族環。亦包括稠環系統。適宜的雜原子實例特別包括氧、氮或硫。實例為呋喃基、噻吩基、吡咯基、噁星基、二噁星基或吡啶基。其中以5員或6員環為較佳者。雜環游離基R例如為吡咯基、吡咯烷基、噁唑基、吡啶基、1,3-二氮雜苯基、1,2-二氮雜苯基、嘓啶基、2-嗎啉基、噻蒽基、呋喃基、吡喃基、咕啉基、咪唑基、噻唑基、嘓啶基、吲唑基、吲哚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

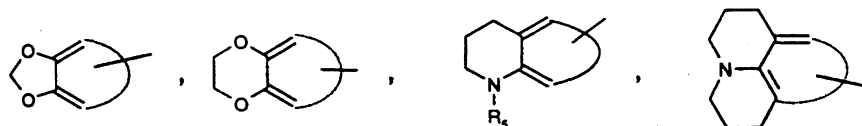
訂

後

## 五、發明說明 ( 12 )

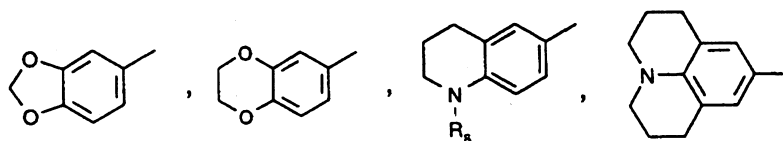
基、吡啶基、噻吩基、異噻啉基、噻啉基、氧雜蒽基、硫代氧雜蒽基、吡啶基等。

當被 $OR_6$ -、 $SR_7$ -或 $NR_8R_9$ -取代的萘環、蒽環、菲環或雜環經由游離基 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及/或 $R_9$ 與萘環、蒽環、菲環或該雜環上的其他取代基或與萘環、蒽環、菲環之一碳原子或與該雜環之一碳原子，而形成5員或6員環時，其例如具有下列結構：



其中該弧形與二個雙鍵係為所探討的芳族環系統。

其中當 $OR_6$ 、 $SR_7$ 或 $NR_8R_9$ 與苯環上的其他取代基或與苯環之一碳原子形成一個5員或6員環時， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 或 $R_5$ 例如包括下列系統：



當 $R_8$ 與 $R_9$ 與其等所連接之氮原子一起形成一個5員、6員或7員環，該環亦可被-氧-或- $NR_{12}$ -所間隔；所探討的環可為飽和或不飽和環，其實例為：氮丙啶、哌嗪、吡咯、吡咯烷、噁唑、吡啶、1,3-二氮雜苯、1,2-二氮雜苯、哌啶或嗎啉，特別是形成嗎啉環、哌啶環或哌嗪環。

具化學式IIIa、IIIb及/或IIIc之單元，係以無規方式或以嵌段配置；亦即該單元在化學式III圖示中之順序係隨意

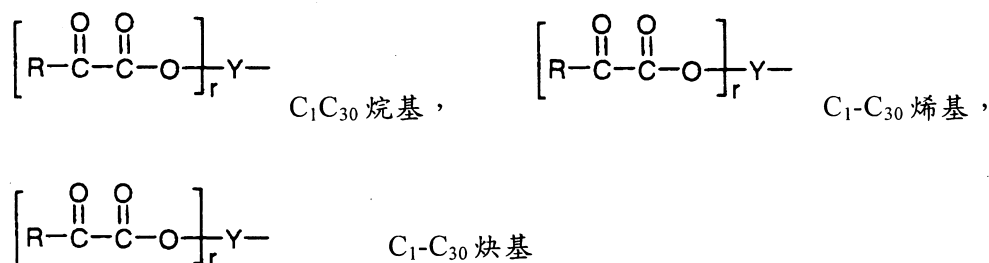
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

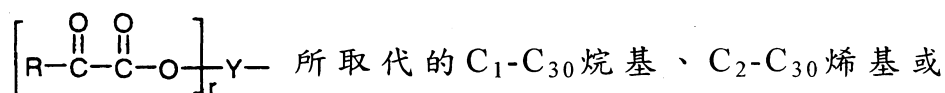
後

## 五、發明說明 (13)

的。例如，化學式 IIIa、IIIb、IIIc 之單元嵌段可彼此連接，但個別之單元亦可能以無規分布之方式連接，依製備作用中所用的矽氧烷而定。

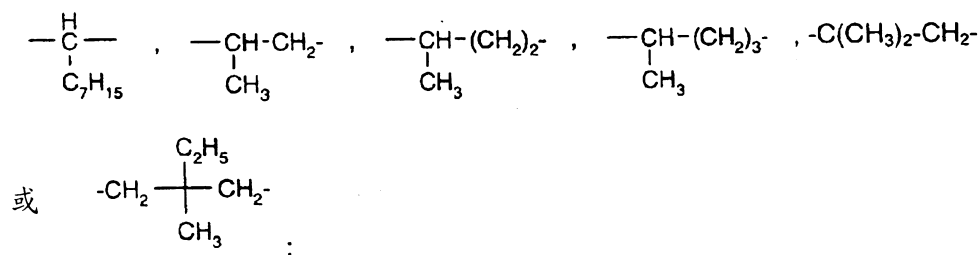


其等係各代表被下列化學式：



$\text{C}_2\text{-C}_{30}$  炔基。烷基、烯基與炔基係如上所定義。

$\text{C}_1\text{-C}_{10}$  亞烷基 Y 為直鏈或分支亞烷基，實例為： $\text{C}_1\text{-C}_8$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_4$  亞烷基，諸如亞甲基、亞乙基、亞丙基、異亞丙基、正-亞丁基、仲-亞丁基、異亞丁基、特-亞丁基、亞戊基、亞己基、亞庚基、亞辛基、亞壬基、亞癸基。Y 特別是  $\text{C}_1\text{-C}_8$  亞烷基，例如亞乙基、亞辛基及下列各者：



$\text{C}_2\text{-C}_{10}$  亞烯基係為單元不飽和或多元不飽和及為直鏈或分支者，例如  $\text{C}_2\text{-C}_8$ 、 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_4$  亞烯基，實例包括：亞乙烯基、1-亞丙烯基、1-亞丁烯基、3-亞丁烯基、2-亞丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

## 五、發明說明 (14)

烯基、1,3-亞戊二烯基、5-亞己烯基或7-亞辛烯基。

C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>亞炔基係為單元不飽和或多元不飽和及為直鏈或分支者，例如C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>亞炔基，實例包括：亞己炔基、亞庚炔基、2,4,4-三甲基亞戊炔基、2-乙基亞己炔基、亞辛炔基、亞壬炔基或亞癸炔基。

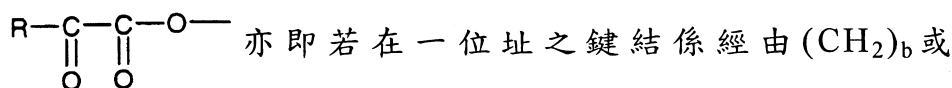
“自200 nm至進入紅外線區”一詞係指自200 nm至2500 nm，特別是自200 nm至1000 nm。

“及/或”一詞係指不僅可能存在所界定的替代物(取代物)中之一種，亦可能存在該等界定在一起的不同替代物(取代物)中之二或多種，亦即不同替代物(取代物)之混合物。

“至少”一詞係意欲指1或1以上，例如1或2或3，較佳為1或2。

除非另外說明之，否則在本說明內容與申請專利範圍中之“包括”一詞，應視作包括一界定物件或者物件之一界定族群，而不窮舉地排除未提及的任一種其他物質。

若r為2，則Y為一個三價基，在鍵結至下列光起始劑游離基之位址，必須存在至少一個亞甲基；



(CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub>基，則b及/或c至少為1。

“a”較佳為自1至10之一數值，特別是自1至3；

“b”與“c”較佳為自0至10之一數值，特別是自1至3；

“n”較佳自1至100，特別是自1至20；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

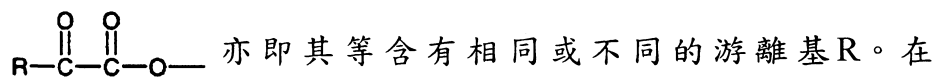
## 五、發明說明 ( 15 )

“p”例如自1至1000、自1至100、自1至50或自1至25；  
及

“m”係自0至100，例如自0至50或自0至25，特別是0。

當矽氧烷起始物質係為寡聚性矽氧烷之一混合物時，“n”亦可為小於1但大於0之一數值。在該情況下，其例如為介於0.1與1000之間、介於0.5與1000之間、介於0.8與1000之間等之一數值。

“r”較佳為1。當“r”為2時，具下列化學式之二個基可為相同或不同者：



該情況下，游離基R較佳為相同的。

R係特別是具化學式II之一游離基或為萘基，較佳為具化學式II之一游離基。

R、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>與R<sub>5</sub>係特別是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基。較佳R、R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>與R<sub>5</sub>皆為氫。

R<sub>6</sub>與R<sub>7</sub>係特別是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；未被取代或被C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基及/或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基取代的苯基；或被-氧-所間隔之C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烷基；較佳為C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或氫。

R<sub>8</sub>與R<sub>9</sub>係特別是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，較佳為甲基；或與其等所連接之氮原子一起形成一個嗎啉基游離基。

R<sub>10</sub>係特別是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或苯基。

R<sub>11</sub>係特別是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或苯基。

R<sub>12</sub>係特別是氫、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或被OH取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 16 )

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 與 $R_{15}$ 較佳為 $C_1$ - $C_4$ 烷基，特別是甲基。

$R_{16}$ 係特別是 $C_1$ - $C_4$ 烷基，例如甲基。

Y較佳為 $C_6$ - $C_{30}$ 亞烷基游離基、 $-(CH_2)_a-O-$ 、或 $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-$ ；特別是 $C_6$ - $C_{30}$ 亞烷基游離基或 $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-$ ，a特別為2及b特別為3。

A係特別是具化學式III之一游離基；較佳為具化學式III之一游離基，其中x為1。

“x”特別是1或2。

$A_0$ 係特別是未被取代或被鹵素取代的 $C_6$ - $C_{30}$ 烷基游離基。 $A_0$ 較佳為未被取代或被鹵素(較佳為氟)取代的 $C_{12}$ - $C_{30}$ 烷基。

當 $C_6$ - $C_{30}$ 烷基、 $C_6$ - $C_{30}$ 烯基、 $C_6$ - $C_{30}$ 炔基或 $C_6$ - $C_{30}$ 芳烷基被鹵素取代時，其等較佳被氟取代。較佳為全氟化烷基游離基或被 $CF_3$ 取代的烷基游離基，特別是全氟化烷基游離基。實例為十八烷基、二十八烷基與全氟癸基( $C_{10}F_{21}$ )。

$A_1$ 較佳為未被取代或被鹵素取代的 $C_6$ - $C_{30}$ 亞烷基游離基。 $A_1$ 較佳為未被取代或被鹵素(較佳為氟)取代的 $C_{12}$ - $C_{30}$ 亞烷基游離基。

當 $C_6$ - $C_{30}$ 亞烷基、 $C_6$ - $C_{30}$ 亞烯基、 $C_6$ - $C_{30}$ 亞炔基或 $C_6$ - $C_{30}$ 芳亞烷基被鹵素取代時，其等較佳被氟取代。較佳為全氟化烷基游離基或被 $CF_3$ 取代的烷基游離基，特別是全氟化烷基游離基。實例為亞十二烷基、亞十六烷基與全氟亞丁基( $C_4F_8$ )。

藉由嫺熟技藝者所知之習用方法，製備具化學式I之化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

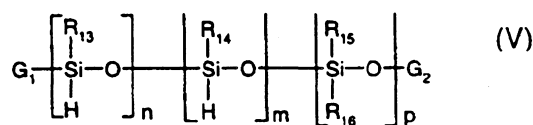
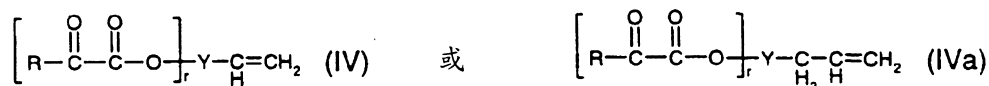
訂

線

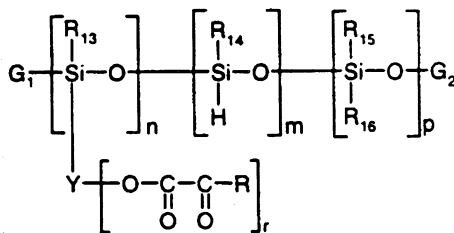
## 五、發明說明 ( 17 )

合物。

例如，可藉由數種方法而製得具化學式I之化合物(其中A為具化學式III之一游離基)：例如，在一適宜的催化劑存在下，藉由將一光起始劑與(至少一種)烯基游離基(IV)、(IVa)及一矽氧烷(V)反應，而製得之。



催化劑



其中Y、R、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、n、m、p與r係如上所定義。

為製備具化學式I之化合物(其中r為2)，可使用適宜的改性光起始劑，亦即該等例如具有2個亞烷基單元者。

該等反應例如述於US 4,507,187。用於該等反應之條件，係嫺熟技藝者所知者。在各情況下，經烯基改性的化合物(IV)相對於矽氧烷化合物(V)之莫耳比例，係由所欲的產品加以引導，及一般而言並非關鍵的。例如，(IV)之用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

## 五、發明說明 ( 18 )

量，係依據(V)中之游離Si-H基的量與該等基中各自所欲的取代程度而加以選定。雖然在反應中要耗盡所有的基，但添加過量的(IV)係為適宜的。然而，亦可能使用過量的組份(V)。

適宜地將反應溫度維持於20至150 °C之一範圍，較佳60至110 °C。

更進一步，可適宜地在一非質子有機溶劑中進行反應，諸如四氫呋喃(THF)、二噁烷、己烷、庚烷、環己烷、甲苯、二甲苯、苯或氯苯。然而，亦可能在該等溶劑不存在下運作。

一般在反應進行時，攪拌反應混合物。在惰性條件(例如在氫氣或氮氣環境)下進行該反應，亦為適宜的。

適於進行該反應之催化劑實例，係為貴重金屬催化劑，諸如鉑或銨催化劑。鉑催化劑之實例為 $H_2PtCl_6$ 或 $PtCl_2(C_5H_6-CH=CH_2)_2$ 。該等催化劑亦可施用於適宜的載體物質(諸如氧化鋁)上，諸如 $Pt/Al_2O_3$ (例如可自Heraeus公司取得)。碳亦可作為載體物質( $Pt/C$ ，該催化劑不須為無水之形式，例如可自Johnson Matthey公司取得)。適宜的催化劑之實例為鉑、鈀、銨、鎳、鈷或其他金屬，特別是粉末或錯合物形式者。實例為鉑棉、鉑黑、氯鉑酸、氯鉑酸與醇之反應產物、氯鉑酸與乙炔基矽氧烷之錯合物。

此類的催化劑能以商品取得，如鉑羰基-環乙炔基甲基矽氧烷錯合物、鉑-二乙炔基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-辛醛/辛醇錯合物，或可藉由技藝中之習用方法或嫺熟技藝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



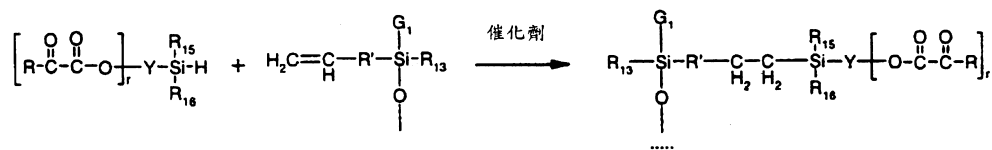
## 五、發明說明 ( 19 )

者所知之方法製得。

適宜的催化劑濃度為1至1000 ppm，如150至400 ppm。

該等反應係述於例如US 4,507,187、EP-A 0 162 572或EP-A0 088842中。

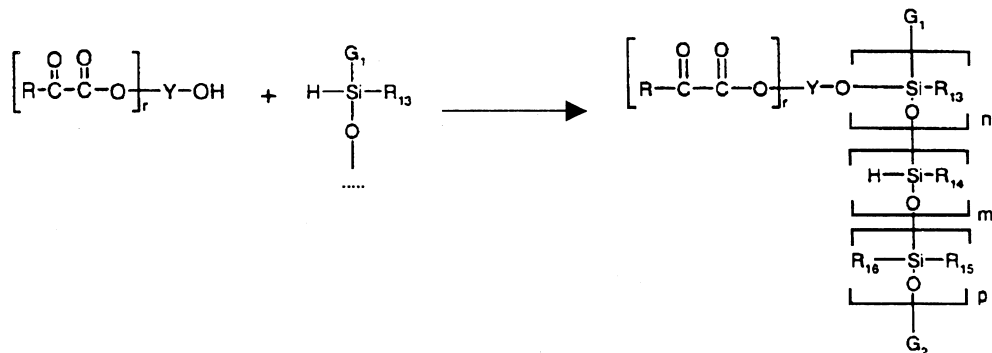
另一種用於製備表面活化的光起始劑之方法，係將一種含有一對應的甲矽烷基之光起始劑與一種經烯基改性的矽氧烷反應：



R、R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、Y、G<sub>1</sub>與r具有上述之定義；R'係為一亞烷基游離基；"...."係指化學式III所界定之矽氧烷分子部份的游離基係與該位址連接(依據化學式III，在該反應中之起始物質的m必須為0)。

用於該方法之反應條件，係對應於上述所說明者。在文獻中，該等反應係述於US 4,391,963與JMS Pure Applied Chem.第A31(3)期(1994年)第305頁。

亦可藉由將一種含有OH的起始劑與一種矽氧烷反應，而製備表面活化的光起始劑：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

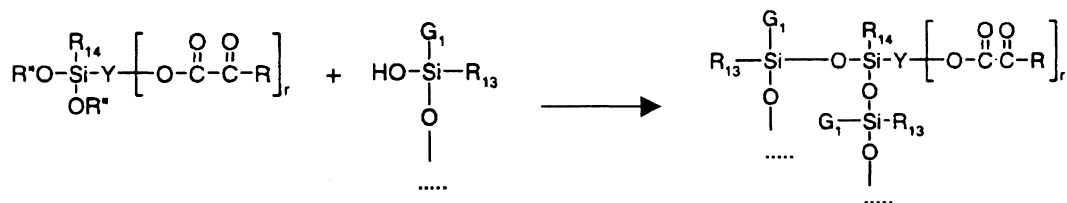
後

## 五、發明說明 ( 20 )

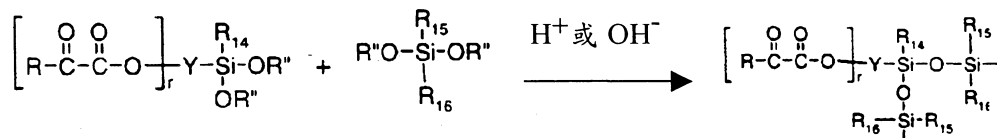
R、Y、r、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、n、m與p具有上述之定義；”....”係指化學式III所界定之矽氧烷分子部份的游離基係與該位址連接。

適用於該反應之催化劑例如辛酸錫(Tin octoate)、二月桂酸二丁基錫、辛酸鋅、辛酸錫(Tin octanoate)及己酸鋅。該等反應之實例(雖然係為具有含有一敏化劑單元而非一光起始劑單元之實例)，可見於US 4,921,589。

L. Lecamp等人於JMS Pure Applied Chem.第A34(11)期(1997年)第2335-2353頁乙文中，說明用於製備含有矽氧烷起始劑之一種方法，其中係將一種含有一Si(OR)<sub>1-3</sub>基的起始劑與一種含有Si-(OH)<sub>1-2</sub>基的矽氧烷反應。例如使用二月桂酸二丁基錫作為催化劑：



US 4,477,326與JP 9-328522-A說明在一鹼或一酸性催化劑存在下之聚烷氧基矽氧烷聚合作用或共聚合作用。所述之方法亦適用於製備表面活化的起始劑：



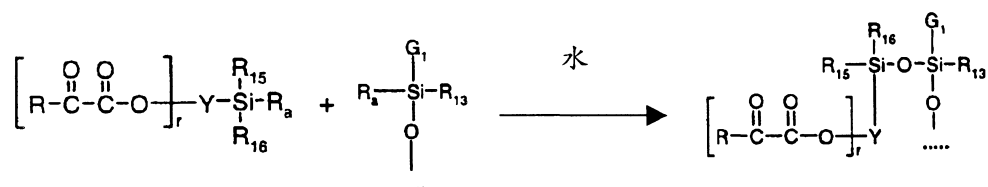
R、r、Y、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>15</sub>具有上述之定義；R<sup>o</sup>係為一烷基。在該反應中可製得聚合性與環狀產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 21 )

US 4,587,276與US 4,477,276述及用於製備表面活化的光起始劑之另一種方法：具有可水解基(如Si-Cl)的矽氧烷在水之存在下之聚合作用或共聚合作用：



R、r、Y、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>13</sub>具有上述之定義；R<sub>a</sub>例如為氯或OCH<sub>3</sub>；”....”係指化學式III所界定之矽氧烷分子部份的游離基係與該位址連接。

A. Kolar等人於JMS Pure Applied Chem.第A31(3)期(1994年)第305-318頁乙文中，說明自1,4-二氯苯起始，以矽氧烷製備光起始劑之作用。使用格里納德(Grignard)反應以產生一反應性中心，該反應性中心與二甲基二氯矽氧烷或二甲基單氯矽氧烷反應，而產生對應的經甲矽烷基改性之氯苯，藉由進一步的反應而在其上引入光起始劑羰基游離基。

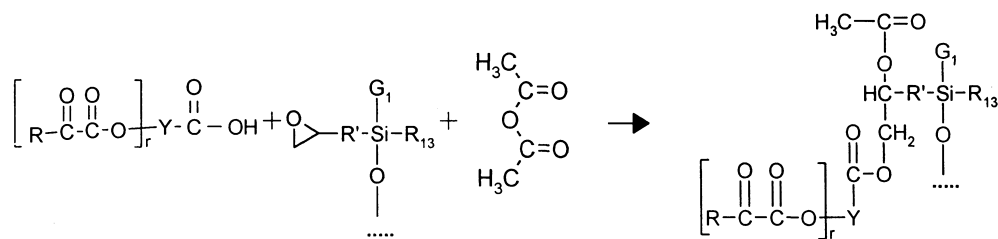
L. Pouliquen等人於Makromol. Chem.第193期(1992年)第1273-1282頁乙文中公開，在乙酸酐之存在下，含有酸性基的光起始劑與一種含有環氧化物游離基的矽氧烷之一種多階段反應(在該參考資料中之光起始劑化合物係為苯酮/特-胺類型)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

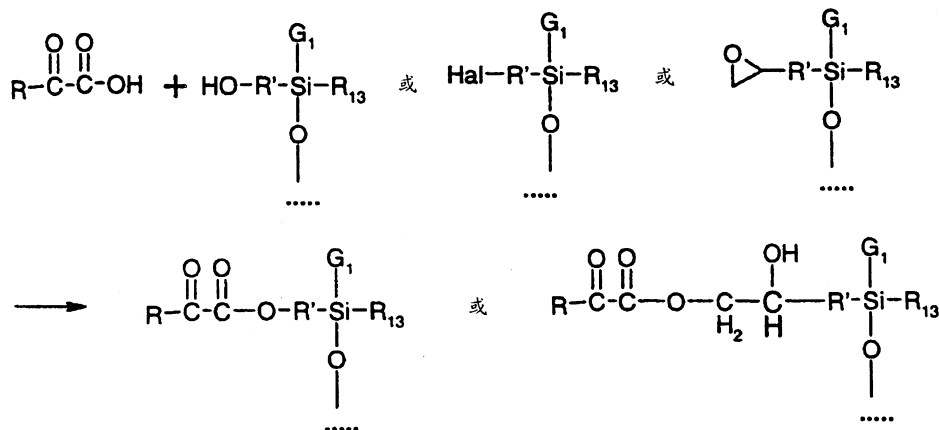
後

## 五、發明說明 ( 22 )



R、r、Y、G<sub>1</sub>與R<sub>13</sub>具有上述之定義；R'為亞烷基；"...."係指化學式III所界定之矽氧烷分子部份的游離基係與該位址連接。

亦可藉由將對應的乙醛酸與一種具有甲醇游離基之矽氧烷、一種具有鹵化碳游離基之矽氧烷或一種具有環氧化物游離基之矽氧烷反應，而製備具化學式I之化合物(其中A為一種化學式III之表面活化的矽氧烷游離基)：



該反應係於一種酸或一種鹼之存在下進行。

R、G<sub>1</sub>與R<sub>13</sub>具有上述之定義。

R'為亞烷基；"...."係指化學式III所界定之矽氧烷分子部份的游離基係與該位址連接。

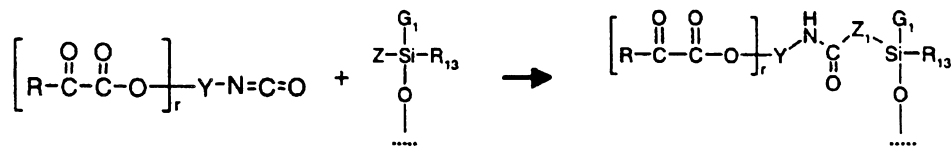
類似地，可將含有異氰酸酯基的光起始劑與含有羥基或胺基的矽氧烷反應，以製得表面活化之光起始劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

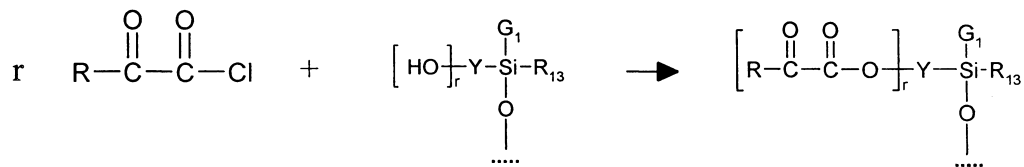
後

## 五、發明說明 (23)



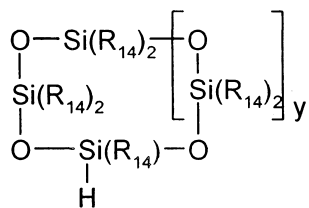
R、r、Y、G<sub>1</sub>與R<sub>13</sub>具有上述之定義；Z為NH<sub>2</sub>或OH；Z<sub>1</sub>為NH或氧；”....”係指化學式III所界定之矽氧烷分子部份的游離基係與該位址連接。該等反應例如述於WO 96/20919。

亦可藉由將對應的乙二醛鹽氯與一種羥基矽氧烷反應，而製備具化學式I之化合物(其中A為一種化學式III之表面活化的矽氧烷游離基)：



R、r、Y、G<sub>1</sub>與R<sub>13</sub>具有上述之定義；”....”係指化學式III所界定之矽氧烷分子部份的游離基係與該位址連接。

可藉由使用一種環矽氧烷(例如具下列化學式之一種矽氧烷)以進行上述的反應，而製得被環矽氧烷游離基取代的光起始劑：



然而，為製備含有環矽氧烷游離基之光起始劑，亦可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

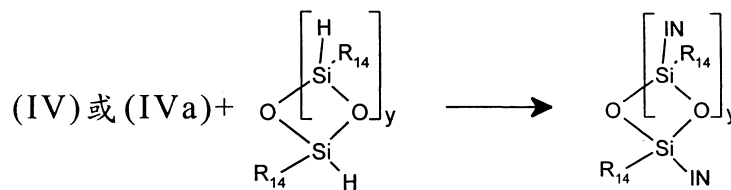
訂

後

## 五、發明說明 (24)

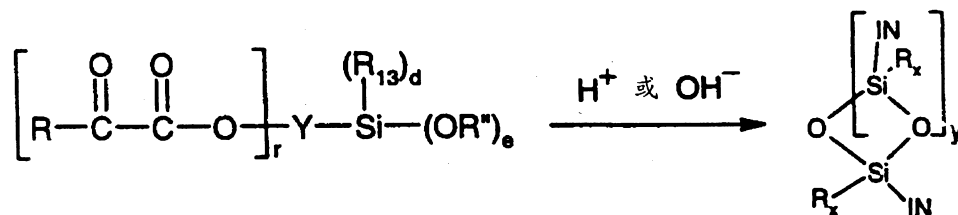
能首先藉由上述方法，引入直鏈矽氧烷游離基，然後藉由一鹼(例如氫氧化鈉)之作用或藉由一酸之作用，而環化該等游離基。

例如，可如上述藉由將一種環矽氧烷與個別的起始劑部份反應，而進行含有環矽氧烷游離基的光起始劑之合成作用：

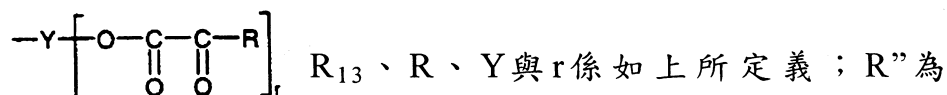


(IN與 $R_{14}$ 係如上所定義；由 $y$ 界定環之尺寸)。

或在酸或鹼之存在下，藉由一種含有OR基之經矽氧烷改性的起始劑部份之環化反應：



IN為具下列化學式之一游離基：



烷基； $d$ 為0或1， $e$ 為2或3， $d$ 與 $e$ 之總和為3；依 $d$ 與 $e$ 之定義而定， $R_x$ 為 $R_{13}$ 或 $\text{OR}''$ 。

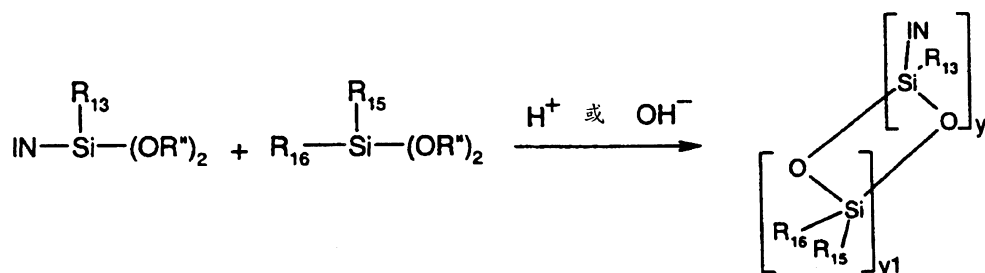
亦可依此方式而進行其中 $d$ 為1及 $e$ 為2的化合物之反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (25)

應；然而，在該情況下，所產生的化合物係為直鏈而非本發明之環狀化合物。更進一步，可藉由將一種含有OR基之經矽氧烷改性的起始劑部份與一種含有OR基之矽氧烷反應，而形成環狀化合物。



(IN、R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>係如上所定義；R''為烷基；由y與y<sub>1</sub>的總和界定環員之數目。)

在該情況下，Si(IN)(R<sub>13</sub>)與Si(R<sub>15</sub>)(R<sub>16</sub>)基之分布係為無規或嵌段方式。

當然，在製備具化學式I的化合物之作用中，亦可能形成混合物。可依據嫺熟技藝者所知之習用的分離方法(例如藉由蒸餾、結晶或層析技術)，而分離該等混合物。任擇地，在發明之方法中，可使用混合物，而毋需事先的分離作用。

可藉由嫺熟技藝者所知之方法，例如藉由US 4,507,187或EP 161830中所述之方法，而製備經烯基改性之光起始劑(IV)與(IVa)。適宜的方法亦公開於WO 98/33761中。

能以商品取得矽氧烷化合物(V)中之一部份，或其等可藉由嫺熟技藝者所知之方法製得，製備方法及/或製備作用之文獻引述例如見於Geleste型錄"ABCR Geleste 2000"第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

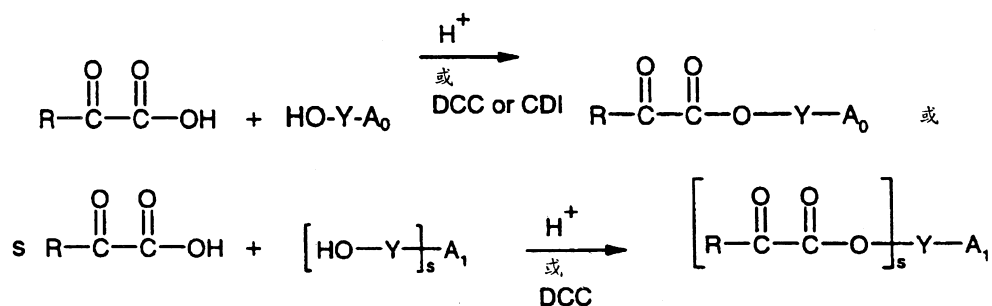
後

## 五、發明說明 (26)

434-447頁。

亦可藉由嫻熟技藝者所知之習用方法製得其中A為一表面活化的游離基A<sub>0</sub>或A<sub>1</sub>之具化學式I之化合物，亦即該等不含有矽氧烷游離基之具化學式I的化合物。

I. 例如，其等可在技藝中常用的酯化條件下，例如在之一種酸或Mitsunobu類型的偶合劑(如N,N'-二環己基碳化二亞胺(DCC)或1,1'-羰基二咪唑(CDI))存在下，藉由對應的乙醛酸化合物之酯化作用，而製得之。(Mitsunobu類型的偶合劑係嫻熟技藝者所熟知者，及例如述於A review Org. Prep. Proceed. Int.(1996年)第28(2)期第127-64頁之”Mitsunobu反應之進展”乙文與Org. React.(N. Y.)(1992年)第42期第335-656頁之”Mitsunobu反應”乙文)。



s、R、Y、A<sub>0</sub>與A<sub>1</sub>具有上述之定義。

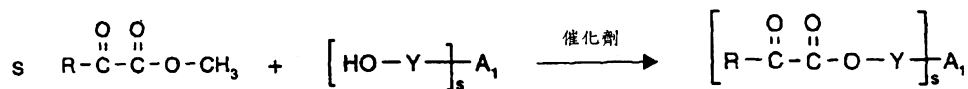
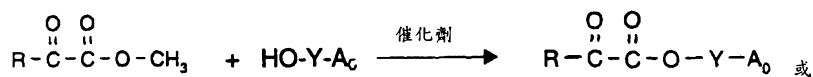
II. 製備不含有矽氧烷游離基之具化學式I的化合物之另一種可能方式，係於一催化劑之存在下，進行醇類與乙醛酸酯(諸如對應的甲基酯)之反應：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



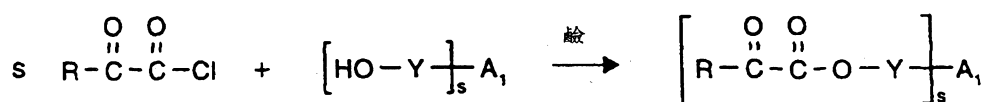
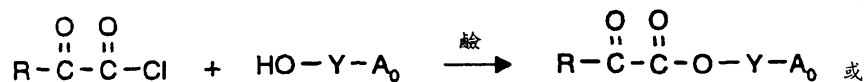
## 五、發明說明 (27)



R、s、Y、A<sub>0</sub>與A<sub>1</sub>具有上述之定義。該等化合物例如述於Neckers等人於Tetrahedron第53(21)期(1997年)第7165頁乙文中，或為US 4,024,297之教導中的一部份。

所用的催化劑包括嫺熟技藝者所知之用於轉酯基反應中之催化劑，諸如氧化二丁基錫或對-甲苯磺酸。

III. 製得本發明之含有表面活化游離基A<sub>0</sub>及/或A<sub>1</sub>的化合物之另一種可能方式，係芳基乙二醛鹽基鹵化物(較佳為氯化物)與一醇類之經鹼催化的反應：



R、s、Y、A<sub>1</sub>與A<sub>0</sub>具有上述之定義。

用於該等反應中之鹼，係嫺熟技藝者所熟知者。不可使用鹼溶液。適用的鹼之實例為碳酸鹽類、特-胺鹼(諸如三乙基胺)或吡啶。

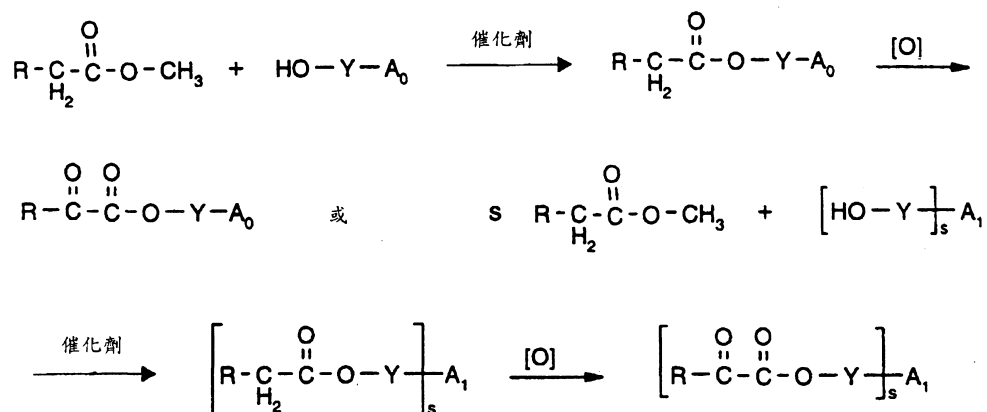
IV. 更進一步，可在一催化劑之存在下，藉由醇類與對應的芳基乙酸酯之反應及後續的氧化作用，而製得本發明之含有表面活化游離基A<sub>0</sub>或A<sub>1</sub>的化合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

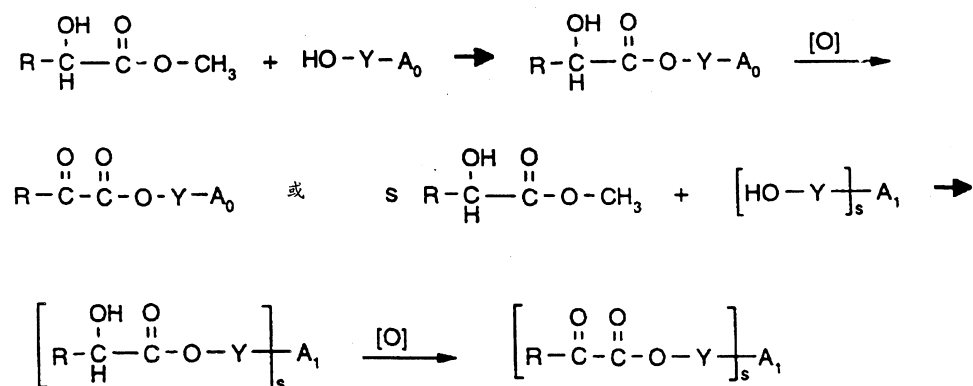
## 五、發明說明 (28)



R、s、Y、A<sub>1</sub>與A<sub>0</sub>具有上述之定義。

所用的催化劑，例如為嫻熟技藝者所熟知之用於轉酯基反應中之催化劑，諸如氧化二丁基錫或對-甲苯磺酸。可進行氧化作用，如述於J. Chem. Soc. Chem. Comm.(1993年)第323頁乙文或於Synthesis(1994年)第915頁乙文中。

V. 適用於製備本發明之具化學式I之含有表面活化游離基A<sub>0</sub>或A<sub>1</sub>的化合物之另一方法實例，係對應的被羥基取代的芳基乙酸酯與醇類之反應及後續的氧化作用：



R、s、Y、A<sub>1</sub>與A<sub>0</sub>具有上述之定義。

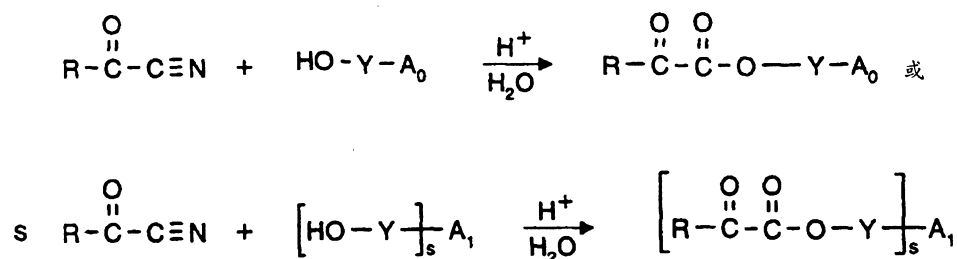
可進行氧化作用，例如依據J. Chem. Soc. Chem. Comm.(1994年)第1807頁乙文中所述之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

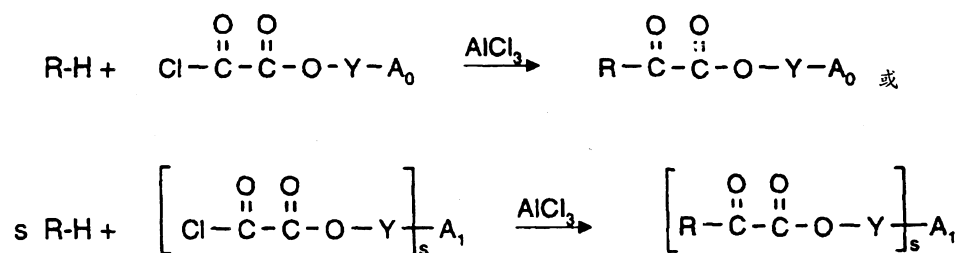
## 五、發明說明 (29)

VI. 適用於製備本發明之具化學式I之含有表面活化游離基A<sub>0</sub>或A<sub>1</sub>的化合物之另一可能方式，係芳基羧酸氯化物與醇類之經酸催化的反應：



R、s、Y、A<sub>1</sub>與A<sub>0</sub>具有上述之定義。

VII. 本發明之具化學式I之含有表面活化游離基A<sub>0</sub>或A<sub>1</sub>的化合物之另一可能方式，亦可在氯化鋁之存在下，藉由芳基與氧雜羧酸氯化物之夫里德爾-克拉夫茲(Friedel-Crafts)反應：



R、s、Y、A<sub>1</sub>與A<sub>0</sub>具有上述之定義。

適用的催化劑，例如為嫻熟技藝者所熟知之習用於夫里德爾-克拉夫茲(Friedel-Crafts)反應中之催化劑，實例為氯化錫、氯化鋅、氯化鋁、氯化鈦或酸性土。

在具化學式I之非對稱性化合物(亦即其中s為2及R與Y二基各具不同的意涵者)之製備作用中，該反應係以對應的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (30)

不同起始物質進行之，適宜地以1：1之比例進行之。

反應I、II、IV與V一般可在不使用溶劑之情況下進行，其能以一個液態反應組份(例如醇類)作用為溶劑。然而，亦可能在一惰性溶劑中進行反應。適宜的溶劑例如脂族或芳族碳氫化合物，諸如烷類與烷類混合物、環己烷、苯、甲苯或二甲苯。該等溶劑之沸點，應比反應期間所形成的醇類之沸點高。

上述的其他合成作用，亦適於在惰性溶劑中進行。適宜的實例包括上述之各者。在反應I之情況下，適宜地應確保自反應混合物中移除反應期間所形成的水。在反應II、IV與V之情況下，適宜地應確保自反應混合物中移除反應期間所形成的醇。此可藉由例如蒸餾方式達成。反應係依據所用的溶劑與起始物質，而於不同的溫度進行。各反應所需之溫度與其他反應條件係屬一般性的知識，及係為嫺熟技藝者所熟知者。

能以習用方法分離與純化反應產物，諸如藉由結晶、蒸餾或層析法。

本發明具化學式I的化合物之合成作用所需的起始物質，其製備方法係屬一般性的知識，及係為嫺熟技藝者所熟知者。誠然，能以商品取得部份的化合物。

例如，可藉由芳基與對應的氯化氧雜羧酸甲基酯之夫里德爾-克拉夫茲(Friedel-Crafts)反應，或藉由芳基乙二醛鹽基氯化物與醇類之酯化作用，而製得芳基乙醛酸酯。

例如，可藉由以 $\text{SOCl}_2$ 氯化對應的酸，而製得芳基乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (31)

二醛鹽基氯化物。例如，可藉由將對應的酸氯化物與氰化亞銅反應，而製得芳基羧酸氯化物。

例如，可藉由芳基- $\text{CH}_2\text{-CN}$ 與甲醇之經酸催化的反應，而製得芳基乙酸甲基酯。該反應例如述於Org. Syn. Coll.第I期第270頁。例如，可使用氰化鈉而自對應的氯化物製得對應的芳基- $\text{CH}_2\text{-}$ 氯化物，如Org. Syn. Coll.第I期第107頁乙文與Org. Syn. Coll.第IV期第576頁乙文所揭露者。

芳基乙酸乙基酯之合成作用，例如見於J. Chem. Soc. Chem. Comm.(1969年)第515頁，其中在鋰/二乙醚、溴化亞銅之存在下，芳基溴化物與 $\text{N}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 反應。另一種方法—芳基溴化物與乙酸乙酯及氰化鈉之反應，例如述於J. Am. Chem. Soc.(1959)年第81期第1627頁乙文中。J. Org. Chem.(1968)年第33期第1675頁乙文述及芳基溴化物與 $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 之格里納德(Grignard)反應，而得芳基乙酸乙基酯。

醇類之製備作用，係嫺熟技藝者所熟知及廣泛地說明於文獻中。能以商品取得該等化合物中之多者。

如本發明以表面活化方式改性之光起始劑起始物質之製備作用，係嫺熟技藝者所知者，及係依據習用方法進行之。乙醛酸酯起始劑之製備作用，例如述於US 4,475,999、US 4,038,164、EP 132868、GB 1534320、US 4,279,718、US 4,308,394、US 3,930,868與WO 98/33761。

本發明亦提供具化學式I之新的化合物。

下列之新化合物係為特別有利者：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

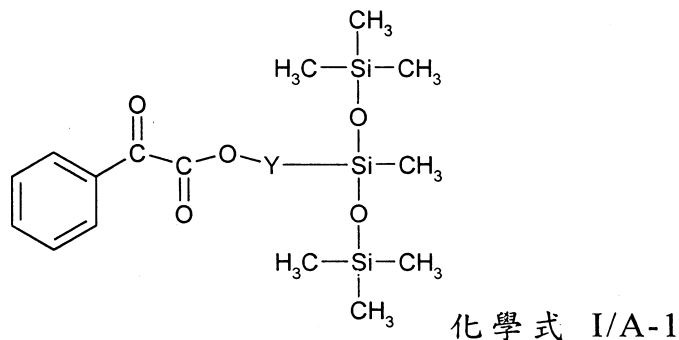
訂

## 五、發明說明 (32)

A. 具化學式I之化合物，其中R為苯基；r為1；s為1；及

A-1 A為具化學式III之一游離基，

其中n為1；m為0；p為0；x為1； $G_1$ 為 $-O-Si-(CH_3)_3$ ， $G_2$ 為 $-Si-(CH_3)_3$ ；



化合物A：具化學式I/A-1之化合物，其中Y為 $-(CH_2)_3-$ ；

第1例：具化學式I/A-1之化合物，其中Y為 $-(CH_2)_6-$ ；

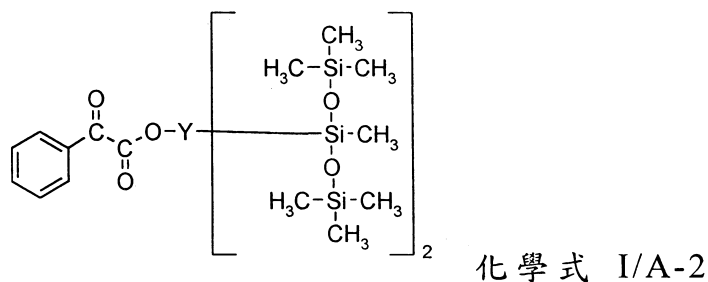
第5例：具化學式I/A-1之化合物，其中Y為 $-(CH_2)_4-$ ；

第6例：具化學式I/A-1之化合物，其中Y為 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$ ；

第25例：具化學式I/A-1之化合物，其中Y為 $-(CH_2-CH_2-O)_4-(CH_2)_3-$ ；

A-2 A為具化學式III之一游離基，

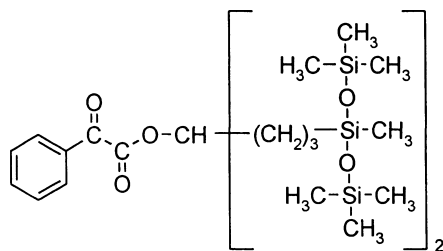
其中n為1；m為0；p為0；x大於1； $G_1$ 為 $-O-Si-(CH_3)_3$ ， $G_2$ 為 $-Si-(CH_3)_3$ ；



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (33)



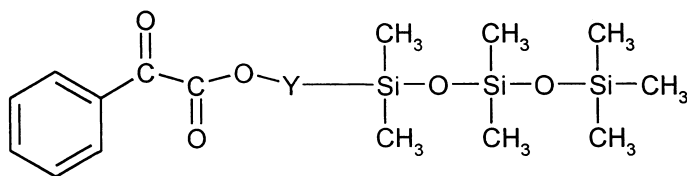
第10例：Y為 $-(CH)-((CH_2)_3)_2-$ ；x為2；

第5例：Y為 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3)_2-$ ；x為2；

第6例：Y為 $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3)_3-$ ；x為3；

A-3 A為具化學式III之一游離基，

其中n為1；m為0；p為1；x為1； $G_1$ 為 $\text{CH}_3$ ， $G_2$ 為 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ；



化學式 I/A-3

化合物B：具化學式I/A-3之化合物，其中Y為 $-(\text{CH}_2)_3-$ ；

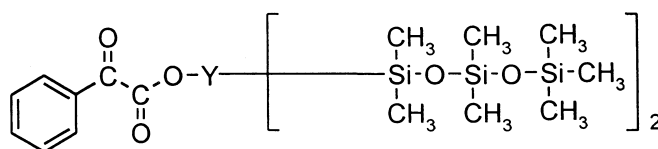
化合物C：具化學式I/A-3之化合物，其中Y為 $-(\text{CH}_2)_4-$ ；

第2例：具化學式I/A-3之化合物，其中Y為 $-(\text{CH}_2)_6-$ ；

第7例：具化學式I/A-3之化合物，其中Y為 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ；

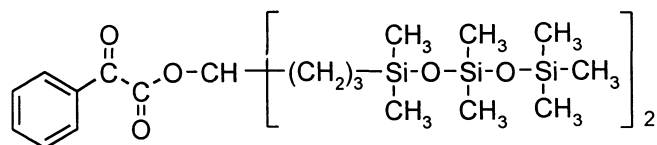
A-4 A為具化學式III之一游離基，

其中n為1；m為0；p為1；x為2； $G_1$ 為 $\text{CH}_3$ ， $G_2$ 為 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ；



化學式 I/A-4

## 五、發明說明 (34)



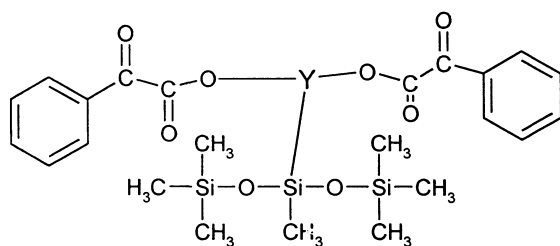
第11例：具化學式I/A-4之化合物，其中Y為 $-(CH)-((CH_2)_3)_2-$ ；

第13例：具化學式I/A-4之化合物，其中Y為 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3)_2-$ ；

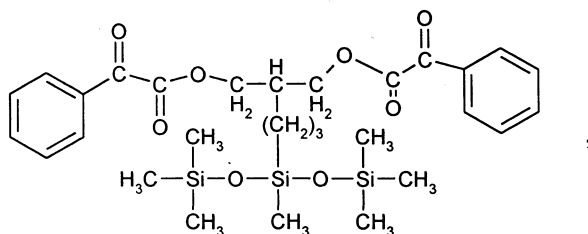
B. 具化學式I之化合物，其中R為苯基；r為2；s為1；及

B-1 A為具化學式III之一游離基，

其中n為1；m為0；p為0；x為1； $G_1$ 為 $-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ， $G_2$ 為 $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ；



化學式 I/B-1



第21例：具化學式I/B-1之化合物，其中Y為 $-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2)_3-$ ；(化學式Y-1，其中a為1，b為1，c為3， $R_{24}$ 為氫)

第14例：具化學式I/B-1之化合物，其中Y為 $-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3)-$ ；(化學式Y-5，其中a為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



## 五、發明說明 ( 35 )

1, b為1, c為3,  $R_{24}$ 為 $C_2H_5$ )

第 18 例：具化學式 I/B-1 之化合物，其中 Y 為  $-C(H)-(CH_2)-(CH_2-O-CH_2CH_2CH_2)-$ ；(化學式 Y-5，其中 a 為 1, b 為 0, c 為 3,  $R_{24}$ 為氫)

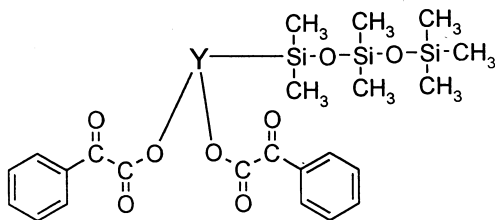
化合物 D：具化學式 I/B-1 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)-(CH_2)C(H)(O-CH_2CH_2CH_2)-$ ；(化學式 Y-2，其中 a 為 1, b 為 1, c 為 3,  $R_{24}$ 為氫)

化合物 E：具化學式 I/B-1 之化合物，其中 Y 為  $-C(H)-(CH_2-CH_2)-(CH_2CH_2CH_2)-$ ；(化學式 Y-1，其中 a 為 2, b 為 0, c 為 3,  $R_{24}$ 為氫)

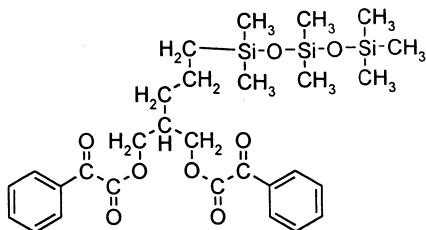
化合物 F：具化學式 I/B-1 之化合物，其中 Y 為  $-C(H)-(CH_2-CH(CH_3))-(CH_2CH_2CH_2)-$ ；(化學式 Y-6，其中 a 為 0, b 為 1, c 為 3,  $R_{24}$ 為氫,  $R_{25}$ 為 $CH_3$ )

B-2 A 為具化學式 III 之一游離基，

其中 n 為 1；m 為 0；p 為 1；x 為 1； $G_1$  為 $CH_3$ ， $G_2$  為 $-Si-(CH_3)_3$ ；



化學式 I/B-2



化合物 G：具化學式 I/B-2 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)-$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 36 )

(CH<sub>2</sub>)C(H)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-；(化學式 Y-1，其中 a 為 1，b 為 1，c 為 3，R<sub>24</sub> 為 氫)

化合物 H：具化學式 I/B-2 之化合物，其中 Y 為 -(CH<sub>2</sub>)-(CH<sub>2</sub>)C(H)(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-；(化學式 Y-2，其中 a 為 1，b 為 0，c 為 3，R<sub>24</sub> 為 氫)

化合物 I：具化學式 I/B-2 之化合物，其中 Y 為 -C(H)(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-；(化學式 Y-1，其中 a 為 0，b 為 2，c 為 3，R<sub>24</sub> 為 氫)

化合物 K：具化學式 I/B-2 之化合物，其中 Y 為 -C(H)(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>))-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-；(化學式 Y-6，其中 a 為 0，b 為 1，c 為 3，R<sub>25</sub> 為 CH<sub>3</sub>)

第 15 例：具化學式 I/B-2 之化合物，其中 Y 為 -(CH<sub>2</sub>)-(CH<sub>2</sub>)-C(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)-；(化學式 Y-5，其中 a 為 1，b 為 1，c 為 1，d 為 3，R<sub>24</sub> 為 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

第 19 例：具化學式 I/B-2 之化合物，其中 Y 為 -(CH)-(CH<sub>2</sub>)-(CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-；(化學式 Y-5，其中 a 為 0，b 為 1，c 為 1，d 為 3，R<sub>24</sub> 為 氫)

C. 具化學式 I 之化合物，其中 R 為 苯基；r 為 1；s 為 2；

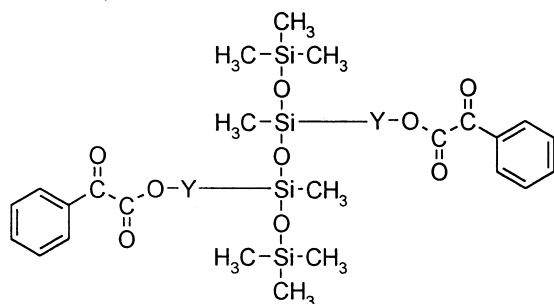
C-1 A 為具化學式 III 之一游離基，

其中 n 為 2；m 為 0；p 為 0；x 為 1；G<sub>1</sub> 為 -O-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，  
G<sub>2</sub> 為 -Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (37)



化學式 I/C-1

第3例：具化學式 I/C-1 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)_6-$ ；

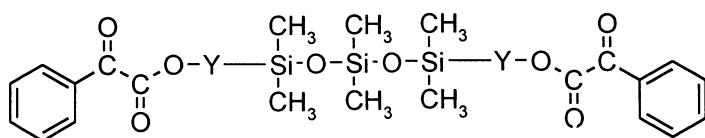
第8例：具化學式 I/C-1 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$ ；

化合物 L：具化學式 I/C-1 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)_3-$ ；

化合物 M：具化學式 I/C-1 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)_4-$ ；

C-2 A 為具化學式 III 之一游離基，

其中 n 為 2；m 為 0；x 為 1； $G_1$  為  $-CH_3$ ， $G_2$  為  $-CH_3$ ；前提在於  $G_2$  基係直接與矽原子連接而毋需一氧橋



化學式 I/C-2，

第4例：具化學式 I/C-2 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)_6-$ ；p 為 1；

第9例：具化學式 I/C-2 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$ ；p 為 1；

第24例：具化學式 I/C-2 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)_6-$ ；p 為 1；

化合物 N：具化學式 I/C-2 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)_3-$ ；p 為 1；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

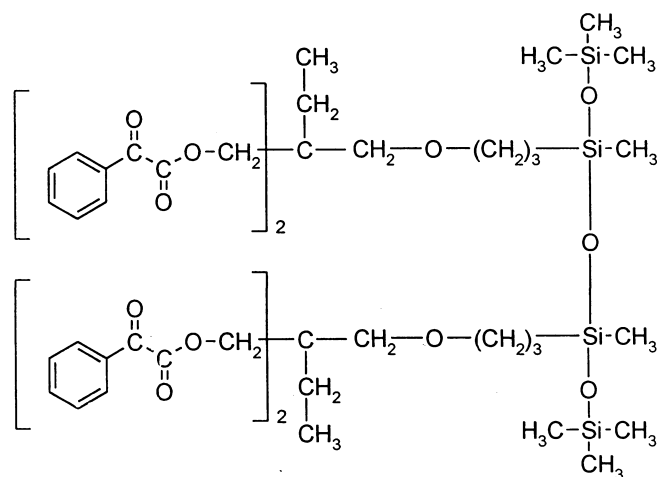
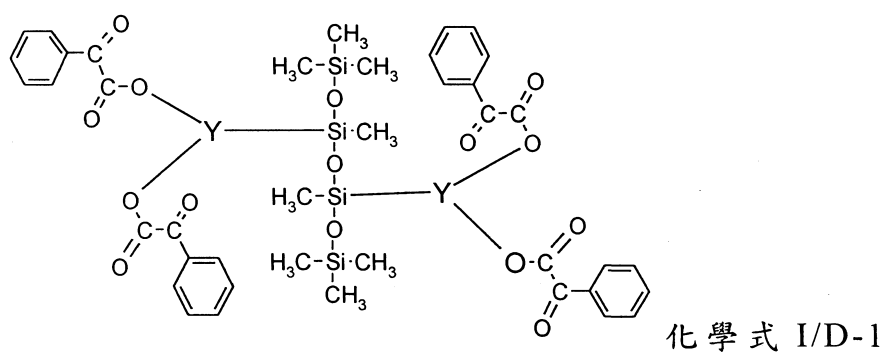
## 五、發明說明 ( 38 )

化合物 O：具化學式 I/C-2 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)_4-$ ；p 為；

D. 具化學式 I 之化合物，其中 R 為苯基；r 為 2；s 為 2；及

D-1 A 為具化學式 III 之一游離基，

其中 n 為 2；m 為 0；p 為 0；x 為 1； $G_1$  為  $-O-Si-(CH_3)_3$ ， $G_2$  為  $-Si-(CH_3)_3$ ；



第 16 例：具化學式 I/D-1 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)-C(CH_2)(CH_2CH_3)-CH_2-O-(CH_2)_3-$ ；(化學式 Y-5，其中 a 為 1，b 為 1，c 為 1，d 為 3， $R_{24}$  為  $C_2H_5$ )

第 20 例：具化學式 I/D-1 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)-(CH)-CH_2-O-(CH_2)_3-$ ；(化學式 Y-5，其中 a 為 0，b 為 1，c 為 1，d 為 3， $R_{24}$  為 氫)

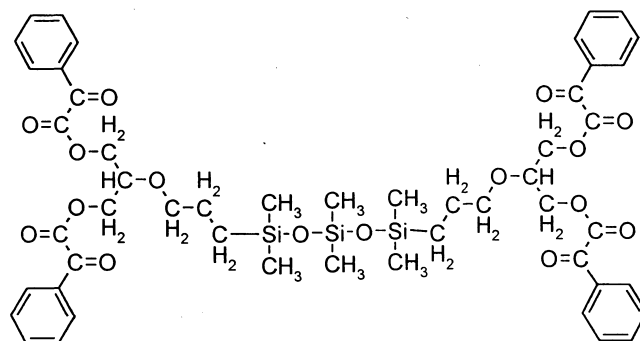
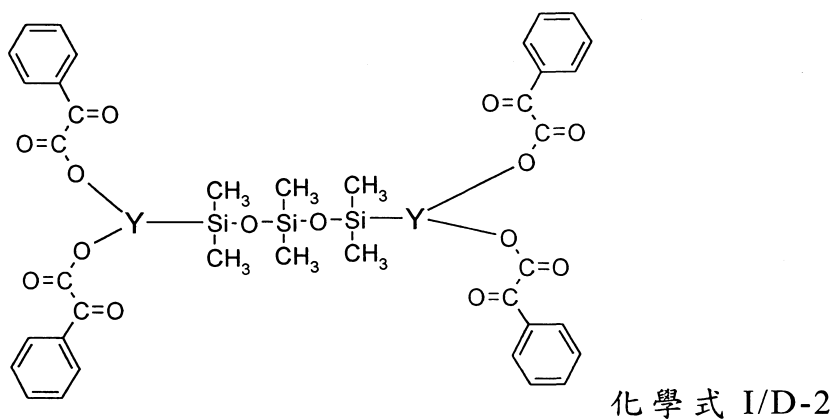
## 五、發明說明 (39)

第23例：具化學式 I/D-1 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)-(CH)-(CH_2)-((CH_2)_3)-$ ；(化學式 Y-1，其中 a 為 1，b 為 1，c 為 3， $R_{24}$  為 氫)

化合物 P：具化學式 I/D-1 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)-C(H)-(CH_2)-(O-CH_2CH_2CH_2)-$ ；(化學式 Y-2，其中 a 為 1，b 為 1，c 為 3， $R_{24}$  為 氫)

D-2 A 為具化學式 III 之一游離基，

其中 n 為 2；m 為 0；p 為 1；x 為 1； $G_1$  為  $CH_3$ ， $G_2$  為  $CH_3$ ； $G_2$  基係直接與矽原子連接而毋需一氧橋；

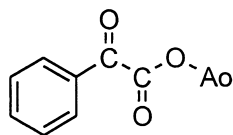


化合物 R：具化學式 I/D-2 之化合物，其中 Y 為  $-(CH_2)-C(H)(CH_2)-(O-CH_2CH_2CH_2)-$ ；(化學式 Y-2，其中 a 為 1，b 為 1，c 為 3， $R_{24}$  為 氫)

## 五、發明說明 (40)

第22例：具化學式I/D-1之化合物，其中Y為 $-(CH_2)-C(H)(CH_2)-(CH_2)_3-$ ；(化學式Y-1，其中a為1，b為1，c為3， $R_{24}$ 為氫)

E. 具化學式I之化合物，其中R為苯基；Y為一單鍵；r為1；s為1；及A為一游離基 $A_0$ ；



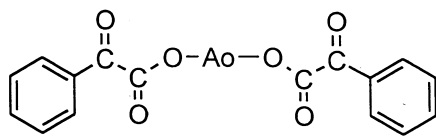
化學式 I/E

第26例：具化學式I/E之化合物，其中 $A_0$ 為 $C_{18}H_{37}$ ；

第27例：具化學式I/E之化合物，其中 $A_0$ 為 $C_{28}H_{57}$ ；

第30例：具化學式I/E之化合物，其中 $A_0$ 為 $-CH_2-CH_2-(CF_2)_7-CF_3$ ；

F. 具化學式I之化合物，其中R為苯基；Y為一單鍵；r為1；s為2；及A為一游離基 $A_0$ ；



化學式 I/F

第28例：具化學式I/F之化合物，其中 $A_0$ 為 $C_{16}H_{32}$ ；

第29例：具化學式I/F之化合物，其中 $A_0$ 為 $C_{12}H_{24}$ ；

化合物U：具化學式I/F之化合物，其中 $A_0$ 為 $C_{10}H_{20}$ ；

化合物V：具化學式I/F之化合物，其中 $A_0$ 為 $-CH_2-CH_2-C_4F_8$ ；

化合物W：具化學式I/F之化合物，其中 $A_0$ 為 $-CH_2-CH_2-C_{18}F_{17}$ ；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (41)

較佳為一方法，其中：

R為具化學式II之一游離基，其中：

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 與 $R_5$ 係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；為被一或多個非連續的氧原子所間隔之 $C_2$ - $C_{12}$ 烷基；或

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 與 $R_5$ 為 $OR_6$ 、 $SR_7$ 、 $NR_8R_9$ 、鹵素、未被取代的苯基，其中取代基 $OR_6$ 、 $SR_7$ 及 $NR_8R_9$ 可經由游離基 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及/或 $R_9$ 與苯環上的其他取代基或與苯環之一碳原子，而形成5員或6員環；

$R_6$ 與 $R_7$ 為係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；被OH取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；未被取代的苯基、環戊基或環己基；

$R_8$ 與 $R_9$ 係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；被OH或苯基取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；苯基、 $-(CO)R_{10}$ ；或

$R_8$ 與 $R_9$ 與其等所連接之氮原子一起形成一個5員、6員或7員環，該環係未被間隔或被-氧-或- $NR_{12}$ -所間隔；

$R_{10}$ 為 $C_1$ - $C_8$ 烷基；未被取代或被 $C_1$ - $C_4$ 烷基及/或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基；

$R_{12}$ 為氫；未被取代或被OH或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的 $C_1$ - $C_8$ 烷基；或未被取代或被OH、 $C_1$ - $C_4$ 烷基或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基；

若s為1，則A為一表面活化的游離基 $A_0$ ，其中 $A_0$ 為未被取代的 $C_6$ - $C_{30}$ 烷基或被鹵素取代的 $C_6$ - $C_{30}$ 烷基，及係未被間隔或被一或多個-氧-、-硫-或- $NR_{12}$ -所間隔；或者A為具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 42 )

化學式III之一表面活化的游離基，其中 $G_1$ 與 $G_2$ 具有如上之定義；及

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 與 $R_{22}$ 係彼此獨立地為 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基、苯基、 $C_2$ - $C_6$ 羥基烷基、 $C_2$ - $C_6$ 胺基烷基、環戊基或環己基；

$R_{16}$ 為未被取代的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基；被羥基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基、鹵素、環己基、環戊基及/或 $N(R_8)(R_9)$ 取代的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基；未被取代的苯基；被 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基、鹵素、羥基及/或 $N(R_8)(R_9)$ 取代的苯基；或為環己基、環戊基；

若 $s$ 為2，則 $A$ 為具化學式III之一游離基或為一游離基 $A_1$ ；

$A_1$ 為未被取代的 $C_6$ - $C_{30}$ 亞烷基或被鹵素取代的 $C_6$ - $C_{30}$ 亞烷基，及係未被間隔或被一或多個-氧-、-硫-或-NR<sub>12</sub>-所間隔；

$r$ 係如上所定義；

$s$ 為自1至10之一數值，特別是1或2，前提在於若 $A$ 為 $A_0$ 或 $A_1$ ，則 $s$ 為1或2；

$n$ 為自1至10之一數值，或者當矽氧烷起始物質係為寡聚性矽氧烷之一混合物時， $n$ 亦可為小於1但大於0之一數值；

$m$ 為自0至10之一數值；

$p$ 為自0至100之一數值；

$x$ 為1、2或3；

$Y$ 係如上所定義。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



## 五、發明說明 ( 43 )

特佳為一方法，其中：

R為苯基，

若s為1，則A為一表面活化的游離基 $A_0$ ，其中 $A_0$ 為未被取代或被鹵素取代的 $C_6-C_{30}$ 烷基；或者A為具化學式III之一表面活化的游離基，其中 $G_1$ 與 $G_2$ 具有如上之定義；及 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 與 $R_{22}$ 為甲基；

若s為2，則A為一游離基 $A_1$ ； $A_1$ 為未被取代或被鹵素取代的 $C_6-C_{30}$ 亞烷基；或者A為具化學式III之一表面活化的游離基，其中 $G_1$ 與 $G_2$ 具有如上之定義；及 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 與 $R_{22}$ 為甲基；

r為1或2；

s為1或2；

n為自1至10之一數值，或者當矽氧烷起始物質係為寡聚性矽氧烷之一混合物時，n亦可為小於1但大於0之一數值；

m為自0至10之一數值；

p為自0至100之一數值；

x為1、2或3；

若r為1及x為1，則Y為一個二價基 $C_1-C_{10}$ 亞烷基、 $C_2-C_{10}$ 亞烯基、 $C_2-C_{10}$ 亞炔基、 $-(CH_2)_a-O-$ 、 $-[(CH_2)_a-O-(CH_2)_b]_c-$ 、 $-[(CH_2)_a-O]_q-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-O-$ 、 $-(C_2-C_{10} \text{ 亞烯基})-O-(CH_2)_a-$ 、 $-(C_2-C_{10} \text{ 亞炔基})-O-(CH_2)_a-$ ；

若r為1及x大於1，則Y為 $-CR_{23}-[(CH_2)_b]_2$ 、 $-C-[(CH_2)_b]_3$ 、 $(CH_2)_a-CH-[(CH_2)_b]_2$ 、 $(CH_2)_a-C-[(CH_2)_b]_3$ 、 $-CR_{23}-[(CH_2)_a-O-[(CH_2)_b]_2$ 、

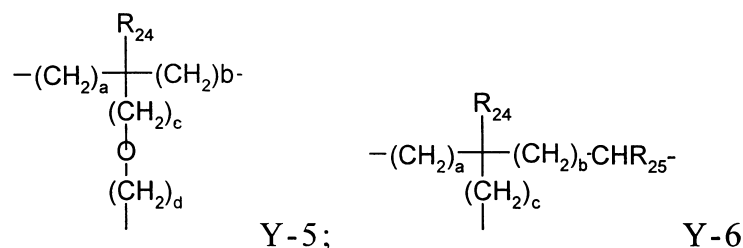
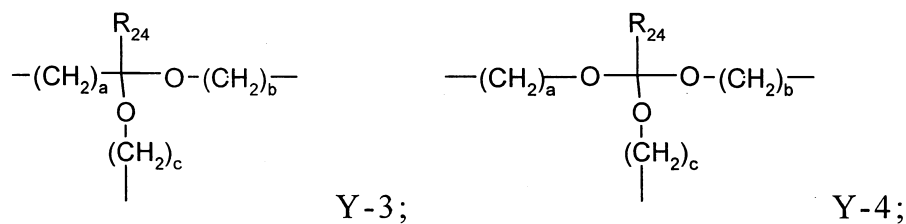
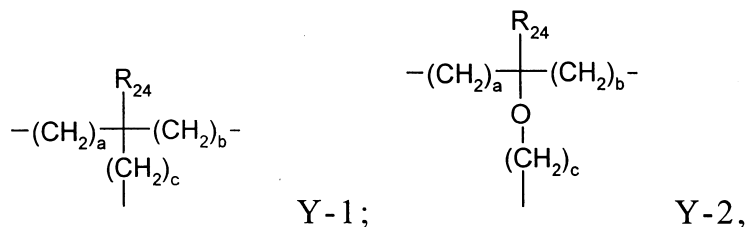
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 44 )

$-\text{C}-[(\text{CH}_2)_a-\text{O}-[(\text{CH}_2)_b]_3, (\text{CH}_2)_a-\text{CR}_{23}-[(\text{CH}_2)_a-\text{O}-[(\text{CH}_2)_b]_2, (\text{CH}_2)_a-\text{C}-[(\text{CH}_2)_a-\text{O}-[(\text{CH}_2)_b]_3$ ，及  $\text{R}_{23}$  為氫或  $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基；

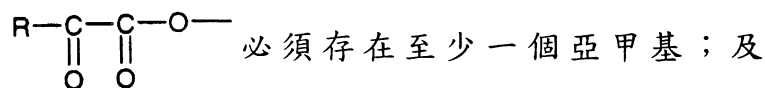
若  $r$  為 2，則  $Y$  為一個具下列化學式之三價基：



$\text{R}_{24}$  為氫或  $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基；

$\text{R}_{25}$  為  $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基；

及在鍵結至下列光起始劑游離基之位址：



若  $A$  係定義為  $A_0$  或  $A_1$ ，則  $Y$  為一單鍵；

$a$  為自 1 至 10 之一數值；

$b$ 、 $c$  與  $d$  係彼此獨立地為自 0 至 10 之一數值；然而前提在於若所探討的亞甲基係位於二個氧原子之間或位於一個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 45 )

氧原子與一個氮原子之間，則其等至少為1；

q為自1至10之一數值。

特佳為一種使用具化學式I之含有矽氧烷的表面活化的光起始劑之方法；亦即一種方法，其中：

R為苯基，

A為具化學式III之一游離基，其中 $G_1$ 與 $G_2$ 具有如上之定義；及 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 與 $R_{22}$ 為甲基；

r為1或2；

s為1或2；

n為自1至10之一數值，或者當矽氧烷起始物質係為寡聚性矽氧烷之一混合物時，n亦可為小於1但大於0之一數值；

m為自0至10之一數值；

p為自0至100之一數值；

x為1、2或3；

若r為1及x為1，則Y為一個二價基 $C_1$ - $C_{10}$ 亞烷基、 $C_2$ - $C_{10}$ 亞烯基、 $C_2$ - $C_{10}$ 亞炔基、 $-(CH_2)_a-O-$ 、 $-[(CH_2)_a-O-(CH_2)_b]_c-$ 、 $-[(CH_2)_a-O]_q-(CH_2)_b-$ 、 $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-O-$ 、 $-(C_2-C_{10}$ 亞烯基)- $O-(CH_2)_a-$ 、 $-(C_2-C_{10}$ 亞炔基)- $O-(CH_2)_a-$ ；

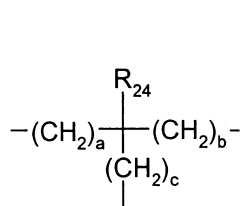
若r為1及x大於1，則Y為 $-CR_{23}-[(CH_2)_b]_2$ 、 $-C-[(CH_2)_b]_3$ 、 $(CH_2)_a-CH-[(CH_2)_b]_2$ 、 $(CH_2)_a-C-[(CH_2)_b]_3$ 、 $-CR_{23}-[(CH_2)_a-O-[(CH_2)_b]_2$ 、 $-C-[(CH_2)_a-O-[(CH_2)_b]_3$ 、 $(CH_2)_a-CR_{23}-[(CH_2)_a-O-[(CH_2)_b]_2$ 、 $(CH_2)_a-C-[(CH_2)_a-O-[(CH_2)_b]_3$ ，及 $R_{23}$ 為氫或 $C_1$ - $C_4$ 烷基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

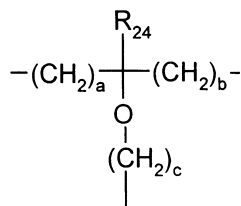
訂

## 五、發明說明 ( 46 )

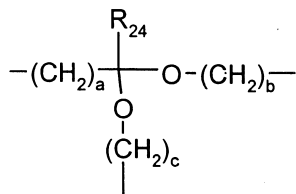
若 r 為 2，則 Y 為一個具下列化學式之三價基：



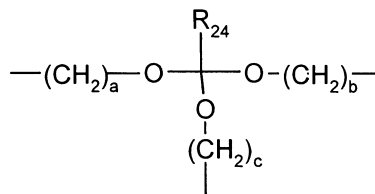
Y-1;



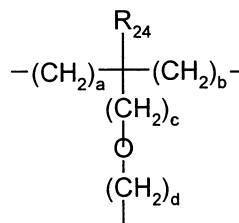
Y-2,



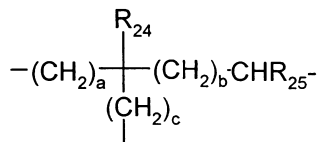
Y-3;



Y-4;



Y-5;

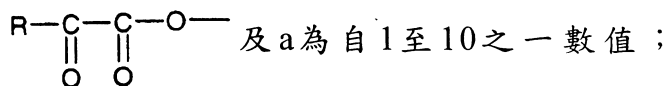


Y-6,

$\text{R}_{24}$  為氫或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基；

$\text{R}_{25}$  為  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基；

及在鍵結至下列光起始劑游離基之位址，必須存在至少一個亞甲基；



b、c 與 d 係彼此獨立地為自 0 至 10 之一數值；然而前提在於若所探討的亞甲基係位於二個氧原子之間或位於一個氧原子與一個氮原子之間，則其等至少為 1；

q 為自 1 至 10 之一數值。

所用之光起始劑，可為含有矽氧烷之具化學式 I 的光起

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (47)

始劑與其中A為游離基A<sub>0</sub>或A<sub>1</sub>之具化學式I的一種光起始劑之混合物。

如本發明，係使用光起始劑以熟化游離基聚合性系統，目標係獲得具有極佳性質之一硬化表面。達成該目的之關鍵，係在於光起始劑蓄積於待熟化的配方物之表面。如上所說明者，其係藉由在該光起始劑上的適宜取代基之方式而達成。然而，藉由使用該等起始劑，不僅在純粹的光熟化性系統中，亦在混合的熱/光熟化性配方物中，達成表面性質之增進。因此，本發明提供具化學式I的光起始劑在純粹的光熟化性配方物中之用途，亦提供具化學式I的光起始劑在混合的光化學與熱熟化性配方物中之用途。熱熟化作用係在暴露於光之前、期間或之後進行。

因此，本發明亦提供如上述之一種方法，其中該光熟化性配方物包括至少一種熱交聯性化合物(C)作為另一組份，及係藉由暴露於波長自200 nm延伸進入紅外線區之光以及在之前、同時及/或之後暴露於熱，而熟化該配方物。

如本發明，具化學式I之化合物可作為表面活化的光起始劑，以用於乙烯不飽和化合物或包含該等化合物的混合物之光聚合作用。具化學式I之化合物進行朝向個別的配方物表面之定向作用。如本發明，具化學式(I)之起始劑並非用於包含經矽氧烷改性的樹脂組份之組成物中，因其無法在該等組成物中產生表面的蓄積作用；反之，該起始劑與該配方物相容，因此即可將其等混溶。

本發明亦提供一種促使一光起始劑蓄積於包含乙烯不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 48 )

飽和的光聚合性化合物之塗料表面之方法，該方法包括在包含乙烯不飽和的光聚合性化合物之光聚合性混合物中，添加一種具化學式I之表面活化的光起始劑。

光起始劑亦可與其他的光起始劑(E)及/或另外的添加劑(D)併用。

因此，本發明亦提供光聚合性組成物，其包括：

- (A)至少一種乙烯不飽和的游離基光聚合性化合物；及
- (B)至少一種具化學式I之表面活化的光起始劑；

前提在於若在具化學式I之化合物中之A並非游離基A<sub>0</sub>或A<sub>1</sub>，則該組成物除了光起始劑之外，並未含有經矽氧烷改性之樹脂。

本發明進一步提供光聚合性組成物，其包括：

- (A)至少一種乙烯不飽和的游離基光聚合性化合物；
- (B)至少一種具化學式I之表面活化的光起始劑；及
- (C)至少一種熱交聯性化合物。

前提在於若在具化學式I之化合物中之A並非游離基A<sub>0</sub>或A<sub>1</sub>，則該組成物除了光起始劑之外，並未含有經矽氧烷改性之樹脂。

如本發明，該組成物亦可進一步包括不同的光起始劑(E)及/或另外的添加劑(D)。亦可添加熱交聯催化劑。適宜的實例如後續所列。

不飽和化合物(A)可包含一或多個烯屬雙鍵。其等可具有低(單體)或相當高(寡聚性)的分子量。含有一個雙鍵之單體實例為烷基或羥烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，諸如甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 49 )

基、乙基、丁基、2-乙基己基或2-羥乙基丙烯酸酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。其他的實例為丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-取代的(甲基)丙烯醯胺、乙烯酯諸如乙酸乙烯酯、乙烯醚諸如異丁基乙烯醚、苯乙烯、烷基苯乙烯與鹵化苯乙烯、N-乙基吡咯烷酮、氯乙烯或亞乙烯基氯。

含有二或多個雙鍵之單體實例為乙二醇、丙二醇、新戊二醇、六亞甲基二醇與雙酚A二丙烯酸酯、4,4'-雙(2-丙烯醯基氧乙氧基)二苯基丙烷、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或季戊四醇四丙烯酸酯、丙烯酸乙酯、二乙烯基苯、乙烯基琥珀酸酯、苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、異氰脲酸三烯丙酯或三(2-丙烯醯基乙基)異氰脲酸酯。

具有較高分子量(寡聚性)的多元不飽和化合物之實例，係丙烯酸化環氧樹脂與丙烯酸化、乙烯基醚-或環氧基-官能聚酯類；聚胺基甲酸乙酯類與聚醚類。不飽和寡聚物之其他實例為不飽和的聚酯樹脂，其一般製備自順式丁烯二酸、苯二甲酸及一或多種二醇類，及其分子量約為500至3000。除了該等化合物之外，亦可使用乙烯醚之單體與寡聚物，及使用以順式丁烯二酸酯為末端之寡聚物及其具有聚酯、聚胺基甲酸乙酯、聚醚、聚乙烯醚與環氧化物主鏈。特別適用者係為具有乙烯醚基之聚合物與寡聚物的組合物，如WO 90/01512所述者。然而，經順式丁烯二酸與乙烯醚官能化的單體之共聚物，亦為適用者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (50)

含有一或多個游離基聚合性雙鍵之化合物，亦為適用者。在該等化合物中，游離基聚合性雙鍵較佳以(甲基)丙烯醯基之形式存在。此述與後述的(甲基)丙烯醯基與(甲基)丙烯酸基，係分別指丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基以及丙烯酸基及/或甲基丙烯酸基。在分子中，較佳以(甲基)丙烯醯基的形式存在至少二個聚合性雙鍵。所探討之化合物例如可包括聚(甲基)丙烯酸酯之(甲基)丙烯醯基官能的寡聚性及/或聚合性化合物。該化合物之數目平均分子量可自300至10000，較佳自800至10000。可藉由習用方法製得較佳含有(甲基)丙烯醯基形式的游離基聚合性雙鍵之化合物，例如藉由將聚(甲基)丙烯酸酯與(甲基)丙烯酸反應。該等與其他的製備方法係述於文獻中，及係嫺熟技藝者所知者。

該類型之不飽和寡聚物亦可稱作預聚合物。

官能化丙烯酸酯亦為適用者。一般適用於形成該官能化丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯聚合物之主鏈(原料聚合物)之單體實例，包括丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正-丁酯、甲基丙烯酸正-丁酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯等。此外，在聚合作用期間進行適宜量的官能單體之共聚合作用，以製得官能聚合物。酸官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物，係使用諸如丙烯酸或甲基丙烯酸之酸官能單體而製得。羥基官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物，係自羥基官能單體形成，諸如2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、2-羥基丙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



## 五、發明說明 ( 51 )

甲基丙烯酸酯及3,4-二羥基丁基甲基丙烯酸酯。環氧基官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物，係使用環氧基官能單體而製得，諸如甲基丙烯酸縮水甘油酯、2,3-環氧丁基甲基丙烯酸酯、3,4-環氧丁基甲基丙烯酸酯、2,3-環氧環己基甲基丙烯酸酯、10,11-環氧十一烷基甲基丙烯酸酯等。類似地，例如可自異氰酸酯官能化單體而製備異氰酸酯官能化聚合物，諸如間-異丙烯基- $\alpha$ ， $\alpha$ -二甲基苄基異氰酸酯。

特別適用的化合物包括乙烯不飽和的單官能或多官能羧酸之酯類及多元醇或聚環氧化物，以及在鏈或側基中含有乙烯不飽和基之聚合物，諸如不飽和的聚酯、聚醯胺與聚胺基甲酸乙酯及其共聚物、醇酸樹脂、聚丁二烯與丁二烯共聚物、聚異戊二烯與異戊二烯共聚物、側鏈中含有(甲基)丙烯酸基之聚合物與共聚物，亦包括一或多種該等聚合物之混合物。

適宜的單官能或多官能不飽和羧酸之實例為丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、亞甲基丁二酸、肉桂酸、順式丁烯二酸、反式丁烯二酸、不飽和脂肪酸諸如亞麻酸與油酸。其中以丙烯酸與甲基丙烯酸為較佳者。

然而，亦可能使用與不飽和羧酸混合之飽和二羧酸或聚羧酸。適宜的飽和二羧酸或聚羧酸之實例包括：四氯苯二甲酸、四溴苯二甲酸、苯二甲酸、苯三甲酸、庚二羧酸、癸二酸、十二烷二羧酸與六氫苯二甲酸等。

適宜的多元醇包括芳族及特別是脂族與環脂族多元

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 52 )

醇。芳族多元醇之實例為對苯二酚、4,4'-二氫聯苯基、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷，及亦包括酚醛樹脂與可熔酚醛樹脂。聚環氧化物之實例為該等以前述的多元醇(特別是芳族多元醇)與表氯醇為基礎者。其他適宜的多元醇包括在聚合物鏈或在側基中含有羥基之聚合物與共聚物，諸如聚乙烯醇及其共聚物、聚羥基烷基甲基丙烯酸酯或其共聚物。含有羥基末端基之酯類寡聚物，係為其他適宜的多元醇。

脂族與環脂族多元醇之實例，係較佳具有2至12個碳原子之亞烷基二醇，諸如乙二醇；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；十二烷二醇；二甘醇；三甘醇；分子量較佳自200至1500之聚乙二醇；1,3-環戊二醇；1,2-、1,3-或1,4-環己二醇；1,4-二羥基甲基環己烷；甘油；三( $\beta$ -羥基乙基)胺；三羥甲基乙烷；三羥甲基丙烷；季戊四醇；二季戊四醇與山梨糖醇。

能使用一或多種不同的不飽和羧酸而部份或全部地酯化該多元醇，部份酯類中之游離羥基可能經過改性，如以其他的羧酸而予以醚化或酯化。

酯類的實例為：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、四亞甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 53 )

丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三季戊四醇八甲基丙烯酸酯、季戊四醇二亞甲基丁二酸酯、二季戊四醇三亞甲基丁二酸酯、二季戊四醇五亞甲基丁二酸酯、二季戊四醇六亞甲基丁二酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二亞甲基丁二酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、經改性的季戊四醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、酯類寡聚物丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯與甘油三丙烯酸酯、1,4-環己烷二丙烯酸酯、分子量自200至1500的聚乙二醇之雙丙烯酸酯與雙甲基丙烯酸酯，或其等之混合物。

適宜的組份(A)亦包括由相同或不同羧酸與較佳具有2至6個(特別是2至4個)胺基的芳族、環脂族與脂族聚胺所組成之醯胺類。該等聚胺之實例為乙二胺；1,2-或 1,3-丙二胺；1,2-、 1,3-或1,4-丁二胺；1,5-戊二胺；1,6-己二胺；辛二胺；亞十二烷基二胺；1,4-二胺基環己烷；異佛樂酮二胺；苯二胺；雙苯二胺；二- $\beta$ -胺基乙基醚；二亞乙基三胺；三亞乙基四胺；二( $\beta$ -胺基乙氧基)乙烷或二( $\beta$ -胺基丙氧基)乙烷。其他適宜的聚胺，係為在側鏈中可能含有其他胺基之聚合物與共聚物，及具有胺基末端基之醯胺寡聚物。該等不飽和醯胺的實例為：亞甲基雙丙烯基醯胺、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (54)

1,6-六亞甲基雙丙烯基醯胺、二亞乙基三胺三甲基丙烯基醯胺、雙(甲基丙烯基醯胺基丙氧基)乙烷、 $\beta$ -甲基丙烯基醯胺基乙基甲基丙烯酸酯及N-[( $\beta$ -羥基乙氧基)乙基]丙烯基醯胺。

適宜的不飽和聚酯與聚醯胺，係衍生自例如順式丁烯二酸與二醇或二胺類。能以二羧酸取代部份的順式丁烯二酸。其等可與乙烯不飽和共單體(如苯乙烯)併用。聚酯與聚醯胺亦可衍生自二羧酸與乙烯不飽和二醇或二胺，特別是衍生自該等具有例如6至20個碳原子之長鏈者。聚胺基甲酸乙酯之實例，係為該等分別由飽和或不飽和二異氰酸酯與飽和或不飽和二醇所合成者。

聚丁二烯與聚異戊二烯及其共聚物，係為已知者。適宜的共單體之實例為鏈烯烴，諸如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或氯乙烯。相同地，在側鏈中含有(甲基)丙烯酸酯基之聚合物，亦為已知者。其等可包括以酚醛樹脂為主的環氧樹脂與(甲基)丙烯酸之反應產物；經(甲基)丙烯酸酯化之乙烯醇或其羥烷基衍生物之同聚物或共聚物；或經羥烷基(甲基)丙烯酸酯化之(甲基)丙烯酸酯的同聚物或共聚物。

光聚合性化合物(A)可單獨使用，或以任一所欲的混合物使用。較佳使用聚醇(甲基)丙烯酸酯之混合物。

亦可能在本發明之組成物中添加膠合劑，尤其當光聚合性化合物為液態或黏性物質時。膠合劑的量可為5至95重量%，較佳為10至90重量%，特別是40至90重量%，以總

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 55 )

固體物為基礎。膠合劑之選擇係依應用領域及該領域所需之性質而定，諸如在含水或有機溶劑系統中之可展開性、對於基材之黏著作用及對於氧之敏感性。

適宜的膠合劑之實例，係分子量約5000至2000000及較佳10000至1000000之聚合物。實例為：同聚性與共聚性丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸之共聚物、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯)；纖維素酯類與纖維素醚類，諸如纖維素乙酸酯、乙酸丁酸纖維素、甲基纖維素、乙基纖維素；聚乙醇縮丁醛、聚乙醇縮甲醛、環化橡膠、聚醚類諸如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、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、氯乙烯/偏二氯乙烯之共聚物、偏二氯乙烯與丙烯腈之共聚物、甲基丙烯酸甲酯與乙酸乙烯酯、聚乙酸乙烯酯、共聚(亞乙基/乙烯基乙酸酯)、聚合物諸如聚己內醯胺與聚(六亞甲基己二醯二胺)、聚酯類諸如聚(乙二醇對苯二甲酸酯)與聚(六亞甲基二醇琥珀酸酯)。

亦可能使用後述列於(C1)部份之樹脂，以作為組份(A)——亦即可紫外線熟化之組份。特別適用之實例，係含有反應性官能基之不飽和丙烯酸酯。反應性官能基可選自羥基、硫代基、異氰酸酯、環氧化物、酐、羧基、胺基或一個受到保護的胺基。含有羥基的不飽和丙烯酸酯之實例為丙烯酸羥基乙基酯與丙烯酸羥基丁基酯，或其他的丙烯酸縮水甘油酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 56 )

不飽和化合物亦可與非光聚合性成膜組份混合使用。例如，其等可為以物理方式乾燥的聚合物或其等於有機溶劑中之溶液，諸如硝化纖維素或乙醯丁酸纖維素。然而，其等亦可為以化學方式及/或熱方式熟化之樹脂，諸如聚異氰酸酯、聚環氧化物或三聚氰醯胺樹脂。三聚氰醯胺樹脂不僅指三聚氰醯胺(1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺)之縮合物，亦指三聚氰醯胺之衍生物。三聚氰醯胺能以例如Cymel之品名而商品取得。一般而言，該組份包括一種以熱塑性或熱固性樹脂為主(大部分以熱固性樹脂為主)之成膜膠合劑。其實例為醇酸樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、酚醛樹脂、三聚氰醯胺樹脂、環氧樹脂與聚胺基甲酸乙酯樹脂，及其等之混合物。在稱作混合系統(其可同時為光聚合性與熱交聯性)中之應用方面，可熱熟化性樹脂之其他用途係為重要的。

組份(A)例如可包括：一塗料組成物，其包含具有一或多個游離聚合性雙鍵及另外具有至少一個其他的官能基(其在加成反應及/或縮合反應(實例如上述說明)中具有反應性)之(A1)化合物；包含具有一或多個游離聚合性雙鍵及另外具有至少一個其他的官能基(其在加成反應及/或縮合反應中具有反應性)之(A2)化合物，該等附加的反應性官能基，係對於(A1)組份之附加的反應性官能基具有互補性或反應性者；若為所欲的，可包含單體、寡聚性及/或聚合性化合物(A3)，其含有至少一個官能基，該官能基在組份(A1)與(A2)中除了游離聚合性雙鍵之外所存在的官能基之加成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 57 )

反應及/或縮合反應中，具有反應性。

在各情況下，組份(A2)具有對於組份(A1)具有反應性或互補性之官能基。就此而言，在各情況下，可能在一組份中存在不同種類的官能基。在組份(A3)中存在另一組份，其含有在加成反應及/或縮合反應中具有反應性之官能基，及該等官能基能與(A1)與(A2)中除了游離聚合性雙鍵之外所存在的官能基反應。組份(A3)未含有游離聚合性雙鍵。(A1)、(A2)與(A3)之組合物可見WO 99/55785。適宜的反應性官能基之實例，係選自例如羥基、異氰酸酯、環氧化物、酐、羧基或受到保護的胺基。實例如上所述。

組份(C)的組成成份一例如熱熱化性塗料系統的組成成份，係為技藝中所習用者。因此，組份(C)可包括二或多種組成成份。

組份(C)之實例，係為衍生自 $\alpha, \beta$ -不飽和酸及其衍生物之寡聚物及/或聚合物；實例為聚丙烯酸酯與聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、經丙烯酸丁酯衝擊改性的聚丙烯醯胺及聚丙烯酸甲酯。組份(C)之其他實例為胺基甲酸乙酯、自聚醚類所衍生之聚胺基甲酸乙酯、含有游離羥基或硫代基之聚酯類與聚丙烯酸酯，另一方面包括脂族或芳族聚異氰酸酯，及亦包括其等之先質。因此，組份(C)亦包括例如自被取代的丙烯酸酯所衍生之可交聯性丙烯酸樹脂，諸如環氧基丙烯酸酯、胺基甲酸乙酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。與三聚氰醯胺樹脂、尿素樹脂、異氰酸酯、異氰脲酸、聚異氰酸酯、聚異氰脲酸及環氧樹脂交聯之醇酸樹脂、聚酯樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 58 )

脂與丙烯酸樹脂及其等之改性物，亦可為組份(C)之組成成份。

組份(C)一般包括一種成膜膠合劑，其係以熱塑性或熱固性樹脂為主，大部分以熱固性樹脂為主。其實例為醇酸樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、酚醛樹脂、三聚氰醯胺樹脂、環氧樹脂與聚胺基甲酸乙酯樹脂，及其等之混合物。該等實例係述於例如鄔曼工業化學百科全書(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)第5版第A18期第368-426頁，德國魏海姆(Weinheim)VCH公司出版(1991年)。

組份(C)可為一種冷熟化性或熱熟化性膠合劑，而添加一種熟化催化劑可為有利的。適用於加速膠合劑的熟化作用之催化劑，係述於例如鄔曼工業化學百科全書(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)第A18期第469頁，德國魏海姆(Weinheim)VCH Verlagsgesellschaft公司出版(1991年)。

適於作為組份(C)之特定膠合劑的實例為：

1. 以冷交聯性或熱交聯性醇酸樹脂、丙烯酸酯樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂或三聚氰醯胺樹脂或該等樹脂的混合物為主之塗漆，添加或不添加一熟化催化劑；

2. 以含有羥基的丙烯酸酯樹脂、聚酯樹脂或聚醚樹脂為主及以脂族或芳族異氰酸酯、異氰脲酸或聚異氰酸酯為主之二組份式聚胺基甲酸乙酯塗漆；

3. 以受到保護的異氰酸酯、異氰脲酸或聚異氰酸酯(其等在烘烤期間予以去保護)為主之單組份式聚胺基甲酸乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



## 五、發明說明 ( 59 )

酯塗漆，若適宜，可添加三聚氰醯胺樹脂；

4. 以脂族或芳族胺基甲酸乙酯或聚胺基甲酸乙酯為主及以含有羥基的丙烯酸酯樹脂、聚酯樹脂或聚醚樹脂為主之單組份式聚胺基甲酸乙酯塗漆；

5. 以在胺基甲酸乙酯結構中具有游離胺基之脂族或芳族胺基甲酸乙酯丙烯酸酯或聚胺基甲酸乙酯丙烯酸酯為主及以三聚氰醯胺樹脂或聚醚樹脂為主之單組份式聚胺基甲酸乙酯塗漆，添加或不添加一熟化催化劑；

6. 以(聚)酮亞胺為主及以脂族或芳族異氰酸酯、異氰脲酸或聚異氰酸酯為主之二組份式塗漆；

7. 以(聚)酮亞胺為主及以一種不飽和的丙烯酸酯樹脂、一種聚乙醯乙酸樹脂或一種甲基丙烯基醯胺基羥基乙酸酯甲基酯為主之二組份式塗漆；

8. 以含有羧基或胺基之丙烯酸酯樹脂與聚環氧化物為主之二組份式塗漆；

9. 以含有酸酐基之丙烯酸酯樹脂為主及以一聚羥基或聚胺基組份為主之二組份式塗漆；

10. 以含有丙烯酸酯之酞類與聚環氧化物為主之二組份式塗漆；

11. 以(聚)噁唑啉為主及以含有酸酐基之丙烯酸酯樹脂；不飽和的丙烯酸酯樹脂；或脂族或芳族異氰酸酯、異氰脲酸或聚異氰酸酯為主之二組份式塗漆；

12. 以不飽和的聚丙烯酸酯與聚丙二酸酯為主之二組份式塗漆；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 60 )

13. 以熱塑性丙烯酸酯樹脂或外交聯性丙烯酸酯樹脂以及醚化三聚氰醯胺樹脂為主之熱塑性聚丙烯酸酯塗漆。

14. 以含有(甲基)丙醯基與游離異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯為主及以一或多種具異氰酸酯反應性的化合物(諸如去酯化或酯化多元醇)為主之塗漆系統。該系統如公開於EP 928800。

如前文，適用於組份(C)中之受到保護的異氰酸酯，係述於例如”金屬之有機保護作用：塗覆材料之研發與應用(Organic Protection of Metals: Development and Application of Coating Materials)”第159-160頁，德國漢諾威(Hannover)Vincentz Verlag公司出版(1993年)。在該等化合物中，具高度反應性之NCO基係藉由與特定游離基之反應而受到保護，諸如伯醇、苯酚、乙醯乙酯、 $\epsilon$ -己內醯胺、苯二甲醯亞安基、咪唑、肟或胺。受到保護的異氰酸酯在液態系統中以及在羥基之存在下，係為安定的。在加熱時，除去保護劑及暴露出NCO基。

單組份式(1K)與二組份式(2K)系統皆可作為組份(C)。該等系統之實例，係述於例如鄔曼工業化學百科全書(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)第A18期塗漆與塗料第404-407頁，德國魏海姆(Weinheim)VCH Verlagsgesellschaft公司出版(1991年)。

可藉由特別設計該配方物，例如藉由改變膠合劑/交聯劑之比例，而最佳化該組成物。該等措施係嫺熟塗料技藝者所熟知者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (61)

在本發明之熟化方法中，組份(C)較佳為以丙烯酸酯/三聚氰醯胺(及三聚氰醯胺衍生物)、二組份聚胺基甲酸乙酯、一組份聚胺基甲酸乙酯、二組份環氧基/羧基或一組份環氧基/羧基為主之一混合物。該等系統之混合物亦為可行的，其中之一實例係在一組份聚胺基甲酸乙酯中添加三聚氰醯胺(或其衍生物)。

組份(C)較佳為以丙烯酸酯與三聚氰醯胺為主或以三聚氰醯胺衍生物為主之一膠合劑。以聚丙烯酸酯多元醇及/或聚酯多元醇與一個未受保護的聚異氰酸酯或聚異氰脲酸酯為主之一系統，亦為較佳者。

組份(C)可進一步包括含有乙烯不飽和鍵之單體及/或寡聚化合物(預聚合物)，其另外含有能與組份(C)的膠合劑及/或交聯劑組成成份反應之至少一個或多個OH、NH<sub>2</sub>、COOH、環氧基或NCO基(為C1)。在施用與熱熟化作用之後，藉由紫外線照射作用而將乙烯不飽和鍵轉變為一交聯的高分子量形式。該等組份(C)之實例，係述於例如前所提及之例如鄔曼工業化學百科全書(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)第5版第A18第4451-453頁；或S. Urano、K. Aoki、N. Tsuboniva與R. Mizuguchi於"有機塗料之進展(Progress in Organic Coatings)"第20期(1992年)第471-486頁乙文；或H. Terashima與O. Isozaki於JOCCA第6期(1992年)第222頁乙文。

(C1)可為一種含有羥基之不飽和丙烯酸酯，如丙烯酸羥乙基酯、丙烯酸羥丁基酯或丙烯酸縮水甘油酯。組份(C1)

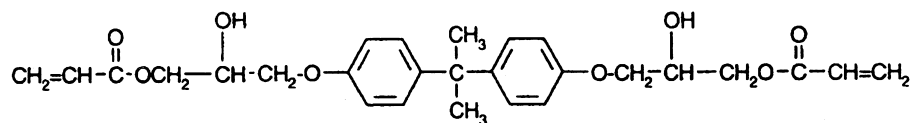
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (62)

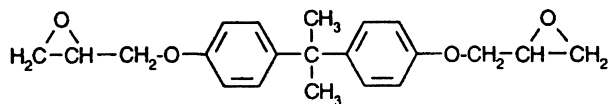
可具有任一所欲的結構(如聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚等單元)，前提在於具有一個乙烯不飽和鍵及亦具有OH、COOH、NH<sub>2</sub>、環氧基或NCO基。

亦可藉由將一種環氧基官能寡聚物與丙烯酸或甲基丙烯酸反應，而製得(C1)。一種具有乙烯基雙鍵之羥基官能寡聚物之典型實例如下：



其係

藉由將CH<sub>2</sub>=CHCOOH與下列化合物反應，而製得之



亦可能藉由一種僅含有一環氧基及於分子中的其他位址具有一游離羥基之寡聚物的反應，而製備組份(C1)。

在紫外線交聯性與熱熟化性配方物中，組份(A)對(C)之比例並非關鍵。“雙重熟化”系統係嫺熟技藝者所熟知者，因此其等亦清楚地明瞭用於所欲的特定應用上之紫外線交聯性組份與熱熟化性組份之最佳比例。例如，該組成物能以自5：95至95：5、自20：80至80：20或自30：70至70：30之一比例，如自40：60至60：40之一比例，包括組份(A)與(C)。“雙重熟化”系統(亦即同時含有紫外線熟化性與熱熟化性組份之系統)之實例，可特別見於US 5,922,473第6至10欄。

在用於本發明方法之組成物中，亦可添加溶劑或水。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 63 )

當組成物用於無溶劑之情況下時，其等例如包括粉末塗料配方物。適宜的溶劑係嫺熟技藝者所知及習知用於塗料技藝中之溶劑。實例包括各種有機溶劑，諸如酮類如甲基乙基酮、環己酮；芳族碳氫化合物，如甲苯、二甲苯或四甲基苯；乙二醇醚類，諸如二乙二醇單乙基醚、二丙二醇二乙基醚；酯類，諸如乙酸乙酯；脂族碳氫化合物，諸如己烷、辛烷、癸烷；或石油溶劑，諸如石油醚。

本發明所提供之組成物，亦可包括位於乳化液或水溶液中之至少一種乙烯不飽和的光聚合性化合物，以作為組份(A)。能以多種不同的商品取得該等輻射熟化性預聚合物的水分散液。據瞭解其等包括一水分散液及至少一種分散其中之預聚合物。該等系統中之水濃度係為5至80重量%，特別是30至60重量%。該等輻射熟化性預聚合物或預聚合物混合物係以95至20重量%之濃度存在，特別是70至40重量%。在該等組成物中，在各情況下之水與預聚合物的百分比總和為100；輔助劑與添加劑係依所規劃之用途而以不同的量另外添加。

位於分散液中及通常亦位於水溶液中之可輻射熟化的成膜性預聚合物，包括已知用於預聚合物水分散液中之單官能或多官能乙烯不飽和預聚合物，其可藉由游離基之方式而加以起始，每100克預聚合物之可聚合性雙鍵的含量為0.01至1.0莫耳，及其平均分子量至少為400及特別是自500至10000。然而，依所規劃的應用而定，具有較高的分子量之預聚合物亦為適用者。例如使用含有聚合性碳-碳雙鍵及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (64)

酸數目不超過10之聚酯類；含有聚合性碳-碳雙鍵之聚醚類；一聚環氧化物之含有羥基的反應產物，每個聚環氧化物分子具有至少二個環氧基與至少一個 $\alpha, \beta$ -乙烯不飽和羧酸；聚胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯；以及含有 $\alpha, \beta$ -乙烯不飽和的丙烯酸游離基之丙烯酸系共聚物，如述於EP 012339。相同地，可使用該等預聚合物之混合物。其他適宜的預聚合物之實例，包括EP 033896中所述之聚合性預聚合物，其為聚合性預聚合物之硫醚縮合物，該等聚合性預聚合物之平均分子量至少為600、羧基含量為0.2至15%及每100克預聚合物之可聚合性雙鍵的含量為0.01至1.0莫耳。以特定的(甲基)丙烯酸烷基酯為主之其他適宜的水分散液，係述於EP 041125；包含胺基甲酸乙酯丙烯酸酯之適宜的水分散性、輻射熟化性預聚合物，係示於DE 2936039。該等輻射熟化性預聚合物之水分散液，可包括分散助劑；乳化劑；抗氧化劑；光安定劑；染料；色素；填料如滑石、石膏、氧化矽、金紅石；炭黑；氧化鋅；氧化鐵；反應加速劑；均塗劑；潤濕劑；增稠劑；消光劑；消泡劑及其他習知用於塗料技藝中之輔助劑，以作為進一步的添加劑。適宜的分散助劑包括含有極性基及具有高分子量之水溶性有機化合物，諸如聚乙烯基醇、聚乙烯基吡咯烷酮或纖維素醚。適用的乳化劑包括非離子性乳化劑，及亦可包括離子性乳化劑。

本發明之化合物及其混合物，亦可作為用於輻射熟化性粉末塗料物質之游離基光起始劑或光起始系統。該粉末

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (65 )

塗料物質能以固態樹脂與含有反應性雙鍵之單體(諸如順式丁烯二酸酯、乙烯醚、丙烯酸酯、丙烯醯胺及其混合物)為主。可藉由混合不飽和聚酯樹脂與固態丙烯醯胺(如甲基丙烯醯胺羥基乙酸酯甲基酯)以及本發明之一種游離基光起始劑，而配製游離基紫外線熟化性粉末塗料物質，如W. Wittig與Th.Gohnmann之”粉末塗料之輻射熟化作用(Radiation Curing of Powder Coating)”乙文(1993年Radtech Europe會議論文集)中所述。亦可藉由混合不飽和聚酯樹脂與固態丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯醚以及本發明之一種光起始劑(或光起始劑的混合物)，而配製游離基紫外線熟化性粉末塗料物質。該粉末塗料物質亦可包括膠合劑，如DE 4228514與EP 636669所述者。EP 636669所述之粉末塗料物質配方物，例如包含a)一種選自(半)結晶性或無定形的不飽和聚酯群中之不飽和樹脂、具有不飽和聚酯之不飽和的聚丙烯酸酯或其混合物，特佳為該等自順式丁烯二酸或反式丁烯二酸所衍生者；b)含有乙烯醚官能基、乙烯酯官能基或(甲基)丙烯酸酯官能基之一種寡聚性或聚合性交聯劑，特佳為乙烯醚寡聚物，諸如經二乙烯醚官能化之胺基甲酸乙酯；c)光起始劑。

該紫外線熟化性粉末塗料物質亦可包括白色或有色顏料。例如，可使用濃度至多為50重量%之金紅石二氧化鈦，以促使熟化的粉末塗料具有良好的遮蓋力。該技術一般係藉由靜電或摩擦靜電噴塗作用，而將該粉末施用於基材(諸如金屬或木材)上，藉由加熱作用將該粉末熔化，在形成一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (66)

平膜之後，例如使用中壓水銀燈、鹵化金屬燈或氙燈而以紫外線及/或可見光輻射熱化該塗料。輻射熱化性粉末塗料物質優於熱熱化性粉末塗料物質之處，在於可選擇性地延長粉末顆粒熔化後之流動時間，以確保形成一平滑與高光澤之塗層。輻射熱化性粉末塗料物質不同於熱熱化系統之處，在於其等之配製方式促使其等在相對低溫熔化，藉此免除縮短使用壽命之不利效應。鑑於此項因素，其等亦適於作為熱敏感性基材(諸如木材或塑膠)之塗料。

然而，當粉末塗料物質並非施用於熱敏感性基材時，如在金屬(載劑塗料)之情況下，亦可能提供包含本發明的光起始劑之雙重熱化性粉末塗料配方物。該等配方物係嫻熟技藝者所知者，其等可同時藉由熱與紫外線之方式而加以熱化。該類型之配方物係示於例如US 5,922,473中。除了本發明的光起始劑之外，該粉末塗料配方物亦可包括紫外線吸收劑。適宜的實例如後所列。

除了光起始劑之外，光聚合性混合物可包括各種的添加劑(D)。該等添加劑的實例包括：意欲阻止過早聚合作用之熱抑制劑，諸如對苯二酚；對苯二酚衍生物；對-甲氧基苯酚； $\beta$ -萘酚或立體位阻型苯酚，諸如2,6-二(特-丁基)-對-甲苯酚。為增加無光儲存作用之安定性，可使用銅化合物，諸如環烷酸銅、硬脂酸銅或辛酸銅；磷化合物，諸如三苯基磷、三丁基磷、亞磷酸三乙基酯、亞磷酸三苯基酯、亞磷酸三苄基酯；四級銨化合物，諸如氯化四甲基銨或氯化三甲基苄基銨；或羥基胺衍生物，諸如N-二乙基羥基胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



## 五、發明說明 (67)

為了在聚合作用期間排除空氣中的氧，可添加石蠟或類似的蠟狀物質，其等因為在聚合物中之溶解度不佳，故在聚合作用開始時會轉移到表面，而形成防止空氣侵入之一透明表層。類似地，可施用一種不透氧層。可添加之光安定劑包括紫外線吸收劑，諸如該等屬於羥基苯基苯並三唑、羥基苯基苯並苯酮、草醯二胺或羥基苯基-s-三嗪類型者。可在使用或不使用立體位阻胺(HALS)之情況下，單獨使用該等化合物或以其等之混合物使用。

該等紫外線吸收劑與光安定劑之實例為：

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-特-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑、2-(5'-特-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-特-丁基-2'-羥基苯基)-5-氯-苯並三唑、2-(3'-特-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯並三唑、2-(3'-仲-丁基-5'-特-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑、2-(2'-羥基-4'-辛基氧苯基)苯並三唑、2-(3',5'-二-特-戊基-2'-羥基苯基)苯並三唑、2-(3',5'-二-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)-2'-羥基苯基)苯並三唑、2-(3'-特-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛基氧羰基乙基)苯基)-5-氯-苯並三唑、2-(3'-特-丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧)-羰基乙基]-2'-羥基苯基)-5-氯-苯並三唑、2-(3'-特-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯並三唑、2-(3'-特-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑、2-(3'-特-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛基氧羰基乙基)苯基)苯並三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 68 )

唑、2-(3'-特-丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧)羰基乙基]-2'-羥基  
苯基)苯並三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並  
三唑、2-(3'-特-丁基-2'-羥基-5'-(2-異辛基氧羰基乙基)苯基  
苯並三唑、2,2'-亞甲基-雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯並  
三唑-2-基苯酚]；2-[3'-特-丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-  
羥基苯基]-2H-苯並三唑與聚乙二醇300之轉酯基作用的產  
物；[R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]-，其中R為3'-特-丁基-4'-  
羥基-5'-2H-苯並三唑-2-基苯基、2-[2'-羥基-3'-( $\alpha$ , $\alpha$ -二  
甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基]苯並三唑；2-[2'-  
羥基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)-苯基]  
苯並三唑。

### 2. 2-羥基苯並苯酮

例如4-羥基、4-甲氧基、4-辛基氧基、4-癸基氧基、4-  
十二烷基氧基、4-苄基氧基、4,2',4'-三羥基及2'-羥基-4,4'-  
甲氧基衍生物。

### 3. 被取代與未被取代的苯甲酸之酯類

例如4-特-丁基-苯基-水楊酸酯、水楊酸苯基酯、水楊  
酸辛基苯基酯、二苯甲醯基間苯二酚、雙(4-特-丁基-苯甲  
醯基)間苯二酚、苯甲醯基間苯二酚、2,4-二-特-丁基苯基  
-3,5-二-特-丁基-4-羥基苯甲酸酯、六癸基-3,5-二-特-丁基  
-4-羥基苯甲酸酯、八癸基-3,5-二-特-丁基-4-羥基苯甲酸  
酯、2-甲基-4,6-二-特-丁基苯基-3,5-二-特-丁基-4-羥基苯甲  
酸酯。

### 4. 丙烯酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (69)

例如乙基- $\alpha$ -氰基- $\beta$ , $\beta$ -二苯基丙烯酸酯、異辛基- $\alpha$ -氰基- $\beta$ , $\beta$ -二苯基丙烯酸酯、甲基- $\alpha$ -甲酯基桂皮酸酯、甲基- $\alpha$ -氰基- $\beta$ -甲基-對-甲氧基桂皮酸酯、丁基- $\alpha$ -氰基- $\beta$ -甲基-對-甲氧基桂皮酸酯、甲基- $\alpha$ -甲酯基-對-甲氧基桂皮酸酯及N-( $\beta$ -甲酯基- $\beta$ -氰基乙烯基)-2-甲基二氮吡啶。

## 5. 立體位阻胺

例如雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正-丁基-3,5-二-特-丁基-4-羥基苄基丙二酸酯、1-(2-羥基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶與琥珀酸之縮合物、N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亞甲基二胺與4-特-辛基胺基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪之直鏈或環狀縮合物、三(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-四羧酸酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)-雙(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲醯基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-十八烷基氧基-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-特-丁基苄基)-丙二酸酯、3-正-辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、雙(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、雙(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亞甲基二胺與4-嗎啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪之直鏈或環狀縮合物、2-氯-4,6-雙(4-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 70 )

正-丁基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪與1,2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷之縮合物、2-氯-4,6-二(4-正-丁基胺基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪與1,2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷之縮合物、8-乙醯基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺[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)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、4-六癸基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶與4-十八烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶之混合物、N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亞甲基二胺與4-環己基胺基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪之縮合產物、1,2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷與2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪以及4-丁基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶之縮合物之縮合產物(CAS註冊第[136504-96-6]號)、N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正-十二烷基琥珀醯胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正-十二烷基琥珀醯胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧雜-3,8-二氮雜-4-氧代螺[4.5]癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-環十一烷基-1-氧雜-3,8-二氮雜-4-氧代螺[4.5]癸烷與表氯醇之反應產物、1,1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯、N,N'-雙-甲醯基-N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亞甲基二胺、4-甲氧基亞甲基丙二酸與1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶之二酯、聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]矽氧烷、順式丁烯二酸酐- $\alpha$ -鏈烯烴-共聚物與2,2,6,6-四甲基-4-胺基哌啶或1,2,2,6,6-五甲基-4-胺基哌啶之反應產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 71 )

### 6. 草醯二胺

例如 4,4'-二辛基氧基草醯替苯胺、2,2'-二乙氧基草醯替苯胺、2,2'-二辛基氧基-5,5'-二-特-丁草醯替苯胺、2,2'-雙十二烷基氧基-5,5'-二-特-丁草醯替苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草醯替苯胺、N,N'-雙(3-二甲基胺基丙基)草醯二胺、2-乙氧基-5-特-丁基-2'-乙草醯替苯胺及其與2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-特-丁草醯替苯胺之混合物、鄰-與對-甲氧基-雙取代的草醯替苯胺之混合物以及鄰-與對-乙氧基-雙取代的草醯替苯胺之混合物。

### 7. 2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三嗪

例如 2,4,6-三(2-羥基-4-辛基氧苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-辛基氧苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羥基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-雙(2-羥基-4-丙基氧苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-辛基氧苯基)-4,6-雙(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-十二烷基氧苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-十三烷基氧苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-丁基氧基-丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-辛基氧基-丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷基氧基/十三烷基氧基-2-羥基丙氧基)-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-十二烷基氧基-丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羥基-4-己基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 72 )

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

## 8. 亞磷酸酯與亞膦酸酯

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、二硬脂醯基季戊四醇二亞磷酸酯、三(2,4-二-特-丁基苯基)亞磷酸酯、二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二-特-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二-特-丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、二異癸基氧季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二-特-丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4,6-三(特-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、三硬脂醯基山梨糖醇三亞磷酸酯、四(2,4-二-特-丁基苯基)-4,4'-二亞苯基二亞磷酸酯、6-異辛基氧基-2,4,8,10-四-特-丁基-12H-二苯並[d,g]-1,3,2-二氧雜phosphocin、雙(2,4-二-特-丁基-6-甲基苯基)甲基亞磷酸酯、雙(2,4-二-特-丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯、6-氟-2,4,8,10-四-特-丁基-12-甲基-二苯並[d,g]-1,3,2-二氧雜phosphocin、2,2',2''-膦基[三乙基三(3,3',5,5'-四-特-丁基-1,1'-聯苯基-2,2'-二基)亞磷酸酯]、2-乙基己基-3,3',5,5'-四-特-丁基-1,1'-聯苯基-2,2'-二基亞磷酸酯、5-丁基-5-乙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 73 )

-2-(2,4,6-三-噻𪔐-丁基苯氧基)-1,3,2-二氧雜phosphirane。

更進一步，可使用習知用於技藝中之添加劑，諸如抗靜電劑、流動性改進劑、增黏劑。

因為本發明的化合物之表面活性，亦可能使用該等化合物作為流動性改進劑，其等可單獨使用或與其他習用的流動性改進劑併用。

本發明進一步提供具化學式I之化合物作為流動性改進劑之用途，其等可單獨使用或與習用的流動性改進劑併用。

DIN55945將均塗作用界定為”一靜止的液態塗料本身在消弭施用期間所造成的不平整方面之大致顯著的能力”(J. Bieleman之”用於塗料之添加劑(Additives for Coatings)”乙書第6章，德國魏海姆(Weinheim)VCH公司1998年出版)。塗料物質之均塗作用，端賴其流動性質與表面張力。流動性改進劑係藉由降低黏度及/或表面張力，而有助於濕性塗料變成平整流出的薄膜。在粉末塗料物質之情況下，流動性改進劑亦降低熔化黏度與玻璃態化溫度，及具有一附加的脫揮發份作用。流動性改進劑係用以消除損及塗層整體外觀之均塗缺陷或表面缺陷。均塗缺陷或表面缺陷包括：橘皮效應、結構之形成、泡麻、魚眼疵點、對於乾燥之敏感性、基材濕潤問題、刷痕、滲流、起塊、針孔等。使用本發明的化合物作為流動性改進劑，藉此降低表面張力。可藉由測量一滴液體在一表面上之邊緣角度(接觸角度測量)，而計算表面張力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 74 )

為加速光聚合作用，可添加胺類作為另一添加劑(D)，諸如三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、乙基-對-二甲基胺基苯甲酸酯或米蚩(Michler)酮。可藉由添加二苯酮類型的芳族酮，而強化該胺類之效應。可作為氧氣清除劑之胺類實例為被取代的N,N-二烷基苯胺，如述於EP 339841。其他的加速劑、共起始劑與自動氧化劑為硫醇類、硫醚類、二硫化物與膦類，如述於EP 438123與GB 2180358。

亦可在本發明的組成物中，添加技藝中所習用的鏈轉移試劑。實例為硫醇、胺類與苯並噻唑。

可藉由添加光敏劑作為另一添加劑(D)，而進一步加速光聚合作用，光敏劑可將光譜靈敏度移位或拓寬。該等光敏劑特別是芳族羰基化合物，諸如二苯酮衍生物、噻噸酮衍生物；及特別是異丙基噻噸酮、蔥醌衍生物與3-醯基氧雜萘鄰酮衍生物、三聯苯、二苯乙烯酮；以及3-(芳醯基亞甲基)-噻唑啉、樟腦醌；及伊紅染料、鹼性蕊香紅染料與赤癬紅染料。

亦可將上述之胺類視作光敏劑。

亦可藉由添加一附加的添加劑(D)，而有助於熟化過程—特別是經著色(例如使用二氧化鈦)組成物之熟化過程；添加劑(D)係於加熱條件下形成游離基之一組份，諸如偶氮化合物，如2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、三氮烯、苯並噻二唑、五氮二烯；或過氧化合物，諸如過氧化氫或過氧碳酸酯，如特-丁基過氧化氫，如述於EP 245639。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



## 五、發明說明 ( 75 )

該組成物亦可包括一種光化還原性染料，以作為另一添加劑(D)，諸如夾氧雜蔥、苯並夾氧雜蔥、苯並硫代夾氧雜蔥、噻嗪、二苯氧雜芑胺、茶啉或氮蔥染料，及/或輻射切開性三鹵代甲基化合物。類似的化合物係述於例如EP 445624。

依所規劃的用途而定，其他常見的添加劑(D)包括光學增亮劑、填料(如高嶺土、滑石、重晶石、石膏、白堊或矽酸鹽填料)、色素、染料、潤濕劑或流動性改進劑。

就濃稠與著色塗料之熟化作用而言，添加玻璃微珠或粉狀玻璃纖維係為適宜的，如述於US 5,013,768。

配方物亦可包括染料及/或白色或彩色顏料。依所規劃的用途而定，可使用有機與無機顏料。該等添加劑係嫺熟技藝者所知者；其中之部份實例為：二氧化鈦顏料(例如金紅石或銳鈦礦類型)、炭黑、氧化鋅(諸如鋅白)、氧化鐵(諸如黃氧化鐵、紅氧化鐵)、鉻黃、鉻綠、鎳鈦黃、群青、鈷藍、釩酸鈹、鎘黃或鎘紅。有機顏料之實例為單偶氮或雙偶氮顏料及其金屬錯合物；酞菁顏料；多環顏料，諸如二萘嵌苯、蔥醌、硫靛、二氫喹吡啶二酮或三苯基甲烷顏料；及二酮吡咯並吡咯；異二氫吡啶酮，如四氯異二氫吡啶酮；異二氫吡啶；二噁嗪；苯並咪唑酮與喹諾鄰羧基苯乙酮顏料。

顏料可單獨或以一混合物之方式用於配方物中。依所規劃之用途而定，顏料係以技藝中習用的量添加至配方物中，例如自1至60重量%或自10至30重量%之一量，以總重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 76 )

量為基礎。

配方物亦可包括來自廣泛種類的有機染料。實例為偶氮染料、甲川染料、蒽醌染料或金屬錯合物染料。習用的濃度為0.1至20%，特別是1至5%，以總重量為基礎。

添加劑之選擇，係取決於個別的應用領域及該領域所欲的性質。上述的添加劑(D)係技藝中所習用者，及因此係以技藝中所習用的量使用之。

在一些情況下，使用二或多種具化學式I的光起始劑之混合物，係為有利的；例如，將所得的混合物直接用於製備作用中，係為有利的。當然，亦可能使用具有已知的光起始劑(E)之混合物，實例為具有下列各者之混合物：樟腦醌；二苯酮；二苯酮衍生物；苯乙酮；苯乙酮衍生物，諸如 $\alpha$ -羥基環烷基苯基酮或2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮、二烷氧基苯乙酮、 $\alpha$ -羥基苯乙酮或 $\alpha$ -胺基苯乙酮，諸如(4-甲基硫代苯甲醯基)-1-甲基-1-嗎啉代乙烷、(4-嗎啉代苯甲醯基)-1-苄基-1-二甲基胺基丙烷、4-芳醯基-1,3-二噁茂烷、二苯乙醇酮烷基醚與聯苯醯酮縮醇，諸如聯苯醯二甲基酮縮醇；苯基乙醛酸酯及其衍生物；二聚性苯基乙醛酸酯；過酸酯類，例如述於EP 126541中之二苯酮四羧基過酸酯；單醯基磷氧化物，諸如(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基磷氧化物；雙醯基磷氧化物，諸如雙(2, 6-二甲氧基苯甲醯基)(2,4,4-三甲基戊-1-基)磷氧化物、雙(2,4,6-三甲氧基苯甲醯基)苯基磷氧化物或雙(2,4,6-三甲氧基苯甲醯基)(2,4-二戊氧基苯基)磷氧化物；三醯基磷氧化物；鹵代甲基三嗪，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 77 )

如 2-[2-(4-甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-雙三氯甲基[1,3,5] 三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙三氯甲基[1,3,5] 三嗪、2-(3,4-二甲氧基苯基)-4,6-雙三氯甲基[1,3,5] 三嗪、2-甲基-4,6-雙三氯甲基[1,3,5]三嗪；六芳基雙咪唑/共起始劑系統，如鄰-氯化六苯基雙咪唑以及2-巰基苯並噻唑；ferrocenium化合物或二茂鈦，諸如二環戊二烯基雙(2,6-二氟-3-吡咯苯基)鈦或硼酸酯光起始劑。

當本發明的光起始劑用於混合型系統(亦即可經由游離基或陽離子方式熟化之系統)中時，除了具化學式I之游離基熟化劑與其他的任一種游離基熟化劑之外，可使用陽離子性光起始劑，諸如苯甲醯基過氧化物(其他適宜的過氧化物係述於US 4,950,581第19欄第17-25行)；芳族硫鎢、磷鎢、碘鎢鹽類，如述於US 4,950,581第18欄第60行與19欄第10行。

光聚合性組成物中之光起始劑含量，適宜地係自0.05重量%至15重量%，較佳自0.1重量%至5重量%，以該組成物為基礎。所述之光起始劑的量，係以所添加的所有光起始劑(當使用混合物時)之總和為基礎，亦即係以光起始劑(B)為基礎及以光起始劑(B)+(E)為基礎。

光聚合性組成物可用於多種用途：例如，作為印刷油墨；作為透明塗料物質；作為白色塗漆；作為例如用於木材或金屬之彩色塗漆；作為粉末塗料物質，特別是用於紙張、木材、金屬或塑膠之塗料物質；作為日光熟化性塗料，其係用於建築物或道路之標示、用於攝影複製技術、用於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 78 )

全影記錄材料、用於影像存錄技術或用於生產可使用有機溶劑或鹼溶液加以顯影之印刷板、用於生產絲網印刷用之屏蔽模板；作為牙科填充物質；作為黏合劑，包括壓感黏合劑；作為層壓樹脂；作為抗浸蝕保護層或永久保護層，其可為液體與乾燥薄膜之形式；作為光結構性電介質；作為用於電路板之焊接保護層；作為用於下列各者之保護層：任一類型螢幕的濾色鏡之生產、用於在電漿顯示器或場致發光顯示器的生產製程中製造結構、用於光學開關與光晶格(干涉柵格)之生產、用於藉由巨積熟化作用(在透明鑄模中之紫外線熟化作用)或藉由立體微影方法而生產三維物件(如述於US 4,575,330)、用於生產複合材料(如在適宜情況下含有玻璃纖維及/或其他纖維及其他輔助劑之苯乙烯聚酯)及凝膠塗層及高膜構的組成物、用於電子組件之塗覆與密封作用；或作為光纖之塗料。更進一步，該組成物係適用於製造光學鏡片，如隱形眼鏡或菲涅耳(Fresnel)透鏡，及亦適用於製造醫學儀器、輔助器材或植入物。

該組成物係適用於製造具有熱致變性質之凝膠，如述於DE 19700064與EP 678534。

另外，具化學式I之化合物可作為乳化聚合作用、成珠聚合作用或懸浮聚合作用之起始劑，或作為用以固定液晶單體與寡聚物的順序狀態之聚合作用的起始劑，或作為用於在有機材料上固定染料之起始劑。

本發明的光熟化性組成物係適於作為各種基材之塗覆材料，諸如木材、織物、紙張、陶瓷、玻璃、塑膠(諸如聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 79 )

酯)、聚對苯二甲酸乙酯、聚烯烴或乙酸纖維素(特別是薄膜之形式)及金屬(諸如鋁、銅、鎳、鐵、鋅、鎂或鈷及砷化鎵、矽或二氧化矽),在該等基材上施用一保護塗層,或藉由圖像曝光作用而施用一圖像。

可藉由在基材上施用一液態組成物、一溶液或懸浮液,而塗覆該基材。溶劑與其濃度之選擇,係主要取決於該組成物之性質及塗覆技術。溶劑應為惰性溶劑,亦即其不應該與組份產生任一化學反應,及在塗覆後之乾燥期間可將其移除。適宜的溶劑之實例為酮類、醚類與酯類,諸如甲基乙基酮、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、乙酸正-丁基酯及3-乙氧基丙酸乙酯。

藉由已知的塗覆技術,將配方物均勻地施用於基材上,例如藉由旋塗、浸塗、刮塗、簾狀塗覆技術、刷塗、噴塗(特別是藉由靜電噴塗)與逆轉輥塗覆,亦可藉由電泳沈積作用。亦可能在一暫時的撓性載體上施用光敏性層,然後藉由層壓作用而將該層轉移至最終的基材上。

施用率(塗層厚度)與基材(塗層載體)的性質,係依所欲的應用領域而定。乾燥後的膜厚度範圍,一般約為0.1微米至100微米以上,較佳自0.02微米至2微米。

光熟化作用之另一應用領域,係在於金屬塗層,例如金屬板與金屬管之塗層、金屬罐與瓶封口之塗層,亦在於聚合物塗料(例如以PVC為主的牆壁或地板覆蓋物)之光熟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 80 )

化作用。

紙張塗層之光熟化作用實例，係為標籤、唱片封套或書籍封面之無色清漆。

本發明的組成物之光敏感性，一般自約200 nm至約600 nm(紫外線區)。適宜的輻射係存在於例如日光或來自人造光源之光線。因此，所用的光源種類極其廣泛。點源與陣列(燈毯)皆為適宜的。實例為碳弧燈；氙弧燈；中壓、高壓與低壓水銀燈；可能摻雜有金屬鹵化物者(金屬鹵素燈)；微波激化之金屬蒸汽燈；受激準分子燈；超光化螢光燈管；螢光燈；氬白熾燈；閃光燈；攝影泛光燈；發光二極體(LED)；電子束與X光。燈與待曝光基材之間的距離，可能依所規劃的應用與燈的類型與輸出功率而不同，例如係介於2公分與150公分之間。

如上所提及者，本發明方法中之熟化作用，可單藉由暴露於電磁輻射而進行。然而，依待熟化之配方物組成而定，在輻射暴露之前、期間或之後所進行之熱熟化作用，係為適宜的。

熱熟化作用係依據嫻熟技藝者所知之方法進行。熟化作用一般在一烘箱(如強制通風式烘箱)中之熱板上進行，或藉由紅外線燈之照射。依所用的膠合劑而定，在室溫中及輔助劑不存在下之熟化作用，亦為可行的。熟化溫度一般介於室溫與150°C之間，如25至150°C，或50至150°C。在粉末塗料物質或線圈塗料物質之情況下，亦可能採用較高的熟化溫度，如至高350°C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (81)

當配方物包括熱熟化性組分(C)時，可依據本發明而在配方物中附加地添加熱乾燥催化劑或熟化催化劑，以作為附加的添加劑(D)。適用的乾燥催化劑或熱熟化催化劑之實例為有機金屬化合物、胺及/或膦。有機金屬化合物例如金屬羧酸鹽(特別是金屬鉛、錳、鈷、鋅、鉛、鋳或銅之羧酸鹽)、金屬螯合物(特別是金屬鋁、鈦、鉛或鋳之螯合物)或有機金屬化合物(諸如有機錫化合物)。金屬羧酸鹽之實例為鉛、錳或鋅之硬脂酸鹽；鈷、鋅或銅之辛酸鹽；錳與鈷之環烷酸鹽或對應的亞油酸鹽或tallate。金屬螯合物之實例為鋁、鈦或鋳之乙醯丙酮、乙醯乙酸乙酯、水楊醛、水楊醛肟、鄰-羥基苯乙酮或三氟乙醯乙酸乙酯螯合物及該等金屬之醇鹽。有機錫化合物之實例為氧化二丁基錫、二月桂酸二丁基錫及二辛酸二丁基錫。胺類之實例特別是三級胺，諸如三丁基胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-二甲基乙醇胺、N-乙基嗎啉、N-甲基嗎啉或二氯二環辛烷(三乙烯二胺)及其鹽類。進一步的實例為四級銨鹽，諸如氯化三甲基苄基銨。亦可使用膦類作為熟化催化劑，諸如三苯基膦。適宜的催化劑係述於J. Bieleman之”用於塗料之添加劑(Additives for Coatings)”乙書第244-247頁，德國魏海姆(Weinheim) Wiley-VCH Verlag GmbH公司於1998年出版。實例為磺酸，諸如對-甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、二壬基萘磺酸或二壬基萘二磺酸。例如，亦可使用潛伏或受到保護的磺酸，其中該酸的保護作用可能為離子性或非離子性。

該等催化劑之使用濃度，係嫻熟技藝者所知及技藝中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 82 )

所習用者。

本發明亦提供用於光聚合含有至少一個乙烯不飽和雙鍵之非揮發性單體、寡聚性或聚合性化合物之一種方法，其包括將上述之一組成物暴露於自200 nm至600 nm範圍之電磁輻射。

本發明另外提供上述組成物之用途，及提供用於生產經著色或未經著色的塗漆與清漆、粉末塗料物質、凝膠塗料、複合材料或玻璃纖維纜線塗料之一種方法。

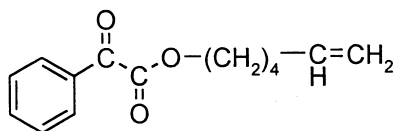
類似地，本發明提供一種經塗覆的基材，其係在至少一表面上塗覆上述之一組成物。

下列的實例係說明本發明，並無任何意圖將本發明侷限於該等實例。在其餘的說明部份與申請專利範圍中，部份與百分比係以重量為基礎，除非另外說明之。若提及含有三個以上的碳原子之烷基而未指明何種異構物時，在各情況下應視作係指正-異構物。

### 實例

起始化合物之製備

#### A.1 己-5-烯基乙醛酸酯之製備



將25克的苯甲醯甲酸甲酯(乙醛酸甲酯)、15.25克的5-己烯-1-醇與1.02克的對-甲苯磺酸之混合物，在120°C加熱18小時。藉由蒸餾作用，而除去所形成的甲醇。將混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

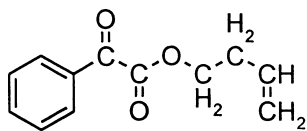


## 五、發明說明 ( 83 )

倒入水(70毫升)中，以乙酸乙酯萃取之。以水清洗有機層，及以硫酸鎂乾燥之。經由過濾作用、溶劑的蒸發作用、層析法(洗提液為3:1之己烷/乙酸乙酯)與蒸餾作用(在0.006巴之沸點為115°C)，而得淡黃色液體之己-5-烯基乙醛酸酯(22.8克，64%)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  [ppm]: 7.99 (m, 2 H 芳族); 7.65 (m, 1H 芳族); 7.50 (m, 2H 芳族); 5.82 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4.98 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4.40 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 2.14 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1.81 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 1.53 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ )。

## A.2 丁-3-烯基乙醛酸酯之製備



在具有一個水分離器之一燒瓶中，將11.02克的苯甲鹽甲酸(乙醛酸)、6.62克的3-丁烯-1-醇與0.42克的對-甲苯磺酸位於130毫升甲苯中之混合物，在110°C加熱22小時。以飽和的碳酸氫鈉溶液與水，清洗該溶液。以硫酸鈉乾燥有機層。經由過濾作用、溶劑的蒸發作用及蒸餾作用(在0.035巴之沸點為85°C)，而得淡黃色液體之丁-3-烯基乙醛酸酯(8.08克，54%)。

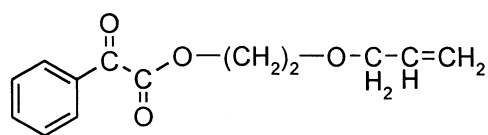
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  [ppm]: 7.97 (m, 2H 芳族); 7.47 (m, 1H 芳族); 7.30 (m, 2H 芳族); 5.79 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.14 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4.43 (t,  $J=6.6$ , 2H,  $\text{CH}_2-\text{O}$ ); 2.51 (dt,  $J=6.9$ ,  $J=13.5$ , 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ )。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (84)

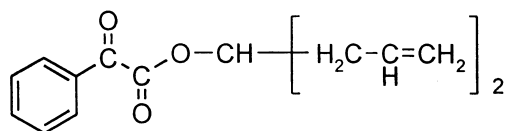
## A.3 2-烯丙基氧乙基乙醛酸酯之製備



將16克的苯甲醯甲酸甲酯(乙醛酸甲酯)、13.6克的2-(烯丙基氧基)乙醇與0.6克的對-甲苯磺酸位於200毫升甲苯中之一溶液，在迴流下加熱4.5小時。將混合物倒入飽和的碳酸氫鈉溶液中，及分離各層。以水清洗有機層，及以硫酸鈉乾燥之。經由過濾作用、溶劑的蒸發作用及蒸餾作用(在0.05巴之沸點為121°C)，而得淡黃色液體之2-烯丙基氧乙基乙醛酸酯(18.7克，75%)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  [ppm]: 7.93 (m, 2H 芳族); 7.55 (m, 1H 芳族); 7.40 (m, 2H 芳族); 5.80 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.16 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4.45 (t,  $J=4.8$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-O-C(O)-}$ ); 3.95 (d,  $J=5.7$ , 2H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ); 3.67 (t,  $J=2\text{H}$ ,  $-\text{C(O)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ )。

## A.4 1-烯丙基丁-3-烯基乙醛酸酯之製備



藉由第A.3例所述之方法，使用1.1莫耳當量的1,6-庚二烯-4-醇作為醇類，而製備第A.4例之化合物。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  [ppm]: 7.76 (m, 2H 芳族); 7.43 (m, 1H 芳族); 7.26 (m, 2H 芳族); 5.60 (m, 2H, 2- $\text{CH}=\text{CH}_2$ );

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

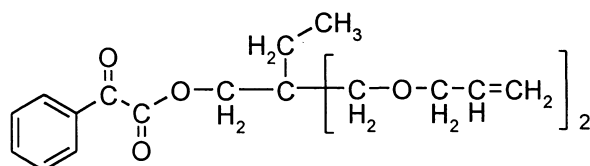
訂

## 五、發明說明 ( 85 )

5.10 (m, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-); 4.97 (m, 4H, 2-CH=CH<sub>2</sub>);

2.26 (m, 4H, 2-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)。

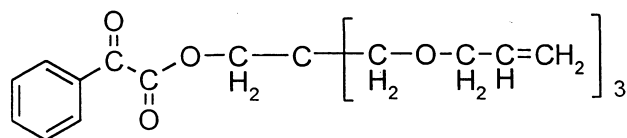
## A.5 2,2-雙烯丙基氧甲基丁基乙醛酸酯之製備



藉由第A.3例所述之方法，使用1.5莫耳當量的三羥甲基二烯丙基醚作為醇類，而製備第A.5例之化合物。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 7.97 (m, 2H芳族); 7.63 (m, 1H芳族); 7.48 (m, 2H芳族); 5.87 (m, 2H, 2-CH=CH<sub>2</sub>); 5.18 (m, 4H, 2-CH=CH<sub>2</sub>); 4.38 (m, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>); 3.87 (m, 4H, 2-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 3.36 (m, 4H, 2-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 1.50 (q, 2H, J=7.5, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.90 (t, 3H, J=7.5, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。

## A.6 3-烯丙基氧基-2,2-烯丙基氧甲基丙基乙醛酸酯之製備



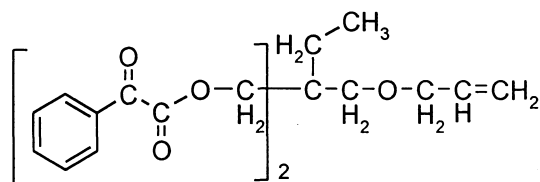
藉由第A.3例所述之方法，使用1.5莫耳當量的季戊四醇三烯丙基醚作為醇類，而製備第A.6例之化合物。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 8.01-7.23 (m, 5H芳族); 5.84 (m, 3H, 3-CH=CH<sub>2</sub>); 5.17 (m, 6H, 3-CH=CH<sub>2</sub>); 4.48 (s, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>); 3.94 (m, 6H, 3-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 3.49 (s, 6H, 3-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (86)

A.7 2-烯丙基氧甲基-2(2-氧代-2-苯基乙醯氧基甲基)丁基  
氧代苯基乙酸酯之製備

將15克的苯甲醯甲酸(乙醛酸)、7.95克的三羥甲基丙烷單烯丙基醚與1.11克的4-二甲基氨基吡啶位於750毫升二氯甲烷中之一溶液，冷卻至0°C。以30分鐘之時間，逐滴添加18.8克的N,N'-二甲基氨基吡啶位於80毫升二氯甲烷中之一溶液。將混合物加溫至室溫，及攪拌過夜。經由過濾作用、溶劑的蒸發作用及層析法(洗提液為6:1之二氯甲烷/乙酸乙酯)，而得黃色液體之2-烯丙基氧甲基-2(2-氧代-2-苯基乙醯氧基甲基)丁基氧代苯基乙酸酯(9.43克，47%)。

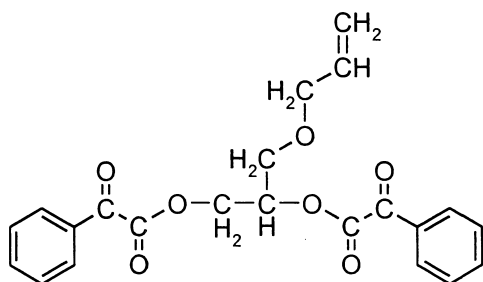
$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.98 (m, 4H芳族); 7.62 (m, 2H芳族); 7.50 (m, 4H芳族); 5.86 (m, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.20 (m, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4.40 (s, 4H, 2-C(O)-O- $\text{CH}_2$ ); 3.95 (m, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 3.41 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 1.58 (q,  $J=7.5$ , 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 0.94 (q,  $J=7.5$ , 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ )。

A.8 1-烯丙基氧甲基-2(2-氧代-2-苯基乙醯氧基)乙基氧代  
苯基乙酸酯之製備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

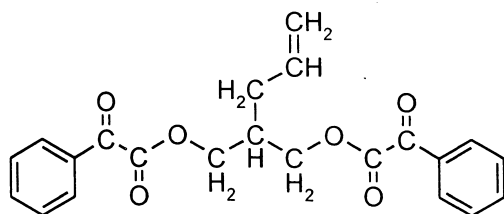
## 五、發明說明 (87)



藉由第A.7例所述之方法，使用2.2莫耳當量的苯甲醯甲酸(乙醛酸)與1莫耳當量的3-烯丙基氧基-1,2-丙二醇，而製備第A.8例之化合物。

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.99 (m, 4H芳族); 7.45 (m, 4H芳族); 5.86 (m, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.71 (m, 1H,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}-$ ); 5.24 (m, 2H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4.82 (dd,  $J=3$ ,  $J=12$ , 1H,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$ ); 4.82 (dd,  $J=9$ ,  $J=12$ , 1H,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$ ); 4.04 (m, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 3.77 (d,  $J=6$ , 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ )。

A.9 2-(2-氧代-2-苯基乙醯氧基甲基)戊-4-烯基氧代苯基乙酸酯之製備



藉由第A.7例所述之方法，使用2.2莫耳當量的苯甲醯甲酸與1莫耳當量的2-烯丙基丙烷-1,3-二醇，而製備第A.9例之化合物。

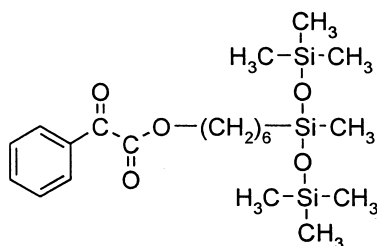
$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.99 (m, 4H芳族); 7.64

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 88 )

(m, 2H 芳族); 7.49 (m, 4H 芳族); 5.80 (m, 1H,  $-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ ); 5.15 (m, 2H,  $-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$ ); 4.44 (m, 4H,  $2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2$ ); 2.41 (m, 1H,  $(-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2)_2-\text{CH}-$ ); 2.27 (m, 2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ )。

發明實例第 1 例

(R 為具化學式 II 之一游離基； $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  為氫；r 與 s 同為 1；Y 為  $-(\text{CH}_2)_6-$ ；A 為具化學式 III 之一游離基； $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{17}$ 、 $\text{R}_{18}$ 、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$  為  $\text{CH}_3$ ；n 為 1；m 與 p 同為 0；x 為 1)

將如第 A.1 例所製備之 1 當量的化合物與 1 當量的 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷位於甲苯中之一混合物，在 0.004 當量 (120 ppm，以鉑含量為基礎) 的一種以碳為載體的鉑催化劑之存在下，在  $100^\circ\text{C}$  加熱 20 小時。然後將該混合物過濾通過氧化矽凝膠。經由過濾作用與溶劑的蒸發作用，而製得油形式之該化合物。

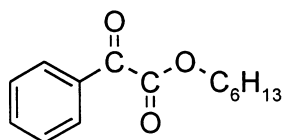
紫外線 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 最大值位於 254 nm ( $\epsilon$  12751)  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.89 (m, 2H 芳族); 7.52 (m, 1H 芳族); 7.41 (m, 2H 芳族); 4.30 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 1.66 (m, 2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 1.25 (m, 6H,  $-(\underline{\text{CH}}_2)_3-$ );

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

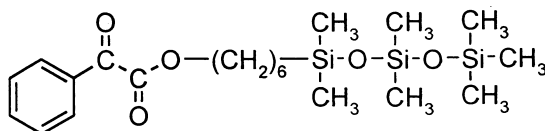
## 五、發明說明 ( 89 )

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(O)-}$ ; 0.37 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-Si-}$ ); 0.01 (m, 21H, 7 Si- $\text{CH}_3$ )。m/z (CI) 455 ( $\text{MH}^+$ ); 根據質量光譜, 亦存在少量的其他化合物: 235 ( $\text{MH}^+$ )。



M = 234

## 第2例



(R為具化學式II之一游離基;  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 為氫; r與s同為1; Y為 $-(\text{CH}_2)_6-$ ; A為具化學式III之一游離基;  $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{16}$ 、 $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$ 、 $\text{G}_1$ 為 $\text{CH}_3$ ; n與p同為1; m為0; x為1)

藉由第1例所述之方法, 使用如第A.1例所製備之1莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,3,5,5-七甲基三矽氧烷, 而製備第2例之化合物。

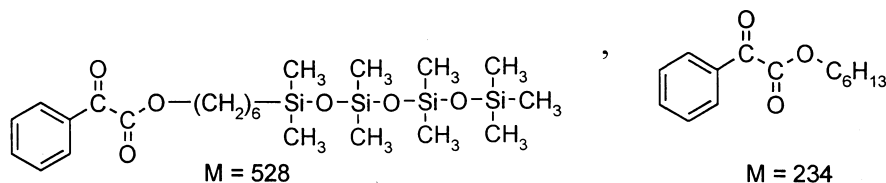
紫外線( $\text{CH}_3\text{CN}$ )最大值位於254 nm ( $\epsilon$  12550)  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.89 (m, 2H芳族); 7.56 (m, 1H芳族); 7.41 (m, 2H芳族); 4.30 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-O-C(O)-}$ ); 1.66 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(O)-}$ ); 1.28 (m, 6H,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-C(O)-}$ ); 0.45 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-Si-}$ ); 0.01 (m, 21H, 7 Si- $\text{CH}_3$ )。m/z (CI) 455 ( $\text{MH}^+$ ); 根據質量光譜, 亦存在少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

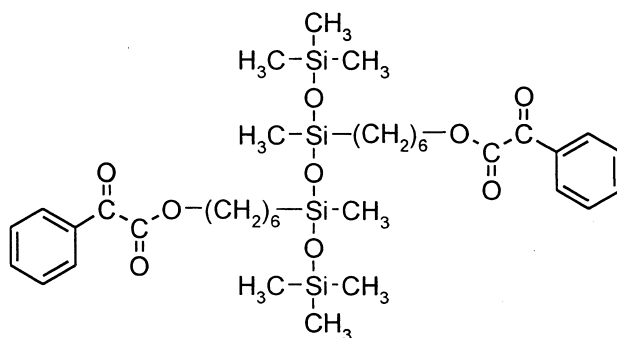
訂

## 五、發明說明 ( 90 )

量的其他化合物：529 (MH<sup>+</sup>)；235(MH<sup>+</sup>)。



## 第3例



(R為具化學式II之一游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫；r為1；s為2；Y為-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-；A為具化學式III之一游離基；R<sub>13</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>為CH<sub>3</sub>；n為2；m與p同為0；x為1)

藉由第1例所述之方法，使用如第A.1例所製備之2莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,5,7,7,7-八甲基四矽氧烷，而製備第3例之化合物。

紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於254 nm(ε 23079)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 8.16 (m, 4H芳族); 7.88 (m, 2H芳族); 7.36 (m, 4H芳族); 4.28 (m, 4H, 2-CH<sub>2</sub>-O-C(O)-); 1.53 (m, 4H, 2-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-C(O)-); 1.21 (m, 12H, 2-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-C(O)-); 0.77 (m, 4H, 2-CH<sub>2</sub>-Si-); 0.01 (m, 24H, 8 Si-CH<sub>3</sub>)。m/z (CI) 746 (M<sup>+</sup>)。

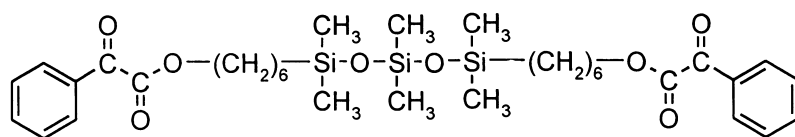
## 第4例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



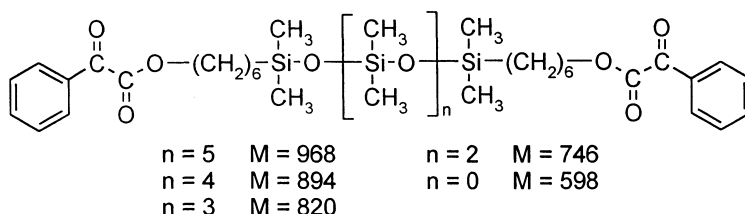
## 五、發明說明 ( 91 )



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫； $r$ 為1； $s$ 為2；Y為 $-(CH_2)_6-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $G_1$ 、 $G_2$ 為 $CH_3$ ； $n$ 與2； $m$ 為0； $p$ 為1； $x$ 為1)

藉由第1例所述之方法，使用如第A.1例所製備之2莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷，而製備第4例之化合物。

紫外線( $CH_3CN$ )最大值位於254 nm( $\epsilon$  24552) $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.95 (m, 4H芳族); 7.63 (m, 2H芳族); 7.45 (m, 4H芳族); 4.33 (m, 4H, 2- $CH_2$ -O-C(O)-); 1.55 (m, 4H, 2- $CH_2$ -CH $_2$ -O-C(O)-); 1.26 (m, 12H, 2-( $CH_2$ ) $_3$ -CH $_2$ -CH $_2$ -O-C(O)-); 0.47 (m, 4H, 2- $CH_2$ -Si-); 0.01 (m, 18H, 6 Si- $CH_3$ )。m/z (CI) 672 ( $M^+$ ); 根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物：968 ( $M^+$ ); 894 ( $M^+$ ); 820 ( $M^+$ ); 746 ( $M^+$ ); 598 ( $M^+$ )。

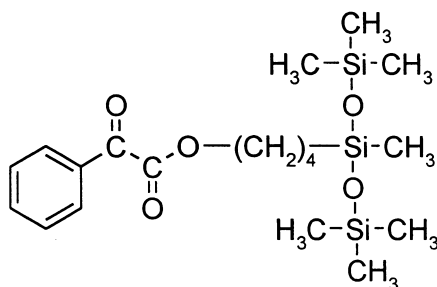


## 第5例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

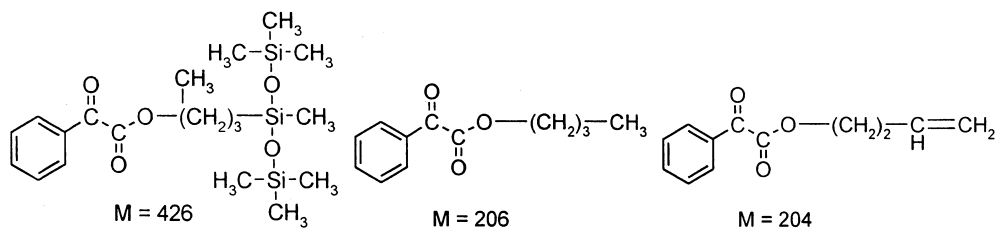
## 五、發明說明 ( 92 )



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫；r與s同為1；Y為 $-(CH_2)_4-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 為 $CH_3$ ；n與1；m與p同為0；x為1)

藉由第1例所述之方法，使用如第A.2例所製備之1莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷，而製備第5例之化合物。

紫外線( $CH_3CN$ )最大值位於254 nm( $\epsilon$  24552) $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.93 (m, 2H芳族); 7.57 (m, 1H芳族); 7.41 (m, 2H芳族); 4.35 (m, 2H,  $-CH_2-O-C(O)-$ ); 1.74 (m, 2H,  $-CH_2-CH_2-O-C(O)-$ ); 1.38 (m, 6H,  $-CH_2-CH_2-CH_2-O-C(O)-$ ); 0.44 (m, 2H,  $-CH_2-Si-$ ); 0.01 (m, 21H, 7 Si- $CH_3$ )。m/z (CI) 426 ( $MH^+$ ); 根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物：426 ( $M^+$ ; 異構物); 206 ( $M^+$ ); 204( $M^+$ )。

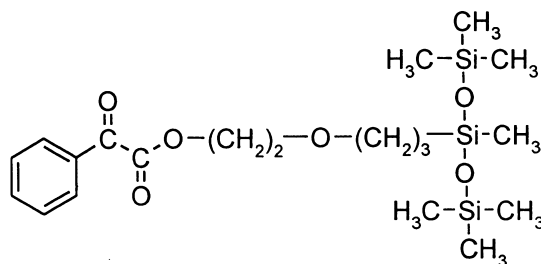


## 第6例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

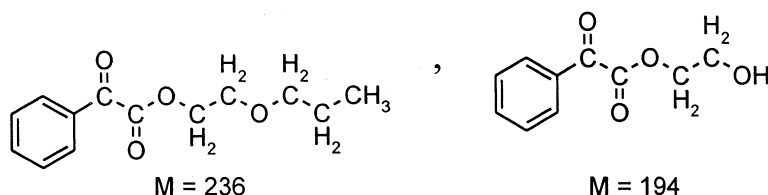
## 五、發明說明 ( 93 )



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫；r與s同為1；Y為 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 為 $CH_3$ ；n與1；m與p同為0；x為1)

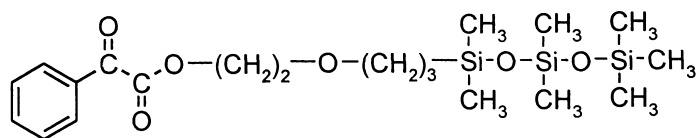
藉由第1例所述之方法，使用如第A.3例所製備之1莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷，而製備第6例之化合物。

紫外線( $CH_3CN$ )最大值位於254 nm( $\epsilon$  12600) $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.93 (m, 2H芳族); 7.54 (m, 1H芳族); 7.39 (m, 2H芳族); 4.43 (m, 2H,  $-CH_2-O-C(O)-$ ); 3.66 (t,  $J=6$ , 2H,  $-CH_2-CH_2-O-C(O)-$ ); 3.37 (t,  $J=6$ , 2H,  $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C(O)-$ ); 1.49 (m, 2H,  $-CH_2-CH_2-Si-$ ); 0.39 (m, 2H,  $-CH_2-Si-$ ); 0.01 (m, 21H, 7  $Si-CH_3$ )。m/z (Cl) 457 ( $MH^+$ ); 根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物: 237 ( $MH^+$ ); 195 ( $MH^+$ )。



## 第7例

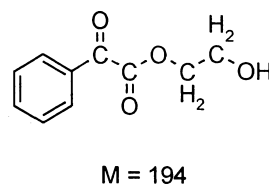
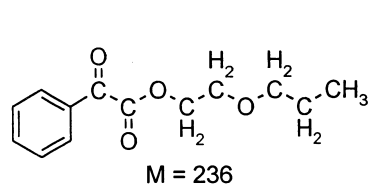
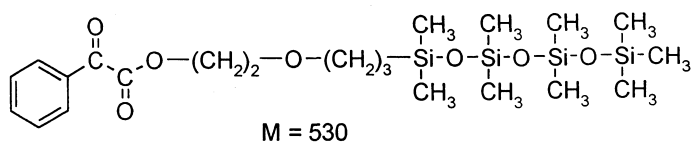
## 五、發明說明 ( 94 )



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫；r與s同為1；Y為 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $G_1$ 為 $\text{CH}_3$ ；n與p同為1；m與0；x為1)

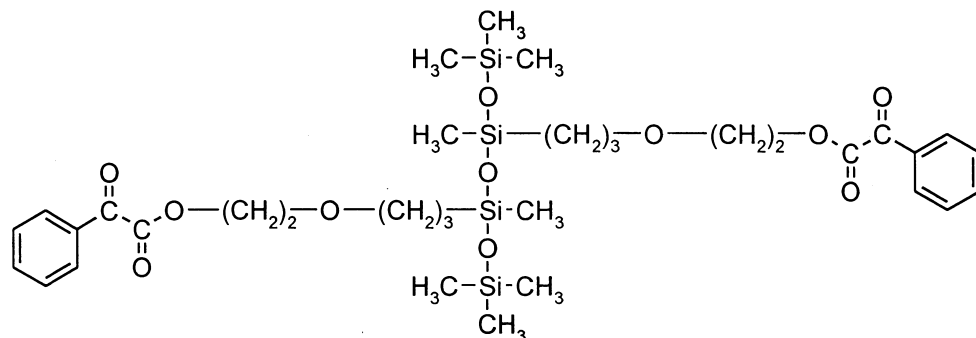
藉由第1例所述之方法，使用如第A.3例所製備之1莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,3,5,5-七甲基三矽氧烷，而製備第7例之化合物。

紫外線( $\text{CH}_3\text{CN}$ )最大值位於254 nm ( $\epsilon$  12600)  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.90 (m, 2H芳族); 7.53 (m, 1H芳族); 7.40 (m, 2H芳族); 4.43 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 3.65 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 3.37 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 1.54 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 0.44 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 0.01 (m, 21H, 7 Si- $\text{CH}_3$ )。m/z (CI) 457 ( $\text{MH}^+$ ); 根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物：531 ( $\text{MH}^+$ ); 237 ( $\text{MH}^+$ ); 195 ( $\text{MH}^+$ )。



## 五、發明說明 ( 95 )

## 第8例



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫； $r$ 為1； $s$ 為2；Y為 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 為 $CH_3$ ； $n$ 為2； $m$ 與 $p$ 同為0； $x$ 為1)

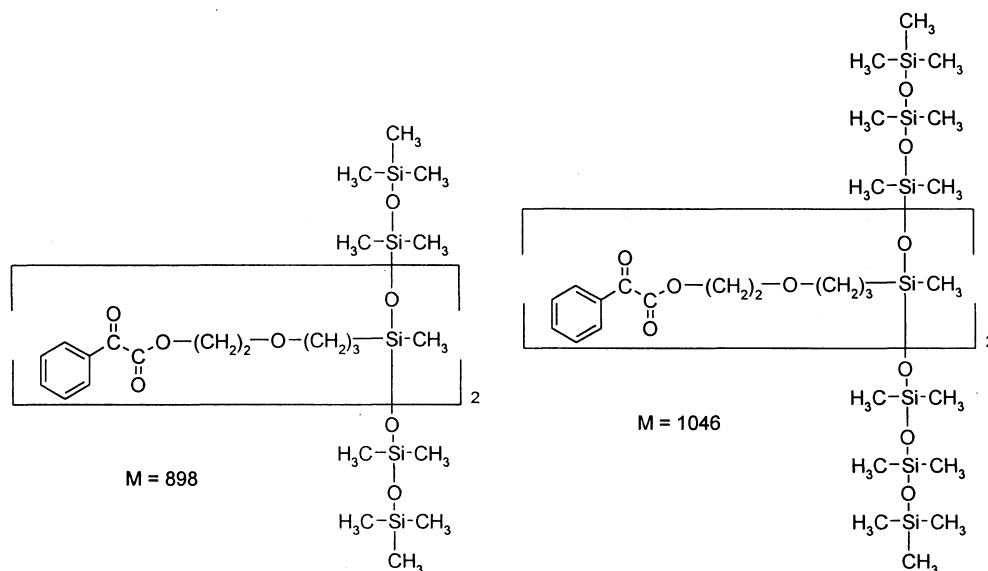
藉由第1例所述之方法，使用如第A.3例所製備之2莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,5,7,7,7-八甲基四矽氧烷，而製備第8例之化合物。

紫外線( $CH_3CN$ )最大值位於254 nm( $\epsilon$  21731) $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.93 (m, 4H 芳族); 7.56 (m, 2H 芳族); 7.41 (m, 4H 芳族); 4.43 (m, 4H, 2  $-CH_2-O-C(O)-$ ); 3.65 (m, 4H, 2  $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C(O)-$ ); 3.37 (m, 4H, 2  $-CH_2-CH_2-O-C(O)-$ ); 1.54 (m, 4H, 2  $-CH_2-CH_2-Si-$ ); 0.42 (m, 4H, 2  $-CH_2-Si-$ ); 0.01 (m, 24H, 8  $Si-CH_3$ )。  $m/z$  (CI) 750 ( $M^+$ ); 根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物：898 ( $M^+$ ); 1046 ( $M^+$ )。

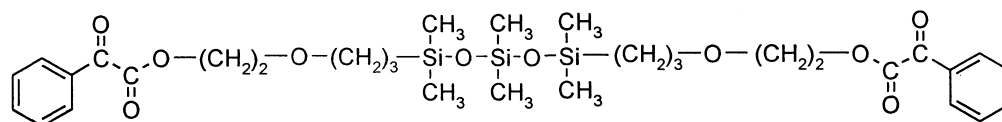
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (96)



## 第9例



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫； $r$ 為1； $s$ 為2；Y為 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $G_1$ 、 $G_2$ 為 $CH_3$ ； $n$ 與2； $m$ 為0； $p$ 為1； $x$ 為1)

藉由第1例所述之方法，使用如第A.3例所製備之2莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷，而製備第9例之化合物。

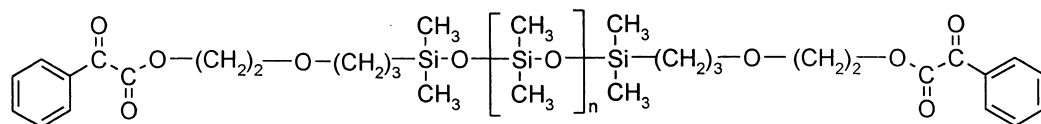
紫外線( $CH_3CN$ )最大值位於254 nm( $\epsilon$  23844)<sup>1</sup>H NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.95 (m, 4H 芳族); 7.57 (m, 2H 芳族); 7.44 (m, 4H 芳族); 4.48 (m, 4H, 2  $-CH_2-O-C(O)-$ ); 3.69 (m, 4H, 2  $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-C(O)-$ ); 3.40 (m, 4H, 2  $-CH_2-CH_2-O-C(O)-$ ); 1.55 (m, 4H, 2  $-CH_2-CH_2-Si-$ ); 0.47 (m, 4H, 2  $-CH_2-Si-$ ); 0.01 (m, 18H, 6 Si- $CH_3$ )。m/z (CI)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

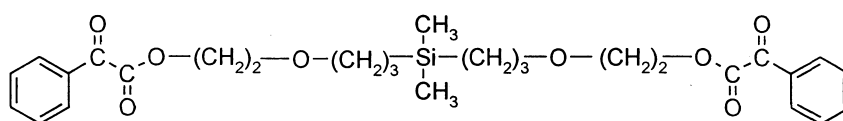
訂

## 五、發明說明 ( 97 )

676 ( $M^+$ )；根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物：1120 ( $M^+$ )；1046 ( $M^+$ )；972 ( $M^+$ )；898 ( $M^+$ )；824 ( $M^+$ )；750 ( $M^+$ )；602 ( $M^+$ )；528 ( $M^+$ )。

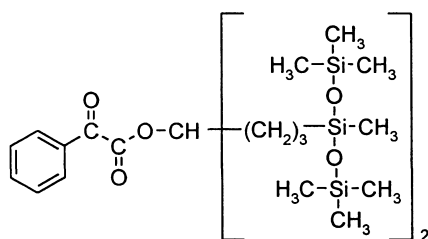


$n = 7$	$M = 1120$	$n = 3$	$M = 824$
$n = 6$	$M = 1046$	$n = 2$	$M = 750$
$n = 5$	$M = 972$	$n = 0$	$M = 602$
$n = 4$	$M = 898$		



$M = 528$

## 第10例



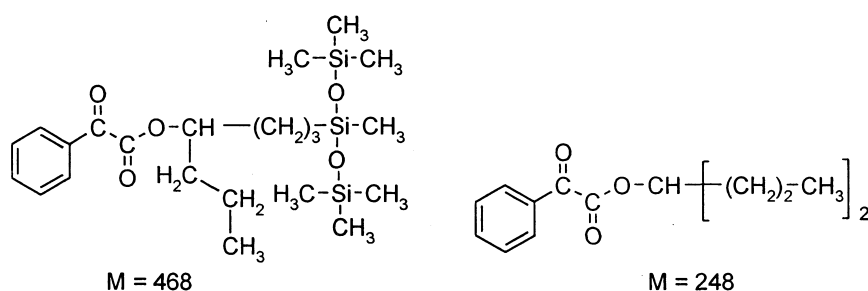
(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫；r與s同為1；Y為 $-\text{CH}-((\text{CH}_2)_3)_2-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 為 $\text{CH}_3$ ；n為1；m與p同為0；x為2)

藉由第1例所述之方法，使用如第A.4例所製備之1莫耳當量的化合物與2莫耳當量的1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷，而製備第10例之化合物。

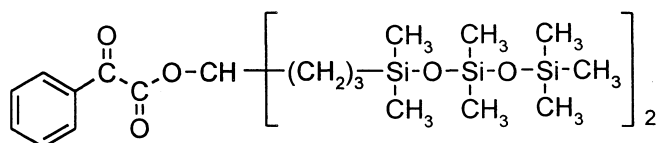
紫外線( $\text{CH}_3\text{CN}$ )最大值位於254 nm( $\epsilon$  13006) $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.92 (m, 2H 芳族); 7.44 (m, 1H 芳族);

## 五、發明說明 ( 98 )

7.27 (m, 2H 芳族); 5.14 (m, 1H, -CH-O-C(O)-); 1.60 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 1.35 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 0.42 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-Si-); 0.01 (m, 42H, 14 Si-CH<sub>3</sub>)。 m/z (CI) 689 (MH<sup>+</sup>); 根據質量光譜, 亦存在少量的其他化合物: 469 (MH<sup>+</sup>); 249 (MH<sup>+</sup>)。



## 第 11 例



(R為具化學式II之一游離基; R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫; r與s同為1; Y為-CH-((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; A為具化學式III之一游離基; R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、G<sub>1</sub>為CH<sub>3</sub>; n與p同為1; m為0; x為2)

藉由第1例所述之方法, 使用如第A.4例所製備之1莫耳當量的化合物與2莫耳當量的1,1,1,3,3,5,5-七甲基三矽氧烷, 而製備第11例之化合物。

紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於254 nm(ε 8161)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 7.92 (m, 2H 芳族); 7.43 (m, 1H 芳族); 7.32 (m, 2H 芳族); 5.14 (m, 1H, -CH-O-C(O)-); 1.58 (m,

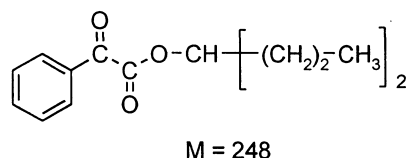
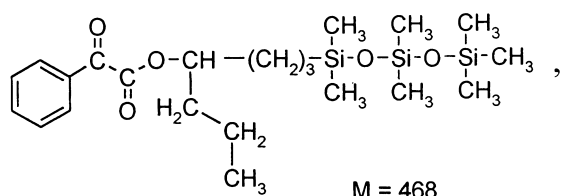
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

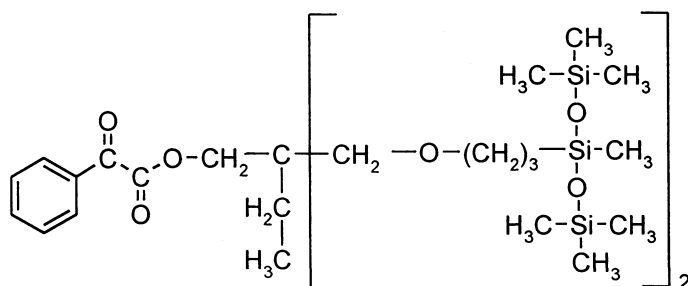


## 五、發明說明 (99)

4H, 2 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 1.33 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 0.48 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-Si-); 0.01 (m, 42H, 14 Si-CH<sub>3</sub>)。 m/z (CI) 689 (MH<sup>+</sup>); 根據質量光譜, 亦存在少量的其他化合物: 469 (MH<sup>+</sup>); 249 (MH<sup>+</sup>)。



## 第12例



(R為具化學式II之一游離基; R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫; r與s同為1; Y為-CH<sub>2</sub>-C-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; A為具化學式III之一游離基; R<sub>13</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>為CH<sub>3</sub>; n為1; m與p同為0; x為2)

藉由第1例所述之方法, 使用如第A.5例所製備之1莫耳當量的化合物與2莫耳當量的1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷, 而製備第12例之化合物。

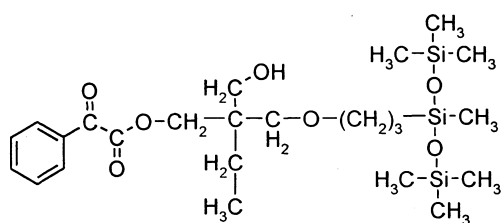
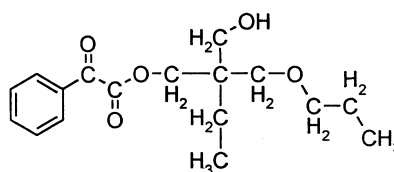
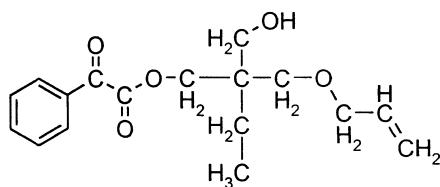
紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於254 nm(ε 13646)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 7.92 (m, 2H 芳族); 7.56 (m, 1H 芳族); 7.42 (m, 2H 芳族); 4.27 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-C(O)-); 3.20 (m,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

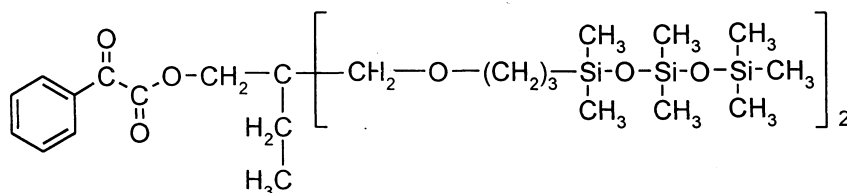
訂

## 五、發明說明 (100 )

8H, 2  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ) ; 1.47 (m, 6H, 2  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$  與  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) ; 0.72 (m, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) ; 0.37 (m, 4H, 2  $-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ) ; 0.01 (m, 42H, 14  $\text{Si}-\text{CH}_3$ ) 。  $m/z$  (CI) 791 ( $\text{MH}^+$ ) ; 根據質量光譜, 亦存在少量的其他化合物 : 529 ( $\text{MH}^+$ ) ; 309 ( $\text{MH}^+$ ) ; 307 ( $\text{MH}^+$ ) 。

 $M = 528$  $M = 308$  $M = 306$ 

## 第13例



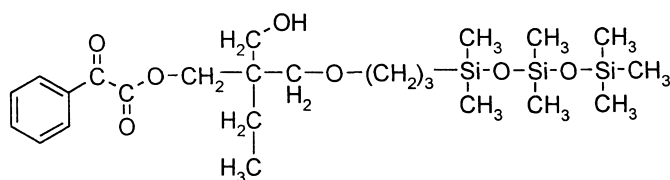
(R為具化學式II之一游離基 ;  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫 ; r與s同為1 ; Y為  $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-(\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3)_2-$  ; A為具化學式III之一游離基 ;  $R_{13}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $G_1$ 為 $\text{CH}_3$  ; n與p同為1 ; m為0 ; x為2)

藉由第1例所述之方法, 使用如第A.5例所製備之1莫耳

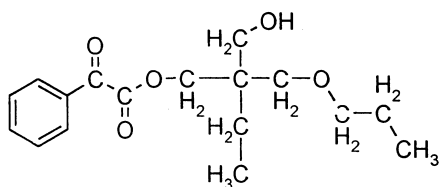
## 五、發明說明 (101 )

當量的化合物與2莫耳當量的1,1,1,3,3,5,5-七甲基三矽氧烷，而製備第13例之化合物。

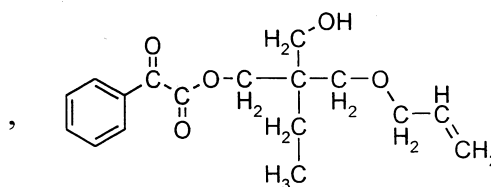
紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於254 nm( $\epsilon$  12736)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm]: 7.92 (m, 2H 芳族); 7.56 (m, 1H 芳族); 7.42 (m, 2H 芳族); 4.26 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-C(O)-); 3.23 (m, 8H, 2 -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 1.50 (m, 6H, 2 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-與-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.81 (m, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.43 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-Si-); 0.01 (m, 42H, 14 Si-CH<sub>3</sub>)。m/z (CI) 791 (MH<sup>+</sup>); 根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物: 529 (MH<sup>+</sup>); 309 (MH<sup>+</sup>); 307 (MH<sup>+</sup>)。



M = 528

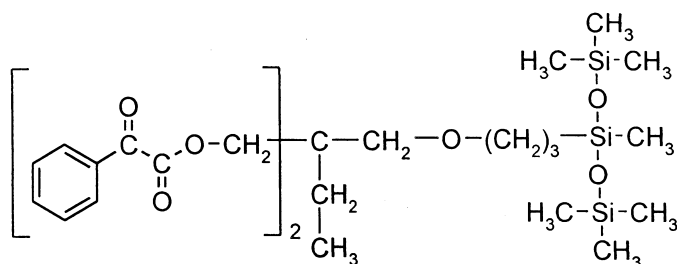


M = 308



M = 306

## 第 14 例

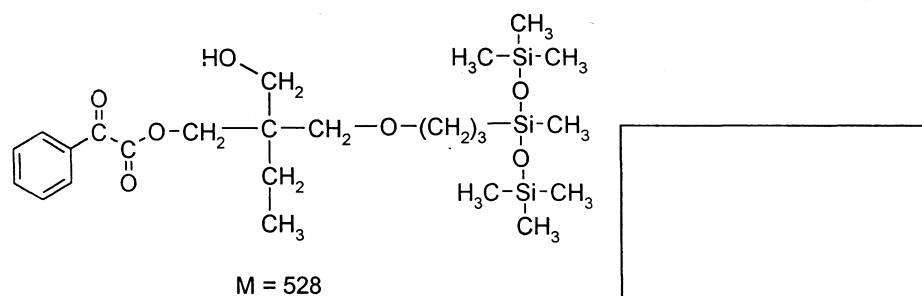


## 五、發明說明 (102 )

(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫； $r$ 為2； $s$ 為1；Y為 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 為 $\text{CH}_3$ ； $n$ 為1； $m$ 與 $p$ 同為0； $x$ 為1)

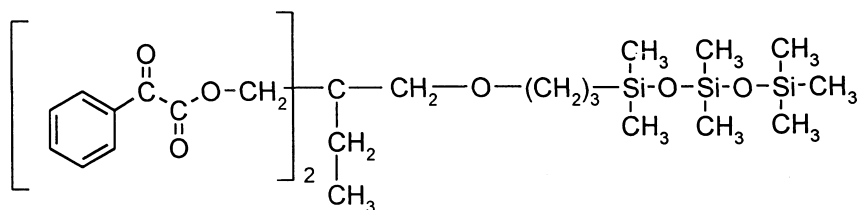
藉由第1例所述之方法，使用如第A.7例所製備之1莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷，而製備第14例之化合物。

紫外線( $\text{CH}_3\text{CN}$ )最大值位於254 nm( $\epsilon$  22582) $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.90 (m, 4H 芳族); 7.56 (m, 2H 芳族); 7.41 (m, 4H 芳族); 4.30 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 3.27 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 1.44 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ 與 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 0.84 (m, 3H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 0.37 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 0.01 (m, 21H, 7 Si- $\text{CH}_3$ )。m/z (CI) 660 ( $\text{MH}^+$ ); 根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物：528 ( $\text{M}^+$ ); 238 ( $\text{M}^+$ )。



## 第15例

## 五、發明說明 (103)



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫； $r$ 為2； $s$ 為1；Y為 $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $G_1$ 為 $\text{CH}_3$ ； $n$ 與 $p$ 同為1； $m$ 為0； $x$ 為1)

藉由第1例所述之方法，使用如第A.7例所製備之1莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,3,5,5-七甲基三矽氧烷，而製備第15例之化合物。

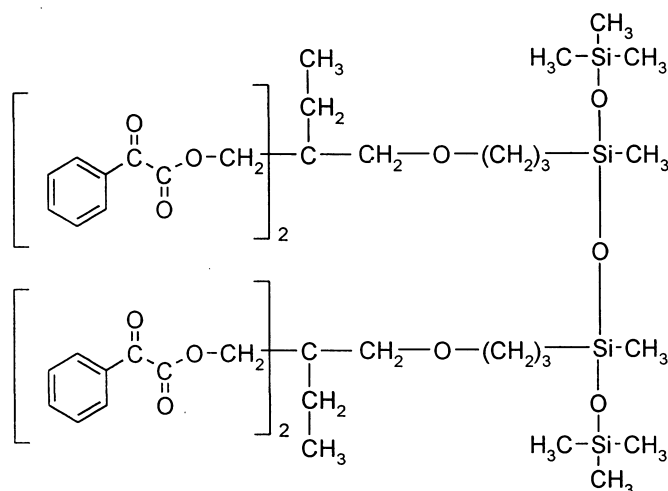
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.89 (m, 4 H 芳族); 7.56 (m, 2 H 芳族); 7.41 (m, 4 H 芳族); 4.27 (s, 4 H, 2- $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 3.25 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 1.50 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ 與 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 0.81 (m, 3 H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 0.42 (m, 2 H,  $-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 0.01 (m, 21 H, 7 Si- $\text{CH}_3$ )。

## 第16例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (104)



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫； $r$ 為2； $s$ 為2；Y為 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 為 $\text{CH}_3$ ； $n$ 為2； $p$ 與 $m$ 同為0； $x$ 為1)

藉由第1例所述之方法，使用如第A.7例所製備之2莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,5,7,7,7-八甲基四矽氧烷，而製備第16例之化合物。

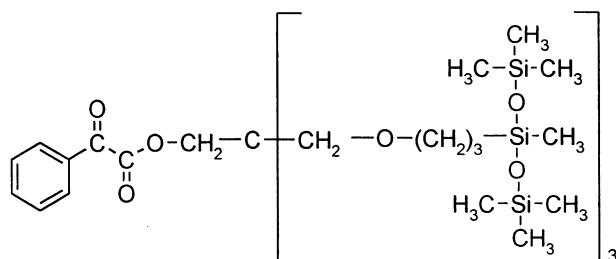
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.91 (m, 8H 芳族); 7.55 (m, 4H 芳族); 7.41 (m, 8H 芳族); 4.29 (m, 8H, 4  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 3.51 (s, 4H, 2  $-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ); 3.27 (m, 4H, 2  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$  與  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 1.44 (m, 8H, 2  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$  與 2  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 0.84 (m, 10H, 2  $-\text{CH}_2-\text{Si}-$  與 2  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 0.01 (m, 24H, 8  $\text{Si}-\text{CH}_3$ )。

## 第17例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

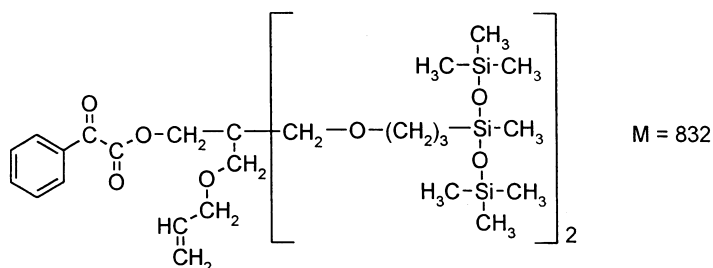
## 五、發明說明 (105)



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫；r與s同為1；Y為 $-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3)_3-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 為 $\text{CH}_3$ ；n為1；m與p同為0；x為3)

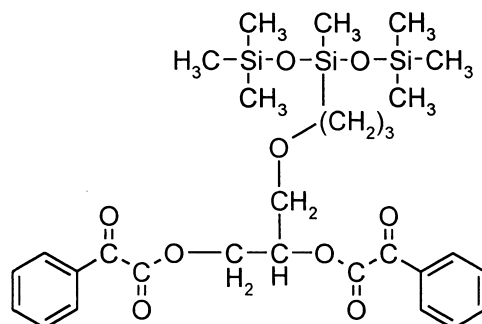
藉由第1例所述之方法，使用如第A.6例所製備之1莫耳當量的化合物與3莫耳當量的1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷，而製備第17例之化合物。

紫外線( $\text{CH}_3\text{CN}$ )最大值位於255 nm ( $\epsilon$  12593)  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.92 (m, 2H 芳族); 7.56 (m, 1H 芳族); 7.41 (m, 2H 芳族); 4.36 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 3.36 (m, 6 H, 3  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 3.25 (m, 6H, 3  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 1.48 (m, 6H, 3  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 0.36 (m, 6H, 3  $-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 0.01 (m, 63H, 21  $\text{Si}-\text{CH}_3$ )。m/z (ESI/MS) 1077 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ); 根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物：855 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )。



## 五、發明說明 (106)

## 第18例



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫； $r$ 為2； $s$ 為1；Y為 $-\text{CH}_2-(\text{CH})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ；A為具化學式III之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 為 $\text{CH}_3$ ； $n$ 為1； $m$ 與 $p$ 同為0； $x$ 為1)

藉由第1例所述之方法，使用如第A.8例所製備之1莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷，而製備第18例之化合物。

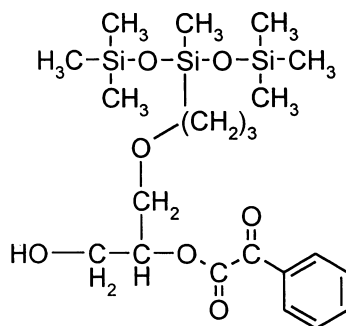
紫外線( $\text{CH}_3\text{CN}$ )最大值位於255 nm( $\epsilon$  22800)  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.94 (m, 4H 芳族); 7.56 (m, 2H 芳族); 7.39 (m, 4H 芳族); 5.57 (m, 1H,  $-\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 4.65 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 3.66(d,  $J=6$ , 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 3.36 (m, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 1.53 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 0.37 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 0.01 (m, 21H, 7 Si- $\text{CH}_3$ )。  $m/z$  (CI) 618 ( $\text{M}^+$ ); 根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物：486 ( $\text{M}^+$ )。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

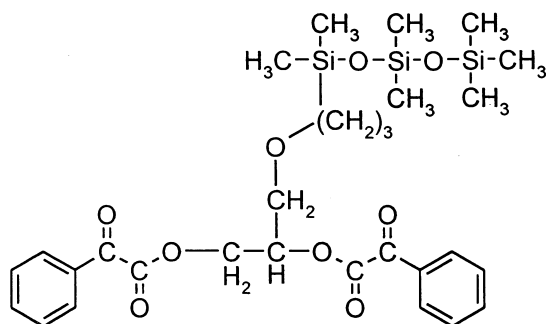
訂



## 五、發明說明 (107)



M = 486

第 19 例

(R 為具化學式 II 之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  為氫； $r$  為 2； $s$  為 1；Y 為  $-\text{CH}_2-(\text{CH})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ；A 為具化學式 III 之一游離基； $R_{13}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $G_1$  為  $\text{CH}_3$ ； $n$  與  $p$  同為 1； $m$  為 0； $x$  為 1)

藉由第 1 例所述之方法，使用如第 A.8 例所製備之 1 莫耳當量的化合物與 1 莫耳當量的 1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷，而製備第 19 例之化合物。

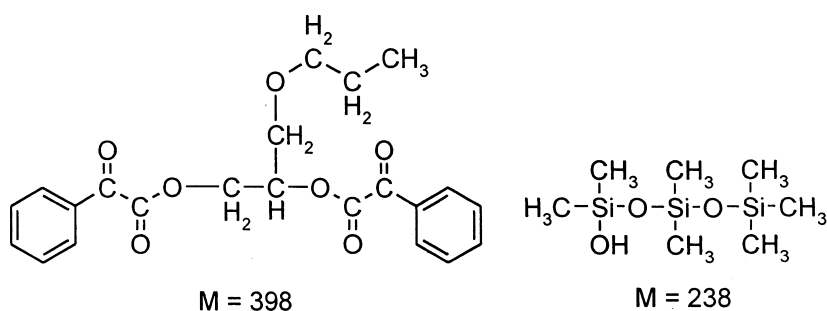
紫外線 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 最大值位於 256 nm ( $\epsilon$  22721)  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.91 (m, 4H 芳族); 7.53 (m, 2H 芳族); 7.37 (m, 4H 芳族); 5.58 (m, 1H,  $-\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 4.73 (dd,  $J=3$ ,  $J=12$ , 1H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 4.51 (dd,  $J=9$ ,  $J=12$ , 1H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 3.67 (d,  $J=6$ , 2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

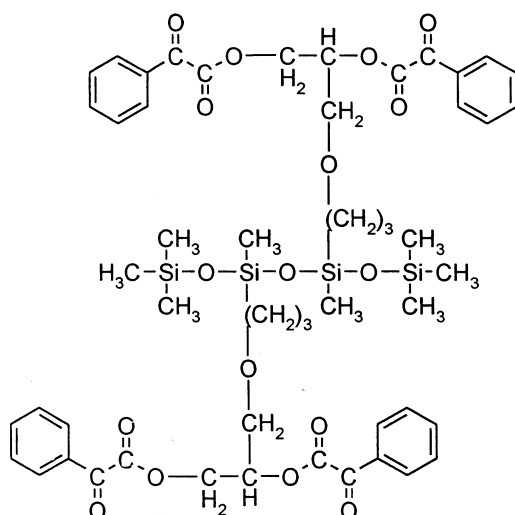
訂

## 五、發明說明 (108)

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-) ; 3.37 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-) ;  
 1.52 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-) ; 0.46 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-Si-) ;  
 0.01 (m, 21H, 7 Si-CH<sub>3</sub>)。m/z (EI) 660 (M<sup>+</sup>) ; 根據質量光  
 譜，亦存在少量的其他化合物：398 (M<sup>+</sup>) ; 238 (M<sup>+</sup>)。



## 第 20 例



(R 為具化學式 II 之一游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 為  
 氫；r 為 2；s 為 2；Y 為 -CH<sub>2</sub>-(CH)-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-；A 為具化  
 學式 III 之一游離基；R<sub>13</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>  
 為 CH<sub>3</sub>；n 為 2；p 與 m 同為 0；x 為 1)

藉由第 1 例所述之方法，使用如第 A.8 例所製備之 2 莫耳  
 當量的化合物與 1 莫耳當量的 1,1,1,3,5,7,7,7-八甲基四矽氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

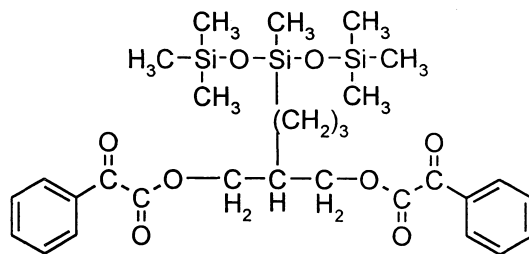
訂

## 五、發明說明 (109)

烷，而製備第20例之化合物。

紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於256 nm( $\epsilon$  41935)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm]: 7.91 (m, 8H 芳族); 7.53 (m, 4H 芳族); 7.37 (m, 8H 芳族); 5.57 (m, 2H, -CH-O-C(O)-); 4.74 (m, 2H, 2 -CH<sub>2</sub>-O-C(O)-); 4.50 (m, 2H, 2 -CH<sub>2</sub>-O-C(O)-); 3.65(d, J=6.4, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 3.39 (m, 4H, 2 -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 1.51 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 0.41 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-Si-); 0.01 (m, 24H, 8 Si-CH<sub>3</sub>)。

## 第21例



(R為具化學式II之一游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫；r為2；s為1；Y為-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-；A為具化學式III之一游離基；R<sub>13</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>為CH<sub>3</sub>；n為1；m與p同為0；x為1)

藉由第1例所述之方法，使用如第A.9例所製備之1莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷，而製備第21例之化合物。

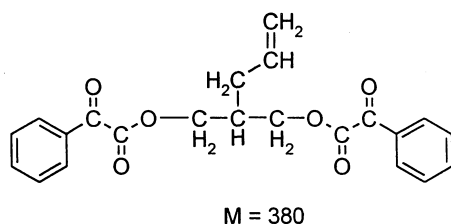
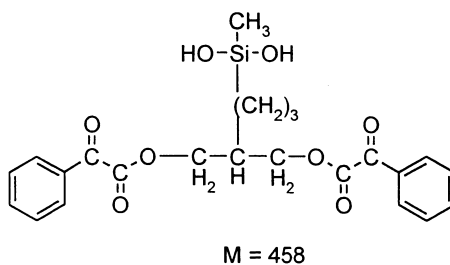
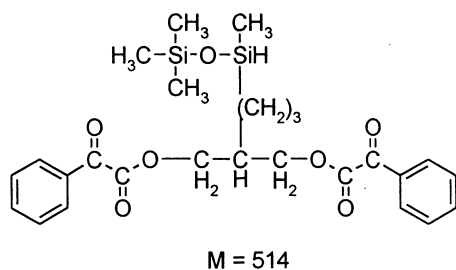
紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於255 nm( $\epsilon$  37687)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm]: 7.89 (m, 4H 芳族); 7.53 (m, 2H 芳族); 7.39 (m, 4H 芳族); 4.34 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-O-C(O)-); 2.20 (m, 1H, -CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 1.37 (m, 4H,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

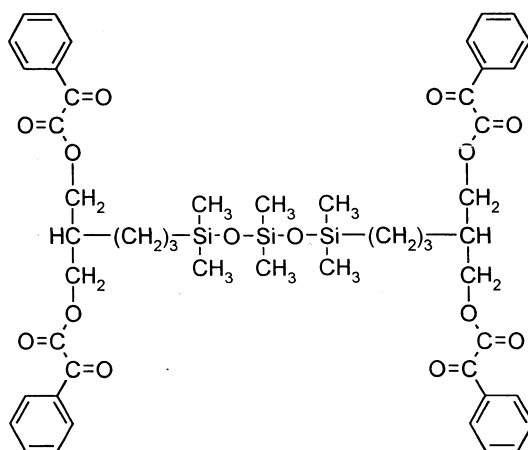
訂

## 五、發明說明 (110)

-CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 0.40 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-Si-); 0.01 (m, 21H, 7 Si-CH<sub>3</sub>)。m/z (EI) 602 (M<sup>+</sup>); 根據質量光譜, 亦存在少量的其他化合物: 514 (M<sup>+</sup>); 459 (M<sup>+</sup>); 380 (M<sup>+</sup>)。



## 第 22 例



(R 為具化學式 II 之一游離基; R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 為氫; r 為 2; s 為 2; Y 為 -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-; A 為具化學式 III 之一游離基; R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub> 為 CH<sub>3</sub>; n 為 2; m 為 0; p 為 1; x 為 1)

藉由第 1 例所述之方法, 使用如第 A.9 例所製備之 2 莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

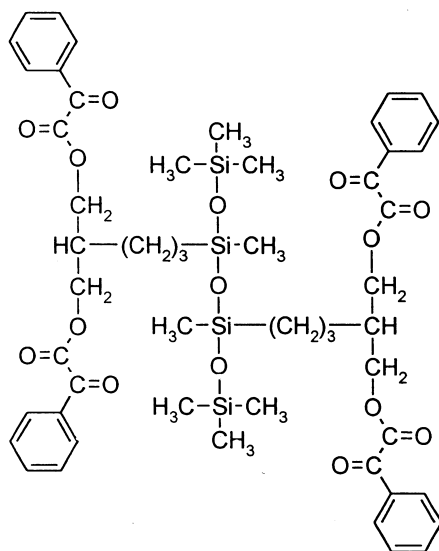
訂

## 五、發明說明 (111)

當量的化合物與1莫耳當量的1,1, 3,3,5,5-六甲基三矽氧烷，而製備第22例之化合物。

紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於255 nm(ε 44341)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 7.90 (m, 8H 芳族); 7.60 (m, 4H 芳族); 7.39 (m, 8H 芳族); 4.36 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-O-C(O)-); 2.23 (m, 2H, 2 -CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 1.39 (m, 8H, 2 -CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 0.49 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-Si-); 0.01 (m, 18H, 6 Si-CH<sub>3</sub>)。m/z (ESI/MS) 992 ([M+Na]<sup>+</sup>)。

## 第23例



(R為具化學式II之一游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫；r為2；s為2；Y= -Y= -CH<sub>2</sub>-(CH)-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-3-；A為具化學式III之一游離基；R<sub>13</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>為CH<sub>3</sub>；n為2；m與p同為0；x為1)

藉由第1例所述之方法，使用如第A.9例所製備之2莫耳當量的化合物與1莫耳當量的1,1,1,3,5,7,7,7-八甲基四矽氧烷，而製備第23例之化合物。

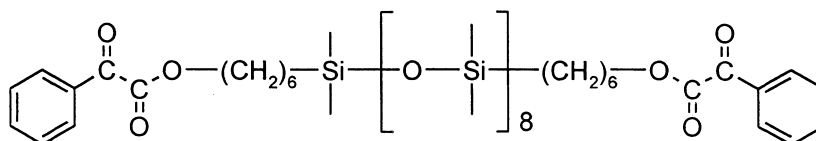
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (112)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.90 (m, 8 H 芳族); 7.61 (m, 4 H 芳族); 7.42 (m, 8H 芳族); 4.37 (m, 8H, 4  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ ); 2.24 (m, 2H, 2  $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 1.40 (m, 8H, 2  $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 0.44 (m, 4H, 2  $-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ); 0.01 (m, 24H, 8  $\text{Si}-\text{CH}_3$ )。

## 第24例



(R為具化學式II之一游離基； $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 為氫；r為1；s為2；Y為 $-(\text{CH}_2)_6-$ ；A為具化學式III之一游離基； $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{15}$ 、 $\text{R}_{16}$ 、 $\text{G}_1$ 、 $\text{G}_2$ 為 $\text{CH}_3$ ；n為2；m為0；p為8；x為1)

將10克的苯甲醯甲酸(乙醛酸)、27.06克的二甲醇矽氧烷Tegomer H-Si 2111(來自Goldschmidt公司)與0.74克的4-二甲基氨基吡啶位於500毫升二氯甲烷中之一溶液，冷卻至 $0^\circ\text{C}$ 。以30分鐘之時間，逐滴添加12.24克的N,N'-二環己基碳化二亞胺位於50毫升二氯甲烷中之一溶液。將混合物加溫至室溫，及攪拌17小時。將混合物過濾，及蒸發除去溶劑。將產物溶於150毫升的己烷中，及加以過濾。經由層析法(洗提液為3：1之己烷/乙酸乙酯)，而得淡黃色液體之產物(25.19克，70%)。

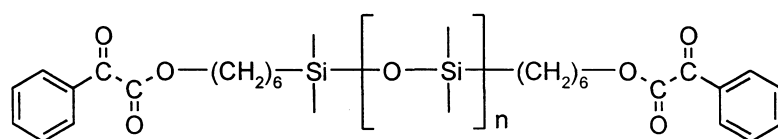
紫外線( $\text{CH}_3\text{CN}$ )最大值位於254 nm( $\epsilon$  11804) $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm]: 7.92 (m, 2 H 芳族); 7.55 (m, 1 H 芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

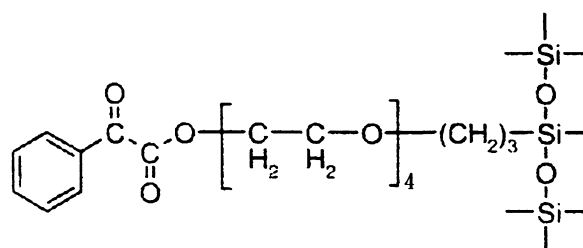
## 五、發明說明 (113)

族)；7.42 (m, 2 H 芳族)；4.30 (t, J=6, 2 x 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-)；1.68 (tt, J=9, J=9, 2 x 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)；1.27 (m, 12H, 2 x 3 -CH<sub>2</sub>-)；0.45 (m, 4H, 2 -CH<sub>2</sub>-Si-)；0.01 (m, 60H, 20 Si-CH<sub>3</sub>)。m/z (EIS) 1116 (M<sup>+</sup>)；根據質量光譜，亦存在少量的其他化合物：1042 (M<sup>+</sup>)；968 (M<sup>+</sup>)；894 (M<sup>+</sup>)；820 (M<sup>+</sup>)；746 (MH<sup>+</sup>)；672 (M<sup>+</sup>)。



M = 1042	n = 7
M = 968	n = 6
M = 894	n = 5
M = 820	n = 4
M = 746	n = 3
M = 672	n = 2

## 第25例



(R為具化學式II之一游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫；r與s同為1；Y為-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-；A為具化學式III之一游離基；R<sub>13</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>為CH<sub>3</sub>；n為1；m與p同為0；x為1)

在5克的苯甲醯甲酸(乙醛酸)位於470毫升四氫呋喃中之一溶液，分次添加6.22克的1,1'-羰基二咪唑。將混合物攪拌30分鐘，及逐滴添加至6.37克的甲醇矽氧烷Q2-5211(來自Dow Corning公司)位於470毫升四氫呋喃中之一溶液。將混合物加熱至70 °C，於70 °C攪拌20小時及於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

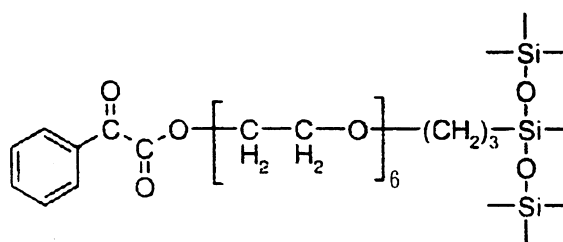
訂

## 五、發明說明 (114 )

室溫中攪拌16小時。在蒸發除去溶劑之後，將產物溶於甲苯中，及以氯化鈉溶液與水清洗該溶液。以硫酸鎂乾燥該有機層。經由過濾作用、溶劑的蒸發作用及層析法(洗提液為3:1之己烷/乙酸乙酯)，而得淡黃色油形式之產物。

紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於254 nm( $\epsilon$  11804)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm]: 7.93 (m, 2H 芳族); 7.57 (m, 1H 芳族); 7.43 (m, 2H 芳族); 4.46 (m, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-); 3.75 (m, 2H, , -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.58 (m, 12H, 3 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 3.23 (t, J=6, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 1.51 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 0.34 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 0.01 (m, 21H, 7 Si-CH<sub>3</sub>)。m/z (EI) 1190 (M<sup>+</sup>)。

## 第26例



(R為具化學式II之一游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫；r與s同為1；Y為-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>6</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-；A為具化學式III之一游離基；R<sub>13</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>為CH<sub>3</sub>；n為1；m與p同為0；x為1)

藉由第25例所述之方法，使用2莫耳當量的苯甲醯甲酸(乙醛酸)、2.3莫耳當量的1,1'-羰基二咪唑與1莫耳當量的甲醇矽氧烷L 7608(來自 Witco公司)，而製備第26例之化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

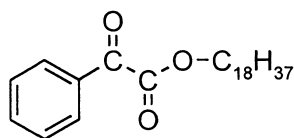
訂



## 五、發明說明 (115 )

紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於255 nm( $\epsilon$  20470)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm]: 7.93 (m, 2H 芳族); 7.57 (m, 1H 芳族); 7.43 (m, 2H 芳族); 4.46 (m, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-); 3.75 (m, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.58 (m, 20H, 5 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 3.23 (m, J=6, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 1.49 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 0.34 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-); 0.01 (m, 21H, 7 Si-CH<sub>3</sub>)。

## 第27例



(R為具化學式II之一游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫；r與s同為1；Y為一單鍵；A為-(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>-CH<sub>3</sub>-)

將5克的苯甲醯甲酸(乙醛酸)、11.3克的十八烷醇與0.19克的對-甲苯磺酸位於60毫升甲苯中之一溶液，在迴流下加熱22小時。將混合物倒入飽和的碳酸氫鈉溶液中，及分離各層。以水清洗有機層，及以硫酸鈉乾燥之。經由過濾作用與溶劑的蒸發作用，而得黃色固體之十八烷基乙醛酸酯(17.7克)。該產物可自甲醇中再結晶，而得淡黃色結晶(11.29克，84%)。

紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於254 nm( $\epsilon$  11804)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm]: 7.80 (m, 2H 芳族); 7.47 (m, 1H 芳族); 7.32 (m, 2H 芳族); 4.19 (t, J=6.7, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-); 1.56 (m, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.06 (m, 30H, 15-CH<sub>2</sub>-);

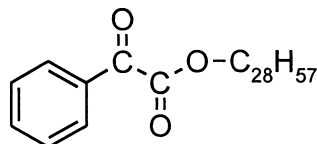
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (116)

0.68 (t, J=6.3, 3H, -CH<sub>3</sub>)。m/z (EI) 403 (MH<sup>+</sup>)。

## 第28例

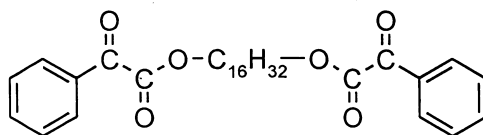


(R為具化學式II之一游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫；r與s同為1；Y為一單鍵；A為-(CH<sub>2</sub>)<sub>27</sub>-CH<sub>3</sub>-)

藉由第27例所述之方法，使用1莫耳當量的苯甲醯甲酸(乙醛酸)與1.25莫耳當量的1-二十八烷醇，而製備第27例之化合物。

紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於256 nm(ε 11816)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 7.92 (m, 2H 芳族); 7.58 (m, 1H 芳族); 7.44 (m, 2H 芳族); 4.31 (t, J=6.6, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-); 1.71 (m, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.18 (m, 50H, 25 -CH<sub>2</sub>-); 0.81 (t, J=6.3, 3H, -CH<sub>3</sub>-)。m/z (EI) 542 (M<sup>+</sup>)。

## 第29例



(R為具化學式II之一游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫；r為1；s為2；Y為一單鍵；A為-(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-)

將1.27克的苯甲醯甲酸(乙醛酸)、1克的1,16-十六烷二醇與0.09克的4-甲基氨基吡啶位於50毫升二氯甲烷中之一溶液，冷卻至0 °C。以20分鐘之時間，逐滴添加1.59克的

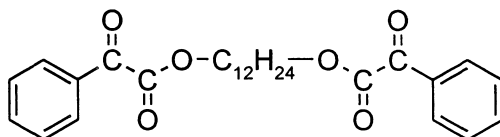
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (117)

N,N'-二環己基碳化二亞胺位於20毫升二氯甲烷中之一溶液。將混合物加熱至室溫，及攪拌過夜。將混合物過濾通過氧化矽凝膠，及蒸發除去溶劑，而得白色固體之產物(1.17克，58%)。

紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於254 nm(ε 23654)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 7.93 (m, 4H 芳族); 7.59 (m, 2H 芳族); 7.49 (m, 4H 芳族); 4.31 (t, J=6.9, 4H, 2 -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-); 1.72 (m, 4H, 2 -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.20 (m, 24H, 12 -CH<sub>2</sub>-)。m/z (EI) 522 (M<sup>+</sup>)。

第30例

(R為具化學式II之一游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>為氫；r為1；s為2；Y為一單鍵；A為-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-)

藉由第28例所述之方法，使用2.2莫耳當量的苯甲醯甲酸(乙醛酸)與1莫耳當量的1,12-十二烷二醇，而製備第29例之化合物。

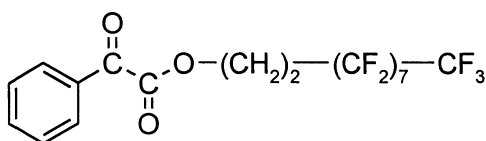
紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於254 nm(ε 23869)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 8.00 (m, 4H 芳族); 7.66 (m, 2H 芳族); 7.52 (m, 4H 芳族); 4.39 (t, J=6.6, 4H, 2 -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-); 1.77 (m, 4H, 2 -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.28 (m, 16H, 8 -CH<sub>2</sub>-)。m/z (CI) 466 (M<sup>+</sup>)。

第31例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (118)

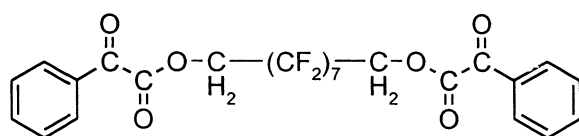


(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫；r與s同為1；Y為一單鍵；A為 $-(CH_2)_2-(CF_2)_7-CF_3-$ )

藉由第27例所述之方法，使用1莫耳當量的苯甲醯甲酸(乙醛酸)與1.25莫耳當量的1H,1H,2H,2H-全氟癸-1-醇，而製備第30例之化合物。

紫外線(CH<sub>3</sub>CN)最大值位於256 nm( $\epsilon$  12618)<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm]: 7.90 (m, 2H 芳族); 7.58 (m, 1H 芳族); 7.40 (m, 2H 芳族); 4.57 (t, J=7.5, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-); 2.49 (m, 2H, -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)。m/z (CI) 596 (M<sup>+</sup>)。

## 第32例



(R為具化學式II之一游離基； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 為氫；r為1；s為2；Y為一單鍵；A為 $-CH_2-(CF_2)_7-CH_2-$ )

藉由第27例所述之方法，使用2.2莫耳當量的苯甲醯甲酸(乙醛酸)與1.0莫耳當量的1H,1H,9H,9H-全氟-1,9-壬二醇，而製備第32例之化合物。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm]: 8.00 (m, 2 x 2H 芳族); 7.52 (m, 2 x 2H 芳族); 4.87 (AB系統, 2 x 2H -C(O)-O-CH<sub>2</sub>-)。m/z (EI+CI) 677 (MH<sup>+</sup>)；根據質量光譜，亦存在少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (119 )

量的其他化合物：627 (MH<sup>+</sup>)；545 (MH<sup>+</sup>)。

應用實例

一種紫外線熟化性透明塗層之熟化作用

藉由混合下列各者，而製備以聚胺基甲酸乙酯丙烯酸酯為主之一透明的紫外線熟化性系統：

50.0 部份之一種雙官能的胺基甲酸乙酯丙烯酸酯 (Actilan® 200，來自 Akcros 公司)

25.0 部份之三丙烯乙二醇二丙烯酸酯 (SR 306，來自 Cray Valley 公司)

15.0 部份之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)(來自 UCB 公司)

10.0 部份之二季戊四醇五丙烯酸酯 (SR 399，來自 Cray Valley 公司)

藉由添加 2% 光起始劑，而製備試樣。

將混合物施用在一個白色粗紙板上，以紫外線處理器 (2 x 80 W/公分) 照射之，輸送帶之速度為 3 公尺/分鐘。製得一個厚度約為 50 微米之不黏性乾燥薄膜。

在熟化後 30 分鐘，依據 Koenig (DIN 53157) 測量擺測衝擊硬度。藉由以來自 Kruss 公司之接觸角度測量系統 G10 測量靜態水接觸角度  $\theta$ ，而測定塗層之表面能量。擺測衝擊硬度測量所得之數值越大，表示熟化表面越硬。接觸角度越大，則防水與抗刮傷能力越佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 120 )

起始劑	擺測衝擊硬度 (秒)	水接觸角度 ( $\theta$ )
奴沃普(Nuvopol) (甲基氧雜苯乙酸酯)	132	68
奴沃普(Nuvopol)二聚物	127	64
第3例	127	85
第4例	130	92
第5例	141	95
第6例	118	83
第7例	118	81
第8例	129	89
第9例	129	86
第10例	132	83
第11例	130	81
第12例	123	89
第13例	129	85
第14例	144	82
第18例	134	89
第19例	144	83
第20例	130	84
第21例	144	88
第22例	138	79
第24例	126	89
第26例	120	88
第27例	88	85
第31例	143	94

藉由混合下列各者，而製備以聚胺基甲酸乙酯為主之一透明的雙重熟化性系統：

21.1 部份之Desmophen® LS 2009/1，具羥基官能的丙烯酸酯(來自Bayer AG公司)

32.3 部份之Roskydal® FWO 2518C，以異氰脲酸酯為主之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯，位於乙酸丁酯中之80%溶液(來自Bayer AG公司)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (121 )

0.3部份之Baysilone® OL 17，流動性改進劑，位於二甲苯中之10%溶(來自Bayer AG公司)

0.3部份之Modaflow®流動性改進劑(來自Monsanto公司)

26.0部份之1-甲氧基-2-丙醇(來自Fluka 化學公司)

0.5部份之Byk®流動性改進劑(來自Byk-Chemie公司)

11.2部份之Roskydal® FWO 2545E，具有異氰酸酯基之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯(來自Bayer AG公司)

藉由添加2-3%光起始劑而製備試樣，及使用一些光安定劑與位阻胺光安定劑(HALS)。

將混合物施用在一個白色的經線圈塗覆之鋁上，在室溫中風乾5分鐘，及於80 °C的熱板上加熱10分鐘。然後在20公分之距離，以20次閃光(來自Visit公司之閃光燈)進行照射。製得一個厚度約為40微米之不黏性乾燥薄膜。

在熟化後45分鐘，依據Koenig(DIN 53157)測量擺測衝擊硬度。藉由以來自Kruss公司之接觸角度測量系統G10測量靜態水接觸角度 $\theta$ ，而測定塗層之表面能量。擺測衝擊硬度測量所得之數值越大，表示熟化表面越硬。接觸角度越大，則防水與抗刮傷能力越佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (122 )

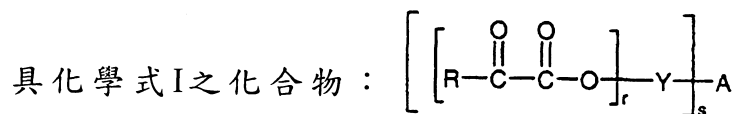
起始劑	擺測衝擊硬度(秒)	水接觸角度( $\theta$ )
奴沃普(Nuvopol)		
(甲基氧雜苯乙酸酯)		
奴沃普(Nuvopol)二聚物		
第3例	50	100
第4例	39	94
第5例	28	95
第6例	62	91
第8例	45	95
第9例	53	92
第19例	63	90
第20例	88	93
第21例	41	94
第24例	48	97
第26例	45	94
第27例	38	90
第31例	55	108

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

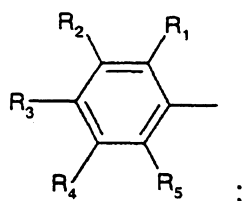
訂



四、中文發明摘要 (發明之名稱： 使用矽氧烷作為光起始劑以生產塗料之方法)



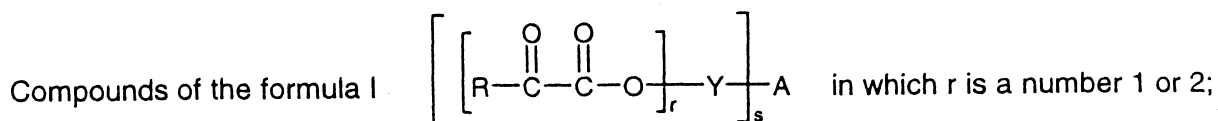
其中r為1或2之一數值；s為自1至1000之一數值；R為具化學式II之一游離基：



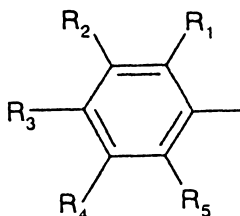
或R例如為未被取代或被取代的萘基、蒽基、菲基或為一雜環游離基；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>與R<sub>5</sub>係彼此獨立地為氫、未被取代或被取代的苯基或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基；若s為1，則A為具化學式III之一表面活化的光起始劑：

(續下頁)

英文發明摘要 (發明之名稱： PROCESS FOR PRODUCING COATINGS USING SILOXANE PHOTOINITIATORS)



s is a number from 1 to 1000; R is a radical of the formula II



; or R is,

for example, unsubstituted or substituted naphthyl, anthracyl, phenanthryl or a heterocyclic radical; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> independently of one another are, for example hydrogen; unsubstituted or substituted phenyl or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl; A, if s is 1, is a surface-active radical of

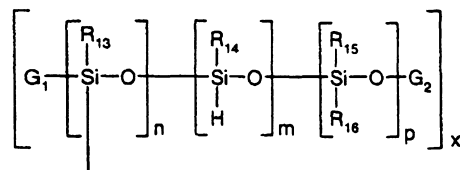
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：

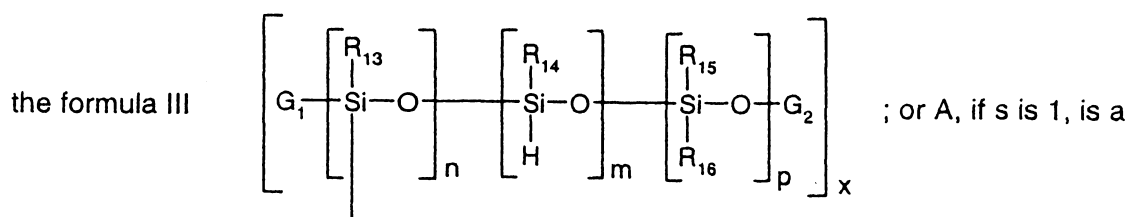
(承上頁)



或者若s為1，則A為一表面活化的游離基A<sub>0</sub>；或者若s為大於1之一數值，則A為具化學式III之一游離基，其中n對應於數值s，或者若s為2，則A為一游離基A<sub>1</sub>；在各情況下，A<sub>0</sub>例如為未被取代或被取代的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>炔基或C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳烷基；在各情況下，A<sub>1</sub>例如為未被取代或被取代的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>亞烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>亞烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>亞炔基或C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳亞烷基；n例如為自1至1000之一數值；m為自0至100之一數值；p為自0至10000之一數值；x為自0至10之一數值；若r為1，則Y為一個二價基；若r為2，則Y為一個三價基，及若A係定義為A<sub>0</sub>，則Y為一單鍵；G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>與R<sub>22</sub>例如為C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基；

該化合物特別適於作為光起始劑，在用於熟化塗料之方法中，其係蓄積於塗料表面。

## 英文發明摘要(發明之名稱：



surface-active radical A<sub>0</sub>; or A, if s is a number greater than 1, is a radical of the formula III in which n corresponds to the number s, or A, if s is 2, is a radical A<sub>1</sub>; A<sub>0</sub> is, for example, in each case unsubstituted or substituted C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>alkynyl or C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>aralkyl; A<sub>1</sub> is, for example, in each case unsubstituted or substituted C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>alkylene, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>alkenylene, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>alkynylene or C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>aralkylene; n is, for example, a number from 1 to 1000; m is a number from 0 to 100; p is a number 0-10 000; x is a number from 1 to 10; Y, if r is 1, is a divalent group and Y, if r is 2, is a trivalent group, and Y, if A has the definition A<sub>0</sub>, is a single bond; G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> and R<sub>22</sub> are, for example, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>alkyl; are particularly suitable as photoinitiators which accumulate at the surface in a process for curing coatings.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

第90118671號專利申請案 申請專利範圍修正本94年8月15日

1. 一種用於生產具有安定的抗刮傷表面之塗料之方法，其中：

(1)製備一種光熟化性配方物，其包括：

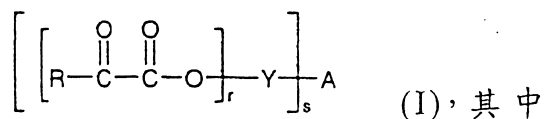
(A)一種乙烯不飽和的聚合性化合物；及

(B)一種光起始劑；

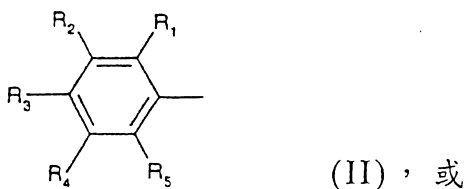
(2)在一基材上施用該配方物；及

(3)熟化該配方物，其係僅藉由暴露於波長自200 nm至進入紅外線區之電磁輻射，或藉由暴露於波長自200 nm至進入紅外線區之電磁輻射以及在之前、同時及/或之後暴露於熱；

其中該配方物包括至少一種具化學式I之表面活化的光起始劑以作為光起始劑(B)，其係蓄積於該配方物之表面；



R為具化學式II之一游離基：



R為萘基、蒽基、菲基或為一雜環游離基，該萘基、蒽基、菲基游離基及/或該雜環係未被取代或被C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基、苯基、OR<sub>6</sub>、SR<sub>7</sub>及/或NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>取代，其中取代基OR<sub>6</sub>、SR<sub>7</sub>及NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>可經由游離基R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及/或R<sub>9</sub>與萘環、

(請先閱讀背面之注意事項  
填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

蔥環、菲環或該雜環上的其他取代基或與萘環、蔥環、菲環之一碳原子或與該雜環之一碳原子，而形成5員或6員環；及

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 與 $R_5$ 係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基或被OH、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、苯基、萘基、鹵素、CN及/或 $-O(CO)R_{10}$ 取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；或為被一或多個非連續的氧原子所間隔之 $C_2$ - $C_{12}$ 烷基；或為 $OR_6$ ； $SR_7$ ； $NR_8R_9$ ；鹵素；未被取代或被 $C_1$ - $C_4$ 烷基及/或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基，其中取代基 $OR_6$ 、 $SR_7$ 及 $NR_8R_9$ 可經由游離基 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及/或 $R_9$ 與苯環上的其他取代基或與苯環之一碳原子，而形成5員或6員環；

$R_6$ 與 $R_7$ 為係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基或被OH、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、苯基、苯氧基及/或 $-O(CO)R_{10}$ 取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；或為被一或多個非連續的氧原子所間隔之 $C_2$ - $C_{12}$ 烷基；或為未被取代的苯基、 $C_3$ - $C_6$ 烯基、環戊基、環己基或萘基；或為 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、苯基及/或被 $C_1$ - $C_4$ 烷基取代的苯基、 $C_3$ - $C_6$ 烯基、環戊基、環己基或萘基；

$R_8$ 與 $R_9$ 係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基或被OH、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基及/或苯基取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；或為被一或多個非連續的氧原子所間隔之 $C_2$ - $C_{12}$ 烷基；或為苯基、 $-(CO)R_{10}$ 或 $SO_2R_{11}$ ；或

$R_8$ 與 $R_9$ 與其等所連接之氮原子一起形成一個5員、6員或7員環，該環係未被間隔或被-氧-或- $NR_{12}$ -所間隔；

## 六、申請專利範圍

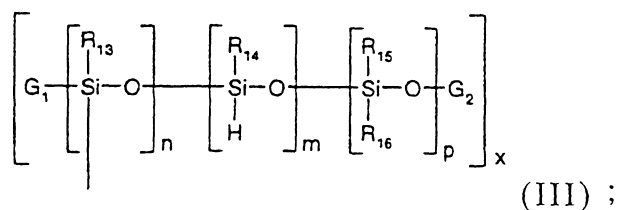
$R_{10}$ 為 $C_1$ - $C_8$ 烷基；未被取代的苯基；或被 $C_1$ - $C_4$ 烷基及/或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基；

$R_{11}$ 為 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、未被取代的苯基或被 $C_1$ - $C_4$ 烷基取代的苯基；

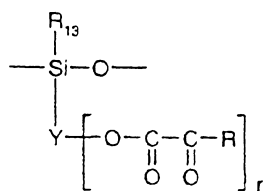
$R_{12}$ 為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_8$ 烷基；被OH或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的 $C_1$ - $C_8$ 烷基；未被取代的苯基；或被OH、 $C_1$ - $C_4$ 烷基及/或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基；及

當 $s$ 為1時，

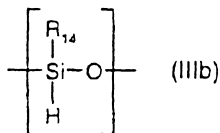
則A為具化學式III之一表面活化的游離基：



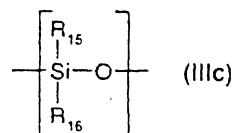
其中IIIa、IIIb及/或IIIc單元：



(IIIa)



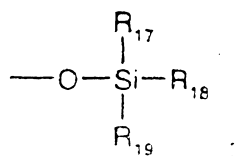
(IIIb)



(IIIc)

係以無規方式或以嵌段分布：及

$G_1$ 為 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基，或為具下列化學式之一游離基：



(請先閱讀背面之注意事項  
填寫本頁)

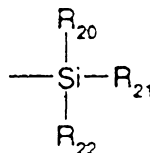
裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

G<sub>2</sub>為直接附著至該矽原子且無一氧橋之C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基，或為具下列化學式之一游離基；



；或

G<sub>1</sub>與G<sub>2</sub>一起為一單鍵；

R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>與R<sub>22</sub>彼此獨立地為C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、苯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>羥基烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>胺基烷基或C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>環烷基；

R<sub>16</sub>為未被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基；或為被羥基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基、鹵素、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>環烷基及/或N(R<sub>8</sub>)(R<sub>9</sub>)取代的C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基；未被取代的苯基；被C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基、鹵素、羥基及/或N(R<sub>8</sub>)(R<sub>9</sub>)取代的苯基；或為C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>環烷基；或者

當s係大於1時，則A係對應於具化學式III之一游離基，其中n為數值s

r為1或2；及當r為2時，具化學式I之化合物含有2個相同或不同的游離基R；

s為自1至1000之一數值；

n為自1至1000之一數值，當矽氧烷起始物質係寡聚性矽氧烷之一混合物時，n亦可為小於1但大於0之一數值；

m為自0至100之一數值；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

痕

## 六、申請專利範圍

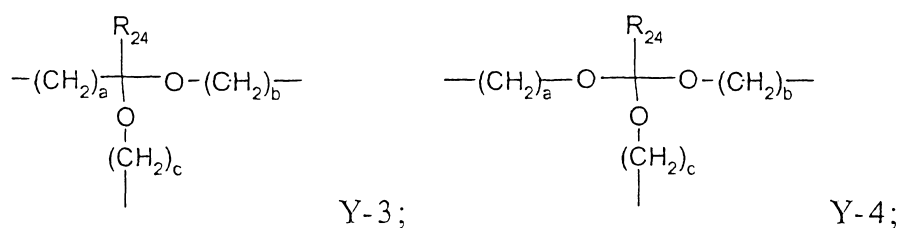
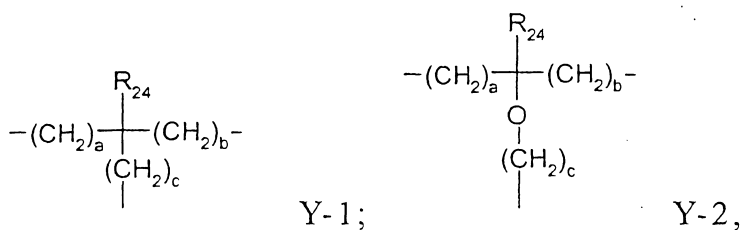
p 為自 0 至 10000 之一數值；

x 為 1、2 或 3；

當 r 為 1 及 x 為 1 時，則 Y 為一個二價基 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 亞烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 亞烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 亞炔基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-、  
-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>c</sub>-、-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O]<sub>q</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-、  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-NR<sub>8</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-、  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-NR<sub>8</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub>-、-(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 亞烯基)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-、  
-(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 亞炔基)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-；

當 r 為 1 及 x 大於 1 時，則 Y 為 -CR<sub>23</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>2</sub>、  
-C-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>3</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-CH-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-C-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>3</sub>、  
-CR<sub>23</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>2</sub>、-C-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>3</sub>、  
(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-CR<sub>23</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>2</sub>、  
(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-C-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>3</sub>，其中 R<sub>23</sub> 為氫或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；

若 r 為 2 時，則 Y 為一個具下列化學式之三價基：



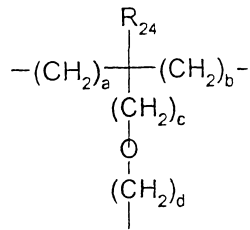
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

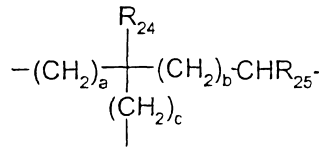
訂

線

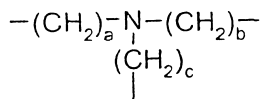
## 六、申請專利範圍



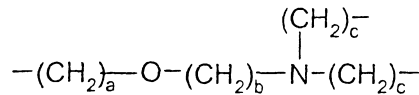
Y-5;



Y-6



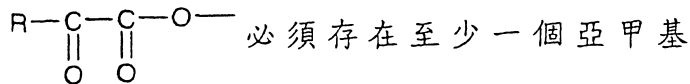
Y-7 或



Y-8,

 $\text{R}_{24}$  為氫或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基； $\text{R}_{25}$  為  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基；

及在鍵結至下列光起始劑游離基之位址：

 $a$  為自 1 至 10 之一數值；

$b$ 、 $c$  與  $d$  係彼此獨立地為自 0 至 10 之一數值；然而前提在於當所探討的亞甲基係位於二個氧原子之間或位於一個氧原子與一個氮原子之間時，則其等至少為 1；

 $q$  為自 1 至 10 之一數值。

2. 一種用於生產具有安定的抗刮傷表面之塗料之方法，其中：

(1) 製備一種光熟化性配方物，其包括：

(A) 一種乙烯不飽和的聚合性化合物；及

(B) 一種光起始劑；

(2) 在一基材上施用該配方物；及

(3) 熟化該配方物，其係僅藉由暴露於波長自 200

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

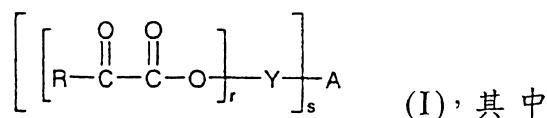
線



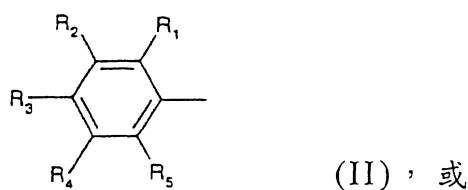
## 六、申請專利範圍

nm至進入紅外線區之電磁輻射，或藉由暴露於波長自200 nm至進入紅外線區之電磁輻射以及在之前、同時及/或之後暴露於熱；

其中該配方物包括至少一種具化學式I之表面活化的光起始劑以作為光起始劑(B)，其係蓄積於該配方物之表面；



R為具化學式II之一游離基：



R為萘基、蒽基、菲基或為一雜環游離基，該萘基、蒽基、菲基游離基及/或該雜環係未被取代或被C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基、苯基、OR<sub>6</sub>、SR<sub>7</sub>及/或NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>取代，其中取代基OR<sub>6</sub>、SR<sub>7</sub>及NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>可經由游離基R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及/或R<sub>9</sub>與萘環、蒽環、菲環或該雜環上的其他取代基或與萘環、蒽環、菲環之一碳原子或與該雜環之一碳原子，而形成5員或6員環；及

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>與R<sub>5</sub>係彼此獨立地為氫；未被取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基或被OH、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基、苯基、萘基、鹵素、CN及/或-O(CO)R<sub>10</sub>取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基；或為被一或多個非連續的氧原子所間隔之C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烷基；或為OR<sub>6</sub>；SR<sub>7</sub>；NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>；鹵素；未被取代或被C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基及/或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 六、申請專利範圍

烷氧基取代的苯基，其中取代基 $OR_6$ 、 $SR_7$ 及 $NR_8R_9$ 可經由游離基 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及/或 $R_9$ 與苯環上的其他取代基或與苯環之一碳原子，而形成5員或6員環；

$R_6$ 與 $R_7$ 為係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基或被 $OH$ 、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、苯基、苯氧基及/或 $-O(CO)R_{10}$ 取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；或為被一或多個非連續的氧原子所間隔之 $C_2$ - $C_{12}$ 烷基；或為未被取代的苯基、 $C_3$ - $C_6$ 烯基、環戊基、環己基或萘基；或為 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基、苯基及/或被 $C_1$ - $C_4$ 烷基取代的苯基、 $C_3$ - $C_6$ 烯基、環戊基、環己基或萘基；

$R_8$ 與 $R_9$ 係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基或被 $OH$ 、 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基及/或苯基取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；或為被一或多個非連續的氧原子所間隔之 $C_2$ - $C_{12}$ 烷基；或為苯基、 $-(CO)R_{10}$ 或 $SO_2R_{11}$ ；或

$R_8$ 與 $R_9$ 與其等所連接之氮原子一起形成一個5員、6員或7員環，該環係未被間隔或被-氧-或 $-NR_{12}$ -所間隔；

$R_{10}$ 為 $C_1$ - $C_8$ 烷基；未被取代的苯基；或被 $C_1$ - $C_4$ 烷基及/或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基；

$R_{11}$ 為 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、未被取代的苯基或被 $C_1$ - $C_4$ 烷基取代的苯基；

$R_{12}$ 為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_8$ 烷基；被 $OH$ 或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的 $C_1$ - $C_8$ 烷基；未被取代的苯基；或被 $OH$ 、 $C_1$ - $C_4$ 烷基及/或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基；及

當 $s$ 為1時，則 $A$ 為一表面活化的游離基 $A_0$ ，其中：

(請先閱讀背面之注意事項  
填寫本頁)

訂

線

## 六、申請專利範圍

$A_0$ 為未被取代的 $C_6-C_{30}$ 烷基、 $C_6-C_{30}$ 烯基、 $C_6-C_{30}$ 炔基、 $C_6-C_{30}$ 芳烷基；被OH、 $C_1-C_4$ 烷氧基、苯基、萘基、鹵素、CN-、 $SR_7$ -、 $NR_8R_9$ -及/或 $-O(CO)R_{10}$ -取代的 $C_6-C_{30}$ 烷基、 $C_6-C_{30}$ 烯基、 $C_6-C_{30}$ 炔基或 $C_6-C_{30}$ 芳烷基；及游離基 $A_0$ 係未被間隔或被一或多個-氧-、-硫-或 $-NR_{12}$ -所間隔；

當 $s$ 為2時，則 $A$ 為一游離基 $A_1$ ，其中：

$A_1$ 為被取代的 $C_6-C_{30}$ 亞烷基、 $C_6-C_{30}$ 亞烯基、 $C_6-C_{30}$ 亞炔基、 $C_6-C_{30}$ 芳亞烷基；被OH、 $C_1-C_4$ 烷氧基、苯基、萘基、鹵素、CN-、 $SR_7$ -、 $NR_8R_9$ -及/或 $-O(CO)R_{10}$ -取代的 $C_6-C_{30}$ 亞烷基、 $C_6-C_{30}$ 亞烯基、 $C_6-C_{30}$ 亞炔基或 $C_6-C_{30}$ 芳亞烷基；及該等游離基係未被間隔或被一或多個-氧-、-硫-或 $-NR_{12}$ -所間隔；

$r$ 為1；

$s$ 為1或2；以及

$Y$ 為一單鍵。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其中該配方物包括至少一種具化學式I之表面活化的光起始劑以作為光起始劑(B)，其係蓄積於該配方物之表面；及在化學式I中：

$R$ 為具化學式II之一游離基，其中：

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 與 $R_5$ 係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1-C_{12}$ 烷基；被一或多個非連續的氧原子所間隔之 $C_2-C_{12}$ 烷基；或為 $OR_6$ ； $SR_7$ ； $NR_8R_9$ ；鹵素；未被取代的苯基，其中取代基 $OR_6$ 、 $SR_7$ 及 $NR_8R_9$ 可經由游離基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及/或 $R_9$ 與苯環上的其他取代基或與苯環之一碳原子，而形成5員或6員環；

$R_6$ 與 $R_7$ 為係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；被OH取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；未被取代的苯基、環戊基或環己基；

$R_8$ 與 $R_9$ 係彼此獨立地為氫、未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；被OH或苯基取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；苯基、 $-(CO)R_{10}$ ；或

$R_8$ 與 $R_9$ 與其等所連接之氮原子一起形成一個5員、6員或7員環，該環係未被間隔或被-氧-或- $NR_{12}$ -所間隔；

$R_{10}$ 為 $C_1$ - $C_8$ 烷基；未被取代或被 $C_1$ - $C_4$ 烷基及/或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基；

$R_{12}$ 為氫；未被取代或被OH或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的 $C_1$ - $C_8$ 烷基；或未被取代或被OH、 $C_1$ - $C_4$ 烷基或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基；

A為具化學式III之一表面活化的游離基，其中 $G_1$ 與 $G_2$ 具有如申請專利範圍第1項所示之定義；及

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 與 $R_{22}$ 係彼此獨立地為 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基、苯基、 $C_2$ - $C_6$ 羥基烷基、 $C_2$ - $C_6$ 胺基烷基、環戊基或環己基；

$R_{16}$ 為未被取代的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基；被羥基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基、鹵素、環己基、環戊基及/或 $N(R_8)(R_9)$ 取代的 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基；未被取代的苯基；被 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基、鹵素、羥基及/或 $N(R_8)(R_9)$ 取代的苯基；或為環己基、環戊基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

r係如申請專利範圍第1項所定義；

s為自1至10之一數值，特別是1或2，

n為自1至10之一數值，或者當矽氧烷起始物質係為寡聚性矽氧烷之一混合物時，n亦可為小於1但大於0之一數值；

m為自0至10之一數值；

p為自0至100之一數值；

x為1、2或3；以及

Y係如申請專利範圍第1項所定義。

4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該配方物包括至少一種具化學式I之表面活化的光起始劑以作為光起始劑(B)，其係蓄積於該配方物之表面；及在化學式I中：

R為具化學式II之一游離基，其中：

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 與 $R_5$ 係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；被一或多個非連續的氧原子所間隔之 $C_2$ - $C_{12}$ 烷基；或為 $OR_6$ ； $SR_7$ ； $NR_8R_9$ ；鹵素；未被取代的苯基，其中取代基 $OR_6$ 、 $SR_7$ 及 $NR_8R_9$ 可經由游離基 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及/或 $R_9$ 與苯環上的其他取代基或與苯環之一碳原子，而形成5員或6員環；

$R_6$ 與 $R_7$ 為係彼此獨立地為氫；未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；被OH取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；未被取代的苯基、環戊基或環己基；

$R_8$ 與 $R_9$ 係彼此獨立地為氫、未被取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；被OH或苯基取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基；苯基、 $-(CO)R_{10}$ ；或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 六、申請專利範圍

$R_8$ 與 $R_9$ 與其等所連接之氮原子一起形成一個5員、6員或7員環，該環係未被間隔或被-氧-或- $NR_{12}$ -所間隔；

$R_{10}$ 為 $C_1$ - $C_8$ 烷基；未被取代或被 $C_1$ - $C_4$ 烷基及/或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基；

$R_{12}$ 為氫；未被取代或被OH或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的 $C_1$ - $C_8$ 烷基；或未被取代或被OH、 $C_1$ - $C_4$ 烷基或 $C_1$ - $C_4$ 烷氧基取代的苯基；

當 $s$ 為1時，則A為一表面活化的游離基 $A_0$ ，其中 $A_0$ 為未被取代的 $C_6$ - $C_{30}$ 烷基或被鹵素取代的 $C_6$ - $C_{30}$ 烷基，及係未被間隔或被一或多個-氧-、-硫-或- $NR_{12}$ -所間隔；或者

當 $s$ 為2時，則A為一游離基 $A_1$ ；

$A_1$ 為被鹵素取代的 $C_6$ - $C_{30}$ 亞烷基，及係未被間隔或被一或多個-氧-、-硫-或- $NR_{12}$ -所間隔；

$r$ 為1；

$s$ 為1或2；以及

Y為一單鍵。

5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該配方物包括至少一種具化學式I之表面活化的光起始劑以作為光起始劑(B)，其係蓄積於該配方物之表面；及在化學式I中：

R為苯基；

A為具化學式III之一表面活化的游離基，其中 $G_1$ 與 $G_2$ 具有如申請專利範圍第1項所示之定義；及 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 與 $R_{22}$ 為甲基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 六、申請專利範圍

r為1或2；

s為1或2；

n為自1至10之一數值，或者當矽氧烷起始物質係為寡聚性矽氧烷之一混合物時，n亦可為小於1但大於0之一數值；

m為自0至10之一數值；

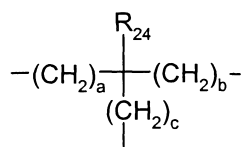
p為自0至100之一數值；

x為1、2或3；

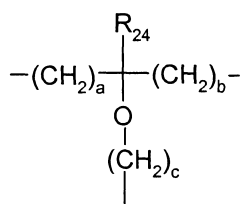
當r為1及x為1時，則Y為一個二價基C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>亞烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>亞烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>亞炔基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-、-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>c</sub>-、-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O]<sub>q</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-O-、-(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>亞烯基)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-、-(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>亞炔基)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-；

當r為1及x大於1時，則Y為-CR<sub>23</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>2</sub>、-C-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>3</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-CH-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-C-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>3</sub>、-CR<sub>23</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>2</sub>、-C-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>3</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-CR<sub>23</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-C-[(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>3</sub>，及R<sub>23</sub>為氫或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

當r為2，則Y為一個具下列化學式之三價基：



Y-1;



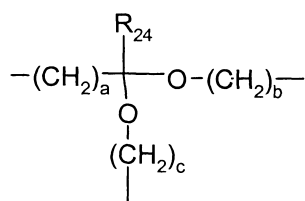
Y-2,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

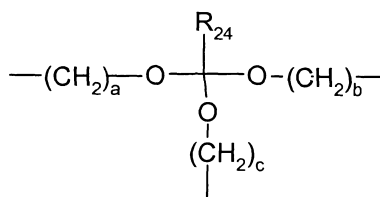
訂

線

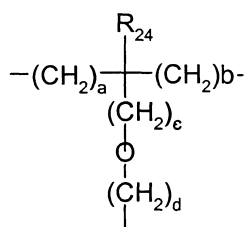
## 六、申請專利範圍



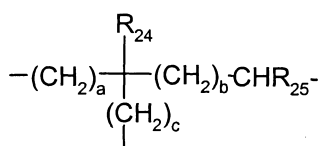
Y-3;



Y-4;



Y-5;



Y-6

及  $\text{R}_{24}$  為氫或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基； $\text{R}_{25}$  為  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基；

及在鍵結至下列光起始劑游離基之位址：



a 為自 1 至 10 之一數值；

b、c 與 d 係彼此獨立地為自 0 至 10 之一數值；然而前提在於若所探討的亞甲基係位於二個氧原子之間或位於一個氧原子與一個氮原子之間，則其等至少為 1；

q 為自 1 至 10 之一數值。

6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該配方物包括至少一種具化學式 I 之表面活化的光起始劑以作為光起始劑 (B)，其係蓄積於該配方物之表面；及在化學式 I 中：

R 為苯基；

當 s 為 1 時，則 A 為一表面活化的游離基  $\text{A}_0$ ，其中  $\text{A}_0$  為未被取代或被鹵素取代的  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$  烷基；或者

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 六、申請專利範圍

當s為2時，則A為一游離基A<sub>1</sub>；A<sub>1</sub>為未被取代或被鹵素取代的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>亞烷基；

r為1；

s為1或2；以及

Y為一單鍵。

7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該光熟化性配方物包括至少一種熱交聯性化合物(C)以作為另一組份，及係藉由暴露於波長自200 nm至進入紅外線區之電磁輻射以及在之前、同時及/或之後暴露於熱，而熟化之。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該熱交聯性化合物(C)係一種以丙烯酸酯與三聚氰醯胺或三聚氰醯胺衍生物為主的膠合劑，或為一種以聚丙烯酸酯多元醇及/或聚酯多元醇與一個未受保護的聚異氰酸酯或聚異氰脲酸酯為主之系統。
9. 一種促使一光起始劑蓄積於包含乙烯不飽和的光聚合性化合物的塗料表面之方法，其包括在包含乙烯不飽和的光聚合性化合物之光聚合性混合物中，添加一種具化學式I之表面活化的光起始劑。
10. 一種具化學式I之表面活化的光起始劑，其係如申請專利範圍第5或6項所界定。
11. 一種如申請專利範圍第1或2項之具化學式I的化合物作為表面活化的光起始劑之用途，其係用於乙烯不飽和化合物或包含該等化合物的混合物之光聚合作用。
12. 一種組成物，其包括：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 六、申請專利範圍

(A)至少一種乙烯不飽和的游離基光聚合性化合物；及

(B)至少一種如申請專利範圍第1項之具化學式I之表面活化的光起始劑；

其中該組成物除了光起始劑之外，並未含有經矽氧烷改性之樹脂。

### 13. 一種組成物，其包括：

(A)至少一種乙烯不飽和的游離基光聚合性化合物；以及

(B)至少一種如申請專利範圍第2項之具化學式I之表面活化的光起始劑。

### 14. 一種組成物，其包括：

(A)至少一種乙烯不飽和的游離基光聚合性化合物；

(B)至少一種如申請專利範圍第1項之具化學式I之表面活化的光起始劑；及

(C)至少一種熱交聯性化合物；

其中該組成物除了光起始劑之外，並未含有經矽氧烷改性之樹脂。

### 15. 一種組成物，其包括：

(A)至少一種乙烯不飽和的游離基光聚合性化合物；

(B)至少一種如申請專利範圍第2項之具化學式I之表面活化的光起始劑，以及

## 六、申請專利範圍

(C)至少一種熱交聯性化合物。

16. 如申請專利範圍第12至15項中任一項之組成物，其除了組份(A)與(B)或(A)、(B)與(C)之外，更進一步包括選自於下述物質所組成之群組：熱抑制劑、無光安定性增加劑、光安定劑、抗靜電劑、流動性改進劑、增黏劑、光敏劑、光學增亮劑、填料、色素、染料及潤濕劑之添加劑(D)，及/或選自於下述物質所組成之群組：樟腦醌、二苯酮、二苯酮衍生物、苯乙酮、苯乙酮衍生物、二烷氧基苯乙酮、 $\alpha$ -羥基苯乙酮及 $\alpha$ -胺基苯乙酮、4-芳醌基-1, 3-二噁茂烷、二苯乙酮烷基醚、聯苯醌酮縮醇、苯基乙醛酸酯及其衍生物、二聚性苯基乙醛酸酯、過酸酯類、單-、雙-及三醌基磷氧化物、鹵代甲基三嗪、六芳基雙咪唑/共起始劑系統、茂鐵化合物(ferrocenium compounds)及二茂鈦之附加的光起始劑(E)。
17. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其係用於製備經著色或未經著色的塗漆與清漆、粉末塗料物質、凝膠塗料、複合材料或玻璃纖維纜線塗料。
18. 一種經塗覆的基材，其係在至少一表面上塗覆如申請專利範圍第12至15項中任一項之一組成物。
19. 一種具化學式I之化合物作為流動性改進劑之用途，其係單獨使用或與其他習用的流動性改進劑併用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線