



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I478947 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099108188

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08F220/18 (2006.01)

C08F220/30 (2006.01)

C08F2/50 (2006.01)

C09D11/10 (2014.01)

(30)優先權：2009/03/24 德國

102009001775.5

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)

德國

(72)發明人：舒密特 葛羅德 SCHMITT, GEROLD (DE)；馬丁 瑞賀德 MARTIN, REINHOLD (DE)；哈特曼 派翠克 HARTMANN, PATRIK (DE)；克萊森 沃夫剛 KLESSE, WOLFGANG (DE)；康貝爾 喬秦 KNEBEL, JOACHIM (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1209084A

CN 1796421A

JP 2002-363226A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：3 共 48 頁

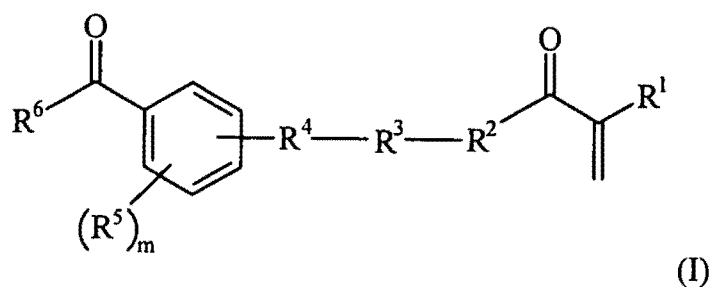
(54)名稱

(甲基)丙烯酸酯聚合物及其作為與聚合物結合的 UV 引發劑或 UV 可固化樹脂的添加劑之用途
(METH) ACRYLATE POLYMERS AND THEIR USE AS POLYMER-BONDED UV INITIATORS OR ADDITIVE TO UV-CURABLE RESINS

(57)摘要

本發明係關於一種(甲基)丙烯酸酯聚合物，其可藉由令包含下列者之混合物聚合而得

a) 0.1 重量%至 99.9 重量%至少一種通式 I 的(甲基)丙烯酸酯

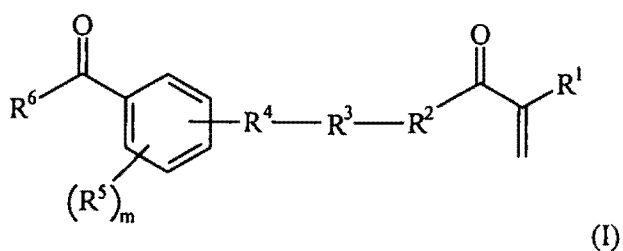


其中基團 R^1 - R^6 及 m 係如說明書所定義；和

b) 99.9 重量%至 0.1 重量%的一或多種不同於 a) 且可以與 a) 共聚合的烯系不飽和單體，其中組份 a) 和 b) 一起構成混合物之 100 重量%可聚合的組份，該聚合物的 MW 係在高於或等於 1000 克/莫耳至低於或等於 50,000 克/莫耳的範圍內。

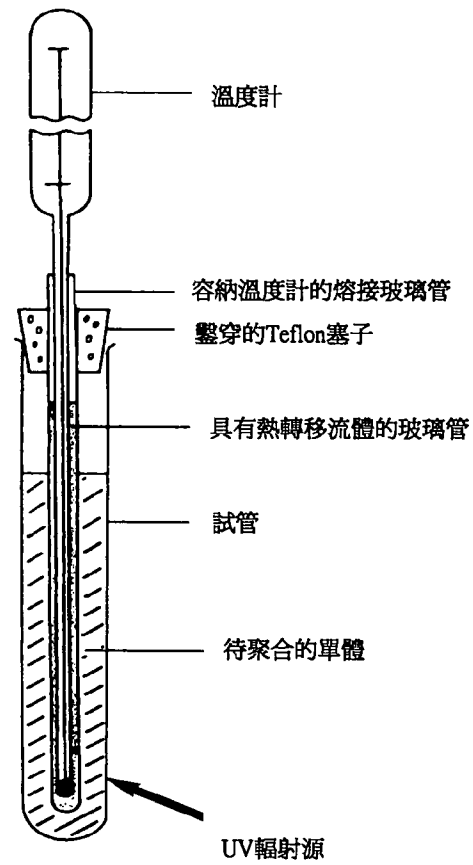
所得聚合物係較佳藉懸浮聚合法或珠粒聚合法，且較佳在反應性稀釋劑之溶液中而製得，於非常廣泛的應用範圍(特別是用於印墨)中作為與聚合物結合的光引發劑或作為 UV 可固化樹脂的添加劑。

The invention relates to a (meth)acrylate polymer obtainable by polymerizing a mixture comprising a) 0.1% to 99.9% by weight of at least one (meth)acrylate of the general formula I



in which the radicals R1 - R6 and also m take on the definition indicated in the description; and b) 99.9% to 0.1% by weight of one or a plurality of ethylenically unsaturated monomers which are different from a) and which are copolymerizable with a), the components a) and b) together making up 100% by weight of the polymerizable constituents of the mixture, the MW of the polymer being situated in the range from greater than or equal to 1000 g/mol to less than or equal to 50 000 g/mol. The resulting polymers are preparable preferably by the route of suspension polymerization or bead polymerization and, preferably in solution in reactive diluent, serve as polymer-bonded photoinitiators or as an additive to UV-curable resins for a very wide variety of fields of application, particularly for printing inks.

圖 1



公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99108188

C08F 220/18 (2006.01)

※申請日：99年03月19日

※IPC分類：C08F 220/40 (2006.01)

C08F 250 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

(甲基)丙烯酸酯聚合物及其作為與聚合物結合的UV引發劑或UV可固化樹脂的添加劑之用途

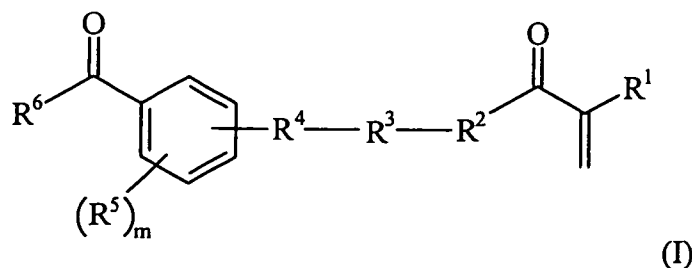
(C09D 11/00) (2014.01)

(Meth)acrylate polymers and their use as polymer-bonded UV initiators or additive to UV-curable resins

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種(甲基)丙烯酸酯聚合物，其可藉由令包含下列者之混合物聚合而得

a) 0.1重量%至99.9重量%至少一種通式I的(甲基)丙烯酸酯



其中基團 R^1 - R^6 及 m 係如說明書所定義；和

b) 99.9重量%至0.1重量%的一或多種不同於a)且可以與a)共聚合的烯系不飽和單體，其中組份a)和b)一起構成混合物之100重量%可聚合的組份，該聚合物的MW係在高於或等於1000克/莫耳至低於或等於50,000克/莫耳的範圍內。

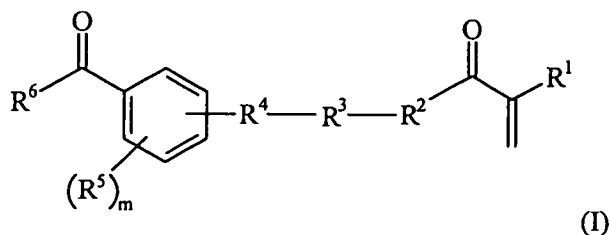
所得聚合物係較佳藉懸浮聚合法或珠粒聚合法，且較佳在反應性稀釋劑之溶液中而製得，於非常廣泛的應用範圍(特別是用於印墨)中作為與聚合物結合的光引發劑或作為UV可固化樹脂的添加劑。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a

(meth)acrylate polymer obtainable by polymerizing a mixture comprising

a) 0.1% to 99.9% by weight of at least one (meth)acrylate of the general formula I



in which the radicals R1 – R6 and also m take on the definition indicated in the description;

and

b) 99.9% to 0.1% by weight of one or a plurality of ethylenically unsaturated monomers which are different from a) and which are copolymerizable with a), the components a) and b) together making up 100% by weight of the polymerizable constituents of the mixture, the MW of the polymer being situated in the range from greater than or equal to 1000 g/mol to less than or equal to 50 000 g/mol.

The resulting polymers are preparable preferably by the route of suspension polymerization or bead polymerization and, preferably in solution in reactive diluent, serve as polymer-bonded photoinitiators or as an additive to UV-curable resins for a very wide variety of fields of application, particularly for printing inks.

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明描述（甲基）丙烯酸酯聚合物，較佳為含二苯基酮的（甲基）丙烯酸酯聚合物，其作為與聚合物結合的光引發劑或用於UV可固化樹脂。

【先前技術】

二苯基酮和低分子量二苯基酮衍生物係普遍的光引發劑。照射時，其形成自由基，能夠引發烯系不飽和單體的聚合反應或交聯。

Carlini等人在Polymer, 1983, Vol.24, May, p.599ff中報導側鏈包含二苯基酮發色團的聚合物，及其作為高活性光引發劑之用途。揭示丙烯醯氧基二苯基酮與丙烯酸甲酯、丙烯酸苄酯或1-丙烯醯氧基-2-乙氧基乙醇之共聚物。所描述的共聚物含有約10至90莫耳%丙烯醯氧基二苯基酮單元且適用於光引發聚合反應。所引述的公開文獻並未明確指出所示光引發劑的分子量。

但是，基於Carlini等人中描述的製法（使用AIBN於60℃之聚合反應），嫻於此技藝者立即明瞭聚合物的分子量必須極高且所得MW將至少60,000。

US 5,900,472 A描述作為光引發劑之可共聚的二苯基酮衍生物。所示衍生物係具有二至四個（甲基）丙烯酸酯基的二苯基酮衍生物，且提出之UV可固化的塗料可藉由令多官能性二苯基酮衍生物與（甲基）丙烯酸酯在曝於射

線下反應而得到。根據 US 5,900,472 A，使用多官能性二苯基酮衍生物所得的塗料優於當時現有之使用已知光引發劑的現有塗料之處在於它們的“滲漏（bleed）”趨勢降低。至此，未使用的光引發劑具有朝向此現象發展的趨勢，因此而將其用途限於少數可能性。

已知的光引發劑作為用於食品周邊包裝物（如 Tetrapak®）的印墨之添加劑，且，當然，完全不容許光引發劑（如二苯基酮）的潛在遷徙。此外，可能也有氣味問題影響二苯基酮或影響 US 5,900,472 A 的產物。

Carlini 等人之與聚合物結合的二苯基酮對印墨的黏度造成負面影響。黏度過高會造成印墨的干擾性反應動力學及不完全固化或阻礙固化。

【發明內容】

發明目的

就引述的先前技藝觀之，本發明的目的係指定（甲基）丙烯酸酯聚合物，較佳聚合物包含二苯基酮或二苯基酮衍生物，其適合作為聚合型光引發劑和 / 或作為光可聚合樹脂的添加劑。

該聚合物能夠藉簡單的方法得自簡單的構築單元。

此外，該聚合物具高度反應性且當作為光引發劑時，反應儘可能完全。

該新穎的聚合物之反應性可經控制或調整。

此外，該聚合物，在其使用之後，滲漏或遷徙趨勢極

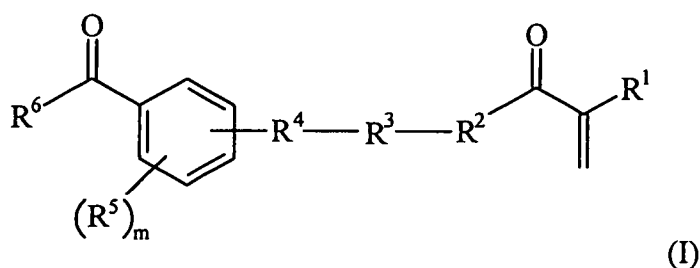
低。即，它們儘可能持久地整體進入 - 例如 - 所得的塗料或覆物中。

此新穎的光引發劑特別必須亦適合作爲 UV 可固化油墨的添加劑，特別用於食品周邊包裝物之印刷。

解決方式

本發明的目的，或本發明之目的之一方面，係藉（甲基）丙烯酸酯聚合物而達成，而該（甲基）丙烯酸酯聚合物可以藉由令包含下列者之混合物聚合而得

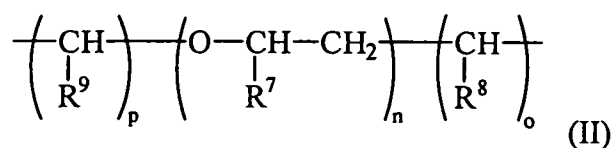
a) 0.1 重量 % 至 99.9 重量 % 至少一種通式 (I) 的（甲基）丙烯酸酯



其中 R^1 是氫或甲基；

R^2 是氧或 NH；

R^3 是通式 II 的基團



其中

R^7 、 R^8 和 R^9 彼此獨立地爲氫或甲基，

n 是 0 至 200 的整數，

o 和 p 彼此獨立地爲 0 至 2 的整數，且，若 n 和 o 和 p 的和是 0，

則 R^3 是 鍵 ；

R^4 是 鍵 、 氧 、 NH 、 $O-CO-O$ 、 $HN-CO-O$ 、 $HN-CO-NH$ 或 硫 ；

R^5 是 氫 、 鹵 素 或 具 1 至 20 個 碳 原 子 且 任 意 地 經 氧 、 氮 和 / 或 硫 取 代 的 基 團 ， m 是 1 至 5 的 整 數 ； 及

R^6 是 芳 基 或 雜 環 基 ；

和

b) 99.9 重 量 % 至 0.1 重 量 % 的 一 或 多 種 不 同 於 a) 且 可 以 與 a) 共 聚 合 的 烯 系 不 飽 和 單 體 ， 組 份 a) 和 b) 一 起 構 成 混 合 物 之 100 重 量 % 可 聚 合 的 組 份 ，

其 特 徵 在 於 該 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 聚 合 物 的 重 量 平 均 分 子 量 MW 在 高 於 或 等 於 1000 克 / 莫 耳 至 低 於 或 等 於 50,000 克 / 莫 耳 的 範 圍 內 ， MW 係 藉 凝 膠 穿 透 層 析 法 相 對 於 聚 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 標 準 品 測 得 。

此 種 聚 合 物 ， 作 為 光 引 發 劑 或 作 為 UV 可 固 化 樹 脂 之 固 化 的 添 加 劑 ， 得 以 製 造 極 有 利 的 塗 料 或 覆 物 。 更 特 別 地 ， 該 聚 合 物 ， 作 為 UV 可 固 化 印 墨 的 組 份 ， 不 會 自 食 品 周 邊 包 裝 物 遷 徙 進 入 包 裝 的 食 品 。 本 發 明 之 與 聚 合 物 結 合 的 光 引 發 劑 大 多 氣 味 極 自 然 。 此 外 ， 在 其 用 於 印 墨 時 ， 印 墨 的 黏 度 不 會 受 到 正 常 加 至 印 墨 的 量 的 影 響 ， 或 實 質 上 不 受 影 響 ， 因 此 ， 不 會 干 擾 固 化 動 力 學 。 此 使 得 本 發 明 之 包 含 光 引 發 劑 的 印 墨 用 於 現 有 的 標 準 印 刷 生 產 線 。

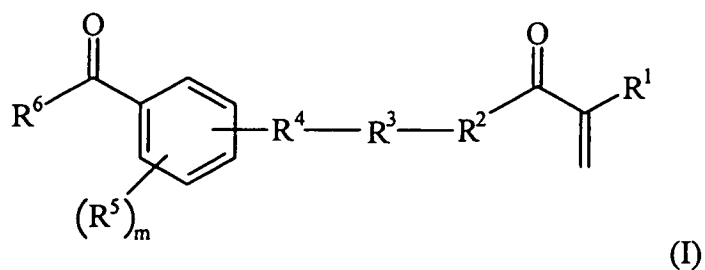
發 明 之 詳 細 說 明

單體組成物包含一或多種通式 (I) 的 (甲基) 丙烯酸酯 a)。以可聚合組份總重 (即 a) 和 b) 的和) 計, (甲基) 丙烯酸酯 a) 的比例 (以在單體混合物中之比例表示) 在 0.1 至 99.9 重量 % 的範圍內。

以可聚合組份總重 (即 a) 和 b) 的和) 計, 各情況中, 式 (I) 單體的合宜存在量在 0.5 至 50 重量 % 的範圍內, 更特別的量在 2.0 至 35.0 重量 % 的範圍內, 且極佳量在 5.0 至 30.0 重量 % 的範圍內。

將瞭解本發明之前後文中, “(甲基) 丙烯酸酯” 是同時指甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯之混合物。

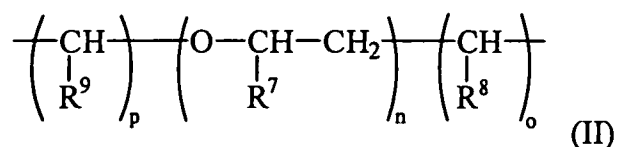
單體 a) 是至少一種如下通式的化合物



其中 R^1 是氫或甲基;

R^2 是氧或 NH;

R^3 是通式 II 的基團



其中

R^7 、 R^8 和 R^9 彼此獨立地為氫或甲基,

n 是 0 至 200 的整數,

o 和 p 彼此獨立地為 0 至 2 的整數，且，若 n 和 o 和 p 的和是 0，則 R^3 是鍵；

R^4 是鍵、氧、NH、O-CO-O、HN-CO-O、HN-CO-NH 或硫；

R^5 是氫、鹵素或具 1 至 20 個碳原子且任意地經氧、氮和 / 或硫取代的基團， m 是 1 至 5 的整數；及

R^6 是芳基或雜環基，其有利地排列成與相鄰的羰基結合。

本發明之方法的一有利的變型中，基團 R^1 是甲基。

另一特別佳的方法變體中，所用式 (I) 化合物中的基團 R^2 是氧。

亦特別有利地，式 (I) 化合物中， R^1 是甲基且 R^2 是氧。此組合中，該基團是甲基丙烯鹽基。

由此實例顯見者，較佳或有利方法變體之組合和排列，特別是關於具有特別佳和 / 或有利基團的式 (I) 化合物之使用，被視為屬於本發明，並在進一步描述期間內揭示。

本發明之方法之另一有利的變型中，所用的式 (I) 化合物中的 R^3 和 / 或 R^4 經選擇，以使得可聚合的烯系不飽和官能性之接合係經由環氧乙烷或環氧丙烷形式的間隔基團而達成。用於此目的，較佳地，選擇基團 R^3 而使得指數 $n+o+p$ 的大於 0。特別有利地，選擇 o 和 p 為 0，而 n 是大於 0 的整數，特別佳大於 5，更佳大於 10。

一有利的變體中，選擇基團 R^7 至 R^9 使得它們皆為氫。

但最感興趣者係其中的基團 R^7 至 R^9 皆為甲基的式 (I)

) 化合物。

使用其中的 R^1 是甲基， R^2 是氧， R^4 是鍵， p 和 o 是 0， R^7 是氫且指數 n 是 1 至 50 的整數（更佳為 2 至 20 且又更佳為 5 至 10）的式 (I) 化合物係特別有利的方法變體。

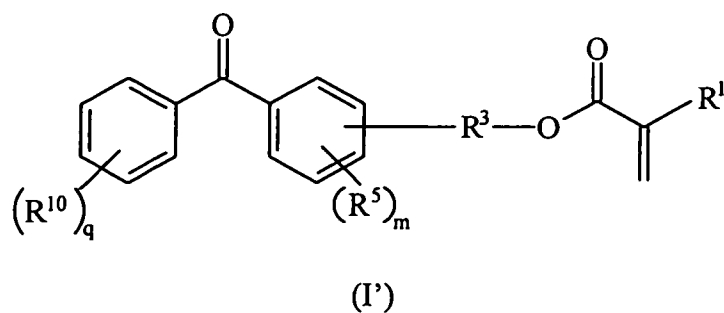
R^5 是氫、鹵素或具 1 至 20 個碳原子且任意地經氧、氮和 / 或硫取代的基團，且其中 m 是 1 至 4。

本發明之特別有利的變體使用所有的四個基團 R^5 皆是氫的式 (I) 化合物。

基團 R^6 是芳基或雜環基。特別有利地， R^6 是芳基。特別佳的 R^6 是苯基。

基團鏈段 $-R^4-R^3-R^2-$ 至芳基之鏈結可以發生於相關於芳基之羰基官能基的鄰、間或對位位置。較佳係對位鏈結，即，1-4-鏈結。

本發明之一特別有利的變型中，單體 a) 由至少一種通式 (I') 的 (甲基) 丙烯酸二苯基酮酯所組成

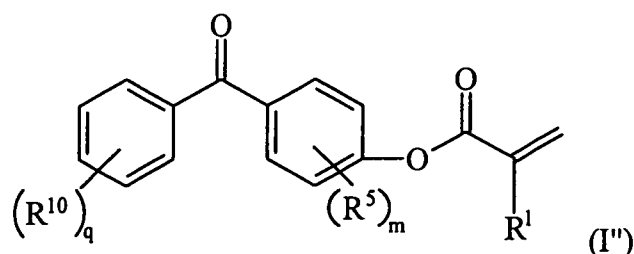


其中 R^1 、 R^3 和 R^5 及 m 係如上文中關於式 (I) 所述之定義。

與 R^5 無關地， R^{10} 可以採用 R^5 的定義，即氫、鹵素或具 1 至 20 個碳原子且任意地經氧、氮和 / 或硫取代的基團，而 q 為 1 至 5。

針對上述方法之本發明之特別佳的體系中，作為化合

物 a) 的化合物係與通式 (I'') 相符的化合物。此情況中，單體 a) 由至少一種通式 I'' 的 (甲基) 丙烯酸二苯基酮酯所組成



其中 R^1 、 R^5 和 R^{10} 及 m 和 q 具有如上文中關於式 (I) 和 (I')

) 所述之定義。

鹵素是指基團氟、氯、溴或碘。

具 1 至 20 個碳原子的基團尤其包括，(但非詳盡無遺的清單) (C1-C20) -烷基、(C2-C20) -烯基、(C2-C20) -炔基、芳基或雜環基，芳基或雜環基可以未經取代或具有至多 3 個 (或，在氟的情況中，為最大值) 的相同或不同基團，且所述烷基、烯基或炔基中能夠有一或多個 (較佳至多 3 個) 非相鄰的飽和碳單元被雜原子單元 (如氧或硫) 所取代，此外，且其中，這些烴基的 3 至 6 個碳原子 (如前述任意經變化) 可以形成環系統，且這些烴基 (具有或不具所述變體) 可以任意地經一或多個 (較佳至多 3 個，或在鹵素的情況中，為最大值) 相同或不同之選自鹵素 (較佳為氟)、芳基、芳氧基、芳硫基、(C3-C8) -環烷氧基、(C3-C8) -環烷硫基、雜環基、雜環氧基或 (C1-C2) -烷氧羰基的基團) 取代，所述取代基中的環脂基、芳基或雜環基環系統可以未經取代或經至多 3 個 (或，

在氟的情況中，為最大值）相同或不同取代基取代。

“（C1-C20）-烷基”是指具1至20個碳原子的非支鏈或支鏈烴基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基丙基或三級丁基；和，例如，戊基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、己基、庚基、辛基或1,1,3,3-四甲基丁基；及，例如，壬基、1-癸基、2-癸基、十一烷基、十二烷基、十五烷基或二十烷基；

“（C2-C20）-烯基”是指，例如，乙烯基、烯丙基、2-甲基-2-丙烯基或2-丁烯基；及，例如，2-戊烯基、2-癸烯基或2-二十碳烯基；

“（C2-C20）-炔基”是指，例如，乙炔基、炔丙基、2-甲基-2-丙炔基或2-丁炔基；和，例如，2-戊炔基或2-癸炔基；

“芳基”是指具有6至14個（更特別6至12個）C原子的同素環狀芳族基團，例如，苯基、萘基或聯苯基，較佳為苯基。

“芳氧基”是指例如苯氧基或1-或2-萘氧基；

“芳硫基”是指例如苯硫基或1-或2-萘硫基；

“（C3-C8）-環烷氧基”是指經由氧鏈結的環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基或環辛基；及

“（C3-C8）-環硫基”是指經由硫原子鏈結的環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基或環辛基。

“雜環基”是指雜芳或雜脂族環系統，“雜芳族環系統”係其中至少一個CH基以N代替和 / 或至少兩個相鄰的CH

基以 S、NH 或 O 代替之方基，例如，噻吩基、呋喃基、吡咯基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、異噻唑基、異噁唑基、吡咯基、1,3,4-噁二唑基、1,3,4-噻二唑基、1,3,4-三唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,2,4-三唑基、1,2,3-三唑基、1,2,3,4-四唑基、苯并[b]噻吩基、苯并[b]呋喃基、吡啶基、苯并[c]噻吩基、苯并[c]呋喃基、異吡啶基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、苯并異噁唑基、苯并異噻唑基、苯并吡唑基、苯并噻二唑基、苯并三唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋喃基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、噁嗪基、1,3,5-三嗪基、1,2,4-三嗪基、1,2,4,5-三嗪基、喹啉基、異喹啉基、喹噁啉基、喹唑啉基、嘧啶基、1,8-萘啶基、1,5-萘啶基、1,6-萘啶基、1,7-萘啶基、吡嗪基、吡啶并嘧啶基、嘌呤基、喋啶基或 4H-喹啉基；

“雜脂族環系統”是指至少一個碳單元被 O、S 或基團 NR”（R”是氫、（C1-C4）-烷基或芳基）所取代的環烷基；

“雜環氧基”是指經由氧原子連接的前述雜環基團之一；

而（C1-C2）-烷氧羰基是甲氧羰基或乙氧羰基。

如已述者，在較佳的本發明體系中，組成物的區別在於 R¹ 是甲基。

亦特別感興趣的組成物中，R² 是氧。

亦特別感興趣的組成物中，R⁴ 是鍵。

亦特別感興趣的組成物中， $p=o=0$ 而 n 是介於1和20之間的整數。此情況中， R^7 是氫特別有利。

或者，亦較佳地， $p=o=n=0$ 。

亦特別感興趣的是組成物中，所有的基團 R^5 為氫。

亦特別感興趣的組成物中， R^6 是苯基。

特別有利地，用以生成本發明之組成物之聚合物（B）的組份a）是甲基丙烯酸鹽氧基二苯基酮或甲基丙烯酸二苯基酮酯。

式（I）、（I'）和（I''）化合物可購自市面或藉由文獻已知的方法製備。可能的製法包括，例如，（甲基）丙烯酸酯與對應醇或醇先質化合物的轉酯化反應。

該單體組成物進一步包含一或多種烯系不飽和共聚單體b），其能夠與a）共聚但與a）不同。共聚單體的比例較佳在99.9重量%至0.01重量%的範圍內，更佳為50.0重量%至99.5重量%，宜為65.0重量%至98.0重量%，且特別佳為70.0重量%至35.0重量%，此係以可聚合的組份重量（即a）+b）的重量和）計。

共聚單體b）合宜地符合，例如，式（III）：



其中 R^{1*} 和 R^{2*} 各自獨立地選自氫、鹵素、CN、具1至20個（較佳1至6個，特別佳1至4個）碳原子的直鏈或支鏈烷基（其可經1至 $(2n+1)$ 個鹵素原子取代，其中 n 是烷基的碳

原子數) (如, CF_3)、具 2 至 10 個 (較佳 2 至 6 個, 更佳 2 至 4 個) 碳原子的 α, β -不飽和直鏈或支鏈烯基或炔基 (其可經 1 至 $(2n-1)$ 個鹵素原子 (氯較佳) 取代, 其中 n 是烷基中的碳原子數) (例如, $\text{CH}_2=\text{CCl}-$)、具 3 至 8 個碳原子的環烷基 (其可經 1 至 $(2n-1)$ 個鹵素原子 (如, 氯) 取代, 其中 n 是環烷基的碳原子數); 具 6 至 24 個碳原子的芳基, 其可經 1 至 $(2n-1)$ 個鹵素原子 (氯較佳) 和 / 或具 1 至 6 個碳原子的烷基取代, 其中 n 是芳基的碳原子數; $\text{C}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}$ 、 $\text{C}(=\text{Y}^*)\text{NR}^{6*}\text{R}^{7*}$ 、 $\text{Y}^*\text{C}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}$ 、 SOR^{5*} 、 SO_2R^{5*} 、 $\text{OSO}_2\text{R}^{5*}$ 、 $\text{NR}^{8*}\text{SO}_2\text{R}^{5*}$ 、 PR^{5*}_2 、 $\text{P}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}_2$ 、 $\text{Y}^*\text{PR}^{5*}_2$ 、 $\text{Y}^*\text{P}(=\text{Y}^*)\text{R}^{5*}_2$ 、 NR^{8*}_2 , 其經額外的 R^{8*} 、芳基或雜環基加以四級化, 其中 Y^* 可以是 NR^{8*} 、 S 或 O , O 較佳; R^{5*} 是具 1 至 20 個碳原子的烷基、具 1 至 20 個碳原子的烷硫基、 OR^{15} (R^{15} 是氫或鹼金屬)、1 至 20 個碳原子的烷氧基、芳氧基或雜環氧基; R^{6*} 和 R^{7*} 獨立地為氫或具 1 至 20 個碳原子的烷基, 或者 R^{6*} 和 R^{7*} 一起形成具 2 至 7 個 (較佳 2 至 5 個) 碳原子的伸烷基, 各情況中, 它們形成 3-至 8-員環, 較佳 3-至 6-員環, 而 R^{8*} 是氫或具 1 至 20 個碳原子的直鏈或支鏈烷基或芳基;

其中 R^{3*} 和 R^{4*} 獨立地選自氫、鹵素 (氟或氯較佳)、具 1 至 6 個碳原子的烷基和 COOR^{9*} , 其中 R^{9*} 是氫、鹼金屬或具 1 至 40 個碳原子的烷基, 或者 R^{1*} 和 R^{3*} 可以併成式 $(\text{CH}_2)_n$ 的基團, 其可以經 1 至 $2n'$ 個鹵素原子或 C_1 至 C_4 烷基取代, 或者併成式 $\text{C}(=\text{O})-\text{Y}^*-\text{C}(=\text{O})$ 的基團, 其中 n' 是 2 至 6

，3或4較佳，Y*如上文中之定義；且基團 R^{1*} 、 R^{2*} 、 R^{3*} 和 R^{4*} 中之至少二者是氫或鹵素。

這些共聚單體尤其包括：

(甲基)丙烯酸芳酯，如甲基丙烯酸苄酯或甲基丙烯酸苯酯，其中芳基各為未經取代或經至多取代四次者；

鹵化醇的甲基丙烯酸酯，如

甲基丙烯酸2,3-二溴丙酯、

甲基丙烯酸4-溴苯酯、

甲基丙烯酸1,3-二氯-2-丙酯、

甲基丙烯酸2-溴乙酯、

甲基丙烯酸2-碘乙酯、

甲基丙烯酸氯甲酯；

鹵乙烯，如氯乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯和偏二氟乙烯；

乙烯酯，如乙酸乙烯酯；

苯乙烯、側鏈具有烷基取代基之經取代的苯乙烯（如 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯）、環上具有烷基取代基之經取代的苯乙烯（如乙烯基甲苯和對-甲基苯乙烯）和鹵化苯乙烯（如單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯）；

雜環狀乙烯基化合物，如2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基嘧啶、乙烯基哌啶、9-乙烯基咔唑、3-乙烯基咔唑、4-乙烯基咔唑、1-乙烯基咪唑、

2-甲基-1-乙炔基咪唑、N-乙炔基吡咯酮、2-乙炔基吡咯酮、N-乙炔基吡咯酮、3-乙炔基吡咯酮、N-乙炔基己內鹽胺、N-乙炔基丁內鹽胺、乙炔基氧雜環戊烷 (xolane)、乙炔基呋喃、乙炔基噻吩、乙炔基硫雜環戊烷 (thiolane)、乙炔基噻唑和氫化的乙炔基噻唑、乙炔基噁唑和氫化的乙炔基噁唑；

乙炔基醚和異間戊二炔基醚；

順丁烯二酸和順丁烯二酸衍生物，如順丁烯二酸酐、順丁烯二酸酐甲酯、順丁烯二酸酐亞胺和N-甲基順丁烯二酸酐亞胺；

反丁烯二酸酐和反丁烯二酸衍生物；

丙烯酸和甲基丙烯酸；

二烯，如二乙炔基苯；

(甲基)丙烯酸羧烷酯，如

甲基丙烯酸3-羧丙酯、

甲基丙烯酸3,4-二羧丁酯、

甲基丙烯酸2-羧乙酯、

甲基丙烯酸2-羧丙酯、

(甲基)丙烯酸2,5-二甲基-1,6-己二醇酯、

(甲基)丙烯酸1,10-癸二醇酯；

含羰基的甲基丙烯酸酯，如

甲基丙烯酸2-羧乙酯、

甲基丙烯酸羧甲酯、

甲基丙烯酸噁唑啉基乙酯、

N-（ 甲 基 丙 烯 醯 氧 基 ） 甲 醯 胺 、

甲 基 丙 烯 酸 丙 酮 酯 、

N-甲 基 丙 烯 醯 基 嗎 啉 、

N-甲 基 丙 烯 醯 基 -2-吡 咯 烷 酮 、

N-（ 2-甲 基 丙 烯 醯 氧 基 乙 基 ） -2-吡 咯 烷 酮 、

N-（ 3-甲 基 丙 烯 醯 氧 基 乙 基 ） -2-吡 咯 烷 酮 、

N-（ 2-甲 基 丙 烯 醯 氧 基 十 五 烷 基 ） -2-吡 咯 烷 酮 、

N-（ 3-甲 基 丙 烯 醯 氧 基 十 六 烷 基 ） -2-吡 咯 烷 酮 ；

二 醇 二 甲 基 丙 烯 酸 酯 ， 如

甲 基 丙 烯 酸 1,4-丁 二 醇 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 2-丁 氧 基 乙 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 2-乙 氧 基 乙 氧 基 甲 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 2-乙 氧 基 乙 酯 ；

醚 醇 的 甲 基 丙 烯 酸 酯 ， 如 ，

甲 基 丙 烯 酸 四 氫 糠 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 乙 烯 氧 基 乙 氧 基 乙 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 甲 氧 基 乙 氧 基 乙 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 1-丁 氧 基 丙 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 1-甲 基 -（ 2-乙 烯 氧 基 ） 乙 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 環 己 氧 基 甲 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 甲 氧 基 甲 氧 基 乙 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 苄 甲 氧 基 甲 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 糠 酯 、

甲 基 丙 烯 酸 2-丁 氧 基 乙 酯 、

甲基丙烯酸 2-乙氧基乙氧基甲酯、

甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、

甲基丙烯酸烯丙氧基甲酯、

甲基丙烯酸 1-乙氧基丁酯、

甲基丙烯酸甲氧基甲酯、

甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、

甲基丙烯酸乙氧基甲酯和乙氧化的（甲基）丙烯酸酯（較佳具有 1 至 20 個，更特別具有 2 至 8 個乙氧基）；

（甲基）丙烯酸胺烷酯和胺烷基（甲基）丙烯酸醯胺，如

N-（3-二甲胺基丙基）甲基丙烯酸醯胺、

甲基丙烯酸二甲胺基丙酯、

甲基丙烯酸 3-二乙胺基戊酯、

（甲基）丙烯酸 3-二丁胺基十六烷酯；

（甲基）丙烯酸的腈和其他含氮的甲基丙烯酸酯，如

N-（甲基丙烯酸醯氧基乙基）二異丁基酮亞胺、

N-（甲基丙烯酸醯氧基乙基）二（十六烷基）酮亞胺、

甲基丙烯酸醯基醯胺基乙腈、

2-甲基丙烯酸醯氧基乙基甲基氰醯胺、

甲基丙烯酸氰甲酯；

雜環狀（甲基）丙烯酸酯，如

（甲基）丙烯酸 2-（1-咪唑基）乙酯、

（甲基）丙烯酸 2-（4-嗎啉基）乙酯和

1-（2-甲基丙烯酸醯氧基乙基）-2-吡咯啉酮；

甲基丙烯酸環氧乙烷酯，如

甲基丙烯酸 2,3-環氧基丁酯、

甲基丙烯酸 3,4-環氧基丁酯、

甲基丙烯酸 10,11-環氧基十一烷酯、

甲基丙烯酸 2,3-環氧基環己酯、

甲基丙烯酸 10,11-環氧基十六烷酯；及

甲基丙烯酸縮水甘油酯。

特別合宜的共聚單體 b) 尤其包括甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯和包含前述基團之二或更多種組份之混合物。(甲基)丙烯酸酯的例子是(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸異苄酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯乙酯、(甲基)丙烯酸 3,3,5-三甲基環己酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、甲-或乙基三甘醇甲基丙烯酸酯、丁基二甘醇甲基丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯及二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯及它們的高級同系物、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯及它們的高級同系物、1,3-和 1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)

丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、具3-10莫耳環氧乙烷之乙氧化的三羥甲基丙烷的三（甲基）丙烯酸酯、具2-20莫耳環氧乙烷（較佳2-10莫耳環氧乙烷）之乙氧化的雙酚-A的二（甲基）丙烯酸酯和/或具有1-15個環氧乙烷單元的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、和（甲基）丙烯酸烯丙酯。進一步實例是（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸鹽胺、N-羥甲基（甲基）丙烯酸鹽胺、順丁烯二酸和丁二酸與甲基丙烯酸羥乙酯的單酯、及（甲基）丙烯酸羥乙酯的磷酸酯（其比例通常不高）。

此外，將瞭解，欲生成本發明之聚合物，亦能夠使用二或更多種單體b）。因此，本發明之聚合物亦可藉由令二或更多種不同種的b）單體聚合而得到。

本發明特別感興趣的聚合物之特徵在於組份b）選自（甲基）丙烯酸酯單體。此情況中，特別佳的組份b）是甲基丙烯酸甲酯。

另一體系中，較佳地，組份b）是甲基丙烯酸正丁酯。

本發明之特別的聚合物亦能夠使用選自酯基具3至5個碳原子的（甲基）丙烯酸酯之組份b）得到。這些尤其包括甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯和甲基丙烯酸正戊酯。所提及的單體中，甲基丙烯酸正丁酯特別佳。

本發明之特別的聚合物的特徵亦在於b）是包含甲基

丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸正丁酯的單體混合物。

本發明之特別佳的聚合物係藉由令甲基丙烯酸二苯基酮酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸正丁酯共聚而得到。

本發明之聚合物藉自由基聚合反應得到。慣用的自由基聚合反應之詳盡描述例見於參考文獻（包括 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition）。

本發明之說明中，聚合反應藉由使用至少一種用於自由基聚合反應的聚合反應引發劑起始。這些尤其包括此技藝廣知的引發劑，且是偶氮基引發劑（如 2,2'-偶氮基雙異丁腈、2,2'-偶氮基雙-(2,4-二甲基戊腈)和 1,1-偶氮基雙環己腈）、有機過氧化物（如雙異苯丙基過氧化物）、二醯基過氧化物（如二月桂醯過氧化物）、過氧基二碳酸酯（如過氧基二碳酸二異丙酯）、過氧酯（如過氧基-2-乙基己酸三級丁酯）…等。

就本發明之目的，特別合宜的聚合反應引發劑更特別包含下列化合物：

過氧化甲基乙基酮、

過氧化乙醯基丙酮、

過氧化二月桂醯、

過-2-乙基己酸三級丁酯、

過氧化酮、

過辛酸三級丁酯、

過氧化甲基異丁基酮、

過氧化環己酮、

過氧化二苳醯、

過氧基苯甲酸三級丁酯、

過氧基異丙基碳酸三級丁酯、

2,5-雙(2-乙基己醯基過氧基)-2,5-二甲基己烷、

過氧基2-乙基己酸三級丁酯、

過氧基-3,5,5-三甲基己酸三級丁酯、

過氧化雙異苯丙基、

1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷、

1,1-雙(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、

異苯丙基過氧化氫、

三級丁基過氧化氫、

過氧基二碳酸雙(4-三級丁基環己基)酯、

2,2'-偶氮基雙異丁腈、

2,2'-偶氮基雙(2,4-二甲基戊腈)、

1,1-偶氮基雙環己腈、

過氧基二碳酸二異丙酯、

過氧基異丁酸三級戊酯、

過氧化二-(2,4-二氯苳醯)、

過氧基三級戊酸三級丁酯、

2,2'-偶氮基雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽、

過氧化二(3,5,5-三甲基己醯基)、

過氧化二辛醯基、

過氧化二癸醯基、

2,2'-偶氮基雙-(N,N'-二仲甲基異丁脒)、

過氧化二 - (2-甲基苄醯) 、
 2,2'-偶氮基雙異丁酸二甲酯、
 2,2'-偶氮基雙 (2-甲基丁腈) 、
 2,5-二甲基 -2,5-二 (2-乙基己醯基過氧基) 己烷、
 4,4'-偶氮基雙 (氰基戊酸) 、
 過氧化二 - (4-甲基苄醯) 、
 過氧化二苄醯、
 過氧基 -2-乙基己酸三級戊酯、
 過氧基 -2-乙基己酸三級丁酯、
 過氧基異丁酸三級丁酯
 和前述聚合反應引發劑之混合物。

本發明之聚合物可以在整體或溶液中得到。但是，較佳地，其藉懸浮聚合法之聚合反應（所謂的珠粒聚合反應）得到。直接懸浮聚合法中，非水溶性單體藉機械攪拌懸浮於水中。藉由添加“油溶性”引發劑，此聚合反應在單體液滴中開始。藉“保護性膠體”（即，懸浮劑，例如， Ba_2SO_4 、聚（乙烯醇）或其他）防止珠粒凝聚（並因此而防止懸浮液凝聚）。聚合反應終了之後，聚合物為分散在水中的小珠粒形式（50-400微米）。此“水冷整體聚合反應”的情況中，沒有熱問題且不須自聚合物產物移除任何有機溶劑。以此方式得到的“珠粒聚合物”常未經進一步粒化的方式加工。

製備本發明之聚合物的聚合反應可以在有或無鏈轉移存在下進行。較佳地，此聚合反應在有鏈轉移劑或所謂的

調節劑存在下進行。可以使用關於此技藝者已知之描述用於自由基聚合反應的典型物種作為鏈轉移劑。

特別適當的是使用硫醇，例如，正丁硫醇、正十二烷硫醇、2-巰基乙醇、巰乙酸2-乙基己酯或四巰乙酸季戊四醇酯，鏈轉移劑的用量較佳為0.05重量%至5.0重量%，更佳量是0.1重量%至2.0重量%，且極佳量是0.2重量%至1.0重量%，此各者係以烯系不飽和化合物總質量計。在此方面，關於此技藝者可以參考技術文獻，特別是H. Rausch-Puntigam, T. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" vol. XIV/1, p.66ff, Georg Thieme, Heidelberg, 1961和Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, Vol. 1, pages 296ff, J.Wiley, New York, 1978。本發明中，使用巰乙酸2-乙基己酯或四巰乙酸季戊四醇酯作為鏈轉移劑或調節劑特別佳。一較佳體系中，以組份a)和b)總質量計，這些試劑用量為0.05重量%至5重量%。

本發明之含(甲基)丙烯酸二苯基酮酯共聚單體的分子量為關鍵。重量平均分子量MW在高於或等於1000克/莫耳至低於或等於50,000克/莫耳的範圍內。若MW低於1000克/莫耳，則會有由於光引發劑的氣味滋擾。甚至於，在某些情況下，抵禦遷徙的能力不足。若MW高於50,000克/莫耳，則印墨黏度過高，因而擾亂固化操作的反應動力學，或必添加，例如，反應性稀釋劑(單體)至

印墨調合物中，造成已知的後續問題。本發明中，較佳地，選擇單體、聚合反應引發劑、鏈轉移劑和，適當時，溶劑，的量，以使得重量平均分子量在1000至20,000克 / 莫耳的範圍內，較佳在1000至10,000克 / 莫耳的範圍內，更佳在1500至低於10,000克 / 莫耳的範圍內，合宜地在2000至3500克 / 莫耳的範圍內，更特別在2500至3500克 / 莫耳的範圍內。特別佳者亦使得分子量低於5000克 / 莫耳。這些特性均係關於重量平均分子量（ M_w ）。

分子量可藉已知方法測定。一個例子中，可以使用凝膠穿透層析法，亦稱為“尺寸排除層析法（SEC）”。亦可使用的是滲透法，如“Vapour Phase Osmometry”測定分子量。所述方法例如述於：P.J.Flory, “Principles of Polymer Chemistry” Cornell University Press（1953），Chapter VII, 266-316，及“Macromolecules, an Introduction to Polymer Science”, F.A.Bovey and F.H.Winslow, Editors, Academic Press（1979），296-312及W.W.Yau, J.J.Kirkland and D.D.Bly, “Modern Size Exclusion Liquid Chromatography”, John Wiley and Sons, New York, 1979.。用以測定文中所列聚合物的分子量，較佳使用凝膠穿透層析法。測定係相對於聚甲基丙烯酸甲酯標準品。

本發明之與聚合物結合的二苯基酮的玻璃化轉變溫度可以在某些範圍內變化。根據DIN EN ISO 6721-2藉DSC測定，此玻璃化轉變溫度合宜地為 $T_g > 40^\circ\text{C}$ 。若 T_g 低於40

℃，則在用於印墨或塗料中時，相對大量之與聚合物結合的引發劑會對其硬度造成負面影響。本發明中，較佳的玻璃化轉變溫度 $T_g > 50^\circ\text{C}$ ， $> 60^\circ\text{C}$ 更佳。

用以得到本發明之聚合物的聚合反應可以在大氣壓、次大氣壓或超大氣壓下進行。聚合反應溫度亦非關鍵。但是，一般言之，其在 -20°C - 200°C 範圍內，較佳在 0°C - 180°C 範圍內，宜在 50°C - 180°C 範圍內，更佳在 50°C - 130°C 範圍內，且更特別佳在 60°C - 120°C 範圍內。

該聚合反應於恆定反應溫度進行較佳，在整個聚合應期間內於所欲溫度附近的變動較佳低於 $\pm 20^\circ\text{C}$ ，更佳低於 $\pm 10^\circ\text{C}$ ，更特別低於 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

就此目的，較佳地，反應槽被能夠儘快且儘可能有效移除聚合反應產生的熱之介質環繞。為進一步降低溫度變動，已證實非常合宜地經由聚合反應引發劑的添加速率控制聚合反應槽的溫度，藉由短暫提高聚合反應引發劑的添加速率以提高溫度，及短暫降低聚合反應引發劑的添加速率以降低溫度。

此外，一個合宜程序係將包含烯係不飽和化合物的反應混合物引至反應槽，使用適當的加熱介質，於所欲聚合反應溫度加熱反應混合物，直到反應混合物具有所欲的聚合反應溫度，以藉由添加或定量引入聚合反應引發劑，引發聚合反應，及，在添加之後直接或在開始定量引入聚合反應引發劑之後，將加熱介質的溫度降低至比之前設定的溫度低 2 至 10°C ，更特別 5 至 10°C 。

本發明之共聚物可以特別合宜地作為聚合反應的UV引發劑。在此方面，聚合物以在反應性稀釋劑中之溶液形式存在特別合宜。在此方面，瞭解反應性稀釋劑一方面係能夠溶解與聚合物結合的UV引發劑的介質，且另一方面參與聚合型UV引發劑啟動的聚合反應，且藉共聚反應摻入製備的聚合物中。就根據本發明之聚合物的應用而言，特別合宜的反應性稀釋劑包括，例如，多官能性（甲基）丙烯酸酯。該多官能性（甲基）丙烯酸酯尤其包括二丙烯酸酯或三丙烯酸酯。極特別佳的例子是三丙二醇二丙烯酸酯。可以因應所欲最終用途而不費力地定做備用的溶液濃度，該濃度與UV引發劑的所欲反應性有關。合宜的濃度範圍由10至70%（重量/重量）。特別佳者係，在較佳三丙二醇二丙烯酸酯中之20至50%強度溶液（重量/重量）。

特別有利地，藉由與胺加速劑合併施用，引發劑/交聯劑比可以進一步改良或定做至所欲標的比。

本發明的一較佳體系中，本發明之含二苯基酮的聚合物與胺合併施用，該胺選自低分子量胺、聚合型胺和可聚合的胺。

特別有利者係其與NDEA（N-甲基二乙醇胺）或與DMAEMA（甲基丙烯酸2-二乙胺基乙酯）合併使用。

本發明之與聚合物結合的引發劑可較佳地亦成功地作為UV可固化樹脂的添加劑，更特別作為印墨的添加劑。

在本發明中之有利的印墨組成物包含：A.) 著色劑，

B.) UV可固化黏合劑，C.) 典型輔助劑，如流變改性劑、乾燥改性劑、光澤改性劑和表面硬度改性劑，和D.) 以重量A.)至D.)的和計為0.1重量%至30重量%本發明之與聚合物結合的引發劑。

根據本發明，一特別有利的印墨變體包含：

A) 10重量%-40重量%著色劑；

B) 10重量%-50重量%黏合劑；

C1) 20重量%-80重量%溶劑或稀釋劑；

C2) 0重量%-10重量%非C1)的慣用輔助劑；和

D) 0.5重量%-25重量%根據本發明之與聚合物結合的UV引發劑/交聯劑。

特別佳者的是包含下列量的組份A)至D)之組成物：

A) 約20重量%；

B) 29-40重量%；

C1) 約15重量%；

C2) 9-26重量%；和

D) 10-16重量%。

一特定組成物包含：

33-39重量% 反應性稀釋劑；

15重量% 觸變糊；

20重量% 消光糊；

3重量% 用於白色的光引發劑；

5重量% UV發光糊；

3重量 % 防著色劑 (anti-toning agent) ；

5重量 % UV添加劑 ； 和

10-16重量 % 根據本發明之與聚合物結合的UV引發劑。

使用與聚合物結合的光引發劑之特別有利的情況中，使得以總印墨調合物計，二苯基酮含量約5重量 %。

可以極成功地施用的著色劑A) 尤其包括無機顏料，如礦物顏料，如 Milori 藍、鈦白、氧化鐵顏料；如金屬顏料，如鋁粉 (silver bronze PM1) 、黃銅粉 (gold bronze PM2) 、Cu-Zn合金、銅青銅；如干擾顏料，如珠母顏料、珠光顏料和氧化的青銅；如碳顏料，如經著色的碳黑、colour black，各者均經粗-和 / 或細-磨；有機顏料，如偶氮顏料、單偶氮和雙偶氮化合物和色澱的異吲哚顏料、酞花青顏料，以多環合物為基礎的專業顏料，如以二噁吡為基礎者、喹吖酮、陰丹士林和異吲哚酮衍生物之組合；鹼性染料的鹽，如 BASF 的 Fanal® 產品、鹼藍、Reflexblau® (Höchst型) ；發光顏料；螢光顏料；磷光顏料；及可溶性有機染料，主要用於快乾印刷，色基如 Victoria blue B base、Nigrosin B base；及金屬錯合物顏料，如 Zapon®或 Neozapon®染料。

能夠有利地使用的黏合劑B) 的詳盡清單尤其包括下列者：

脂，氧化性乾燥油或未乾燥的油及自彼製造的醇酸樹脂，如，植物來源的脂肪乾燥油，例如，亞麻油、桐油、

大豆油、蓖麻油（ricinene oil）、松油和它們的衍生物（部分聚合的、氫化的或脫氫的油）、油-樹脂合併物、脂肪酸改性的醇酸樹脂（酞酸+甘油+乾燥油）、游離脂肪酸、脂肪醇…等），

金葉清漆（藉由亞麻油的長時間加熱）；

經改性的天然樹脂和合成樹脂在礦油或植物油中之溶液或分散液，如香油樹脂、根類樹脂（root resin）和它們的衍生物（樹脂酯、硬樹脂、鹼土金屬樹脂酸鹽、樹脂酸鋅）、經酚-和順丁烯二酸（maleinate）-改性的天然樹脂、合成樹脂，如、苯并呋喃、茚和環戊二烯樹脂、HC（烴）樹脂、高黏度礦油產物和萘烯樹脂；天然化石材料，如天然石墨和天然樹脂的解離殘渣、松油、礦油、焦油和它們的脂肪酸加工產物；

及 Gilsonit 石墨；

松香衍生物（酚系樹脂、Ca/Mg和Zn鹽形式）、烴樹脂、纖維素衍生物；

合成樹脂、經改性的天然樹脂和天然樹脂的流動溶液，例如，硝基纖維素及對應樹脂和塑化劑之組合；

組合樹脂：乙基纖維素、乙基羥乙基纖維素、纖維素酯、羧甲基纖維素、松香酯、經順丁烯二酸改性的松香（maleinate樹脂）；

乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、環戊二烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、順丁烯二酸酯、乙烯基乙縮醛、乙烯醇、乙烯基吡咯酮、丁二烯之鏈

成長加成聚合物和共聚物；聚加成反應樹脂，如聚胺甲酸酯、環氧化物；聚縮反應樹脂，如聚酯、聚醯胺、脂族和芳族酮樹脂、三聚氰胺-脲樹脂、三聚氰胺-甲醛樹脂、酪蛋白。

可以成功地使用的溶劑和 / 或稀釋劑尤其包括，烴、礦油、醇、二醇、二醇醚、酯、酮、水；特別是乙醇（經甲基乙基酮或環己烷變性者）、乙酸乙酯、2-丙醇、1-甲基丙基醯基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、丙酮水、石油精，包括環脂族物、二丙二醇一甲醚、乙酸乙氧基丙酯、乙酸異丙酯、乙酸甲氧基丙酯、甲基乙基酮、甲氧基丙基酮、1-丙醇、乙酸丙酯、丙二醇、二丙酮醇、環己酮、甲基異丁基酮、甲苯和 / 或二甲苯。

有利的輔助劑尤其包括，填料，如碳酸鈣（chalk PW18）、氧化鋁水合物（PW24）、硫酸鋇（PW21-重晶石）、二氧化矽（矽石 SiO_2 PW27）、矽酸鋁（高嶺土 PW19）或矽酸鎂（滑石 PW26）、或前述填料的二或更多者之混合物；

蠟，如天然蠟，如棕櫚蠟或地蠟（ozokerite wax）；合成蠟，如PE蠟、氧化之含羧基的PE蠟、氟化的蠟、PTFE蠟、石油蠟、烷烴膠、純地蠟（ceresin wax）；

脂肪酸醯胺，如油醯胺或硬脂醯胺；

塑化劑，如天然來源的產物（如蓖麻油；環氧化的大豆油）或合成來源的產物（如酞酸酯（酞酸二丁酯（DBP）、酞酸二異丁酯（DiBP）、酞酸二辛酯（DOP）、酞酸

二異辛酯（DiDP）、酞酸二環己酯、酞酸二異辛酯）、松脂酸酯、苯甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、磷酸酯和 / 或醇酸樹脂）；

乾燥劑，例如，液體乾燥劑，如油溶性金屬皂（辛酸酯、松脂酸酯、萘酸酯、松油酸酯（tallate）、亞麻油酸酯），例如，乾燥糊（無機鹽於油中的分散液；在亞麻油清漆中研磨的Mg鹽）；

防乾抗氧化劑，如8-羥基喹啉（oxine）、經取代的酚、芳族胺和萘酚；

潤濕劑，例如，陰離子性潤濕劑，如酸的鹽，特別是脂肪酸的鹽；陽離子性潤濕劑，如四級銨化合物；非離子性潤濕劑，如乙氧化的烷基酚；和兩性離子潤濕劑，例如，烷基二甲基甜菜鹼；

中和劑，例如，丙烯酸酯、氨或胺基醇；

殺黴菌劑和殺細菌劑；

交聯劑，例如聚異氰酸酯或聚吡啶、D）以外的光引發劑；

防起泡劑、錯合劑、和其他添加劑。

以下列實例進一步說明本發明。

【實施方式】

含有（甲基）丙烯酸酯聚合物（較佳為含二苯基酮者）之本發明及比較例1至11

一般聚合反應程序

在由配備攪拌器馬達和金屬槳攪拌器的2升Rettberg反應器、迴流冷凝器、N₂-氣罩、水浴恆溫器和熱偶所組成的設備中，各情況中，下列量用於約500克珠粒聚合物。

特定數值係關於本發明實例9。

用於實例1至8及10和11的量必須根據表1中所示的比例變化。

H₂O：單體的相比=2.0：1

單體相：

MMA	300.0克	= 60% 單體
n-BMA	75.0克	= 20% 單體
BPMA ¹	100.0克	= 10% 單體
鏈轉移劑 ²	25.0克	= 10% 單體
引發劑 ³	0.5克	= 0.10% 單體

水相：

蒸餾水	941.5克	
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·14H ₂ O	10.0克	=2.0% 單體
碳酸鈉溶液，		
10% 強度	44.0克	=硫酸鋁量的4.4倍
輔助分散劑1 ⁴		
1% 強度	10.0克	=100% 硫酸鋁
輔助分散劑2 ⁵		
1% 強度	10.0克	=100% 硫酸鋁

¹ 甲基丙烯酸 4-羥基二苯基酮酯

² 四巯乙酸季戊四醇酯

³ 偶氮基雙（異丁腈）

⁴ C15-烷烴磺酸鹽，Na鹽，如 Emulgator K 30（Bayer）

⁵ 聚乙二醇，分子量 =>5000，如 Polywachs 5000/6000（Hoechst）

聚合反應之進行如下。

所有量的水和硫酸鋁於攪拌及於氮氣罩下加熱至 80℃。當達預定溫度，短時間內添加碳酸鈉溶液以使氫氧化鋁沉澱。然後添加輔助分散劑（1%強度溶液）。然後檢視水相的 pH。其為 5.5。然後，短時間內添加單體溶液（批次形式）。達最大溫度時，於 90℃ 持續攪拌 1 小時。然後將此混合物冷卻至 40℃ 並以 20 毫升 50% 強度硫酸加以酸化。批料進一步冷卻，排放在已放置圓形濾紙（MN 616 型，留滯範圍 4-12 微米）的陶瓷吸濾器上並以 5 升 DI 水清洗至中性。珠粒聚合物於 50℃ 乾燥約 20 小時（乾燥架）。

實例 1 至 11 的批料比例及聚合反應得到的結果列於下面的表 1 和 2。

表 1

	MMA	n-BMA	甲基丙烯酸4- 羥基二苯基 酮酯	四巯乙酸季 戊四醇酯	特性		
					Tg [°C]	PSD V50 [微米]	
						有US	無US
實例1	65	20	10	5	70	106	111
實例2	55	20	20	5	73	110	116
實例3	35	20	40	5	70	151	153
實例4	52	20	20	8	55	110	125
實例5	50	20	20	10	45	108	117
實例6	58	20	20	2	84	82	/
實例7	60	20	20	0	94	120	/
實例8	62	20	10	8	55	59.6	/
實例9	60	20	10	10	44	75.2	/
	MMA	n-BMA	甲基丙烯酸4- 羥基二苯基 酮酯	巯乙酸2-乙 基己酯			
實例10	52	20	20	8	44	74	/
	MMA	n-BMA	DMAEMA	四巯乙酸季 戊四醇酯			
實例11	65	20	10	5	66	253	/

MMA：甲 基 丙 烯 酸 甲 酯

n-BMA：甲 基 丙 烯 酸 正 丁 酯

DMAEMA：甲 基 丙 烯 酸 2-二 甲 胺 基 乙 酯

PSD：粒 子 尺 寸 分 佈

US：超 音 波

PSD測定係藉 Malvern Mastersizer 2000（施以或未施以超音波）進行。

玻璃化轉變溫度係根據 EN ISO 11357測定。特別地，玻璃化轉變溫度 Tg（亦稱為玻璃溫度）係藉 ISO 11357-2

中指定的方法測定。

本發明之（甲基）丙烯酸酯聚合物的重量平均分子量 M_w 係藉用於疏水性聚合物的 SEC（尺寸排斥層析法）測定。此係使用下述測量系統進行，其特徵如下：

管柱：5 SDV 管柱 8×300 毫米或 8×50 毫米，得自 Mainz 的 PSS

1 Sovent Peak Separation 管柱 8×100 毫米，得自 Shodex

編號	類型		尺寸
初步管柱	SDV 100Å	10 μ	8×50毫米
1	SDV LinL	10 μ	8×300毫米
2	SDV LinL	10 μ	8×300毫米
3	SDV 100Å	10 μ	
4	SDV 100Å	10 μ	8×300毫米
5	KF-800D		8×100毫米

設備：	Agilent 1100系列	幫浦	G1310A
	Agilent 1100 系列	自動取樣器	G1313A
	Agilent 1100 系列	UV偵測器	G1314A
	Agilent 1100 系列	RI偵測器	G1362A
	Agilent 1100 系列	控制模組	G1323B
	Techlab	管柱烤箱	K-5

管柱烘箱：溫度 35℃

沖提液：四氫呋喃

持續蒸餾，以氮通氣並以循環方式抽排

流率：1毫升 / 分鐘

注射體積： 100微升

偵測器： RI： 溫度35℃

衰減250,000 nRIU/1V

UV：波長239奈米

衰減500 mAU/1V

補償： 0.175毫升(UV和RI訊號之間的時間補償)

EDP： PPS WinGPS軟體

樣品溶液濃度： 2克 / 升(用於 $M_w > 10^6$ ：1克 / 升...0.25克 / 升)

標準品： PMMA(如得自PSS(Mainz)和Polymer Laboratories)

標準溶液濃度： 1克/升(用於 $M_w > 10^6$:0.5克/升， $M_w > 2 \times 10^6$:0.25克/升)

(窄分佈)

內部標準品： 鄰-二氯苯→1滴 / 1.5毫升自動採樣瓶

校正曲線： 使用內部標準品=49.40毫升

表 2：

特徵化				
	Mn	Mw	D	PETG
實例2	7470	12100	1.62	5
實例4	4890	7330	1.5	8
實例5	3950	5670	1.43	10
實例6	18300	32100	1.75	2
實例7	394000	2060000	5.22	0
				EHTG
實例10	3130	6010	1.952	8

PETG = 四 羧 乙 酸 季 戊 四 醇 酯

EHTG = 羧 乙 酸 2-乙 基 己 酯

聚合時間的測量：

20克聚合物溶液稱入試管中。試管中間固定有一具有蓋的管。此管中，二乙二醇（作為載體液）引至約6公分。熱偶置於中央管中且樣品置於距離燈2.5公分處。此製造1毫瓦特 / 平方公分的射線輸出。實例裝置的原理示附圖1。

UV聚合反應時間測定係使用表2所有的聚合物進行，即，BPMA含量（甲基丙烯酸4-羥基二苯基酮酯）為20%者（實例2、實例4-7和實例10）。

聚合反應時間測定中得到的結果示於圖2和3。圖中：圖2出示使用37.5重量%表2中特徵化的聚合型光引發劑時三丙二醇二丙烯酸酯之聚合反應的溫度 / 時間輪廓；圖3出示使用37.5重量%表2中特徵化的聚合型光引發劑且添加MDEA（BPMA/MDEA比=1/2莫耳）（MEDA=N-甲基-二乙二醇胺）時三丙二醇二丙烯酸酯之聚合反應的溫度 / 時間量變曲線。

在第一系列的實驗（圖2）中，得到下列結果。UV-PT是指在個別聚合反應期間內達到的最高溫度。

聚合型PI的鏈轉移劑含量	UV-PT	
	T[°C]	t[分鐘]
10%四巰乙酸季戊四醇酯	56.03	78.50
8%四巰乙酸季戊四醇酯	57.12	82.67
5%四巰乙酸季戊四醇酯	53.25	94.33
2%四巰乙酸季戊四醇酯	49.30	108.83
8%巰乙酸2-乙基己酯	60.25	89.50

由表 2 及前述數值，顯然當鏈轉移劑的量提高並使得分子量降低時，反應加速。

在第二系列的實驗（圖 3）中，得到下列結果：

聚合型PI的鏈轉移劑含量	UV-PT	
	T[°C]	t[分鐘]
10%四巰乙酸季戊四醇酯	73.22	1.200
8%四巰乙酸季戊四醇酯	75.35	11.50
5%四巰乙酸季戊四醇酯	76.25	9.67
2%四巰乙酸季戊四醇酯	77.16	10.33
8%巰乙酸2-乙基己酯	84.08	8.00

可以看出，當添加 MDEA 時，聚合反應整體加速至明顯程度。

【圖式簡單說明】

圖 1 出示用以測定聚合反應時間的實驗裝置。

圖 2 出示使用聚合型光引發劑時三丙二醇二丙烯酸聚合反應之溫度 / 時間量變曲線。

圖 3 出示使用聚合性光引發劑並添加 MDEA 時三丙二醇二丙烯酸的聚合反應之溫度 / 時間量變曲線。

七、申請專利範圍：

1. 一種印墨組成物，其包括

A) 10重量％-40重量％著色劑；

B) 10重量％-50重量％黏合劑；

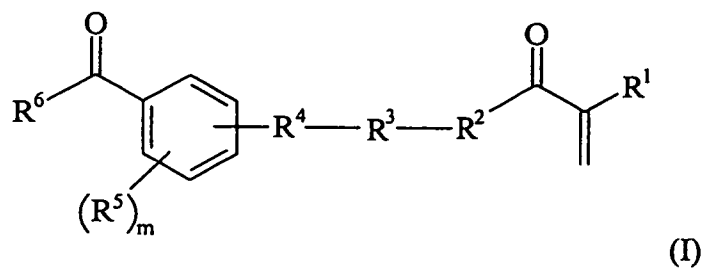
C1) 20重量％至80重量％溶劑或稀釋劑；

C2) 0重量％-10重量％非C1)的慣用輔助劑；和

D) 0.5重量％-25重量％之作為與聚合物結合的UV引發劑/交聯劑之(甲基)丙烯酸酯聚合物，

其中該(甲基)丙烯酸酯聚合物係藉由令包含下列之混合物在鏈轉移劑存在下進行聚合反應而得到：

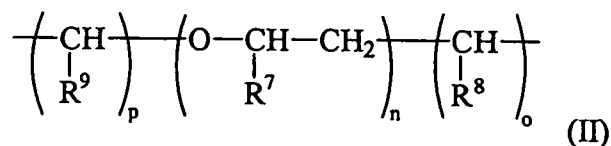
a) 0.1重量％至99.9重量％至少一種通式(I)的(甲基)丙烯酸酯



其中 R^1 是氫或甲基；

R^2 是氧或 NH；

R^3 是通式 II 的基團



其中

R^7 、 R^8 和 R^9 彼此獨立地為氫或甲基，

n 是 0 至 200 的整數，

o 和 p 彼此獨立地為 0 至 2 的整數，且，若 n 和 o 和 p 的和是 0，

則 R^3 是鍵；

R^4 是鍵、氧、NH、O-CO-O、HN-CO-O、HN-CO-NH 或硫；

R^5 是氫、鹵素或具 1 至 20 個碳原子且任意地經氧、氮和 / 或硫取代的基團， m 是 1 至 5 的整數；及

R^6 是芳基或雜環基；

和

b) 99.9 重量至 0.1 重量 % 的一或多種不同於 a) 且可以與 a) 共聚合的烯系不飽和單體，組份 a) 和 b) 一起構成混合物之 100 重量 % 可聚合的組份，

其特徵在於該 (甲基) 丙烯酸酯聚合物的重量平均分子量 MW 在高於或等於 1000 克 / 莫耳至低於或等於 50,000 克 / 莫耳的範圍內，MW 係藉凝膠穿透層析法相對於聚甲基丙烯酸甲酯標準品測得。

2. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中 R^1 是甲基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之印墨組成物，其中 R^2 是氧。

4. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中 R^4 是鍵。

5. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中 $p=o=0$ ，而 n 是介於 1 和 20 之間的整數。

6. 如申請專利範圍第 5 項之印墨組成物，其中 R^7 是

氫。

7. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中
 $p = o = n = 0$ 。

8. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中所有的
 R^5 基團皆是氫。

9. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中 R^6 是苯
基。

10. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中組份
b) 選自 (甲基) 丙烯酸酯單體。

11. 如申請專利範圍第 10 項之印墨組成物，其中組份
b) 是甲基丙烯酸甲酯。

12. 如申請專利範圍第 10 項之印墨組成物，其中 b)
是選自酯基具有 3 至 5 個碳原子的 (甲基) 丙烯酸酯之單
體。

13. 如申請專利範圍第 10 項之印墨組成物，其中 b)
是甲基丙烯酸丁酯。

14. 如申請專利範圍第 10 項之印墨組成物，其中 b)
是包含甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸正丁酯之單體混合
物。

15. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中該鏈
轉移劑係巯乙酸 2-乙基己酯和 / 或四巯乙酸季戊四醇酯，
且以組份 a) 和 b) 總重計，其以 0.05 重量 % 至 5 重量 % 的
量存在。

16. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中重量

平均分子量 MW 在高於或等於 1000 克 / 莫耳至低於或等於 10,000 克 / 莫耳的範圍內。

17. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中重量平均分子量 MW 低於 5000 克 / 莫耳。

18. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中該（甲基）丙烯酸酯聚合物可藉懸浮聚合法或珠粒聚合法得到。

19. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其中該（甲基）丙烯酸酯聚合物係作為聚合反應之 UV 引發劑。

20. 如申請專利範圍第 19 項之印墨組成物，其中該（甲基）丙烯酸酯聚合物係以在反應性稀釋劑中之溶液形式使用。

21. 如申請專利範圍第 20 項之印墨組成物，其中該反應性稀釋劑係為多官能性（甲基）丙烯酸酯。

22. 如申請專利範圍第 21 項之印墨組成物，其中該（甲基）丙烯酸酯聚合物係以於三丙二醇二丙烯酸酯中之 20 至 50 %（重量 / 重量）溶液形式使用。

23. 如申請專利範圍第 1 項之印墨組成物，其係作為 UV 可固化樹脂的添加劑。

24. 如申請專利範圍第 23 項之印墨組成物，其中該（甲基）丙烯酸酯聚合物與選自低分子量胺、聚合型胺和可聚合的胺之加速劑併用。

圖 1

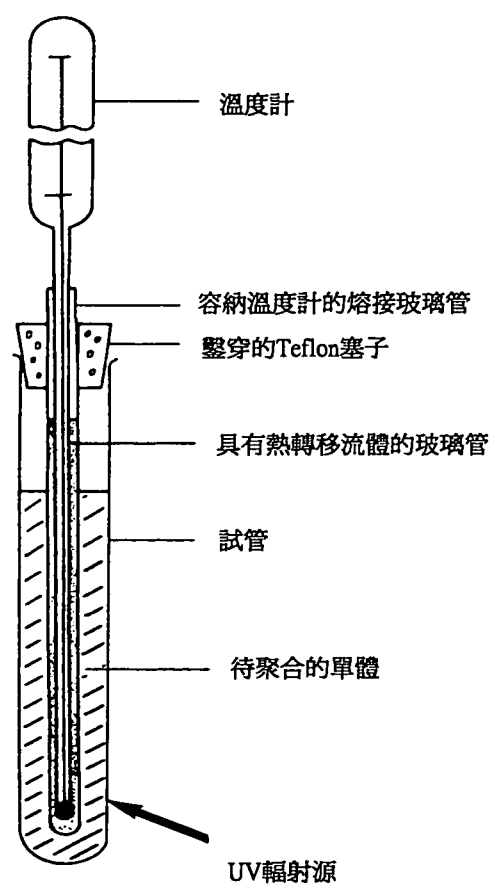


圖2

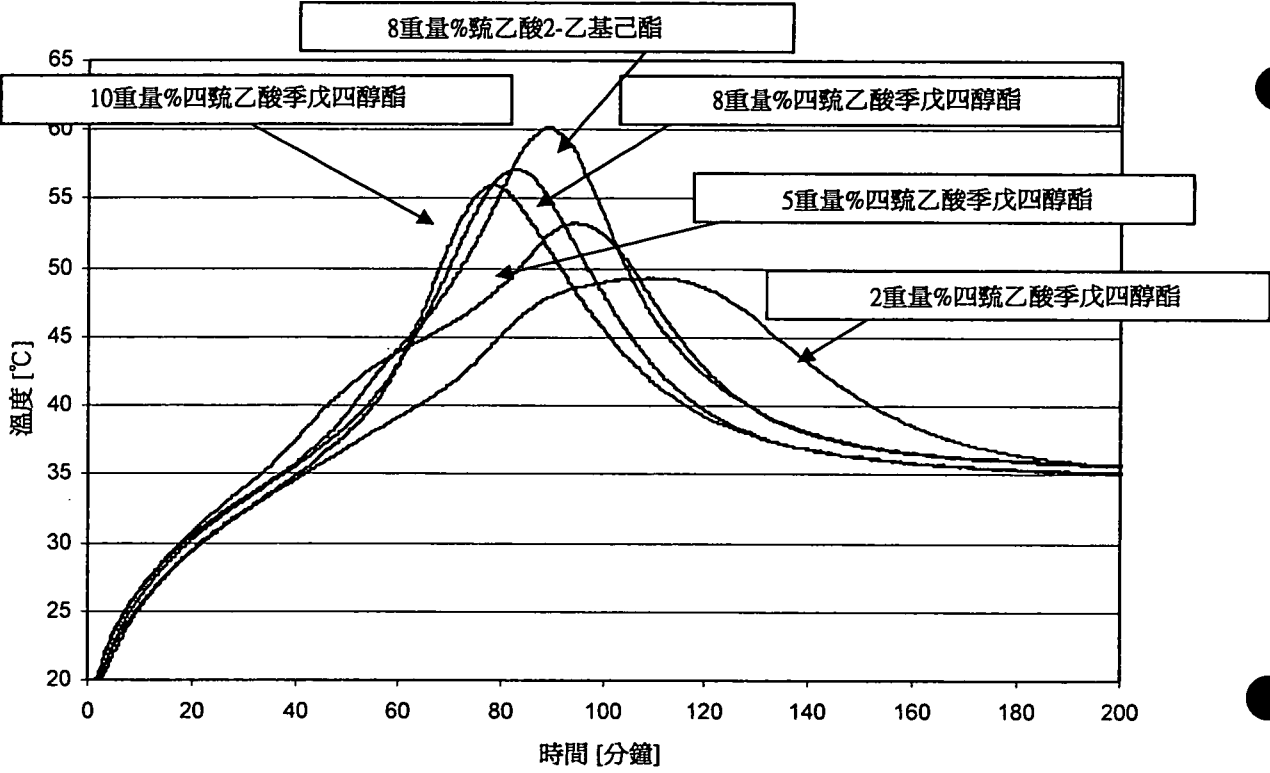


圖 3

