



(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 I815138 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：110124122

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 30 日

(51)Int. Cl.：

C08G81/02 (2006.01)**C08F290/06 (2006.01)****C08F283/04 (2006.01)****C08J3/24 (2006.01)****B33Y70/00 (2020.01)**

(30)優先權：2020/06/30

法國

2006892

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

法國

(72)發明人：麥克葛瑞爾 布萊登 MCGRAIL, BRENDAN (US)；克蘭 傑佛瑞 KLANG,

JEFFREY (US)；沃爾夫 威廉 WOLF, WILLIAM (US)；摩尼爾 紀曉姆

MONNIER, GUILLAUME (FR)；多坤尼 克里斯多夫 DUQUENNE, CHRISTOPHE

(FR)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 201710327A

US 2012/0076994A1

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：0 共 66 頁

(54)名稱

經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物、製造該寡聚物的方法、包含該寡聚物的可固化組成物、製造固化的聚合材料的方法及製造三維物件的方法

(57)摘要

包括一或多個(甲基)丙烯酸官能基和二或更多個醯胺官能基的寡聚性物質係有用作為一可使用光化輻照來固化以提供聚合物物件的組成物之組分。提供一種經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物。該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物：i.)包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段且經至少一個(甲基)丙烯醯基官能基取代；或 ii.)具有結構(IIa)、或結構(IIb)、或結構(IIc)、或結構(IId)、或結構(IIe)、或結構(IIIf)： $A^1-[O-(CHR^1)_a-C(=O)]_w-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)-(CHR^1)_a-O]_x-A^2$ (IIa)； $A^1-[NH-(CHR^1)_b-C(=O)]_w-NH-R^3-NH-[C(=O)-(CHR^1)_b-NH]_x-A^2$ (IIb)； $A^1-C(=O)-R^4-C(=O)-[N(R^5)-R^6-N(R^5)-C(=O)-R^4-C(=O)]_c-A^2$ (IIc)； $A^1-N(R^5)-R^6-N(R^5)-[C(=O)-R^4-C(=O)-N(R^5)-R^6-N(R^5)]_d-A^2$ (IId)； $A^1-[O-(CHR^1)_a-C(=O)]_w-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)-(CHR^1)_a-O]_x-C(=O)-R^4-C(=O)-[N(R^5)-R^6-N(R^5)-C(=O)-R^4-C(=O)]_c-[O-(CHR^1)_a-C(=O)]_y-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)-(CHR^1)_a-O]_z-A^2$ (IIe)； $A^1-[NH-(CHR^1)_b-C(=O)]_w-NH-R^3-NH-[C(=O)-(CHR^1)_b-NH]_x-C(=O)-R^4-C(=O)-[N(R^5)-R^6-N(R^5)-C(=O)-R^4-C(=O)]_c-[NH-(CHR^1)_b-C(=O)]_y-NH-R^3-NH-[C(=O)-(CHR^1)_b-NH]_z-A^2$ (IIIf)。

Oligomeric substances which contain one or more (meth)acrylic functional groups as well as two or more amide functional groups are useful as components of compositions which may be cured using actinic irradiation to provide polymeric articles. A (meth)acryloyl-functionalized amide-containing oligomer is provided. The (meth)acryloyl-functionalized amide-containing oligomer either: i.) comprises at least one

polyamide block and at least one non-polyamide block and is substituted with at least one (meth)acryloyl functional group; or ii.) has structure (IIa) or structure (IIb) or structure (IIc) or structure (IId) or structure (IIe) or structure (IIf): $A^1-[O-(CHR^1)_a-C(=O)]_w-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)-(CHR^1)_a-O]_x-A^2$ (IIa); $A^1-[NH-(CHR^1)_b-C(=O)]_w-NH-R^3-NH-[C(=O)-(CHR^1)_b-NH]_x-A^2$ (IIb); $A^1-C(=O)-R^4-C(=O)-[N(R^5)-R^6-N(R^5)-C(=O)-R^4-C(=O)]_c-A^2$ (IIc); $A^1-N(R^5)-R^6-N(R^5)-[C(=O)-R^4-C(=O)-N(R^5)-R^6-N(R^5)]_d-A^2$ (IId); $A^1-[O-(CHR^1)_a-C(=O)]_w-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)-(CHR^1)_a-O]_x-C(=O)-R^4-C(=O)-[N(R^5)-R^6-N(R^5)-C(=O)-R^4-C(=O)]_c-[O-(CHR^1)_a-C(=O)]_y-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)-(CHR^1)_a-O]_z-A^2$ (IIe); $A^1-[NH-(CHR^1)_b-C(=O)]_w-NH-R^3-NH-[C(=O)-(CHR^1)_b-NH]_x-C(=O)-R^4-C(=O)-[N(R^5)-R^6-N(R^5)-C(=O)-R^4-C(=O)]_c-[NH-(CHR^1)_b-C(=O)]_y-NH-R^3-NH-[C(=O)-(CHR^1)_b-NH]_z-A^2$ (IIf).



I815138

【發明摘要】

【中文發明名稱】

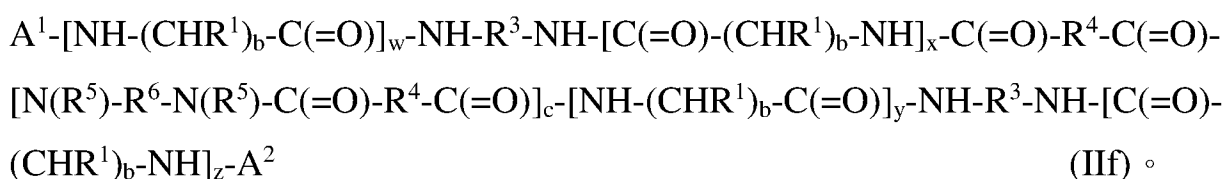
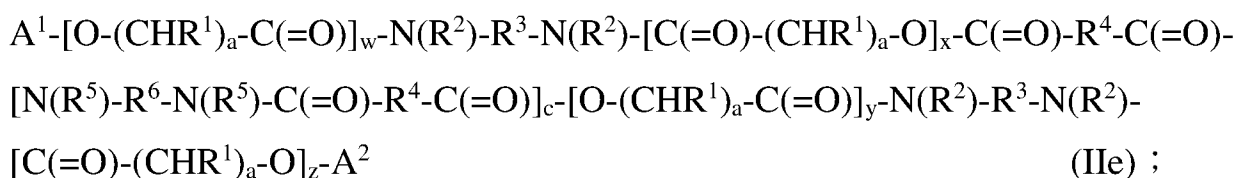
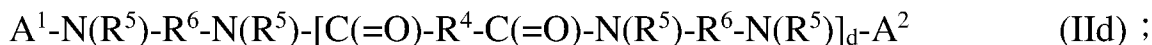
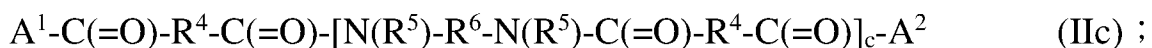
經(甲基)丙烯酸酯基官能化的含醯胺寡聚物、製造該寡聚物的方法、包含該寡聚物的可固化組成物、製造固化的聚合材料的方法及製造三維物件的方法

【英文發明名稱】

(METH)ACRYLOYL-FUNCTIONALIZED AMIDE-CONTAINING OLIGOMERS, METHOD OF MAKING THE OLIGOMER, CURABLE COMPOSITION COMPRISED OF THE OLIGOMER, METHOD OF MAKING CURED POLYMERIC MATERIAL, AND METHOD OF MAKING THREE-DIMENSIONAL ARTICLE

【中文】

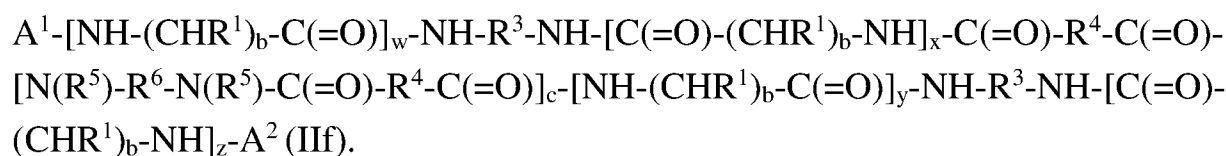
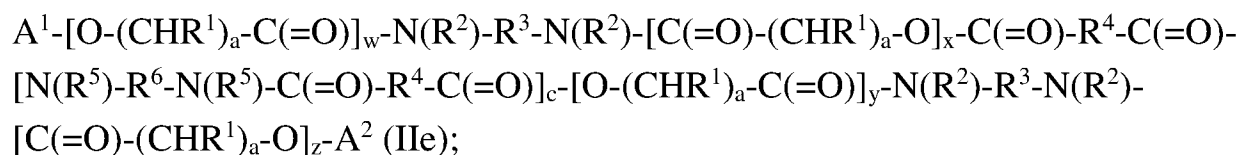
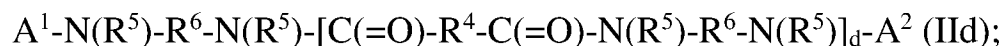
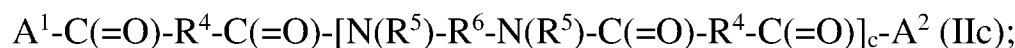
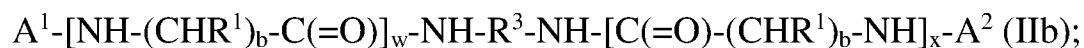
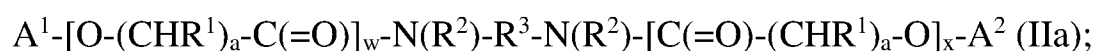
包括一或多個(甲基)丙烯酸官能基和二或更多個醯胺官能基的寡聚性物質係有用作為一可使用光化輻照來固化以提供聚合物物件的組成物之組分。提供一種經(甲基)丙烯酸酯基官能化的含醯胺寡聚物。該經(甲基)丙烯酸酯基官能化的含醯胺寡聚物：i.)包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段且經至少一個(甲基)丙烯酸酯基官能基取代；或ii.)具有結構(IIa)、或結構(IIb)、或結構(IIc)、或結構(IId)、或結構(IIe)、或結構(IIf)：



【英文】

Oligomeric substances which contain one or more (meth)acrylic functional groups as well as two or more amide functional groups are useful as components of compositions which may be cured using actinic irradiation to provide polymeric articles. A (meth)acryloyl-functionalized amide-containing oligomer is provided. The (meth)acryloyl-functionalized amide-containing oligomer either:

- i.) comprises at least one polyamide block and at least one non-polyamide block and is substituted with at least one (meth)acryloyl functional group; or
- ii.) has structure (IIa) or structure (IIb) or structure (IIc) or structure (IIe) or structure (IIf):



【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物、製造該寡聚物的方法、包含該寡聚物的可固化組成物、製造固化的聚合材料的方法及製造三維物件的方法

【英文發明名稱】

(METH)ACRYLOYL-FUNCTIONALIZED AMIDE-CONTAINING OLIGOMERS, METHOD OF MAKING THE OLIGOMER, CURABLE COMPOSITION COMPRISED OF THE OLIGOMER, METHOD OF MAKING CURED POLYMERIC MATERIAL, AND METHOD OF MAKING THREE-DIMENSIONAL ARTICLE

【技術領域】

發明領域

【0001】 本發明涉及一種包括一或多個(甲基)丙烯醯基官能基和二或更多個醯胺官能基的寡聚性物質。在一個具體實例中，該寡聚性物質具有一由至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段構成之嵌段共聚物基底的骨架。在其它具體實例中，該寡聚性物質包括至少二個醯胺官能基及至少二個與 $[C(=O)(CHR^1)_aO]$ 相應的結構單元，其中a係2至5之整數及 R^1 係H或烷基。額外的是，本發明係關於一種製造此寡聚物的方法、包括此寡聚物之可固化組成物、固化此可固化組成物的方法、包括該呈固化形式之可固化組成物之固化的組成物及物件、和製造此固化的組成物及物件之方法。

【先前技術】

發明背景

【0002】 已經對能透過曝露至光化輻射來固化而產生有用的產物諸如黏著劑、塗佈物、油墨、3D列印物件及其類似物之可光固化組成物有興趣有一段時間。雖然此等可光固化組成物通常以通常指為「單體」之相當低分子量的經(甲

基)丙烯酸酯基官能化的化合物為主，亦熟知使用每分子包括一或多個光反應性(甲基)丙烯酸酯基官能基的寡聚性較高分子量物質與此單體之組合。在可固化組成物中併入此經官能化的寡聚物可導致在由彼製備之固化材料的某些性質上有適宜的改良。已經發展出許多不同型式之經(甲基)丙烯酸酯基官能化的寡聚物，其中經(甲基)丙烯酸酯基官能化的胺基甲酸酯寡聚物(即，具有聚胺基甲酸酯型式骨架之寡聚物)特別有興趣。

【0003】亦知曉某些以(甲基)丙烯酸酯基團官能化之聚醯胺基底的寡聚物。例如，WO 03/028992 A1描述出一種包含胺終端的(聚)胺基醯胺與單或多(甲基)丙烯酸酯之反應產物的可輻射固化組成物。在WO 2006/067639 A2中揭示出一種經丙烯酸酯改性的胺基醯胺樹脂，其係一衍生自聚合的不飽和脂肪酸之胺基醯胺熱塑性聚合物與具有至少三個(甲基)丙烯酸酯基團的多元醇酯之Michael加成產物。亦在EP 0381354 A2中教導一種可輻射固化的胺基醯胺丙烯酸酯聚合物。US 9,187,656 B2揭示出一種經改性的聚醯胺丙烯酸酯寡聚物。在JP 2676662中描述出一種包括感光性基團諸如(甲基)丙烯酸酯基的感光性芳香族聚醯胺。

【0004】在US 4384011中揭示出一種可輻射固化的樹脂塗佈組成物，其包括呈特定比率溶解在溶劑中之可溶聚醯胺樹脂(不包括任何(甲基)丙烯酸酯基官能基)與可輻射聚合的單體或其類似物。EP 0919873教導一種可光固化樹脂組成物，其包含：(A)一經酸改性之含乙烯基環氧樹脂、(B)一彈性體(諸如不包括任何(甲基)丙烯酸酯基官能基之聚醯胺基底的彈性體)、(C)一光聚合起始劑、(D)一稀釋劑及(E)一固化劑。

【0005】WO 2018/033296 A1揭示出一種用於丙烯酸酯基底的網狀物之聚合引發型相分離組成物，其可包括一丙烯酸基底的單體、一嵌段A與嵌段B之共聚物及一多官能基交聯劑作為組分。並無教導該共聚物可包括聚醯胺嵌段或(甲

基)丙烯醯基官能基。

【0006】雖然此項工作至今已於此領域中完成，對能自包括此寡聚物之組成物，可能與一或多種其它組分諸如經(甲基)丙烯醯基官能化的單體組合，所製備的固化產物授予不同及/或改良性質之可光固化的寡聚物存在有需求。

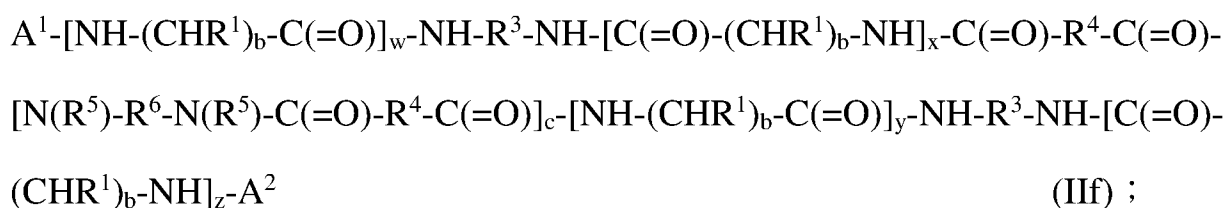
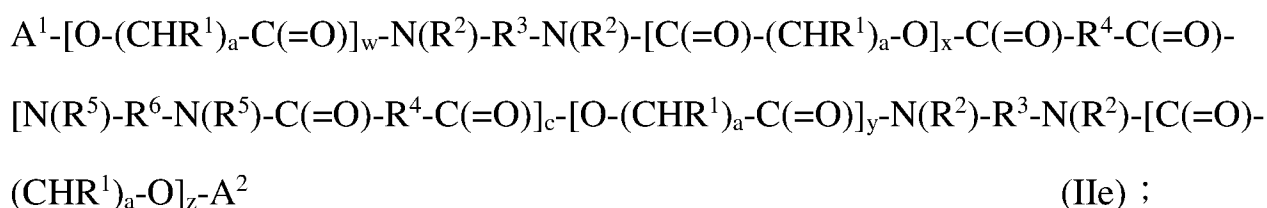
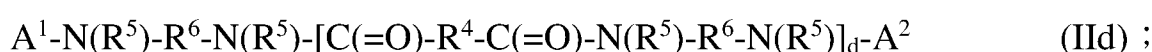
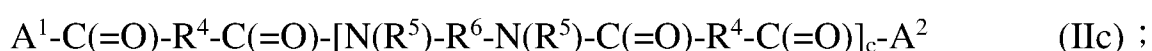
【發明內容】

發明概要

【0007】本發明提供一種經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物。該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物：

i.)包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段且經至少一個(甲基)丙烯醯基官能基取代；或

ii.)具有結構(IIa)、或結構(IIb)、或結構(IIc)、或結構(IId)、或結構(IIe)、或結構(IIf)：



其中A¹及A²係相同或不同且係含(甲基)丙烯醯基的部分：

a係2至5之整數；

b係2至12之整數，特別是2至5；

c、d、w、x、y及z係相同或不同及各者係1或更大的整數；

R¹、R²及R⁵係相同或不同及各者係H或烷基；及

R³、R⁴及R⁶係相同或不同及各者係二價的有機部分。

【0008】 本發明亦提供一種製造如上所述之包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物之方法。該方法可係三種可能性(A)、(B)或(C)之一：

(A)：讓下列一起反應：

a)一包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段之經胺或羥基官能化的嵌段共聚物；及

b)一選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯醯基官能化試劑：經異氰基官能化的(甲基)丙烯酸酯、經環氧基官能化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯基鹵化物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酸烷基酯、經聚(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物及經環碳酸酯官能化的(甲基)丙烯酸酯；或

(B)：讓下列一起反應：

a)一包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段之經異氰基官能化的嵌段共聚物；及

b)一經羥基官能化的(甲基)丙烯酸酯或經羥基官能化的(甲基)丙烯醯胺；或

(C)：以包含至少一種環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體的至少一種環氧化物端蓋一陰離子聚合的內醯胺。

【0009】 本發明的另一個目標為一種包含至少一種根據本發明之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物；及至少一種額外組分，特別是至少一種經(甲基)丙烯醯基官能化的化合物；及選擇性，一光起始劑之可固化組成物。

【0010】本發明的另一個目標為一種製造固化的聚合材料之方法，其中該方法包含使用光化輻射來固化本發明之可固化組成物。

【0011】本發明的更另一個目標為一種藉由積層製造來製造三維物件之方法，其包含使用本發明之可固化組成物來製造該三維物件。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

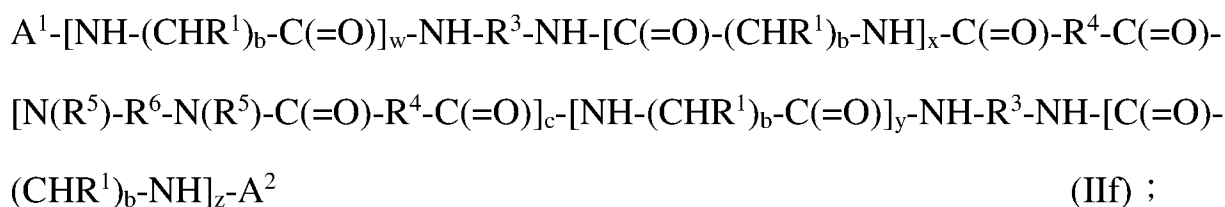
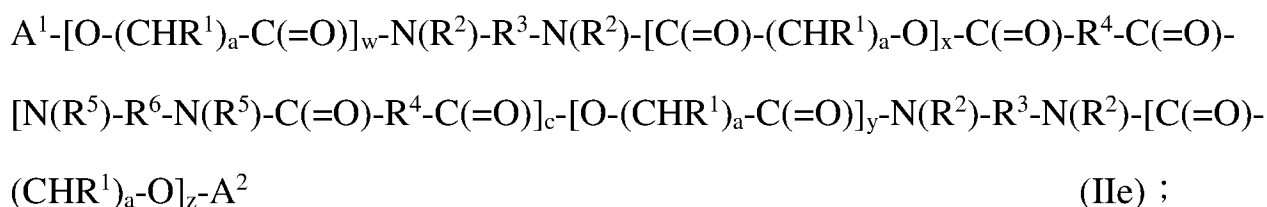
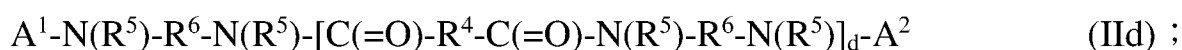
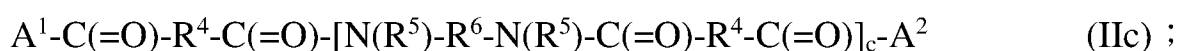
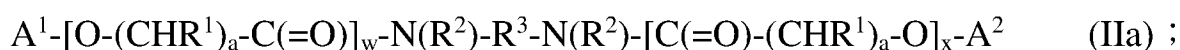
【0012】如遍及本專利說明書所使用，除非其它方面有指示出，否則用語「分子量」對單體來說意謂著個別分子量，及對寡聚物或聚合物來說係數量平均分子量，除非其它方面有明確提到，否則其係藉由凝膠滲透層析法測定，使用聚苯乙烯標準物作為比較及THF作為動相，及在該寡聚物之合成完成後五分鐘內測量。

【0013】本發明的一個態樣係關於一種經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段且經至少一個(甲基)丙烯醯基官能基取代(於本文中有時指為「型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物」)。如於本文中所使用，用語「(甲基)丙烯醯基」包括(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯醯胺二者。如於本文中所使用，用語「(甲基)丙烯酸酯」包括丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯二者。如於本文中所使用，用語「(甲基)丙烯醯胺」包括丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺二者。丙烯酸酯官能基具有結構-OC(=O)CH=CH₂，同時甲基丙烯酸酯基團具有結構-OC(=O)C(CH₃)=CH₂。丙烯醯胺官能基具有結構-NH-C(=O)CH=CH₂，同時甲基丙烯醯胺基團具有結構-NH-C(=O)C(CH₃)=CH₂。特別是，該至少一個(甲基)丙烯醯基官能基可係(甲基)丙烯酸酯官能基。

【0014】用語「聚醯胺嵌段」指為包括複數個透過醯胺鏈結彼此連結的重覆單元之片段。用語「非聚醯胺嵌段」指為包括複數個透過除了醯胺鏈結外之

鏈結(諸如醚、酯或碳-碳鏈結，如將在隨後更詳細地解釋)彼此連結的重覆單元之片段。

【0015】 本發明的另一個態樣涉及一種經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其具有結構(IIa)、或結構(IIb)、或結構(IIc)、或結構(IId)、或結構(IIe)、或結構(IIf)：



其中A¹及A²係相同或不同及係含(甲基)丙烯醯基的部分：

a係2至5之整數；

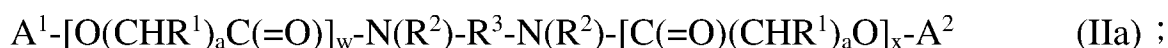
b係2至12之整數，特別是2至5；

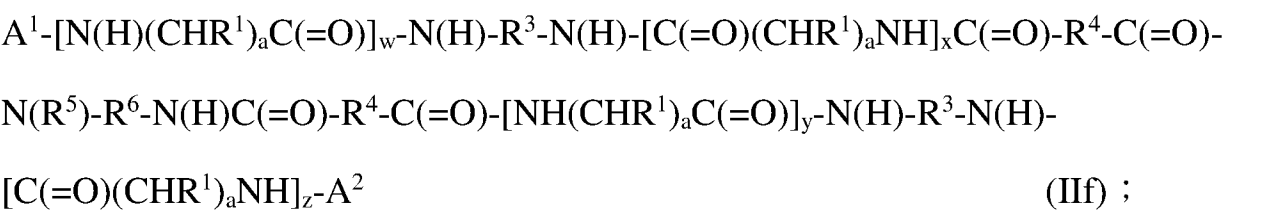
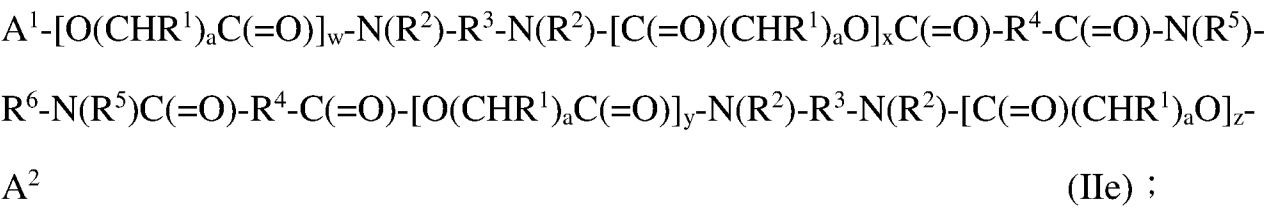
c、d、w、x、y及z係相同或不同及各者係1或更大的整數；

R¹、R²及R⁵係相同或不同及各者係H或烷基；及

R³、R⁴及R⁶係相同或不同及各者係二價的有機部分。

【0016】 本發明的另一個態樣涉及一種具有結構(IIa)、或結構(IIe)、或結構(IIf)之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物：





其中A¹及A²係相同或不同及係含(甲基)丙烯醯基的部分；a係2至5之整數；w、x、y及z係相同或不同及各者係1或更大的整數；R¹、R²及R⁵係相同或不同及各者係H或烷基；及R³、R⁴及R⁶係相同或不同及各者係二價的有機部分。

【0017】 具有諸如結構(IIa、或IIb、或IIc、或IId、或IIe、或IIIf)之結構的寡聚物於本文中有時指為「型式B 經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物」。

【0018】 前述提及之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物之一或多種可與至少一種額外組分一起配製，諸如除了該寡聚物及/或光起始劑外之一或多種經(甲基)丙烯醯基官能化的化合物，以提供一可固化組成物。此可固化組成物可使用光化輻射(例如，紫外光)固化及有用作為黏著劑、密封劑、塗佈物、三維列印及積層製造樹脂、油墨及模塑樹脂。包含藉由該可固化組成物之聚合所獲得的固化的聚合材料之物件代表本發明的另一個態樣。例如，三維物件可使用根據本發明之可固化組成物藉由積層製造方法製得。

【0019】 根據本發明之型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可藉由多種合成途徑製得，包括例如：

(A)讓下列反應：a)一包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段之經胺或羥基官能化的嵌段共聚物；及b)一選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯醯基官能化試劑：經異氰基官能化的(甲基)丙烯酸酯、經環氧基官能化的(甲

基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯基鹵化物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酸烷基酯、經聚(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物(特別是，包含至少一個丙烯酸酯基團及至少一個甲基丙烯酸酯基團的化合物)、及經環碳酸酯官能化的(甲基)丙烯酸酯；

(B)讓下列反應：a)一包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段之經異氰基官能化的嵌段共聚物；及b)一經羥基官能化的(甲基)丙烯酸酯或經羥基官能化的(甲基)丙烯酸醯胺；或

(C)以包含至少一種環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體的至少一種環氧化物端蓋一陰離子聚合的內醯胺。

【0020】藉由將一或多個(甲基)丙烯酸酯基官能基引進到包括至少一個聚醯胺嵌段的嵌段共聚物上，所產生的寡聚物變成共價鍵結進當固化以習知的(甲基)丙烯酸單體及寡聚物為主之組成物時所形成的聚合物基質中(與含未官能化的聚醯胺嵌段之共聚物比較)。但是，該寡聚物之嵌段共聚物特徵能授予該固化系統明顯提高的物理及機械性質。

型式A經(甲基)丙烯酸酯基官能化的含醯胺寡聚物

【0021】根據本發明的一個態樣，該經(甲基)丙烯酸酯基官能化的含醯胺寡聚物包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段且經至少一個(甲基)丙烯酸酯基官能基取代(即，該寡聚物包括至少一個丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸醯胺或甲基丙烯酸醯胺官能基)。特別是，該經(甲基)丙烯酸酯基官能化的含醯胺寡聚物可經至少一個(甲基)丙烯酸酯官能基取代。例如，每個(甲基)丙烯酸酯基(特別是，每個(甲基)丙烯酸酯基團)可在包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段之嵌段共聚物片段的終端位置處進行取代。但是，該(甲基)丙烯酸酯基官能基(特別是，(甲基)丙烯酸酯官能基)亦可沿著該骨架或在該嵌段共聚物的鏈

末端處進行取代。該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可經二或更多個(甲基)丙烯醯基取代，特別是二或更多個(甲基)丙烯酸酯基團。此(甲基)丙烯醯基可在該嵌段共聚物的每個終端位置處進行取代，其中該共聚物可具有線性、分支或輻射結構。在其它具體實例中，該非聚醯胺嵌段之一或多個可經複數個(甲基)丙烯醯基官能基取代，特別是複數個(甲基)丙烯酸酯官能基。連續的聚醯胺嵌段及非聚醯胺嵌段可直接或透過會與聚醯胺嵌段及非聚醯胺嵌段二者形成共價鍵的非聚合物連結部分連結在一起。在本發明的某些具體實例中，該連結部分可係二價(即， $-R-$ ，其中 R 係一連結部分，其典型為一有機部分)。但是，在其它具體實例中，該連結部分可係三價、四價等等及在該寡聚物中提供分支的位置。

【0022】 例如，該型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可具有結構 $-(A-B)_m-$ 或 $-(A-B)_n-A-$ ，其中 m 及 n 各者係至少1之整數(例如，1-6)， A 係聚醯胺嵌段及 B 係非聚醯胺嵌段。根據本發明的某些具體實例，該嵌段共聚物片段可具有結構 $-A-B-A-$ ，其中 A 係聚醯胺嵌段及 B 係非聚醯胺嵌段。

【0023】 在該型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物中之聚醯胺及非聚醯胺嵌段可經選擇以便具有不同性質，例如，不同的玻璃轉換溫度。例如，該至少一個聚醯胺嵌段可具有玻璃轉換溫度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更高及該至少一個非聚醯胺嵌段可具有玻璃轉換溫度 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或較低。

【0024】 該型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物之數量平均分子量可如可想要般改變，以便在該寡聚物其自身及藉由固化包括此寡聚物的組成物所獲得之固化產物二者中提供某些性質及特徵。例如，該型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可具有數量平均分子量2,000克/莫耳至100,000克/莫耳。根據本發明的範例性態樣，該寡聚物之分子量分佈(M_w/M_n ，有時指為「多分散性」)範圍可係1至3。

【0025】 依該型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物(例如，該聚醯胺嵌段及非聚醯胺嵌段之結構)的化學組成物及其分子量而定，該寡聚物之物理形式可明顯變化。例如，該寡聚物在室溫(25 °C)下可係液體或固體。根據某些具體實例，該型式A寡聚物係一熱塑性塑料或熱塑性彈性體。該型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可係非晶相(非結晶)，但是在其它具體實例中，可具有某些結晶程度。

【0026】 該聚醯胺嵌段可相當於存在於該型式A寡聚物中的嵌段之總重量的10至90%或20至80重量%，而該非聚醯胺嵌段相當於存在於該寡聚物中的嵌段之總重量的90至10%或80至20重量%。在一個具體實例中，該聚醯胺嵌段可相當於存在於該型式A寡聚物中的嵌段之總重量的30至70%或40至60重量%，且該非聚醯胺嵌段相當於存在於該寡聚物中的嵌段之總重量的70至30%或60至40重量%。在另一個具體實例中，該聚醯胺嵌段可相當於存在於該型式A寡聚物中的嵌段之總重量的50至90%或60至80重量%，而該非聚醯胺嵌段相當於存在於該寡聚物中的嵌段之總重量的10至50%或20至40重量%。在更另一個具體實例中，該聚醯胺嵌段可相當於存在於該型式A寡聚物中的嵌段之總重量的10至50%或20至40重量%，而該非聚醯胺嵌段相當於存在於該寡聚物中的嵌段之總重量的50至90%或60至80重量%。

聚醯胺嵌段

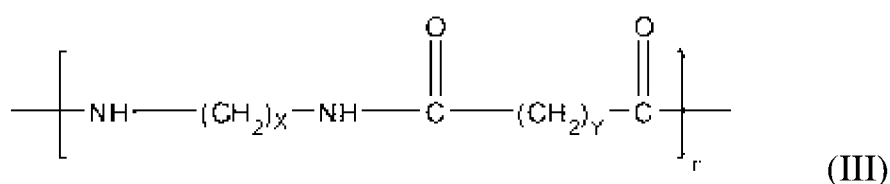
【0027】 本發明之型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物其特徵為包括至少一個聚醯胺嵌段。在某些具體實例中，該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可包含二或更多個聚醯胺嵌段。在此具體實例中，該聚醯胺嵌段可由非聚醯胺嵌段彼此分開(例如，該非聚醯胺嵌段可置於二個聚醯胺嵌段間或反之亦然)。當該寡聚物包括複數個聚醯胺嵌段時，此等嵌段可彼此相同或不

同。例如，該聚醯胺嵌段可具有相同的數量平均分子量及/或相同的化學組成物。

【0028】 在本發明的上下文中，該聚醯胺嵌段可定義為包括複數個由醯胺鏈結所連結的重覆單元之片段。在每個聚醯胺嵌段中的重覆單元數目不特別限制，及其範圍可係例如約4至約800或5至750。根據某些具體實例，每個聚醯胺嵌段可具有數量平均分子量400克/莫耳至75,000克/莫耳，或500克/莫耳至75,000克/莫耳。特別是，每個聚醯胺嵌段可具有數量平均分子量400克/莫耳至20,000克/莫耳，或500克/莫耳至10,000克/莫耳。每個聚醯胺嵌段的分子量分佈(多分散性， M_w/M_n)可例如自1變化至約3。

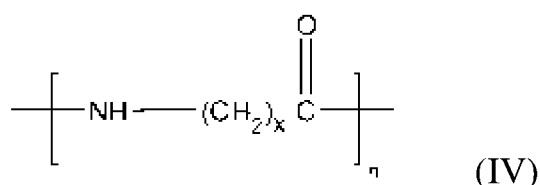
【0029】 該聚醯胺嵌段可係同元聚醯胺或共聚醯胺之嵌段。在本發明的某些具體實例中，使用脂肪族聚醯胺嵌段，但是亦可使用芳香族聚醯胺嵌段。根據本發明的某些具體實例，該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可包含至少一個選自於由下列所組成之群的聚醯胺嵌段：聚醯胺6,6嵌段、聚醯胺6,10嵌段、聚醯胺10,10嵌段、聚醯胺6,12嵌段、聚醯胺4,6嵌段、聚醯胺6嵌段、聚醯胺11嵌段及聚醯胺12嵌段。

【0030】 該聚醯胺嵌段可具有根據式(III)的結構：



其中X可係2至12的整數，Y可係2至12的整數及n可係5至750的整數。例如，X及Y二者可係4(以提供聚醯胺4,6嵌段)；X可係6及Y可係4(以提供聚醯胺6,6嵌段)；X可係6及Y可係8(以提供聚醯胺6,10嵌段)；或X可係6及Y可係10(以提供聚醯胺6,12嵌段)。

【0031】 該聚醯胺嵌段亦可具有根據式(IV)的結構：



其中X可係2至12之整數及n可係5至750的整數。例如，X可係5(以提供聚醯胺6嵌段)，X可係10(以提供聚醯胺11嵌段)或X可係11(以提供聚醯胺12嵌段)。

【0032】 在本發明的某些具體實例中，該聚醯胺嵌段可經選擇以便在該型式A經(甲基)丙烯酸醯基官能化的含醯胺寡聚物內提供所謂的「硬」片段，也就是說，具有玻璃轉換溫度(Tg)高於該非聚醯胺嵌段之玻璃轉換溫度的聚合物嵌段。例如，該聚醯胺嵌段的Tg可高於該非聚醯胺嵌段的Tg至少20 °C、至少30 °C、至少40 °C、或至少50 °C。在範例性具體實例中，該聚醯胺嵌段可具有Tg至少30 °C、至少40 °C、至少50 °C或至少60 °C。

非聚醯胺嵌段

【0033】 如先前提到，本發明之型式A經(甲基)丙烯酸醯基官能化的含醯胺寡聚物其特徵為除了至少一個聚醯胺嵌段外，存在有至少一個非聚醯胺嵌段。每個非聚醯胺嵌段可係一包括複數個經由除了醯胺鏈結外的鏈結諸如醚、酯或碳-碳鏈結彼此連結之重覆單元的片段。

【0034】 在某些具體實例中，該經(甲基)丙烯酸醯基官能化的含醯胺寡聚物可包含二或更多個非聚醯胺嵌段。在此具體實例中，該非聚醯胺嵌段可由聚醯胺嵌段彼此分開(例如，該聚醯胺嵌段可置於二個非聚醯胺嵌段間或反之亦然)。當該寡聚物包括複數個非聚醯胺嵌段時，此等嵌段可彼此相同或不同。例如，該非聚醯胺嵌段可具有相同的數量平均分子量及/或相同的化學組成物。

【0035】 在本發明的上下文中，該非聚醯胺嵌段可定義為一包括複數個藉由除了醯胺鏈結外的鏈結連結之重覆單元的片段。在每個非聚醯胺嵌段中的重

覆單元數目不特別限制，及其範圍可係例如約4至約800、或5至750。根據某些具體實例，每個非聚醯胺嵌段可具有數量平均分子量100克/莫耳至75,000克/莫耳、或1,000克/莫耳至75,000克/莫耳。特別是，每個非聚醯胺嵌段可具有數量平均分子量100克/莫耳至6,000克/莫耳、或200克/莫耳至3,000克/莫耳。每個非聚醯胺嵌段的分子量分佈(多分散性， M_w/M_n)可例如自1變化至約3。

【0036】 在本發明的某些具體實例中，該非聚醯胺嵌段可經選擇以便在該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物內提供所謂的「軟」片段，也就是說，該聚合物嵌段具有玻璃轉換溫度(T_g)低於該聚醯胺嵌段之玻璃轉換溫度。例如，該非聚醯胺嵌段的 T_g 可低於該聚醯胺嵌段的 T_g 至少20 °C、至少30 °C、至少40 °C、或至少50 °C。在範例性具體實例中，該非聚醯胺嵌段可具有 T_g 低於0 °C、低於-10 °C、低於-20 °C或低於-30 °C。

【0037】 根據本發明的某些態樣，該至少一個非聚醯胺嵌段可選自於由下列所組成之群：聚醚嵌段、聚酯嵌段、聚醚-酯嵌段、聚碳酸酯嵌段、聚二烯嵌段及聚有機矽氧烷嵌段，較佳為聚醚嵌段及聚有機矽氧烷嵌段。例如，該至少一個非聚醯胺嵌段可選自於由下列所組成之群：聚乙二醇嵌段、聚丙二醇嵌段、聚四亞甲基二醇嵌段、聚二甲基矽氧烷嵌段及乙氧基化的雙酚A嵌段。

【0038】 特別是，該至少一個非聚醯胺嵌段可包含一選自於由下列所組成之群的嵌段：聚乙二醇嵌段、聚丙二醇嵌段、聚三亞甲基二醇嵌段、聚四亞甲基二醇嵌段、聚二甲基矽氧烷嵌段及其組合。

【0039】 特別是，合適的聚醚嵌段包括脂肪族聚醚嵌段，然而亦可使用芳香族或芳香族/脂肪族聚醚嵌段。較佳的是，該聚醚嵌段係脂肪族。例如，該聚醚嵌段可衍生自環狀醚諸如經取代及未經取代的四氫呋喃類、噁呋喃類及環氧化物(諸如，環氧乙烷及環氧丙烷)之開環聚合。該聚醚嵌段可係線性或分支。

【0040】 在某些具體實例中，該聚醚嵌段可具有根據式(Va)的結構：

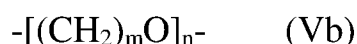


其中m係2至4的整數；

n係4至800的整數，特別是10至800；及

R^a及R^b各者各自獨立地係H或烷基，特別是H或甲基。

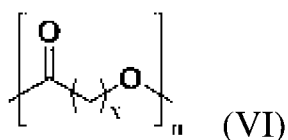
【0041】 在某些具體實例中，該聚醚嵌段可具有根據式(Vb)的結構：



其中m係2至4的整數及n係10至800的整數，且在序列(CH₂)_m的碳原子上被取代之至少一個氫選擇性係以一取代基置換，諸如烷基(例如，甲基)。例如，該重覆單元 [(CH₂)_mO] 可係 [CH₂CH₂O]、[CH₂CH₂CH₂O]、[CH₂CH(CH₃)O] 或 [CH₂CH₂CH₂CH₂O]。

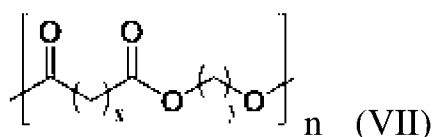
【0042】 合適的聚酯嵌段可由多羟基官能性組分(特別是，雙醇)與多元羧酸官能性化合物(特別是，二羧酸及酐)之縮聚反應製得。合適的雙醇包括例如乙二醇、1,4-丁二醇及其類似物。合適的二羧酸包括例如己二酸、琥珀酸、草酸、丙二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、二十烷二酸及其類似物。亦可使用芳香族二酸，諸如酞酸。該多羟基官能性及多元羧酸官能性組分各者可具有線性、分支、環脂族或芳香族結構，及可各別地或如為混合物使用。該聚酯嵌段亦可藉由內酯諸如己內酯及戊內酯，及二內酯諸如乙交酯類及乳酸交酯類之開環聚合，和藉由羟基羧酸之縮聚反應來製備。

【0043】 在某些具體實例中，該聚酯嵌段可具有根據式(VI)的結構：



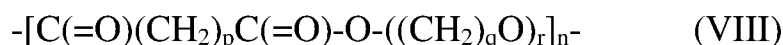
其中x係1至12的整數及n係10至800的整數。該亞甲基(CH₂)部分的一或多個可經諸如一或二個烷基諸如甲基取代。

【0044】 在某些其它具體實例中，該聚酯嵌段可具有根據式(VII)的結構：



其中x係2至12的整數，y係2至12的整數及n係10至800的整數。該亞甲基(CH₂)部分的一或多個可經諸如一或二個烷基諸如甲基取代。

【0045】聚醚-酯嵌段代表另一種型式可存在於本發明之型式A經(甲基)丙烯酸酯基官能化的含醯胺寡聚物中之非聚醯胺嵌段。該聚醚-酯嵌段具有的特徵為包括藉由酯鏈結連結的重覆單元之嵌段，其在每個重覆單元內額外包括複數個醚部分。典型來說，此聚醚-酯嵌段可藉由聚(氧伸烷基二醇)諸如聚乙二醇、聚丙二醇或聚四伸甲基二醇，與二羧酸或其合成同等物諸如己二酸或琥珀酸的縮聚而形成。在一個具體實例中，該聚醚-酯嵌段係脂肪族。例如，合適的聚醚-酯嵌段可具有與式(VIII)相應的結構：

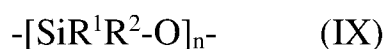


其中p係2至12之整數、q係2至4的整數、r係2至20的整數及n係4至800的整數。在該重覆單元中的亞甲基(CH₂)部分之一或多個可經諸如一或二個烷基諸如甲基取代。

【0046】在本發明的又其它具體實例中，該非聚醯胺嵌段可係聚二烯嵌段。此聚二烯嵌段可藉由二烯諸如丁二烯及異戊二烯之聚合獲得。

【0047】該非聚醯胺嵌段亦可係聚碳酸酯嵌段，特別是脂肪族聚碳酸酯嵌段。

【0048】聚有機矽氧烷嵌段亦可使用作為在本發明的型式A寡聚物中之非聚醯胺嵌段。此嵌段可與式(IX)的結構相應：

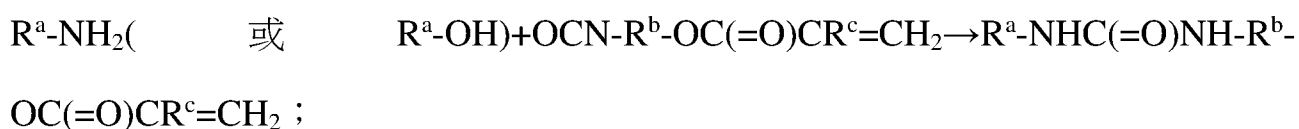


其中R¹及R²可相同或不同及可係一有機部分，諸如烷基或芳基(例如，甲基、乙基、苯基、苄基)；及n係4至800的整數。

製造型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物之方法

【0049】雖然本發明之型式A經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可藉由任何合適的方法製備，一種合適的合成方法為將存在於包括至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段的嵌段共聚物中之一或多個非(甲基)丙烯醯基官能基轉換成(甲基)丙烯醯基官能基，特別是(甲基)丙烯酸酯官能基。該起始嵌段共聚物可使用在技藝中已知的任何程序獲得，諸如活性聚合，以直接形成該起始嵌段共聚物；或縮合聚合，其中至少一個聚醯胺係透過在聚醯胺與非聚醯胺聚合物各者上的互補官能基之反應連結在一起；或使用一能在該聚醯胺與該非聚醯胺聚合物間形成連結部分的連結試劑，與至少一個非聚醯胺聚合物連結在一起。亦可藉由下列來形成該起始嵌段共聚物：製備第一嵌段(聚醯胺或非聚醯胺聚合物)，然後偏離該第一嵌段初始化單體之聚合以形成至少一個與該第一嵌段不同的進一步嵌段(若該第一嵌段係聚醯胺嵌段時，非聚醯胺嵌段；若該第一嵌段係非聚醯胺嵌段時，聚醯胺嵌段)。

【0050】可使用任何合適的化學進行因此獲得的嵌段共聚物之(甲基)丙烯醯基官能化，此將依存在於該嵌段共聚物中能變換或轉換成(甲基)丙烯醯基，特別是(甲基)丙烯酸酯基團的官能基之型式而定。根據本發明的某些態樣，此官能基可係例如含活性氫官能基，諸如羥基、一級胺、二級胺或羧酸官能基。例如，在該嵌段共聚物上的官能基可係能與存在於官能化試劑上的異氰酸酯、酸鹵化物、酯、羧酸、酐或丙烯酸酯基團反應，其中該官能化試劑亦包括一或多個(甲基)丙烯醯基官能基，特別是一或多個(甲基)丙烯酸酯官能基。此官能化反應之非為限制的實施例包括但不限於下列：



R^a-NH_2 (或 R^a-OH 或 $R^a-C(=O)OH$)+ 環 氧 基 $-R^b-OC(=O)CR^c=CH_2 \rightarrow R^a-NHCH_2CH(OH)-R^b-OC(=O)CR^c=CH_2$;

R^a-NH_2 (或 R^a-OH)+ $X-C(=O)CR^c=CH_2$ ($X=$ 鹵 化 物 , 例 如 , Cl) $\rightarrow R^a-NH-C(=O)CR^c=CH_2$;

R^a-NH_2 (或 R^a-OH)+ $HO-C(=O)CR^c=CH_2 \rightarrow R^a-NH-C(=O)CR^c=CH_2$;

R^a-NH_2 (或 R^a-OH)+ $H_3CO-C(=O)CR^c=CH_2 \rightarrow R^a-NH-C(=O)CR^c=CH_2$;

R^a-NH_2 (或 R^a-OH)+ $O-(C(=O)CR^c=CH_2)_2 \rightarrow R^a-NH-C(=O)CR^c=CH_2$;

$R^a-NH_2+2H_2C=CHC(=O)O-R^b-O-C(=O)C(CH_3)=CH_2 \rightarrow R^a-N[CH_2CH_2C(=O)O-R^b-O-C(=O)C(CH_3)=CH_2]_2$;

R^a-NH_2 (或 R^a-OH)+ $OCN-R^b-NCO \rightarrow R^a-NHC(=O)NH-R^b-NCO+HO-R^d-OC(=O)CR^c=CH_2 \rightarrow R^a-NHC(=O)NH-R^b-NHC(=O)-O-R^d-OC(=O)CR^c=CH_2$;

R^a-NH_2 + 環 碳 酸 酯 $-R^b-OC(=O)CR^c=CH_2 \rightarrow R^a-NHC(=O)O-(CR^eR^f)_f-CH(OH)-R^b-OC(=O)CR^c=CH_2$, 其中 f 係1至3, 及 R^e 及 R^f 各自獨立地係H或烷基。

【0051】 在上述結構式中, R^a 係一嵌段共聚物部分、 R^b 係一接附所描出的反應性官能基與(甲基)丙烯酸酯官能基各者之有機部分、 R^c 係H或甲基、及 R^d 係一有機部分諸如伸烷基部分(依照了解, 所描出的(甲基)丙烯酸酯官能化可發生在該嵌段共聚物上的複數個位置處(例如, 在該嵌段共聚物的每個終端處、在沿著該嵌段共聚物的骨架之多個位置處、或在沿著該嵌段共聚物骨架的一或多個終端及/或一或多個位置二者處、在該聚醯胺嵌段及非聚醯胺嵌段之一或二者中); 和經了解, 該官能化試劑可每分子包括二或更多個(甲基)丙烯酸酯基)。

【0052】 可如何合成本型式A經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物之闡明性實施例包括下列：

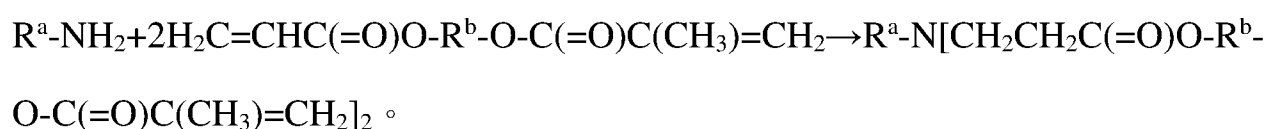
(A)讓下列反應：a)一包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段之經胺或羥基官能化的嵌段共聚物；及b)一選自於由下列所組成之群的(甲基)丙

烯酸酯官能化試劑：經異氰基官能化的(甲基)丙烯酸酯(例如，二異氰酸酯與經羥基官能化的(甲基)丙烯酸酯諸如(甲基)丙烯酸羥乙酯之1：1加成物)、經環氧基官能化的(甲基)丙烯酸酯(例如，(甲基)丙烯酸縮水甘油酯，二縮水甘油醚與(甲基)丙烯酸之1：1加成物)、(甲基)丙烯酸鹵基鹵化物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酸烷基酯、經聚(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物(特別是，包括至少一個丙烯酸酯基團及至少一個甲基丙烯酸酯基團的那些)、及經環碳酸酯官能化的(甲基)丙烯酸酯(例如，藉由讓(甲基)丙烯酸縮水甘油酯與CO₂反應所獲得的甘油碳酸酯(甲基)丙烯酸酯)；

(B)讓下列反應：a)一包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段之經異氰基官能化的嵌段共聚物；及b)一經羥基官能化的(甲基)丙烯酸酯或經羥基官能化的(甲基)丙烯酸醯胺(諸如，(甲基)丙烯酸羥乙酯或羥丙基(甲基)丙烯酸醯胺)；及

(C)讓一陰離子聚合的內醯胺(具有胺基或內醯胺末端基團)與包含至少一種環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體的至少一種環氧化物反應。

【0053】 在本發明的某些具體實例中，使用來製備型式A經(甲基)丙烯酸醯基官能化的含醯胺寡聚物之嵌段共聚物具有一或多個一級胺基團，其係在該聚醯胺嵌段的終端位置處(例如，該嵌段共聚物可經胺終端化)。內醯胺(環狀醯胺)諸如己內醯胺可接受開環聚合而形成聚醯胺。這些聚醯胺可具有胺基或內醯胺末端基團。此一級胺基團或內醯胺末端基團可與一或二個包括二或更多個(甲基)丙烯酸酯基團的多元醇酯之同等物反應。根據一個具體實例，該多元醇酯包括單一丙烯酸酯基團，剩餘的(甲基)丙烯酸酯基團係甲基丙烯酸酯基團。此反應可藉由Michael加成機制進行，例如：



【0054】 在上述結構式中， R^a 係一嵌段共聚物部分及 R^b 係一代表該多元醇酯的多元醇殘基(例如， $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$)之有機部分。因為甲基丙烯酸酯基團的反應性比丙烯酸酯基團低，此合成方法將幫助減少因此獲得的反應產物有不想要的凝膠化之問題及有助於想要的經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物之形成。

【0055】 該多元醇酯可包括二、三、四或更多個(甲基)丙烯酸酯基團及可包括一或多個未酯化的羥基。例如，該多元醇酯可係一 C_2 - C_{20} 脂肪族(包括環脂族)多元醇(意謂著一每分子包括二或更多個羥基的有機化合物)之(甲基)丙烯酸酯。亦可使用包括芳香族部分的多元醇，諸如雙酚諸如雙酚A的雙(羥丙基)醚類。合適的多元醇酯之實施例包括但不限於：乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇及1,6-己二醇的二(甲基)丙烯酸酯；乙二醇寡聚物諸如二甘醇、三甘醇及四甘醇的二(甲基)丙烯酸酯；丙二醇寡聚物諸如二丙二醇、三丙二醇及四丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯；二及三(甲基)丙烯酸甘油酯；二及三(甲基)丙烯酸山梨糖醇酯；二及三(甲基)丙烯酸三羥甲基乙烷酯；二及三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯；二、三及四(甲基)丙烯酸二羥甲基丙烷酯；烷氧基化(例如，乙氧基化、丙氧基化)的二及三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯；烷氧基化(例如，乙氧基化、丙氧基化)的二及三(甲基)丙烯酸甘油酯；二、三及四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯；二、三、四、五及六(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯；烷氧基化的二、三及四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯；及二、三及四(甲基)丙烯酸蔗糖酯。在本發明的一個具體實例中，該多元醇酯係甘油，其中一個羥基係轉換成丙烯酸酯基團及一個羥基係轉換成甲基丙烯酸酯基團。

【0056】 在該經胺官能化的嵌段共聚物間之Michael加成反應可於周溫下進行，但是亦可使用稍微提高的溫度(例如，溫度 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、或 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $75\text{ }^\circ\text{C}$)。在該多元醇酯與該經胺官能化的嵌段共聚物間之化學計量可如可想要般調

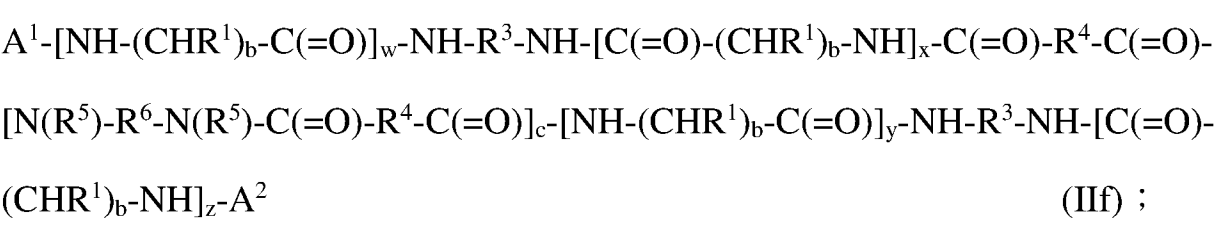
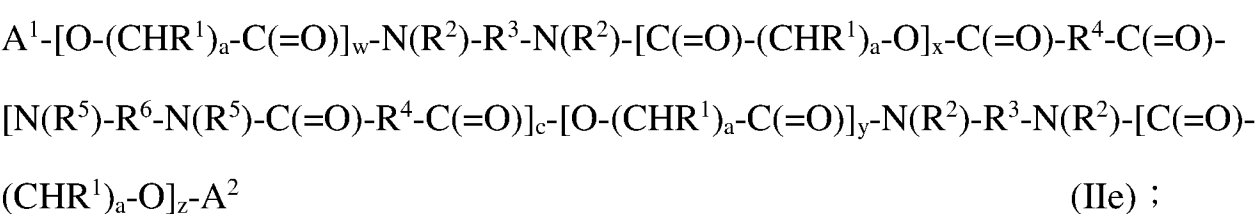
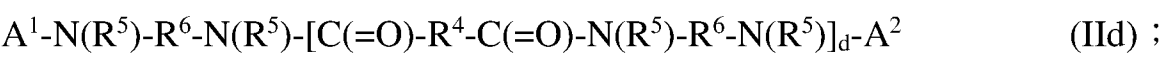
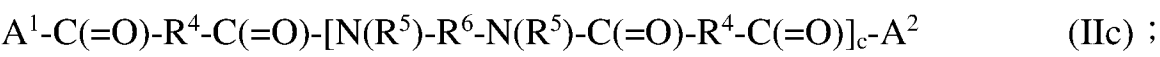
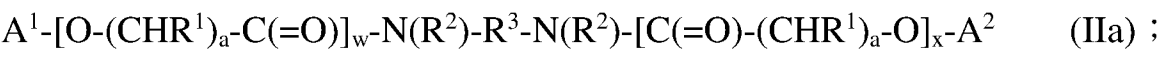
整，但是通常來說，該多元醇酯較佳為以至少等於與在該嵌段共聚物中的全部自由態胺基團反應所需要之化學計量量的量使用。根據某些具體實例，該化學計量可經選擇使得二莫耳的多元醇酯與每莫耳的胺基團反應(以便二分子的多元醇酯與每個胺基團反應)。

【0057】 本發明之經(甲基)丙烯酸鹽基官能化的含鹽胺寡聚物亦可藉由讓經陰離子聚合的內鹽胺與包含至少一種環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體的至少一種環氧化物反應來製備。也就是說，諸如己內鹽胺的內鹽胺(環狀鹽胺)可接受開環聚合而形成聚鹽胺。這些聚鹽胺可具有胺基或內鹽胺末端基團。然後，因此形成的聚鹽胺可與一或多種環氧化物反應，其至少一種係環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體(也就是說，包括環氧基及(甲基)丙烯酸酯基團二者的化合物)。合適的環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體包括例如(甲基)丙烯酸縮水甘油酯。該環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體可與一或多種不包括(甲基)丙烯酸酯官能基的環氧化物諸如環氧乙烷及/或環氧丙烷共聚合，以形成一包括一或多個懸吊的(甲基)丙烯酸酯基團之聚醚嵌段。該環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體對非環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體的莫耳比率可如可想要般改變，以控制在所產生的經(甲基)丙烯酸鹽基官能化的含鹽胺寡聚物中之(甲基)丙烯酸酯官能基(即，每分子經(甲基)丙烯酸鹽基官能化的含鹽胺寡聚物之(甲基)丙烯酸酯官能基的平均數目)。選擇性，可加入活性氫化合物以防止該環氧化物之不想要的同元聚合。此化合物之非為限制的實施例有可或可不包括一或多個(甲基)丙烯酸酯基團之一級醇，諸如乙醇、聚(乙二醇)或(甲基)丙烯酸2-羥乙酯，其可以0至5重量%、或0.1至5重量%、或0.1至4重量%、或0.1至3重量%使用。亦合適的此活性氫化合物有可或可不包括一或多個(甲基)丙烯酸酯基團之二級醇，諸如異丙醇、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基-1-丙酯、二(甲基)丙烯酸雙酚A酯及(甲基)丙烯酸2-羥丙酯。這些可例如以0至10重量%或0.1至10重量%併入。

【0058】 更另一種將(甲基)丙烯酸酯官能基引進到包括一或多個胺基之嵌段共聚物上的方法為藉由於合適的氧化羰基化觸媒存在下讓該嵌段共聚物與 α 烯烴(諸如乙烯或丙烯)及一氧化碳反應來進行經胺基取代的嵌段共聚物之氧化羰基化(諸如在美國專利案號3,523,971中所描述的那些，此教導全文以參考之方式併入本文用於全部目的)。

型式B 經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物

【0059】 根據本發明的某些態樣之型式B 經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物有與結構(IIa)、或結構(IIb)、或結構(IIc)、或結構(IId)、或結構(IIe)、或結構(IIIf)相應之有機物質：



其中A¹及A²係相同或不同及係含(甲基)丙烯酸酯基的部分；

a係2至5之整數；

b係2至12之整數，特別是2至5；

c、d、w、x、y及z係相同或不同及各者係1或更大的整數；

R^1 、 R^2 及 R^5 係相同或不同及各者係H或烷基(其中每個 R^1 可相同或不同、每個 R^2 可相同或不同及每個 R^5 可相同或不同)；及
 R^3 、 R^4 及 R^6 係相同或不同及各者係二價的有機部分。

【0060】 在結構(IIa)、結構(IIb)、結構(IIe)及結構(IIf)內，於每個 $[O-(CHR^1)_a-C(=O)]$ 中的a值或於每個 $[NH-(CHR^1)_b-C(=O)]$ 結構單元中的b值可相同，但是該a及b之值亦可在存在於單一分子之型式B 經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物中之此等結構單元間變化。再者，本發明之可固化組成物可包含一組分，其係一與結構(IIa)、及/或結構(IIb)、及/或結構(IIc)、及/或結構(IId)、及/或結構(IIe)、及/或結構(IIf)相應且在一或多個方面上彼此不同(諸如a值、w、x、y及z值、及/或 A^1 、 A^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及/或 R^6 的同一性(結構))之化合物的混合物。

【0061】 在一個具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^5 各者係H。但是，在其它具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^5 之一或多個可係烷基，特別是 C_1 - C_6 烷基諸如甲基、乙基、丙基等等。

【0062】 根據進一步態樣，在結構(IIa)或(IIb)中之w及x的總和可係2至10的整數，即， $w+x$ 可係2-10。在其它態樣中，於結構(IIe)或(IIf)中之w、x、y及z的總和可係4至20的整數，即， $w+x+y+z$ 可係4-20。

【0063】 在結構(IIc)或(IId)或(IIe)或(IIf)中，該c及d值可係1。任擇地，該c及d值可高於1，例如，該c及d可各自獨立地係2至10。

【0064】 R^3 及 R^6 的種類無限制，及 R^3 及 R^6 通常可係任何型式的二價有機部分(例如，脂肪族或芳香族部分、包含脂肪族及芳香族組分二者的部分、或包括一或多個醚鏈結的脂肪族部分)。該二價有機部分可係烴，但是亦可包含一或多個雜原子諸如鹵素或氧原子，只要該部分具有二價。

【0065】 R^3 及 R^6 可各自獨立地選自於直鏈或分支的二價伸烷基、氯烷基部

分；包括一或多個選擇性經取代的芳香族基團之部分，諸如-Ar-、-Ar-Ar-、-Ar-CH₂-Ar-、-Ar-O-Ar-、-Ar-SO₂-Ar-或-CH₂-Ar-CH₂-；包括一或多個選擇性經取代的環脂族基團之部分，諸如-Cy-、-CH₂-Cy-、-CH₂-Cy-CH₂-、-Cy-CH₂-Cy-或-Cy-S-Cy-；或二價伸烷基醚部分，諸如-Alk¹-O(Alk²O)_vAlk³-；其中每個Ar各自獨立地係一選擇性經取代的芳基(例如，苯基)；每個Cy各自獨立地係一選擇性經取代的環烷基(例如，環己基)；Alk¹、Alk²及Alk³係相同或不同及各者係二價的直鏈或分支的伸烷基部分(特別是，-CH₂CH₂-及/或-CH(CH₃)CH₂-)；及v係0或1或更大的整數(例如，1-50)。

【0066】例如，R³及/或R⁶可係一直鏈的氯烷基部分，諸如-CH₂CHClCH₂-。例如，R³及/或R⁶可包括一經一或多個Cl或F原子取代的芳香基團。在某些具體實例中，R³及/或R⁶可係-環己基-S-環己基-或-Ar-SO₂-Ar-。

【0067】例如，在某些具體實例中，R³及/或R⁶係-CH₂-Ar-CH₂-及Ar係一芳香基團(例如，苯基)。在其它具體實例中，R³及/或R⁶係二價的伸烷基醚部分，諸如-Alk¹-O(Alk²O)_vAlk³-，其中v係0或1或更大的整數(例如，1-50)及Alk¹、Alk²及Alk³係相同或不同及各者係二價的直鏈或分支的伸烷基部分(特別是，-CH₂CH₂-及/或-CH(CH₃)CH₂-)。在更另一個具體實例中，R³及/或R⁶包括一或多個環脂族部分，例如，R³及/或R⁶可係-環己基-CH₂-環己基-，其中該環己基係二價的環己基部分，其可經取代或未經取代。

【0068】特別是，R³可係-CH₂-Ar-CH₂-，其中Ar係一芳香基團或-環己基-CH₂-環己基-，其中該環己基係二價的環己基部分，其可經取代或未經取代。

【0069】特別是，R⁶可係二價的伸烷基醚部分，諸如-Alk¹-O(Alk²O)_vAlk³-，其中v係0或1或更大的整數(例如，1-50)及Alk¹、Alk²及Alk³係相同或不同及各者係二價的直鏈或分支的伸烷基部分(特別是，-CH₂CH₂-及/或-

CH(CH₃)CH₂-)。

【0070】 R⁴的種類未限制及R⁴通常可係任何型式的二價有機部分(例如，脂肪族或芳香族部分、包含脂肪族及芳香族組分二者的部分、或包括一或多個醚鏈結的脂肪族部分)。該二價有機部分可係烴。特別是，R⁴可選自於直鏈或分支的二價伸烷基、選擇性經取代的芳基(例如，苯基)；或選擇性經取代的環烷基(例如，環己基)。

【0071】 A¹及A²係包括至少一個(甲基)丙烯醯基官能基的部分。在一個具體實例中，A¹及A²可由(甲基)丙烯醯基官能基組成。在另一個具體實例中，A¹及A²可係包括至少一個(甲基)丙烯酸酯官能基的部分。在更另一個具體實例中，A¹及A²可係包括至少一個(甲基)丙烯醯胺官能基的部分。

【0072】 A¹及A²可各自獨立地選自於由下列結構(XIII)-(XXII)之一所組成之群：

-C(=O)-CR^c=CH₂ (XIII)；

-C(=O)-NH-R^b-O-C(=O)-CR^c=CH₂ (XIV)；

-CH₂-CH(OH)-R^b-O-C(=O)-CR^c=CH₂ (XV)；

-CH₂-CH₂-C(=O)-O-R^b-O-C(=O)-CR^c=CH₂ (XVI)；

-C(=O)-NH-R^b-NH-C(=O)-O-R^d-O-C(=O)-CR^c=CH₂ (XVII)；

-C(=O)-R^b-C(=O)-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-[O-R^d-O-CH₂-CH(OH)-CH₂]_q-O-C(=O)-CR^c=CH₂ (XVIII)；

-O-R^d-Y-C(=O)-CR^c=CH₂ (XIX)；

-O-CH₂-CH(OH)-R^b-O-C(=O)-CR^c=CH₂ (XX)；

-NH-R^b-NH-C(=O)-O-R^d-O-C(=O)-CR^c=CH₂ (XXI)；

-C(=O)-O-R^b-O-C(=O)-CR^c=CH₂ (XXII)；

其中每個R^c各自獨立地係H或甲基；

R^b 及 R^d 各者各自獨立地係二價的有機部分；

Y係O或NH；

q係0至10，特別是0或1。

【0073】 當 A^1 及/或 A^2 係根據結構(XIII)、(XIV)、(XVI)、(XVII)或(XVIII)之一時，它們可直接接附至本發明之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物之氧原子或氮原子。

【0074】 當 A^1 及/或 A^2 係根據結構(XV)或(XXII)之一時，它們可直接接附至本發明之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物之氮原子。

【0075】 當 A^1 及/或 A^2 係根據結構(XIX)、(XX)或(XXI)之一時，它們可直接接附至本發明之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物之碳原子(特別是，直接接附至羰基的碳原子)。

【0076】 在一個具體實例中，該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物與結構(IIa)相應，及 A^1 及 A^2 各自獨立地係選自於由結構(XIII)、(XIV)、(XVI)、(XVII)及(XVIII)之一所組成之群，較佳為結構(XVII)及(XVIII)之一，更佳為結構(XVII)。

【0077】 在一個具體實例中，該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物與結構(IIb)或(IIc)相應，及 A^1 及 A^2 各自獨立地係選自於由結構(XIII)、(XIV)、(XV)、(XVI)、(XVII)、(XVIII)及(XXII)之一所組成之群，較佳為結構(XV)、(XVI)、(XVII)及(XXII)之一，更佳為結構(XV)及(XVI)之一。

【0078】 在一個具體實例中，該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物與結構(IIc)相應，及 A^1 及 A^2 各自獨立地係選自於由結構(XIX)、(XX)及(XXI)之一所組成之群，較佳為結構(XX)、(XXI)之一，更佳為結構(XXI)。

【0079】 在一個具體實例中，該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物與結構(IIe)相應，及 A^1 及 A^2 各自獨立地係選自於由結構(XIII)、(XIV)、(XVI)、

(XVII)及(XVIII)之一所組成之群，較佳為結構(XIII)及(XIV)之一，更佳為結構(XIII)。

【0080】 在一個具體實例中，該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物與結構(II_f)相應，及A¹及A²各自獨立地係選自於由結構(XIII)、(XIV)、(XV)、(XVI)、(XVII)、(XVIII)及(XXII)之一所組成之群，較佳為結構(XIII)、(XV)、(XVI)及(XXII)之一，更佳為結構(XII)。

【0081】 在特別的具體實例中，A¹及A²各自獨立地係選自於由下列所組成之群：

-C(=O)C(R⁷)=CH₂；

-C(=O)NH-R⁸-NHC(=O)OCH₂CH(R⁹)OC(=O)C(R¹⁰)=CH₂；及

-C(=O)CH₂CH₂C(=O)OCH₂CH(OH)CH₂O-R¹¹-O-

CH₂CH(OH)CH₂OC(=O)C(R¹²)=CH₂，

其中R⁷、R⁹、R¹⁰及R¹²各自獨立地係H或甲基，及R⁸及R¹¹各者各自獨立地係二價的有機部分。

結構(IIa)

【0082】 與結構(IIa)相應之型式B 經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可係以(甲基)丙烯醯基，特別是以(甲基)丙烯酸酯基團官能化之內酯與二胺的反應產物。例如，該結構(IIa)之型式B 經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可藉由下列獲得：讓內酯開環加成至二胺以獲得一具有羥基末端基團的含醯胺寡聚物，及讓該羥基末端基團反應以引進(甲基)丙烯醯基官能基，特別是(甲基)丙烯酸酯基團。例如，該羥基末端基團可與(甲基)丙烯醯基鹵化物或其合成同等物(諸如，(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐或(甲基)丙烯酸酯)反應。

【0083】 較高官能性聚胺諸如三胺或四胺可取代該二胺以製備一具有類似

於結構(IIa)的結構但是其係分支且包括三或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基，特別是三或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基之寡聚物。

【0084】 例如，合適的內酯包括脂肪族內酯，其係包括4至7員環的環狀酯，諸如 β -丙內酯、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯及 ϵ -己內酯及其組合。該內酯環的一或多個碳原子可經烷基取代。此經烷基取代的內酯之實施例包括 β -丁內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 δ -辛內酯、 γ -壬內酯及 γ -癸內酯。不同內酯的混合物可與該二胺反應。

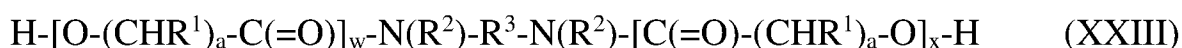
【0085】 該二胺之胺基團可係一級或二級胺基團，且一級胺基團典型較佳。合適的二胺包括脂肪族二胺、芳香族二胺及包括脂肪族及芳香族部分二者的二胺。例如，該二胺可係一芳香族化合物，其中該芳香環諸如苯基環係經二個-CH₂NH₂基團取代(例如，仲荏基二胺)。該二胺亦可包括一或多個雜原子，特別是諸如氧原子。例如，該二胺可包括一或多個醚鏈結，諸如在與通式H₂N-Alk¹-O(Alk²O)_v-Alk³-NH₂相應的二胺化合物中，其中v係0或1或更大的整數(例如，1-50)及Alk¹、Alk²及Alk³係相同或不同及各者係二價的直鏈或分支的伸烷基部分(特別是，-CH₂CH₂-及/或-CH(CH₃)CH₂-)。

【0086】 在該內酯與二胺間之化學計量可如需要或想要般改變以控制存在於該具有結構(IIa)之型式B 經(甲基)丙烯酸酯官能化的含酯胺寡聚物中每分子之結構[C(=O)-(CHR¹)_a-O]單元的數目。例如，每莫耳二胺可與2至10或更多莫耳內酯反應。

【0087】 在該內酯與二胺間想要的反應可未經催化或可使用合適的觸媒促進，諸如例如，酸性觸媒諸如次磷酸。可將該反應混合物加熱至一溫度一段時間以有效達成想要的將內酯加成到該二胺之胺基團上。合適的反應溫度包括例如50 °C至200 °C。合適的反應時間包括例如1至48小時。

【0088】 在該內酯與該二胺間之反應典型將產生一具有羥基末端基團的含

醯胺寡聚物。此中間產物可與結構(XXIII)相應：



其中a、R¹、R²、R³、w及x係如於本文別處所定義。

【0089】該羥基末端基團可以多種方式反應來引進(甲基)丙烯醯基官能基，因此提供想要的與結構(IIa)相應之型式B經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物。例如，該中間產物可與選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯醯基官能化試劑反應：經異氰基官能化的(甲基)丙烯酸酯、經環氧基官能化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯基鹵化物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酸烷基酯。另一種合成方法將係讓結構(XXIII)的中間產物與過量聚異氰酸酯(例如，二異氰酸酯，特別是脂肪族或芳香族二異氰酸酯，諸如二異氰酸異佛爾酮酯或二異氰酸甲苯酯)反應以獲得一經異氰酸酯終端化的含醯胺寡聚物，然後讓該經異氰酸酯官能化的含醯胺寡聚物與(甲基)丙烯酸羥烷基酯諸如(甲基)丙烯酸羥乙酯或與羥烷基(甲基)丙烯醯胺諸如羥丙基(甲基)丙烯醯胺反應。更另一種以(甲基)丙烯醯基來官能化該結構(XXIII)之中間產物的方式將係讓該中間產物與環狀酐(諸如琥珀酸酐)或二羧酸反應以獲得一經羧酸官能化的含醯胺寡聚物，然後讓其與多環氧基化合物諸如二縮水甘油醚及(甲基)丙烯酸或與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯反應。

結構(IIb)

【0090】與結構(IIb)相應之型式B 經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可係以(甲基)丙烯醯基，特別是以(甲基)丙烯酸酯基團或(甲基)丙烯醯胺基團官能化的內醯胺與二胺之反應產物。例如，該結構(IIb)之型式B 經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物可藉由下列獲得：讓內醯胺與二胺開環加成以獲得一具有胺末端基團的含醯胺寡聚物，及讓該胺末端基團反應以引進(甲基)丙烯醯

基官能基，特別是(甲基)丙烯酸酯基團或(甲基)丙烯醯胺基團。例如，該胺末端基團可與(甲基)丙烯醯基鹵化物或其合成同等物(諸如，(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐或(甲基)丙烯酸酯)反應。

【0091】 較高官能性聚胺諸如三胺或四胺可取代該二胺以製備具有類似於結構(IIb)的結構但是其分支且包括三或更多個(甲基)丙烯醯基官能基，特別是三或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基或(甲基)丙烯醯胺官能基之寡聚物。

【0092】 例如，合適的內醯胺包括脂肪族內醯胺，其係包括4至7員環的環狀醯胺，諸如β-丙內醯胺、γ-丁內醯胺、δ-戊內醯胺及ε-己內醯胺、庚內醯胺、及月桂內醯胺、及其組合。該內醯胺環的一或多個碳原子可經烷基取代。不同內醯胺的混合物可與該二胺反應。

【0093】 該二胺可如上述對結構(IIa)所描述般。

【0094】 在該內醯胺與該二胺間之化學計量可如需要或想要般改變以控制存在於該具有結構(IIb)之型式B 經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物中每分子之結構[C(=O)-(CHR¹)_b-NH]單元的數目。例如，每莫耳二胺可與2至10或更多莫耳內醯胺反應。

【0095】 在該內醯胺與該二胺間之想要的反應可在與如上對結構(IIa)所述般相同的條件(存在或缺乏觸媒、反應溫度及反應長度)下進行。

【0096】 在該內醯胺與二胺間之反應典型將產生一具有胺末端基團的含醯胺寡聚物。此中間產物可與結構(XXIV)相應：



其中b、R¹、R²、R³、w及x係如於本文別處所定義。

【0097】 該胺末端基團可以多種方式反應以引進(甲基)丙烯醯基官能基，因此提供想要的與結構(IIb)相應之型式B 經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物。例如，該中間產物可與選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯醯基官能化

試劑反應：經異氰基官能化的(甲基)丙烯酸酯、經環氧基官能化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸鹽基鹵化物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酸烷基酯、經聚(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物(特別是包含至少一個丙烯酸酯基團及至少一個甲基丙烯酸酯基團的那些)、及經環碳酸酯官能化的(甲基)丙烯酸酯。另一種合成方法將係讓該結構(XXIV)之中間產物與過量聚異氰酸酯(例如，二異氰酸酯，特別是脂肪族或芳香族二異氰酸酯，諸如二異氰酸異佛爾酮酯或二異氰酸甲苯酯)反應以獲得經異氰酸酯終端化的含鹽胺寡聚物，然後讓該經異氰酸酯官能化的含鹽胺寡聚物與(甲基)丙烯酸羧基酯諸如(甲基)丙烯酸羧乙酯或羧基(甲基)丙烯酸鹽胺諸如羧基(甲基)丙烯酸鹽胺反應。更另一種以(甲基)丙烯酸鹽基來官能化該結構(XXIV)之中間產物的方式將係讓該中間產物與環狀酐(諸如琥珀酸酐)或二羧酸反應以獲得一經羧酸官能化的含鹽胺寡聚物，然後讓其與多環氧基化合物諸如二縮水甘油醚及(甲基)丙烯酸或與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯反應。

結構(IIc)及(IId)

【0098】 與結構(IIc)或(IId)相應之型式B 經(甲基)丙烯酸鹽基官能化的含鹽胺寡聚物可係以(甲基)丙烯酸鹽基，特別是以(甲基)丙烯酸酯基團或(甲基)丙烯酸鹽胺基團官能化的二胺與環狀酐或二羧酸之反應產物。例如，該結構(IIc)之型式B 經(甲基)丙烯酸鹽基官能化的含鹽胺寡聚物可藉由下列獲得：讓二胺與環狀酐或二羧酸反應以獲得一具有羧酸末端基團之含鹽胺寡聚物，及讓該羧酸末端基團反應以引進(甲基)丙烯酸鹽基官能基，特別是(甲基)丙烯酸酯基團或(甲基)丙烯酸鹽胺基團。在另一個實施例中，該結構(IId)之型式B 經(甲基)丙烯酸鹽基官能化的含鹽胺寡聚物可藉由下列獲得：讓二胺與環狀酐或二羧酸反應以獲得一具有胺末端基團的含鹽胺寡聚物，及讓該胺末端基團反應以引進(甲基)丙烯酸鹽基官能

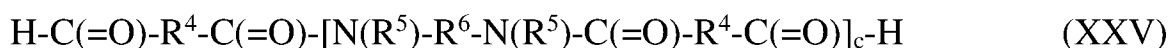
基，特別是(甲基)丙烯酸酯基團或(甲基)丙烯醯胺基團。

【0099】較高官能性聚胺諸如三胺或四胺可取代該二胺以製備一具有類似於結構(IIc)或(IId)的結構但是其分支且包括三或更多個(甲基)丙烯醯基官能基，特別是三或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基或(甲基)丙烯醯胺官能基之寡聚物。

【0100】該酐或二羧酸的 R^4 部分可係飽和或不飽和及可係烴基部分(僅包括碳及氫原子)；但是除了碳及氫原子外，可包括一或多個雜原子(諸如，氧或鹵素原子)。 R^4 可係脂肪族或芳香族或可包括脂肪族及芳香族部分二者。 R^4 可係線性或分支及可包括環結構，諸如環己基。合適的環狀酐包括例如琥珀酸酐($R^4=CH_2CH_2$)、1,2-環己烷二羧酸酐、戊二酸酐、甲基琥珀酸酐、苯基琥珀酸酐及其類似物。合適的二羧酸可係與前述提及的酐相應之化合物，其中該酐環已經以水打開(例如，可使用琥珀酸而非琥珀酸酐)；和通常與結構 $HO-C(=O)-R^4-C(=O)-OH$ 相應的二羧酸。可引用的二羧酸之實施例有1,4-環己基二羧酸、丁二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、十八烷二羧酸及對酞酸及異酞酸，但是亦有二聚化的脂肪酸。

【0101】該二胺可係如上對結構(IIa)的寡聚物所描述般。

【0102】在該二胺與該環狀酐或二羧酸間之反應可產生一具有羧酸末端基團的含醯胺寡聚物。此中間產物(於本文中亦指為醯胺二酸)可與結構(XXV)相應：



其中 c 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係如於本文別處所定義。

【0103】典型來說，將想要控制該反應物的化學計量使得二莫耳環狀酐(或其類似物)與一莫耳二胺反應。因此，如此獲得之反應產物可具有一個衍生自該環狀酐或二羧酸與該二胺的每個胺基團反應之經羧酸官能化的殘基。因此，該醯胺二酸可與下列結構(XXVI)相應：



其中 R^4 、 R^5 及 R^6 係如於本文別處所定義。

【0104】該羧酸末端基團可以多種方式反應以引進(甲基)丙烯酸酯基官能基，因此提供想要的與結構(IIc)相應之型式B經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物。例如，該中間產物可與選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯酸酯基官能化試劑反應：經異氰基官能化的(甲基)丙烯酸酯、經環氧基官能化的(甲基)丙烯酸酯、經羥基官能化的(甲基)丙烯酸酯及經羥基官能化的(甲基)丙烯酸醯胺類。另一種合成方法將係讓該結構(XXV)的中間產物與過量聚異氰酸酯(例如，二異氰酸酯，特別是脂肪族或芳香族二異氰酸酯，諸如二異氰酸異佛爾酮酯或二異氰酸甲苯酯)反應以獲得一經異氰酸酯終端化的含醯胺寡聚物，然後讓該經異氰酸酯官能化的含醯胺寡聚物與(甲基)丙烯酸羥烷酯諸如(甲基)丙烯酸羥乙酯或與羥烷基(甲基)丙烯酸醯胺諸如羥丙基(甲基)丙烯酸醯胺反應。更另一種以(甲基)丙烯酸酯基來官能化該結構(XXV)的中間產物之方式將係讓該中間產物與多環氧基化合物諸如二縮水甘油醚及然後與(甲基)丙烯酸反應。

【0105】任擇地，在該二胺與該環狀酐或二羧酸間之反應可產生一具有胺末端基團的含醯胺寡聚物。此中間產物可與結構(XXVII)相應：



其中 d 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係如於本文別處所定義。

【0106】該胺末端基團可如上對結構(IIb)之寡聚物所描述般反應以引進(甲基)丙烯酸酯基官能基，因此提供想要的與結構(IIc)相應之型式B經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物。

結構(IIe)

【0107】與結構(IIe)相應之型式B 經(甲基)丙烯酸酯基官能化的含醯胺寡聚

物可例如係醯胺二酸與已經以(甲基)丙烯醯基，特別是以(甲基)丙烯酸酯基團官能化的寡(酯-醯胺)二醇之反應產物。例如，該醯胺二酸可如上對結構(IIc)的寡聚物所描述般，藉由讓二胺與環狀酐或二羧酸反應來製備。該寡(酯-醯胺)二醇可例如藉由類似於先前與根據結構(IIa)的型式B 寡聚物之合成有關所描述的方式，將內酯開環加成至二胺來製備。根據本發明的某些態樣，在此製備具有結構(IIe)的寡聚物之方法中所包含的步驟可總整理如下：

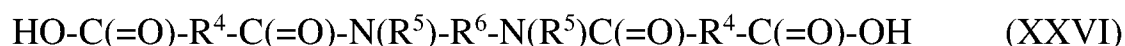
- I. 二胺+環狀酐(或二羧酸)→醯胺二酸；
- II. 內酯+二胺→寡(酯-醯胺)二醇；
- III. 醯胺二酸+寡(酯-醯胺)二醇→經經基官能化的中間物；
- IV. 經經基官能化的中間物+(甲基)丙烯醯基官能化試劑→結構(IIe)經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物。

【0108】 在反應I及II中所使用的二胺可彼此相同或不同。該二胺的胺基團可係一級或二級胺基團，且一級胺基團典型較佳。合適的二胺包括脂肪族二胺、芳香族二胺及包括脂肪族及芳香族部分二者的二胺。例如，該二胺可係一芳香族化合物，其中該芳香環諸如苯基環係經二個-CH₂NH₂基團取代(例如，伸萘基二胺)。該二胺亦可包括一或多個雜原子，特別是諸如氧原子。例如，該二胺可包括一或多個醚鏈結，諸如在與通式H₂N-Alk¹-O(Alk²O)_vAlk³-NH₂相應的二胺化合物中，其中v係0或1或更大的整數(例如，1-50)及Alk¹、Alk²及Alk³係相同或不同及各者係二價的直鏈或分支的伸烷基部分(特別是，-CH₂CH₂-及/或-CH(CH₃)CH₂-)。

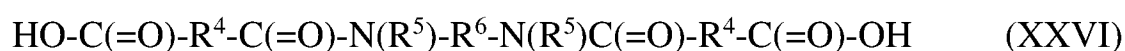
【0109】 較高官能性聚胺諸如三胺或四胺可取代該反應I及/或反應II之二胺以製備一具有類似於結構(IIe)的結構但是其分支且包括三或更多個(甲基)丙烯醯基官能基，特別是三或更多個(甲基)丙烯酸酯基團之寡聚物。

【0110】 關於反應I，該醯胺二酸可如上對結構(IIc)的寡聚物所描述般藉由

讓上述提及的二胺之任何與環狀酐或其合成同等物諸如二羧酸反應來製備。典型來說，將想要控制該反應物的化學計量，使得二莫耳環狀酐(或其類似物)係與一莫耳二胺反應。因此，如此獲得之反應產物可具有一個衍生自該環狀酐與該二胺的每個胺基團反應之經羧酸官能化的殘基。因此，如上對結構(IIc)的寡聚物所描述般，該醯胺二酸可與下列結構(XXV)或(XXVI)相應：



其中 R^4 、 R^5 及 R^6 係如於本文別處所定義；或



其中 R^4 、 R^5 及 R^6 係如於本文別處所定義。

【0111】 該酐或二酸的 R^4 部分可係飽和或不飽和及可係烴基部分(僅包括碳及氫原子)；但是除了碳及氫原子外，可包括一或多個雜原子(諸如，氧或鹵素原子)。 R^4 可係脂肪族或芳香族或可包括脂肪族及芳香族部分二者。 R^4 可係線性或分支及可包括一環結構，諸如環己基。合適的環狀酐包括例如琥珀酸酐($\text{R}^4=\text{CH}_2\text{CH}_2$)、1,2-環己烷二羧酸酐、戊二酸酐、甲基琥珀酸酐、苯基琥珀酸酐及其類似物。合適的二羧酸可係與前述提及的酐相應之化合物，其中該酐環已經以水打開(例如，可使用琥珀酸而非琥珀酸酐)；和通常與結構 $\text{HO-C(=O)-R}^4\text{-C(=O)-OH}$ 相應之二羧酸。

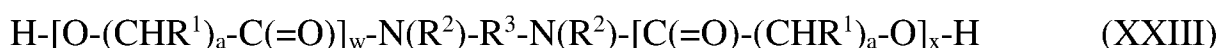
【0112】 關於反應II，合適的內酯係如對結構(IIa)之寡聚物所描述，及包括例如脂肪族內酯，其係包括4至7員環的環狀酯，諸如 β -丙內酯、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯及 ϵ -己內酯及其組合。該內酯環的一或多個碳原子可經烷基取代。此經烷基取代的內酯之實施例包括 β -丁內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 δ -辛內酯、 γ -壬內酯及 γ -癸內酯。不同內酯之混合物可與該二胺反應。

【0113】 在該內酯與該二胺間之化學計量可如需要或想要般改變以控制存在於具有結構(IIe)之型式B 經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物中每分子之

結構[C(=O)(CHR¹)_aO]單元的數目。例如，每莫耳二胺可與2至10或更多莫耳內酯反應。

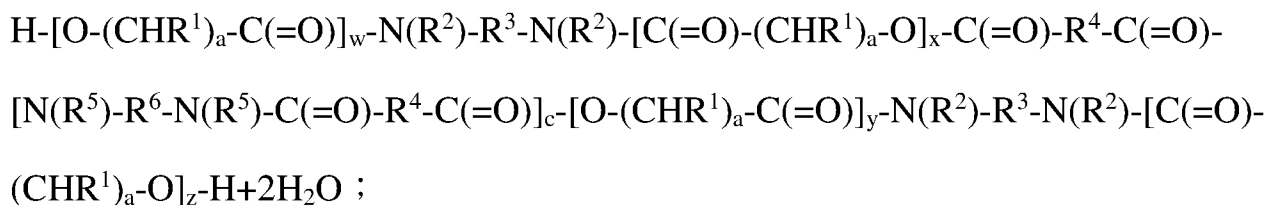
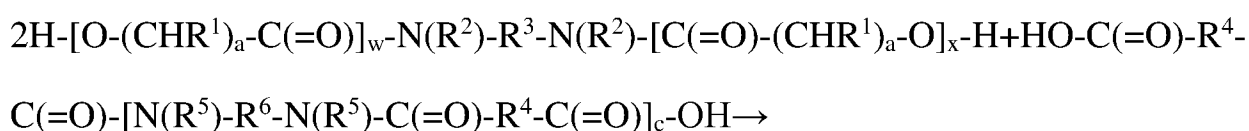
【0114】 在該內酯與該二胺間之想要的反應可未經催化或可使用合適的觸媒促進，諸如例如，酸性觸媒諸如次磷酸。該反應混合物可在一溫度下加熱一段時間以有效達成想要的讓該內酯加成到該二胺的胺基團上。合適的反應溫度包括例如50 °C至200 °C。合適的反應時間包括例如1至48小時。

【0115】 在該內酯與該二胺間之反應典型將產生一具有羥基末端基團的含醯胺寡聚物(於本文中有時指為「寡(酯-醯胺)二醇」)。此中間產物可與如上對結構(IIa)的寡聚物所描述之結構(XXIII)相應：



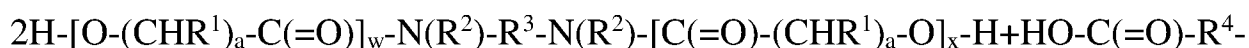
其中a、R¹、R²、R³、w及x係如於本文別處所定義。

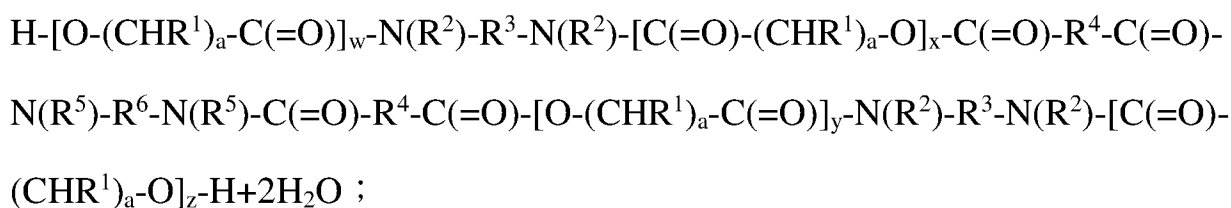
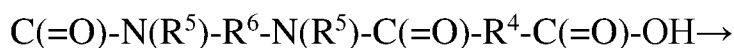
【0116】 關於反應III，該醯胺二酸與寡(酯-醯胺)二醇可以化學計量及在有效讓一分子的寡(酯-醯胺)二醇與在一分子的醯胺二酸上之每個羧酸基團反應的條件下反應，其中該羧酸基團係由該寡(酯-醯胺)二醇酯化。例如，該醯胺二酸與寡(酯-醯胺)二醇之反應可根據下列通用方法進行：



其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、a、c、w、x、y及z係如於本文別處所定義。

【0117】 特別是，該醯胺二酸與寡(酯-醯胺)二醇的反應可根據下列通用方法進行：





其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 a 、 w 、 x 、 y 及 z 係如於本文別處所定義。

【0118】 關於反應IV，該經經基官能化的中間物之經基末端基團可以多種方式反應以引進(甲基)丙烯醯基官能基，因此提供想要的與結構(IIe)相應之型式B 經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，如上對結構(IIa)之寡聚物所描述般。例如，該經經基官能化的中間物可與選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯醯基官能化試劑反應：經異氰基官能化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯基鹵化物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐及(甲基)丙烯酸烷基酯。另一種合成方法將係讓該經經基官能化的中間物與過量聚異氰酸酯(例如，二異氰酸酯，特別是脂肪族或芳香族二異氰酸酯，諸如二異氰酸異佛爾酮酯或二異氰酸甲苯酯)反應以獲得一經異氰酸酯終端化的含醯胺寡聚物，然後讓該經異氰酸酯官能化的含醯胺寡聚物與(甲基)丙烯酸經烷基酯諸如(甲基)丙烯酸經乙酯或與經烷基(甲基)丙烯醯胺諸如經丙基(甲基)丙烯醯胺反應。更另一種以(甲基)丙烯酸酯基團來官能化該經經基官能化的中間物之方法將係讓該經經基官能化的中間物與酐諸如琥珀酸酐反應以獲得一經羧酸官能化的含醯胺寡聚物，然後讓其與多環氧基化合物諸如二縮水甘油醚及(甲基)丙烯酸或與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯反應。

【0119】 特別是，該(甲基)丙烯醯基官能化試劑可選自於(甲基)丙烯醯基鹵化物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐及(甲基)丙烯酸烷基酯。

結構(IIIf)

【0120】 與結構(IIIf)相應之型式B 經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚

物可例如係已經以(甲基)丙烯醯基，特別是以(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯醯胺基團官能化之醯胺二酸與胺終端的聚醯胺之反應產物。該醯胺二酸可例如藉由讓二胺與環狀酐或二羧酸反應來製備，如上對結構(IIc)所描述般。該胺終端的聚醯胺可例如藉由類似於先前與根據結構(IIb)的型式B 寡聚物之合成有關所描述的方式，以內醯胺與二胺之開環加成來製備。特別是，該胺終端的聚醯胺可與該結構(XXIV)之中間產物相應：



其中b、R¹、R²、R³、w及x係如於本文別處所定義。

【0121】 根據本發明的某些態樣，在此製備一具有結構(IIIf)的寡聚物之方法中所包含的步驟可總整理如下：

- I. 二胺+環狀酐(或二羧酸)→醯胺二酸；
- II. 內醯胺+二胺→結構(XXIV)之胺終端的聚醯胺；
- III. 醯胺二酸+結構(XXIV)之胺終端的聚醯胺→經胺官能化的中間物；
- IV. 經胺官能化的中間物+(甲基)丙烯醯基官能化試劑→結構(IIIf)經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物。

【0122】 反應I、II及III可係如上對結構(IIe)的寡聚物所描述般。該反應IV可如上對結構(IIb)的寡聚物所描述般。特別是，該(甲基)丙烯醯基官能化試劑可選自於(甲基)丙烯醯基鹵化物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐及(甲基)丙烯酸烷基酯。

包括經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物之可固化組成物

【0123】 雖然本發明之經(甲基)丙烯醯基官能化的寡聚物(型式A及/或型式B)可本身使用作為可固化組成物(即，能被固化而提供經聚合、固化的材料之組成物)，在本發明的其它態樣中，根據本發明之一或多種經(甲基)丙烯醯基官能

化的含醯胺寡聚物可與一或多種添加劑(即，除了本發明之經(甲基)丙烯酸醯基官能化的含醯胺寡聚物外之物質)配製來提供可固化組成物。例如，此添加劑可包括反應性稀釋劑、除了根據本發明之經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物外之寡聚物(特別是，經(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物)、穩定劑、起始劑(包括光起始劑)、阻光劑、充填劑、顏料及其類似物、及其組合。在該可固化的(甲基)丙烯酸醯基樹脂技藝中已知或使用之任何添加劑亦可與本發明之經(甲基)丙烯酸醯基官能化的含醯胺寡聚物關聯使用來配製對廣泛多種最終用途應用有用的可固化組成物。此添加劑之某些係在下列更詳細地討論。

額外的反應性組分

【0124】 一可固化組成物可配製成包括一或多種能與根據本發明之經(甲基)丙烯酸醯基官能化的含醯胺寡聚物反應之額外組分。也就是說，此額外組分變成共價鍵結進在該可固化組成物固化後所形成之聚合物基質中。此額外的反應性組分典型每分子包括一或多個乙烯化不飽和官能基，特別是每分子一或多個(甲基)丙烯酸醯基官能基，更特別的是每分子一或多個(甲基)丙烯酸酯官能基。該額外的反應性組分在特徵上可具單體性或寡聚性，如在下列更詳細地描述。

【0125】 在該可固化組成物中，根據本發明之經(甲基)丙烯酸醯基官能化的寡聚物與額外的反應性組分(諸如，其它經(甲基)丙烯酸醯基官能化的化合物)之相對量不視為關鍵，及可依該可固化組成物及由彼獲得的固化組成物所尋求之用途及性質而選擇的特別組分而寬廣地改變。例如，該可固化組成物可包含0.5至99.5重量%的根據本發明之經(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物及0.5至99.5重量%的額外反應性組分，以根據本發明之經(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物與額外的反應性組分之總重量為基準。

【0126】 合適的經(甲基)丙烯酸醯基官能化的化合物包括經(甲基)丙烯酸醯基

官能化的單體及經(甲基)丙烯酸鹽基官能化的寡聚物二者，特別是經(甲基)丙烯酸酯官能化的單體及經(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物。

【0127】根據本發明的某些具體實例，除了根據本發明之至少一種經(甲基)丙烯酸鹽基官能化的寡聚物外，該可固化組成物包含至少一種每分子包括一、二或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基之經(甲基)丙烯酸酯官能化的單體。該每分子包括二或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基之經(甲基)丙烯酸酯官能化的單體之有用的實施例包括多羥醇(每分子包括二或更多個例如2至6個羥基之有機化合物)的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。合適的多羥醇之特定實施例包括C₂₋₂₀伸烷基二醇(具有C₂₋₁₀伸烷基的二醇可較佳，其中該碳鏈可經分支，例如，乙二醇、丙二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、四伸甲基二醇(1,4-丁二醇)、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,12-十二烷二醇、環己烷-1,4-二甲醇、雙酚及氫化的雙酚、和其烷氧基化(例如，乙氧基化及/或丙氧基化)的衍生物，其中例如1至20莫耳的環氧烷烴諸如環氧乙烷及/或環氧丙烷已經與1莫耳二醇反應)、二甘醇、甘油、烷氧基化的甘油、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、三羥甲基丙烷、烷氧基化的三羥甲基丙烷、雙三羥甲基丙烷、烷氧基化的雙三羥甲基丙烷、新戊四醇、烷氧基化的新戊四醇、二新戊四醇、烷氧基化的二新戊四醇、環己二醇、烷氧基化的環己二醇、環己二甲醇、烷氧基化的環己二甲醇、降萘烯二甲醇、烷氧基化的降萘烯二甲醇、降萘二甲醇、烷氧基化的降萘二甲醇、包括芳香環的多元醇、環己烷-1,4-二甲醇環氧乙烷加成物、雙酚環氧乙烷加成物、氫化的雙酚環氧乙烷加成物、雙酚環氧丙烷加成物、氫化的雙酚環氧丙烷加成物、環己烷-1,4-二甲醇環氧丙烷加成物、糖醇類及烷氧基化的糖醇類。此多羥醇可完全或部分酯化(以(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酸鹽基氯或其類似物)。如於本文中所使用，用語「烷氧基化」指為一或多種環氧化物諸如環氧乙烷及/或環氧丙烷已經與基礎化合物諸如

多羥基醇的含活性氫基團(例如，羥基)反應而形成一或多個氧伸烷基部分之化合物。例如，每莫耳的基礎化合物可與1至25莫耳的環氧化物反應。根據本發明的某些態樣，所使用之經(甲基)丙烯酸酯官能化的單體在分子量上可相對低(例如，100至1000克/莫耳)。

【0128】 亦可在本發明的可固化組成物中使用已於技藝中知曉之任何經(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物，其限制為該可固化組成物包括至少一種根據本發明之經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物。根據某些具體實例，此寡聚物每分子包括二或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基。此寡聚物之數量平均分子量可寬廣地變化，例如，約500至約50,000克/莫耳。

【0129】 合適的經(甲基)丙烯酸酯官能化的寡聚物包括例如聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、(甲基)丙烯酸環氧酯寡聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、丙烯酸(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚二烯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物及其組合。此寡聚物可經選擇及與一或多種經(甲基)丙烯酸酯官能化的單體組合著使用，以便除了別的屬性外還提高使用本發明之可固化組成物所製備的固化樹脂之彈性、強度及/或模數。

【0130】 範例性聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物與羥基終端的聚酯多元醇之反應產物。該反應方法可進行，使得該聚酯多元醇之全部或基本上全部的羥基已經(甲基)丙烯酸化，特別是在該聚酯多元醇係二官能基的情況中。該聚酯多元醇可藉由多羥基官能性組分(特別是，雙醇)與多元羧酸官能性化合物(特別是，二羧酸及酐)之縮聚反應來製造。該多羥基官能性及多元羧酸官能性組分各者可具有線性、分支、環脂族或芳香族結構及可各別地或以混合物使用。

【0131】 合適的(甲基)丙烯酸環氧酯寡聚物之實施例包括丙烯酸或甲基丙

烯酸或其混合物與縮水甘油基醚或酯的反應產物。例如，該縮水甘油基醚可係雙酚諸如雙酚A或其寡聚物之聚縮水甘油基醚。

【0132】 合適的聚醚(甲基)丙烯酸酯寡聚物包括但不限於丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物與聚醚醇之縮合反應產物，其中該聚醚醇係聚醚多元醇(諸如聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇)。合適的聚醚醇可係包括醚鍵及終端羥基的線性或分支物質。該聚醚醇可藉由環狀醚諸如四氫呋喃或環氧烷烴與起始劑分子之開環聚合來製備。合適的起始劑分子包括水、多羥基官能性材料、聚酯多元醇及胺。

【0133】 能使用在本發明之可固化組成物中的聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物(有時亦指為「胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物」)包括以(甲基)丙烯酸酯末端基團端罩之以脂肪族及/或芳香族聚酯多元醇及聚醚多元醇與脂肪族及/或芳香族聚酯二異氰酸酯及聚醚二異氰酸酯為主的胺基甲酸酯。合適的聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物包括例如脂肪族聚酯基底的胺基甲酸酯二及四丙烯酸酯寡聚物、脂肪族聚醚基底的胺基甲酸酯二及四丙烯酸酯寡聚物、和脂肪族聚酯/聚醚基底的胺基甲酸酯二及四丙烯酸酯寡聚物。

【0134】 在多個具體實例中，該聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物可藉由下列製備：讓脂肪族及/或芳香族二異氰酸酯與OH基團終端的聚酯多元醇(包括芳香族、脂肪族及混合的脂肪族/芳香族聚酯多元醇)、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚有機矽氧烷多元醇(例如，聚二甲基矽氧烷多元醇)、或聚二烯多元醇(例如，聚丁二烯多元醇)或其組合反應以形成經異氰酸酯官能化的寡聚物，然後讓其與經羥基官能化的(甲基)丙烯酸酯諸如丙烯酸羥乙酯或甲基丙烯酸羥乙酯反應以提供終端(甲基)丙烯酸酯基團。例如，該聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物每分子可包括二、三、四或更多個(甲基)丙烯酸酯官能基。

【0135】 合適的丙烯酸(甲基)丙烯酸酯寡聚物(在技藝中有時亦指為「丙烯酸寡聚物」)包括可描述為具有以一或多個(甲基)丙烯酸酯基團官能化(其可在該寡聚物的終端處或懸吊至該丙烯酸骨架)之寡聚性丙烯酸骨架的物質之寡聚物。該丙烯酸骨架可係包含丙烯酸單體的重覆單元之同元聚合物、無規共聚物或嵌段共聚物。該丙烯酸單體可係任何單體性(甲基)丙烯酸酯，諸如(甲基)丙烯酸C₁-C₆烷酯；和經官能化的(甲基)丙烯酸酯，諸如承載羥基、羧酸及/或環氧基的(甲基)丙烯酸酯。該丙烯酸(甲基)丙烯酸酯寡聚物可使用在技藝中已知的任何程序來製備，諸如藉由寡聚化至少一部分以羥基、羧酸及/或環氧基官能化的單體(例如，(甲基)丙烯酸羥烷酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯)以獲得經官能化的寡聚物中間物，然後讓其與一或多種含(甲基)丙烯酸酯反應物反應而引進想要的(甲基)丙烯酸酯官能基。

【0136】 根據本發明的某些具體實例，該可固化組成物除了至少一種根據本發明之經(甲基)丙烯酸酯基官能化的寡聚物外，包含至少一種每分子包括至少一個(甲基)丙烯酸醯胺官能基之經(甲基)丙烯酸醯胺官能化的單體或寡聚物。合適的經(甲基)丙烯酸醯胺官能化的單體及寡聚物之實施例包括丙烯酸醯胺、甲基丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-(2-羥乙基)(甲基)丙烯酸醯胺、N-甲基-N-(2-羥乙基)(甲基)丙烯酸醯胺、N-(2-甲氧基乙基)(甲基)丙烯酸醯胺、N-(2-乙氧基乙基)(甲基)丙烯酸醯胺、N-(2-羥丙基)(甲基)丙烯酸醯胺、N-(3-羥丙基)(甲基)丙烯酸醯胺、N-(2,3-二羥基丙基)(甲基)丙烯酸醯胺、N-(3-甲氧基丙基)(甲基)丙烯酸醯胺、N-甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-丙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-正丁基(甲基)丙烯酸醯胺、N-三級丁基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯酸醯胺、N,N'-仲乙基雙(甲基)丙烯酸醯胺、N,N'-六亞甲基雙(甲基)丙烯酸醯胺、聚乙二醇雙(甲基)丙烯酸醯胺及其組合。

【0137】 範例性經(甲基)丙烯酸鹽基官能化的單體及寡聚物可包括(甲基)丙烯酸鹽胺，諸如丙烯酸鹽胺、甲基丙烯酸鹽胺及經丙基甲基丙烯酸鹽胺、乙氧基化的二(甲基)丙烯酸雙酚A酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯(其中600指出該聚乙二醇部分的大約數量平均分子量)、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸1,12-十二烷二醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、聚丁二烯二丙烯酸酯、二丙烯酸甲基戊二醇酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、乙氧基化的₂二甲基丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化的₃二甲基丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化的₃二丙烯酸雙酚A酯、二甲基丙烯酸環己烷二甲醇酯、二丙烯酸環己烷二甲醇酯、乙氧基化的₁₀二甲基丙烯酸雙酚A酯(其中在「乙氧基化」後之數字係每分子的氧伸烷基部分之平均數目)、二丙烯酸二丙二醇酯、乙氧基化的₄二甲基丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化的₆二甲基丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化的₈二甲基丙烯酸雙酚A酯、烷氧基化的二丙烯酸己二醇酯、烷氧基化的二丙烯酸環己烷二甲醇酯、二丙烯酸十二烷酯、乙氧基化的₄二丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化的₁₀二丙烯酸雙酚A酯、聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇(400)二甲基丙烯酸酯、金屬二丙烯酸酯、經改性的金屬二丙烯酸酯；金屬二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸化的聚丁二烯、丙氧基化的₂二丙烯酸新戊二醇酯、乙氧基化的₃₀二甲基丙烯酸雙酚A酯、乙氧基化的₃₀二丙烯酸雙酚A酯、烷氧基化的二丙烯酸新戊二醇酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、乙氧基化的₂二甲基丙烯酸雙酚A酯、二丙烯酸二丙二醇酯、乙氧基化的₄二丙烯酸雙酚A酯、聚乙二

醇(600)二丙烯酸酯、聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸三環癸烷二甲醇酯、丙氧基化的₂二丙烯酸新戊二醇酯、烷氧基化的脂肪族醇之二丙烯酸酯、三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(2-羥乙基)異氰脲酸酯三丙烯酸酯、乙氧基化的₂₀三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三丙烯酸新戊四醇酯、乙氧基化的₃三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、丙氧基化的₃三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、乙氧基化的₆三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、丙氧基化的₆三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、乙氧基化的₉三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、烷氧基化的三官能基丙烯酸酯、三官能基甲基丙烯酸酯、三官能基丙烯酸酯、丙氧基化的₃三丙烯酸甘油酯、丙氧基化的_{5.5}三丙烯酸甘油酯、乙氧基化的₁₅三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三官能基磷酸酯、三官能基丙烯酸酯、四丙烯酸新戊四醇酯、四丙烯酸雙三羥甲基丙烷酯、乙氧基化的₄四丙烯酸新戊四醇酯、新戊四醇聚氧乙烯四丙烯酸酯、五丙烯酸二新戊四醇酯、五丙烯酸酯、丙烯酸環氧酯寡聚物、甲基丙烯酸環氧酯寡聚物、胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物、胺基甲酸酯甲基丙烯酸酯寡聚物、聚酯丙烯酸酯寡聚物、聚酯甲基丙烯酸酯寡聚物、甲基丙烯酸硬脂酯寡聚物、丙烯酸丙烯酸酯寡聚物、全氟化的丙烯酸酯寡聚物、全氟化的甲基丙烯酸酯寡聚物、胺基丙烯酸酯寡聚物、經胺改性的聚醚丙烯酸酯寡聚物及胺基甲基丙烯酸酯寡聚物。

【0138】 本發明之可固化組成物可選擇性包含一或多種每分子包括單一丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能基之經(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物(於本文中指為「經單(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物」)。可使用在技藝中已知的此等化合物之任何。

【0139】 合適的經單(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物之實施例包括但不限於脂肪族醇的單(甲基)丙烯酸酯(其中該脂肪族醇可係直鏈、分支或脂環族及可係單醇、二醇或多元醇，其限制為僅有一個羥基以(甲基)丙烯酸酯化)；芳香族

醇(諸如酚，包括烷基化的酚)之單(甲基)丙烯酸酯；烷基芳基醇(諸如苄醇)的單(甲基)丙烯酸酯；寡聚性及聚合性二醇(諸如二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇及聚丙二醇)之單(甲基)丙烯酸酯；單烷基醚二醇、寡聚性二醇、聚合性二醇的單(甲基)丙烯酸酯；烷氧基化(例如，乙氧基化及/或丙氧基化)的脂肪族醇之單(甲基)丙烯酸酯(其中該脂肪族醇可係直鏈、分支或脂環族及可係單醇、二醇或多元醇，其限制為該經烷氧基化的脂肪族醇僅有一個羥基以(甲基)丙烯酸酯化)；烷氧基化(例如，乙氧基化及/或丙氧基化)的芳香族醇(諸如烷氧基化的酚)之單(甲基)丙烯酸酯；己內酯單(甲基)丙烯酸酯；及其類似物。

【0140】 下列化合物係合適於使用在本發明的可固化組成物中之經單(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物之特定實施例：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸十四烷酯、(甲基)丙烯酸十六烷酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-及3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-及3-乙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸異苈酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸異苈酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸酚酯、烷氧基化的(甲基)丙烯酸壬基酚酯、環狀三羥甲基丙烷縮甲醛(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三甲基環己醇酯、(甲基)丙烯酸二甘醇單甲基醚酯、(甲基)丙烯酸二甘醇單乙基醚酯、(甲基)丙烯酸二甘醇單丁基醚酯、(甲基)丙烯酸三甘醇單乙基醚酯、乙氧基化的(甲基)丙烯酸月桂酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、及其組合。

【0141】 根據本發明的一個態樣，該與本發明之經(甲基)丙烯醯基官能化的寡聚物組合著使用之可固化組成物的一或多種反應性組分係經選擇，以便提供一均相的可固化組成物，即，單相的可固化組成物(特別是，在25 °C下單相)。此一或多種反應性組分，特別是一或多種經(甲基)丙烯醯基官能化的單體，更特別是一或多種經(甲基)丙烯酸酯官能化的單體，亦可經選擇以便提供一在25 °C下係液體之可固化組成物。此反應性組分之一或多種可作用為反應性稀釋劑，因此降低該可固化組成物的黏度。

穩定劑

【0142】 通常來說，若本發明之可固化組成物欲在使用前貯存一段時間長度時，將想要包括一或多種穩定劑以提供適當的儲存穩定性及閑置壽命。如於本文中所使用，用語「穩定劑」意謂著一阻止或防止存在於該組成物中的(甲基)丙烯醯基官能基在缺乏光化輻射下反應或固化之化合物或物質。但是，將優良的是，選擇該穩定劑的量及型式使得該組成物當曝露至光化輻射時仍然能固化(也就是說，該穩定劑不防止該組成物輻射固化)。典型來說，對本發明之目的有效的穩定劑將分類為自由基穩定劑(即，藉由抑制自由基反應而起作用的穩定劑)。

【0143】 於本發明中，可使用在與經(甲基)丙烯醯基官能化的化合物相關之技藝中已知的任何穩定劑。醯類代表在本發明的上下文中可使用之特別佳的穩定劑型式。如於本文中所使用，用語「醯」包括醯類及氫醯類二者和其醚類，諸如氫醯類的單烷基、單芳基、單芳烷基及雙(羥烷基)醚。氫醯單甲基醚係可使用的合適穩定劑之實施例。

【0144】 穩定劑在該可固化組成物中之濃度將依所選擇使用的特別穩定劑或穩定劑組合及亦依想要的穩定程度及在該可固化組成物中之組分於缺乏穩定

劑下朝向變質的敏感性而變化。但是，典型來說，該可固化組成物係配製成包含50至5000 ppm的穩定劑。

光起始劑

【0145】 在本發明的某些具體實例中，於本文中所描述之可固化組成物包括至少一種光起始劑且可以輻射能量固化。該光起始劑可視為在曝露至輻射(例如，光化輻射)後將形成會初始化存在於該可固化組成物中的有機物質(包括根據本發明之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物)之聚合反應及固化的物種之任何型式的物質。合適的光起始劑包括自由基光起始劑和陽離子光起始劑二者及其組合。

【0146】 該自由基聚合起始劑係當照射時會形成自由基之物質。使用自由基光起始劑特別佳。合適於使用在本發明的可固化組成物中之非為限制的自由基光起始劑型式包括例如安息香類、安息香醯類、乙醯苯類、苄基、苄基縮酮類、蒽醌類、氧化磷類、 α -羥基酮、苯基乙醛酸類、 α -胺基酮、二苯基酮類、噻噸酮類、吡酮類、吡啶衍生物、啡烯(phenazene)衍生物、喹啉衍生物及三吡化合物。

【0147】 除了別的因素以外，該光起始劑的量如可適當地可依所選擇的光起始劑、存在於該可固化組成物中的可聚合物種之量及型式、所使用的輻射來源及輻射條件而改變。但是，典型來說，該光起始劑的量可係0.05%至5%，較佳為0.1%至2重量%，以該可固化組成物的總重量為基準。

其它添加劑

【0148】 取代或除了上述提及的成分外，本發明之可固化組成物可選擇性包括一或多種添加劑。此添加劑包括但不限於抗氧化劑/光穩定劑、阻光/吸光

劑、聚合抑制劑、泡沫抑制劑、助流或平整劑、著色劑、顏料、分散劑(潤溼劑、界面活性劑)、滑動添加劑、充填劑、鏈轉移劑、觸變劑、消光劑、抗衝擊改質劑、蠟或其它多種添加劑，包括習知在塗佈、密封、黏著、模塑、3D列印或油墨技藝中所使用的任何添加劑。

【0149】 本發明之可固化組成物可包含一或多種阻光劑(在技藝中有時指為吸光劑)，特別是若該可固化組成物係欲使用在包括該可固化組成物的光固化之三維列印方法中作為樹脂時。該阻光劑可係在三維列印技藝中已知的任何此物質，包括例如無反應性顏料及染料。該阻光劑可例如係可見光阻光劑或UV阻光劑。合適的阻光劑之實施例包括但不限於二氧化鈦、碳黑及有機紫外光吸收劑，諸如羥基二苯基酮、羥基苯基苯并三唑、草醯替苯胺、二苯基酮、噻噸酮、羥苯基三吡、Sudan I、溴瑞香草酚藍、2,2'-(2,5-噻吩二基)雙(5-三級丁基苯并噻唑)(以商標名稱「Benetex OB Plus」出售)及苯并三唑紫外光吸收劑。

【0150】 該阻光劑的量可如特別的應用可想要或適當般改變。通常來說，若該可固化組成物包括阻光劑時，其存在濃度係0.001至10重量%，以該可固化組成物的重量為基準。

【0151】 有利地，本發明之可固化組成物可配製成無溶劑，即，無任何無反應性揮發性物質(在大氣壓下具有沸點150 °C或較低的物質)。例如，本發明之可固化組成物可包括些微或無無反應性溶劑，例如，少於10%、或少於5%、或少於1%、或甚至0%的無反應性溶劑，以該可固化組成物的總重量為基準。

本發明之經(甲基)丙烯酸酯基官能化的含醯胺寡聚物及包括此經(甲基)丙烯酸酯基官能化的含醯胺寡聚物之可固化組成物的用途

【0152】 如先前提到，根據本發明之可固化組成物可包括一或多種光起始劑及可係可光固化。在本發明的某些其它具體實例中，於本文中所描述之可固

化組成物不包括任何起始劑及可以電子束能量固化(至少部分)。在其它具體實例中，於本文中所描述的可固化組成物包括至少一種當加熱時或於加速劑存在下會分解且可化學固化的自由基起始劑(即，不必將該可固化組成物曝露至輻射)。該至少一種當加熱時或於加速劑存在下會分解的自由基起始劑可例如包含過氧化物或偶氮化合物。用於此目的之合適的過氧化物可包括任何化合物，特別是包括至少一個過氧(-O-O-)部分的任何有機化合物，諸如例如，二烷基、二芳基及芳基/烷基過氧化物、氫過氧化物、過碳酸酯、過酸酯、過酸、醯基過氧化物及其類似物。該至少一種加速劑可包含例如至少一種三級胺及/或一或多種以含金屬的鹽為主之其它還原劑(諸如例如，過渡金屬諸如鐵、鈷、錳、鈆及其類似物的羧酸鹽及其組合)。該加速劑可經選擇以便促進該自由基起始劑在室或周溫下分解而產生活性自由基物種，如此達成該可固化組成物之固化而不必加熱或烘烤該可固化組成物。在其它具體實例中，無加速劑存在及將該可固化組成物加熱至能有效造成該自由基起始劑分解及產生能初始化存在於該可固化組成物中的可聚合化合物固化之自由基物種的溫度。

【0153】 有利地，本發明之可固化組成物可配製成無溶劑，即，無任何無反應性揮發性物質(在大氣壓下具有沸點150 °C或較低的物質)。例如，本發明之可固化組成物可包括些微或無無反應性溶劑，例如，少於10%、或少於5%、或少於1%、或甚至0%的無反應性溶劑，以該可固化組成物的總重量為基準。若在該可固化組成物中使用反應性稀釋劑時，它們可經選擇以便提供該可固化組成物的黏度足夠低，甚至沒有溶劑存在，該可固化組成物可在合適的施加溫度下容易地施加至基材表面而形成一相當薄的均勻層。

【0154】 在本發明的較佳具體實例中，該可固化組成物於25 °C下係液體。在本發明的多個具體實例中，於本文中所描述之可固化組成物係配製成具有黏度少於10,000毫帕·秒(cP)、或少於5000毫帕·秒(cP)、或少於4000毫帕·秒

(cP)、或少於3000毫帕·秒(cP)、或少於2500毫帕·秒(cP)、或少於2000毫帕·秒(cP)、或少於1500毫帕·秒(cP)、或少於1000毫帕·秒(cP)、或甚至少於500毫帕·秒(cP)，如在25 °C下使用Brookfield回轉式黏度計，型號DV-II，使用27號轉軸(其中該轉軸速度典型依黏度而在20至200 rpm間變化)測量。在本發明的優良具體實例中，該可固化組成物之黏度在25 °C下係200至5000毫帕·秒(cP)、或200至2000毫帕·秒(cP)、或200至1500毫帕·秒(cP)、或200至1000毫帕·秒(cP)。但是，在該可固化組成物被加熱至大於25 °C的應用中，諸如在使用具有經加熱的樹脂甕之機器的三維列印操作或其類似應用中，相對高的黏度可提供令人滿意的性能。甚至可將該可固化組成物配製成它們在25 °C下係固體，但是在加熱至它們欲進行加工以形成有用的固化物件之溫度後能液化。

【0155】 於本文中所描述的可固化組成物可係欲接受藉由自由基聚合、陽離子聚合或其它型式的聚合而固化之組成物。在特別的具體實例中，該可固化組成物係經光固化(即，藉由曝露至光化輻射固化，諸如光，特別是可見光或UV光)。該可固化組成物之最終用途應用包括但不限於油墨、塗佈物、黏著劑、積層製造樹脂(諸如3D列印樹脂)、模塑樹脂、密封劑、複合物、抗靜電層、電子應用、可再循環材料、能偵測及對刺激反應之智慧材料、及生理醫學材料。

【0156】 自如於本文中所描述的可固化組成物所製備之固化組成物可使用例如在三維物件(其中該三維物件可基本上由該固化組成物組成或由其組成)、塗佈物件(其中一基材係以一或多層該固化組成物塗佈，包括一基材係由該固化組成物完全包住之囊封物件)、積層或黏附物件(其中該物件的第一組分係藉由該固化組成物積層或黏附至第二組分)、複合物件或印刷物件(其中圖像或其類似物係使用該固化組成物壓印在一基材上，諸如紙、塑膠或含金屬基材)中。

【0157】 根據本發明之可固化組成物的固化可藉由任何合適的方法進行，

諸如自由基及/或陽離子聚合。可於該可固化組成物中存在有一或多種起始劑諸如自由基起始劑(例如，光起始劑、過氧化物起始劑)。在固化前，可使用任何已知的習知方式將該可固化組成物施加至一基材表面，例如，藉由噴灑、刮刀塗佈、輥塗、流延、鼓塗、浸泡、及其類似方式、及其組合。亦可使用一使用轉印方法的間接施加。該基材可係任何商業有關聯的基材，諸如高表面能量基材或低表面能量基材，諸如其各別有金屬基材或塑膠基材。該基材可包含金屬、紙、硬紙板、玻璃；熱塑性塑膠，諸如聚烯烴、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)及其摻合物；複合物、木頭、皮革及其組合。當使用作為黏著劑時，可將該可固化組成物放置在二個基材間，然後固化，該固化組成物因此將該等基材黏接在一起而提供一黏附物件。根據本發明之可固化組成物亦可以大塊方式形成或固化(例如，可將該可固化組成物鑄塑進合適的模具中，然後固化)。

【0158】該固化可藉由對該可固化組成物供應能量來加速或促進，諸如藉由加熱該可固化組成物及/或藉由將該可固化組成物曝露至輻射來源，諸如可見光或UV光、紅外線輻射及/或電子束輻射。因此，該固化的組成物可視作該可固化組成物藉由固化所形成之反應產物。該可固化組成物可藉由曝露至光化輻射來部分固化，且藉由加熱該已部分固化的物件達成進一步固化。例如，自該可固化組成物所形成的物件(例如，3D列印物件)可在溫度40 °C至120 °C下加熱一段5分鐘至12小時的時間。

【0159】可將複數層根據本發明之可固化組成物施加至一基材表面，該複數層可同步固化(例如，藉由曝露至單一劑量的輻射)或可在施加額外的可固化組成物層前，每層依次地固化。

【0160】於本文中所描述的可固化組成物可使用在三維列印及其它積層製造應用中作為樹脂。三維(3D)列印係一種藉由堆積建構材料來製造3D數位模型

的方法。該3D列印物件係使用一物件的電腦輔助設計(CAD)資料，透過相繼地架構與該3D物件的截面相應之二維(2D)層或薄切片產生。立體微影法(SL)係一種型式的積層製造，其中一液體樹脂係藉由選擇性曝露至輻射而硬化以形成每層2D層。該輻射可呈電磁波或電子束形式。最常施加的能量來源有紫外光、可見光或紅外線輻射。

【0161】於本文中所描述之本發明的可固化組成物可使用作為積層製造(例如，3D列印)之樹脂調配物，也就是說，意欲使用在使用積層製造(例如，3D列印)技術來製造三維物件的組成物。此三維物件可係自立式/自撐式及可基本上由根據本發明之已經固化的組成物組成或由其組成。該三維物件亦可係一複合物，其包含至少一種基本上由如先前提到之固化的組成物組成或由其組成之組分，和至少一種包含一或多種除了此固化的組成物外之材料的額外組分(例如，金屬組分或熱塑性組分)。本發明之可固化組成物在數位光列印(DLP)中特別有用，然而亦可使用本發明的可固化組成物來實行其它型式的積層製造(包括三維(3D)列印)方法(例如，SLA，噴墨式)。本發明之可固化組成物可與另一種材料一起使用在三維列印操作中，其中該材料作用為自本發明之可固化組成物所形成的物件之骨架或支撐物。

【0162】因此，本發明之可固化組成物在多種型式的三維製造或列印技術之實行上有用，包括該三維物件之架構係以逐步或逐層方式進行的方法。在此方法中，該層形成可藉由讓該可固化組成物在曝露至輻射諸如可見光、UV或其它光化輻照之作用下凝固(固化)而進行。例如，新層可在該生長物件的頂端表面處或在該生長物件的底部表面處形成。本發明之可固化組成物亦可有利地使用在藉由積層製造來製造三維物件的方法中，其中該方法係連續地進行。例如，該物件可自液體界面製造。此型式的合適方法在技藝中有時指為「連續液體界面(或間相)產品(或列印)」(「CLIP」)方法。此方法係例如在WO

2014/126830 、 WO 2014/126834 、 WO 2014/126837 及 Tumbleston 等人的「Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects」，Science Vol. 347, Issue 6228, pp. 1349-1352 (March 20, 2015)中有描述，此整體揭示全文係以參考之方式併入本文用於全部目的。

【0163】 當在透氧性建造窗口上進行立體微影法時，可能夠在CLIP程序中使用根據本發明之可固化組成物，其藉由在該窗口與該固化的物件當其被製造出時之表面間產生一該可固化組成物之薄的未固化層之含氧「無效區域」來製造物件。在此方法中，使用一固化(聚合)會因分子氧之存在而被抑制的可固化組成物，此抑制典型例如在能藉由自由基機制固化的可固化組成物中觀察到。想要的無效區域厚度可藉由選擇多種控制參數來維持，諸如光子通量及該可固化組成物的光學及固化性質。該CLIP方法藉由將一連續序列的光化輻射(例如，UV)影像(例如，其可藉由數位光處理成像單元產生)投射通過在維持呈液體形式的可固化組成物之槽下的透氧性光化輻射(例如，UV)透明窗口進行。在該前進的(生長)物件下之液體界面係藉由在該窗口上產生之無效區域來維持。該固化物件係在該無效區域上連續抽出該可固化組成物槽，而該槽可藉由將額外量的該可固化組成物進料進該槽中來進行補充以補償被固化及併入該生長物件中之可固化組成物的量。

【0164】 在本專利說明書中，已經以能夠清楚及簡潔書寫出專利說明書的方式描述出具體實例，但是意欲及將察知該等具體實例可多樣地結合或分開而沒有離開本發明。例如，將察知於本文中所描述出的全部較佳特徵皆可適用至本發明於本文中所描述的全部態樣。

【0165】 在某些具體實例中，本發明於此可推斷為排除不顯著影響於本文中所描述出的組成物及方法之基本及新穎特徵的任何元素或方法步驟。額外地，在某些具體實例中，本發明可推斷為排除未於本文中具體指定的任何元素

或方法步驟。

【0166】雖然本發明於此係參照特定具體實例來闡明及描述，本發明不意欲限制至所顯示出的細節。而是，可在申請專利範圍的同等物之範圍及幅度內於細節上製得多種修改而沒有離開本發明。

實施例

實施例1：型式B經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物之合成

步驟1：寡(酯-醯胺)二醇之製備

【0167】將 ϵ -己內酯(342.42克)充入配備有氮氣注入口、機械攪拌器、溫度計及添加漏斗的樹脂壺，及在氮氣下伴隨著攪拌藉由加熱罩加熱至135-140 °C。當該己內酯在加熱時，於烘箱中，將210.36克的亞甲基雙(4-胺基環己烷)預熱至60 °C及充入該添加漏斗。一旦標的溫度到達，在60分鐘之進程內將該二胺充入該己內酯中。允許該反應伴隨著攪拌繼續進行直到全部游離的己內酯已消耗掉，如藉由TLC或HPLC決定。將該寡(酯-醯胺)二醇產物轉移至玻璃廣口瓶及允許冷卻至室溫，於此其形成無色至稍微黃色的針狀結晶。

步驟2：醯胺二酸之製備

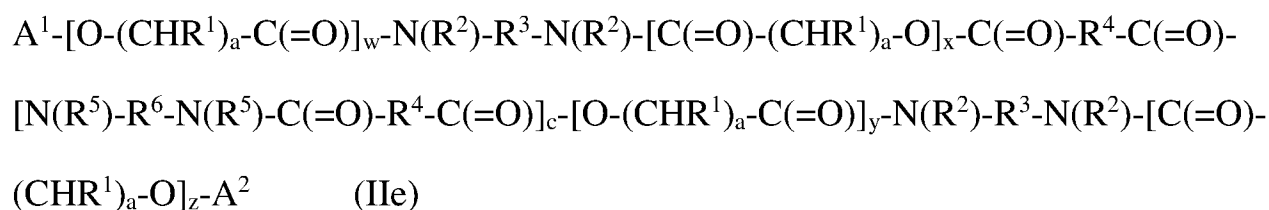
【0168】分別將150克二甲基乙醯胺及50克琥珀酸酐充入一類似於上述樹脂壺所配備者但是加入有迴流冷凝器的1.5升圓底燒瓶，並啟動攪拌器及氮氣流。將Jeffamine[®] EDR-148聚醚胺(37克)充入該添加漏斗中並在1小時的進程內加入至該攪拌的酐溶液；在該進料結束時，藉由爐罩將該混合物加熱至90 °C及允許該混合物反應4小時。在反應4小時後，藉由氣相層析法分析該混合物來決定Jeffamine[®] EDR-148原料之消耗。一旦無法藉由氣相層析法觀察到Jeffamine[®] EDR-148原料，藉由在減壓(約50毫米汞柱，爐罩溫度125-130 °C)下蒸餾移除

N,N-二甲基乙醯胺。

步驟3：型式B經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物之製備

【0169】 將在步驟2中獲得之醯胺二酸再懸浮於650克甲苯中。將在步驟1中所製備的整體部分之寡(酯-醯胺)二醇加入至該醯胺二酸的甲苯懸浮液，及加入20克的苯基硼酸。以Dean-Stark-型式側臂來置換該添加漏斗及在氮氣下加熱迴流該混合物，直到該經中和的反應混合物之羥基數目在76.5-82.5毫克KOH/克的範圍內。一旦達到此值，將該反應混合物冷卻至室溫，轉移至配備有機械攪拌器、溫度計及加熱罩的2升洗滌燒瓶，及以98克20%氫氧化鈉水溶液中中和，將該混合物保持在50 °C下以允許水與有機層分離。拋棄水層。最後，將如此獲得的寡(酯-醯胺)之甲苯溶液轉移至配備有機械攪拌器、噴氣(air sparge)線及溫度計的1升圓底燒瓶。對此溶液加入2.0克MEHQ、53克甲基丙烯醯基氯及52克三乙基胺。在室溫下攪拌此混合物60分鐘，然後加熱至迴流2-2.5 小時伴隨著噴氣。然後，將該混合物冷卻至室溫，過濾過50微米過濾器以移除沈澱物，及以25%氫氧化鈉水溶液清洗。該產物係使用0.70克BHT再抑制及藉由蒸餾與噴氣在減壓下移除甲苯，提供該型式B經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物，如為結晶固體。

【0170】 特別是，如此獲得之產物包括與結構(IIe)相應的型式B經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物：



其中每個 A^1 =甲基丙烯醯基，即， $-C(=O)C(CH_3)=CH_2$ ；每個 $a=5$ ；每個 $R^1=H$ ；每個 $R^2=H$ ；每個 $R^3=-$ 環己基- CH_2 -環己基-，其中環己基=未經取代的環己基部分

分；每個 $R^4 = -CH_2CH_2-$ ；每個 $R^5 = H$ ；及 $R^6 = -CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 。

【0171】 在此實施例中，該 w 、 x 、 y 及 z 的大約值係 $w=x=z \sim 1.5$ ， $y=1$ 及 $c=1$ 。

預示性實施例2：型式A經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物之合成

【0172】 於室溫下，將 α,ω -二胺基聚醯胺12-嵌段-聚(環氧四亞甲基)-嵌段-聚醯胺12之樣品溶解在四氫呋喃中及慢慢加入二當量的甲磺酸甲酯，不允許溫度提高至大於 $35^\circ C$ 。一旦此完成，以二當量的二丙烯酸己烷-1,6-二基酯處理所產生的 α,ω -(N-甲基胺基)聚醯胺12-嵌段-聚(環氧四亞甲基)-嵌段-聚醯胺12溶液。一旦該反應完成，如藉由己烷-1,6-二基二丙烯酸酯之消耗決定，將甲苯加入至該溶液及在真空下伴隨著溫和加熱來移除四氫呋喃。藉由以10%w/w(以甲苯溶液的重量為基準)之25%水性NaOH洗滌來中和所產生之想要的 α,ω -(N-甲基-N-(1-丙烯醯氧基-6-丙酸酯-己烷二基)-聚醯胺12-嵌段-聚(環氧四亞甲基)-嵌段-聚醯胺12之甲苯溶液，及拋棄水層。加入BHT以提供1000 ppm的總抑制劑含量，以寡聚物重量為基準，及在50毫米汞柱/ $80^\circ C$ (額定標的溫度/壓力)下伴隨著噴氣移除甲苯，以提供型式A經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物。

實施例3：型式B經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物之合成

【0173】 將188.18克二異氰酸間-萘二酯、0.05克Reaxis® C716(來自Reaxis的胺基甲酸酯觸媒)及750毫克BHT充入一配備有機械攪拌器、乾空氣噴線、溫度計及加熱罩的1000毫升樹脂壺，及加熱至 $60^\circ C$ 。於 $100^\circ C$ 下熔化276.40克在實施例1的步驟1中所描述之寡(酯-醯胺)二醇並充入該壺中，伴隨著在維持該反應放熱並將溫度提高至 $90-100^\circ C$ 所需要的速率下強烈攪拌。在進料結束時，將該反應器冷卻至 $85^\circ C$ 及在60分鐘內加入65.10克的甲基丙烯酸2-羥乙酯及允許反

應直到殘餘NCO基團係<1000 ppm，如藉由FT-IR決定。

預示性實施例4：型式B經(甲基)丙烯酸酯官能化的含醯胺寡聚物之合成

【0174】 將174.20克在實施例1的步驟2中製備之醯胺二酸及250克N,N-二甲基丙烯酸醯胺充入一配備有機械攪拌器、乾氣體噴線、溫度計、加熱罩、迴流冷凝器及添加漏斗的1000毫升圓底燒瓶。以乾空氣流噴該反應器及將攪拌器設定在150至250 rpm間。將該反應混合物加熱至45 °C及經由添加漏斗在45分鐘的進程內加入130.62克二異氰酸甲苯酯(TDI，異構物的混合物)。一旦該反應完成(如藉由FT-IR監視在~2250公分⁻¹處的異氰酸酯帶來決定)，將300 毫克4-甲氧基酚加入至該混合物。一旦該混合物經再均質化，在60分鐘內加入65.10克甲基丙烯酸2-羥乙酯(HEMA)及允許反應直到殘餘NCO基團<1000 ppm，如藉由FT-IR決定。然後，排出該混合物及以液體樹脂使用。該固體 α,ω -(甲基丙烯酸醯氧基乙基)寡(醯胺)可藉由在減壓與噴氣(約125毫米汞柱@65 °C)下移除N,N-二甲基丙烯酸醯胺而回收。

預示性實施例5：型式B含經(甲基)丙烯酸醯胺官能化的醯胺寡聚物之合成

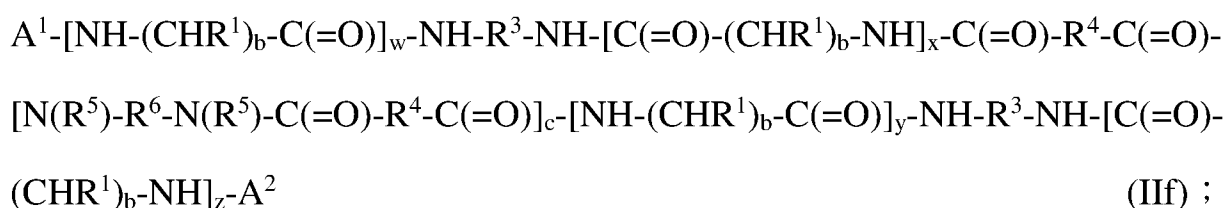
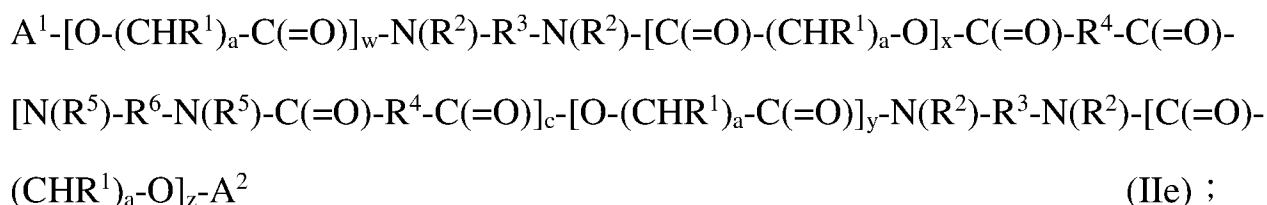
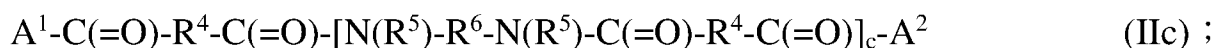
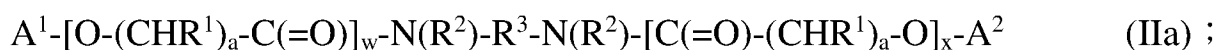
【0175】 遵循實施例4之程序，但是以43.04克甲基丙烯酸來置換65.10克甲基丙烯酸2-羥乙酯以提供 α,ω -(甲基丙烯酸醯基醯胺基)寡(醯胺)。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物係下列任一種：

i.)包含至少一個選自於由聚醯胺6,6嵌段、聚醯胺6,10嵌段、聚醯胺10,10嵌段、聚醯胺6,12嵌段、聚醯胺4,6嵌段、聚醯胺6嵌段、聚醯胺11嵌段及聚醯胺12嵌段所組成之群的聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段，且經至少一個(甲基)丙烯醯基官能基取代；或

ii.)具有結構(IIa)、或結構(IIb)、或結構(IIc)、或結構(IId)、或結構(IIe)、或結構(IIIf)：



其中A¹及A²係相同或不同，且係含(甲基)丙烯醯基的部分；

a係2至5之整數；

b係2至12之整數；

c、d、w、x、y及z係相同或不同，且各者係1或更大的整數；

R¹、R²及R⁵係相同或不同，且各者係H或烷基；及

R^3 、 R^4 及 R^6 係相同或不同，且各者係二價的有機部分。

【請求項2】 如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段；其中每個聚醯胺嵌段具有數量平均分子量400克/莫耳至75,000克/莫耳；且每個非聚醯胺嵌段具有數量平均分子量100克/莫耳至75,000克/莫耳。

【請求項3】 如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段，且該至少一個非聚醯胺嵌段係選自於由下列所組成之群：聚醚嵌段、聚酯嵌段、聚醚-酯嵌段、聚碳酸酯嵌段、聚二烯嵌段及聚有機矽氧烷嵌段。

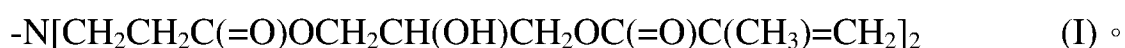
【請求項4】 如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段，且該至少一個非聚醯胺嵌段係選自於由下列所組成之群：聚乙二醇嵌段、聚丙二醇嵌段、聚三亞甲基二醇嵌段、聚四亞甲基二醇嵌段及聚二甲基矽氧烷嵌段。

【請求項5】 如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段，且每個(甲基)丙烯醯基係在一包含至少一個聚醯胺嵌段及至少一個非聚醯胺嵌段的嵌段共聚物片段之終端位置處進行取代。

【請求項6】 如請求項5之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該嵌段共聚物片段具有下列任一種：(i)結構-(A-B)_m-或-(A-B)_n-A-，其中m及n各者係至少1的整數，A係一聚醯胺嵌段且B係一非聚醯胺嵌段；或(ii)結構-A-B-A-，其中A係一聚醯胺嵌段且B係一非聚醯胺嵌段。

【請求項7】 如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段，且該至少一個聚醯胺嵌段具有玻璃轉換溫度30 °C或更高，且該至少一個非聚醯胺嵌段具有玻璃轉換溫度0 °C或較低。

【請求項8】 如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段，且該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物係經至少一個具有結構(I)之含(甲基)丙烯酸酯基團的部分取代：



【請求項9】 如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段，且該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物係：

(A)下列之反應產物：a)一包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段之經胺或羥基官能化的嵌段共聚物；與b)一選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯醯基官能化試劑：經異氰基官能化的(甲基)丙烯酸酯、經環氧基官能化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯基鹵化物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酸烷基酯、經聚(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物及經環碳酸酯官能化的(甲基)丙烯酸酯；

(B)下列之反應產物：a)一包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段之經異氰基官能化的嵌段共聚物；與b)一經羥基官能化的(甲基)丙烯酸酯或經羥基官能化的(甲基)丙烯醯胺；或

(C)一以包含至少一種環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體的至少一種環氧化物端蓋之陰離子聚合的內醯胺。

【請求項10】 一種製造如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚

物之方法，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段，其中該方法包含：

(A)使下列反應：a)一包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段之經胺或羥基官能化的嵌段共聚物；與b)一選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯醯基官能化試劑：經異氰基官能化的(甲基)丙烯酸酯、經環氧基官能化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯基鹵化物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酸烷基酯、經聚(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物及經環碳酸酯官能化的(甲基)丙烯酸酯；

(B)使下列反應：a)一包含至少一個聚醯胺嵌段與至少一個非聚醯胺嵌段之經異氰基官能化的嵌段共聚物；與b)一經羥基官能化的(甲基)丙烯酸酯或經羥基官能化的(甲基)丙烯醯胺；或

(C)以包含至少一種環氧基官能性(甲基)丙烯酸單體之至少一種環氧化物端蓋一陰離子聚合的內醯胺。

【請求項11】如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(IIa)、或(IIb)、或(IIc)、或(IIId)、或(IIe)、或(IIIf)；且 R^1 、 R^2 及 R^5 各者係H。

【請求項12】如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(IIa)或(IIId)，且 $w+x=2-10$ ；或具有結構(IIe)或(IIIf)，且 $w+x+y+z=4-20$ 。

【請求項13】如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(IIa)、或(IIb)、或(IIc)、或(IIId)、或(IIe)、或(IIIf)； R^3 及 R^6 係獨立地選自於直鏈或分支的二價伸烷基、氯烷基部分；包括一或多個選擇性經取代的芳香族基團之部分，諸如-Ar-、-Ar-Ar-、-Ar-CH₂-Ar-、-Ar-O-Ar-、-Ar-SO₂-Ar-或-CH₂-Ar-CH₂-；包括一或多個選

擇性經取代的環脂族基團之部分，諸如-Cy-、-CH₂-Cy-、-CH₂-Cy-CH₂-、-Cy-CH₂-Cy-或-Cy-S-Cy-；或二價的伸烷基醚部分，諸如-Alk¹-O(Alk²O)_vAlk³-；

其中每個Ar獨立地係一選擇性經取代的芳基；

每個Cy獨立地係選擇性經取代的環烷基；

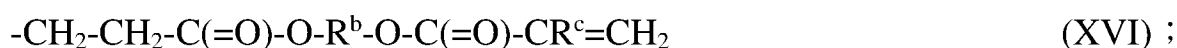
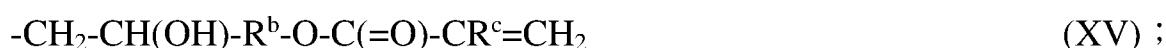
Alk¹、Alk²及Alk³係相同或不同，且各者係二價的直鏈或分支的伸烷基部分；且

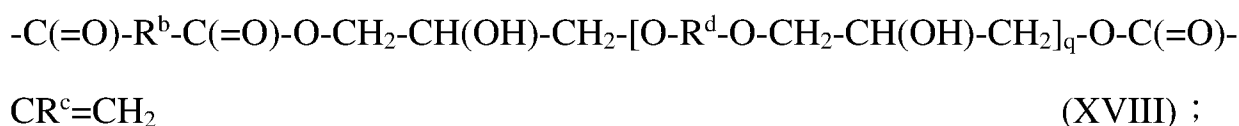
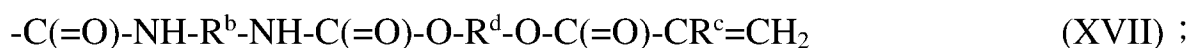
v係0或1或更大的整數。

【請求項14】如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(IIa)、或(IIb)、或(IIe)、或(IIf)；R³係-CH₂-Ar-CH₂-，其中Ar係芳香基團或-環己基-CH₂-環己基-，其中該環己基係二價的環己基部分，其可經取代或未經取代。

【請求項15】如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(IIc)、或(IId)、或(IIe)、或(IIf)；R⁶係二價的伸烷基醚部分，諸如-Alk¹-O(Alk²O)_vAlk³-，其中v係0或1或更大的整數，且Alk¹、Alk²及Alk³係相同或不同，且各者係二價的直鏈或分支的伸烷基部分。

【請求項16】如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(IIa)、或(IIb)、或(IIc)、或(IId)、或(IIe)、或(IIf)；及A¹及A²係選自於由下列結構(XIII)-(XXII)之一所組成之群：





其中每個 R^c 獨立地係H或甲基；

R^b 及 R^d 各者獨立地係二價的有機部分；

Y係O或NH；

q係0至10。

【請求項17】如請求項16之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(IIa)；且 A^1 及 A^2 獨立地係選自於由結構(XIII)、(XIV)、(XVI)、(XVII)及(XVIII)之一所組成之群。

【請求項18】如請求項16之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(IIb)或(IId)；且 A^1 及 A^2 獨立地係選自於由結構(XIII)、(XIV)、(XV)、(XVI)、(XVII)、(XVIII)及(XXII)之一所組成之群。

【請求項19】如請求項16之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(IIc)；且 A^1 及 A^2 獨立地係選自於由結構(XIX)、(XX)及(XXI)之一所組成之群。

【請求項20】如請求項16之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(IIe)；且 A^1 及 A^2 獨立地係選自於由結構(XIII)、(XIV)、(XVI)、(XVII)及(XVIII)之一所組成之群。

【請求項21】如請求項16之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物，其中該經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物具有結構(III_f)；且A¹及A²獨立地係選自於由結構(XIII)、(XIV)、(XV)、(XVI)、(XVII)、(XVIII)及(XXII)之一所組成之群。

【請求項22】一種可固化組成物，其包含至少一種如請求項1之經(甲基)丙烯醯基官能化的含醯胺寡聚物；及至少一種額外組分；及選擇性的一光起始劑。

【請求項23】如請求項22之可固化組成物，其中該至少一種額外組分包含至少一種每分子包括至少一個(甲基)丙烯醯胺官能基之經(甲基)丙烯醯胺官能化的單體或寡聚物。

【請求項24】如請求項22之可固化組成物，其中可該固化組成物係選自於由下列所組成之群：黏著劑、密封劑、塗佈物、三維列印及積層製造樹脂 (additive manufacturing resins)、油墨及模塑樹脂。

【請求項25】一種製造固化的聚合材料之方法，其中該方法包含使用光化輻射來固化如請求項22之可固化組成物。

【請求項26】一種藉由積層製造來製造三維物件的方法，其包含使用如請求項22之可固化組成物來製造該三維物件。