

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94145631

CO9 D5/50 (2006.01)

※ 申請日期：94.12.21

※IPC 分類：B05 D3/66 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於強附著型塗層製備之方法

3/14 (2006.01)

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF STRONGLY ADHERENT COATINGS

CO8H Z/46 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

席巴特製品化學股份有限公司/CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 柯克 尼可利/ KERKER, NICOLE

2. 威特林 漢斯-彼得 / WITTLIN, HANS-PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士貝斯爾·克里貝克街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, Switzerland

國 稷：(中文/英文)

瑞 士/ Switzerland

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 海優力 帕斯卡爾/HAYOZ, PASCAL

2. 伊爾格 史帝芬/ILG, STEPHAN

國 稷：(中文/英文)

瑞 士/ Switzerland

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. EPC; 2004, 12, 22; 04106822. 2

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種用以於無機或有機之基材上製備強附著型塗層之方法，其中，於第一步驟

a) 低溫電漿、電暈放電或火焰係於無機或有機之基材上作用，於第二步驟

b) 一或多種之所定義之光起始劑或所定義之光起始劑與含有至少一乙烯不飽和基之單體之混合物，或前述物質之溶液、懸浮液或乳化液被塗敷(較佳係於正常壓力)至無機或有機之基材，於第三步驟

c) 使用適合方法，此等前述物質被乾燥及/或以電磁波照射，及選擇性地，於第四步驟，

d) 於經如此預處理之基材上塗敷進一步之塗層。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a process for the production of strongly adherent coatings on an inorganic or organic substrate, wherein in a first step

a) a low-temperature plasma, a corona discharge or a flame is caused to act on the inorganic or organic substrate, in a second step

b) one or more defined photoinitiators or mixtures of defined photoinitiators with monomers, containing at least one ethylenically unsaturated group, or solutions, suspensions or emulsions of the afore-mentioned substances, are applied, preferably at normal pressure, to the inorganic or organic substrate, in a third step

c) using suitable methods those afore-mentioned substances are dried and/or irradiated with electromagnetic waves and, optionally, in a fourth step

d) on the substrate so pretreated is applied a further coating.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種於無機或有機之基材上製備強附著型塗層之方法，其中，低溫電漿處理、電暈放電處理、
5 臭氧化、紫外線照射或火焰處理於無機或有機之基材上進行，一或多種之光起始劑於一般壓力施用至無機或有機之基材，且以光起始劑預塗覆之基材塗覆最後塗層、印刷墨水等。本發明亦係有關於新穎之光起始劑。

【先前技術】

10 塗層(例如，整理劑、漆、隔離層、印刷墨水或附著劑)於無機或有機之基材上(特別是於非極性基材上，諸如，聚乙烯、聚丙烯或含氟聚烯烴)之附著性質經常係不適當。基於此原因，額外處理需被進行以達成令人滿意之結果。附著性可藉由先塗覆特別之底塗層(所謂之底漆)，然後，於其
15 上僅塗敷所欲塗層而改良。

進一步可能性在於使欲被塗覆之基材曝置於電漿處理或電暈處理，然後，使其塗覆，可使以，例如，丙烯酸酯單體之接枝處理方法於此二操作之間進行(J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 31, 1307-1314 (1993))。

20 低溫電漿之製備及藉由電漿輔助沈積薄的有機或無機之層(二者皆係於真空條件下及於一般壓力下)已知一段時間。基本原理及應用係描述於，例如，H. Suhr 之 Plasma Chem. Plasma Process 3(1), 1, (1983)。

亦已知塑料表面可接受電漿處理，且因此，其後塗敷

之整理劑展現對塑料基材之改良附著性。此係由 H. J. Jacobasch 等人描述於 Farbe + Lack 99(7), 602-607 (1993) 之於真空條件下之低溫電漿，及由 J. Friedrich 等人描述於 Surf. Coat. Technol. 59, 371-6(1993) 之於真空至最高達一般壓力 5 條件範圍之電漿，低溫電漿改變成電暈放電。

一種相似於開始時述及種類之方法係自 WO 00/24527 得知。此方法描述基材以於真空中之光起始劑之立即式蒸氣沈積及接枝之電漿處理。但是，缺點係蒸氣沈積需使用真空裝置，且因為低沈積速率，而並非極有效率且不適於 10 具有高生產速之工業應用。相似方法係揭示於 WO 03/064061。

於此技藝需要可於實際上被輕易進行且以裝置而言並不昂貴之用於預處理基材之方法，藉此，此等基材之其後塗覆被改良。

15 【發明內容】

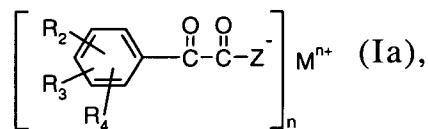
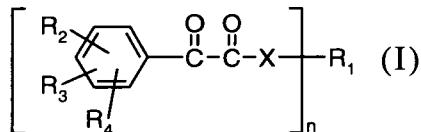
現已發現具有特別佳附著性之塗層可藉由於基材接受電漿處理(低壓及/或一般壓力之電漿)、電暈處理或火焰處理後塗敷一特別之光起始劑至欲被塗覆之基材，選擇性進行乾燥，及照射如此處理過之基材而獲得。形成之塗層展 20 現驚人之良好附著性。

因此，本發明係有關於一種用以於無機或有機之基材上製備強附著型塗層之方法，其中

a) 低溫電漿處理、電暈放電處理、臭氧化或紫外線照射或火焰處理係於無機或有機之基材上進行，

b)一或多種之光起始劑或光起始劑與含有至少一乙烯不飽和基之單體及/或寡聚物之混合物，或前述物質之溶液、懸浮液或乳化液被塗敷至無機或有機之基材，及

5 c)使用適合方法，此等前述物質選擇性地被乾燥及/或以電磁波照射，特徵在於在步驟b)係使用至少一如下化學式I或Ia之光起始劑，



其中，

n係1至4之數值；

10 X係O、S或NR₅；

Z係O或S；

R₁，當n係1時，係氫、C₁-C₅₀烷基、C₂-C₂₄烯基、C₃-C₂₅環烷基；以一或多個X₂間斷之C₂-C₂₅₀烷基；以一或多個X₂間斷之C₂-C₂₄烯基；以一或多個X₂間斷之C₃-C₂₅環烷基；

15 其中，該等C₁-C₅₀烷基、C₂-C₂₄烯基、C₃-C₂₅環烷基；以一或多個X₂間斷之C₂-C₂₅₀烷基；以一或多個X₂間斷之C₂-C₂₄烯基；以一或多個X₂間斷之C₃-C₂₅環烷基；係選擇性地以一或多個A取代；

或R₁係苯基，選擇性地以A₁取代；

20 或，當X係NR₅時，R₅及R₁與N-原子一起可形成一環，除N-原子外可選擇性地包含另外之NR₅基；

R₁，當n係2時，係二價連接基；

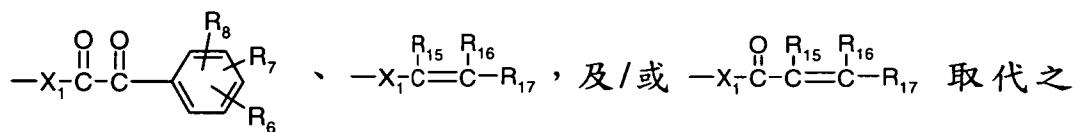
R_1 ，當 n 為 3 時，係三價連接基；

R_1 ，當 n 為 4 時，係四價連接基；

M 為 n 價陽離子；

A 為 $-X_1-C\overset{R_{15}}{=}\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 、 $-X_1-C\overset{O}{=}\overset{R_{15}}{C}\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 、 OR_9 、 SR_9 、 $NR_{10}R_{11}$ 、鹵素、

5 未經取代之苯基，或以一或多個 C_1-C_{24} 烷基、 C_3-C_{25} 環烷基、 C_2-C_{24} 烯基、 C_2-C_{24} 炔基、苯基、 OR_9 、 SR_9 、 COR_9 、 $COOR_9$ 、 $OCOR_9$ 、 $CON_{10}R_{11}$ 、 $OCONR_{10}R_{11}$ 、



苯基；

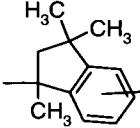
10 A_1 為 C_1-C_{24} 烷基、以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{24} 烯基； C_2-C_{24} 烯基、以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{24} 烯基； C_3-C_{25} 環烷基；以一或多個 X_2 間斷之 C_3-C_{25} 環烷基；其中，該等 C_1-C_{24} 烷基、以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{24} 烯基、 C_2-C_{24} 烯基；以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{24} 烯基； C_3-C_{25} 環烷基；及以一或多個 X_2 間斷之 C_3-C_{25} 環烷基；選擇性地可以一或多個 C_2-C_{24} 炔基、苯基、 OR_9 、 SR_9 、 $-COR_9$ 、 $COOR_9$ 、 $-X_1-C\overset{R_{15}}{=}\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ ，及 / 或

$-X_1-C\overset{O}{=}\overset{R_{15}}{C}\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 取代；

或 A_1 為 $-X_1-C\overset{R_{15}}{=}\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 、 $-X_1-C\overset{O}{=}\overset{R_{15}}{C}\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 、 OR_9 、 SR_9 、 $NR_{10}R_{11}$ 、未經取代之苯基，或以一或多個 C_1-C_{24} 烷基、 C_2-C_{24} 烯基、

20 C_3-C_{25} 環烷基、 C_2-C_{24} 炔基、苯基、 OR_9 、 SR_9 、 COR_9 、 $COOR_9$ 、 $OCOR_9$ 、 $CON_{10}R_{11}$ 、 $OCONR_{10}R_{11}$ 、 $-X_1-C\overset{R_{15}}{=}\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ ，及 / 或
 $-X_1-C\overset{O}{=}\overset{R_{15}}{C}\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 取代之苯基；

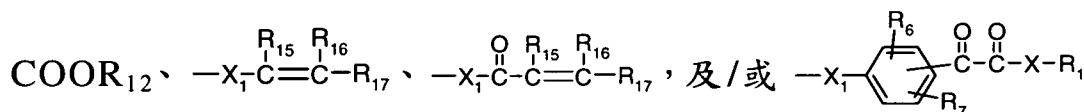
R_2 、 R_3 及 R_4 彼此個別係氫、鹵素、 CN 、 C_1-C_{24} 烷基、以一

或多個 X₂間斷之 C₂-C₂₄烷基；C₂-C₂₄烯基、一或多個 X₂間斷之 C₂-C₂₄烯基；C₃-C₂₅環烷基；以一或多個 X₂間斷之 C₃-C₂₅環烷基；其中，該等 C₁-C₂₄烷基、以一或多個 X₂間斷之 C₂-C₂₄烷基、C₂-C₂₄烯基、以一或多個 X₂間斷之 C₂-C₂₄烯基、C₃-C₂₅環烷基，及以一或多個 X₂間斷之 C₃-C₂₅環烷基；選擇性地以一或多個 C₂-C₂₄炔基、苯基、鹵素、OR₉、SR₉、NR₁₀R₁₁、COR₉、COOR₉、OCOR₉、N(R₅)COR₉、CON(R₅)R₉、
 $-X_1-C=\overset{R_{15}}{C}=\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ ，及/或 $-X_1-\overset{O}{C}=\overset{R_{15}}{C}=\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 取代；
或 R₂、R₃ 及 R₄ 係 $-X_1-C=\overset{R_{15}}{C}=\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 、 $-X_1-\overset{O}{C}=\overset{R_{15}}{C}=\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 、

10 OCOR₉、N(R₅)COR₉、CON(R₅)R₉、未經取代之苯基，或以一或多個 OR₉、SR₉、NR₁₀R₁₁、COR₉、COOR₉、OCOR₉、N(R₅)COR₉、CONR₁₀R₁₁、OCONR₁₀R₁₁、C₁-C₂₄烷基、C₂-C₂₄烯基、C₃-C₂₅環烷基、C₂-C₂₄炔基、苯基、 $-X_1-C=\overset{R_{15}}{C}=\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 及/
15 或 $-X_1-\overset{O}{C}=\overset{R_{15}}{C}=\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ 取代之苯基；
或 R₂ 及 R₃ 一起形成 C₁-C₆烷撐基，或 R₂ 及 R₃ 一起形成苯環，其係縮合至與其附接之苯基環；
R₅ 具有當 n 級 1 時對 R₁ 所示意義之一；或 R₅ 係 $-X_1-\overset{O}{C}=\overset{R_{15}}{C}=\overset{R_{16}}{C}-R_{17}$ ；
X₁ 係直接鍵、O、S 或 NR₁₂；
20 X₂ 係 O、S、NR₁₂、CO、COO、OCO、CONR₁₂、NR₁₂CO、OCONR₁₂、NR₁₂COO、NR₁₂CONR₁₃、SO、SO₂、CR₁₂=CR₁₃、C≡C、N=C-R₁₂、R₁₂C=N、-CH₂--CH₂-、苯撐基；或以 A₁

取代之苯撐基；

R_6 、 R_7 及 R_8 彼此個別具有與對 R_2 、 R_3 及 R_4 所示者相同之意義；

R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 彼此個別係氫、 C_1-C_{24} 烷基；以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{24} 烷基； C_2-C_{24} 烯基；以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{24} 烯基； C_3-C_{25} 環烷基；以一或多個 X_2 間斷之 C_3-C_{25} 環烷基；其中，該等 C_1-C_{24} 烷基；以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{24} 烷基； C_2-C_{24} 烯基；以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{24} 烯基； C_3-C_{25} 環烷基；及以一或多個 X_2 間斷之 C_3-C_{25} 環烷基；選擇性地係以一或多個 C_2-C_{24} 炔基、苯基、鹵素、 CN 、 OR_{12} 、 SR_{12} 、 COR_{12} 、



取代；

或 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 彼此個別係未經取代之苯基，或以一或多個 COR_{12} 、 $COOR_{12}$ 、 $OCOR_{12}$ 、 $CONR_{13}R_{14}$ 、 $OCONR_{13}R_{14}$ 、 C_1-C_{24} 烷基、 C_2-C_{24} 烯基、 C_3-C_{25} 環烷基、 C_2-C_{24} 炔基、苯基、 OR_{12} ， SR_{12} 、 $-X_1-C(=O)R_{15}R_{16}-C-R_{17}$ ，及/或 $-X_1-C(=O)R_{15}R_{16}-C=C-R_{17}$ 取代之苯基；或 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 彼此個別係未經取代之苯基- C_1-C_4 -烷基，或以一或多個 COR_{12} 、 $COOR_{12}$ 、 $OCOR_{12}$ 、 $CONR_{13}R_{14}$ 、 $OCONR_{13}R_{14}$ 、 C_1-C_{24} 烷基、 C_3-C_{25} 環烷基、 C_2-C_{24} 烯基、 C_2-C_{24} 炔基、苯基、 OR_{12} 、 SR_{12} 、 $-X_1-C(=O)R_{15}R_{16}-C-R_{17}$ ，及/或 $-X_1-C(=O)R_{15}R_{16}-C=C-R_{17}$ 取代之苯基- C_1-C_4 烷基；

R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 彼此個別係氫、苯基、 C_1-C_{24} 烷基；以一或多個 X_3 間斷之 C_2-C_{24} 烷基； C_2-C_{24} 烯基；以一或多個 X_3 間斷之

C_2-C_{24} 烯基； C_3-C_{25} 環烷基；以一或多個 X_3 間斷之 C_3-C_{25} 環烷基；其中，該等苯基、 C_1-C_{24} 烷基；以一或多個 X_3 間斷之 C_2-C_{24} 烷基； C_2-C_{24} 烯基；以一或多個 X_3 間斷之 C_2-C_{24} 烯基； C_3-C_{25} 環烷基；及以一或多個 X_3 間斷之 C_3-C_{25} 環烷基係選擇

5 性地以一或多個 OH 或鹵素取代；

X_3 係 O、S 或 NR_5 ；且

R_{15} 、 R_{16} 及 R_{17} 彼此個別係氫、 C_1-C_{24} 烷基、 CH_2-COOH 、 $COOH$ ，或苯基。

本發明進一步係有關於如上所述之方法，其中

10 d) 一進一步之塗層(例如，墨水、漆或金屬層或附著劑層或隔離層)被塗敷並乾燥或固化。

此方法係簡單進行且每單位時間能有高生產量。

【實施方式】

於依據本發明之方法，於光起始劑或其於溶劑或單體內之溶液或分散液已塗敷至已經電漿、電暈、臭氧化、紫外線或火焰預處理後之基材後，及於用以蒸發掉所用之任何溶劑之任何乾燥步驟後，光起始劑之固著步驟係藉由曝置於紫外線/可見光而進行。於本申請案之內容中，”乾燥”一辭包含二種變化，移除溶劑及固著光起始劑。

20 於上述較佳方法之步驟c)，乾燥(即，移除溶劑)係選擇性地。此步驟可被省略，例如，當未使用溶劑時。步驟c)之藉由電磁波(特別是紫外線/可見光輻射)照射而固著光起始劑需被進行。

上述方法中之處理步驟b)較佳係於一般壓力下進行。

若，於處理步驟b)，光起始劑與單體或/及寡聚物之混合物被使用，一或多種光起始劑與一或多種之單體之混合物之使用係較佳。

於真空條件下獲得電漿之可能方式係時常描述於文
5 獻。電能可藉由感應或電容裝置偶合。其可為直流電或交
流電；交流電之頻率範圍可為數kHz至最高達MHz之範圍。
微波範圍(GHz)之電力供應亦可能。

電漿製備原理及維持係描述於，例如，上述之H. Suhr
之評論文章。

10 作為主要之電漿氣體，可使用，例如，He、氰、氛、
N₂、O₂、H₂、CO₂、水蒸氣或空氣。

依據本發明之方法本身關於電能之偶合並不具敏感
性。

此方法可以批次式(例如，於轉鼓內)或連續式(於膜、
15 纖維或機織織物)進行。此等方法係已知，且係描述於習知
技藝。

此方法亦可於電暈放電條件下進行。電暈放電係於一
般壓力條件下產生，使用之離子化氣體最經常係空氣。但
是，原則上，其它氣體及混合物亦可能，例如，於COATING
20 Vol. 2001, No. 12, 426, (2001)中所述。空氣作為電暈放電之
離子化氣體之優點係操作可於開放至外部之裝置內進行
且，例如，膜可經由放電電極間連續地拉伸。此方法之安
排係已知，且係描述於，例如，J. Adhesion Sci. Technol. Vol
7, No. 10, 1105, (1993)。三維工作件可以電漿噴射處理，輪

廓係，例如，藉由機械手臂輔助而依循。

基材之火焰處理係熟習此項技藝者所知。相對應之產業裝置(例如，用於膜之火焰處理)係可購得。於此一處理，膜係於冷卻之圓筒狀滾輪上運送經由火焰處理裝置(其係由呈平行配置之一連串的火爐所組成)，一般係沿著圓筒狀滾輪之整個長度。細節可於火焰處理裝置之製造商之小冊子中發現(例如，esse CI, flame treaters, Italy)。選擇之參數係受控於欲被處理之特別基材。例如，火焰溫度、火焰強度、停留時間、基材與火爐間之距離、燃燒氣體之性質、空氣壓力、濕度係與研討中之基材相符合。作為火焰氣體，可使用，例如，甲烷、丙烷、丁烷，或70%丁烷與30%丙烷之混合物。

臭氧化程序係熟習此項技藝者所知，且係，例如，描述 於 Ullmans Encyclopedia of Industrial Research, Wiley-VCH Verlag GmbH 2002, chapter “Ozone”；或 R.N. Jagtap 之 Popular Plastics and Packaging, August 2004。

紫外線照射係如下對於步驟c)或d)所述般進行。
於依據本發明之方法，於步驟a)，電漿、電暈或火焰之處理係較佳。於步驟a)之特別較佳者係電暈處理。
欲被處理之無機或有機之基材可為任何固體型式。此基材較佳係機織織物、纖維、膜或三維工作件之型式。基材可為，例如，熱塑性、彈性體、固有交聯或交聯之聚合物、金屬、金屬氧化物、陶瓷材料、玻璃、皮或織物。

以電漿、電暈或火焰處理之型式預處理基材可，例如，

於纖維或膜之擠塑後立即地進行，且亦可於膜拉伸後直接進行。

基材可已由提供者以電暈、電漿或火焰預處理。有利地，於依據本發明之方法之步驟b)之組成物塗敷前，此等
5 基材可以電暈、電漿或火焰再次處理。即，無論基材之先前處理(例如，由提供者)，依據本發明之方法之所有個別之步驟a)-c)或a)-d)可被進行。

無機或有機之基材較佳係熱塑性、彈性體、固有交聯或交聯之聚合物、陶瓷材料或玻璃，或金屬，特別是熱塑
10 性、彈性體、固有交聯或交聯之聚合物。

熱塑性、彈性體、固有交聯或交聯之聚合物之例子係如下所列示。

1. 單及二烯烴之聚合物，例如，聚丙烯，例如，雙軸位向之聚丙烯(BOPP)、聚異丁烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊
15 烯-1、聚異戊間二烯或聚丁二烯，及環烯烴(例如，環戊烯或降冰片烯)之聚合產物；及聚乙烯(可選擇性地被交聯)，例如，高密度聚乙烯(HDPE)、高分子量之高密度聚乙烯(HDPE-HMW)、超高分子量之高密度聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯
20 (LDPE)，及線性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)，及(ULDPE)。

例如於前段落中述及之聚烯烴(即，單烯烴之聚合物)，特別是聚乙烯及聚丙烯，可藉由各種方法製備，特別是藉由下列方法：

a) 藉由自由基聚合反應(一般係於高壓及高溫)；

b) 藉由催化劑，催化劑一般係含有一或多種之IVb、Vb、Vib 或 VIII 族金屬。此等金屬一般具有一或多個配位體，諸如，氧化物、鹵化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基、5 烯基，及/或芳基，其可為 π -或 σ -配位。此等金屬錯合物可為自由或固著至載劑(例如，活性氯化鎂、氯化鈦(III)、氧化鋁或氧化矽)。此等催化劑可溶解或不溶於聚合反應介質。催化劑可以其本身於聚合反應中呈活性，或進一步之活化劑可被使用，例如，金屬烷化物、金屬氫化物、金屬10 烷基鹵化物、金屬烷基氧化物或金屬烷基噁烷，金屬可為 Ia、Iia 及/或 IIIa 族之元素。活化劑可被改質，例如，藉由另外之酯、醚、胺或矽烷基醚基。此等催化劑系統一般係稱為菲利普、標準油(Standard Oil Indiana)、齊格勒(-那塔)、TNZ(杜邦)、茂金屬或單一位置催化劑(SSC)。

15 2. 於1)所述之聚合物之混合物，例如，聚丙烯與聚異丁烯、聚丙烯與聚乙烯之混合物(例如，PP/HDPE、PP/LDPE)，及不同型式聚乙烯之混合物(例如，LDPE/HDPE)。

3. 單及二烯烴之彼此或與其它乙烯基單體之共聚合20 物，例如，乙烯/丙烯之共聚物、線性低密度聚乙烯(LLDPE)及其與低密度聚乙烯(LDPE)之混合物、丙烯/丁烯-1之共聚物、丙烯/異丁烯之共聚物、乙烯/丁烯-1之共聚物、乙烯/己烯之共聚物、乙烯/甲基戊烯之共聚物、乙烯/庚烯之共聚物、乙烯/辛烯之共聚物、丙烯/丁二烯之共聚物、異丁烯/

異戊間二烯之共聚物、乙烯/丙烯酸烷酯之共聚物、乙烯/
甲基丙烯酸烷酯之共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯之共聚物及其
與一氧化碳之共聚物，或乙烯/丙烯酸之共聚物及其鹽(離聚
物)，及乙烯與丙烯及二烯(諸如，己二烯、二環戊二烯或乙
5 叉基降冰片烯)之三元共聚物；及此等共聚物彼此或與於1)
所述聚合物之混合物，例如，聚丙烯-乙烯/丙烯之共聚物、
LDPE-乙烯/乙酸乙烯酯之共聚物、LDPE-乙烯/丙烯酸之共
聚物、LLDPE-乙烯/乙酸乙烯酯之共聚物、LLDPE-乙烯/丙
烯酸之共聚物，及交替式或無規式結構之聚烯-一氧化碳之
10 共聚物，及其與其它聚合物(例如，聚醯胺)之混合物。

4. 煙樹脂(例如，C₅-C₉)，包含其氫化改質物(例如，增
稠劑樹脂)及聚烯及澱粉之混合物。

5. 聚苯乙烯、聚(對-甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯與二烯或丙烯衍生物之共聚
15 物，例如，苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基
丙烯酸烷酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷酯及甲基丙烯酸烷
酯、苯乙烯/馬來酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；由苯
乙烯共聚物及另一聚合物(例如，聚丙烯酸酯、二烯聚合物
或乙烯/丙烯/二烯之三元共聚物)組成之高衝擊強度混合
20 物；及苯乙烯之嵌段共聚物，例如，苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、
苯乙烯/異戊間二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯，或
苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯。

7. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯之接枝共聚物，例如，苯乙烯
於聚丁二烯上、苯乙烯於聚丁二烯/苯乙烯或聚丁二烯/丙烯

睛共聚物上、苯乙烯及丙烯腈(或甲基丙烯腈)於聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯於聚丁二烯上；苯乙烯及馬來酸酐於聚丁二烯上；苯乙烯、丙烯腈及馬來酸酐或馬來酸醯亞胺於聚丁二烯上；苯乙烯及馬來酸醯亞胺於聚丁二烯上、苯乙烯及丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯於聚丁二烯上、苯乙烯及丙烯腈於乙烯/丙烯/二烯三元共聚物上、苯乙烯及丙烯腈於聚丙烯酸烷酯或聚甲基丙烯酸烷酯上、苯乙烯及丙烯腈於丙烯酸酯/丁二烯共聚物上，及其與 6)所述共聚物(諸如，例如，以所謂之 ABS、MBS、ASA 或 10 AES 聚合物所知者)之混合物。

8. 含鹵素之聚合物，例如，聚氯丁二烯、氯化橡膠、氯化及溴化之異丁烯/異戊間二烯之共聚物(鹵丁基橡膠)、氯化或氯磺酸化之聚乙烯、乙烯及氯化乙烯之共聚物、表氯醇之同聚物及共聚物，特別是含鹵素之乙烯基聚合物，例如，聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯；及其共聚物，諸如，氯乙烯/偏氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯，或偏氯乙烯/乙酸乙烯酯。

9. 自 α,β -不飽和酸及其衍生物衍生之聚合物，諸如，聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯，或聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯醯胺，及以丙烯酸丁酯耐衝擊改質之聚丙烯腈。

10. 於 9)所述之單體彼此或與其它不飽和單體之共聚物，例如，丙烯腈/丁二烯之共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷酯之共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷酯之共聚物、丙烯腈/鹵化乙烯之共聚物，或丙烯腈/甲基丙烯酸烷酯/丁二烯之三元共

聚物。

11. 自不飽和醇及胺或其醯基衍生物或乙縮醛衍生之聚合物，諸如，聚乙烯醇、聚乙烯基乙酸酯、硬脂酸酯、苯甲酸酯或馬來酸酯、聚乙烯基丁醛、聚酞酸烯丙酯、聚烯
5 丙基蜜胺；及其與第 1 點所述烯烴之共聚物。

12. 環狀醚之同聚物及共聚物，諸如，聚烯二醇、聚乙
烯化氧、聚丙烯化氧，或其與雙縮水甘油基醚之共聚物。

13. 聚乙縮醛，諸如，聚氧甲撐，及含有例如乙烯化氧
之共單體之聚氧甲撐；以熱塑性聚胺基甲酸酯、丙烯酸酯
10 或 MBS 改質之聚乙縮醛。

14. 聚苯擰之氧化物及硫化物，及其與苯乙烯聚合物或
聚醯胺之混合物。

15. 自於一方面具有羥端基且另一方面具有脂族或芳
香族之聚異氰酸酯之聚醚、聚酯及聚丁二烯衍生之聚胺基
15 甲酸酯，及其起始產物。

16. 自二胺及二羧酸及/或自氨基羧酸或相對應之內醯
胺衍生之聚醯胺及共聚醯胺，諸如，聚醯胺 4、聚醯胺 6、
聚醯胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚醯胺 11、聚
醯胺 12，自間-二甲苯、二胺及己二酸衍生之芳香族聚醯
20 胺；自六甲擰基二胺及異酞酸及/或對苯二甲酸及選擇性之
作為改質劑之彈性體製備之聚醯胺，例如，聚-2,4,4-三甲基
六甲擰基對苯醯胺或聚間苯擰基異酞醯胺。上述聚醯胺與
聚烯烴、烯烴共聚物、離聚物或化學鍵結或接枝之彈性體
之嵌段共聚物；或與聚醚，例如，與聚乙二醇、聚丙二醇

或聚四甲撐基二醇。亦係以EPDM或ABS改質之聚醯胺或共聚醯胺；及於加工處理期間縮合之聚醯胺("RIM聚醯胺系統")。

17. 聚尿素、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、
5 聚酯醯亞胺、聚海因及聚苯并咪唑。

18. 自二羧酸及二醇及/或自羥基羧酸或相對應之內酯衍生之聚酯，諸如，聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚-1,4-二甲基醇環己烷對苯二甲酸酯、聚羥基苯甲酸酯，及自具有羥端基之聚醚衍生之嵌段聚醚酯；及以
10 聚碳酸酯或MBS改質之聚酯。

19. 聚碳酸酯及濛酯碳酸酯。

20. 聚砜、聚醚砜，及聚醚酮。

21. 自一方面係醛且另一方面係酚、尿素或蜜胺衍生之交聯聚合物，諸如，酚-甲醛、尿素-甲醛，及蜜胺-甲醛樹
15 脂。

22. 乾燥及非乾燥之醇酸樹脂。

23. 自飽和及不飽和之二羧酸與聚羥基醇之共聚酯衍生之不飽和聚酯樹脂，及作為交聯劑之乙烯基化合物，及其含鹵素之難燃性改質物

20 24. 自經取代之丙烯酯(例如，自環氧丙烯酸酯、胺甲酸酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯)衍生之交聯丙烯樹脂。

25. 與蜜胺、樹脂、尿素樹脂、異氰酸酯、異氰脲酸酯、聚異氰酸酯或環氧樹脂交聯之醇酸樹脂、聚酯樹脂及丙烯酸酯樹脂。

26. 自脂族、環脂族、雜環或芳香族之縮水甘油基化合物衍生之交聯環氧樹脂，例如，雙酚-A二縮水甘油醚、雙酚-F二縮水甘油醚之產物，其係使用慣用硬化劑(諸如，酐或胺)且具有或不具加速劑而交聯。

5 27. 天然聚合物，諸如，纖維素、天然橡膠、明膠或以其聚合物同系化學改質衍生物，諸如，纖維素之乙酸酯、丙酸酯及丁酸酯，及纖維素醚，諸如，甲基纖維素；及松香樹脂及衍生物。

10 28. 上述聚合物之混合物(聚摻合物)，例如，PP/EPDM、聚醯胺/EPDM或ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/熱塑性PUR、PC/熱塑性PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6 及共聚物、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS，或PBT/PET/PC。

15 基材可為純化合物或含有至少一如上列示之化合物之化合物混合物。

基材亦可為含有至少一如上列示之組份之多層結構，其係藉由，例如，共同擠塑、塗覆、層合、噴濺等而獲得。

基材可為三維物件之上層或本體材料。

20 基材可於本發明之處理步驟前選擇性地化學或物理方式預處理。

基材可為，例如，汽車、卡車、船、航空器、機器外殼等之塑料零件，例如，保險桿、主體部或其它工作物件，或基材可為，例如，建築物內部或分部之塑料零件。此等

例子絕非限制所欲方法之其它應用。

基材可為，例如，於商業印刷領域者、饋紙式或網印、海報、月曆、表格、標籤、包箔、帶材、信用卡、傢俱花邊等。基材不限於非食品領域用途。基材亦可為，例如，
5 用於營養品領域之材料，例如，作為食品；化妝品、藥品等之包裝。

若基材已依據本發明方法預處理，亦可，例如，使一般係彼此具差的相容性之基材可彼此附著性接合或層合。

基材較佳係，例如，由諸如DOW、ExxonMobil、Avery、
10 UCB、BASF、Innovia、Klocke Gruppe、Raflatac、Treofan 等之製造商於產品目錄或網際網路上發表之標籤及膜出版者。

於本發明內容，紙亦需被瞭解係固有交聯之聚合物，特別是卡紙板型式，其可另外以，例如，Teflon®塗覆。此
15 等基材係，例如，可購得。

熱塑性之交聯或固有交聯之塑料較佳係聚烯烴、聚醯胺、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯或丙烯/蜜胺、醇酸或聚胺甲酸酯之表面塗層。

聚碳酸酯、聚酯、聚乙烯及聚丙烯係作為純化合物或
20 多層系統之主化合物特別佳者。

塑料可為，例如，膜、射出成型物件、擠塑工作件、纖維、毛氈或機織織物之型式。

作為無機基材，特別考量者係玻璃、陶瓷材料、金屬氧化物及金屬。其可為矽酸鹽及半金屬或金屬氧化物玻

璃，其較佳係層型式或粉末型式(較佳係具有 10 nm 至 2000 μm 之平均顆粒直徑)。顆粒可為緻密性或多孔性。氧化物及矽酸鹽之例子係 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 NiO 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、矽石凝膠、黏土及沸石。較佳之無機基材，除金屬 5 外，另外係矽石凝膠、氧化鋁、氧化鈦及玻璃，及其等之混合物。

作為金屬基材，特別考量者係 Fe 、 Al 、 Ti 、 Ni 、 Mo 、 Cr 及鋼合金。

適用於依據本發明之方法之光起始劑係具如上所示之 10 化學式 I 或 Ia。該化學式 I 或 Ia 之光起始劑於步驟 b) 係特別適合且毫無選擇地。

化學式 I 及 Ia 中不同基定義之取代基之意義係於下解釋。

$\text{C}_1\text{-C}_{50}$ 烷基係線性或分枝，且係，例如， $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 、
15 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基。例子係甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、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、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、十五烷基。

20 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基及 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基具有如上對 $\text{C}_1\text{-C}_{50}$ 烷基所示者相同意義至最高達相對應之 C 原子數。

以一或多個 X_2 (即以 O、S、 NR_{12} 、CO、COO、OCO、
 CONR_{12} 、 NR_{12}CO 、 OCONR_{12} 、 NR_{12}COO 、 $\text{NR}_9\text{COR}_{10}$ 、SO、

SO_2 、 $\text{CR}_{12}=\text{CR}_{13}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{N}=\text{C}-\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_{12}\text{C}=\text{N}$ 、苯撐基及/或以 A_1 取代之苯撐基)間斷之 $\text{C}_2-\text{C}_{250}$ 烷基，係間斷 1-125 次，例如，1-120、1-100、1-80、1-60、1-50、1-30、1-20、1-15、1-12、1-7 次或一次或二次。烷基係線性或分枝。此產生諸

5 如 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{H}_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}=\text{C}(\text{R}_{13})-\text{C}(\text{H}_2)-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-\text{CH}_2-$ ，
 其中， $y = 1-60$ ， $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 或
 10 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 之結構單元。間斷之 O- 原子係非連續。若 atoms X_2 係 O，間斷烷基之結構單元可自傳統之聚乙二醇或聚丙二醇，或二不鍵之度之聚四氫呋喃衍生。較佳係此等結構衍生自可購得之聚乙二醇、聚丙二醇及聚四氫呋喃，例如，對於聚乙二醇係具最高達 35000 之
 15 MW，對於聚丙二醇係最高達 35000 之 MW，且對於聚四氫呋喃係最高達 50000 之 MW。

經間斷之 $\text{C}_2-\text{C}_{250}$ 烷基係，例如， $\text{C}_2-\text{C}_{200}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{180}-$ 、
 $\text{C}_2-\text{C}_{150}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{125}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{100}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{80}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{50}-$ 、 C_2-C_{24} 烷基。以一或多個 X_2 間斷之 $\text{C}_2-\text{C}_{200}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{180}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{150}-$ 、
 20 $\text{C}_2-\text{C}_{125}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{100}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{80}-$ 、 $\text{C}_2-\text{C}_{50}-$ 、 C_2-C_{24} 烷基具有與對於以一或多個 X_2 間斷之 $\text{C}_2-\text{C}_{250}$ 烷基所示者相同之意義至最高達相對應之 C- 原子數。

相似意義應用於以 X_3 間斷之 C_2-C_{24} 烷基。

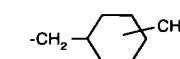
若任何彼此組合之定義導致連續O-原子，此等需被考量於本申請案內容之化學式I及Ia之化合物中排除。

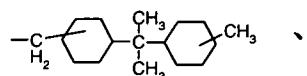
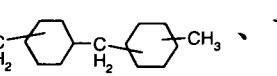
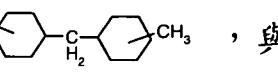
C₂-C₂₄烯基係單或多不飽和之線性或分枝狀，且係例如，C₂-C₁₂-、C₂-C₁₀-、C₂-C₈-、C₂-C₆-或C₂-C₄烯基。例子係
5 烯丙基、甲基烯丙基、乙烯基、1,1-二甲基烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1,3-戊二烯基、5-己烯基或7-辛烯基，特別是烯丙基或乙烯基。

以一或多個X₂間斷之C₂-C₂₄烯基產生如對於經間斷之烷基所述之相似單元，其中，一或多個烷撐基單元會以不
10 飽和單體取代，即，經間斷之烯基係單或多不飽和且係線性或分枝狀。

相似意義應用於以X₃間斷之C₂-C₂₄烯基。

C₃-C₂₅環烷基係，例如，C₄-C₁₂-、C₅-C₁₀環烷基。例子係環丙基、環戊基、環己基、環辛基，環十二烷基，特別
15 是環戊基及環己基，較佳係環己基。本申請案內容中之C₃-C₂₅環烷基亦被瞭解係至少包含一環之烷基。例如，甲基

-環戊基、甲基-或二甲基之環己基、、

、、，與橋接或

稠環系統，例如，、等，亦意指被此用辭所涵蓋。

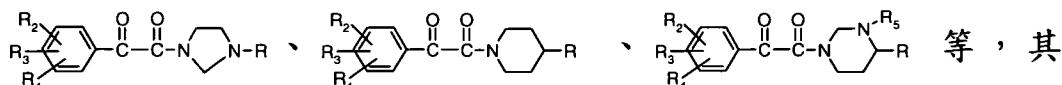
20 C₂-C₂₄炔基係單或多不飽和之線性或分枝狀，且係，例如，C₂-C₈-、C₂-C₆-或C₂-C₄炔基。例子係乙炔基、丙炔基、丁炔基、1-丁炔基、3-丁炔基、2-丁炔基、戊炔基、己炔基、

2-己炔基、5-己炔基、辛炔基等。

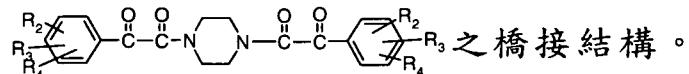
苯基-C₁-C₄-烷基係，例如，苯甲基、苯基乙基、α-甲基苯甲基、苯基丁基，或α,α-二甲基苯甲基，特別是苯甲基。

5 經取代之苯基係取代一至四次，例如，一次、二次或三次，特別是一次。取代基係，例如，於苯基環之2-、3-、4-、2,4-、2,6-、2,3-、2,5-、2,4,6-、2,3,4-、2,3,5-位置。

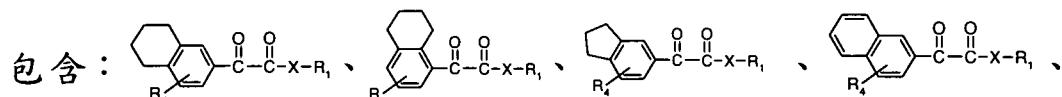
當X係NR₅，R₅及R₁與N-原子一起可形成一環，其除N-原子外選擇性地包含另一NR₅基，例如，下列結構被形成，

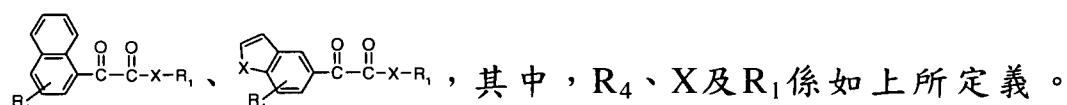
10  等，其

中，R係，例如，如上定義之A基，R₂、R₃、R₄係如上所定義。若n係2，例如，如上定義所述之如



若R₂及R₃一起形成C₁-C₆烷撐基或R₂及R₃一起形成縮和扇與其附接之苯基環之苯環，例如，下列種類之結構被

15 包含：



鹵素係氟、氯、溴及碘，特別是氟、氯及溴，較佳係氟及氯。

20 若烷基以鹵素取代一或多次，則，於烷基上具有，例

如，1至3或1或2個鹵素取代基。

作為n-價陽離子之M係，例如，M₁，單價陽離子，M₂，二價陽離子，M₃，三價陽離子，或M₄，四價陽離子。

M係，例如，氧化態+1之金屬陽離子，諸如，Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺、“鎘”陽離子，諸如，銨、鏌、碘鎘或硫鎘陽離子，氧化態+2之金屬陽離子，諸如，Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺，氧化態+3之金屬陽離子，諸如，Al³⁺，氧化態+4之金屬陽離子，諸如，Sn⁴⁺或Ti⁴⁺。鎘陽離子之例子係銨、四烷基銨、三烷基芳基銨、二烷基二芳基銨、三芳基烷基銨、四芳基銨、四烷基鏌、三烷基芳基鏌、二烷基二芳基鏌、三芳基烷基鏌、四芳基鏌、四芳基鏌，例如，N⁺R₁₈R₁₉R₂₀R₂₁或P⁺R₁₈R₁₉R₂₀R₂₁，其中，R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁彼此個別係氫、C₁-C₂₀烷基、苯基；以OH或苯基取代之C₁-C₂₀烷基；以OH或C₁-C₄烷基取代之苯基。

M₁係，例如，氧化態+1之金屬陽離子，N⁺R₁₈R₁₉R₂₀R₂₁或P⁺R₁₈R₁₉R₂₀R₂₁，其中，R₁₈、R₁₉、R₂₀、R₂₁彼此個別係氫、C₁-C₂₀烷基、苯基；以OH或苯基取代之C₁-C₂₀烷基；以OH或C₁-C₄烷基取代之苯基。

M₁較佳係Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺、N⁺R₁₈R₁₉R₂₀R₂₁或P⁺R₁₈R₁₉R₂₀R₂₁；特別是Li⁺、Na⁺、K⁺、N⁺R₁₈R₁₉R₂₀R₂₁或P⁺R₁₈R₁₉R₂₀R₂₁。

M₂係，例如，氧化態+2之金屬陽離子；諸如，Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、M₂較佳係Mg²⁺或Ca²⁺。

M₃係氧化態+3之金屬陽離子；諸如，Al³⁺；

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

M_4 係氧化態 +4 之金屬陽離子；諸如， Sn^{4+} 或 Ti^{4+} 。

用於此等基之定義之上述例子基於所請求之範圍被認為係例示說明且非限制性。

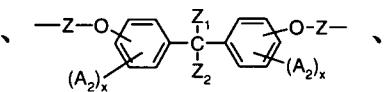
本內容中之“及 / 或”或“或 / 及”等辭係意指表示不僅所
5 定義之選擇物(取代基)之一者可存在，而且定義之選擇物
(取代基)之數者亦可一起，即，不同選擇物(取代基)之混合
物。

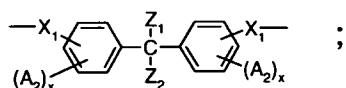
“至少”一辭係意指定義一或多於一，例如，一或二或
三，較佳係一或二。

10 “選擇性地經取代”一辭意指所述及之基係未經取代或
經取代。

於整份說明書及其後之申請專利範圍，除非內容有其它需要外，“包含”一辭，或變化用辭，被瞭解意含包含所述之整數或步驟，或整數或步驟之族群，但並未排除任何
15 其它之整數或步驟，或整數或步驟之族群。

R_1 當 n 係 2 時，係作為二價連接基，例如， $C_{1-C_{50}}$ 烷撐基；以 X_2 間斷之 $C_{2-C_{50}}$ 烷撐基； $C_{2-C_{50}}$ 烯撐基；以 X_2 間斷
 $C_{2-C_{50}}$ 烯撐基； $C_{4-C_{25}}$ 環烷撐基；以 X_2 間斷之 $C_{3-C_{25}}$ 環烷撐基；苯撐基、聯苯撐基，其中，該 $C_{1-C_{50}}$ 烷撐基；以 X_2 間
20 斷之 $C_{2-C_{50}}$ 烷撐基； $C_{2-C_{50}}$ 烯撐基；以 X_2 間斷之 $C_{2-C_{50}}$ 烯撐基； $C_{4-C_{25}}$ 環烷撐基；以 X_2 間斷之 $C_{3-C_{25}}$ 環烷撐基；苯撐基及聯苯撐基選擇性地以一或多個 A_2 取代；

或 R_1 ，當 n 係 2 時，係 Z 、 $CO-Z-CO$ 、、



或 R_1 ，當 n 為 2 且 X 為 NR_5 時，係與 R_5 一起形成包含二個作為雜原子之 N - 原子之脂族環；

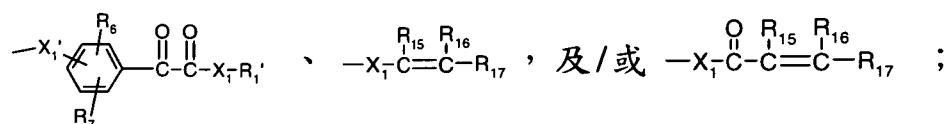
x 為 0 至 3 之整數，較佳係 0 或 1，特別是 0；

5 Z 為 C_2-C_{250} 烷撐基；以 O 間斷之 C_2-C_{250} 烷撐基；其中， C_2-C_{250} 烷撐基及以 O 間斷之 C_2-C_{250} 烷撐基皆係選擇性地以 A_2 取代；

Z_1 及 Z_2 彼此個別係氫或 C_1-C_{20} 烷基，較佳係 H 或 C_1-C_4 烷基，特別是 H 或甲基；

10 A_2 為 OR_9 、 SR_9 、 $NR_{10}R_{11}$ 、 $COOR_9$ 、 COR_9 、 $OCOR_9$ 、 $CONR_{10}R_{11}$ 、 $OCONR_{10}R_{11}$ 、 CN 、鹵素、 C_5-C_{12} 環烷基、苯基、苯基- C_1-C_4 烷基；以 C_1-C_{12} 烷基、鹵素、 CN 、 OR_{12} 、

SR_{12} 或 $NR_{13}R_{14}$ 取代之苯基；或 A_2 為 $-X_1-C(=O)-C(=O)-R_7$ 、



15 X_2 具有如上所示之意義之一；

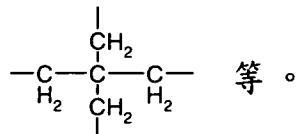
R_1' 具有當 n 為 1 時對於 R_1 所示意義之一；且

X_1' 具有如上對於 X_1 所示意義之一。

R_1 當 n 為 3 時，係三價連接基，例如，係烷三基，選擇

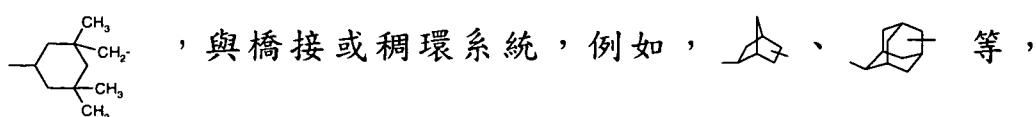
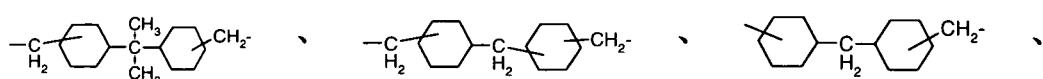
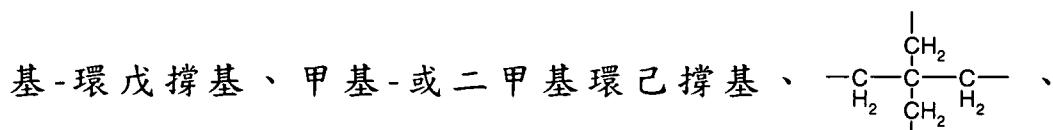
性地以，例如， OH 取代，諸如， $-C(\overset{OH}{H})-\overset{OH}{C}-$ 、 $-C(\overset{CH_2}{H_2})-\overset{C_2H_5}{C}-C(\overset{CH_2}{H_2})-$ 等；

20 R_1 當 n 為 4 時，係四價連接基，例如，係烷四基，諸如，



$\text{C}_1\text{-C}_{50}$ 烷撐基意指 $\text{C}_1\text{-C}_{50}$ 烷二基，例如， $\text{C}_1\text{-C}_{25^-}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{12^-}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{8^-}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷撐基。該烷撐基係線性或分枝。例子係甲撐基、乙撐基、丙撐基、異丙撐基、丁撐基、戊撐基、己撐基、庚撐基、2,4,4-三甲基戊撐基、2-乙基己撐基、辛撐基、壬撐基、癸撐基、十二烷撐基、十四烷撐基、十五烷撐基、十六烷撐基、十八烷撐基、二十烷撐基、十五烷撐基。 $\text{C}_1\text{-C}_{25^-}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{12^-}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{8^-}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷撐基具有與對於 $\text{C}_1\text{-C}_{50}$ 烷撐基所示者相同意義且最高達相對應之 C- 原子數。

$\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 環烷撐基($\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 環烷二基)係，例如， $\text{C}_4\text{-C}_{25^-}$ 、 $\text{C}_4\text{-C}_{12^-}$ 、 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 環烷撐基。例子係環丙撐基、環戊撐基、環己撐基、環辛撐基、環十二烷撐基，特別是環戊撐基及環己撐基，較佳係環己撐基。於本申請案內容中之 $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ 環烷撐基亦被瞭解係至少包含一環之烷撐基(烷二基)。例如，甲



亦意指藉由此用辭所涵蓋。

其它基之意義係如上所述。

n較佳係1或2。

較佳之R₁基係以A取代。

5 R₁特別係以-X₂(特別是以O)間斷之C₂-C₅₀烷基，例如，C₂-C₂₄或C₂-C₁₂烷基。

A 係，例如， OR_9 、 $\text{NR}_{19}\text{R}_{11}$ 或 $-\text{X}_1-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{C}}{\text{—}}}=\overset{\text{R}_{16}}{\underset{\text{C}}{\text{—}}}-\text{R}_{17}$ 。較佳地，
A 係丙烯基 $-\text{X}_1-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{C}}{\text{—}}}=\overset{\text{R}_{16}}{\underset{\text{C}}{\text{—}}}-\text{R}_{17}$ 。

若 R_2 、 R_3 及 R_4 之一非氫，則此等基係，例如，於苯基環之 4- 或 3- 或 2- 之位置，較佳係苯基環之 4- 或 2- 位置，特別是 4- 位置。若 R_2 、 R_3 及 R_4 之二非氫，則此等基係於苯基環之 3,4-、2,4-、2,6-，較佳係於 3,4- 或 2,4-，特別是於 3,4- 位置。

若 R_2 、 R_3 及 R_4 皆非氫，則此等基係，例如，於苯基環之 3,4,5-、2,4,6- 或 2,3,4- 位置，特別是 2,4,6- 或 3,4,5- 位置。

15 R_2 、 R_3 及 R_4 彼此個別係，例如，氫、 OR_9 、 SR_9 、 $NR_{10}R_{11}$
 或 $-X-C(=O)-C(R_{15})-C(R_{16})-$ ，較佳係 OR_9 。

對於 R_2 、 R_3 及 R_4 所示之相同定義應用於 R_6 、 R_7 及 R_8 。

X_1 係，例如，直接鍵、O 或 NR₁₂，較佳係直接鍵或 O。

X₂係，例如，O、NR₁₂或S，較佳係O。

20 R_5 係，例如，氫、 C_1-C_{50-} 、 C_1-C_{12-} 或 C_1-C_4 烷基，或與 R_1 一起及與N-原子一起形成一環，其除N-原子外選擇性地包含另一 NR_5 基；較佳地，該環包含6個原子，且係，例如， $-N\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_2-$ 、 $-N\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3-$ 。特別地， R_5 係氫，或與 R_1 及與N-原子一起形成一環。

R_9 ，例如，氫、 C_1-C_{24} 、 C_1-C_{12} 或 C_1-C_4 烷基或 C_2-C_{12}

烯基，或係 $-X_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-R_1$ 基，或 R_9 係以 $-X_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{17}$ 取

代之苯基- C_1-C_4 烷基(特別是苯甲基)。若 R_9 係以

$-X_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_{17}$ 取代之苯基- C_1-C_4 烷基(特別是苯甲基)， X_1 較

5 佳係直接鍵。

R_{10} 及 R_{11} 彼此個別係，例如，氫、 C_1-C_{12} 或 C_1-C_4 烷基，

較佳係氫或甲基。

R_{15} 、 R_{16} 及 R_{17} 係，例如， C_1-C_{12} 烷基或氫，特別是 C_1-C_4 烷基，例如，甲基或氫。

10 感興趣作為依據本發明之方法之步驟b)之光起始劑特別係化學式I或Ia之化合物，且其中

n 係數值1或2：

X 係O或 NR_5 ；

Z 係O；

15 R_1 ，當 n 係1時，係氫、 C_1-C_{50} 烷基、以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{50} 烷基； C_2-C_{24} 烯基、以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{24} 烯基；

其中，該等 C_1-C_{50} 烷基、以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{50} 烷基、 C_2-C_{24} 烯基，及以一或多個 X_2 間斷之 C_2-C_{24} 烯基係選擇

20 性地以一或多個A取代；

或，當 X 係 NR_5 時， R_5 及 R_1 與N-原子一起可形成一環，其除N-原子外，選擇性地包含另一 NR_5 基；

R_1 當 n 係2時，作為二價連接基係 C_1-C_{50} 烷撐基或以 X_2

間斷之 C₂-C₂₅₀ 烷撐基；或 R₁，當 n 級 2 且 X 級 NR₅ 時，與 R₅ 一起形成包含二個作為雜原子之 N- 原子之脂族環；

M 級 n- 價陽離子；

A 級 $\text{--X}_1\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}}=\overset{\text{R}_{16}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}}=\text{C--R}_{17}$ 、 OR₉，或 NR₁₀R₁₁；

5 R₂、R₃ 及 R₄ 彼此個別係氫、C₁-C₂₄ 烷基、OR₉、SR₉，或 NR₁₀R₁₁；

R₅ 具有當 n 級 1 時對於 R₁ 所示意義之一；或 R₅ 級

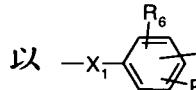
$\text{--X}_1\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}}=\overset{\text{R}_{16}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}}=\text{C--R}_{17}$ ；

X₁ 級直接鍵或 O；

10 X₂ 級 O；

R₆ 及 R₇ 具有對 R₂、R₃ 及 R₄ 所示意義之一；

R₉、R₁₀ 及 R₁₁ 彼此個別係氫、C₁-C₂₄ 烷基、C₂-C₂₄ 烯基；

以  --X₁-C(=O)-C(=O)-X-R₁ 取代之 C₂-C₂₄ 烯基；或 R₉、R₁₀ 及 R₁₁ 彼此

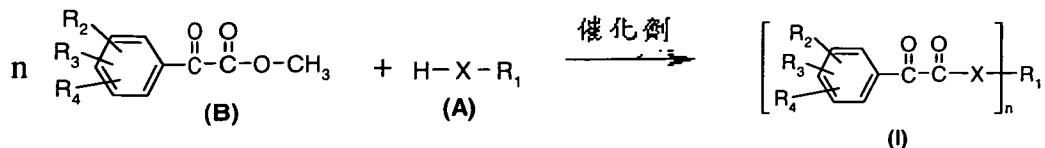
15 個別係未經取代之苯基-C₁-C₄-烷基；或以 $\text{--X}_1\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}}=\overset{\text{R}_{16}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}}=\text{C--R}_{17}$ 或 $\text{--X}_1\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}}=\overset{\text{R}_{16}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}}=\text{C--R}_{17}$ 取代之苯基-C₁-C₄-烷基；且

R₁₅、R₁₆ 及 R₁₇ 彼此個別係氫或 C₁-C₂₄ 烷基。

本發明方法中較佳係化學式 I 之化合物。

於依據本發明之方法之一實施例，氧化-苯基-乙酸 1-甲基-2-[2-(2-氧化-2-苯基-乙酸基)-丙氧基]-乙基酯未用於
20 該方法之步驟 b)。

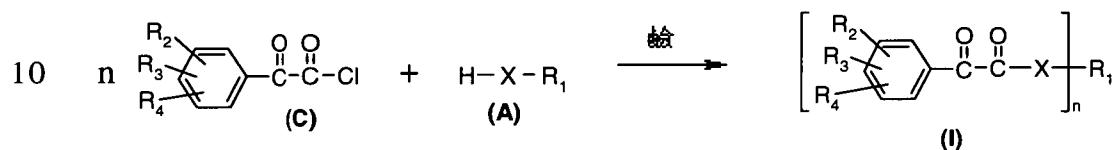
I. 化學式 I 之化合物可，例如，藉由，例如，於催化劑存在中使醇、硫醇或胺(例如，二元醇)(A)與芳基乙醛酸單酯(B)(諸如，相對應之甲基或乙基酯)反應而製備：



R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 及 n 係如上所定義。

所用催化劑係熟習此項技藝者所熟悉用於此等反應之
催化劑、酶、非均質或均質之催化劑之一，例如，鹼性催
化劑(諸如，甲醇鈉)、酸性催化劑(諸如，對-甲苯磺酸)、金
屬錯合物(諸如，二丁基錫氧化物)等。

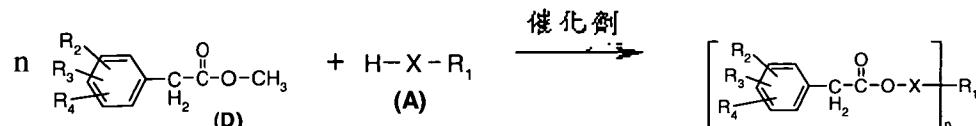
II. 獲得化學式 I 之化合物之另外可能性係芳基乙醛酸
鹵化物(C)(較佳係氯化物)與醇、硫醇或胺(例如，二元醇)(A)
之(選擇性以鹼催化之)反應：

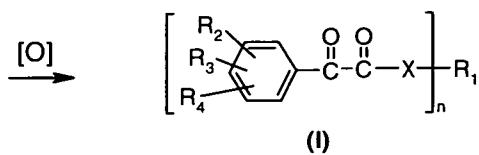


R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 及 n 係如上所定義。

用於此等反應之鹼係熟習此項技藝者所熟悉。含水之
鹼不應被使用。適合鹼之例子係碳酸鹽、三級胺鹼(諸如，
三乙基胺)，或吡啶。

15 III. 亦可，例如，藉由於催化劑存在中使醇、硫醇或胺
(A)與相對應之芳基乙酸酯(D)反應及其後進行氧化反應而
獲得化學式 I 之化合物：





R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 及 n 係如上所定義。

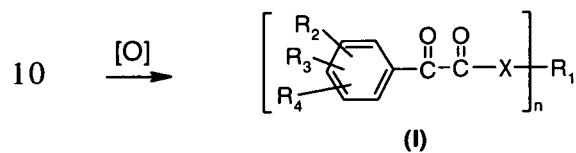
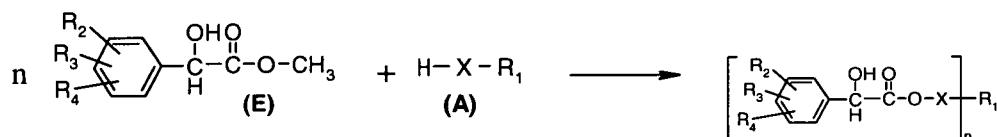
可使用之催化劑之例子係於 I 中所述者。

氧化反應步驟可，例如，如 J. Chem. Soc. Chem. Comm.

5 (1993), 323 或 Synthesis (1994), 915 中所述般發生。

IV. 用於化學式 I 之化合物之進一步適合之製備方法

係，例如，相對應之以羥基取代之芳基乙酸酯 (E) 與醇、硫醇或胺 (A) 反應及其後進行氧化反應：

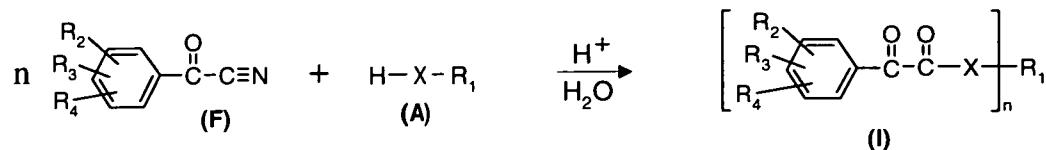


R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 及 n 係如上所定義。

氧化反應可，例如，藉由 J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1994), 1807 所述之方法進行。

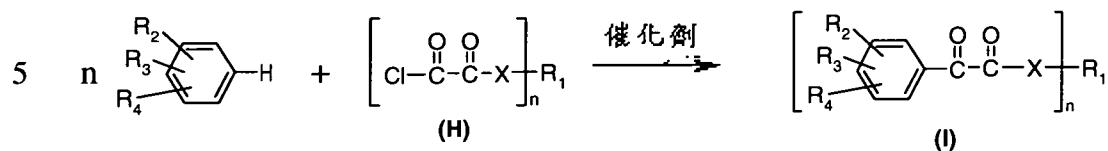
V. 化學式 I 之化合物之進一步製備選擇係芳基羧酸氰化

15 物 (F) 與醇、硫醇或胺 (A) 進行酸催化反應：



R₁、R₂、R₃、R₄、X 及 n 係如上所定義。

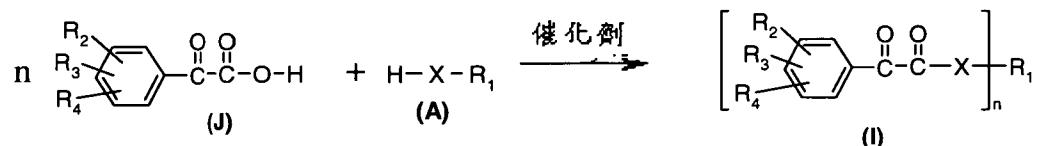
VI. 化學式 I 之化合物亦可，例如，藉由於弗瑞德-克來福(Friedel-Crafts)催化劑(如，氯化鋁)存在中使芳基與相對應之氧化羧酸氯化物(H)進行弗瑞德-克來福反應而獲得：



R₁、R₂、R₃、R₄、X 及 n 係如上所定義。

可使用之催化劑係熟習此項技藝者熟悉且慣用於弗瑞德-克來福反應之催化劑，例子係氯化錫、氯化鋅、氯化鋁、氯化鈦或酸土。

10 VII. 化學式 I 之化合物可藉由，例如，使醇、硫醇或胺(例如，二元醇)(A)與芳基乙醛酸(J)，例如，於催化劑存在中反應而製備：

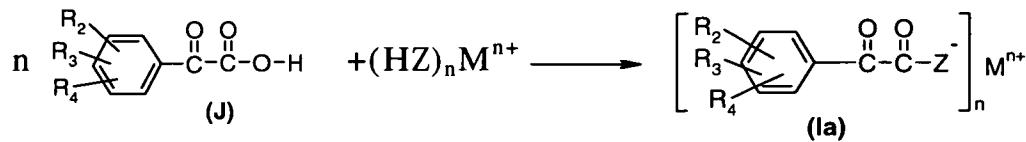


R₁、R₂、R₃、R₄、X 及 n 係如上所定義。X 較佳係 O。

15 所用催化劑係熟習此項技藝者所熟悉用於酯化反應之催化劑、酶、非均質或均質之催化劑之一，例如，離子交換樹脂，酸，諸如，甲烷磺酸、對-甲苯磺酸、硫酸、氫氯酸等。例如，見 實施例 10 及 12。

20 VIII. 化學式 Ia 之化合物可，例如，藉由例如鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物與芳基乙醛酸(J)，較佳係於作

為溶劑之水中，反應而製備：



或藉由芳基乙醛酸與如上所述之金屬氫氧化物之酯皂化反應。

5 R₁、R₂、R₃、R₄、Z、M及n係如上所定義。Z較佳係O。

於製備“非對稱”之化學式I或Ia之化合物，且n = 2，即，其中R₂、R₃、R₄及R₆、R₇、R₈具有不同定義者，反應係使用適合之不同先質謹慎地以1:1之比例進行。

一般，反應I、III、IV及VII可於未使用溶劑且呈液體
10 之一反應組份(例如，二元醇)作為溶劑而進行。但是，亦可使反應於惰性溶劑內進行。適合溶劑之例子係脂族或芳香族之烴，諸如，烷及烷混合物，例如，環己烷、苯、甲苯或二甲苯。但是，此等溶劑之沸點需高於在反應期間形成之醇者。

15 上述其它合成係於惰性溶劑內謹慎地進行。適合例子係如上所示者。

於反應I、III及IV之情況，需謹慎地確保於反應期間形成之醇自反應混合物移除。此係藉由，例如，蒸餾發生。

反應而於依所用之起始材料及溶劑而定之不同溫度進行。
20 用於相對應反應之所需溫度及其它反應條件一般係已知且係熟習此項技藝者所熟悉。

反應產物可藉由一般慣用方法分離及純化，例如，藉

由結晶作用、蒸餾或色譜術。

用以合成化學式 I 或 Ia 之化合物所需之起始材料之製備係熟習此項技藝者所熟悉。起始材料 (B)、(C)、(D) 及 (F) (其中， R_2 、 R_3 及 $R_4 = H$) 事實上係可購得。

5 例如，芳基乙醛酸酯 (B)，例如，係藉由自芳基及自相對應氧化羧酸甲基酯氯化物之弗瑞德-克來福反應，或藉由芳基乙醛酸氯化物 (C) 與醇之酯化反應而獲得。

芳基乙醛酸氯化物 (C) 可，例如，藉由相對應酸與，例如， SOCl_2 之氯化反應而獲得。

10 芳基羧酸氯化物 (F) 可，例如，藉由相對應酸氯化物與 CuCN 反應而獲得。

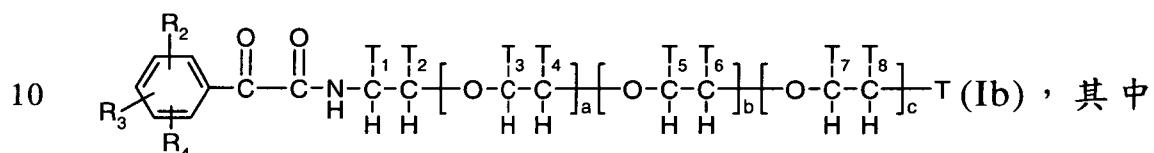
芳基乙酸甲基酯 (D) 之製備係可，例如，藉由芳基- $\text{CH}_2\text{-CN}$ 與甲醇之以酸催化之反應。此反應係描述於，例如，Org. Syn. Coll. Vol. I, 270。相對應之芳基- $\text{CH}_2\text{-Cl}$ 氯化物可，例如，自相對應之氯化物使用 NaCN 而獲得，其係揭示於，例如，Org. Syn. Coll. Vol. I, 107 and Org. Syn. Coll. Vol IV, 576。

20 芳基乙酸乙基酯 (D) 之合成係發現於，例如，J. Chem. Soc. Chem. Comm (1969), 515，相對應之芳基溴化物與 $\text{N}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 於 $\text{Li}/\text{二乙基醚}$ 、 CuBr 存在中反應。另一方法，芳基溴化物與乙酸乙酯及 NaH 反應，係描述於，例如，J. Am. Chem. Soc. (1959) 81, 1627。J. Org. Chem. (1968) 33, 1675 描述芳基溴化物與 $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 之格里那 (Grignard) 反應產生芳基乙酸乙基酯 (D)。

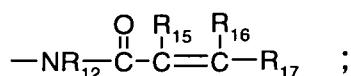
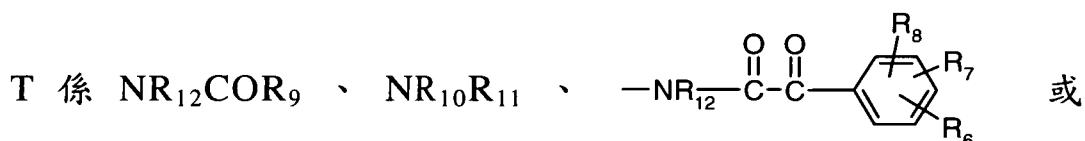
醇、硫醇或胺(A)之製備係熟習此項技藝者所熟悉，且
係廣泛描述於文獻。許多此等化合物係可購得。

本發明之標的亦係化學式I及Ia之化合物，其係新穎
的，特別是如下所述實施例3、4、5、6、7、9、12、13、
5 14、15、16、18、19、20、30、32、33、34、35、36、38、
39、40、41、42、43、45、46、47、48、49、50、51、52、
53、54、57、60、61、62、63、65、66、67、68及69之化
合物。

本發明之另一實施例係化學式Ib之化合物



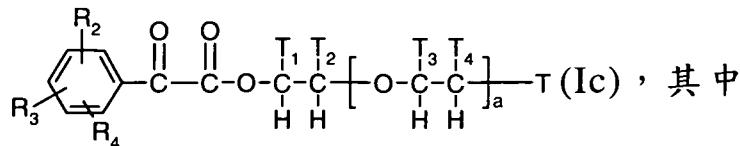
T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇、T₈彼此個別係氫或C₁-C₄烷
基；



15 a、b、c彼此個別係0至50之整數，較佳係0至10，其中，a+b+c
總和係2或更高；且

R₂、R₃、R₄、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₅、R₁₆
及R₁₇係如上所定義。

特別感興趣係化學式Ic之化合物



T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇、T₈彼此個別係氫或C₁-C₄烷基；

a係4至50之整數，較佳係4至20；

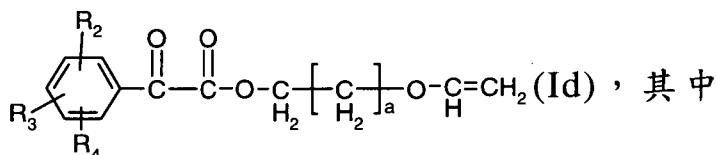
5 T係 $-\text{x}_1-\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}_{17}$ 、 $-\text{x}_1-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}_{17}$ 、 OR₉、 SR₉、 NR₁₀R₁₁、 鹵素、未經取代之苯基，或以一或多個C₁-C₂₄烷基、C₃-C₂₅環烷基、C₂-C₂₄烯基、C₂-C₂₄炔基、苯基、OR₉、SR₉、COR₉、

COOR₉、OCOR₉、CON₁₀R₁₁、OCONR₁₀R₁₁、 $-\text{x}_1-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_7$ 、

$-\text{x}_1-\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}_{17}$ 及 / 或 $-\text{x}_1-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}_{17}$ 取代之苯基；

10 R₂、R₃、R₄、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、X₁、R₁₅、R₁₆及R₁₇係如上所定義。

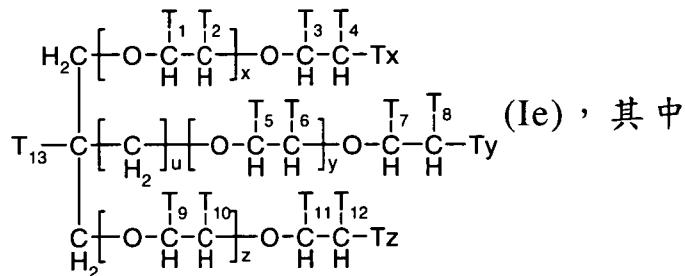
亦感興趣者係化學式(Id)之化合物



a係1至7之整數，較佳係1至3；且

15 R₂、R₃及R₄係如上所定義。

本發明之另一標的係化學式Ie之化合物

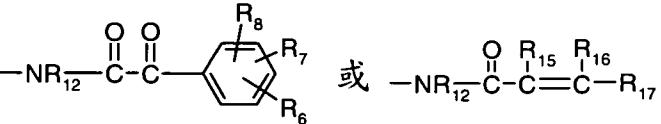


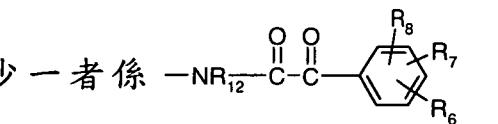
第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 T_6 、 T_7 、 T_8 、 T_9 、 T_{10} 、 T_{11} 、 T_{12} 彼此個別係氫或 C_1 - C_4 烷基；

T_{13} 係氫或 C_1 - C_4 烷基，較佳係氫或乙基；

T_x 、 T_y 、 T_z 彼此個別係 $NR_{12}COR_9$ 、 $NR_{10}R_{11}$ 、

5  或 $-NR_{12}-C(=O)-C(=O)-C=C-R_{15}-R_{16}-R_{17}$ ；但 T_x 、 T_y 或 T_z 之至

少一者係  ；

u 係 0 至 10 之整數，較佳係 0 至 1；

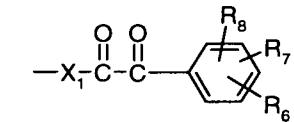
x 、 y 、 z 彼此個別係 0 至 50 之整數，較佳係 4 至 50；且

R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{15} 、 R_{16} 及 R_{17} 係如上所

10 定義。

定義之基的特別意義係如上對於化學式 I 及 Ia 之化合物所示者。

T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 T_6 、 T_7 、 T_8 、 T_9 、 T_{10} 、 T_{11} 、 T_{12} 較佳地係彼此個別係氫或甲基。 T_{13} 較佳係氫或乙基；

15 化學式 Ic 中之 T 較佳係 OR_9 、 、

$-X_1-C(=O)-C(=O)-C=C-R_{15}-R_{16}-R_{17}$ 、 $-X_1-C(=O)-C(=O)-C=C-R_{15}-R_{16}-R_{17}$ ；其中， X_1 較佳係 O。

化學式 I、Ia、Ib、Ic、Id 及 Ie 之化合物係光起始劑，且係，例如，適用於如上所述方法之步驟 b) 及 d)，特別是步驟 b)。

20 化學式 Ib、Ic、Id 及 Ie 之化合物之製備係依據如上對於

化學式I之化合物所述之方法進行。

於依據本發明之方法中之上述化學式I或Ia之光起始劑可單一地或彼此或與另外之已知光起始劑之任意混合而使用，且主要係當以電磁波照射時形成一或多種之自由基之
5 任何化合物及混合物。此等包含由數種彼此個別獨立地或協同地作用之起始劑及系統所組成之起始劑系統。除共起始劑(例如，胺、硫醇、硼酸鹽、烯醇化物、膦、羧酸酯及咪唑)外，亦可使用敏化劑，例如，吖啶、呡噁、噻嗪、香豆素、噻呡噁酮、三嗪及染料。此等化合物及起始劑系統
10 之描述可於，例如，Crivello J.V., Dietliker K.K., (1999): Chemistry & Technology of UV & EB 用於塗層、墨水及漆料之組成物(Formulation for Coatings, Inks & Paints)及於 Bradley G. (編輯)第3冊：用於自由基及陽離子性聚合反應之光起始劑(Photoinitiators for Free Radical and Cationic
15 Polymerisation)第2版，John Wiley & Son Ltd 中發現。

適於依據本發明方法之步驟b)之化學式I或Ia之光起始劑可為具有不飽和基之起始劑，或不具此一基之起始劑。

可與化學式I或Ia之化合物混合使用之已知光起始劑係，例如，自下列化合物種類之化合物及衍生之衍生物：
20 安息香、苯偶醯縮酮、乙醯苯、羥基烷基苯酮、氨基烷基苯酮、單-及雙-醯基膦化氫、單-及雙醯基膦化硫、醯基氫亞氨基酮、以烷基氨基取代之酮，諸如，Michler酮，過氧化合物、二腈化合物、鹵化乙醯苯、其它之苯基乙醛酸酯、其它之二聚苯基乙醛酸酯、二苯酮、肟及肟酯、噻呡噁酮、

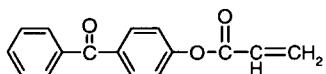
香豆素、芴、二茂鈦、鎘鹽、鎓鹽、碘鎘鹽、二唑鎘鹽、硼酸鹽、三嗪、雙咪唑、聚矽烷，及染料。亦可使用所述化合物種類之化合物彼此之混合物及與相對應共起始劑系統及/或敏化劑之混合物。

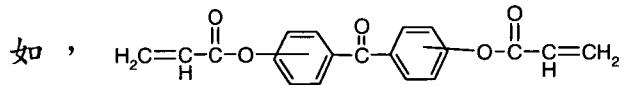
- 5 此等額外光起始劑化合物之例子 α -羥基環己基苯基-酮或2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙酮、(4-甲基硫代苯甲醯基)-1-甲基-1-嗎啉代-乙烷、(4-嗎啉代-苯甲醯基)-1-苯甲基-1-二甲基胺基-丙烷、(4-嗎啉代-苯甲醯基)-1-(4-甲基苯甲基)-1-二甲基胺基-丙烷、(3,4-二甲氧基-苯甲醯基)-1-苯甲基-1-二甲基胺基-丙烷、苯偶醯二甲基縮酮、(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-二苯基-氧化膦、(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-乙氧基-苯基-氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-(2,4,4-三甲基-戊-1-基)氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基-氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-異丙基氧化膦，或(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-(2,4-二戊氧基苯基)氧化膦、二環戊二烯基-雙(2,6-二氟-3-吡咯并)鈦、雙吖啶衍生物，如，1,7-雙(9-吖啶基)庚烷，肟酯，例如，1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(鄰-苯甲醯基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(鄰-乙氧基羰基)肟或其它肟酯，例如，於GB 2339571及US2001/0012596中所述者；與二苯酮、
- 10 4-苯基二苯酮、4-苯基-3'-甲基二苯酮、4-苯基-2',4',6'-三甲基二苯酮、4-甲氧基二苯酮、4,4'-二甲氧基二苯酮、4,4'-二甲基二苯酮、4,4'-二氯二苯酮、4,4'-二甲基胺基二苯酮、4,4'-二乙基胺基二苯酮、4-甲基二苯酮、2,4,6-三甲基二苯酮、4-(4-甲基硫代苯基)-二苯酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二

苯酮、甲基-2-苯甲醯基苯甲酸酯、4-(2-羥基乙基硫代)-二苯酮、4-(4-甲苯基硫代)二苯酮、4-苯甲醯基-N,N,N-三甲基苯甲銨化氯、2-羥基-3-(4-苯甲醯基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙銨化氯單水合物、4-(13-丙烯醯基-1,4,7,10,13-五氧雜十三烷基)-二苯酮、4-苯甲醯基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧-2-丙烯基)氧]乙基-苯甲銨化氯；2,2-二氯-1-(4-苯氧基苯基)-乙酮、4,4'-雙(氯甲基)-二苯酮、4-甲基二苯酮、2-甲基二苯酮、3-甲基二苯酮、4-氯二苯酮；與2-氯塞咼噁酮、2,4-二乙基塞咼噁酮、2-異丙基塞咼噁酮、3-異丙基塞咼噁酮、1-氯-4-丙氧基塞咼噁酮。

再者，具有不飽和基之光起始劑可與化學式 I 或 Ia 之化合物混合使用。

如下所示之公告案提供具有乙烯不飽和官能之此等光起始劑化合物之特別例子，及其製備。

15 不飽和之乙醯苯及二苯酮衍生物係描述於，例如，
US 3 214 492 、 US 3 429 852 、 US 3 622 848 及
US 4 304 895，例如， 。亦適合係，例

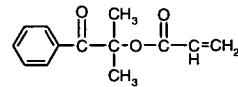
如， ，及進一步之可共聚合

之二苯酮，例如，自 UCB, Ebecryl P36，或稀釋於 30% 三丙
20 甘醇二丙烯酸酯內之 Ebecryl P38 之型式。

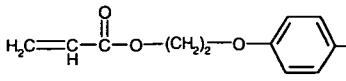
可共聚合之乙烯不飽和乙醯苯化合物可於，例如，

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

US 4 922 004 發 現 ， 如 ，

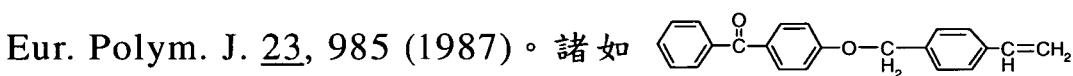


或



。2-丙烯醯基-噻咗噐酮已公告於

Eur. Polym. J. 23, 985 (1987)。



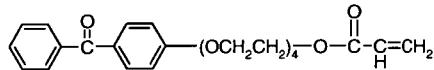
之例子係描述於DE 2 818 763。進一步之含不飽和碳酸酯基

5 之光起始劑化合物可於 EP 377 191 發現。得自 UCB 之

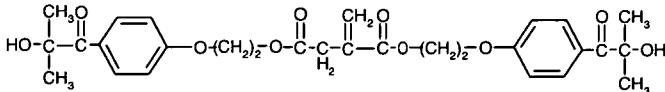
Uvecryl® P36 (已於上述及)係藉由乙烯化氧單元與丙烯官

能鍵結之二苯酮(見 UCB 之 Technical Bulletin 2480/885

(1985) , 或 New. Polym. Mat. 1, 63 (1987)) :



10



已 公 告 於 Chem.

Abstr. 128: 283649r。

DE 195 01 025 提供進一步適合之乙烯不飽和光起始劑

化合物。例子係 4-乙 烯基 氧 羰 基 氧 二 苯 酮 、 4-乙 烯基 氧 羰 基

氧 -4'-氯 二 苯 酮 、 4-乙 烯基 氧 羰 基 氧 -4'-甲 氧 基 二 苯 酮 、 N-

15

乙 烯基 氧 羰 基 -4-胺 基 二 苯 酮 、 乙 烯基 氧 羰 基 氧 -4'-氯 二 苯

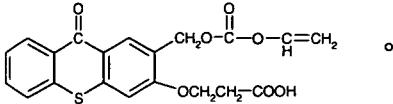
酮 、 2-乙 烯基 氧 羰 基 氧 -4'-甲 氧 基 二 苯 酮 、 2-乙 烯基 氧 羰 基

氧 -5-氯 -4'氯 二 苯 酮 、 4-乙 烯基 氧 羰 基 氧 乙 醤 苯 、 2-乙 烯基

氧 羰 基 氧 乙 醤 苟 、 N-乙 烯基 氧 羰 基 -4-胺 基 乙 醤 苟 、 4-乙 烯

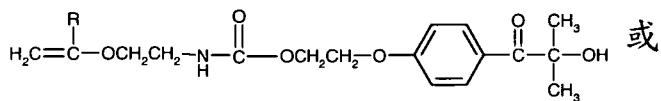
基 氧 羰 基 氧 苟 偶 醤 、 4-乙 烯基 氧 羰 基 氧 -4'-甲 氧 基 苟 偶 醤 、

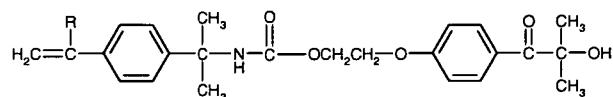
乙烯基氧羧基安息香醚、4-甲氧基安息香乙烯基氧羧基
醚、苯基(2-乙烯基氧羧基氧-2-丙基)-酮、(4-異丙基苯基)-(2-
乙烯基氧羧基氧-2-丙基)-酮、苯基-(1-乙烯基氧羧基氧)-環
己基酮、2-乙烯基氧羧基氧-9-芴酮、2-(N-乙烯基氧羧基)-9-
5 氨基芴酮、2-乙烯基羧基氧甲基蒽醌、2-(N-乙烯基氧羧基)-
氨基蒽醌、2-乙烯基氧羧基氧噻吩酮、3-乙烯基羧基氧噻

咁噠酮或 。

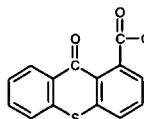
US 4 672 079 揭示製備 2-羥基-2-甲基(4-乙烯基苯丙
酮)、2-羥基-2-甲基-對-(1-甲基乙烯基)苯丙酮、對-乙烯基
10 苯甲醯基環己醇、對-(1-甲基乙烯基)苯甲醯基-環己醇等。

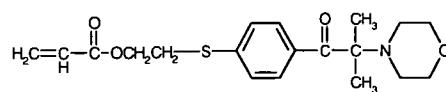
亦適合係於 JP Kokai Hei 2-292307 所述之 4-[2-羥基乙
氧基]-苯甲醯基]-1-羥基-1-甲基-乙烷(Irgacure® 2959, Ciba
Spezialitätenchemie)及含丙烯醯基或甲基丙烯醯基之異氰
酸酯之反應產物，例如

15  或

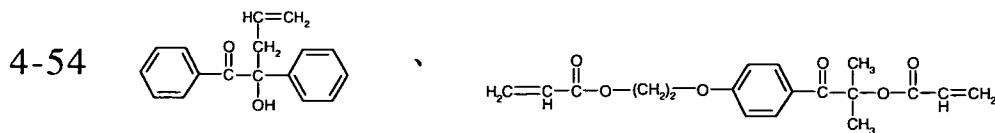


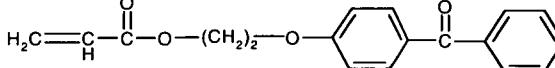
(其中，R=H 或 CH₃)。

適合光起始劑之進一步例子係  及

。下列例子係由 W. Bäumer 等人描

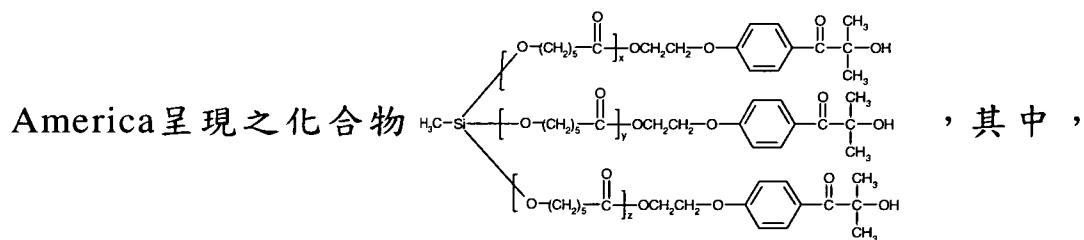
述 於 Radcure '86, Conference Proceedings , 4-43 至



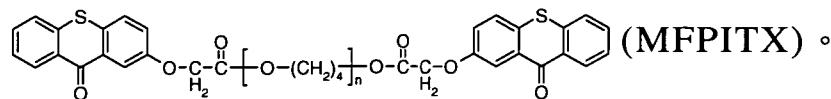
 , G. Wehner 等人於 Radtech

5 '90 North America 報導  。 於依據

本發明之方法，亦具有適合之於 RadTech 2002, North



x 、 y 及 z 係 平 均 值 為 3(SiMFPI2) ， 及



10 此等光起始劑化合物之製備係熟習此項技藝者所知，
且已描述於大量之公告文獻。

例如，含不飽和基之化合物可藉由 4-[2-羥基乙氧基]-
苯甲醯基]-1-羥基-1-甲基-乙烷 (IRGACURE® 2959, Ciba
Specialty Chemicals) 與含丙烯醯基或甲基丙烯醯基之異氰
酸酯或與含丙烯醯基或甲基丙烯醯基之其它化合物反應而

製備，見，例如，US 4 922 004。

許多選擇性地與化學式I之光起始劑混合使用之光起
始劑系可購得，例如，商標品為IRGACURE(Ciba Specialty
Chemicals) 、 ESACURE(Fratelli Lamberti) 、
5 LUCIRIN(BASF) 、 VICURE(Stauffer) 、 GENOCURE 、
QUANTACURE(Rahn/Great Lakes) 、
SPEEDCURE(Lambsons) 、 KAYACURE(Nippon Kayaku) 、
CYRACURE(Union Carbide Corp.) 、 DoubleCure(Double
Bond) 、 EBECRYL P(UCB) 、 FIRSTCURE (First Chemical)
10 等。

可購得之不飽和光起始劑係，例如，4-(13-丙烯醯基
-1,4,7,10,13-五氧雜十三烷基)-二苯酮(Uvecryl P36 from
UCB) 、 4-苯甲醯基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧-2-丙烯基)氧]乙
基苯基甲銨化氯(Great Lakes之Quantacure ABQ)，及某些可
15 共聚合不飽和三級胺(UCB Radcure Specialties 之Uvecryl
P101、Uvecryl P104、Uvecryl P105、Uvecryl P115)或可共
聚合之胺基丙烯酸酯(Ackros之Photomer 4116及Photomer
4182； BASF之Laromer LR8812； Cray Valley之CN381及
CN386)。

20 於依據本發明之方法，特別是於步驟b)，可使用化學
式I之飽和或不飽和之光起始劑。於依據本發明之方法，當
然亦可使用不同光起始劑之混合物，例如，飽和及不飽和
之光起始劑之混合物，與化學式I之化合物與其它光起始劑
之混合物。

光起始劑，或若適合，數種光起始劑及/或共起始劑之混合物，係以，例如，純型式(即，無另外之添加劑)或與單體或寡聚物之混合物或溶劑溶劑內而塗敷至以電暈、電漿或火焰預處理之基材。起始劑或起始劑混合物亦可為，例如，熔融型式。起始劑或起始劑混合物亦可以水分散、懸浮或乳化，分散劑係於需要時添加。當然，亦可使用上述組份、光起始劑、單體、寡聚物、溶劑、水之任何混合物。

適合分散劑，例如，任何表面活性化合物，較佳係陰離子性及非離子性之表面活性劑，及聚合物分散劑，一般係熟習此項技藝者所知，且係描述於，例如，US 4 965 294 及 US 5 168 087。

適合溶劑主要係光起始劑可於其間轉化成適於塗敷之狀態(無論係以溶液型式或以懸浮液或乳化液之型式)之任何物質。適合溶劑係，例如，醇，諸如，乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇等，酮，諸如，丙酮、甲基乙基酮、乙腈，芳香族烴，諸如，甲苯及二甲苯，酯及醛，諸如，乙酸乙酯、甲酸乙酯，脂族烴，例如，石油醚、戊烷、己烷、環己烷，鹵化烴，諸如，二氯甲烷、氯仿，或水，或另外地，油、天然油、蓖麻油、蔬菜油等，及合成油。此描述絕非詳盡，且僅係舉例而言。

醇、水及酯係較佳。

選擇性地用於依據本發明之方法之步驟b)之含有至少一乙烯不飽和基之單體及/或寡聚物可含有一或更多之乙烯不飽和雙鍵。其可為較低分子量(單體)或較高分子量(寡

聚物)。具有一雙鍵之單體之例子係烷基及羥基烷基之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，例如，甲基、乙基、丁基、2-乙基己基及2-羥基乙基丙烯酸酯，異冰片基丙烯酸酯，與甲基及乙基甲基丙烯酸酯。進一步例子係丙烯腈、丙烯醯胺、
5 甲基丙烯醯胺、N-取代之(甲基)丙烯醯胺、乙烯基酯，諸如，乙酸乙烯基酯，乙烯基醚，諸如，異丁基乙烯基醚，苯乙烯、烷基-及鹵基-苯乙烯，N-乙烯基吡咯烷酮，氯乙烯，及偏氯乙烯、縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯。

具有多於一雙鍵之單體之例子係乙二醇二丙烯酸酯、
10 1,6-己二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、新戊基二醇二丙烯酸酯、六甲撐基二醇二丙烯酸酯，及雙酚-A二丙烯酸酯，4,4'-雙(2-丙烯醯基氧乙氧基)二苯基丙烷、三甲基醇丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、乙烯基丙烯
15 酸酯、二乙烯基苯、二乙烯基琥珀酸酯、二烯丙基酞酸酯、三烯丙基磷酸酯、三烯丙基異氰脲酸酯、三s(羥基乙基)異氰脲酸酯三丙烯酸酯(Cray Valley之Sartomer 368)及三(2-丙烯醯基乙基)異氰脲酸酯、乙二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙
20 烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、聚乙二醇-單-(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-二-(甲基)丙烯酸酯、乙烯基(甲基)丙烯酸酯、CN435, SR415, SR9016 (Sartomer Company)。

亦可使用烷氧基化多元醇之丙烯酸酯，例如，丙三醇乙氧基化物三丙烯酸酯、丙三醇丙氧化物三丙烯酸酯、三甲基醇丙烷乙氧化物三丙烯酸酯、三甲基醇丙烷丙氧化物

三丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基化物四丙烯酸酯、季戊四醇丙氧基化物三丙烯酸酯、季戊四醇丙氧基化物四丙烯酸酯、新戊基二醇乙氧基化物二丙烯酸酯，或新戊基二醇丙氧基化物二丙烯酸酯。所用多元醇之烷氧基化程度可改變。

5 較高分子量(寡聚物)之多不飽和化合物係丙烯酸酯化之環氧樹脂、丙烯酸酯化或含乙烯基-醚-或環氧基之聚酯、聚胺甲酸酯及聚醚。不飽和寡聚物之進一步例子係不飽和聚酯樹脂，其一般係自馬來酸、酞酸及一或多種之二元醇製備，且具有約500至3000之分子量。此外，亦可使用乙烯基醚單體及寡聚物，及具有聚酯、聚胺甲酸酯、聚醚、聚乙烯基醚及環氧化物主鏈之以馬來酸酯為終端之寡聚物。特別地，載負乙烯基-醚基之寡聚物及聚合物之混合物(如WO 90/01512中所述)係極適合，但以馬來酸及乙烯基醚官能化之單體之共聚物亦被考量。

15 亦適合係，例如，乙烯不飽和羧酸與多元醇或聚環氧化物之酯，及於鏈或側基具有乙烯不飽和基之寡聚物，例如，不飽和之聚酯、聚醯胺及聚胺甲酸酯，及其等之共聚物、醇酸樹脂、聚丁二烯及丁二烯共聚物、聚異戊間二烯及異戊間二烯共聚物、於側鏈具有(甲基)丙烯基之聚合物及共聚物，及一或多種此等聚合物之混合物。

不飽和羧酸之例子係丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、福馬酸、衣康酸、肉桂酸，及不飽和脂肪酸，諸如，亞麻油酸或油酸。丙烯酸及甲基丙烯酸係較佳。

適合多元醇係芳香族且特別是脂族及環脂族之多元

醇。芳香族多元醇之例子係氫醌、4,4'-二羥基聯苯、2,2-二(4-羥基苯基)丙烷，線型酚醛及甲階酚醛。聚環氧化物之例子係以該多元醇(特別是芳香族多元醇及表氯醇)為主者。亦適合作為多元醇係於聚合物鏈或側基含有羥基之聚合物及共聚物，例如，聚乙烯基醇及其共聚物，或聚甲基丙烯酸羥基烷基酯或其共聚物。進一步適合之多元醇係具有羥端基之寡酯。

脂族及環脂族之多元醇之例子包含具有較佳係2至12個碳原子之烷撐基二元醇，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、200-35000(較佳係200至1500)之聚乙二醇、具有200-35000(較佳係200至1500)之分子量之聚丙二醇、具有200-50000(較佳係200至2000)之分子量之聚四氫呋喃、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、丙三醇、三(β -羥基乙基)胺、三甲基醇乙烷、三甲基醇丙烷、季戊四醇、二季戊四醇，及山梨糖醇。

多元醇可藉由一或藉由不同不飽和羧酸部分或完全酯化，可使部份酯內之自由羥基改質，例如，醚化，或藉由其它羧酸酯化。

酯之例子係：

三甲基醇丙烷三丙烯酸酯、三甲基醇乙烷三丙烯酸酯、三甲基醇丙烷三甲基丙烯酸酯、三甲基醇乙烷三甲基丙烯酸酯、四甲撐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a丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、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、季戊四醇二衣康酸酯、二季戊四醇 三衣康酸酯、二季戊四醇五衣康酸酯、二季戊四醇 六衣康酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、季戊四醇改質之三丙烯酸酯、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、寡酯之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙三醇之二-及三-丙烯酸酯、1,4-環己烷二丙烯酸酯、具有200至1500之分子量之聚乙二醇之雙丙烯酸酯及雙甲基丙烯酸酯，及其等之混合物。

亦適合係相同或相異之不飽和羧酸及具有較佳係2至6(特別是2至4)個胺基之芳香族、環脂族及脂族之聚胺之醯胺。此等聚胺之例子係乙二胺、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、十二烷基二胺、1,4-二胺基-環己烷、異弗爾酮二胺、苯二胺、雙苯二胺、di- β -胺基乙基醚、二乙撐基三胺、三乙撐基四胺及二(β -胺基乙氧基)- 及二(β -胺基丙氧基)-乙烷。進一步適合之聚胺係於側鏈可具有另外胺基之聚合物及共聚物及

具有胺端基之寡聚醯胺。此等不飽醯胺之例子係：甲撐基雙丙烯基醯胺、1,6-六甲撐基雙丙烯基醯胺、二乙撐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、 β -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。

特別例子係SARTOMER® 259、344、610、603、252(由Cray Valley)提供。

適合之不飽和聚酯及聚醯胺係衍生自，例如，馬來酸及二元醇或二胺。馬來酸可以其它二羧酸部份替代。其可與乙烯不飽和共單體(例如，苯乙烯)一起使用。聚酯及聚醯胺亦可衍生自二羧酸及乙烯不飽和二元醇或二胺，特別是自具有例如，6至20個碳原子之較長鏈者。聚胺甲酸酯之例子係由飽和二異氰酸酯及不飽和二元醇或不飽和二異氰酸酯及飽和二元醇組成者。

聚丁二烯及聚異戊間二烯及其共聚物係已知。適合之共單體包含，例如，烯烴，諸如，乙烯、丙烯、丁烯、己烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯，及氯乙烯。於側鏈具有(甲基)丙烯酸酯基之聚合物同樣係已知。例子係以線型酚醛為主之環氧樹脂與(甲基)丙烯酸之反應產物；已以(甲基)丙烯酸酯化之乙烯基醇或其羥基烷基衍生物之同聚物或共聚物；及已以羥基烷基(甲基)丙烯酸酯酯化之(甲基)丙烯酸酯之同聚物及共聚物。

於本申請案內容中，(甲基)丙烯酸酯一辭包含丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物特別被作為單-或多-乙烯不飽和化合物。

極特別較佳係多不飽和之丙烯酸酯化合物，諸如，如上已述及者。

5 於處理步驟b)，例如，包含一不飽和基之化學式I之化合物係以其本身使用。或，例如，包含一不飽和基之化學式I之化合物係與另一無不飽和基之光起始劑一起使用。另一可能性係使用與另一包含不飽和基之光起始劑混合之無不飽和基之化學式I之化合物。例如，使用與單體或寡聚物一起之不包含不飽和基之化學式I之化合物係適合。或，如上所述之與單體或寡聚物一起之所有混合物可被使用。明顯地，所有混合可被進一步併納於溶劑(例如，水)內。

10 本發明亦係有關於一種方法，其中，光起始劑或其與單體或寡聚物之混合物係與一或多種液體(諸如，溶劑，例如，水)混合以溶液、懸浮液及乳化液型式使用。

15 亦感興趣係一種其中於處理步驟b)使用之光起始劑或光起始劑之混合物係以熔融型式使用之方法。

於步驟b)及c)塗敷光起始劑後，工作件可被貯存或立即進一步加工處理。

20 於本發明內容中，電磁輻射係於步驟c)及d)使用。較佳地，此係紫外線/可見光輻射，其被瞭解係150 nm至700 nm波長範圍之電磁輻射。較佳係250 nm至500 nm之範圍。適合之燈係熟習此項技藝者所知且可購得。

大量之大部份各種不同種類之光源可被使用。點光源

及平面輻射器(燈陣列)係適合。例子係：碳弧燈、氬弧燈、中壓、超高壓、高壓及低壓之汞輻射器(若適合，係以金屬鹵化物摻雜(金屬鹵化物燈)))、微波激發之金屬蒸氣燈、激光燈、超光化螢光燈管、螢光燈、氬白熾燈、閃光燈、照
5 相用泛光燈、發光二極體(LED)、電子束及X-射線。燈及欲被照射之基材間之距離可依據所欲用途及燈具之型式及強度而改變，且可為，例如，2公分至150公分。亦適合係雷射光源，例如，激光雷射，諸如，用於248 nm照射之Krypton-F雷射。可見光範圍之雷射亦可使用。

10 如已述及般，上述適合輻射源之描述係與依據本發明方法之照射步驟c)(光起始劑之固著)及處理步驟d)之程序有關。

有利地，處理步驟c)使用之輻射劑量係，例如，1至1000 mJ/cm²，諸如，1-800 mJ/cm²，或例如，1-500 mJ/cm²，例
15 如，5至300 mJ/cm²，較佳係10至200 mJ/cm²。

依據本發明之方法可於廣泛壓力範圍內進行，放電特性係於壓力從純低溫電漿增加時向電暈放電位移，且最後變成於約1000-1100毫巴之大氣壓力時之純電暈放電。

此方法較佳係於10⁻⁶ 毫巴至最高達大壓力(1013毫巴)
20 之處理壓力進行，特別是於電漿方法時係於10⁻⁴至10⁻²毫巴之範圍，且於電暈方法時係大氣壓力。火焰處理一般係於大氣壓力進行。

此方法較佳係於步驟a)中使用惰性氣體或惰性氣體與反應性氣體之混合物作為電漿氣體。

當電量放電被使用時，此可於任何氣體氛圍為之。較佳氣體係空氣、含碳氣體(例如，CO₂、 CO)、含氮氣體(例如，N₂、N₂O、NO₂、NO)、含氧氣體(例如，O₂、O₃)、含氫氣體(例如，H₂、HCl、HCN)、含硫氣體(例如，SO₂)、貴重氣體(例如，He、Ne、Ar、Kr、Xe)，或水，單獨地或以混合物型式。

最佳之主要氣體係空氣、N₂或CO₂，單獨或以混合物型式，其中，可添加微量之一或多種摻雜氣體，例如，含碳氣體(例如，CO₂、CO)、含氮氣體(例如，N₂、N₂O、NO₂、NO)、含氧氣體(例如，O₂、O₃)、含氫氣體(例如，H₂、HCl、HCN)、含硫氣體(例如，SO₂)、貴重氣體(例如，He、Ne、Ar、Kr、Xe)或水，其中，微量係意指摻雜氣體之總和係少於總氣體混合50%，較佳係少於40%，更佳係少於30%，且更佳係少於20%且更佳係少於10%。

最佳之主要氣體係空氣或N₂，其係單獨或混合物之型式。

最佳之摻雜氣體係CO₂、N₂O或H₂，單獨地或以混合物型式。

步驟b)沈積之光起始劑(組成物/溶液)層具有最高達10微米之厚度，較佳係，例如，單分子層至5微米，特別是5nm至1微米。

進行步驟c)後，光起始劑(組成物)較佳係具有範圍係最高達1微米之厚度，例如，單分子層至500 nm，特別是5 nm至200 nm。

步驟a)中之無機或有機基材之電漿處理較佳係發生
1 ms至300 s，特別是10 ms至200 s。

原則上，有利地係於電漿、電暈或火焰預處理後儘可能快速地塗敷光起始劑，但為了許多目的，亦可接受係於
5 一段時間延遲後進行反應步驟b)。但是，較佳係於處理步驟a)之後立即或於處理步驟a)後24小時內進行處理步驟b)。

感興趣係一種其中處理步驟c)係於處理步驟b)後立即或於處理步驟b)後24小時內進行之方法。

於電漿、電暈或火焰預處理後，因而可於處理步驟b)，
10 對經預處理過之基材塗敷，例如，0.0001-100 %，例如，
0.001-50 %，0.01-20 %，0.01-10%，0.01-5 %，0.1-5 %，特別是0.1-1 %之具有不飽和基之光起始劑，或例如，
0.0001-99.9999 %，例如，0.001-50 %，0.01-20 %，
0.01-10%，0.01-5 %，0.1-5 %，特別是0.1-1 %之光起始劑，
15 例如，不具不飽和基者，及例如，0.0001-99.9999 %，例如，
0.001-50 %，0.01-20 %，0.01-10%，0.01-5 %，0.1-5 %，特別是0.1-1 %之單體，諸如，丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙
烯基醚等，其係以總組成物(較佳係含有溶劑及選擇性之其
它化合物，諸如，消泡劑、乳化劑、表面活性劑、抗污劑、
20 濕潤劑及其它於產業(特別是塗層及漆料產業)中普遍使用
之添加劑)為基準計。

光起始劑或其彼此或與單體或寡聚物之混合物以未稀釋、熔融物、溶液、分散液、懸浮液或乳化物、氣溶膠之型式塗敷可以各種不同方式進行。塗敷可藉由蒸氣沈積、

浸漬、噴灑、塗覆、粉刷塗敷、刮刀塗敷、軌式塗敷、膠版印刷、照相凹版印刷、橡膠版輪轉印刷、噴墨印刷、篩網印刷、旋轉塗覆及傾倒產生。於光起始劑彼此及與共起始劑及敏化劑之混合物之情況，所有可能之混合比例可被
5 使用。

步驟b)之光起始劑(組成物/溶液)可塗敷於基材之整個表面上，或可僅塗敷於選定區域。

使塗層乾燥之許多可能方法係已知，且其等皆可用於所請求方法，於步驟c)與步驟d)。例如，可使用熱氣體、紅外線輻射器、微波及無線電頻率輻射器、火爐及加熱滾筒。
10 乾燥亦可藉由，例如，吸收(例如，滲入基材內)而產生。此等特與處理步驟c)之乾燥有關。乾燥可發生於，例如，0°C至300°C之溫度，例如，20°C至200°C。

於處理步驟c)照射塗層以使光起始劑固著(及於處理步驟d)固化組成物)可如上所述般使用任何發射可藉由使用之光起始劑吸收之波長之電磁波之來源進行。此等來源一般係發射200 nm至700 nm範圍之光線之光源。亦可使用電子束。除慣用之輻射器及燈外，亦可使用雷射及LED(發光二極體)。
15

另一紫外線輻射源(替代紫外線燈或除此之外)係，例如，如上對於步驟a)所述之電暈處理或電漿處理。該電暈或電漿處理，特別是電暈處理，亦可應用於步驟c)及/或d)，特別是c)。較佳地，於步驟c)之照射係以紫外線燈進行。因此，於本發明內容中，“於處理步驟c)照射塗層以固著光起

始劑”及依據步驟c)“以電磁波照射”等用辭，除傳統之經由紫外線燈照射外，亦包含電漿或電暈處理。

塗層之全部區域或其部份可被照射。部份照射係當僅某些區域欲成為附著性時係有利的。照射亦可使用電子束
5 進行。

乾燥及/或照射(於步驟c)及/或d))可於空氣下或於惰性氣體下進行。氮氣被考量作為惰性氣體，但其它氣體，諸如，CO₂或氬、氦等，或其等之混合物，亦可被使用。適合之系統及裝置係熟習此項技藝者所知且係可購得。

10 強附著性塗層係重要，其不僅作為保護層或塗層(其可另外被著色)，而且作為形成圖像之塗層，例如，於阻劑及印刷板技術。於形成圖像之方法，照射可經由遮罩或藉由使用移動式雷射束書寫(雷射導引形成圖像 - LDI)而產生。此部份照射其後係顯影或清洗步驟，其間，塗敷塗層
15 之部份係藉由溶劑及/或水或以機械式而移除。

當依據本發明之方使用於製備形成圖像之塗層(形成圖像)時，形成圖像之步驟可於處理步驟c)進行。

因此，本發明亦係有關於一種其中於處理步驟b)塗敷之光起始劑或其與單體及/或寡聚物之混合物之部份(其已
20 於處理步驟c)之照射後交聯)可藉由以溶劑及/或水及/或以機械式處理而移除。

經預處理及以光起始劑塗覆之基材可接受進一步之處理步驟d)，其意指塗敷進一步之塗層，其於乾燥及/或固化後，經由於步驟b)塗敷之光起始劑強烈地附著至基材。

處理步驟d)可於依據處理步驟a)、b)及c)之塗覆及乾燥後立即實施，或經塗覆之基材可以經預處理之型式貯存。

於步驟d)塗敷之組成物可為，例如，d1)欲以紫外線/可見光或電子束固化之慣用之可光固化組成物，或d2)慣用塗層，諸如，以，例如，空氣或熱乾燥之塗層。乾燥亦可，
5 例如，藉由吸收(例如，藉由滲入基材內)而產生。

於步驟d)，於依據步驟a)、b)及c)預處理之基材上，d3)金屬、半金屬或金屬氧化物可被沈積作為最後塗層。

依據d1)及d2)之塗敷組成物可以如上對於步驟b)之組成物所述之相同方式實施。依據步驟d)之進一步塗層可另外為金屬層。
10

依據d1)之塗層係較佳。

因此，感興趣係一種方法，其中，進一步之塗層d)係
d1)以溶劑或水為媒介之組成物，其包含至少一可聚合
15 之單體，例如，環氧化物或乙烯不飽和單體或寡聚物，其
係以紫外線/可見光輻射或電子束固化；或
d2)以溶劑或水為媒介之慣用乾燥塗層，例如，印刷塗
水或漆，或
d3)金屬層。
20

可以紫外線/可見光或電子束固化之組成物係，例如，
基可固化之組成物(d1.1)、陽離子可固化之組成物(d1.2)，
或於鹼作用時固化或交聯之組成物(d1.3)。

步驟d1.1)之適合的乙烯不飽和化合物可包含一或更多之乙烯不飽和雙，且係低分子(單體)或較高分子(寡聚物)，

例如，如上對於步驟b)所述之單體或寡聚物。

較佳地，依據d1.1)之組成物，其除至少一不飽和單體或寡聚物外，另包含至少一用於以紫外線/可見光輻射固化之光起始劑及/或共起始劑。

5 因此，本發明之標的亦係一種方法，其中，於步驟d1.1)，包含至少一乙烯不飽和單體及/或寡聚物及至少一光起始劑及/或共起始劑之可光聚合之組成物被塗敷至已以步驟a)、b)及c)預處理之基材，且以紫外線/可見光或電子束固化，較佳係以紫外線/可見光輻射。

10 作為依據步驟d1.1)之可光固化組成物中之光起始劑，化學式I之化合物可被使用，但較佳地，亦可為此項技藝所知之所有其它光起始劑。

適合化合物之例子係如上有關於步驟b)所示。特別地，適合者係非化學式I者之所述化合物。

15 較佳地，於依據步驟d1.1)之組成物，無不飽和基之光起始劑被使用。

用於處理步驟d1.1)之組成物不需必要地包含光起始劑-例如，其可為熟習此項技藝者所知之慣用的電子束可固化之組成物(無光起始劑)。包含光起始劑之組成物係較佳。

20 組成物可以約0.1 μm至約1000 μm,(特別是約1 μm至100 μm)之層厚度塗敷。於<50 μm之低層厚度範圍，經著色之組成物，例如，亦被稱為印刷墨水。

組成物可包含進一步之添加劑，例如，光安定劑、共起始劑及/或敏化劑。

作為共起始劑，考量者係，例如，敏化劑，其使光譜敏化性位移或變寬，且因而造成加速光聚合反應。其等特別係芳香族羧基化合物，例如，二苯酮、噻咕噠酮(特別是異丙基噻咕噠酮)、蔥醣，及3-醯基香豆素衍生物、三聯苯、
5 莨乙烯基酮，及3-(芳醯基1甲撐基)-噻唑啉、樟腦醣，及曙紅、若丹明，及赤蘚紅染料。

例如，當依據本發明接枝之光起始劑層由二苯酮或二苯酮衍生物組成時，胺亦可視為光敏化劑。

光敏化劑之進一步例子係

10 1. 噻咕噠酮

噻咕噠酮、2-異丙基噻咕噠酮、2-氯噻咕噠酮、2-十二烷基噻咕噠酮、2,4-二乙基噻咕噠酮、2,4-二甲基噻咕噠酮、1-甲氧基羧基噻咕噠酮、2-乙氧基羧基噻咕噠酮、3-(2-甲氧基乙氧基羧基)-噻咕噠酮、4-丁氧基羧基噻咕噠酮、3-丁氧基羧基-7-甲基噻咕噠酮、1-氰基-3-氯噻咕噠酮、1-乙氧基羧基-3-氯噻咕噠酮、1-乙氧基羧基-3-乙氧基噻咕噠酮、1-乙氧基羧基-3-氨基噻咕噠酮、1-乙氧基羧基-3-苯基硫醯基噻咕噠酮、3,4-二[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基羧基]噻咕噠酮、
15 1-乙氧基羧基-3-(1-甲基-1-嗎啉代乙基)-噻咕噠酮、2-甲基-6-二甲氧基甲基-噻咕噠酮、2-甲基-6-(1,1-二甲氧基苯甲基)-噻咕噠酮、2-嗎啉代甲基噻咕噠酮、2-甲基-6-嗎啉代甲基噻咕噠酮、N-烯丙基噻咕噠酮-3,4-二羧醯亞胺、N-辛基噻咕噠酮-3,4-二羧醯亞胺、N-(1,1,3,3-四甲基丁基)-噻咕噠酮-3,4-二羧醯亞胺、1-苯氧基噻咕噠酮、6-乙氧基羧基-2-
20

甲氧基塞咗噃酮、6-乙氧基羰基-2-甲基塞咗噃酮、塞咗噃酮-2-丙二醇酯、2-羥基-3-(3,4-二甲基-9-氧-9H-塞噃酮-2-基氧)-N,N,N-三甲基-1-丙銨化氯；

2. 二苯酮

- 5 二苯酮、4-苯基二苯酮、4-甲氧基二苯酮、4,4'-二甲氧基二苯酮、4,4'-二甲基二苯酮、4,4'-二氯二苯酮、4,4'-二甲基胺基二苯酮、4,4'-二乙基胺基二苯酮、4-甲基二苯酮、2,4,6-三甲基二苯酮、4-(4-甲基硫代苯基)-二苯酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯酮、甲基-2-苯甲醯基苯甲酸酯、4-(2-羥基乙基硫基)-二苯酮、4-(4-甲苯基硫基)二苯酮、4-苯甲醯基-N,N,N-三甲基苯甲銨化氯、2-羥基-3-(4-苯甲醯基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙銨化氯單水合物、4-(13-丙烯醯基-1,4,7,10,13-五噁十三烷基)-二苯酮、4-苯甲醯基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧化-2-丙烯基)氨基]乙基-苯甲銨化氯；
- 10 15 3. 3-醯基香豆素

- 3-苯甲醯基香豆素、3-苯甲醯基-7-甲氧基香豆素、3-苯甲醯基-5,7-二(丙氧基)香豆素、3-苯甲醯基-6,8-二氯香豆素、3-苯甲醯基-6-氯香豆素、3,3'-羰基-雙[5,7-二(丙氧基)香豆素]、3,3'-羰基-雙(7-甲氧基香豆素)、3,3'-羰基-雙(7-二乙基-20 腺基香豆素)、3-異丁醯基香豆素、3-苯甲醯基-5,7-二甲氧基香豆素、3-苯甲醯基-5,7-二乙氧基香豆素、3-苯甲醯基-5,7-二(甲氧基乙氧基)-香豆素、3-苯甲醯基-5,7-二(烯丙基氧)香豆素、3-苯甲醯基-7-二甲基胺基香豆素、3-苯甲醯基-7-二乙基胺基香豆素、

3-異丁醯基-7-二甲基胺基香豆素、5,7-二甲氧基-3-(1-萘醯基)-香豆素、5,7-二甲氧基-3-(1-萘醯基)-香豆素、3-苯甲醯基苯并[f]香豆素、7-二乙基胺基-3-噻吩醯基香豆素、3-(4-氰基苯甲醯基)-5,7-二甲氧基香豆素；

5 4. 3-(芳醯基甲撐基)-噻唑啉

3-甲基-2-苯甲醯基甲撐基- α -萘噻唑啉、3-甲基-2-苯甲醯基甲撐基-苯并噻唑啉、3-乙基-2-丙醯基甲撐基- β -萘噻唑啉；

5. 其它羰基化合物

10 乙醯苯、3-甲氧基乙醯苯、4-苯基乙醯苯、苯偶醯、2-乙醯基萘、2-萘醛、9,10-蒽醌、9-芴酮、二苯并環庚酮、呡噁酮、2,5-雙(4-二乙基胺基苯甲叉基)環戊酮、 α -(對-二甲基胺基苯甲叉基)酮，諸如，2-(4-二甲基胺基-苯甲叉基)-二氫茚-1-酮，或3-(4-二甲基胺基-苯基)-1-二氫茚-5-基-丙烯
15 酮、3-苯基硫基酞醯亞胺、N-甲基-3,5-二(乙基硫基)酞醯亞胺、N-甲基-3,5-二(乙基硫基)酞醯亞胺。

除此等添加劑外，組成物亦可包含進一步之添加劑，特別是光安定劑。此等額外添加劑之性質及量係受控於探討中之塗層之所欲用，且係熟習此項技藝者所熟悉。

20 作為光安定劑，可添加紫外線吸收劑，例如，羥基苯基苯并三唑、羥基苯基二苯酮、草酸醯胺或羥基苯基-s-三嗪型式者。此等化合物可單獨或以混合物型式且可使用或不使用位阻胺(HALS)而使用。

此等紫外線吸收劑及光安定劑之例子係

1. 2-(2'-羥基苯基)-苯并三唑，例如，2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二-第三丁基-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(5'-第三丁基-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二-第三
5 丁基-2'-羥基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-第二丁基-5'-第三丁基-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羥基-4'-辛基氧苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二-第三戊基-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-雙(α,α -二甲基苯甲基)-2'-羥基苯基)苯并三唑，2-(3'-第三
10 丁基-2'-羥基-5'-(2-辛基氧羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-第三丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧)羰基乙基]-2'-羥基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-
甲氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-(2-
15 甲氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-第三丁基-5'-(2-辛基氧羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-第三丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧)羰基乙基]-2'-羥基苯基)-苯并三唑、
2-(3'-十二烷基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-苯并三唑及2-(3'-第三
丁基-2'-羥基-5'-(2-異辛基氧羰基乙基)-苯基-苯并三唑之混
合物、2,2'-甲撐基-雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-
20 基-酚]；2-[3'-第三丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羥基苯基]-苯并三唑與聚乙二醇 300 之轉酯化反應產物；
[R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂-，其中，R = 3'-第三丁基-4'-羥基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基。

2. 2-羥基二苯酮，例如，4-羥基、4-甲氧基、4-辛基氧、4-

癸基氧、4-十二烷基氧、4-苯甲基氧、4,2',4'-三羥基或2'-羥基-4,4'-二甲氧基衍生物。

3. 未經取代或經取代之苯甲酸之酯，例如，4-第三丁基-苯基水楊酸酯、苯基水楊酸酯、辛基苯基水楊酸酯、二苯甲醯基間苯二酚、雙(4-第三丁基苯甲醯基)間苯二酚、苯甲醯基間苯二酚、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸2,4-二-第三丁基苯基酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸十八烷基酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸2-甲基-4,6-二-第三丁基苯基酯。
- 10 4. 丙烯酸酯，例如， α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙基酯或異辛基酯、 α -甲氧基羰基肉桂酸甲基酯、 α -氰基- β -甲基-對-甲氧基肉桂酸甲基酯或丁基酯、 α -甲氧基羰基-對-甲氧基肉桂酸甲基酯、N-(β -甲氧基羰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基-吲哚啉。
- 15 5. 位阻胺，例如，雙(2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)癸二酸酯、正丁基-3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基丙二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、1-羥基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶及琥珀酸之縮合產物、N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六甲撐基二胺及4-第三辛基胺基-2,6-二氯-1,3,5-s-三嗪之縮合產物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)次氮基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四酸酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)雙(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲醯基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂基氧-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-第三丁基苯甲基)丙二酸酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺旋[4.5]癸烷-2,4-二酮、雙(1-辛基氧-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、雙(1-辛基氧-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)六甲撐基二胺與4-嗎啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪之縮合產物、2-氯-4,6-二(4-正丁基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪與1,2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷之縮合產物、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)乙烷之縮合產物、8-乙醯基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺旋[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。

6. 草酸二醯胺，例如，4,4'-二辛基氧N,N'-草醯二苯胺、2,2'-二乙氧基N,N'-草醯二苯胺、2,2'-二辛基氧-5,5'-二-第三丁基N,N'-草醯二苯胺、2,2'-二(十二烷基氧)-5,5'-二-第三丁基N,N'-草醯二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基N,N'-草醯二苯胺、N,N'-雙(3-di甲基胺基丙基)草醯胺、2-乙氧基-5-第三丁基-2'-乙基N,N'-草醯二苯胺，及其與2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-第三丁基 N,N'-草醯二苯胺之混合物，鄰及對-甲氧基-及鄰-及對-乙氧基-二-取代之N,N'-草醯二苯胺之混合物。

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-(2-羥基-3-丁基氧丙基氧)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-辛基氧丙基氧)苯基]-4,6-雙(2,4-di 甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷基氧/十三烷基氧-2-羥基丙基)氧-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

10 除上述之光安定劑外，其它之安定劑(例如，亞磷酸酯或亞膦酸酯)亦適合。

8. 亞磷酸酯及亞膦酸酯，例如，三苯基亞磷酸酯、二苯基烷基亞磷酸酯、苯基二i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、二硬脂基-季戊四醇二亞磷酸酯、三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯、二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙-異癸基氧-季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4,6-三-第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、三硬脂基山梨糖醇三亞磷酸酯、四(2,4-二-第三丁基苯基)-4,4'-二苯撐基二亞膦酸酯、6-異辛基氧-2,4,8,10-四-第三丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二噁磷辛(phosphocine)、6-氟-2,4,8,10-四-第三丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二噁磷辛、雙(2,4-二-第三

丁基-6-甲基苯基)甲基亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯。

依使用領域而定，亦可使用此項技藝慣用之添加劑，例如，抗靜電劑、流動改良劑及附著促進劑。

5 當適合之光起始劑被選擇時，組成物亦可被著色，其可用於經著色之顏料與欲被使用之白色顏料。

本發明之標的亦係一種方法，其中，於處理步驟d)之照射後，部份之塗層係藉由以溶劑及/或水及/或機械式處理而移除。

10 處理步驟d1)或d2)塗敷之組成物係，例如，經著色或未經著色之表面塗層、隔離層、墨水、噴墨墨水；印刷墨水，例如，篩網印刷墨水、膠印墨水、橡膠版輪轉印刷墨水；或罩印清漆；或底漆；或印刷板、膠印板；粉末塗層、附著劑或修復塗層、修復清漆，或修復油灰組成物。

15 依據d1.2)之組成物包含陽離子可化之組份，及起始交聯作用之起始劑。陽離子可固化組份之例子係可藉由含烷基或芳基之陽離子或藉由質子進行陽離子聚合反應之樹脂及化合物。其例子包含環狀醚，特別是環氧化物及氧雜環丁烷，及乙烯基醚及含羥基之化合物。內酯化合物及環狀
20 硫醚與乙烯基硫醚亦可被使用。進一步之例子包含胺基塑料或酚醛樹脂。特別是蜜胺、尿素、環氧、酚、丙烯系、聚酯及醇酸樹脂，但特別是丙烯系、聚酯或醇酸樹脂與蜜胺樹脂之混合物。此等亦包含經改質之表面塗覆樹脂，諸如，以丙烯改質之聚酯及醇酸樹脂。可於丙烯、聚酯及醇

酸樹脂等辭下包含之個別樹脂型式之例子係描述於，例如，Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Munich, 1971)，86至123及229至238頁，或Ullmann/Encyclopädie der techn. Chemie，第4版，第15冊(1978)，613頁628，或Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991，第18冊，360 ff., 第A19冊, 371 ff.。表面塗層較佳係包含胺基樹脂。其例子包含醚化及非醚化之蜜胺、尿素、脲及縮二脲樹脂。特別重要係用於固化包含醚化胺基樹脂(諸如，甲基化或丁基化之蜜胺樹脂(N-甲氧基甲基-或N-丁
10 氧基甲基-蜜胺)或甲基化/丁基化之甘脲)之表面塗層之酸
催化劑。

例如，可使用所有慣用之環氧化物，諸如，芳香族、脂族或環脂族之環氧樹脂。此等係於分子中具有至少一(較佳係至少二)個環氧基之化合物。其例子係脂族或環脂族二元醇或多元醇(例如，乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、丙三醇、三甲基醇丙烷或1,4-二甲基醇環己烷或2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷及N,N-雙(2-羥基乙基)苯胺)之縮水甘油醚及 β -甲基縮水甘油醚；二或聚酚(例如，間苯二酚、4,4'-二羥基
20 苯基-2,2-丙烷、線型酚醛或1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷)之縮水甘油醚。其例子包含苯基縮水甘油醚·對-第三丁基縮水甘油醚、鄰-伊可立基(icresyl)縮水甘油醚、聚四氫呋喃縮水甘油醚、正丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、C_{12/15}烷基縮水甘油醚，及環己烷二甲醇二縮水甘油醚。進

一步例子包含N-縮水甘油基化合物，例如，乙撐基尿素、1,3-丙撐基尿素或5-二甲基-海因或4,4'-甲撐基-5,5'-四甲基二海因之縮水甘油基化合物，或諸如三縮水甘油基異氰脲酸酯之化合物。

5 適於此組成物之縮水甘油醚組份之進一步例子係藉由聚羥基酚與過量氯醇(諸如，表氯醇)反應而獲得之聚羥基酚之縮水甘油醚，例如，2,2-雙(2,3-環氧丙氧基酚)丙烷之縮水甘油醚。可關於本發明而使用之縮水甘油醚環氧化物之進一步例子係描述於，例如，US 3 018 262及Lee及Neville
10 之”環 氧 樹 脂 手 冊 ”(Handbook of Epoxy Resins), McGraw-Hill Book Co., New York (1967)。

亦具有大量之適合的可購得縮水甘油醚環氧化物，諸如，甲基丙烯酸縮水甘油酯、雙酚A之二縮水甘油醚基，例如，以商品名為EPON 828、EPON 825、EPON 1004及EPON
15 1010(Shell)；DER-331、DER-332及DER-334(Dow Chemical)獲得者；酚甲醛線型酚醛之1,4-丁烷二醇二縮水甘油醚，例如，DEN-431、DEN-438(Dow Chemical)；及間苯二酚二縮水甘油醚；烷基縮水甘油醚，諸如，C₈-C₁₀縮水甘油醚，例如，HELOXY改質劑(Modifier)7，C₁₂-C₁₄縮水甘油醚，例如，HELOXY改質劑8，丁基縮水甘油醚，例如，HELOXY改質劑61，甲苯基縮水甘油醚，例如，HELOXY改質劑62，對-第三丁基苯基縮水甘油醚，例如，HELOXY改質劑65，多官能性縮水甘油醚，諸如，1,4-丁烷二醇之二縮水甘油醚基，例如，HELOXY改質劑67，新戊基二醇之二縮水甘油

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

醚，例如，HELOXY改質劑68，環己烷二甲醇之二縮水甘油醚，例如，HELOXY改質劑107，三甲基醇乙烷三縮水甘油醚，例如，HELOXY改質劑44，三甲基醇丙烷三縮水甘油醚，例如，HELOXY改質劑48，脂族多元醇之聚縮水甘油醚，例如，HELOXY改質劑84(所有HELOXY 縮水甘油醚皆可得自Shell)。

亦適合係包含丙烯酸酯共聚物之縮水甘油醚，諸如，苯乙烯-甲基丙烯酸縮水甘油酯或甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸縮水甘油酯。其例子包含1:1之苯乙烯/ 甲基丙烯酸縮水甘油酯、1:1之甲基丙烯酸甲酯/ 丙烯酸縮水甘油酯、62.5:24:13.5之甲基丙烯酸甲酯/ 丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸縮水甘油酯。

縮水甘油醚化合物之聚合物亦可，例如，包含其它官能性，只要不會損害陽離子固化即可。

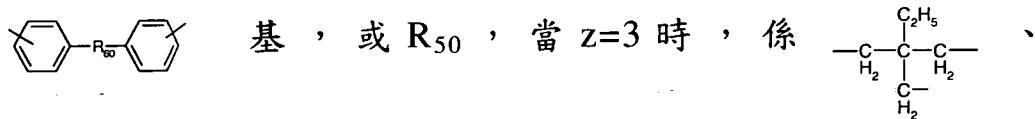
可購得之其它適合之縮水甘油醚化合物係多官能性之液體及固體之線型酚醛縮水甘油醚樹脂，例如，PY 307、EPN 1179、EPN 1180、EPN 1182及ECN 9699。

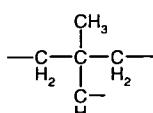
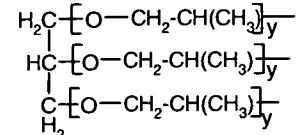
需瞭解不同縮水甘油醚化合物之混合物亦可使用。

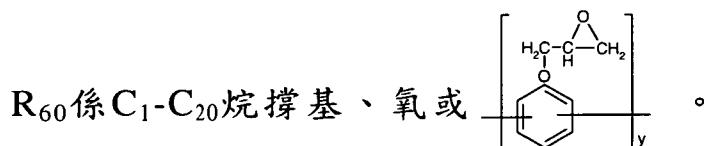
縮水甘油醚係，例如，化學式 $X \left[\begin{smallmatrix} O \\ H_2C-C-H \\ | \\ CH_2-O \end{smallmatrix} \right]_z R_{50}$ 之化合物，其中，z係1至6之數值；R₅₀係單至六價之烷基或芳基。

較佳縮水甘油醚化合物係，例如，其中，z係數值1、2或3；且R₅₀，當z=1時，係未經取代或以C₁-C₁₂烷基取代之苯基、萘基、蒽基、聯苯基、C₁-C₂₀烷基、以一或多個氧原

子間斷之 C₂-C₂₀ 烷基，或 R₅₀，當 z=2 時，係 1,3-苯撐基、1,4-苯撐基、C₆-C₁₀ 環烷撐基、未經取代或以鹵基取代之 C₁-C₄₀ 烷撐基、以一或多個氧原子間斷之 C₂-C₄₀ 烷撐基，或



5 ，或  基；y 係 1 至 10 之數值；且



進一步例子係聚縮水甘油醚及聚(β-甲基縮水甘油基)醚，可藉由每分子含有至少二自由醇及/或酚羥基之化合物與適當表氯醇於鹼性條件下反應，或另外地於酸催化劑存在中反應反應及其後進行鹼處理，而獲得。不同多元醇之混合物亦可使用。此等醚以聚(表氯醇)自丙烯系醇，諸如，乙二醇、二甘醇及更高之聚(氧乙烯)二醇、丙烷-1,2-二醇及聚(氧丙烯)二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、(氧四甲撐基)二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、己烷-2,4,6-三醇、丙三醇、1,1,1-三甲基醇丙烷、季戊四醇及山梨糖醇，自環脂族醇，諸如，間苯二酚、對環己二醇、雙(4-羥基己基)甲烷、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷及 1,1-雙-(羥基甲基)環己-3-烯，及自具有芳香族核之醇，諸如，N,N-雙(2-羥基乙基)苯胺及 p,p'-雙(2-羥基乙基胺基)二苯基甲烷製備。其亦

可自單核酚，諸如，間苯二酚及氫醌，及多核酚，諸如，雙(4-羥基苯基)甲烷、4,4-二羥基聯苯、雙(4-羥基苯基)礆、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)-丙烷(雙酚A)及2,2-雙(3,5-二溴-4-羥基苯基)丙烷製備。適於製備聚縮水甘油醚及聚(β -甲基縮水甘油基)醚之進一步羥基化合物係藉由醛(諸如，甲醛、乙醛、氯醛及糠醛)與酚(諸如，酚、鄰甲酚、間-甲酚、對-甲酚、3,5-二甲基酚、4-氯酚及4-第三丁基酚)之縮合反應而獲得之線型酚醛。

聚(N-縮水甘油基)化合物可，例如，藉由表氯醇與含至少二胺基氮原子之胺(諸如，苯胺、正丁基胺、雙(4-胺基苯基)甲烷、雙(4-胺基苯基)-丙烷、雙(4-甲基胺基苯基)甲烷及雙(4-胺基苯基)醚、礆及亞礆)之反應產物之去氫化氫反應而獲得。進一步適合之聚(N-縮水甘油基)化合物包含三縮水甘油基異氰脲酸酯，及環狀烷撐基尿素(諸如，乙撐基尿素及1,3-丙撐基尿素)之N,N'-二縮水甘油基衍生物，及海因(諸如，5,5-二甲基海因)。

聚(S-縮水甘油基)化合物亦適合。其例子包含二硫醇(諸如，乙烷-1,2-二硫醇及雙(4-巯基甲基苯基)醚)之二-S-縮水甘油基衍生物。

亦考量者係其間縮水甘油基基或 β -甲基縮水甘油基係鍵結至不同型式之雜原子之環氧化樹脂，例如，4-胺基酚之N,N,O-三縮水甘油基衍生物，水楊酸或對-羥基苯甲酸之縮水甘油醚/縮水甘油酯，N-縮水甘油基-N'-(2-縮水甘油基氧丙基)-5,5-二甲基-海因，及2-縮水甘油基氧-1,3-雙(5,5-

二甲基-1-縮水甘油基海因-3-基)丙烷。

較佳係雙酚之二縮水甘油醚。其例子包含雙酚A之二縮水甘油醚(例如，ARALDIT GY 250)，雙酚F之二縮水甘油醚，及雙酚S之二縮水甘油醚。特別佳係雙酚A之二縮水甘
5 油醚。

技術上重要之進一步縮水甘油基化合物係羧酸(特別是二及多羧酸)之縮水甘油酯。其例子係琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、酞二酸、對苯二甲酸、四及六氫酞酸、異酞酸或偏苯三酸)或二聚化 脂肪酸之縮水甘油酯。

10 非縮水甘油基化合物之聚環氧化物之例子係乙烯基-環己烷及二環戊二烯之環氧化物、3-(3',4'-環氧環己基)-8,9-環氧-2,4-二噁螺旋-[5.5]十一烷、3,4-環氧環己烷羧酸之3',4'-環氧環己基甲基酯、(3,4-環氧環己基-甲基3,4-環氧環己烷羧酸酯)、丁二烯二環氧化物或異戊間二烯二環氧化物、環氧化亞油酸衍生物或環氧化聚丁二烯。
15

進一步適合之環氧化物係，例如，1,8-萜二烯單氧化物、環氧化黃豆油、雙酚-A及雙酚-F之環氧樹脂，諸如，Araldit® GY 250 (A)、Araldit® GY 282 (F) · Araldit® GY 285 (F)。

20 進一步適合之陽離子可聚合或可交聯之化合物可於，例如，US 3117099、US 4299938及US 4339567中發現。

由脂族環氧化物族群，特別適合係具有由10、12、14或16個碳原子組成之非分支鏈之單官能性符號 α -烯烴環氧化物。

因為現今大量之不同環氧化合物係可購得，接合劑之性質係可廣泛改變。一可能之變化(例如，依組成物之所欲用途而定)係使用不同環氧化合物之混合物及添加撓化劑及反應性稀釋劑。

5 環氧化脂可以溶劑稀釋以促進塗敷，例如，當塗敷係藉由噴灑產生時，但環氧化合物較佳係以無溶劑狀態使用。室溫時係黏稠至固體之樹脂可施加熱。

亦適合係所有慣用之乙烯基醚，諸如，芳香族、脂族或環脂族之乙烯基醚，及含矽之乙烯基醚。此等係於分子具有至少一(較佳係至少二)乙烯基醚基之化合物。適用於依據本發明之組成物之乙烯基醚之例子包含三甘醇二乙烯基醚、1,4-環己烷二甲醇、二乙烯基醚、4-羥基丁基乙烯基醚、丙烯碳酸酯之丙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、第三丁基乙烯基醚、第三戊基乙烯基醚、環己基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、乙二醇單乙烯基醚、丁烷二醇單乙烯基醚、己烷二醇單乙烯基醚、1,4-環己烷二甲醇單乙烯基醚、二甘醇單乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、乙二醇丁基乙烯基醚、丁烷-1,4-二醇二乙烯基醚、己烷二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、三甘醇甲基乙烯基醚、四甘醇二乙烯基醚、pluriol-E-200二乙烯基醚、聚四氫呋喃二乙烯基醚-290、三甲基醇丙烷三乙烯基醚、二丙甘醇二乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、(4-環己基-甲撐基氧乙烯)-戊二酸甲基酯，及(4-丁氧基乙烯)-異-酞酸酯。

含羥基之化合物之例子包含聚酯多元醇，諸如，聚己

內酯或聚酯己二酸酯多元醇、二元醇及聚醚多元醇、蓖麻油、羥基官能性之乙烯基及丙烯樹脂、纖維素酯，諸如，纖維素乙酸酯丁酯，及苯氧基樹脂。

進一步之陽離子可固化之組成物可於，例如，EP 5 119425 發現。

若要的話，陽離子可固化之組成物亦可含有自由基可聚合組份，諸如，如上所述之乙烯不飽和單體、寡聚物或聚合物。適合材料含有至少一乙烯不飽和雙鍵，且能進行加成聚合反應。

10 有利地，組成物包含至少一光起始劑。適合例子係熟習此項技藝者所知，且可以相當數量購得。

代表性例子係揭示於，例如，J.V. Crivello 及 K. Dietliker 之用於自由基陽離子及陰離子光聚合反應之光起始劑 (Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation)，第 2 版，第 III 冊，Wiley。例子係苯甲醯基過氧化物 (例如，於 US 4 950 581 之第 19 欄，第 17-25 行中描述)，或芳香族锍鹽 (諸如，於 WO 03/008404 及 WO 03/072567 揭示)、鏽或碘鎘鹽 (諸如，於 US 4950581 之第 18 欄第 60 行至第 19 欄第 10 行，WO 99/35188、WO 98/02493、20 WO 99/56177 及 US 6306555 中所述)。進一步適合之起始劑係肟磺酸鹽。

適合之銠鹽係可，例如，以商品名為[®] Cyracure UVI-6990、[®] Cyracure UVI-6974 (Union Carbide)、[®] Degacure KI 85 (Degussa)、SP-55、SP-150、SP-170 (Asahi Denka)、

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

GE UVE 1014(General Electric)、SarCat® KI-85(= 三芳基鎂六氟磷酸鹽；Sartomer)、SarCat® CD 1010(= 混合之三芳基鎂六氟鎘酸鹽；Sartomer)；SarCat® CD 1011(= 混合之三芳基鎂六氟磷酸鹽；Sartomer)者獲得。

5 適合磷鎘鹽係，例如，甲苯基枯基碘鎘四(五氟苯基)硼酸鹽、4-[(2-羥基-十四烷基氧)苯基]苯基碘鎘六氟鎘酸鹽或六氟磷酸鹽(SarCat® CD 1012；Sartomer)、甲苯基枯基碘鎘六氟磷酸鹽、4-iso丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎘六氟磷酸鹽(IRGACURE® 250, Ciba Specialty Chemicals)、4-辛基氧苯基-苯基碘鎘六氟磷酸鹽或六氟鎘酸鹽、雙(十二烷基苯基)碘鎘六氟鎘酸鹽或六氟磷酸鹽、雙(4-甲基苯基)碘鎘六氟磷酸鹽、雙(4-甲氧基苯基)碘鎘六氟磷酸鹽、4-甲基苯基-4'-乙氧基苯基碘鎘六氟磷酸鹽、4-甲基苯基-4'-十二烷基苯基碘鎘六氟磷酸鹽、4-甲基苯基-4'-苯氧基苯基碘鎘六氟磷酸鹽。所述之全部碘鎘鹽中，具有其它陰離子之化合物當然亦適合。碘鎘鹽之製備係熟習此項技藝者所知，且係描述於文獻，例如，US 4151175、US 3862333、US 4694029、EP 562897、US 4399071、US 6306555、WO 98/46647、J. V. Crivello之”光起始陽離子聚合反應”(Photoinitiated Cationic Polymerization)，UV Curing: Science and Technology, S. P. Pappas編輯，24-77頁，Technology Marketing Corporation, Norwalk, Conn. 1980, ISBN No. 0-686-23773-0；J. V. Crivello, J. H. W. Lam, Macromolecules, 10, 1307 (1977)及J. V. Crivello, Ann. Rev. Mater. Sci. 1983, 13, 173-190頁，及J.

V. Crivello, 聚合物科學期刊(Journal of Polymer Science),

A部份: Polymer Chemistry, Vol. 37, 4241-4254 (1999)。

肟磺酸鹽之特別例子係 α -(辛基磺醯基亞胺基)-4-甲
氧基苯甲基氰化物、2-甲基- α -[5-[4-[[甲基-磺醯基]氧]亞胺
基]-2(5H)-塞吩叉基]-苯乙腈、2-甲基- α -[5-[4-[(正丙基)磺
醯基]氧]亞胺基]-2(5H)-塞吩叉基]-苯乙腈、2-甲基
- α -[5-[4-[(樟腦基)磺醯基]氧]亞胺基]-2(5H)-塞吩叉基]-苯
乙腈、2-甲基- α -[5-[4-[(4-甲基苯基)磺醯基]氧]亞胺
基]-2(5H)-塞吩叉基]-苯乙腈、2-甲基- α -[5-[4-[(正辛基)磺
醯基]氧]亞胺基]-2(5H)-塞吩叉基]-苯乙腈、2-甲基
- α -[5-[[[4-[(4-甲基苯基)磺醯基]氧]苯基]磺醯基]氧]亞胺
基]-2(5H)-塞吩叉基]-苯乙腈、1,1'-[1,3-丙烷二基雙(氧-4,1-
苯撐基)]雙[2,2,2-三氟-雙[O-(三氟甲基磺醯基)肟]-乙酮、
1,1'-[1,3-丙烷二基雙(氧-4,1-苯撐基)]雙[2,2,2-三氟-雙
[O-(丙基磺醯基)肟]-乙酮、1,1'-[1,3-丙烷二基雙(氧-4,1-苯
撐基)]雙[2,2,2-三氟-雙[O-((4-甲基苯基)磺醯基)肟]-乙酮、
 α -(甲基磺醯基氧亞胺基)-4-甲氧基苯甲基氰化物、 α -(甲
基磺醯基氧亞胺基)-3-甲氧基苯甲基氰化物、 α -(甲基磺醯
基氧亞胺基)-3,4-二甲基苯甲基氰化物、 α -(甲基磺醯基氧
亞胺基)-塞吩-3-乙腈、 α -(異丙基磺醯基氧亞胺基)-塞吩-2-
乙腈、順/反- α -(十二烷基磺醯基氧亞胺基)-塞吩-2-乙腈。

適合之肟磺酸鹽及其製備可於，例如，WO 00/10972、
WO 00/26219、GB 2348644、US 4450598、WO 98/10335、
WO 99/01429、EP 780729、EP 821274、US 5237059、

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

EP 571330、EP 241423、EP 139609、EP 361907、EP 199672、EP 48615、EP 12158、US 4136055、WO 02/25376、WO 02/98870、WO 03/067332 及 WO 04/74242 中發現。進一步之光酸之綜述係以 M. Shirai 及 M. Tsunooka 於 Prog. Polym. Sci., 第 21 冊, 1-45 (1996) 中之評論及 J. Crivello, K. Dietliker 之“用於自由基陽離子及陰離子光聚合反應之光起始劑”(Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation), 第 2 版, 第 III 冊, “用於塗層、墨水及漆之 UV 及 EB 組成物之化學及技術”(Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints) 系列, John Wiley/SITA Technology Limited, London, 1998, 第 III 章(329-463 頁)中提供。

對於熟習此項技藝者明顯地，陽離子可固化組成物亦可進一步包含慣用之添加劑、敏化劑、顏料及著色劑等。例子係如上所示。

以鹼催化之聚合反應、加成、縮合或取代反應可以低分子質量之化合物(單體)，以寡聚物，以聚合化合物，或以此等化合物之混合物進行。可以單體及寡聚物聚合物且使用本發明之光起始劑進行之反應的例子係 Knoevenagel 反應及 Michael 加成反應。

特別感興趣係包含陰離子可聚合或可交聯之有機材料之組成物。有機材料可為單官能性或多官能性之單體、寡聚物或聚合物之型式。

特別佳之寡聚物/聚合物系統係諸如於塗層產業中慣

用之接合劑。

此種鹼可催化之接合劑之例子係：

- a) 包含含羥基之聚丙烯酸酯、聚酯及/或聚醚及脂族或芳香族之聚異氰酸酯之二組份系統；
- 5 b) 包含官能性聚丙烯酸酯及聚環氧化物、含硫醇、氨基、羧基及/或酐基之聚丙烯酸酯之二組份系統，例如，於 EP 898202所述；
- c) 包含(聚)酮亞胺及脂族或芳香族之聚異氰酸酯之二組份系統；
- 10 d) 包含(聚)酮亞胺及不飽和丙烯樹脂或乙醯乙酸酯樹脂或甲基 α -丙烯醯胺基甲基乙醇酸酯之二組份系統；
- e) 包含(聚)噁唑烷及含有酐基之聚丙烯酸酯或不飽和丙烯樹脂或聚異氰酸酯之二組份系統；
- f) 包含環氧官能化之聚丙烯酸酯及含羧基或含氨基之
- 15 聚丙烯酸酯之二組份系統；
- g) 以烯丙基縮水甘油醚為主之聚合物；
- h) 包含(聚)醇及/或(聚)硫醇及(聚)異氰酸酯之二組份系統；
- i) 包含 α , β -乙烯不飽和羧基化合物及含有活性CH₂基
- 20 之聚合物之二組份系統，活性CH₂基係存在於主要鏈或於側鏈或於二者，例如，EP 161697所述之(聚)丙二酸酯基。其它含有活性CH₂基之化合物係(聚)乙醯乙酸酯及(聚)氨基乙酸酯；
- k) 包含含有活性CH₂基(活性CH₂基係存在於主鏈或於

側鏈或於二者)之聚合物或諸如(聚)乙醯乙酸酯及(聚)氰基乙酸酯之含活性 CH_2 基之聚合物，及醛交聯劑(諸如，對苯二甲醛)之二組份系統。此系統係描述於，例如，Uralkar 等人之 Polym. Prepr. (1994), 35, 933。

5 系統之組份彼此於鹼催化劑下且於室溫反應，形成適於大量應用之交聯塗層系統。因其良好之氣候安定性，其亦適於，例如，戶外應用，且需要時可藉由紫外線吸收劑及其它光安定劑進一步安定。

10 組成物中之進一步適合組份包含環氧系統。適合之環氧化樹脂係如上關於陽離子可固化系統所描述者。

可固化組份亦可包含可藉由曝置於鹼而轉化成不同型式之化合物。此等係，例如，於鹼催化劑下改變其於適合溶劑內之可溶性(例如，藉由去除保護基)之化合物。例子係於鹼催化劑下反應之化學放大之光阻組成物，例如，Leung 15 於 Polym. Mat. Sci. Eng. 1993, 68, 30 中所述者。

鹼可固化組份與相對應之起始劑化合物之例子可於 WO 98/32756、WO 98/38195、WO 98/41524、EP 898202、WO 00/10964、EP 1243632、WO 03/33500、WO 97/31033 中發現。

20 組成物含有含量為，例如，0.01至20重量%(較佳係0.01至10重量%，其係以可固化組份為基準計)之光起始劑。

此外，可光聚合之混合物可包含熟習此項技藝者所知之各種慣用添加劑，例如，熱抑制劑、填料及強化劑，例如，碳酸鹽、矽酸鹽、玻璃纖維、玻璃珠、石棉、滑石、

高嶺土、雲母、硫酸鋇、金屬之氧化物及氫氧化物、碳黑、石墨、木粉及其它天然產物之粉或纖維、合成纖維、塑料、潤滑劑、乳化劑、顏料、流變添加劑、催化劑、勻化輔助劑、光學增艷劑、防火劑、抗靜電劑、發泡劑。除上述添
5 加劑外，亦可使額外之共起始劑或敏化劑存在。例子係如上所示。

於鹼作用時固化之組成物包含釋鹼化合物。作為光潛鹼，考量者係，例如，封端之胺化合物，例如，一般係此項技藝所知之光潛鹼。例子係如下種類之化合物：鄰-硝基
10 苯甲基氧羰基胺、3,5-二甲氧基- α , α -二甲基苯甲基氧羰基胺、安息香氨基甲酸酯、苯胺衍生物、光潛胍、一般係光潛三級胺，例如， α -酮羧酸之銨鹽，或其它羧酸鹽、二苯
15 甲基銨鹽、N-(苯醯苯基甲基)-三-N-烷基銨三苯基烷基硼酸鹽、以金屬錯合物為主之光潛鹼，例如，鈷胺錯合物、鎢及鉻之吡啶五羰基錯合物、以金屬為主之產生陰離子之光
起始劑，諸如，鉻及鈷錯合物 "Reinecke 鹽" 或金屬吡咯紫
質。其例子係公告於 J.V. Crivello, K. Dietliker 之 "用於自由
20 基、陽離子及陰離子光聚合反應之光起始劑" (Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerisation), "用於塗層、墨水及漆之 UV 及 EB 組成
物之化學及技術" (Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints) 之第 III 冊，第 2 版，
J. Wiley and Sons/SITA Technology (London), 1998。

適合化合物係，例如，揭示於 WO 98/32756、WO

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

98/38195、WO 98/41524、EP 898202、WO 00/10964、EP
1243632、WO 03/33500、WO 97/31033。

處理步驟d2)使用之塗層亦可為基或陽離子交聯組成物，與於鹼作用時固化之組成物。此等組成物可，例如，
5 藉由乾燥或熱而固化，選擇性地相對應之熱起始劑可存在。熟習此項技藝者熟悉適合組成物。

d2)較佳係印刷墨水。

此等印刷墨水係熟習此項技藝者所知，且於此項技藝廣泛使用，且係描述於文獻。

10 其等係，例如，經著色之印刷墨水，及以染料著色之印刷墨水。

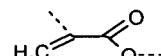
印刷墨水係，例如，包含著色劑(顏料或染料)、接合劑及選擇性之溶劑及/或選擇性之水及添加劑之液體或糊料型式之分散液。於液體印刷墨水，接合劑及，若適合，添加劑一般係溶於溶劑。於布魯克菲爾德(Brookfield)黏度計之慣用黏度對於液體印刷墨水係，例如，20至5000 mPa·s(例如，20至1000 mPa·s)。對於糊料型式之印刷墨水，數值範圍係，例如，1至100 Pa·s，較佳係5至50 Pa·s。熟習此項技藝者會熟悉印刷墨水之成份及組成。

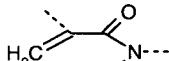
20 適合之顏料(如此項技藝慣用之印刷墨水組成物)一般係已知且被廣泛描述。

印刷墨水包含有利地係，例如，0.01至40重量%(較佳係1至25重量%，特別是5至10重量%，其係以印刷墨水總重量為基準計)之濃度的顏料。

印刷墨水可用於在依據本發明方法預處理之材料上，使用一般已知組成物(例如，於出版、包裝或貨運、後勤、廣告、安全印刷或事務設備領域)之例如，凹紋印刷、橡膠版輪轉印刷、篩網印刷、膠印、平版印刷或連續式或滴液
5 式噴墨印刷。

適合之印刷墨水係以溶劑為主之印刷墨水及以水為主之印刷墨水。

感興趣係，例如，以含水丙烯酸酯為主之印刷墨水。此等墨水被瞭解係包含藉由至少一含  或

10  基之單體之聚合反應而獲得且溶於水或含水之

有機溶劑內之聚合物或共聚物。適合之有機溶劑係熟習此項技藝者慣用之與水溶混之溶劑，例如，醇，諸如，甲醇、乙醇，及丙醇、丁醇及戊醇之異構物，乙二醇及其醚，諸如，乙二醇甲基醚及乙二醇乙基醚，及酮，諸如，丙酮、
15 乙基甲基酮或環，例如，異丙醇。水及醇係較佳。

適合之印刷墨水包含，例如，主要之作為接合劑之丙烯酸酯聚合物或共聚物，且溶劑係選自，例如，水、C₁-C₅醇、乙二醇、2-(C₁-C₅烷氧基)-乙醇、丙酮、乙基甲基酮，及其等之任何混合物所組成之族群。

20 除接合劑外，印刷墨水亦可包含慣用濃度之熟習此項技藝者所知之慣用添加劑。

對於凹紋印刷或橡膠版輪轉印刷，印刷墨水一般係藉由稀釋印刷墨水濃縮物而製備，然後，可依據本身已知之

方法使用。

印刷墨水亦可，例如，包含以氧化而乾燥之醇酸系統。

印刷墨水係以此項技藝慣用之已知方式乾燥，選擇性地可使塗層加熱。

5 適合之含水印刷墨水組成物包含，例如，顏料或顏料混合物、分散劑及接合劑。

考量之分散劑包含，例如，慣用分散劑，諸如，以一或多種之芳基磺酸/甲醛縮合產物或一或多種之水溶性氧烷基化酚、非離子性分散劑或聚合物酸為主之水溶性分散劑。

10 芳基磺酸/甲醛縮合產物可，例如，藉由芳香族化合物(諸如，萘本身或含萘之混合物)之磺化反應及其後使形成之芳基磺酸以甲醛縮合而獲得。此等分散劑係已知且描述於，例如，US-A-5 186 846及DE-A-197 27 767。適合之氧烷基化酚同樣地係已知，且係描述於，例如，US-A-4 218 218及DE-A-197 27 767。適合之非離子性分散劑係，例如，烯化氧加成物、乙烯基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯或乙烯基醇之聚合反應產物，及乙烯基吡咯烷酮與乙酸乙烯酯及/或乙烯基醇之共聚物或三元聚合物。

15 20 亦可，例如，使用聚合物酸作為分散劑及接合劑。

可述及之適合接合劑組份之例子包含含丙烯酸酯基、含乙烯基及/或含環氧基之單體、預聚物及聚合物，及其等之混合物。進一步例子係蜜胺丙烯酸酯及矽酮丙烯酸酯。丙烯酸酯化合物亦可經非離子性改質(例如，供以氨基)或

經離子性改質(例如，供以酸基或銨基)，且以含水分散液或乳化物之型式使用(例如，EP-A-704 469、EP-A-12 339)。再者，為獲得所欲黏度，無溶劑之丙烯酸酯聚合物可與所謂之反應性稀釋劑(例如，含乙烯基之單體)混合。再者，適合之接合劑組份係含環氧基之化合物。

印刷墨水組成物亦可包含作為額外組份之，例如，具有保水作用之試劑(保濕劑)，例如，聚羥基醇、聚烷撐基二醇，其使組成物特別適於噴墨印刷。

需瞭解印刷墨水可包含進一步之佐劑，諸如，特別係慣用於(含水)噴墨墨水及印刷及塗覆產業者，例如，防腐劑(諸如，戊二醛及/或四甲基醇乙炔尿素)、抗氧化劑、脫氣劑/消泡劑黏度調節劑、流動改良劑、抗沈降劑、光澤改良劑、潤滑劑、附著促進劑、防結皮劑、消光劑、乳化劑、安定劑、疏水劑、光安定劑、處理改良劑及抗靜電劑。當此等試劑存在於組成物，其總量一般係 ≤ 1 重量%，以製備物重量為基準計。

適於處理步驟d2)之印刷墨水包含，例如，包含染料(染料總量係，例如，1至35重量%，以墨水總重量為基準計)者。

適於使此等印刷墨水著色之染料係熟習此項技藝者所知，且可廣泛地購得，例如，自 Ciba Spezialitätenchemie AG, Basel。

此等印刷墨水可包含有機溶劑，例如，水可溶混之有機溶劑，例如，C₁-C_{4a}、醯胺、酮或酮醇、醚、含氮之雜

環化合物、聚烷撐基二醇、C₂-C₆烷撐基二醇及硫代二醇，進一步之多元醇，例如，丙三醇及多羥基醇之C₁-C₄烷基醚，一般含量係2至30重量%，其係以印刷墨水總重量為基準計。

5 印刷墨水亦可，例如，包含助溶劑，例如，ε-己內醯胺。

印刷墨水可為了調整黏度等目的而包含天然或合成來源之增稠劑。增稠劑之例子包含可購得之藻酸鹽增稠劑、澱粉醚或刺槐豆粉醚。印刷墨水包含，例如，0.01至2重量%含量之此等增稠劑，其係以印刷墨水總重量為基準計。

對於印刷墨水亦可包含緩衝物質，例如，硼砂、硼酸鹽、磷酸鹽、聚磷酸鹽或檸檬酸鹽，其含量係，例如，0.1至3重量%，以便建立，例如，4至9(特別是5至8.5)之pH值。

作為進一步添加劑，此等印刷墨水可包含表面活性劑或保濕劑。考量之表面活性劑包含可購得之陰離子性及非離子性之表面活性劑。考量之保濕劑包含，例如，尿素或乳酸鈉(有利地係50至60%含水溶液之型式)及丙三醇及/或丙二醇之混合物，含量係，於印刷墨水中為，例如，0.1至30重量%，特別是2至30重量%。

20 再者，印刷墨水亦可包含慣用添加劑，例如，降低發泡劑，或特別是抑制黴菌及/或細菌生長之物質。此等添加劑一般係以0.01至1重量%之量(以印刷墨水總重量為基準計)使用。

印刷墨水亦可以慣用方式藉由，例如，於所欲量之水

中使個別組份混合在一起而製備。

如所述，依使用性質而定，對於，例如，印刷墨水之黏度或其它物理性質(特別是影響印刷墨水對探討中之基材之親和性之性質)需因而適用。

5 印刷墨水亦適於，例如，用於其間印刷墨水係自小開口以滴液(其係導引至欲於其上圖像之基材上)之型式表現之種類的記錄系統。適合基材係，例如，以依據本發明方法預處理之纖物纖維材料、紙張、塑料或鋁箔。適合之記錄系統係，例如，可購得之噴墨印表機。

10 較佳係其間使用含水印刷墨水之印刷方法。

依據d3)之塗層的例子係，例如，自氣相沈積之金屬或半金屬。

於預處理後欲被沈積於經預處理的基材上之金屬、半金屬及金屬氧化物之例子係下列：鋅、銅、鎳、金、銀、
15 鉑、鈀、鉻、鉬、鋁、鐵、鈦。較佳係金、銀、鉻、鉬、鋁或銅，特別是鋁及銅。進一步感興趣係下列半金屬及金屬氧化物：氧化鋁、氧化鉻、氧化鐵、氧化銅及氧化矽。

較佳係金、銀、鉻、鋁或銅。

金屬、半金屬或金屬氧化物係於真空條件下蒸發且沈積於以光起始劑層預處理之基材上。此沈積可於以電磁波輻射照射時發生。另一方面，可於沈積金屬後進行照射。沈積步驟之鍋溫度係依使用金屬而定，且較佳係，例如，300至2000° C之範圍，特別是800至1800° C之範圍。

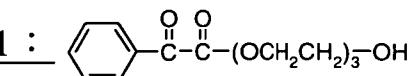
沈積步驟期間之紫外線輻射可，例如，藉由陽極光弧

產生，而對於沈積後之紫外線輻射，如上所述之一般的燈亦適合。

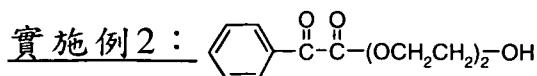
較佳地，以電磁波輻射之照射係於步驟d3)進行，其係於沈積金屬、半金屬或金屬氧化物期間或於沈積之後。以
5 金屬塗覆之基材係，例如，適於作為擴散抑制層，用於電
磁遮蔽物，或可作為裝飾性元件，用於裝飾性箔材，或用
於包裝(例如，食品包裝)用之箔材。

本發明之標的亦係一種藉由如上所述任何方法獲得之
強附著性塗層。

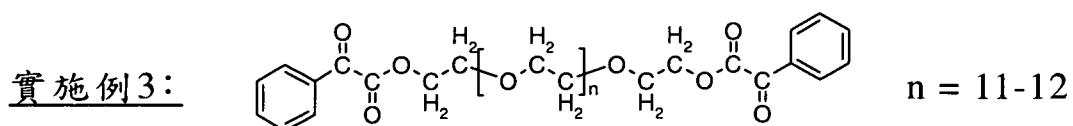
10 下列實施例係更詳細例示本發明，但非僅以此等實施
例限制範圍。份數及百分率，如於其它說明內容及於申請
專利範圍內般，除其它陳述外係以重量計。若具有多於三
個碳原子之烷基於實施例述及而未述及任何特定異構物
時，於每一情況係意指正異構物。

15 實施例1：

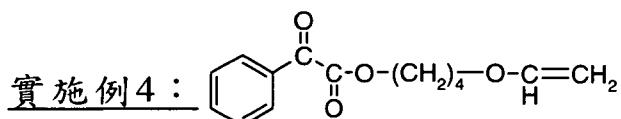
25.00 克 (0.153 莫耳) 之甲基苯基乙醛酸酯與 132.84 克
(0.809 莫耳) 之三甘醇及 0.26 克 (0.0039 莫耳) 之乙酸鋰混合。
混合物於 75°C 攪拌隔夜，而甲醇經由蒸餾分離。反應混合
物被冷卻及倒於 100 毫升之水。然後，含水溶液以乙酸乙酯
20 萃取。有機相於 MgSO₄ 乾燥，過濾及蒸發。產物藉由管柱
色譜術純化，且以微黃色油獲得。¹H-NMR 數據 (ppm, 於
CDCl₃): 8.03 2H d, 7.65 1H dxd, 7.53 2H dxd, 4.55 2H dxd,
3.82 2H dxd, 3.68 6H m, 3.61 2H dxd, 2.60 1H s。



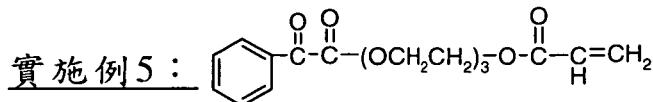
實施例2之化合物係依據實施例1之化合物使用二甘醇替代三甘醇而合成。化合物係以微黃色油獲得。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.02 2H d, 7.66 1H dxd, 7.53 2H dxd, 5 4.55 2H dxd, 3.85 2H dxd, 3.73 2H dxd, 3.63 2H dxd, 2.78 1H s。



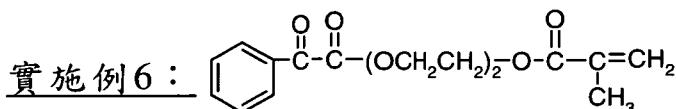
實施例3之化合物係藉由依據實施例1之化合物之轉酯化反應而製備，但係以2當量甲基苯基乙醛酸酯對1當量之 10 聚乙二醇600 (PEG600)之比例。化合物係以微黃色油獲得。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.01 4H d, 7.65 2H dxd, 7.50 4H dxd, 4.53 4H dxd, 3.81 4H dxd, 3.69-3.62 44H m。



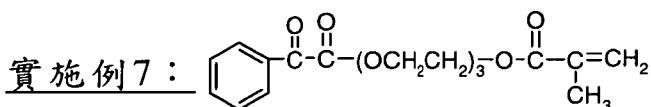
21.25克 (0.129莫耳)之甲基苯基乙醛酸酯、22.55克 15 (0.194莫耳)之1,4-丁二醇-單乙烯基醚及0.22克 (0.003莫耳)之乙酸鋰混合在一起且加熱至80°C隔夜 然後，反應混合物冷卻至室溫，且倒於水上。水相以乙酸乙酯萃取，且有機相於MgSO₄上乾燥，過濾並蒸發。產物藉由管柱色譜術純化，且以微黃色油獲得。¹H-NMR數據(ppm, 於CDCl₃): 8.01 2H d, 7.67 1H dxd, 7.52 2H dxd, 6.46 1H dxd, 4.42 2H t, 20 4.18 1H d, 3.98 1H d, 3.73 2H t, 1.93-1.77 4H m。



10.00 克 (0.035 莫耳) 之 實施例 1 之 三甘醇酯 與 4.30 克 (0.042 莫耳) 之 三乙基胺 一起 溶於 5 毫升 之 二甲基甲醯胺。混合物 於 室溫攪拌，且 3.52 克 (0.039 莫耳) 之 丙烯酸氯化物 被 緩慢 添加。產物 以水 處理，然後，含水溶液 以乙酸乙酯 萃取。有機相 於 $MgSO_4$ 乾燥，過濾並蒸發。產物 藉由管柱色譜術 純化，且 以微黃色油 獲得。 1H -NMR data (ppm, in $CDCl_3$): 8.03 2H d, 7.65 1H dxd, 7.50 2H dxd, 6.41 1H d, 6.13 1H dxd, 5.82 1H d, 4.53 2H dxd, 4.30 2H dxd, 3.83 2H dxd, 10 3.75-3.65 6H m。

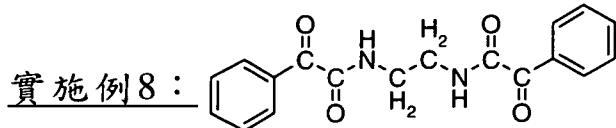


實施例 6 之 化合物係 藉由 實施例 2 之 化合物 與 依據 實施例 5 之 甲基丙烯酸氯化物 反應而 製備。化合物 係以 微黃色油 獲得。 1H -NMR 數據 (ppm, 於 $CDCl_3$): 8.02 2H d, 7.63 1H dxd, 15 7.52 2H dxd, 6.09 1H s, 5.52 1H s, 4.55 2H dxd, 4.31 2H dxd, 3.85 2H dxd, 3.75 2H dxd, 1.91 3H s。

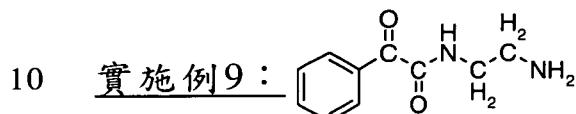


實施例 7 之 化合物係自 實施例 1 之 化合物，依據 實施例 5 之 化合物，使用 甲基丙烯酸氯化物 替代 丙烯酸氯化物 而 製備。化合物 係以 微黃色油 獲得。 1H -NMR 數據 (ppm, 於 $CDCl_3$): 8.02 2H d, 7.65 1H dxd, 7.53 2H dxd, 6.08 1H s, 5.51 1H s,

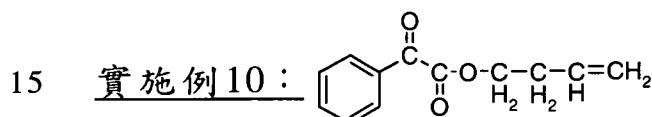
4.52 2H dxd, 4.27 2H dxd, 3.81 2H dxd, 3.74-3.36 6H m,
1.92 3H s。



4.00 克(0.024 莫耳)之甲基苯基乙醛酸酯與於 10 毫升二
5 甲基甲醯胺內之 0.72 克(0.012 莫耳)之乙二胺混合，且加熱至
100°C 持續 2 小時。混合物倒至水上，且沈澱物被過濾且以
水清洗並乾燥。產物係以微黃色粉末獲得。¹H-NMR 數據
(ppm，於 DMSO-d₆)：9.05 2H s, 8.02 4H d, 7.72 2H dxd, 7.54
4H dxd, 3.46 4H d。



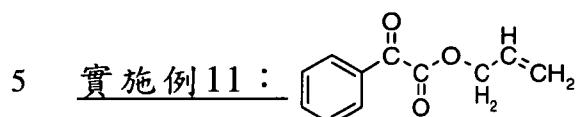
實施例 9 之化合物係相似於實施例 8 以更高量之乙二胺
合成。化合物係以微黃色粉末獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於
DMSO-d₆)：8.54 1H s, 7.84 2H d, 7.47-7.30 3H m, 3.79 2H t,
3.33 2H m, 2.50 2H s。



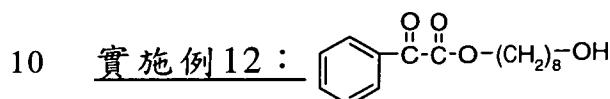
10.00 克(0.066 莫耳)之苯基乙醛酸與 14.4 克(0.199 莫耳)
之 3-丁烯-1-醇及 0.4 克(0.002 莫耳)之對-甲苯磺酸於 100 毫升
甲苯內混合。反應混合物被迴流，且水係藉由迪恩史塔克
(Dean-Starck) 蒸餾分離。然後，反應混合物冷卻至室溫，倒
20 於水上，且水相以乙酸乙酯萃取。有機相於 MgSO₄ 乾燥並

蒸發。產物藉由管柱色譜術純化，且以微黃色油獲得。

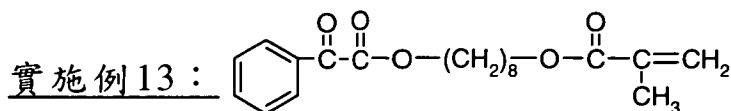
¹H-NMR 數據(ppm，於CDCl₃)：8.03 2H d, 7.66 1H dxd, 7.53 2H dxd, 5.91-5.78 1H m, 5.24-5.12 2H m, 4.46 2H t, 2.57 2H dxt。



實施例 11 之化合物係依據實施例 10 以烯丙基醇替代 3-丁烯-1-醇而合成。化合物係以微黃色油獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於CDCl₃)：8.02 2H d, 7.63 1H dxd, 7.48 2H dxd, 6.05-5.94 1H m, 5.45 1H d, 5.32 1H d, 4.87 2H d。



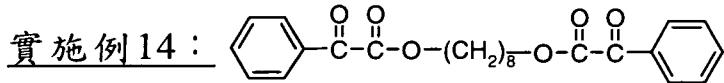
25.00 克(0.166 莫耳)之苯甲醯基甲酸與 24.35 克(0.166 莫耳)之 1,8-辛二醇於 100 毫升甲苯內混合物。添加 0.095 克(0.0005 莫耳)之對-甲苯磺酸，且混合物以迪恩史塔克迴流分離水持續 1 小時。反應混合物冷卻至室溫且倒於水上。含水混合物以乙酸乙酯萃取。有機相於 MgSO₄ 乾燥並蒸發。產物藉由管柱色譜術純化，且以微黃色油獲得。¹H-NMR data (ppm，於CDCl₃)：8.02 2H d, 7.67 1H dxd, 7.52 2H dxd, 4.39 2H t, 3.63 2H t, 1.82-1.27 12H m。



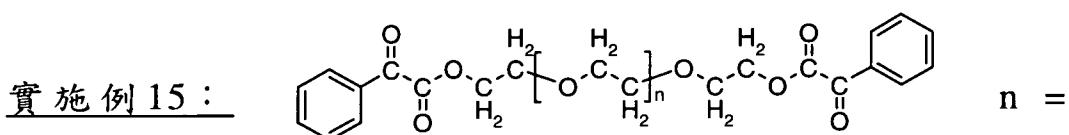
20 實施例 13 之化合物係自實施例 12 之化合物依據實施例 7 之方法合成。化合物係以黃色油獲得。¹H-NMR 數據(ppm，

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

於 CDCl_3): 8.02 2H d, 7.66 1H dxd, 7.53 2H dxd, 6.12 1H s, 5.56 1H s, 4.41 2H t, 4.12 2H t, 1.96 3H s, 1.83-1.38 12H m。

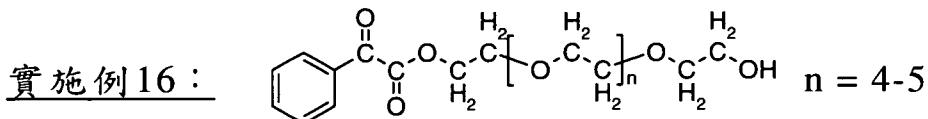


實施例 14 之化合物係依據實施例 12 合成，但相較於二
5 醇而言係以過量之苯甲醯基甲酸。產物藉由管柱色譜術純化，且以微黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 8.02 4H d, 7.65 2H dxd, 7.53 4H dxd, 4.38 4H t, 1.82-1.73 4H m, 1.44-1.20 8H m。



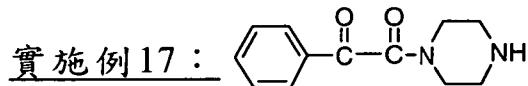
10 20-21

實施例 15 之化合物係藉由 2 當量之甲基苯基乙醛酸酯及 1 當量之聚乙二醇 1000 之轉酯化反應獲得。產物係以微黃色蠟獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 8.00 4H d, 7.78 2H dxd, 7.63 4H dxd, 4.52 4H dxd, 3.74 4H dxd, 3.60-3.41 80H m。

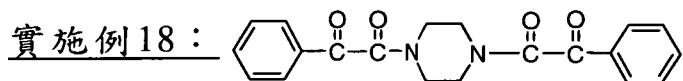


實施例 16 之化合物係藉由依據實施例之轉酯化反應合成，且係以聚乙二醇 300 替代聚乙二醇 600，且甲基苯基乙醛酸酯對聚乙二醇 300 之分子比例係 1:1。產物係以微黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 8.02 2H d, 7.61 1H

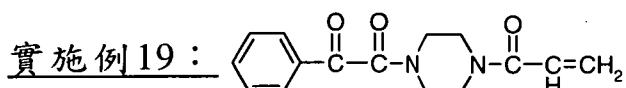
dx_d, 7.51 2H dx_d, 4.51 2H dx_d, 3.77 2H dx_d, 3.70-3.55 11H
m。



實施例 17 之化合物係依據實施例 9 之化合物且以哌嗪
5 替代乙二胺而合成。產物係以微黃色油獲得。¹H-NMR data
(ppm, in DMSO-d₆): 7.90 2H d, 7.74 1H dx_d, 7.61 2H dx_d,
3.57 2H m, 3.17 2H m, 2.76 2H m, 2.61 2H m。

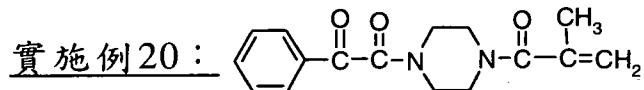


實施例 18 之化合物係依據實施例 8 之化合物且以哌嗪
10 替代乙二胺而合成。產物係以白色粉末獲得。¹H-NMR 數據
(ppm, 於 DMSO-d₆)：二異構物可於 NMR 上之時間標度
7.97-7.89 4H m, 7.80-7.76 2H m, 7.64-7.59 4H m, 3.82 2H s,
3.64 2H m, 3.49 2H m, 3.30 2H s 見到。

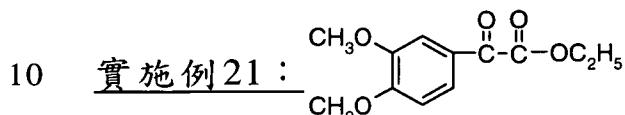


15 0.42 克之化合物 17 與 0.41 克之三乙基胺及 0.0005 克之
氫醜單甲基醚一起於 20 毫升之二甲基甲醯胺內稀釋，且溶
液係於 25°C攪拌。然後，0.35 克之丙烯酸氯化物滴至此溶
液。沈澱物形成。2 小時反應後，50 毫升之水及 50 毫升之二
氯甲烷被添加。相被分離，然後，有機相以 50 毫升之水清
洗三次。溶劑被乾燥並蒸發。產物於矽石凝膠管柱色譜術
20 純化。產物以微黃色油獲得。¹H-NMR 數據 (ppm, 於

DMSO-d₆): 7.92 2H d, 7.76 1H dxd, 7.63 2H dxd, 6.85-6.68 1H m, 6.13 1H d, 5.72 1H m, 3.72-3.65 4H m, 3.53 2H m, 3.31 2H m。

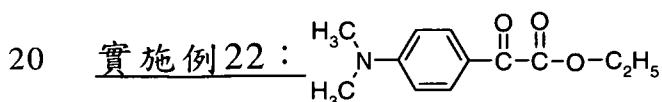


5 實施例 20 之化合物係依據實施例 19 且以甲基丙烯酸氯化物替代丙烯酸氯化物而合成。產物係以微黃色樹脂獲得。¹H-NMR 數據(ppm, 於 DMSO-d₆): 7.92 2H d, 7.78 1H dxd, 7.63 2H dxd, 5.22 1H s, 5.03 1H s, 3.69-3.63 4H m, 3.48-3.44 2H m, 3.31 2H m, 1.86 3H s。



81.82 克之氯化鋁懸浮於 1 公升二氯甲烷，且混合物冷卻至 0°C。57.10 克之鄰二甲氧基苯及 57.58 克之草酸-單乙基酯-氯化物溶於 550 毫升之二氯甲烷，且混合物於攪拌時緩慢添加至第一懸浮物。然後，反應混合物進一步攪拌 3 小時，且倒至 3 公斤之冰上。一旦冰溶解，相被分離。有機相以水清洗兩次，然後，於 MgSO₄ 乾燥。溶劑被蒸發，且產物於矽石凝膠上進行色譜分析。產物係以黃色油獲得。

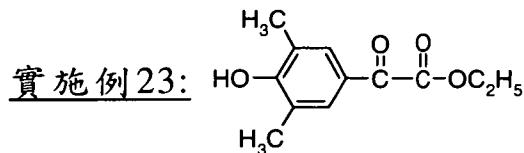
¹H-NMR 數據(ppm, 於 CDCl₃): 7.61 1H d, 7.54 1H s, 6.91 1H d, 4.42 2H q, 3.95 3H s, 3.92 3H s, 1.40 3H t。



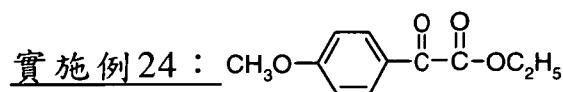
139.47 克之四氯化鈦懸浮於 1 公升二氯甲烷，且混合物

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

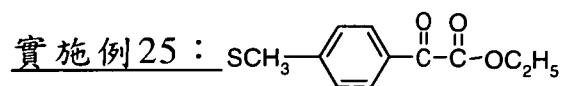
冷卻至 0°C。60.00 克之 N,N-二甲基苯胺及 68.98 克之草酸-單乙基酯-氯化物溶於 400 毫升之二氯甲烷，且混合物於攪拌時緩慢添加至第一懸浮液。然後，反應混合物另外攪拌 1 小時，並倒至 2 公升之冰/水混合物。一旦冰溶解，相被分離。有機相以水清洗兩次，然後，於 MgSO₄ 乾燥。產生自乙醇再結，且係以黃色粉末獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於 CDCl₃)：7.92 2H d, 6.66 2H d, 4.43 2H q, 3.12 6H s, 1.43 3H t。



10 實施例 23 之化合物係依據實施例 21 之化合物且以 2,6-二甲基酚替代鄰二甲氧基苯而合成。產物係以黃色粉末獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於 CDCl₃)：7.69 2H s, 5.69 1H s, 4.45 2H q, 2.30 6H s, 1.43 3H t。



15 實施例 24 之化合物係依據實施例 21 之化合物且以茴香醚替代鄰二甲氧基苯而合成。產物係以黃色油獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於 CDCl₃)：8.00 2H d, 6.97 2H d, 4.43 2H q, 3.89 3H s, 1.42 3H t。



20 實施例 25 之化合物係依據實施例 21 且以硫代茴香醚替

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

代鄰二甲氧基苯而合成。產物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm，於 CDCl_3)：7.90 2H d, 7.25 2H d, 4.43 2H q, 2.51 3H s, 1.40 3H t。

實施例 26：

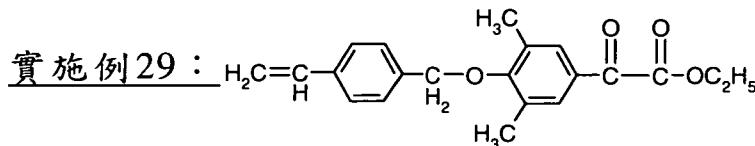
5 實施例 26之化合物係依據實施例 21 之化合物且以酚替代鄰二甲氧基苯替代而合成。產物係於矽石凝膠上進行色譜分析，且係以微黃色粉末獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm，於 CDCl_3)：7.99 2H d, 6.95 2H d, 6.26 1H d, 4.46 2H q, 1.44 3H t。

10 實施例 27：

實施例 27 之化合物係依據實施例 21 之化合物且以酚替代鄰二甲氧基苯而合成。產物於矽石凝膠上進行色譜分析，且以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm，於 CDCl_3)：11.23 1H s, 7.72 1H d, 7.60 1H dxd, 7.05 1H d, 6.98 1H dxd, 4.47 15 2H q, 1.46 3H t。

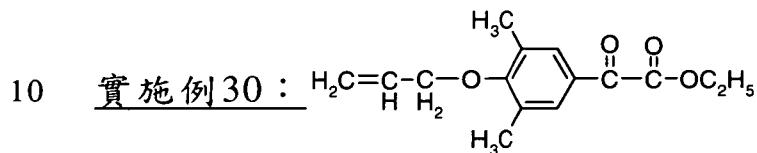
實施例 28：

實施例 28 之化合物係依據實施例 21 之化合物且以間苯二酚替代鄰二甲氧基苯而合成。間苯二酚溶於二氯甲烷/環丁砜之 1:1 混合物以得較佳溶解性。產物係以微綠色固體獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm，於 DMSO-d_6)：10.97 1H s, 10.79 1H s, 7.62 1H d, 6.43 1H d, 6.37 1H s, 4.28 2H q, 1.28 3H t。

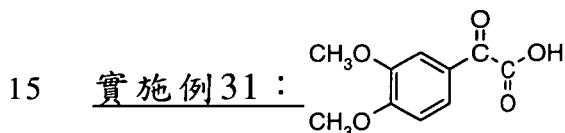


13.13 克之化合物 23 及 19.42 克之碳酸鈉添加至 20 毫升之二甲基甲醯胺，且混合物加熱至 100°C。27.06 克之對-氯甲基苯乙烯添加至混合物，且混合物於 100°C 攪拌 2 小時。

5 然後，混合物冷卻至室溫，且倒於冰水混合物。產物以乙酸乙酯萃取，且於矽石凝膠上藉由管柱色譜術純化。產物係以微黃色粉末獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於 CDCl₃)：7.75 2H s, 7.48 2H d, 7.20 2H d, 6.77 1H dxd, 5.82 1H d, 5.32 1H d, 4.89 2H s, 4.48 2H q, 2.36 6H s, 1.46 3H t。

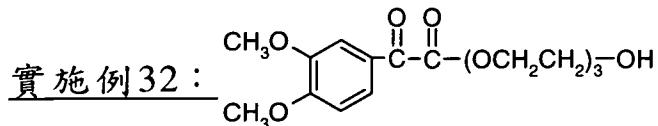


實施例 30 之化合物係依據實施例 29 之合物自化合物 23 及烯丙基溴起始而合成。產物係以微黃色油獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於 CDCl₃)：7.66 2H s, 6.13-6.00 1H m, 5.40 1H d, 5.25 1H d, 4.41 2H q, 4.33 2H d, 2.30 6H s, 1.40 3H t。

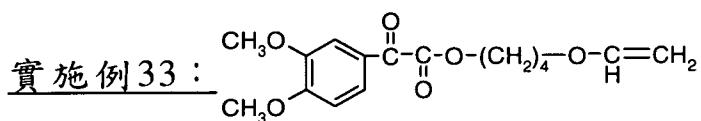


45 克之化合物 21 緩慢添加至於 50°C 之 100 毫升水內之 9 克 NaOH 之溶液。酯皂化，然後，化合物 31 藉由添加濃縮 HCl 而沈澱。產物以乙酸乙酯萃取，有機相於 MgSO₄ 乾燥並蒸發。產物係以黃色粉末獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於 DMSO-d₆)：7.55 1H d, 7.43 1H s, 7.16 1H d, 3.89 3H s, 3.84

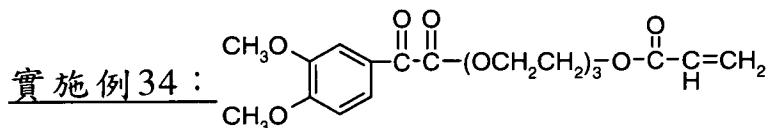
3H s。



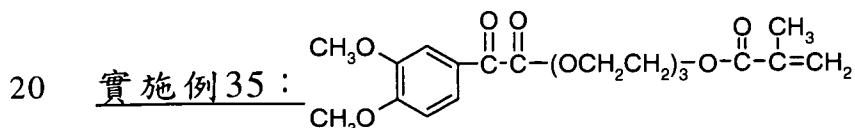
實施例 32 之化合物係依據實施例 1 之化合物自化合物 21 起始而合成。產物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據 (ppm, 於 CDCl_3): 7.65 1H d, 7.55 1H s, 6.92 1H d, 4.53 2H dxd, 3.96 2H s, 3.93 3H s, 3.83 2H dxd, 3.70-3.64 6H m, 3.58 2H dxd, 2.49 1H s。



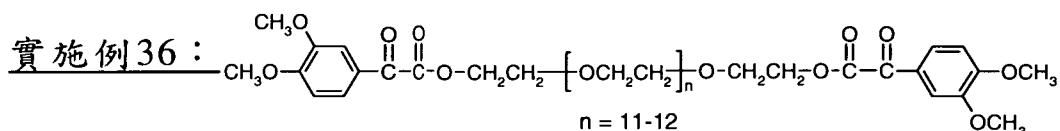
實施例 33 之化合物係依據實施例 4 自化合物 21 起始而合成。產物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據 (ppm, 於 CDCl_3): 7.60 1H d, 7.53 1H s, 6.90 1H d, 6.43 1H dxd, 4.41 2H t, 4.15 1H d, 3.97 1H d, 3.95 3H s, 3.92 3H s, 3.71 2H t, 1.93-1.73 4H m。



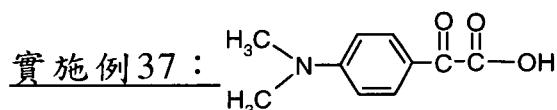
實施例 34 之化合物係依據實施例 5 之化合物自化合物 32 起始而合成。產物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據 (ppm, 於 CDCl_3): 7.68 1H d, 7.58 1H s, 6.94 1H d, 6.43 1H d, 6.15 1H dxd, 5.84 1H d, 4.55 2H dxd, 4.32 2H dxd, 3.99 3H s, 3.96 3H s, 3.86 2H dxd, 3.77 2H dxd, 3.75-3.67 4H m。



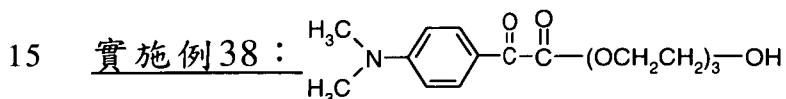
實施例35之化合物係依據實施例7自化合物32起始而合成。產物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3):
 7.67 1H d, 7.57 1H s, 6.94 1H d, 6.13 1H s, 5.58 1H s, 4.54
 2H dxd, 4.30 2H dxd, 3.99 3H s, 3.96 3H s, 3.85 2H dxd,
 5 3.75 2H dxd, 3.72-3.67 4H m, 1.95 3H s。



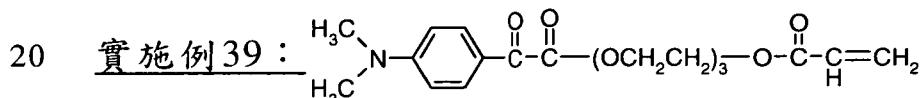
實施例36之化合物係依據實施例3之化合物自化合物21起始而製備。化合物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 7.65 2H d, 7.55 2H s, 6.93 2H d, 4.53 4H
 10 dxd, 3.97 6H s, 3.94 6H s, 3.82 4H dxd, 3.70-3.63 4H m。



實施例37之化合物係依據實施例31之化合物自化合物22起始而合成。產物係以黃色粉末獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 DMSO-d_6): 7.72 2H d, 6.78 2H d, 3.06 6H s。

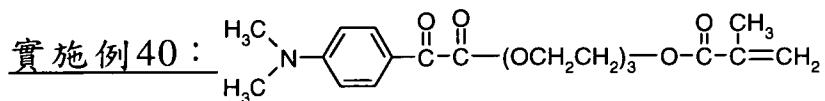


實施例38之化合物係依據實施例1自合物22起始而合成。產物係以橙色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3):
 7.89 2H d, 6.63 2H d, 4.49 2H dxd, 3.81 2H dxd, 3.71-3.63
 6H m, 3.59-3.56 2H m, 3.07 6H s, 2.64 1H s。

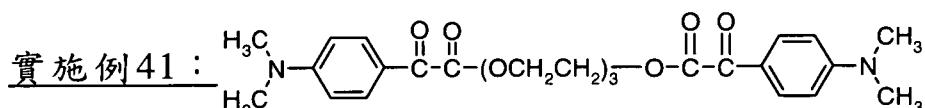


第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

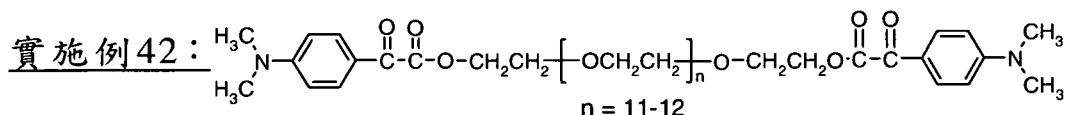
實施例39之化合物係依據實施例5之化合物自化合物38起始而合成。產物係以微棕色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm，於 CDCl_3)：7.89 2H d, 6.65 2H d, 6.42 1H d, 6.14 1H dxd, 5.83 1H d, 4.51 2H dxd, 4.29 2H dxd, 3.83 2H dxd, 3.74 5 2H dxd, 3.73-3.66 4H m, 3.10-6H s。



實施例40之化合物係依據實施例7之化合物自化合物
38起始而合成。產物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm，
於 CDCl_3): 7.91 2H d, 6.66 2H d, 6.13 1H s, 5.58 1H s, 4.52
10 2H dxd, 4.29 2H dxd, 3.84 2H dxd, 3.76 2H dxd, 3.72-3.67
4H m, 3.12 6H s, 1.95 3H s。

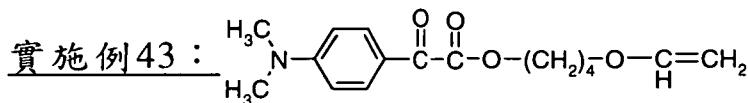


實施例41之化合物係依據實施例1之化合物且以化合物22對三甘醇之比例為2:1而合成。產物係以黃色粉末獲得。¹H-NMR數據(ppm, 於CDCl₃): 7.90 4H d, 6.65 4H d, 4.50 4H t, 3.83 4H t, 3.71 4H s, 3.11 12H s。



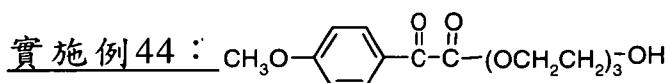
實施例 42 之化合物係依據實施例 is prepared according to the compound of 3 之化合物自化合物 22 起始而
20 製備。化合物係以橙色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據 (ppm, 於 CDCl_3):
7.90 4H d, 6.66 4H d, 4.51 4H dxd, 3.83 4H dxd, 3.71-3.64

44H m, 3.11 12H s。

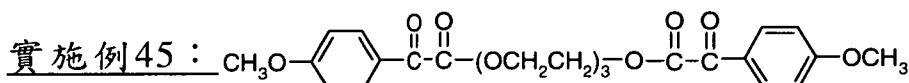


實施例43之化合物係依據實施例4自化合物22起始而合成。產物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3)：

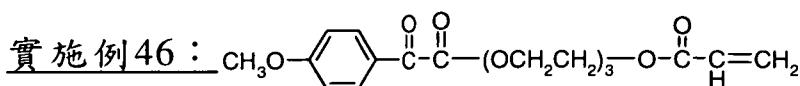
5 7.87 2H d, 6.65 2H d, 6.45 1H dxd, 4.38 2H t, 4.16 1H d, 3.98 1H d, 3.71 2H t, 3.07 6H s, 1.91-1.73 4H m。



實施例44之化合物係依據實施例1之化合物自化合物24起始而合成。產物係以微黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3)：8.00 2H d, 6.98 2H d, 4.52 2H dxd, 3.88 3H s, 3.82 2H dxd, 3.71-3.65 6H m, 3.62-3.57 2H dxd, 3.05 1H s。



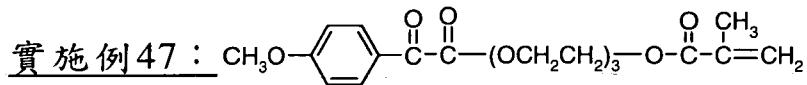
實施例45之化合物係依據實施例41之化合物自化合物24起始而合成。產物係以微棕色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3)：7.97 4H d, 6.95 4H d, 4.50 4H dxd, 3.86 6H s, 3.81 4H dxd, 3.66 4H s。



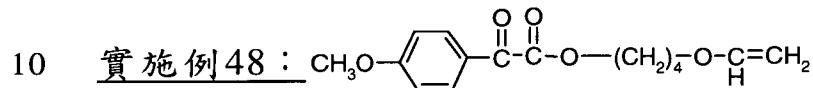
實施例46之化合物係依據實施例5之化合物自化合物44起始而合成。產物係以微黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

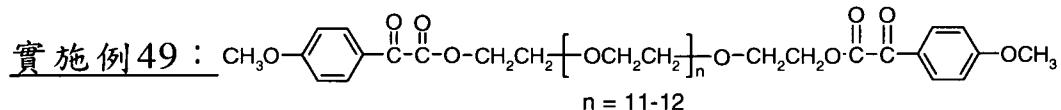
(ppm, 於 CDCl_3): 8.02 2H d, 6.97 2H d, 6.43 1H d, 6.15 1H dxd, 5.84 1H d, 4.54 2H dxd, 4.31 2H dxd, 3.91 3H s, 3.84 2H dxd, 3.75 2H dxd, 3.74-3.67 4H m。



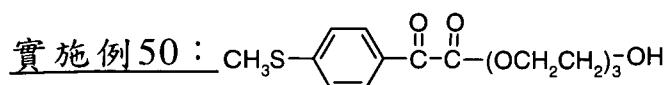
5 實施例 47 之化合物係依據實施例 7 之化合物自化合物
44 起始而合成。產物係以微黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據
(ppm, 於 CDCl_3): 8.01 2H d, 6.97 2H d, 6.12 1H s, 5.56 1H s,
4.53 2H dxd, 4.30 2H dxd, 3.89 3H s, 3.84 2H dxd, 3.74 2H
dxd, 3.74-3.65 4H m, 1.95 3H s。



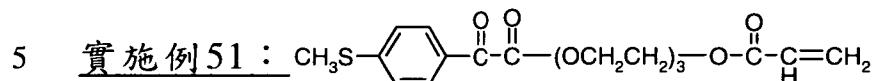
實施例 48 之化合物係依據實施例 4 之化合物自化合物
24 起始而合成。產物係以微黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據
(ppm, 於 CDCl_3): 8.01 2H d, 7.00 2H d, 6.48 1H dxd, 4.40 2H
t, 4.16 1H d, 3.98 1H d, 3.92 3H s, 3.69 2H t, 1.77-1.66 4H
15 m。



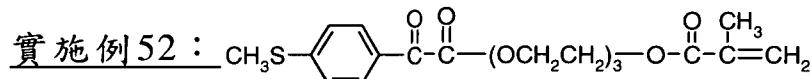
實施例 49 之化合物係依據實施例 3 之化合物自化合物
24 起始而製備。化合物係以橙色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據
(ppm, 於 CDCl_3): 8.01 4H d, 6.96 4H d, 4.51 4H dxd, 3.88 6H
20 s, 3.81 4H dxd, 3.72-3.57 4H m。



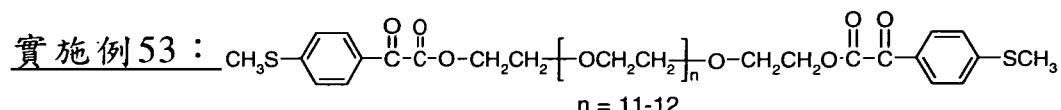
實施例 50 之化合物係依據實施例 1 之化咳物自化合物 25 起始而合成。產物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 7.95 2H d, 7.30 2H d, 4.55 2H dxd, 3.84 2H dxd, 3.73-3.67 6H m, 3.60 2H dxd, 2.54 3H s, 2.36 1H s。



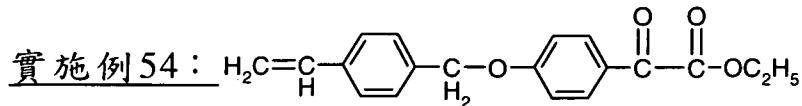
實施例 51 之化合物係依據實施例 5 之化合物自化合物 50 起始而合成。產物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 7.96 2H d, 7.29 2H d, 6.42 1H d, 6.18 1H dxd, 5.85 1H d, 4.55 2H dxd, 4.32 2H dxd, 3.85 2H dxd, 3.77 2H dxd, 3.75-3.68 4H m, 2.56 3H s。



實施例 52 之化合物係依據實施例 7 之化合物自化合物 50 起始而合成。產物係以黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 7.95 2H d, 7.29 2H d, 6.14 1H s, 5.58 1H s, 4.55 2H dxd, 4.32 2H dxd, 3.85 2H dxd, 3.76 2H dxd, 3.72-3.66 4H m, 2.55 3H s, 1.95 3H s。

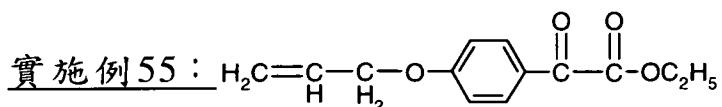


實施例 53 之化合物係依據實施例 3 之化合物自化合物 25 起始而製備。化合物係以橙色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 7.95 4H d, 7.29 4H d, 4.55 4H dxd, 3.84 4H dxd, 3.74-3.61 44H m, 2.55 6H s。

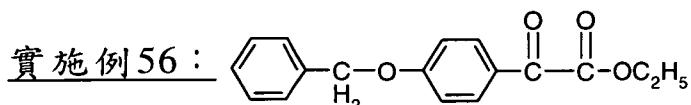


實施例 54 之化合物係依據實施例 29 之化合物自化合物 26 及對-氯甲基-苯乙烯而合成。產物係以灰白色固體獲得。

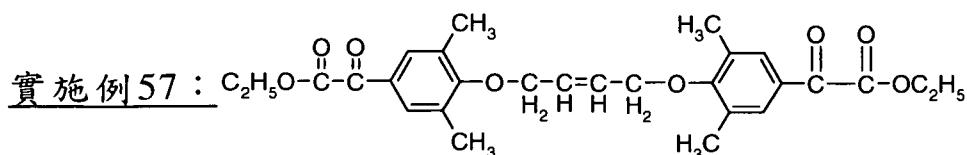
$^1\text{H-NMR}$ 數據 (ppm, 於 CDCl_3)：8.02 2H d, 7.46 2H d, 7.40 2H d, 7.07 2H d, 6.75 1H dxd, 5.79 1H d, 5.30 1H d, 5.17 2H s, 4.45 2H q, 1.44 3H t。



實施例 55 之化合物係依據實施例 29 之化合物自化合物 26 及烯丙基溴而合成。產物係以微黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據 (ppm, 於 CDCl_3)：8.02 2H d, 6.99 2H d, 6.06 1H dxdxt, 5.44 1H d, 5.35 1H d, 4.65 2H d, 4.45 2H q, 1.44 3H t。

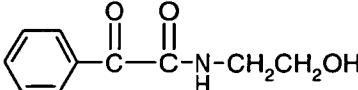


實施例 56 之化合物係依據實施例 29 之化合物自化合物 26 及苯甲基溴而合成。產物係以微黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據 (ppm, 於 CDCl_3)：8.03 2H d, 7.47-7.36 5H m, 7.06 2H d, 5.18 2H s, 4.45 2H q, 1.44 3H t。

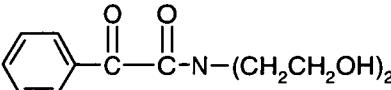


實施例 57 之化合物係依據實施例 29 之化合物自化合物 23 及反-1,4-二溴-2-丁烯而合成。產物係以微棕色粉末獲

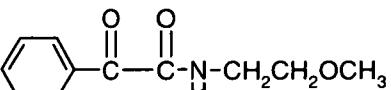
得。¹H-NMR 數據(ppm, 於 CDCl₃): 7.67 4H s, 6.15 2H s, 4.48 4H s, 4.42 4H q, 2.30 12H s, 1.33 6H t。

實施例 58: 

25.5 克(0.155 莫耳)之甲基-苯基乙醛酸酯及 10.43 克
5 (0.171 莫耳)之乙醇胺被混合並於 100°C 加熱 3h 小時。釋出之
甲醇於反應期間蒸餾出。反應混合物冷卻至室溫，且倒入
水內。水相以乙酸乙酯萃取。乾燥及蒸發有機相後，產物
係以些微之微棕色油獲得。¹H-NMR 產物(ppm, 於 CDCl₃):
8.23 2H d, 7.74 1H s, 7.61 1H t, 7.44 2H t, 3.76 2H t, 3.52
10 2H t, 3.34 1H s。

實施例 59: 

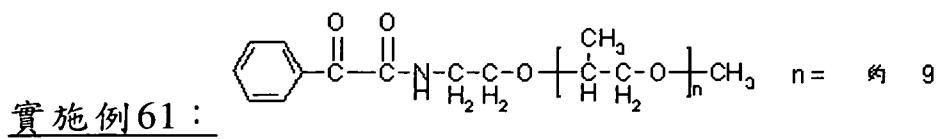
實施例 59 之化合物係自甲基-苯基乙醛酸酯及二乙醇
胺且依據對實施例 58 之化合物所述方法合成，且藉由管柱
色譜術隔離。產物係以微黃色樹脂獲得。主要異構物之
15 ¹H-NMR 數據(ppm, 於 d₆-DMSO): 7.53 2H d, 7.31 3H m,
7.16 1H s, 4.76 1H t, 4.27 1H t, 3.83 2H t, 3.55-3.21 5H m。

實施例 60: 

實施例 60 之化合物係依據對化合物 58 所述之方法自甲
基-苯基乙醛酸酯及 2-甲氧基-乙基胺合成。產物係藉由管柱
20 色譜術純化。產物係以微黃色固體獲得。¹H-NMR 數據
(ppm, 於 CDCl₃): 8.34 2H d, 7.64 1H t, 7.50 2H t, 7.41 1H s,

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

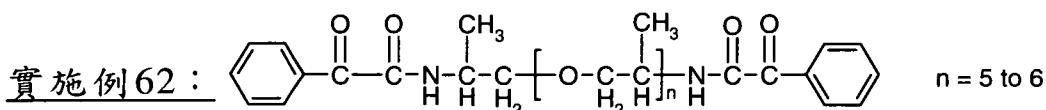
3.63-3.56 4H m, 3.41 3H s.



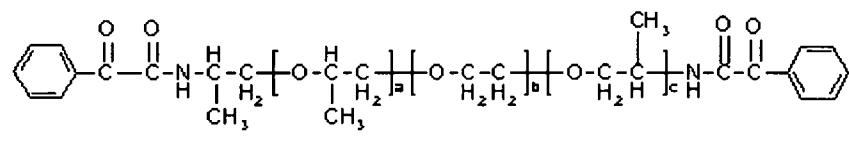
2.70克(0.017莫耳)之甲基苯基乙醛酸酯及10.00克之Jeffamine XTJ-505(Huntsman Corporation之註冊商標產物)

5 被混合且於100°C加熱6小時。些微過量之甲基苯基乙醛酸酯於高真空蒸發，且產物係以些微之微棕色油獲得。

¹H-NMR 數據 (ppm, 於 CDCl₃): 8.29 t, 7.83 m, 7.68 d, 7.60 t, 7.49-7.28 m, 3.70-3.25 m, 1.30-1.05 m。



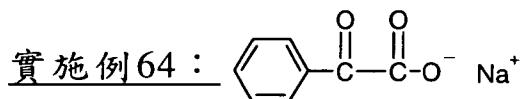
10 實施例62之化合物係依據對實施例61之化合物所述之方法自甲基苯基乙醛酸酯及Jeffamine D-400(Huntsman Corporation之註冊商標產物)合成。產物係以微棕色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 8.30 t, 7.83 m, 7.68 d, 7.59 t, 7.49-7.18 m, 3.80-3.25 m, 1.35-1.05 m。



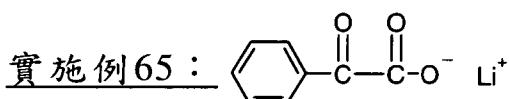
15 實施例63：

實施例63之化合物係依據對實施例61之化合物所述之方法自甲基苯基乙醛酸酯及Jeffamine X TJ-500(Huntsman Corporation之註冊商標產物)合成。產物。產物係以微棕色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 8.28 t, 7.80 m, 7.70, 7.63 m, 7.61, 7.55 m, 7.48, 7.17 m, 3.70, 3.30 m

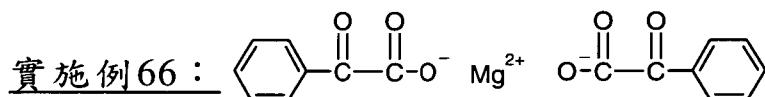
1.30-1.00 m。



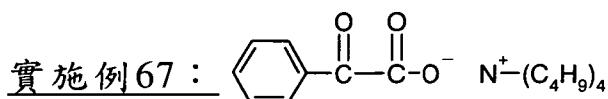
11.04 克(0.29 莫耳)之氫氧化鈉溶於 50 毫升之水內，且
43.62 克(0.29 莫耳)之苯基乙醛酸於室溫添加。水被蒸發。產
5 物係以微黃色固體獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於
d₆-DMSO): 8.48 2H d, 7.56 1H t, 7.47 2H t。



實施例 65 之化合物係依據對實施例 64 之化合物所述之
方法自苯基乙醛酸及氫氧化鋰合成。產物係以微黃色固體
10 獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於 d₆-DMSO): 8.47 2H d, 7.57 1H
t, 7.47 2H t。



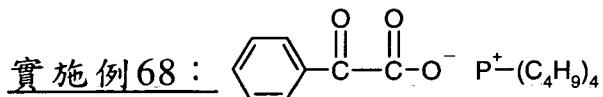
實施例 66 之化合物係依據對於實施例 64 之化合物所述
之方法自苯基乙醛酸及氫氧化鎂合成。產物係以白色固體
15 獲得。¹H-NMR 數據(ppm，於 D₂O): 7.86 4H d, 7.65 2H t, 7.52
4H t。



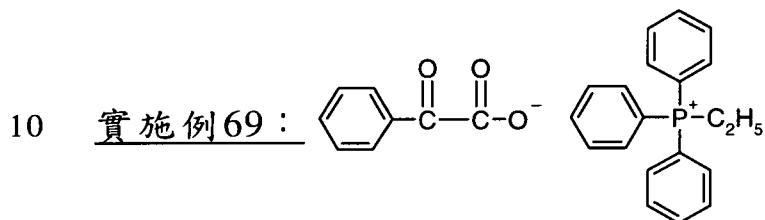
10.00 克(0.067 莫耳)之苯基乙醛酸、21.47 克(0.067 莫耳)
之四丁基溴化銨及 5.41 克(0.133 莫耳)之氫氧化鈉溶於 100 毫
20 升水中，且產物以二氯甲烷萃取。有機相以水清洗並乾燥。

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

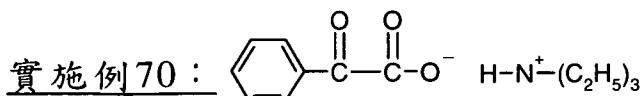
產物係以微黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 7.99
2H d, 7.42 1H t, 7.33 2H t, 3.22 8H t, 1.59-1.51 8H m,
1.38-1.28 8H m, 0.90 12H t。



5 實施例 68 之化咳物係依據對於實施例 67 之化合物所述
之方法自苯基乙醛酸、四丁基溴化鎓及氫氧化鈉合成。產
物係以微黃色固體獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 8.00
2H d, 7.45 1H t, 7.35 2H t, 2.35-2.28 8H m, 1.52-1.40 16H m,
0.90 12H t。

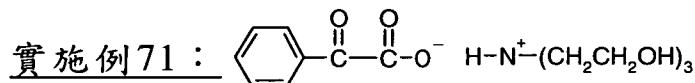


實施例 69 之化合物係依據對於實施例 67 之化合物所述
之方法自苯基乙醛酸、乙基三苯基溴化鎓及氫氧化鈉合
成。產物係以微黃色固體獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 D_2O):
7.79-7.69 3H m, 7.63-7.52 16H m, 7.41 1H t, 3.19-3.07 2H
15 txt, 1.24-1.10 3H dxt。

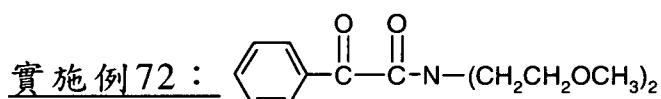


10.00 克(0.068 莫耳)之苯基乙醛酸及 6.88 克(0.068 莫耳)
之三乙基胺於室溫溶於 10 毫升丙酮，且溶劑被蒸發。產物
係以微黃色油獲得。 $^1\text{H-NMR}$ 數據(ppm, 於 CDCl_3): 10.00 1H

b, 8.01 2H d, 7.51 1H t, 7.41 2H t, 3.09 6H q, 1.28 9H t。



實施例 71 之化合物係依據對於實施例 70 之化合物之方法自苯基乙醛酸及三乙醇胺合成。產物係以微黃色粉末獲得。⁵ ¹H-NMR data (ppm, in D₂O): 7.88 2H d, 7.68 1H t, 7.53 2H t, 3.87 6H t, 3.38 6H t。



實施例 72 之化合物係依據對於實施例 58 之化合物所述之方法自甲基-苯基乙醛酸酯及雙-(2-甲氧基-乙基)-胺合成。¹⁰ 產物係藉由管柱色譜術純化。產物係以微黃色樹脂獲得。¹H-NMR data (ppm, in CDCl₃): 8.05 2H d, 7.61 1H t, 7.48 2H t, 3.83 2H t, 3.72 2H t, 3.59 2H t, 3.47 2H t, 3.45 3H s, 3.17 3H s。

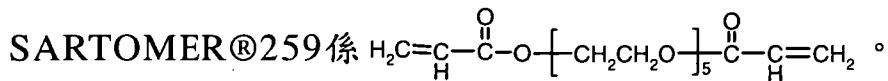
應用實施例：

15 實施例 A1

二不同之雙軸位向之聚丙烯(BOPP)膜及一聚乙烯(PE)膜以電暈(陶瓷電極；距基材係 0.8 mm 距離；電暈放電 1x500 W，帶速度 3 公尺/分)處理。

於異丙醇內之 IRGACURE®754 及 SARTOMER®259 之²⁰ 1:1 分子混合物之 1% 溶液係使用 4 μ m 環棒塗敷至膜之經處理側。

Ciba Specialty Chemicals 提供之 IRGACURE®754 係



樣品貯存一小段時間至異丙醇蒸發為止，且樣品乾燥。於乾燥後，樣品使用具汞燈及 120 W/cm 之輸出之紫外
5 線處理器以 50 公尺/分之帶速度照射。

輻射可固化之橡膠版靛色墨水(Gemini 橡膠版靛色，
UFG 50080-408，Akzo 提供)係以印刷機("Prüfbau
Probedruckmaschine")以 1.5 μm 厚度塗敷至經預處理之塑
膠膜基材上。經印刷之樣品於紫外線處理器固化。經預處
10 理之基材上之墨水的附著強度係藉由帶測試測定：

Tesa EU 帶材被施用於固化表面上。1 分鐘後，此帶材
被移除。附著結果係以 0 與 5 間之等級測定。數值“0”表示 0%
之墨水被移除，而數值“5”表示 100%(即，完全)移除墨水。

於未經處理之樣品之情況[即，僅步驟 a) 及 d) 係被實
15 施]，墨水被完全撕離(5)。

全部之三個依據本發明以光起始劑混合物預處理
[即，步驟 a) b) c) 及 d) 被實施]之樣品(BOPP 及 PE)，無墨水
被移除(0)。

實施例 A2

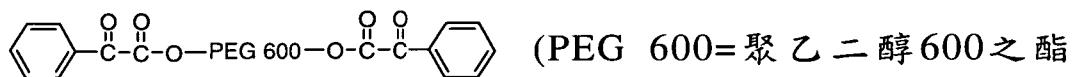
20 實施例 A1 之程序被重複，但替代橡膠版靛色墨水，輻
射可固化之墨水(985-UV-1125，Ruco 提供)被使用。墨水係
以 T 140 篩網(~10 μm 厚度)塗敷於經預處理之膜基材上，且

經印刷之樣品於具汞燈及 200 W/cm 輸出之紫外線處理器以 50 公尺分之帶速度固化。附著強度係藉由帶測試測定。

於未經處理之樣品之情況，墨水被完全撕離，相對應於數值 5，而所有三個以光起始劑混合物預處理之樣品 5 (BOPP 及 PE)，無移除被移除，相對應於數值 0。

實施例 A3

實施例 A1 之程序被重複，但替代於異丙醇內之 IRGACURE®754 及 SARTOMER®259 之溶液，於異丙醇內之



10 部份)(實施例 3 之化合物)及 SARTOMER®259 之 1:1 分子混合物之 1% 溶液被使用。

印刷墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理樣品之情況，墨水被完全撕離(5)，而於所有三個以光起始劑混合物預處理之樣品(BOPP 及 PE)，無墨水被移除(0)。

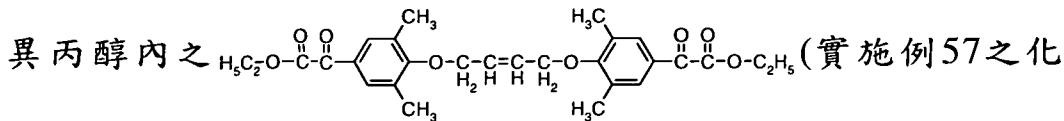
實施例 A4

實施例 A2 之程序被重複，但替代於異丙醇內之 IRGACURE®754 及 SARTOMER®259 之溶液，依據實施例 A3 之光起始劑混合物被使用。印刷墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理樣品之情況，墨水被完全撕離(5)，而於所有三個以光起始劑混合物預處理之樣品(BOPP 及 PE)，無墨水被移除(0)。

實施例 A5

實施例 A1 之程序係使用聚乙烯(PE)膜重複，但替代於

異丙醇內之IRGACURE®754及SARTOMER®259之溶液，於



合物)之1%溶液被塗敷。

印刷墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理
5 樣品之情況，墨水係以相當程度被撕離(4)，而於以光起始
劑預處理之PE樣品，無墨水被移除(0)。

實施例A6

實施例A1之用於橡膠版靛色墨水及A2之用於白色篩
網墨水之程序係對所有三個塑料箔材(二不同之BOPP及
10 一PE)上重複，但替代於異丙醇內之IRGACURE®754及
SARTOMER®259 之 溶 液 ， 於 異 丙 醇 內 之

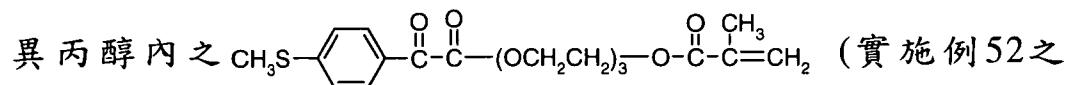


被塗敷。

印刷墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理
15 樣品之情況，墨水被完全撕離(4-5)，而於所有以光起始劑
預處理(及以橡膠輪靛色墨水或白色篩網墨水印刷)之樣品
(BOPP及PE)，無墨水被移除，其係相對應於數值0。

實施例A7

實施例A1(橡膠版靛色墨水)之程序被重複，但替代於
20 異丙醇內之IRGACURE®754及SARTOMER®259之溶液，於

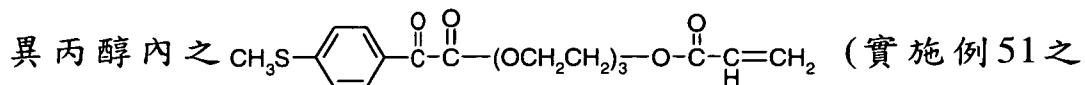


化合物)之1%溶液被塗敷。

印刷墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理樣品之情況，墨水被完全撕離(4-5)，而於所有三個以光起始劑預處理之樣品(BOPP及PE)，無墨水被移除，其係相對應於數值0。

實施例A8

實施例A1(橡膠版靛色墨水)之程序被重複，但替代於異丙醇內之IRGACURE®754及SARTOMER®259之溶液，於



化合物)之1%溶液被塗敷。

印刷墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理樣品之情況，墨水被完全撕離(4-5)，而於所有三個以光起始劑預處理之樣品(BOPP及PE)，無墨水被移除，其係相對應於數值0。

實施例A9

實施例A1(橡膠版靛色墨水)之程序係以雙軸位向聚丙烯(BOPP)膜重複，但替代於異丙醇內之IRGACURE®754及SARTOMER®259之溶液，於異丙醇內之 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$ (實施例19之化合物)之1%溶液被塗敷。

印刷墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理樣品之情況，墨水被完全撕離(5)，而於以光起始劑預處理之BOPP樣品，無墨水被移除(0)。

實施例A10

二不同之雙軸位向之聚丙烯(BOPP)膜及一聚乙烯(PE)膜以電暈(陶瓷電極；距基材係0.8 mm距離；電暈放電1x500 W，帶速度3公尺/分)處理。

含有於水內之1%之苯基乙醛酸及
5 SARTOMER®344(Sartomer公司之聚乙二醇400-二丙烯酸酯)及0.3% Synperonic T908(Uniqema之表面活性劑)之1:1分子混合物之溶液係使用4 μ m環棒塗敷至膜之經處理側。

樣品加熱(50-60°C)一小段時間至水蒸發為止，且樣品
乾燥。於乾燥後，樣品使用具汞燈及120 W/cm之輸出之紫
10 外線處理器以50公尺/分之帶速度照射。

輻射可固化之白色篩網墨水(985-UV-1125，Ruco提供)
被使用。墨水以T 140篩網(~10 μ m厚度)塗敷至經預處理之
塑膠膜基材上，且經印刷之樣品於空氣下且以具200 W/cm
輸出之汞燈之紫外線處理器以50公尺/分之帶速度固化。

15 經預處理之基材上之墨水的附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理之樣品之情況[即，僅步驟a)及d)係被實施]，墨水被完全撕離(4-5)。全部之三個依據本發明以光起始劑混合物預處理[即，步驟a) b) c)及d)被實施]之樣品(BOPP及PE)，無墨水被移除(0)。

20 實施例A11

實施例A10之程序被重複，但光起始劑溶液變成含有於
水中之4%之苯基乙醛酸及SARTOMER®344及0.3%表面活
性劑之1:3分子混合物之溶液。

印刷墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理

第 94145631 號專利申請案 說明書替換本 日期：101 年 12 月 18 日

樣品之情況，墨水被完全撕離(4-5)，而於以光起始劑溶液預處理之三個樣品(BOPP及PE)，無墨水被移除(0)。

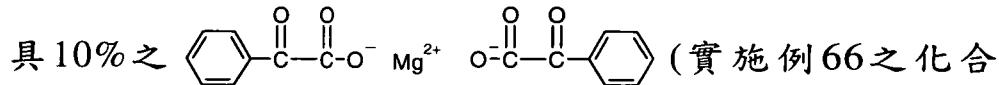
實施例A12

實施例A10之程序被重複，但光起始劑溶液變成含有於
5 水中之4%之苯基乙醛酸及SARTOMER®610(聚乙二醇600-二丙烯酸酯)及0.3%表面活性劑之1:1分子混合物之溶液。

印刷墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理樣品之情況，墨水被完全撕離(4-5)，而於以光起始劑溶液預處理之三個樣品(BOPP及PE)，無墨水被移除(0-1)。

10 實施例A13

二不同之雙軸位向之聚丙烯(BOPP)膜及一聚乙烯(PE)膜以電暈(陶瓷電極；距基材係0.8 mm距離；電暈放電1x500 W，帶速度3公尺/分)處理。

具10%之  (實施例66之化合

15 物)及SARTOMER®344之1:1分子混合物及90%水之預混合物被製備。第二混合物係以10%之預混合物及90%異丙醇製備。此溶液使用4 μm環棒塗敷至膜之經處理側。

樣品被貯存一小段時間至異丙醇/水已蒸發且樣品乾燥。於乾燥後，樣品使用具120 W/cm輸出之汞燈紫外線處
20 理器以50公尺/分之帶速度照射。輻射可固化之橡膠版靛色墨水(Gemini橡膠版靛色，UFG 50080-408，Akzo提供)係以印刷機("Prüfbau Probldruckmaschine")以1.5 μm厚度塗敷至經預處理之塑膠膜基材上。經印刷之樣品於具120 W/cm

輸出之汞燈之紫外線處理器以 50 公尺/分之帶速度固化。經預處理之基材上之墨水的附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理之樣品之情況[即，僅步驟 a) 及 d) 係被實施]，墨水被完全撕離(4-5)。全部之三個依據本發明以光起始劑混合物預處理[即，步驟 a) b) c) 及 d) 被實施]之樣品(BOPP 及 PE)，無墨水被移除(0)。

實施例 A14

依據實施例 A3 之程序被重複，但替代異丙醇，水被件用於光起始劑溶液之溶劑。於此情況，另外之 0.3% 表面活性劑添加至此水溶液。經處理之基材上之墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理樣品之情況[即，僅步驟 a) 及 d) 係被實施]，墨水被完全撕離(4-5)，而於所有三個依據本發明以光起始劑溶液預處理[即，步驟 a) b) c) 及 d) 被實施]之樣品(BOPP 及 PE)，無墨水被移除(0-1)。

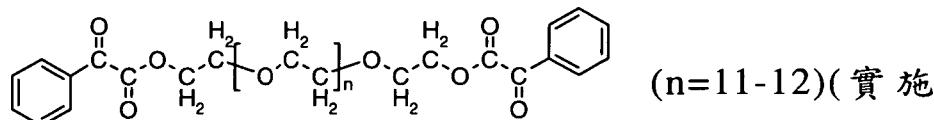
實施例 A15

依據實施例 A4 之程序被重複，但替代異丙醇，水被件用於光起始劑溶液之溶劑。於此情況，另外之 0.3% 表面活性劑添加至此水溶液。經處理之基材上之墨水之附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理樣品之情況[即，僅步驟 a) 及 d) 係被實施]，墨水被完全撕離(4-5)，而於所有三個依據本發明以光起始劑溶液預處理[即，步驟 a) b) c) 及 d) 被實施]之樣品(BOPP 及 PE)，無墨水被移除(0-1)。

實施例 A16

一聚乙烯膜(PE)以電暈(陶瓷電極；距基材係 0.8 mm 距

離；電暈放電1x500 W，帶速度3公尺/分)處理。



例3之化合物)及SARTOMER®344之1:1分子混合物之混合物被製備，且以1%溶液溶於異丙醇。此溶液使用4 μm環棒

5 塗敷至膜之經處理側。樣品被貯存一小段時間至異丙醇已蒸發且樣品乾燥。於乾燥後，樣品以電暈(陶瓷電極；距基材係0.8 mm距離；電暈放電1x500 W，帶速度3公尺/分)處理。

輻射可固化之橡膠版靛色墨水(Gemini橡膠版靛色，
10 UFG 50080-408，Akzo 提供)係以印刷機("Prüfbau
Probedruckmaschine")以1.5 μm厚度塗敷至經預處理之塑
膠膜基材上。經印刷之樣品於具120 W/cm輸出之汞燈之紫
外線處理器以50公尺/分之帶速度固化。經預處理之基材上
之墨水的附著強度係藉由帶測試測定。於未經處理之樣品
15 之情況[即，僅步驟a)及d)係被實施]，墨水被完全撕離(5)。
依據本發明以光起始劑混合物預處理[即，步驟a) b) c)及d)
被實施]之樣品，僅極小量之墨水被移除，相對應於1-2之值。

【圖式簡單說明】

(無)

20 【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種用以於無機或有機之基材上製備強附著型塗層之方

法，其中

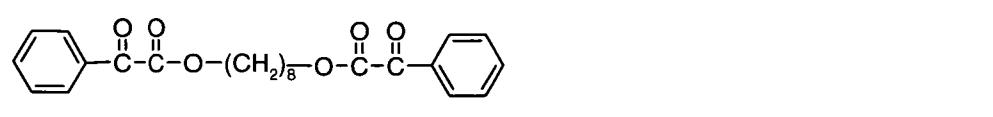
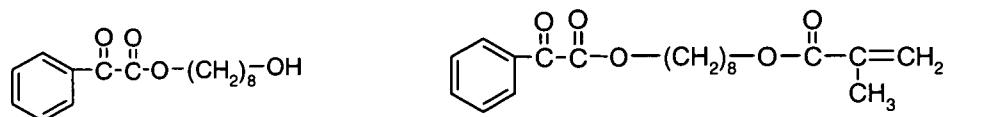
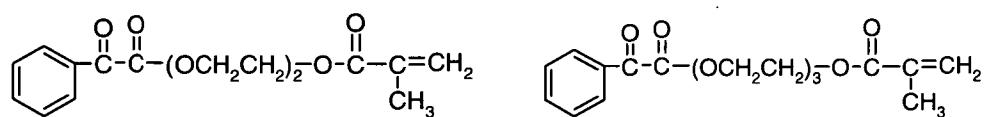
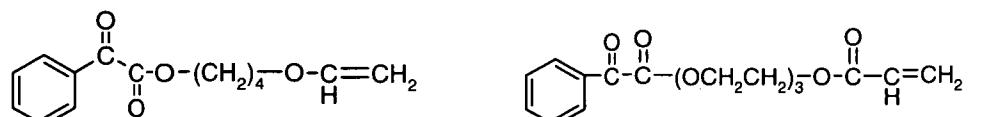
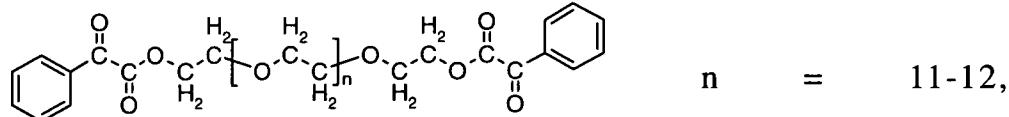
a) 低溫電漿處理、電暈放電處理、臭氧化或紫外線

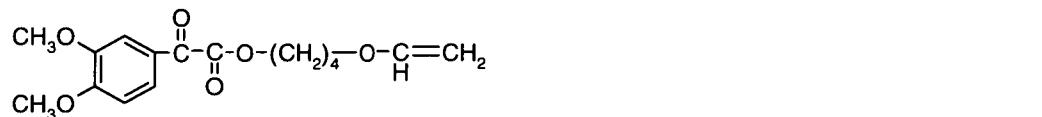
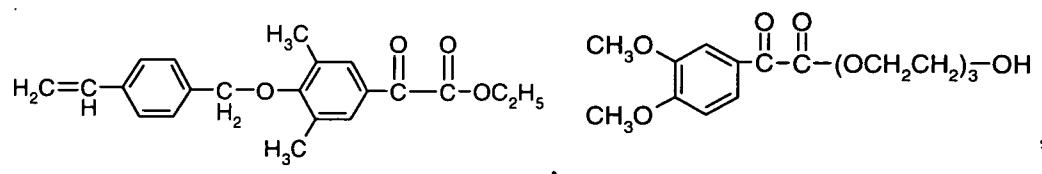
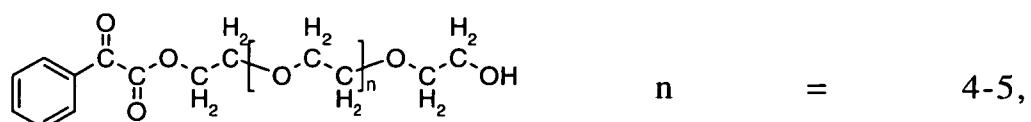
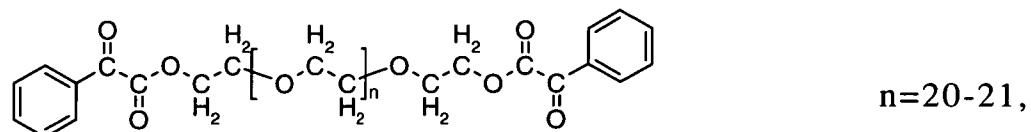
5 照射或火焰處理係於該無機或有機之基材上進行，

b) 一或多種之光起始劑或光起始劑與含有至少一乙
烯不飽和基之單體及/或寡聚物之混合物，或前述物質之
溶液、懸浮液或乳化液被塗敷至該無機或有機之基材，
及

10 c) 使用適合方法，此等前述物質選擇性地被乾燥及/
或以電磁波照射，特徵在於在該步驟b)係使用至少一以

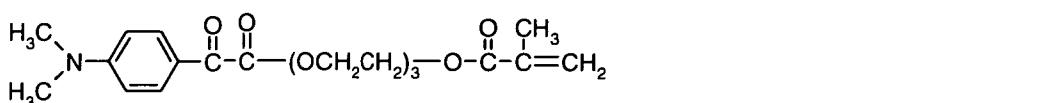
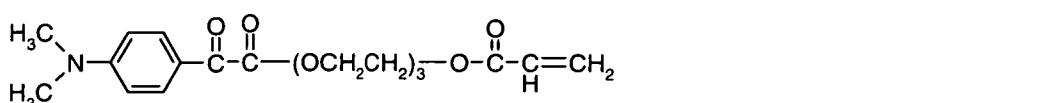
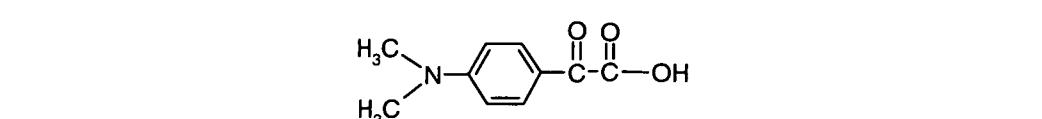
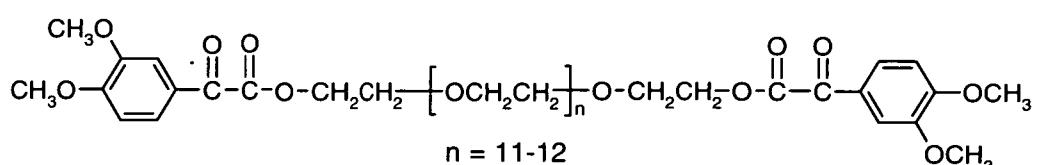
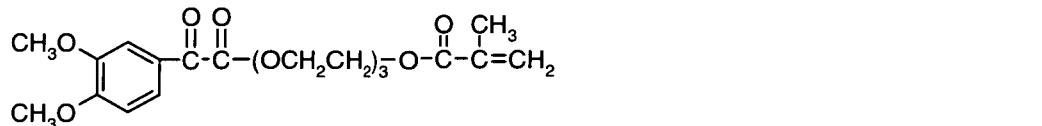
下 化 學 式 之 光 起 始 劑 ，



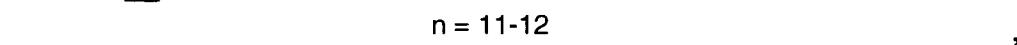
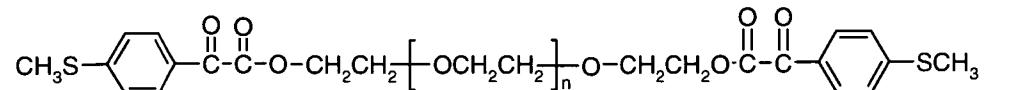
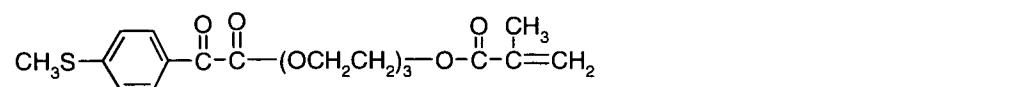
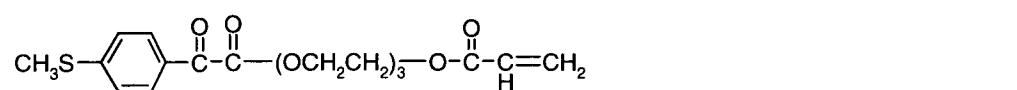
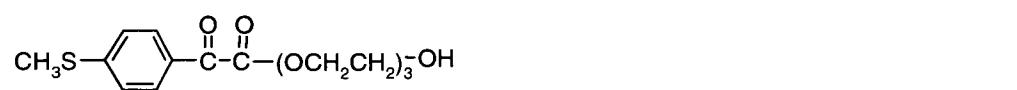
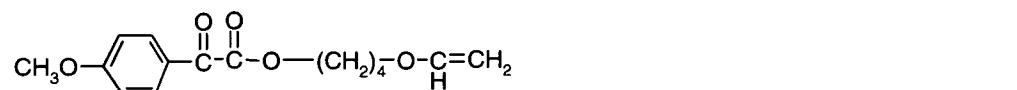
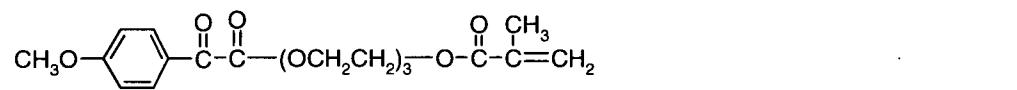
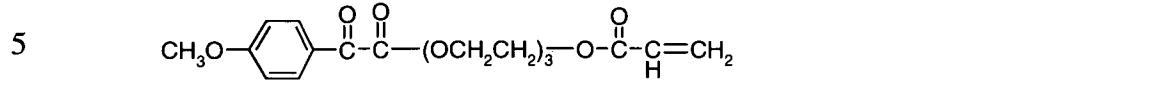
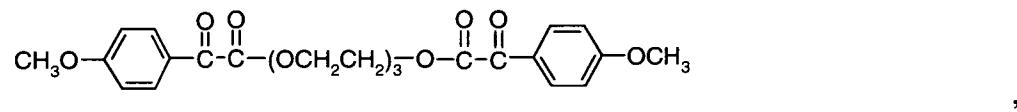
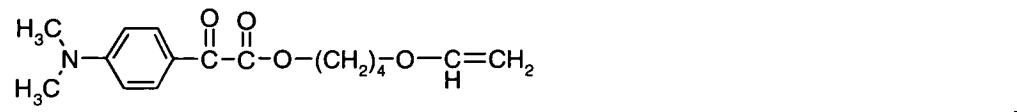
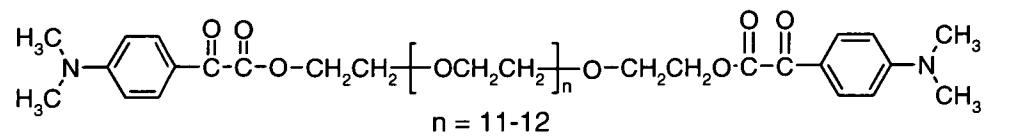
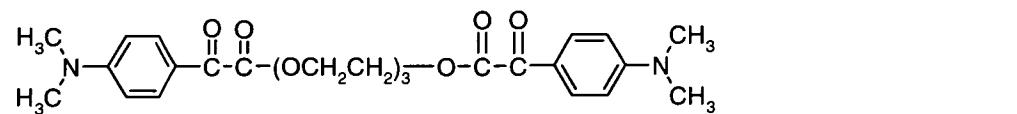


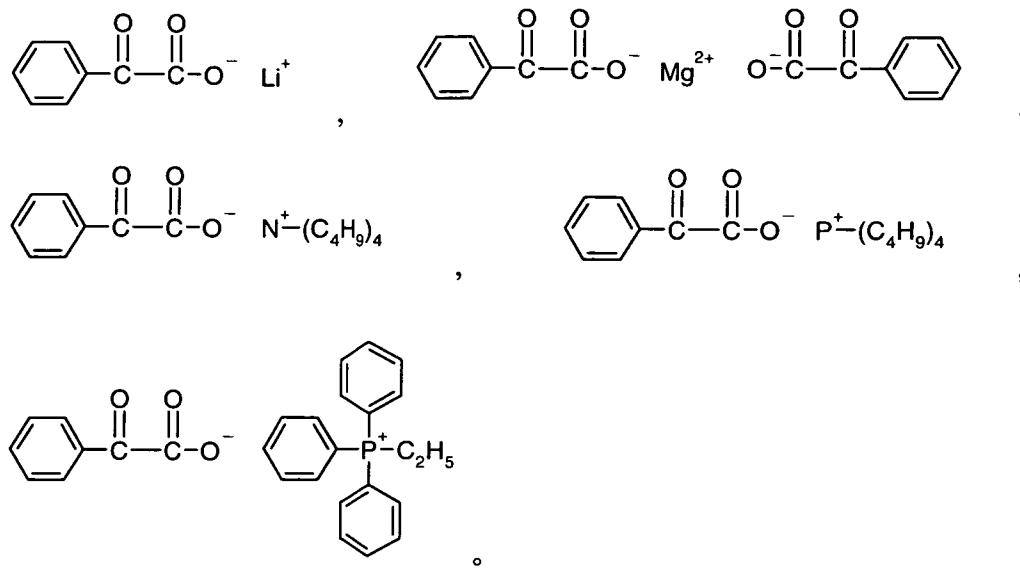
5

，



10



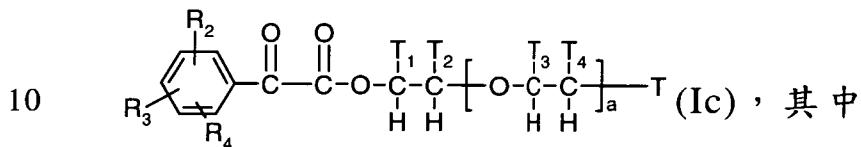


2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中

5 d) 另一個塗層是被塗敷並乾燥或固化。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，步驟b)中之該光起始劑或其與單體或寡聚物之混合物係與一或多種液體混合以溶液、懸浮液及乳化液之型式使用。

4. 一種化學式Ic之化合物，



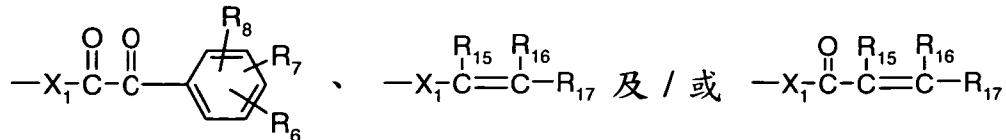
T₁、T₂、T₃、T₄、彼此個別係氫或C₁-C₄烷基；

a係4至50之整數，較佳係4至20；

T係 $-X_1-C(R_{15})(R_{16})=C-R_{17}$ 、 $-X_1-C(O)(R_{15})(R_{16})=C-R_{17}$ 、 OR₉、 SR₉、 NR₁₀R₁₁、

鹵素、未經取代之苯基，或以一或多個C₁-C₂₄烷基、C₃-C₂₅

15 環烷基、C₂-C₂₄烯基、C₂-C₂₄炔基、苯基、OR₉、SR₉、
COR₉、COOR₉、OCOR₉、CON₁₀R₁₁、OCONR₁₀R₁₁、



取代之苯基；

及 R₂、R₃ 及 R₄ 彼此個別係氫、鹵素、CN、C₁-C₂₄ 烷基、

以一或多個 X₂ 間斷之 C₂-C₂₄ 烷基；C₂-C₂₄ 烯基、一或多個

5 X₂ 間斷之 C₂-C₂₄ 烯基；C₃-C₂₅ 環烷基；以一或多個 X₂ 間斷

之 C₃-C₂₅ 環烷基；其中，該等 C₁-C₂₄ 烷基、以一或多個 X₂

間斷之 C₂-C₂₄ 烷基、C₂-C₂₄ 烯基、以一或多個 X₂ 間斷之

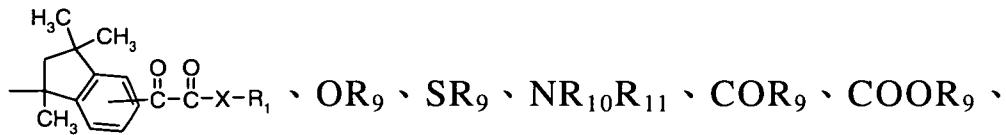
C₂-C₂₄ 烯基、C₃-C₂₅ 環烷基，及以一或多個 X₂ 間斷之 C₃-C₂₅

環烷基是選擇性地以一或多個 C₂-C₂₄ 炔基、苯基、鹵素、

10 OR₉、SR₉、NR₁₀R₁₁、COR₉、COOR₉、OCOR₉、N(R₅)COR₉、

CON(R₅)R₉、 $-\text{X}_1\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}_{17}$ ，及 / 或 $-\text{X}_1\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}_{17}$ 所取代；

或 R₂、R₃ 及 R₄ 係 $-\text{X}_1\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}_{17}$ 、 $-\text{X}_1\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}_{17}$ 、



OCOR₉、N(R₅)COR₉、CON(R₅)R₉、未經取代之苯基，或

15 經一或多個 OR₉、SR₉、NR₁₀R₁₁、COR₉、COOR₉、OCOR₉、

N(R₅)COR₉、CONR₁₀R₁₁、OCONR₁₀R₁₁、C₁-C₂₄ 烷基、

C₂-C₂₄ 烯基、C₃-C₂₅ 環烷基、C₂-C₂₄ 炔基、苯基、

$-\text{X}_1\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}_{17}$ 及 / 或 $-\text{X}_1\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}_{15}}{\underset{\text{R}_{16}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{R}_{17}$ 取代之苯基；

或 R₂ 及 R₃ 一起形成 C₁-C₆ 烷撐基，或 R₂ 及 R₃ 一起形成苯

環，該苯環又係縮合至與其附接之苯基環；

X_1 係直接鍵、O、S或 NR_{12} ；

X_2 係O、S、 NR_{12} 、CO、COO、OCO、 $CONR_{12}$ 、 $NR_{12}CO$ 、

$OCONR_{12}$ 、 $NR_{12}COO$ 、 $NR_{12}CONR_{13}$ 、SO、SO₂、

5 $CR_{12}=CR_{13}$ 、 $C\equiv C$ 、 $N=C-R_{12}$ 、 $R_{12}C=N$ 、 $-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2-$ 、

苯撐基；或經 A_1 取代之苯撐基；

R_6 、 R_7 及 R_8 彼此個別具有與對 R_2 、 R_3 及 R_4 所示者相同之意義；

R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 彼此個別係氫、C₁-C₂₄烷基；以一或多個 X_2

10 間斷之C₂-C₂₄烷基；C₂-C₂₄烯基；以一或多個 X_2 間斷之

C₂-C₂₄烯基；C₃-C₂₅環烷基；以一或多個 X_2 間斷之C₃-C₂₅

環烷基；其中，該等C₁-C₂₄烷基、以一或多個 X_2 間斷之

C₂-C₂₄烷基、C₂-C₂₄烯基、以一或多個 X_2 間斷之C₂-C₂₄烯

基；C₃-C₂₅環烷基、及以一或多個 X_2 間斷之C₃-C₂₅環烷基

15 級選擇性地經一或多個C₂-C₂₄炔基、苯基、鹵素、CN、

OR_{12} 、 SR_{12} 、 COR_{12} 、 $COOR_{12}$ 、 $-X_1-C(=O)R_{15}-C(=O)R_{16}-R_{17}$ 、

$-X_1-C(=O)R_{15}-C(=O)R_{16}-C(=O)R_{17}$ ，及/或 $-X_1-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-C(=O)-X-R_1$ 取代；

或 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 彼此個別係未經取代之苯基，或經一或

多個 COR_{12} 、 $COOR_{12}$ 、 $OCOR_{12}$ 、 $CONR_{13}R_{14}$ 、

20 $OCONR_{13}R_{14}$ 、C₁-C₂₄烷基、C₂-C₂₄烯基、C₃-C₂₅環烷基、

C_2-C_{24} 烺基、苯基、 OR_{12} 、 SR_{12} 、 $-X_1-C(=O)-C(R_{15}R_{16})-R_{17}$ ，及 / 或

$-X_1-C(=O)-C(R_{15}R_{16})-C-R_{17}$ 取代之苯基；

或 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 彼此個別係未經取代之苯基- C_1-C_4 -烷基；或經一或多個 COR_{12} 、 $COOR_{12}$ 、 $OCOR_{12}$ 、
5 $CONR_{13}R_{14}$ 、 $OCONR_{13}R_{14}$ 、 C_1-C_{24} 烷基、 C_3-C_{25} 環烷基、 C_2-C_{24} 烯基、 C_2-C_{24} 烺基、 OR_{12} 、 SR_{12} 、

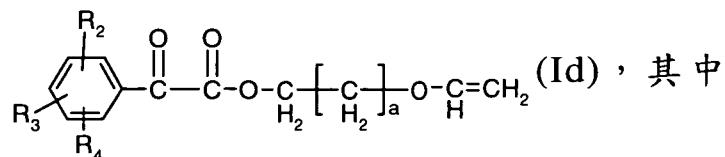
$-X_1-C(=O)-C(R_{15}R_{16})-R_{17}$ ，及 / 或 $-X_1-C(=O)-C(R_{15}R_{16})-C-R_{17}$ 取代之苯基- C_1-C_4 烷

基；

R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 彼此個別係氫、苯基、 C_1-C_{24} 烷基；以一或多個 X_3 間斷之 C_2-C_{24} 烷基； C_2-C_{24} 烯基；以一或多個 X_3 間斷之 C_2-C_{24} 烺基； C_3-C_{25} 環烷基；以一或多個 X_3 間斷之 C_3-C_{25} 環烷基；其中，該等苯基、 C_1-C_{24} 烷基、以一或多個 X_3 間斷之 C_2-C_{24} 烷基； C_2-C_{24} 烯基、以一或多個 X_3 間斷之 C_2-C_{24} 烺基、 C_3-C_{25} 環烷基、及以一或多個 X_3 間斷之
10 C_3-C_{25} 環烷基係選擇性地以一或多個 OH 或鹵素取代；
 X_3 係 O、S 或 NR_5 ；且

R_{15} 、 R_{16} 及 R_{17} 彼此個別係氫、 C_1-C_{24} 烷基、 CH_2-COOH 、 $COOH$ ，或苯基。

5. 一種化學式 Id 之化合物，



a 級 1 至 7 之 整 數；且

R_2 、 R_3 及 R_4 級如申請專利範圍第 4 項所定義。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，處理步驟 b) 中之光起始劑之濃度係以總組成物為基準計為 0.0001 至 100%。
5. 7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，於處理步 c) 及 / 或 d) 之照射係以發射 200 nm 至 700 nm 範圍之波長之電磁波源來達成或者藉由電子束或電暈放電而達成。
8. 10. 一種強附著型之塗層，其係藉由申請專利範圍第 1 項之方法獲得。