

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 91/32229 ※IPC 分類： C07C67/54(2006.01)
C07C67/28(2006.01)
※ 申請日期： 91.10.31

壹、發明名稱

(中文) 含(甲基)丙烯醯基之化合物，其製造方法及包含其之光可固化組成物
(英文) (METH) ACRYLOYL GROUP-CONTAINING COMPOUND, METHOD FOR
PRODUCING THE SAME AND PHOTO-CURABLE COMPOSITIONS
COMPRISING THE SAME

貳、發明人(共 4 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填**說明書發明人續頁**)

姓名：(中文) 深田 亮彥

(英文) Akihiko Fukada

住居所地址：(中文) 日本兵庫縣西宮市名塩山莊 18-16

(英文) 18-16, Najiosanso, Nishinomiya-shi, HYOGO 669-1142 JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

參、申請人(共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填**說明書申請人續頁**)

姓名或名稱：(中文) 日本觸媒股份有限公司

(英文) NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

住居所或營業所地址：(中文) 日本大阪府大阪市中央區高麗橋 4 丁目 1-1

(英文) 1-1, Koraihashi 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi,
OSAKA 541-0043 JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

代表人：(中文) 近藤 忠夫

(英文)

☐ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 万木 啓嗣

(英文) Keiji Yurugi

住居所地址：(中文) 日本大阪府大阪市住吉區南住吉 2 丁目 2-17

(英文) 2-17, Minamisumiyoshi 2-chome, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi,
OSAKA 558-0041 JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

發明人 3

姓名：(中文) 淡路 敏夫

(英文) Toshio Awaji

住居所地址：(中文) 日本兵庫縣川西市多田院 2 丁目 21-11

(英文) 21-11, Tadain 2-chome, Kawanishi-shi, HYOGO 666-0126 JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

發明人 4

姓名：(中文) 大槻 信章

(英文) Nobuaki Otsuki

住居所地址：(中文) 日本大阪府吹田市上山田 3-1-712

(英文) 3-1-712, Kamiyamada, Suita-shi, OSAKA 565-0872 JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

發明人 5

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

發明人 6

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2001.11.01.；2001-336860
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於含有(甲基)丙烯酸醯基的化合物及其製造方法，且亦關於含有該含(甲基)丙烯酸醯基的化合物之光可固化組成物及水性光可固化組成物。

【先前技術】

含(甲基)丙烯酸醯基的化合物係自由基可聚合的，而因此為可用於各種工業用途的化合物。其中，具有至少兩個(甲基)丙烯酸醯基的化合物由於固化時增高的交聯性而具有高的玻璃轉移溫度(T_g)，因此能形成一種具有優異物理特性如耐熱性等的固化材料。像這種具有至少兩個(甲基)丙烯酸醯基的化合物可用作多官能交聯劑、可交聯性寡聚物或可交聯性聚合物，其供用於各種用途，如複合材料、鑄造材料、油墨、塗料、油漆、黏合劑、各種與電子零件、印刷板等有關的電阻材料之基質，用在殼罩、建築結構、電氣、電子及資訊、運輸等的領域中。因此，依照各個用途，該具有至少兩個(甲基)丙烯酸醯基的化合物必須具有各種性能。

各種製造具有至少兩個(甲基)丙烯酸醯基的化合物之方法係眾所周知的，例如包括：(1)一種包括藉由脫水反應以併入醇性羥基和(甲基)丙烯酸醯酸之方法，(2)一種包括藉由脫氯化氫以併入醇性羥基和(甲基)丙烯酸醯氯之方法，(3)一種包括使醇性羥基與一具有(甲基)丙烯酸醯基的異氰酸酯化合物反應之方法，及(4)一種包括藉由開環加成作用以將(甲基)丙烯酸縮水甘油酯加到酚性羥基、羧基或硫醇基之方法。

然而，傳統方法的條件係嚴苛的，因為會造成問題如由於聚合反應而使得一些(甲基)丙烯酸鹽基消失，且產生有色產物。此外，所用的原料之毒性亦是一種問題。因此，有設計空間以便使具有至少兩個(甲基)丙烯酸鹽基的化合物適合於各種用途，且使製造該化合物的方法在溫和條件下簡單且有效。

順便一提，使用該具有至少兩個(甲基)丙烯酸鹽基的化合物之工業技術包括非水性或水性光可固化組成物，其係用於減少環境傷害，作為固化或形成影像和圖案的方法。用於形成影像的光固化組成物可藉由微影術原理而被精細加工，且可藉由提供因光固化而物理性質優良的固化材料而用於形成影像，因此係被利用於電子零件和印刷板有關的各種光阻材料中。在該用於形成影像的光可固化組成物中，當使用微影術時，在形成薄膜後必須有不黏性，在曝光期間必須有感光性，在曝光後必須有可顯影性。再者，當該用於形成影像的光固化組成物係用於電子零件作為光阻材料時，必須改善固化材料的耐水性和耐濕性，且必須降低固化材料的介質常數以便改善傳輸率。

作為此種形成影像的光可固化組成物，例如可以使用具羧基的環氧(甲基)丙烯酸酯，其藉由使環氧(甲基)丙烯酸[由環氧樹脂和(甲基)丙烯酸酯反應而獲得者]與酸酐反應而併入羧基，如日本公開案昭-61-243869 及日本公開案昭-63-258975 中所述者。

然而，在這些技術中，當作原料的環氧化合物與(甲基)

丙烯酸反應時產生極性基的羥基，因此固化後材料的耐水性有限制，且難以降低固化後材料的介質常數。因此，用於形成影像的光固化組成物必須具有改良的重要特性如耐水性和電氣特性以及令人滿意的相互性如不黏性、感光性及顯影性的良好平衡。此外，光可固化組成物能形成模製品及無機材料製的圖案。作為一種由無機材料來形成精確圖案的方法，有傳統周知的方法，其包括使無機粉末如金屬粉、金屬氧化物粉末、螢光粉末或玻璃料與黏結劑樹脂混合以製備一種糊狀的組成物，藉由微影術法等由此組成物來形成圖案，接著藉由烘烤該有機材料至熱分解而形成圖案。

作為使用光可固化樹脂的技術，例如日本公開案 2000-298336 揭示一種鹼可顯影之光可固化組成物，其包括(A)無機粉末、(B)基於纖維素的經羧酸改質之光可固化黏結劑樹脂、(C)光反應性單體及(D)光聚合引發劑。此外，日本公開案平-10-306101 揭示一種光可聚合性樹脂組成物，其包括(a)經改質的纖維素化合物、(b)光聚合引發劑、(c)乙烯化合物及(d)無機及/或金屬粉末。

然而，在這些技術中，必須在比較高的溫度條件下烘烤組成物一段長時間，俾藉由熱分解完全去除黏結劑樹脂，且由於不完全的熱分解，衍生自黏結劑的有機材料很有可能仍留在無機模製品或由烘烤有機材料時的分解所形成的無機圖案中。因此，在這些方面有更進一步改良的空間。再者，在藉由微影術法來形成圖案時，亦必須將此黏結

劑樹脂充分地光固化，以便充分地解析圖案。

再者，預料水性光可固化組成物可廣用於許多樣的塗料、黏合劑、光阻、印墨等，因為具(甲基)丙烯酸酯基的化合物之優異的固化性(由於有(甲基)丙烯酸酯基)，且因為使用水當作稀釋溶劑而對於環境的傷害少。

就這些具有固化性的水性光可固化組成物而言，在應用於噴墨領域方面，美國專利第 5623001 號(第 7 至 8 欄)揭示一種噴墨用墨水組成物，其包括 20 至 75 質量%的水、水溶性紫外線聚合材料、光聚合引發劑及著色劑，且係能被紫外線所固化。再者，美國專利第 3204407 號(第 1 頁)揭示一種噴墨印表機用墨水，其至少包括水、水溶性光可固化樹脂組成物、光聚合引發劑及水溶性染料。此外，日本公開案 2000-186242(第 2 至 22 頁)揭示一種噴墨記錄用墨水，其包括著色材料、可聚合性寡聚物、水及光聚合引發劑，其對水之溶解度不少於 3 質量%。

在這些技術中，有揭示使用聚乙二醇的聚(甲基)丙烯酸酯化合物。然而，當在水中混合顏料或染料與聚乙二醇的聚(甲基)丙烯酸酯化合物時，視顏料或染料的種類而定，形成凝集體或快速造成沈積，因此有時候組成物的安定性會明顯惡化。故，在這些方面有更進一步改良的空間。

順便一提，就熱固性組成物而言，專利第 3021755 號在第 1、2、6 及 7 頁中揭示一種含羧醛或縮酮基的化合物可用作構成成分，其係(甲基)丙烯酸乙氧基烷酯和醇類或原酸酯的加成物之均聚物或共聚物。在該含羧醛或縮酮基

的化合物中，使用一種加成物當作用於形成均聚物或共聚物的中間體，然而其沒有揭示關於該加成物在各種塗料、黏合劑樹脂、印墨等的利用。而且，其沒有揭示關於設定在合成加成物時所用的醇類或原酸酯之官能基的數目，亦沒有揭示關於設定加成物中的(甲基)丙烯醯基之數目。

【發明內容】

發明概述

鑒於上述現今技術的發展狀態，本發明之目的為提供一種具有(甲基)丙烯醯基的化合物，其適用於各種用途，及提供一種在溫和條件下簡單製造該化合物的方法，以及一種有用的含該化合物之光可固化組成物及水性光可固化組成物。

本案發明人發現當使具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物與具至少兩個能與乙烯醚基作加成反應的官能基之化合物反應時，尤其化合物的官能基係選自於由羥基、羥基和硫醇基所組成族群時，則能在溫和條件下簡單地製造具(甲基)丙烯醯基的低分子量化合物、寡聚物和聚合物，而不會使產物被著色或使一些(甲基)丙烯醯基被聚合。再者，本案發明人亦發現所獲得的具(甲基)丙烯醯基的低分子量化合物、寡聚物和聚合物係有用的化合物，其固化後材料具有優異的物理特性，當作多官能交聯劑、可交聯性寡聚物或可交聯性聚合物供用於各種用途，如複合材料、鑄造材料、油墨、塗料、油漆、黏合劑、各種光阻材料與電子零件、印刷板等有關的光阻材料之基質，用在殼罩、建築結構

、電氣、電子及資訊、運輸等的領域。這些發現意味能解決上述問題。

一種包含具(甲基)丙烯醯基的化合物及光聚合引發劑的組成物被發現係能成爲一種可形成微細影像的光聚合引發劑，因爲當使用微影術時，該組成物能形成高解析度圖案，且顯影性和薄膜的不黏性優良，此外能改善固化後材料的耐水性和耐濕性，且能達成較低的介質常數。再者，一種含無機粉末的組成物被發現係能成爲一種可用於各種用途如電子零件的光可固化組成物，因爲組成物在烘烤期間具有優良的熱分解性，且能使用無機材料形成模製品和精確圖案。再者，當含有水時，組成物係能爲水性者，由於(甲基)丙烯醯基的反應性，故其之固化性及固化後的耐水性優良，且其中即使著色劑如染料和顏料共存時，溶解安定性和分散安定性的減少仍被壓制。再者，因爲組成物係水性者，故該組成物能成爲一種適用於各種用途之水性光固化組成物。

這些發現已經導致本發明的完成。

本發明因此提供一種製造具(甲基)丙烯醯基的化合物之方法，其包括使具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物與具至少兩個能與該乙烯醚基作加成反應的官能基之化合物反應。

本發明亦提供一種光可固化組成物，其包括具(甲基)丙烯醯基的化合物以及光聚合引發劑。

本發明亦提供一種水性光可固化組成物，其包括具(甲

基)丙烯醯基的化合物以及水。

【實施方式】

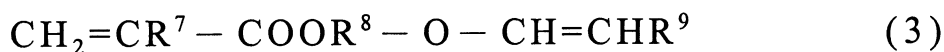
發明之詳細說明

以下詳細說明本發明。

本發明之製造具(甲基)丙烯醯基的化合物之方法，包括使具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物與具至少兩個能與乙烯醚基作加成反應的官能基之化合物反應。作為本發明所製造之具(甲基)丙烯醯基的化合物，較佳為具至少兩種(甲基)丙烯醯基的化合物。

在本發明中，具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物與具至少兩個能與乙烯醚基作加成反應的官能基之化合物(以下亦稱為具至兩個官能基的化合物)係可被單獨使用或以兩種或多種之組合來使用。

該具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物適當地包括如下通式(3)所示的(甲基)丙烯酸酯：



其中 R^7 代表氫原子或甲基， R^8 代表有機部分，而 R^9 代表氫原子或有機部分。

適用作 R^8 所示的有機部分者係線型或分枝或環狀 2 至 18 個碳原子的伸烷基、2 至 20 個碳原子的伸烷氧烷基、2 至 8 個碳原子的鹵化(例如氯化、溴化或氟化)伸烷基、末端羥基除外的聚乙二醇結構、末端羥基除外的聚丙二醇結構、末端羥基除外的聚丁二醇結構、及芳基。其中，聚乙二醇結構、聚丙二醇結構及聚丁二醇結構，它們的聚合度為 1

至 10,000 者，及 2 至 4 個碳原子的伸烷基係適合的。更佳為聚乙二醇結構、聚丙二醇結構及聚丁二醇結構，它們的聚合度為 1 至 100 者，2 個碳原子的伸烷基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)及 3 個碳原子的伸烷基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)。更佳為聚乙二醇結構、聚丙二醇結構及聚丁二醇結構，它們的聚合度為 1 至 15 者。

適用作 R^9 所示的有機部分者係線型或分枝或環狀 1 至 10 個碳原子的烷基及可經取代的 6 至 11 個碳原子的芳基。其中，1 至 2 個碳原子的烷基及 6 至 8 個碳原子的芳基係適合的。

具體而言，通式(3)所示的化合物適當地包括以下物種：
 (甲基)丙烯酸 2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-乙烯氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-3-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 1-乙烯氧基甲基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基-3-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 1,1-二甲基-2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-乙烯氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-2-乙烯氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙烯氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-乙烯氧基環己酯、(甲基)丙烯酸 6-乙烯氧基己酯、(甲基)丙烯酸 4-乙烯氧基甲基環己基甲酯、(甲基)丙烯酸 3-乙烯氧基甲基環己基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-乙烯氧基甲基環己基甲酯、(甲基)丙烯酸對乙烯氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸間乙烯氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸鄰乙烯氧基甲基苯基甲酯、(甲基)

丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基異丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基異丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基異丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基乙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基異丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基異丙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基乙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基異丙氧基)異丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基異丙氧基乙氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、聚單乙烯醚(甲基)丙烯酸乙二醇酯、聚單乙烯醚(甲基)丙烯酸丙二醇酯及聚單乙烯醚(甲基)丙烯酸丁二醇酯。

上述具至少兩個能與乙烯醚基作加成反應的官能基之

化合物係可為低分子量化合物、寡聚物或聚合物。該能與乙烯醚基作加成反應的官能基係適當地包括羥基、羧基和硫醇基。即，適用作這些具至少兩個官能基的化合物係為具至少兩個選自由羥基、羧基和硫醇基所組成族群的官能基之化合物。在此方式中，可在溫和條件下，藉由使具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物與具至少兩個選自由羥基、羧基和硫醇基所組成族群的官能基之化合物反應，而併入(甲基)丙烯醯基。因此，在溫和條件下簡單地製造一種具(甲基)丙烯醯基的化合物，不會使產物被著色。

上述具至少兩個官能基的化合物，尤其是化合物的官能基係選自由羥基、羧基和硫醇基所組成族群者，係適當地包括以下(1)至(6)中所述的物種：

(1)具羥基的化合物：多元醇，如乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,3-丙二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,4-環己二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、苯二甲醇、己二醇、甘油、聚甘油、三羥甲基丙烷、異戊四醇、二異戊四醇、氫化雙酚 A、雙酚 A 的氧化烯加成物、聚乙二醇、聚丙二醇、不飽和聚酯、飽和聚酯、環氧丙烯酸酯、苯氧樹脂、含羥基的聚合物及環氧樹脂；酚類如雙酚、氫醌、間苯二酚、五倍子酚及酚樹脂的聚縮合化合物；對羥基苯乙醇；聚(乙烯醇)樹脂的皂化化合物；纖維素；糖類如葡萄糖、果糖、甘露糖醇、澱粉、山梨糖醇及葡聚糖。

(2)具羧基的化合物：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、馬來酸、富馬酸、酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸、二

聚酸、偏苯三甲酸、均苯四酸、丁烷四羧酸、不飽和聚酯、飽和聚酯、環氧樹脂與二元酸的反應產物、環氧丙烯酸酯與二元酸的反應產物、及具羧基的聚合物。

(3)具硫醇基的化合物：2,3-丁二醇、二戊烯二硫醇、乙基環己基二硫醇、1,6-己二硫醇、參-(硫基乙醇酸)三羥甲基丙烷酯、肆-(硫基乙醇酸)異戊二醇酯、二(β -硫代丙酸酯)1,4-丁二醇酯、參(β -硫代丙酸)三羥甲基丙烷酯及肆-(β -硫代丙酸)異戊四醇酯。

(4)具羥基和羧基的化合物：羥酸類如羥乙酸、乳酸、甘油酸、酒石酸及檸檬酸；羥基苯甲酸、羥基萘甲酸、不飽和聚酯、飽和聚酯、及具羧基和羥基的聚合物。

(5)具羥基和硫醇基的化合物：氫硫基乙醇。

(6)具羧基和硫醇基的化合物：氫硫基丙酸。其中，環氧丙烯酸酯、不飽和聚酯、酚樹脂、環氧樹脂、苯氧樹脂及含羥基的聚合物係適合的。

作為上述的環氧丙烯酸酯，可以藉由環氧樹脂如雙酚型及酚醛清漆型與(甲基)丙烯酸的加成反應而獲得具(甲基)丙烯醯基的環氧丙烯酸酯。可藉由環氧樹脂與不飽和一元酸的加成反應且藉由開環而獲得環氧丙烯酸酯。不飽和一元酸適當地包括稍後所述的不飽和一元酸，且可以使用一或二或多種物種。再者，若需要時，可使用飽和一元酸及/或多元酸與不飽和一元酸的組合。

任何眾所周知在一個分子中具有至少兩個環氧基的環氧樹脂可用作環氧樹脂以便組成環氧丙烯酸酯。適用作環

氧樹脂者係雙酚型環氧樹脂；聯苯型環氧樹脂；脂環族環氧樹脂；多官能縮水甘油基胺樹脂如四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷；多官能縮水甘油基醚樹脂如四縮水甘油基四苯基乙烷；苯酚-酚醛清漆型環氧樹脂及甲酚-酚醛清漆型環氧樹脂；環氧氯丙烷與一藉由酚化合物如苯酚、鄰甲酚、間甲酚和羧酚與具酚性羥基的芳族醛之縮合反應所得到的多酚化合物之反應產物；環氧氯丙烷與一藉由酚化合物與二烯化合物如二乙烯苯及二環戊二烯之加成反應所得到的多酚化合物之反應產物；使用過氧酸的 4-乙基環己烯-1-氧化物之開環聚合物的環氧化合物；含雜環如三縮水甘油基異氰脲酸酯的環氧樹脂；酚芳烷基型環氧樹脂。此外，可使用一種鏈經延長的化合物。該鏈經延長的化合物係藉由使至少兩個這些環氧樹脂分子與鏈延長劑如多元酸、多酚化合物、多官能胺基化合物及多硫醇作鍵結而獲得者。可以使用它們的一種或二種或多種。

此外，亦可使用一種高分子量環氧丙烯酸酯，其係藉由使環氧丙烯酸酯之醇性羥基與化合物如聚異氰酸酯化合物、聚乙醚及四元酸二酐作部分反應而獲得者，或藉由使羧基與一種化合物如多官能環氧化合物和多官能噁唑啉化合物反應而獲得者，上述羧基係由酸酐與環氧丙烯酸酯的醇性羥基作部分加成反應而製得者。

當經由開環藉由環氧樹脂與不飽和一元酸之加成反應以製造上述環氧丙烯酸酯，眾所周知的反應條件係可適用於反應條件如反應溫度和反應時間。換言之，製造環氧丙

烯酸酯的方法係沒有特別的限制。

作為上述不飽和聚酯，可以藉由不飽和二羧酸與多元醇之縮合反應以獲得一種含有酯鍵聯和不飽和雙鍵的聚合物。上述不飽和聚酯係一種藉由酸成分(主要具有不飽和多元酸)與多元醇成分(主要含有多元醇及/或環氧化合物)的縮合聚合反應所獲得的具不飽和鍵之聚合物。

如須要，上述酸成分可更含有一種飽和多元酸如脂族飽和多元酸及芳族飽和多元酸，或可更含有一種一元酸如不飽和一元酸(不飽和一元羧酸)如丙烯酸、甲基丙烯酸、肉桂酸和這些羧酸的衍生物，及飽和一元酸(飽和一元羧酸)。如須要，上述多元醇成分可更含有一種一元醇，如羥基二環戊二烯、苯甲醇及烯丙醇。一元酸及一元醇係未特別限制的。再者，亦可使用經(甲基)丙烯酸酯改質的不飽和聚酯，其係由(甲基)丙烯酸縮水甘油酯與不飽和聚酯之末端羧基的開環加成反應而獲得者。

作為上述用於酸成分的不飽和多元酸，可以使用在同一分子內含有至少一個能與乙烯系單體聚合及至少兩個取代基的任何化合物。上述取代基係為可藉由與用作多元醇成分的多元醇及/或環氧化合物的官能基(即羥基及/或環氧基)反應而形成酯鍵聯的取代基(例如羧基)。用於酸成分的不飽和多元酸係沒有特別的限制。

適用作上述不飽和多元酸者例如是 α,β -不飽和多元酸，如馬來酸、富馬酸、烏頭酸及伊康酸； β,γ -不飽和多元酸，如二氫黏康酸。此外，可使用不飽和多元酸的衍生物來

代替不飽和多元酸。適合的衍生物例如包括上述不飽和多元酸的酞類、鹵化物及烷酯。這些不飽和多元酸及衍生物可單獨使用或以兩種或多種的組合來使用。

適用為當作需要時的酸成分之上述飽和多元酸者例如是脂族飽和多元酸，如丙二酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、己基琥珀酸、戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3,3-二乙基戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸及癸二酸；芳族飽和多元酸，如酞酸、異酞酸、對酞酸、偏苯三甲酸、均苯四酸；及脂環族飽和多元酸，如 1,4,5,6,7,7-六氯-5-降冰片烯-2,3-二羧酸、1,2-六氫酞酸、1,1-環丁烷二羧酸、5-降冰片烯-2,3-二羧酸及反式-1,4-環己烷二羧酸。此外，亦可使用飽和多元酸的衍生物代替飽和多元酸。適合的衍生物例如包括上述飽和多元酸的酞類、鹵化物及烷酯。這些飽和多元酸及衍生物係可單獨使用或以兩種或多種的組合來使用。

適用為當作上述多元醇成分的多元醇係乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、二丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)、2-乙基-1,4-丁二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,4-環己二醇、1,4-二羥甲基環己烷、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,4-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丁二醇、4,5-壬二醇、三乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、異戊四醇、二異戊四醇

、氫化雙酚 A、氫化雙酚 A 的氧化烯類加成物、及雙酚 A 的氧化烯類加成物。這些係可單獨使用或以兩種或多種的組合來使用。

用作上述多元醇成分的環氧化合物適當地包括環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、氧化苯乙烯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、及雙酚 A 的二縮水甘油醚。這些係可單獨使用或以兩種或多種的組合來使用。

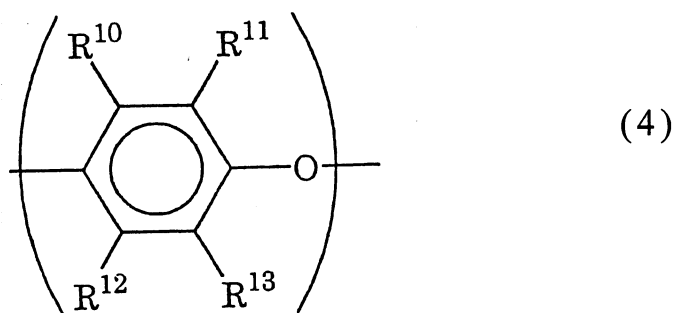
多元醇對環氧化合物的比率(當它們組合用作上述多元醇成分時)可根據多元醇和環氧化合物的種類來選擇，且係未受特別限制的。此外，上述一元醇對多元醇成分的比率較佳係少於 50 質量%。

當藉由酸成分與多元醇成分的縮合聚合反應以製造上述不飽和聚酯時，眾所周知的反應條件係可適用於反應條件如反應溫度和反應時間。換言之，不飽和聚酯的製造方法係沒有特別的限制。

上述酚樹脂例如包括酚-酚醛清漆、甲酚-酚醛清漆；甲酚與酚化合物如酚、鄰甲酚、間甲酚及萘酚之共聚縮合物；酚化合物如鄰甲酚、間甲酚及萘酚與含酚性羥基的芳族醛之共聚縮合物；藉由酚化合物與二烯化合物如二乙烯基苯和二環戊二烯之加成反應所獲得的聚酚；苯二甲醇與酚化合物如酚、鄰甲酚、間甲酚和萘酚之共聚縮合物；酚聯苯基芳烷基、酚二苯基醚芳烷基、萘酚聯苯基芳烷基及萘酚二苯基醚芳烷基。這些係可單獨使用或以兩種或多種的組合來使用。

作為上述環氧樹脂，可以使用任何用於組成上述環氧丙烯酸酯之具羥基的環氧樹脂。環氧樹脂例如可適當地使用鏈經延長的環氧樹脂。該鏈經延長的環氧樹脂係藉由使一種具有二或多個官能基的環氧樹脂如雙酚型環氧樹脂、酚-酚醛清漆環氧樹脂及甲酚-酚醛清漆環氧樹脂與一種鏈延長劑如多元酸、多酚化合物、多官能胺基化合物和多官能硫醇化合物反應而獲得者。可使用它們的一種或多種。

作為上述苯氧樹脂，可以使用一種具有通式(4)所示苯氧基結構的聚合物：



其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各獨立地代表氫原子、鹵素或 C1~C5 烷基，且分子內至少兩個醇性羥基。此聚合物可藉由使雙酚 A 或四溴雙酚 A 與雙酚 A 型環氧樹脂或四溴雙酚 A 型環氧樹脂反應而獲得。

若聚合物含有至少兩個藉由聚合單體成分而形成的羥基時，則上述具羥基的聚合物係沒有特別的限制。併入羥基的方法係沒有特別的限制，且適當地例如包括(1)一種共聚合含羥基的單體之方法，(2)一種涉及共聚合含羧基的單體，及接著進行具縮水甘油基的多元酸與羧基之加成反應

以產生羥基之方法，(3)一種涉及共聚合含縮水甘油基的單體，及接著進行含羧基的單體與縮水甘油基之加成反應以產生羥基之方法，及(4)一種使用各含有羥基的聚合引發劑或鏈轉移劑之方法。這些方法係可單獨使用或以兩種或多種方法的組合來使用。上述單體成分係沒有特別的限制，且包括(甲基)丙烯酸酯類，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丁酯、單(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、單(甲基)丙烯酸丙二醇酯及(甲基)丙烯酸縮水甘油酯；苯乙烯類，如苯乙烯、對甲基苯乙烯、對羥基苯乙烯及 α -甲基苯乙烯；乙烯酯單體，如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及丁酸乙烯酯；N-乙烯基化合物，如 N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺及 N-乙烯基己內醯胺；乙烯醚類，如甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚及羥基丁基乙烯醚；馬來酸、富馬酸、伊康酸、檸康酸及其酯。

上述具至少兩個官能基的化合物對具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物之反應莫耳比係可依照具(甲基)丙烯醯之化合物的用途和所欲物理特性來選擇。例如，具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物之用量，就相對於該具至少兩個官能基的化合物中之一莫耳官能基而言，較佳係 0.02 至 50 莫耳，更佳 0.04 至 10 莫耳，且尤更佳 0.1 至 2 莫耳。

就上述製造方法中的反應方法而言，當使一具至少兩個官能基的化合物與一具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合

物反應時，可涉及(1)一種在反應的初始階段同時進給這些化合物的方法，或(2)一種連續或間歇地將它們之一或兩者加到反應系統之方法。此外，上述反應較佳係在觸媒的存在下進行。本發明中可適用的觸媒係酸類。適合的酸係脂族一元羧酸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、三氯乙酸、二氯乙酸、丙酮酸及乙醇酸；脂族多羧酸，如草酸、馬來酸、草乙酸、丙二酸、富馬酸、酒石酸及檸檬酸；芳族羧酸，如苯甲酸及對酞酸；芳族磺酸及其鹽，如苯磺酸、對甲苯磺酸、對甲苯磺酸吡啶鎂及對甲苯磺酸喹啉鎂；硫酸鹽，如硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋁、硫酸銅及硫酸鋅；硫酸氫鹽，如硫酸氫鈉及硫酸氫鉀；礦酸，如硫酸、鹽酸、氫溴酸、氫碘酸、磷酸及聚磷酸；雜多酸，如磷鉬酸、磷鎢酸及矽鎢鉬酸；酸性沸石；及酸性離子交換樹脂，其中主要結構係酚樹脂或苯乙烯樹脂，具有凝膠形態、多孔形態及巨孔形態的任一形式，且具有至少一種選自由磺酸基和烷基磺酸基所組成族群的離子交換基。這些係可單獨使用或以兩種或多種的組合來使用。其中，草酸、馬來酸、硫酸氫鉀及鹽酸係較佳的。其它酸觸媒，除了充當加成反應的觸媒，有時也充當乙烯醚的陽離子聚合引發劑，而因此必須嚴格地控制溫度。然而，鹽酸不能充當陽離子聚合引發劑但係選擇地影響加成反應，因此容許大的溫度控制；故其非常有利於製造。

根據擬用於反應之具至少兩個官能基的化合物及具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物之種類、組合等，可適當

地選擇上述觸媒的用量。然而就產率、觸媒的安定性、生產力及成本效率而言，該用量例如較佳係 0.0005 至 1 質量份，更佳 0.001 至 0.5 質量份，此係相對於 100 質量份的具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物而言。當使用鹵酸當作觸媒時，較佳為在反應後用鹼如氫氧化鈉中和觸媒，或添加一含環氧基的化合物，如(甲基)丙烯酸縮水甘油酯，和環氧樹脂，及使觸媒加到環氧基，而使將觸媒鈍化。

再者，在本發明的製造方法中，具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物和具(甲基)丙烯醯基的化合物(其係一種產物)皆係可聚合性化合物。因此，較佳為在聚合抑制劑的存在下進行反應，其可壓制反應及改良產率。

上述聚合抑制劑適當地包括醌系聚合抑制劑，如氫醌、甲氧基氫醌、苯醌及對第三丁基兒茶酚；烷基酚系聚合抑制劑，如 2,6-二第三丁基酚、2,4-二第三丁基酚、2-第三丁基酚-4,6-二甲基酚、2,6-二第三丁基-4-甲基酚及 2,4,6-三第三丁基酚；胺系聚合抑制劑，如烷基化二苯基胺、N,N'-二苯基對伸苯二胺及啡噻吡；N-烴氧基類，如 4-烴基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基；及二硫胺甲酸銅系聚合抑制劑，如二甲基二硫胺甲酸銅、二乙基二硫胺甲酸銅及二丁基二硫胺甲酸銅。這些係可單獨使用或以兩種或多種的組合來使用。其中，醌系聚合抑制劑及 N-烴氧基聚合抑制劑係較佳的，且氫醌、甲氧基氫醌、苯醌、對第三丁基兒茶酚、啡噻吡及 4-烴基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基係適用的。

可根據具至少兩個官能基的化合物及具(甲基)丙烯醯基

和乙烯醚基的化合物之種類等來適當調整上述聚合抑制劑的添加量。然而，就聚合抑制效果、產率、生產力及成本效率而言，該添加量例如較佳為 0.001 至 5 質量份，較佳 0.005 至 1 質量份，特佳 0.01 至 0.1 質量份，此係相對於 100 質量份的(甲基)丙烯酸酯而言。

在本發明的製造方法中，未必要使用溶劑，但是可用一種或兩種或多種的有機溶劑。有機溶劑適當地包括芳族烴，如苯、甲苯及二甲苯；脂族烴，如戊烷、己烷、環己烷及庚烷；醚類，如乙醚及異丙醚；酮類，如丙酮及甲乙酮；極性溶劑，如二甲基甲醯胺及二甲亞砜；鹵化烴，如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷及氯苯；乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚；乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、乙二醇單苯醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單苯醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、乙酸 2-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 4-甲氧基丁酯、乙酸 2-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙酸 3-乙基-3-甲氧基丁酯、乙酸 2-乙氧基丁酯、乙酸 4-乙氧基丁酯、乙酸 4-丙氧基丁酯、乙酸 2-甲氧基苯酯、乙酸 3-甲氧基戊酯、乙酸 4-甲氧基戊酯、乙酸 2-甲基-3-甲氧基戊酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基苯酯、乙酸 3-甲基-4-

甲氧基苯酯、乙酸 4-甲基-4-甲氧基苯酯、戊二酸(二)甲酯、琥珀酸(二)甲酯、己二酸(二)甲酯；丙酮、甲乙酮、二乙酮、甲基異丁基酮、乙基異丁基酮、四氫呋喃、環己酮、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸甲基-3-甲氧酯、丙酸乙基-3-甲氧酯、丙酸乙基-3-乙氧酯、丙酸乙基-3-丙氧酯、丙酸丙基-3-甲氧酯、丙酸異丙基-3-甲氧酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸異丙酯、乳酸丁酯、乳酸戊酯、乙氧基乙酸乙酯、氧基乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸異戊酯、碳酸甲酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、苄基甲基醚、苄基乙基醚、二己醚、乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、馬來酸二乙酯、 γ -丁內酯。

可根據具至少兩個官能基的化合物及具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物之種類和組合等來適當地選擇上述有機溶劑的用量。然而就產率、生產力及成本效率而言，該用量較佳係 0 至 200 質量份，更佳 0 至 100 質量份，特佳 0 至 70 質量份，此係相對於 100 質量份這些化合物的總質量而言。

就產率、生產力及成本效率而言，本發明之製造方法中的反應條件，例如反應溫度，較佳係 -40 至 150°C。反應溫度更佳為 -30 至 100°C，且特佳 -20 至 70°C。可根據所要之具至少兩個官能基的化合物、具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物、觸媒及溶劑的種類、組合、用量等來適當

地調整反應時間以便完成上述反應。可根據具至少兩個官能基的化合物及具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物之種類及根據反應溫度等來適當地調整反應壓力，且若反應系統可保持在液態，可在任何常壓(大氣壓力)、減壓或增壓。

本發明亦關於一種具(甲基)丙烯醯基的化合物，其係藉由具至少兩個官能基的化合物(A)之官能基與具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物(B)之乙烯醚基的加成反應而獲得者，化合物(A)之官能基係選自由羥基、羧基和硫醇基所組成族群。

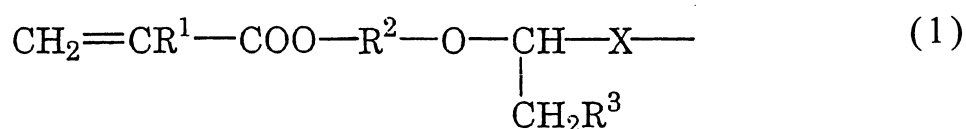
依本發明，具至少兩個選自由羥基、羧基和硫醇基所組成族群之官能基的化合物(A)及具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物係各可被單獨使用或以兩種或多種的組合來使用。當使用這些化合物之任一或兩者的兩種或多種時，所要製造之具(甲基)丙烯醯基的化合物變成兩種或多種。本發明的化合物亦可為低分子量化合物或寡聚物或聚合物的形式。

上述具至少兩個選自由羥基、羧基和硫醇基所組成族群之官能基的化合物(A)較佳係為一種選自由環氧丙烯酸酯、不飽和聚酯、酚樹脂、環氧樹脂、苯氧樹脂及含羥基的聚合物所組成族群者。作為該化合物，上述提及的化合物係適合的。

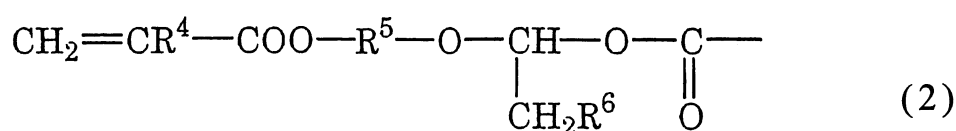
就本發明之具(甲基)丙烯醯基的化合物之製造方法而言，上述製造方法係適用的。因此，以該製造方法來製造本發明之具(甲基)丙烯醯基的化合物係為本發明的一種較佳具

體態樣。具體言之，以下製造方法係較佳的；一種製造方法，其包括使具至少兩個選自由羥基、羧基和硫醇基所組成族群之官能基的化合物與通式(3)所代表的(甲基)丙烯酸酯反應

本發明更提供一種具(甲基)丙烯醯基的化合物，其在一分子中含有至少兩個含(甲基)丙烯醯基的基，該含(甲基)丙烯醯基的基係為由通式(1)所代表的基：



其中 R^1 代表氫原子或甲基， R^2 代表有機部分， R^3 代表氫原子或有機部分，而 X 代表氧或硫原子，及/或通式(2)所代表的基：



其中 R^4 代表氫原子或甲基， R^5 代表有機部分， R^6 代表氫原子或有機部分。

在本發明之具(甲基)丙烯醯基的化合物中，該具(甲基)丙烯醯基的化合物之分子中的由通式(1)及/或通式(2)所代表的官能基之數目，若其為二或更多時，係沒有特別的限制。然而，當化合物之分子中的(甲基)丙烯醯基之數目超過

二時，可獲得固化性更優良且 T_g 較高的固化後材料。本發明的化合物亦可為低分子量化合物或寡聚物或聚合物的形式。

再者，可根據化合物的用途等來適當地選擇與上述通式(1)及/或通式(2)所代表的基相連的分子結構，而沒有特別的限制。適合的結構包括環氧丙烯酸酯、不飽和聚酯、酚樹脂、環氧樹脂、苯氧樹脂或含羥基的聚合物之結構。

作為本發明之具(甲基)丙烯醯基的化合物之製造方法，例如可適當地應用上述製造方法。以該製造方法來製造具(甲基)丙烯醯基的化合物係為本發明的一種較佳具體態樣。具體而言，一種包括使含羥基的化合物與上述通式(3)所代表的(甲基)丙烯酸酯反應之方法係較佳的。

本發明之具(甲基)丙烯醯基的化合物係可藉由使具至少兩個選自由羥基、羧基和硫醇基所組成族群之官能基的化合物(A)與具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物(B)反應而獲得者。所得到的化合物必須含有(甲基)丙烯醯基，且可更含有與(甲基)丙烯醯基組合之羧基。藉由含有羧基，化合物當用作光阻材料時係能表現足以形成微細圖案之光固化性及鹼可顯影性，且具有優良的微影成像性。

獲得上述具(甲基)丙烯醯基和羧基的化合物之方法可適當地包括(1)一種方法，其涉及設定具至少一種選自由羥基、羧基和硫醇基所組成族群之官能基的化合物(A)對具(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物(B)之比率，及使它們以羥基和硫醇基殘留著的方式進行反應，接著藉由開環將酸酐

加到殘留的羥基和硫醇基中以併入羧基，當如上述獲得具(甲基)丙烯醯基的化合物時；及(2)一種方法，其涉及設定化合物(A)對化合物(B)之比率，及使它們以羧基殘留著的方式進行反應，當獲得具(甲基)丙烯醯基的化合物時；然而，無疑地，本發明絕非受限於這些方法。

在上述具(甲基)丙烯醯基和羧基的化合物中，羧基之濃度以酸值表示較佳係在 20 至 200mg KOH/g 的範圍內，且更佳在 30 至 150mg KOH/g 的範圍內。當酸值少於 20mg KOH/g 時，則在曝光後於鹼性顯影溶液中，未固化部分的去離係困難的且不快的，且可能難以良好的再現性和精確性來形成微細圖案。當酸值超過 200mg KOH/g 時，經光固化的部分亦同樣地在鹼性顯影中被腐蝕，且可能難以良好的再現性和精確性來形成微細圖案。

酸酐，其用於藉由開環加成至化合物中所含有的羥基和硫醇基以將羧基併入上述具(甲基)丙烯醯基的化合物中，係適當地包括酞酸酐、琥珀酸酐、辛烯基琥珀酸酐、十五烯基琥珀酸酐、馬來酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、3,6-末端亞甲基四氫酞酸酐、甲基末端亞甲基四氫酞酸酐、四溴酞酸酐、二價酸酐如 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物與伊康酸或馬來酸酐反應所得到的化合物；偏苯三甲酸酐；脂族或芳族四價二酸酐如聯苯基四羧酸二酐、萘四羧酸二酐、二苯醚四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐、均苯四酸二酐及二苯甲酮四羧酸二酐。這些係可單獨使用或以兩種或多種的組合來使用

本發明之具(甲基)丙烯酸鹽基的化合物係高度可聚合的且屬於高交聯性者。再者，該化合物能減少介質常數及黏度，因為化合物可封阻或減少化合物中的極性基。該具(甲基)丙烯酸鹽基的化合物係可單獨使用或當作含交聯劑、添加劑、補強劑等的組成物來使用。因為該化合物和含該化合物的組成物可被熱或光線所固化而形成一種具有高玻璃轉移溫度(T_g)和物理特性如耐熱性優良的經固化材料，故它們適用於各種用途，如複合材料、鑄造材料、油墨、塗料、油漆、黏合劑、各種與電子零件、印刷板等有關的光阻材料之基質，用在殼罩、建築結構、電氣、電子及資訊、運輸等的領域中。

此外，本發明的製造方法可在溫和條件下簡單且容易地製造上述具(甲基)丙烯酸鹽基的化合物。

作為上述交聯劑，反應性稀釋劑係適合的。反應性稀釋劑包括自由基可聚合單體，其包括芳族乙烯系單體，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -氯苯乙烯、乙烯甲苯、二乙烯苯、二烯丙基碳酸酯、及二烯丙基苯磷酸酯；乙烯酯單體，如乙酸乙烯及己二酸乙烯酯；(甲基)丙烯酸單體，如含 1 至 18 個碳原子的(甲基)丙烯酸烷酯、含 1 至 8 個碳原子的(甲基)丙烯酸酯之醇環氧乙烷衍生物、含 1 至 18 個碳原子的(甲基)丙烯酸酯之(烷基)酚環氧乙烷衍生物、含 2 至 9 個碳原子的二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯之雙酚

A 環氧乙烷衍生物、及三(甲基)丙烯酸酯之甘油環氧乙烷衍生物；含自由基可聚合雙鍵的乙烯(硫基)醚，如(甲基)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(異丙烯氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(異丙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、及(甲基)丙烯酸 2-(異丙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯；及氰脲酸三烯丙酯。可根據用途來單獨地或組合兩種或多種使用。

此外，上述(甲基)丙烯酸單體包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 β -羥基乙酯、(甲基)丙烯酸(2-酮基-1,3-二氧戊環-4-基)-甲酯、二(甲基)丙烯酸(二)乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、四(甲基)丙烯酸異戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二異戊四醇酯及參(羥乙基)異三氰脲酸酯的三(甲基)丙烯酸酯。

上述添加劑及補強劑適當地包括脫模劑、潤滑劑、塑化劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、阻燃劑、增稠劑、熱(或光)聚合引發劑、聚合抑制劑、稀釋用溶劑、敏化劑、著色劑、防沫劑、偶合劑、均平劑、界面活性劑、潤濕劑、分散安定劑、搖變劑、無機填料如滑石、黏土及硫酸鋇；導電性供予體、乾燥抑制劑、滲透劑、pH 調整劑、金屬螯合劑、抗真菌和黴菌劑、及其它眾所周知的添加劑。此外，根據用途目的，可在不減少上述特性的範圍內添加以下化合物；環氧樹脂、不飽和聚酯、丙烯酸環氧酯、噁唑啉化合物、氧雜環丁烷化合物、或環氧固化劑如氰脲或咪唑化

合物。再者，各種加強纖維可用當作支撐性纖維以產生經纖維強化的複合材料。

當藉由熱或光來固化一含有本發明之具(甲基)丙烯醯基的化合物之組成物時，則使用熱或光聚合引發劑。

作為上述熱聚合引發劑，可以使用眾所周知的化合物，其包括有機過氧化物，如甲乙酮過氧、苯甲醯過氧、二異丙苯基過氧、第三丁基氫過氧、異丙苯氫過氧、第三丁基過氧基辛酸酯、第三丁基過氧基苯甲酸酯及月桂醯過氧；及偶氮系化合物，如偶氮雙異丁腈。此外，在熱聚合期間可混合及使用固化加速劑。固化加速劑適當地包括環烷酸鈷、辛酸鈷等，及三級胺等。熱聚合引發劑的用量較佳係 0.05 至 5 質量份，此係相對於 100 質量份的上述組成物而言。

作為上述光聚合引發劑，可以使用眾所周知的化合物，其包括苯偶姻及其烷基醚，如苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻異丙醚、及苯偶姻異丁醚；苯乙酮類，如苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、4-(1-第三丁基二氧基-1-甲基乙基)苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙-1-酮或 2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)-丁酮-1、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苄基二甲基縮酮、4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮、1-羥基環己基苯基酮及 2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮寡聚物；蒽醌類，如 2-甲基蒽醌、2-戊基蒽醌、2-第三丁基蒽醌及 1-氯蒽醌；噻吨酮類，如 2,4-二甲基噻吨酮

、2,4-二異丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-異丙基噻吨酮、4-異丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、及中氯化 2-(3-二甲基胺基-2-羥基)-3,4-二甲基-9H-噻吨酮-9-酮；縮酮類，如苯乙酮二甲基縮酮及苄基二甲基縮酮；二苯基酮類，如二苯基酮、4-(1-第三丁基二氧基-1-甲基乙基)二苯基酮、3,3',4,4'-肆(第三丁基二氧基羰基)二苯基酮、鄰苯甲醯苯甲酸甲酯、4-苯基二苯基酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫、3,3',4,4'-肆(第三丁基過氧基羰基)二苯基酮、2,4,6-三甲基二苯基酮、溴化 4-苯甲醯基-N,N-二甲基-N-[2-(1-酮基-2-丙烯氧基)乙基]苯甲鉍及氯化(4-苯甲醯苯甲基)三甲鉍；醯基磷氧化物及咕吨酮類。

。光聚合引發劑係以一種或兩種或多種的混合物來使用，且其用量較佳為 0.1 至 25 質量份，此係相對於 100 質量份的上述組成物而言。

當將一含本發明之具(甲基)丙烯醯基的化合物之組成物例如塗佈於基板上及用光照射以得到一種經固化的薄膜時，就適用性、印刷性、加工性等而言，上述有機溶劑可混合在組成物內。這些係可單獨使用或以兩種或多種的組合來使用。

上述溶劑的用量可經適當地選擇，俾在塗佈作業時使黏度最佳化，且其較佳係不超過 1000 質量份，更佳不超過 500 質量份，此係相對於 100 質量份的上述組成物而言。

當將一含本發明之具(甲基)丙烯醯基的化合物之組成物用於微影成像時，若組成物包含一具(甲基)丙烯醯基的化合

物而不容許羧基被導入其內，則將其塗佈於基板上及使曝光以獲得一種經固化的薄膜，然後可以使用上述溶劑或鹵素系溶劑如三氯乙烯使未曝光的部分被溶劑顯影。

此外，當組成物包括一具(甲基)丙烯酸酯基且具有羧基導入其內的化合物時，可進行鹼顯影，因為未曝光的部分係可溶於鹼溶液中。

上述鹼顯影所用的顯影溶液適當地包括金屬鹼溶液，如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、氫氧化鈣等；銨水溶液；及水溶性胺類如一甲胺、二甲胺、三甲胺、一乙胺、二乙胺、三乙胺、一丙胺、二甲基丙胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、伸乙二胺、二伸乙三胺、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯及聚伸乙亞胺的水溶液。這些中，可使用一種，或兩種或多種之混合物。特別地，1.5 質量%或更低的稀釋鹼水溶液係適用的。

一包含本發明之具(甲基)丙烯酸酯基的化合物之組成物係適合為(1)光可固化組成物，或(2)水性光可固化組成物。上述(1)之光可固化組成物包括本發明之具(甲基)丙烯酸酯基的化合物及光聚合引發劑，而在此光可固化組成物中可以使用上述者作為光聚合引發劑。光聚合引發劑的用量較佳為不少於 0.1 質量%，且較佳不多於 25 質量%，此係相對於 100 質量%的光可固化組成物而言。當用量少於 0.1 質量%時，曝光後可能發生失敗。若多於 25 質量%，則可能損害曝光後經固化的薄膜之薄膜塗覆性、耐磨性及抗化學性。更佳為不少於 0.5 質量%且不多於 15 質量%。

此外，上述(1)的光可固化組成物可調配成一種自由基可聚合化合物，其可參與光聚合反應。

上述自由基可聚合化合物除了包括上述自由基可聚合單體，亦可包括自由基可聚合寡聚物，其中可使用不飽和聚酯、胺甲酸酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯等。這些自由基可聚合化合物可單獨使用或以兩種或多種的混合物來使用，且較佳的混合量係 5 至 500 質量份，此係相對於 100 質量份的具(甲基)丙烯酸鹽基的化合物而言，根據用途及所需要的物理特性而定。

將熱固性樹脂成分如噁唑啉化合物、氧雜環丁烷化合物或環氧樹脂，或固化劑如氰脲或咪唑化合物加到上述(1)的光可固化組成物中，可改善所獲得的經固化薄膜之耐熱性、耐溶劑性及耐水性，此係由於成像後薄膜的後固化。特別地，當使用一包含具有(甲基)丙烯酸鹽基且具有羧基導入其內的化合物之組成物時，親水性的羧基容許與上述熱固性成分在後固化步驟中反應而被消耗，其係更有效的。在此情況中，較宜使用噁唑啉化合物，因為不會產生羥基。上述熱固性成分的調配量較佳為 5 至 500 質量份，此係相對於 100 質量份的具(甲基)丙烯酸鹽基之化合物而言。上述固化劑的調配量較佳為 1 至 20 質量份，此係相對於 100 質量份的上述熱固性成分而言，及量為 0.05 至 100 質量份，此係相對於 100 質量份的具(甲基)丙烯酸鹽基之化合物而言。

一種使用上述(1)的光可固化組成物之方法包括直接將組成物以液態塗佈於基板，且在形成乾膜(可黏附一保護膜)

供利用之前亦將其塗佈於薄膜如聚對酞酸乙二醇酯。在此情況中，乾膜係積層在基板上，及在後續的曝光之前或之後可剝離薄膜。

此外，可採用一種藉由數位資料而在薄膜上直接掃描曝光用的雷射光以成像之方法(CTP，電腦直接製版)，而不在曝光期間使用薄膜來形成圖案，如印刷製版中所用者。因此，上述(1)的光可固化組成物較佳為用作一種成像用的光可固化樹脂組成物，且該成像用的光可固化樹脂組成物亦為本發明的較佳具體態樣之一。

上述成像用的光可固化樹脂組成物可適當地應用於各種用途，如印刷電路板製造用的阻焊劑、抗蝕劑、無電鍍敷劑、增積法的印刷電路板之絕緣層、液晶顯示器製造用的黑基體、濾色片、光間隔物、及印刷製版。

在藉由將無機粉末加到(1)的光可固化組成物而製造的上述光可固化組成物中，無機粉末較佳為包括玻璃料，如硼矽酸鉛玻璃、硼矽酸鋅玻璃或硼矽酸鉍玻璃，其基於 PbO-SiO_2 者、基於 $\text{PbO-B}_2\text{P}_3\text{-SiO}_2$ 者、基於 ZnO-SiO_2 者、基於 $\text{ZnO-B}_2\text{P}_3\text{-SiO}_2$ 者、基於 BiO-SiO_2 者、基於 $\text{BiO-B}_2\text{P}_3\text{-SiO}_2$ 者；氧化物，如氧化鈷、氧化鐵、氧化鉻、氧化鎳、氧化銅、氧化錳、氧化鋰、氧化鈣、氧化銻、Tipaque 黃、氧化鎘、氧化鋁、二氧化矽、氧化鎂、尖晶石，及 Na、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Al 等的氧化物，及螢光粉末，如 ZnO:Zn 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Mn}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ 、 $\text{CaWO}_4\text{:Pb}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}\text{:Eu}$ 、 $\text{ZnS:}(\text{Ag}, \text{Cd})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ 、

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{GdBO}_3:\text{Eu}$ 、
 $\text{ScBO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{LuBO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、
 $\text{SrAl}_{13}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}$
 、 $\text{LuBO}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{GdBO}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{ScBO}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{Sr}_6\text{Si}_3\text{O}_3\text{C}_{14}:\text{Eu}$ 、
 $\text{ZnS}:(\text{Cu}, \text{Al})$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Zns}:\text{Zn}$ 、 $(\text{Y}, \text{Cd})\text{BO}_3:\text{Eu}$
 、 $\text{BaMgAl}_{12}\text{O}_{23}:\text{Eu}$ 等。這些係可單獨使用或以兩種或多種
 的組合來使用。此外，當使用本發明的含無機粉末之光可
 固化組成物於形成導電性圖案等時，添加鐵、鎳、銅、鋁
 、銀、金等的導電性粒子係可達成目標。

上述無機粉末的用量較佳係不少於 30 質量%且不多於
 95 質量%，此係相對於 100 質量%的含無機粉末之光可固
 化組成物而言。當用量少於 30 質量%時，可能發生損害薄
 膜塗覆性、印刷性且在烘烤後會收縮等。當用量多於 95 質
 量%時，可能減少光固化性。

使用含有上述無機粉末的光可固化組成物之方法例如
 包括：(1)一種方法，其涉及將組成物塗佈於基板的整個面
 或部分，或藉由成像等方式來形成圖案，或形成特定的形
 狀，接著用光線如紫外線照射以使固化，及(2)一種方法，
 其涉及藉由微影術來形成經固化的圖案或形狀，然後烘烤
 。藉由將含無機粉末的光可固化組成物固化及烘烤，經固
 化的材料(其包含一具有(甲基)丙烯醯基的化合物)中之有機
 成分會分解且揮發，而且無機粉末合金會互相熔合。因此
 ，模製品如強的薄膜或圖案係由無機成分如無機粉末等所
 構成。

上述光可固化組成物及含無機粉末的光可固化組成物係適用於藉由成像或微影術以製造分隔壁、電極、阻體、螢光材料、濾色片、黑矩陣等，其屬於電漿顯示面(PDP)者，構成 LCD 的電極圖案之製造、有機 EL 元件、印刷電路板、多層印刷電路板、多晶片模組、及 LSI 等，以及陶瓷板上的導電圖案之製造。

在上述(2)的水性光可固化組成物中，具(甲基)丙烯酸酯基的化合物對水之含量比例(重量比)，即具(甲基)丙烯酸酯基的化合物／水，較佳係 1/99 至 99/1。當具(甲基)丙烯酸酯基的化合物之含量少於 1 時，則可能不能足夠地獲得水性光固化組成物之固化性及經固化的材料之物理特性。當含量超過 99 時，黏度會增加而降低加工性。比例更佳為 5/95 至 90/10。

上述水性光可固化組成物較佳為含有光聚合引發劑。較佳的引發劑係為苯乙酮、二苯基酮或酯基磷氧化物。特別地，水溶性光自由基聚合引發劑係較宜的。

在上述水性光可固化組成物中，光聚合引發劑的用量較佳為不少於 0.1 質量%，且較佳為不多於 20 質量%，此係相對於 100 質量%的具(甲基)丙烯酸酯基的化合物而言。當用量少於 0.1 質量%時，可能無法獲得足夠的固化性。當用量超過 20 質量%時，從成本效率的觀點看可能是不利的。用量較佳為不少於 0.5 質量%且不多於 15 質量%。

上述水性組成物較佳為更含有著色劑。著色劑適當地包括染料和顏料，其可單獨使用或以兩種或多種來使用。

此外，可組合使用染料和顏料。

上述染料適當地包括以下者：直接染料，如 C.I.直接黑 17、19、32、51、62、71、108、146、154；C.I.直接藍 6、22、25、71、86、90、106、199；C.I.直接紅 1、4、17、28、83；C.I.直接黃 12、24、26、44、86、98、100、142；C.I.直接橙 34、39、44、46、60；C.I.直接紫 47、48；C.I.直接褐 109；C.I.直接綠 59；酸性染料，如 C.I.酸性黑 2、7、24、24、26、31、52、63、112、118；C.I.酸性藍 9、22、40、59、93、102、104、113、117、120、167、229、234、254；C.I.酸性紅 1、6、8、32、37、51、52、80、85、87、92、94、115、180、256、317、315；C.I.酸性黃 11、17、23、25、29、42、49、61、71；C.I.酸性橙 7、19；C.I.酸性紫 49；反應染料如 C.I.反應黃 2、3、13、15、17、18、23、24、37、42、57、58、64、75、76、77、79、81、84、85、87、88、91、92、93、95、102、111、115、116、130、131、132、133、135、136、137、139、140、142、143、144、145、146、147、148、151、162、163；C.I.反應橙 5、7、11、12、13、15、16、35、45、46、56、62、70、72、74、82、84、87、91、92、93、95、97、99；C.I.反應紅 3、13、16、21、22、23、24、29、31、33、35、45、49、55、63、85、106、109、111、112、113、114、118、126、128、130、131、141、151、170、171、174、176、177、183、184、186、187、188、190、193、194、195、196、200、201、202、204、206、218、

221；C.I.反應紫 1、4、5、6、22、24、33、36、38；C.I.反應藍 2、3、5、8、10、13、14、15、18、19、21、25、27、28、38、39、40、41、49、52、63、71、72、74、75、77、78、79、89、100、101、104、105、119、122、147、158、160、162、166、169、170、171、172、173、174、176、179、184、190、191、194、195、198、204、211、216、217；C.I.反應綠 5、8、12、15、19、23；C.I.反應褐 2、7、8、9、11、16、17、18、21、24、26、31、32、33；C.I.反應黑 1、5、8、13、14、23、31、34、39；其它染料，包括 C.I.鹼性黑 2；C.I.鹼性藍 1、3、5、7、9、24、25、26、28、29；C.I.鹼性紅 1、2、9、12、13、14、37；C.I.鹼性紫 7、14、27；C.I.食品黑 1、2；及油溶性染料，如 C.I.溶劑黑 6、C.I.溶劑黑 18、24、28、29、33、36、37、38、51；C.I.溶劑黃 1、49、62、74、79、82、83、89、90、120、121、151、153、154；C.I.溶劑紅 25、31、86、92、97、118、132、160、186、187、219；C.I.溶劑藍 33、38、42、45、53、65、67、70、104、114、115、135。

上述顏料適當地包括無彩色顏料，如碳黑、氧化鈦及碳酸鈣，及彩色有機顏料。有機顏料適當地包括不溶性偶氮顏料，如甲苯胺紅、甲苯胺栗、漢撒黃、聯苯胺黃及吡啶酮紅；可溶性偶氮顏料，如立索紅、日光棗紅、顏料猩紅及永久紅 2B；甾染料的衍生物，如茜素、蒽醌及硫蒽栗；酞青素系有機顏料，如酞青素藍及酞青素綠；喹吖

啖酮系有機顏料，如喹吡啖酮紅及喹吡啖酮洋紅；芘系有機顏料，如芘紅及芘猩紅；異吡啖啖酮系有機顏料，如異吡啖啖酮黃及異吡啖啖酮橙；皮蔥酮系有機顏料，如皮蔥酮紅及皮蔥酮橙；硫靛系有機顏料；經縮合的偶氮系有機顏料；苯并咪唑啖酮系有機顏料；醌酞酮系有機顏料，如醌酞酮黃；異吡啖啖酮系有機顏料，如異吡啖啖酮黃；及其它顏料，包括還原黃、醯基醯胺黃、鎳偶氮黃、銅偶氮甲川黃、培里酮橙、蔥酮橙、二蔥醌基紅及二噶咩紫等。

特別地，用作黑色油墨的碳黑包括得自三菱化學的第 2300 號、第 900 號、MCF88、第 33 號、第 40 號、第 45 號、第 52 號、MA7、MA8、MA100、第 2200B 號，得自 Colombia 的 Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700，得自 Cabot 的 Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400，及得自 Degussa 的 Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4。

在上述水性光可固化組成物中，著色劑的用量較佳係不少於 0.5 質量%且不多於 30 質量%，此係相對於 100 質

量%的水性光可固化組成物而言。當用量少於 0.5 質量%時，可能無法獲得足夠的彩色效果。當用量超過 30 質量%時，在成本效率可能是不利的。用量更佳為不少於 1 質量%且不多於 25 質量%。

上述水性光可固化組成物可更含有添加劑，如顏料用的分散安定劑等、防沫劑、脫模劑、潤滑劑、塑化劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、阻燃劑、填料、增稠劑、熱(或光)聚合引發劑、聚合抑制劑、稀釋用溶劑、敏化劑、著色劑、偶合劑、均平劑、界面活性劑、潤濕劑、搖變劑、無機填料如滑石、黏土及硫酸鋇；導電性供予體、乾燥抑制劑、滲透劑、pH 調整劑、金屬螯合劑、抗真菌和黴菌劑、及其它眾所周知的添加劑。上述水性光可固化組成物係適合利用在各式各樣的領域中，如各種油漆、黏合劑、光阻、印刷油墨等等。水性光可固化組成物的塗佈方法係適當地包括使用刷子、桿塗器、噴塗器、旋塗器及輥塗器等。此外，固化方法係適當地包括熱固化方法，且藉由活性能量射線之方法。這些中，藉由活性能量射線照射的固化方法係更佳的。

上述活性能量射線係可為能與水性光可固化組成物中所含的具(甲基)丙烯酸鹽基的化合物作反應且將材料固化的能量射線，其適當地包括紫外線及電子線。這些中，當用於塗料等的領域時，紫外線係適合的。

就照射紫外線的裝置而言，可以使用高壓水銀燈、低壓水銀燈、金屬鹵化物燈、螢光化學燈及螢光藍燈。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示一由實施例 1 所獲得的反應產物之 IR 光譜圖。

第 2 圖顯示一由實施例 2 所獲得的反應產物之 IR 光譜圖。

第 3 圖顯示一由實施例 3 所獲得的反應產物之 IR 光譜圖。

第 4 圖顯示一由實施例 4 所獲得的反應產物之 IR 光譜圖。

第 5 圖顯示一由實施例 5 所獲得的反應產物之 IR 光譜圖。

第 6 圖顯示一由實施例 6 所獲得的反應產物之 IR 光譜圖。

第 7 圖顯示一由實施例 7 所獲得的反應產物之 IR 光譜圖。

第 8 圖顯示一由實施例 8 所獲得的反應產物之 IR 光譜圖。

第 9 圖顯示一由實施例 1 所獲得的反應產物之 ^1H -NMR 圖。

第 10 圖顯示一由實施例 2 所獲得的反應產物之 ^1H -NMR 圖。

第 11 圖顯示一由實施例 3 所獲得的反應產物之 ^1H -NMR 圖。

第 12 圖顯示一由實施例 4 所獲得的反應產物之 ^1H -

NMR 圖。

第 13 圖顯示一由實施例 5 所獲得的反應產物之 ^1H -NMR 圖。

第 14 圖顯示一由實施例 6 所獲得的反應產物之 ^1H -NMR 圖。

第 15 圖顯示一由實施例 7 所獲得的反應產物之 ^1H -NMR 圖。

第 16 圖顯示一由實施例 8 所獲得的反應產物之 ^1H -NMR 圖。

一種具有上述構成的本發明之具(甲基)丙烯醯基的化合物係高度可聚合的且適用於各種用途。此外，該化合物係高度可交聯的，而因此具有高的玻璃轉移溫度(T_g)，因此能形成一種物理特性如耐熱性優良的經固化材料。再者，該化合物容許具有低滲透性及低黏度，因此可根據用途來適當地設定這些特性。而且，製造本發明的化合物之方法，包括上述步驟者，係可在溫和條件下簡單且容易地製造該具(甲基)丙烯醯基的化合物。再者，本發明的光可固化組成物及水性光可固化組成物包含該具(甲基)丙烯醯基的化合物，因此係為有用的組成物，其可適當地應用於多種用途。

實行本發明的較佳模式

以下藉由實施例將更詳細討論本發明；惟本發明絕非受限於這些實施例而已。此外，除非另有指明，否則”份”

係指”重量份”。

實施例 1

將 114.2 克(羟基=1 莫耳)雙酚 A、0.017 克(0.1 毫莫耳)對甲苯磺酸及 300 克當作溶劑的 2-丁酮置入 1 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內。將這些材料攪拌，然後在冰浴中冷卻至 10℃。之後，將 186.2 克(1 莫耳)丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯(以下稱為”VEEA”)滴加到所得的溶液內歷 1 小時，及使溫度回到室溫，然後讓混合物另反應二小時。用 1 莫耳/升的氫氧化鈉溶液來中和反應溶液，及過濾，然後使用正己烷使反應產物經歷再沈澱，接著過濾及乾燥。

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 及 IR 來鑑定所得到的物質。結果，證實上述反應產物的物質係為一種與本發明有關的具丙烯酸酯基的貴重化合物。第 9 圖顯示反應產物之 $^1\text{H-NMR}$ 圖，而第 1 圖顯示反應產物之 IR 光譜。

實施例 2

將 183.5 克雙酚 A 環氧樹脂(YD-127，東都化成有限公司的產品)及 0.734 克氯化三乙基苧銨置入 1 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內。然後，讓混合物在 115℃ 反應 5 小時，同時歷經 2 小時滴加 72 克丙烯酸。將 0.729 克鹽酸及 441.7 克當作溶劑的 2-丁酮加到 255.5 克(羟基=1 莫耳)所得到的丙烯酸環氧酯中及攪拌，然後讓混合物在冰浴中被冷卻至 10℃。之後，歷經 1 小時將 186.2 克(1 莫耳)VEEA 滴加到所得到的溶液內，及使溫度

回到室溫，然後讓混合物另反應二小時。用 1 莫耳/升的氫氧化鈉溶液來中和反應溶液，及過濾，然後使用正己烷使反應產物經歷再沈澱，接著過濾及乾燥。

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 及 IR 來鑑定所得到的物質。結果，證實上述反應產物的物質係為一種與本發明有關的具丙烯醯基的貴重化合物。第 10 圖顯示反應產物之 $^1\text{H-NMR}$ 圖，而第 2 圖顯示反應產物之 IR 光譜。

實施例 3

將 90 克(0.9 莫耳)甲基丙烯酸甲酯、13 克(0.1 莫耳)甲基丙烯酸 2-羥基乙酯及 240 克 2-丁酮置入 0.5 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內。在空氣已經被氮氣所充分置換後，將溫度升高到 70°C 。然後，歷經 1 小時將溶於 2-丁酮中的 1.03 克 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)導入反應混合物內，之後使其在 70°C 聚合 5 小時。於 103 克所獲得的甲基丙烯酸酯聚合物中，加入 0.073 克鹽酸及使物質在冰浴中被冷卻至 10°C 。之後，將 20.02 克(0.1 莫耳)甲基丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯(以下稱為"VEEM")滴加到所得的溶液內歷 1 小時，及使溫度回到室溫，然後讓混合物另反應二小時。用 1 莫耳/升的氫氧化鈉溶液來中和反應溶液，及過濾，然後使用正己烷使反應產物經歷再沈澱，接著過濾及乾燥。

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 及 IR 來鑑定所得到的物質。結果，證實上述反應產物的物質係為一種與本發明有關的具丙烯醯基的貴重化合物。第 11 圖顯示反應產物之 $^1\text{H-NMR}$ 圖，而第

3 圖顯示反應產物之 IR 光譜。

實施例 4

將 53.9 克(0.55 莫耳)馬來酸酐、66.7 克(0.45 莫耳)酞酸酐、18.6 克(0.30 莫耳)乙二醇及 57.1 克(0.75 莫耳)丙二醇置入 0.5 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內。在空氣已經被氮氣所充分置換後，於 210℃ 進行縮合反應歷 6 小時以產生一種具有酸值為 30 的不飽和聚酯。將 0.078 克鹽酸和 120 克 2-丁酮加到 100 克所獲得的不飽和聚酯中，然後讓混合物在冰浴中被冷卻至 10℃。之後，歷經 1 小時將 19.9 克 VEEA 滴加到所得的溶液內，及使溫度回到室溫，然後讓混合物另反應二小時。用 1 莫耳/升的氫氧化鈉溶液來中和反應溶液，及過濾，然後使用正己烷使反應產物經歷再沈澱，接著過濾及乾燥。

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 及 IR 來鑑定所得到的物質。結果，證實上述反應產物的物質係為一種與本發明有關的具丙烯醯基的貴重化合物。第 12 圖顯示反應產物之 $^1\text{H-NMR}$ 圖，而第 4 圖顯示反應產物之 IR 光譜。

實施例 5

將 256.9 克雙酚 A 環氧樹脂(YD-127，東都化成有限公司的產品)、177.3 克雙酚 A 及 0.217 克氯化三乙基苧銨置入 1 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內，及在 120℃ 進行反應歷 5 小時。將 1.134 克鹽酸及 310.2 克當作溶劑的 2-丁酮加到 434.2 克所得到的苯氧樹脂中及攪拌，然後讓混合物在冰浴中被冷卻至 10℃。之後，

歷經 1 小時將 289.6 克 VEEA 滴加到所得到的溶液內，及使溫度回到室溫，然後讓混合物另反應二小時。用 1 莫耳/升的氫氧化鈉溶液來中和反應溶液，及過濾，然後使用正己烷使反應產物經歷再沈澱，接著過濾及乾燥。

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 及 IR 來鑑定所得到的物質。結果，證實上述反應產物的物質係為一種與本發明有關的具丙烯醯基的貴重化合物。第 13 圖顯示反應產物之 $^1\text{H-NMR}$ 圖，而第 5 圖顯示反應產物之 IR 光譜。

實施例 6

將 90 克(0.9 莫耳)甲基丙烯酸甲酯、8.6 克(0.1 莫耳)甲基丙烯酸及 230 克 2-丁酮置入 0.5 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內。在空氣已經被氮氣所充分置換後，將溫度升高到 70°C 。然後，歷經 1 小時將溶於 2-丁酮中的 0.986 克 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)導入反應混合物內，之後使其在 70°C 聚合 5 小時。將 0.0017 克鹽酸加到 98.6 克所獲得的甲基丙烯酸酯聚合物中，及使物質在冰浴中被冷卻至 10°C 。之後，歷經 1 小時將 20.02 克(0.1 莫耳)VEEM 滴加到所得的溶液內，及使溫度回到室溫，然後讓混合物另反應二小時。用 1 莫耳/升的氫氧化鈉溶液來中和反應溶液，及過濾，然後使用正己烷使反應產物經歷再沈澱，接著過濾及乾燥。

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 及 IR 來鑑定所得到的物質。結果，證實上述反應產物的物質係為一種與本發明有關的具丙烯醯基的貴重化合物。第 14 圖顯示反應產物之 $^1\text{H-NMR}$ 圖，而第

6 圖顯示反應產物之 IR 光譜。

實施例 7

將 116.1 克富馬酸、0.0344 克對甲苯磺酸及 488.5 克 2-丁酮置入 1 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內，然後在冰浴中被冷卻至 10℃。之後，歷經 1 小時將 372.4 克(2 莫耳)VEEA 滴加到所得的溶液內，及使溫度回到室溫，然後讓混合物另反應二小時。用 1 莫耳/升的氫氧化鈉溶液來中和反應溶液，及過濾，然後使用正己烷使反應產物經歷再沈澱，接著過濾及乾燥。

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 及 IR 來鑑定所得到的物質。結果，證實上述反應產物的物質係為一種與本發明有關的具丙烯醯基的貴重化合物。第 15 圖顯示反應產物之 $^1\text{H-NMR}$ 圖，而第 7 圖顯示反應產物之 IR 光譜。

實施例 8

將 194 克(1 莫耳)四乙二醇及 1.46 克鹽酸置入 1 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內，然後在冰浴中將其冷卻至 10℃。之後，歷經 1 小時將 372.4 克(2 莫耳)VEEA 滴加到所得的溶液內，及使溫度回到室溫，然後讓混合物另反應二小時。用 1 莫耳/升的氫氧化鈉溶液來中和反應溶液，及過濾，然後使用正己烷使反應產物經歷再沈澱，接著過濾及乾燥。

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 及 IR 來鑑定所得到的物質。結果，證實上述反應產物的物質係為一種與本發明有關的具丙烯醯基的貴重化合物。第 16 圖顯示反應產物之 $^1\text{H-NMR}$ 圖，而第

8 圖顯示反應產物之 IR 光譜。

實施例 9

將 2 份苯甲醯過氧加到溶於 100 重量份丙酮中的 100 重量份實施例 2 之化合物，及將所得到的溶液塗佈在玻璃基板上，然後在 90°C 歷 2 小時以移除溶劑及進行固化。藉由差示掃描量熱計(DSC)以 10°C /分鐘的升溫速率來測量經固化的材料之玻璃轉移溫度，發現為 90°C。

比較例 1

在實施例 2 中用作原料的雙酚 A 環氧樹脂在常溫時為液體，且其玻璃轉移溫度係明顯低於實施例 2 中所獲得的經固化材料。

實施例 10

測量以類似於實施例 9 之方法來固化實施例 5 之化合物而製造的經固化材料之玻璃轉移溫度，其為 110°C。

比較例 2

測量實施例 5 中所合成的苯氧樹脂本身之玻璃轉移溫度，其為 80°C。

實施例 11

將 134 克(羟基=3 莫耳)三羟基甲基丙烷及 600 克(3 莫耳)VEEM 置入 1 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內，然後將溶液攪拌及加熱到 60°C 以製備一種均勻混合溶液。之後，將所得到的溶液冷卻至 25°C，及將以 10 克雙(2-甲氧基乙氧基)醚稀釋 0.104 克鹽酸(35%水溶液，0.01 莫耳為 HCl 成分)而製得的溶液緩慢滴加入該溶液內

，同時留意放熱。當放熱平息時，將溶液加熱到 60°C 及使反應 4 小時。使用 IR 光譜儀來分析所獲得的反應產物(1)；發現可歸因於羥基的接近 3500cm^{-1} 之波峰幾乎消失了。

實施例 12

將 263 克(羥基=約 3.5 莫耳)經充分脫水的聚甘油(商標：聚甘油#750，Sakamoto 藥品工業有限公司)及 700 克(3.5 莫耳)VEEM 置入 1 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內，然後將溶液攪拌。在 25°C ，將以 10 克雙(2-甲氧基乙基)醚稀釋 1.1 克鹽酸(35%水溶液，0.011 莫耳為 HCl 成分)而製得的溶液緩慢滴加入該溶液內，同時留意放熱。當放熱平息時，將溶液加熱到 60°C 及使反應 4 小時。使用 IR 光譜儀來分析所獲得的反應產物(2)；發現可歸因於羥基的接近 3500cm^{-1} 之波峰幾乎消失了。

實施例 13

將 50 克(0.5 莫耳)甲基丙烯酸甲酯、65.1 克(0.5 莫耳)甲基丙烯酸 2-羥基乙酯及 173.5 克雙(2-甲氧基乙氧基)醚置入 0.5 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內。在空氣已經被氮氣所充分置換後，將溫度升高到 70°C 。之後，將 0.61 克正十二基硫醇加入溶液中，然後歷經 1 小時將 0.58 克 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)溶於雙(2-甲氧基乙氧基)醚中而製備的溶液加到所得到的系統中，及在 70°C 進行聚合反應 5 小時。於 289 克所獲得之甲基丙烯酸聚合物及雙(2-甲氧基乙基)醚之混合溶液內，加入 0.17 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基及 50 克(0.25 莫耳)VEEM 當

作抑制劑及攪拌。在 25℃，將以 10 克雙(2-甲氧基乙氧基)醚稀釋 0.078 克鹽酸(35%水溶液， 7.5×10^{-4} 莫耳為 HCl 成分)而製得的溶液緩慢滴加入系統內，同時留意放熱。當放熱平息時，將溶液加熱到 60℃ 及使反應 6 小時。使用 IR 光譜儀來分析所獲得的可固化樹脂溶液(2)；證實可歸因於羥基的接近 3500cm^{-1} 之波峰強度減少了。

將 339 克所獲得的聚合物與雙(2-甲氧基乙基)醚之混合溶液、38 克四氫酞酸酐及 1.51 克四苯磷溴化物混合，然後在 100℃ 於混合氣體的氣氛下，對羥基進行酸酐加成反應 4 小時。所獲得的可固化樹脂溶液(3)之酸值經測量為 37mg KOH/g。

實施例 14

將 60 克(0.6 莫耳)甲基丙烯酸甲酯、28.8 克(0.4 莫耳)甲基丙烯酸及 134.1 克雙(2-甲氧基乙氧基)醚置入 0.5 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內。在空氣已經被氮氣所充分置換後，將溫度升高到 70℃。之後，將 0.61 克正十二基硫醇加入溶液中，然後歷經 1 小時將 0.45 克 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)溶於雙(2-甲氧基乙基)醚中而製備的溶液加到所得到的系統中，及在 70℃ 進行聚合反應 5 小時。於 224 克所獲得之甲基丙烯酸聚合物與雙(2-甲氧基乙氧基)醚之混合溶液內，加入 0.13 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基及 40 克(0.2 莫耳)VEEM 當作抑制劑及攪拌。在 25℃，將以 10 克雙(2-甲氧基乙基)醚稀釋 0.063 克鹽酸(35%水溶液， 6×10^{-4} 莫耳為 HCl 成分)而製得

97年4月29日(2)C-2227

的溶液緩慢滴加入系統內，同時留意放熱。當放熱平息時，將溶液加熱到 60°C 及使反應 3 小時。所獲得的可固化樹脂溶液(4)之酸值經測量為 43mg KOH/g 。

實施例 15 至 18

使用實施例 11 至 14 中所獲得的各反應產物及可固化樹脂，以表 1 中所示的組成(重量份)為基準，來製備光可固化樹脂組成物，及藉由以下方法來評估熱分解性、溶劑可顯影性及鹼可顯影性。結果示於表 2 中。

比較例 3 至 4

將 60 克(0.6 莫耳)甲基丙烯酸甲酯、28.8 克(0.4 莫耳)甲基丙烯酸及 134.1 克雙(2-甲氧基乙基)醚置入 0.5 升設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的燒瓶內。在空氣已經被氮氣所充分置換後，將溫度升高到 70°C 。之後，將 0.61 克正十二基硫醇加入溶液中，然後歷經 1 小時將 0.45 克 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)溶於雙(2-甲氧基乙基)醚中而製備的溶液加到所得到的系統中，及在 70°C 進行聚合反應 5 小時。於 224 克所獲得之甲基丙烯酸聚合物與雙(2-甲氧基乙基)醚之混合溶液內，加入 0.13 克 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基當作抑制劑、1.01 克四苯磷溴化物當作酯化觸媒和 28.4 克(0.2 莫耳)甲基丙烯酸縮水甘油酯及攪拌。然後使溶液在 110°C 接受反應 4 小時。所獲得的可固化樹脂溶液(5)之酸值經測量為 45mg KOH/g 。

使用所獲得的可固化樹脂溶液(5)，以表 1 中所示的組成(重量份)為基準，來製備光可固化樹脂組成物，及藉由以

下方法來評估熱分解性、溶劑可顯影性及鹼可顯影性。結果示於表 1 中。

[表 1]

		實施例			比較例		
		15	16	17	18	3	4
光可固化糊組成物的組成 (以質量份計)	反應產物 (1)	21	—	—	—	—	—
	反應產物 (2)	—	21	—	—	—	—
	可固化樹脂溶液 (3)	—	—	100	—	—	—
	可固化樹脂溶液 (4)	—	—	—	100	—	—
	可固化樹脂溶液 (5)	—	—	—	—	—	100
	TMPTMA	—	—	—	—	21	—
	PMMA	49	49	—	—	49	—
	雙 (2-甲氧基乙基) 醚	30	30	—	—	30	—

表 1 中，”TMPTMA”係指三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，而”PMMA”係指聚甲基丙烯酸甲酯 (數量平均分子量=35,000，重量平均分子量=50,000)。

[表 2]

	實施例				比較例	
	15	16	17	18	3	4
熱分解 (質量減少率成為 98%時的溫度 [°C])	420	432	435	440	485	490
溶劑可顯影性	○	○	○	—	○	—
鹼可顯影性	—	—	—	○	—	○

評估方法

[熱分解性]

將 5 份 Irgacure 907 (Ciba 特用化學品有限公司的產品) 加到各光可固化組成物中的 100 份成分 (溶劑除外)，及將所

產生的物質塗佈於玻璃基板，厚度為 20 至 30 μm ，然後在 80 $^{\circ}\text{C}$ 熱空氣循環型乾燥烘箱中被乾燥 1 小時。板被透明薄膜所覆蓋，及使用 250 瓦超高壓水銀燈以 2000 mJ/cm^2 的光量之光線來照射它，以產生一種固化塗層。藉由 TGA(熱重量分析，Mac Science 公司的產品，TG-DTA 2000)來研究此固化塗層的熱分解性。在空氣環境中以 20 $^{\circ}\text{C}$ /分鐘的升溫速率將塗層由 25 $^{\circ}\text{C}$ 加熱至 500 $^{\circ}\text{C}$ ，以測量重量減少率成為 98%時的溫度。

[溶劑可顯影性]

將各光可固化組成物塗佈於銅板上，厚度為 20 至 30 μm ，然後在 80 $^{\circ}\text{C}$ 熱空氣循環型乾燥烘箱中被乾燥 1 小時，以得到一種塗層。之後，使用丙二醇單甲醚乙酸酯，在 30 $^{\circ}\text{C}$ 顯影 60 秒鐘。然後目視評估殘留的塗層。

○：塗層被完全顯影；△：黏合劑稍微殘留著；×：黏合劑大量殘留著。

[鹼可顯影性]

將各光可固化組成物塗佈於銅板上，厚度為 20 至 30 μm ，然後在 80 $^{\circ}\text{C}$ 熱空氣循環型乾燥烘箱中被乾燥 1 小時，以得到一種塗層。之後，使用 1% Na_2CO_3 水溶液，在 30 $^{\circ}\text{C}$ 顯影 60 秒鐘。然後目視評估殘留的塗層。

○：塗層被完全顯影；△：黏合劑稍微殘留著；×：黏合劑大量殘留著。

實施例 19 至 24

用陶瓷三輥來捏合依照表 3 中之調配組成(質量份)所調

配的組成物，以獲得一種光可固化糊組成物。將此組成物塗佈於銅板上，厚度為 20 至 30 μm ，然後在 80℃ 熱空氣循環型乾燥烘箱中被乾燥 1 小時，以得到一種塗層。所獲得的塗層被圖案膜所覆蓋，及使用 250 瓦超高壓水銀燈以 2000mJ/cm² 的光量之光線來照射它。然後，使用表 3 中所示的顯影劑使各塗層在 30℃ 顯影 60 秒鐘，接著在表 3 中所示的烘烤溫度(600 至 800℃)火燒 10 分鐘。目視觀察所獲得的線圖案。

○：曝光部分與未曝光部分之間的對比有明顯的區別，且沒有虛線、短線或類似者的出現；△：曝光部分的蝕刻係不足的；×：不能蝕刻或全部熔化。

結果摘述於表 3 中。

[表 3]

			實施例					
			19	20	21	22	23	24
組成物的製備(質量份)	可固化樹脂	實施例 15 的光可固化樹脂組成物	100	100		—	—	—
		實施例 16 的光可固化樹脂組成物	—	—	100	100	—	—
		實施例 18 的光可固化樹脂組成物	—	—	—	—	100	100
	無機粉末	玻璃料	140	—	140	—	140	—
		銀粉	—	210	—	210	—	210
	Irgacure 907		3.5	3.5	3.5	3.5	3	3
烘烤溫度(℃)			600	800	600	800	600	800
線形成的評價			○	○	○	○	○	○
顯影劑			1	1	1	1	2	2

表 3 中，“玻璃料”係以 ZnO/PbO/B₂O₃/SiO₂ 為基礎的玻璃料，而“Irgacure 907”係光聚合引發劑，為 Ciba 特用化學

品有限公司的產品。此外，”顯影劑”段中的”1”係指顯影劑 1，其為丙二醇單甲醚乙酸酯，而”2”係指顯影劑 2，其為 1%Na₂CO₃ 水溶液。

實施例 25

於設有攪拌器、溫度計、冷凝器和氮氣導入管的反應器內，加入 438 份甲酚-酚醛清漆型環氧樹脂”EOCN-104S”(日本化藥有限公司的產品，環氧當量 219)、144 份丙烯酸酯、313 份丙二醇單甲醚乙酸酯、2.9 份三苯磷當作酯化觸媒和 0.5 份甲基氫醌當作聚合抑制劑，及在 110℃ 進行反應 10 小時。確認反應產物的酸值為 5mg KOH/g。之後，添加 60 份丙二醇單甲醚乙酸酯、112 份 VEEA、0.2 份鹽酸當作加成反應觸媒及 0.6 份 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基當作聚合抑制劑，及在 40℃ 進行反應 1 小時。然後，添加 0.3 份甲基丙烯酸縮水甘油酯，及在 40℃ 進行鹽酸的去活化處理 1 小時以得到一種含有丙二醇單甲醚乙酸酯和 65% 本發明樹脂的混合物[可固化樹脂溶液(6)]。

實施例 26

於 500 份實施例 25 中所獲得的可固化樹脂溶液(6)內，加入 41 份丙二醇單甲醚乙酸酯和 76 份四氫酞酸酐，及在 100℃ 進行反應 5 小時，藉以獲得一種含丙二醇單甲醚乙酸酯和 65% 本發明酸值為 77mg KOH/g 的樹脂之混合物[可固化樹脂溶液(7)]。

實施例 27

於與實施例 25 同樣的反應器內，加入 438 份甲酚-酚

醛清漆型環氧樹脂"EOCN-104S"、83 份對羥苯基-2-乙醇、101 份丙烯酸酯、335 份丙二醇單甲醚乙酸酯、3.1 份三苯膦當作酯化觸媒和 0.7 份 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基當作聚合抑制劑，及在 110℃ 進行反應 12 小時。確認反應產物的酸值為 6mg KOH/g。之後，添加 60 份丙二醇單甲醚乙酸酯、112 份 VEEA 及 0.2 份鹽酸當作加成反應觸媒，及在 40℃ 進行反應 1 小時。然後，添加 0.3 份甲基丙烯酸縮水甘油酯，及在 40℃ 進行鹽酸的去活化處理 1 小時。接著，添加 93 份丙二醇單甲醚乙酸酯，及在 100℃ 進行反應 5 小時，藉以得到一種含有丙二醇單甲醚乙酸酯和 65%本發明酸值為 77mg KOH/g 的樹脂之混合物[可固化樹脂溶液(8)]。

實施例 28

於與實施例 25 同樣的反應器內，加入 400 份甲酚-酚醛清漆型環氧樹脂"SUMI-EPOXY ESCN195XHH"、144 份丙烯酸、293 份丙二醇單甲醚乙酸酯、0.5 份溴化鉻六水合物當作酯化觸媒及 0.7 份 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基當作聚合抑制劑，及在 110℃ 進行反應 9 小時。確認反應產物的酸值為 4mg KOH/g。之後，添加 60 份丙二醇單甲醚乙酸酯、112 份 VEEA 和 0.2 份鹽酸當作加成反應觸媒，及在 40℃ 進行反應 1 小時。然後，添加 0.3 份甲基丙烯酸縮水甘油酯，及在 40℃ 進行鹽酸的去活化處理 1 小時。接著，添加 111 份丙二醇單甲醚乙酸酯、206 份四氫呋酸酐和 1 份三苯膦當作酯化觸媒，及在 100℃ 進行反應 5 小時。然後

，於所得到的溶液內加入 23 份丙二醇單甲醚乙酸酯和 42 份雙酚 A 型環氧樹脂"EPO TOHTO YD-127"(東都化成有限公司的產品，環氧當量 184)，及在 110℃ 進行反應 5 小時以將鏈延長，藉以得到一種含有丙二醇單甲醚乙酸酯和 65%本發明酸值為 74mg KOH/g 的樹脂之混合物[可固化樹脂溶液(9)]。

實施例 29 至 34

使用以上實施例 25 至 28 中所獲得的各可固化樹脂溶液，依照表 4 中的調配組成，來製備光可固化組成物，及藉由以下方法來評估。結果示於表 5 中。

比較例 5 和 6

於與實施例 25 同樣的反應器內，加入 438 份甲酚-酚醛清漆型環氧樹脂"EOCN-104S"、144 份丙烯酸酯、313 份丙二醇單甲醚乙酸酯、2.9 份三苯膦當作酯化觸媒和 0.5 份 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基當作聚合抑制劑，及在 110℃ 進行反應 10 小時。確認反應產物的酸值為 5mg KOH/g。然後，添加 73 份丙二醇單甲醚乙酸酯和 136 份四氫酞酸酐，及在 100℃ 進行反應 5 小時，藉以得到一種含有丙二醇單甲醚乙酸酯和 65%本發明酸值為 78mg KOH/g 的樹脂之混合物[可固化樹脂溶液(10)]。

使用所獲得的可固化樹脂溶液(10)，依照表 4 中的調配物組成，來製備光可固化組成物，及藉由以下方法來評估。結果示於表 5 中。

[表 4]

	實施例				比較例			
	13	30	31	32	33	34	2	6
可固化樹脂溶液(90 質量份)	(6)	(7)	(7)	(8)	(9)	(9)	(10)	(10)
稀釋劑：多官能單體 四丙烯酸異戊四醇酯	10	10	10	10	10	10	10	10
稀釋劑：溶劑 丙二醇單甲醚乙酸酯	20	20	20	20	20	20	20	20
光聚合引發劑：Irgacure 907	8	8	8	8	8	8	8	8
環氧樹脂：YDPN-638P	0	20	0	20	20	0	20	0
噁唑啉化合物：1,3-伸苯基雙 (2-噁唑啉)	0	0	20	0	0	20	0	20
固化劑：氰脲	2	2	2	2	2	2	2	2
填料：硫酸鋁	30	30	30	30	30	30	30	30
防沫劑：Floren AC300	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
顏料：酞青素綠	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

在下文中，解釋表 4 中的記述。表 4 中的各數值具有質量份單位。”Irgacure 907 係光聚合引發劑，為 Ciba 特用化學品有限公司的產品，”YDPN-638P”係苯酚-酚醛清漆型環氧樹脂，為東都化成有限公司的產品，而”Floren AC300”係防沫劑，為 KYOEISYA 化學有限公司的產品。

[可顯影性-1]

將各光可固化組成物以厚度 20 至 30 μ m 塗佈於一種厚度為 1.6mm 的經脫脂和洗淨的銅覆積層板上，及在 80℃ 熱空氣循環型乾燥烘箱中被乾燥一段指定時間，以得到一種薄膜。然後。使用丙二醇單甲醚乙酸酯，在 2.06×10^{-1} MPa 的壓力下，各於 30℃ 顯影 90 秒鐘，及目視評估殘留的樹脂。

○：薄膜被完全顯影；△：沈積物稍微殘留著；×：沈積物大量殘留著。

[可顯影性-2]

將各光可固化組成物以厚度 20 至 30 μm 塗佈於一種厚度為 1.6mm 的經脫脂和洗淨的銅覆積層板上，及在 80℃ 熱空氣循環型乾燥烘箱中被乾燥一段指定時間，以得到一種薄膜。然後，使用 1% Na_2CO_3 水溶液，在 $2.06 \times 10^{-1} \text{MPa}$ 的壓力下，各於 30℃ 顯影 90 秒鐘，及目視評估殘留的樹脂。

○：薄膜被完全顯影；△：沈積物稍微殘留著；×：沈積物大量殘留著。

[曝光敏感度]

將各光可固化組成物以厚度 20 至 30 μm 塗佈於一種厚度為 1.6mm 的經脫脂和洗淨的銅覆積層板上，及在 80℃ 熱空氣循環型乾燥烘箱中被乾燥 30 分鐘，以得到一種薄膜。然後，使史托弗(stofer)21 級階梯片接近薄膜，其經 1kW 超高壓水銀燈以 500 mJ/cm^2 的光量之光線所照射。於相同於可顯影性之評估的條件下將薄膜顯影，及檢視殘留的階梯片之階梯數。

[耐焊料熱性]

如同曝光敏感度中形成一種乾膜。然後使阻焊掩膜接近薄膜，其經 1kW 超高壓水銀燈以 500 mJ/cm^2 的光量之光線所照射。於相同於可顯影性之評估的條件下將薄膜顯影，及溶解和移除未曝光部分，然後在 150℃ 更將薄膜加熱 30 分鐘以獲得一種固化薄膜。之後，依照 JIS D-0202 試驗方法將所獲得的薄膜浸入 260℃ 的焊料浴中歷 20 秒鐘，及在浸漬後評估薄膜的狀態。○：在薄膜的外觀中沒有看到

異常；×：在薄膜的外觀中看到潤脹、熔化或剝離。

[耐無電鍍金性]

如同耐焊料熱性評估中得到一種固化薄膜。之後，使用”AUTRONEX CI”(得自美國 Sel-Rex 公司的鍍金溶液)，以 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 的電流密度進行鍍金，然後藉由膠帶使薄膜接受剝離試驗，以目視評估剝離狀態。○：沒有發生剝離；△：稍微發生剝離；×：全部面積的 20%或以上被剝離了。

[耐 PCI 性]

如同耐焊料熱性評估中得到一種固化薄膜。在將薄膜置於 121°C 、 $2.03 \times 10^2 \text{kPa}$ 的大氣壓力中、於飽和蒸氣壓下歷 168 小時後，目視評估薄膜的外觀。○：在薄膜的外觀中沒有看到異常；×：在薄膜的外觀中看到潤脹、熔化或剝離。

[表 5]

		實施例				比較例			
		29	30	31	32	33	34	5	6
可顯影性-1	乾燥時間 30 分鐘	○	—	—	—	—	—	—	—
	乾燥時間 60 分鐘	○	—	—	—	—	—	—	—
可顯影性-2	乾燥時間 30 分鐘	—	○	○	○	○	○	○	○
	乾燥時間 60 分鐘	—	○	○	○	○	○	△	×
曝光敏感度		8	8	8	8	9	9	6	6
耐焊熱性		○	○	○	○	○	○	○	○
耐無電鍍金性		○	○	○	○	○	○	×	△
耐 PCI 性		○	○	○	○	○	○	×	×

實施例 35 至 44

於裝有攪拌裝置、溫度計、純化管柱及氮氣導入管的四頸燒瓶內，加入 200 份琥珀酸酐、600 份聚乙二醇#600

及 0.8 份氯化三乙基苧基銨。在氮氣流中將混合物逐漸加熱到 100℃，然後於該溫度反應 5 小時，以得到一種含羧基的化合物(1)。

於裝有攪拌裝置、溫度計、純化管柱及氮氣導入管的四頸燒瓶內，加入表 6 和 7 中所示調配物的各原料。於空氣流中將所得到的物質加熱到表 6 和 7 中所示的溫度。之後，將 0.01 份經雙(2-甲氧基乙氧基)醚稀釋到 1%的鹽酸徐徐滴入 100 份原料中，及使所得到的原料在各溫度接受加成反應 5 小時。藉由 IR 光譜及酸值來分別確認羥基和羧基的減少量。結果，得到具(甲基)丙烯醯基的化合物(11)至(20)。

[表 6]

	實施例			
	35	36	37	38
反應產物	(11)	(12)	(13)	(14)
VEEA	372	—	372	—
VEEM	—	400	—	400
TEG	194	194	—	—
含羧基的化合物(1)	—	—	800	800
反應溫度(℃)	40	40	40	40
所獲得的化合物之分子量(計算值)	566	594	1172	1200

[表 7]

	實施例					
	39	40	41	42	43	44
反應產物	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
聚甘油	750	750	—	—	—	—
山梨糖醇	—	—	182	182	—	—
TMP-30EO	—	—	—	—	1452	1452
VEEA	744	—	558	—	558	—
VEEM	—	800	—	600	—	600
反應溫度(℃)	40	40	100	100	70	70
所獲得的化合物之分子量(計算值)	1494	1550	740	782	2012	2054

實施例 45 至 54

如表 8 和 9 中所示的配方來混合具(甲基)丙烯醯基的化合物(11)至(20)、去離子水、著色劑及光聚合引發劑，及使用攪拌器使充分混合以獲得一種水性光可固化組成物。將 25 克此組成物置於 50 毫升玻璃容器內，及靜置以觀察著色劑的溶解安定性。在靜置後 30 分鐘內沒有發生分離；×：在靜置後 30 分鐘內發生分離。

然後，使用 18 號桿塗器將此組成物塗佈於一張影印紙上，之後使用 UV 照射裝置(250 瓦超高壓水銀燈)以 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的功率使固化。將該塗有組成物的影印紙浸入 25°C 水中 1 分鐘，然後目視評估褪色程度。○：顏料完全沒有改變；△：發生少許的褪色；×：幾乎沒有留下的顏色。這些評估結果係與比較例中所示的聚二丙烯酸乙二醇酯者作比較。結果摘述於表 8 和 9 中。

[表 8]

	實施例			
	45	46	47	48
反應產物	(11)	(12)	(13)	(14)
分子量(計算值)	566	594	1172	1200
添加量	30	30	30	30
去離子水	70	70	70	70
Irgacure 2959	0.5	0.5	0.5	0.5
苯并紅紫 4B	5	5	5	5
溶解的安定性	○	○	○	○
經固化材料的耐水性	○	○	△	△

[表 9]

	實施例					
	49	50	51	52	53	54
反應產物	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
分子量(計算值)	1494	1550	740	782	2012	2054
添加量	30	30	30	30	30	30
去離子水	70	70	70	70	70	70
Irgacure 2959	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
直接堅牢紅 3B	5	5	5	5	5	5
溶解的安定性	○	○	○	○	○	○
經固化材料的耐水性	○	○	○	○	○	○

比較例 7 至 12

以表 10 中所示的配方來混合各原料，及使反應產物接受與實施例 45 至 54 相同的評估。結果摘述於表 10 中。

[表 10]

	實施例					
	7	8	9	10	11	12
聚乙二醇二丙烯酸酯單體	單體 (1)	單體 (1)	單體 (1)	單體 (2)	單體 (2)	單體 (2)
添加量	30	30	30	30	30	30
去離子水	70	70	70	70	70	70
Irgacure 2959	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
苯并紅紫 4B	5	—	—	5	—	—
直接堅牢褐 BX	—	5	—	—	5	—
直接堅牢紅 3B	—	—	5	—	—	5
溶解的安定性	×	×	×	×	×	×
經固化材料的耐水性	△	△	△	×	×	×

以下將討論表 6 至 10 的含量。

除了另有指明，否則表中的數值單位係質量份。

VEEA：丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯；VEEM：甲基丙烯酸 2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯；TEG：四乙二醇；聚甘

油：Polyglycerin #750(商標，Sakamoto 藥品工業有限公司的產品)；TMP-30EO：具有 30 個環氧乙烷基的三羥甲基丙烷；Irgacure 2959：1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙-1-酮，其為水溶性聚合引發劑(商標，Ciba 特用化學品公司的產品)；苯并紅紫 4B：紅直接染料，亦稱為直接紅 2；直接堅牢褐 BX：褐直接染料；直接堅牢紅 3B：紅直接染料；單體(1)：聚乙二醇(PEG)的二丙烯酸酯，具有數量平均分子量為 400；單體(2)：PEG 的二丙烯酸酯，具有數量平均分子量為 1000。

肆、中文發明摘要

本發明一目的在於提供一種適用於各種用途之具有(甲基)丙烯酸酯基的化合物，及一種在溫和條件下簡單製造該化合物的方法，以及一種含該化合物之有用的光可固化組成物及水性光可固化組成物。

本發明係關於一種製造具有(甲基)丙烯酸酯基的化合物之方法，其包括使一同時具有(甲基)丙烯酸酯基和乙烯醚基的化合物與一具有至少兩個能與乙烯醚基作加成反應的官能基之化合物反應，及關於一種具有(甲基)丙烯酸酯基的化合物，其係經由具有至少兩個官能基的化合物(A)之官能基與同時具有(甲基)丙烯酸酯基和乙烯醚基的化合物之乙烯醚基的加成反應而獲得者，該化合物(A)的官能基係選自由羥基、羧基及硫醇基所組成的族群。

伍、英文發明摘要

It is an object of the present invention to provide a compound having a (meth) acryloyl group that is suitably used in various applications, a process for producing such compound simply and under mild conditions, and an useful photo-curable composition and aqueous photo-curable composition comprising such compound.

The present invention is related to a process for producing a compound having a (meth) acryloyl group

which comprises reacting a compound having both a (meth) acryloyl group and a vinyl ether group with a compound having at least two functional

groups capable of an addition reaction with said vinyl ether group, and to

a compound having a (meth) acryloyl group

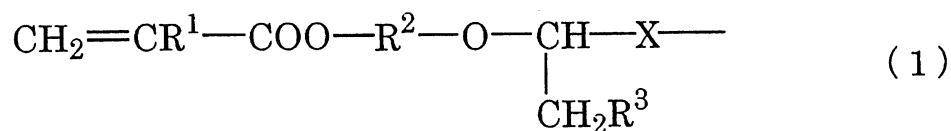
which is obtained by an addition reaction of a functional group of a compound (A) having at least two functional groups and the vinyl ether group of a compound (B) having both a (meth) acryloyl group and a vinyl ether group,

said functional groups of said compound (A) being selected from the group consisting of a hydroxyl group, a carboxyl group and a thiol group.

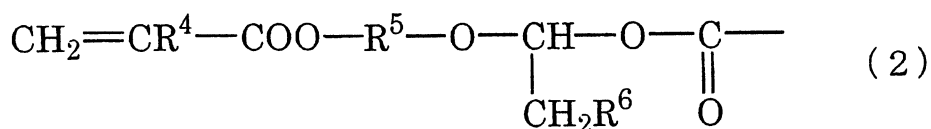
拾、申請專利範圍

1.一種製造具有(甲基)丙烯醯基的化合物之方法，其包括使同時具有(甲基)丙烯醯基和乙烯醚基的化合物與具有至少兩個能與乙烯醚基作加成反應的官能基之化合物反應。

2.一種具有(甲基)丙烯醯基的化合物，其在一分子中含有至兩個含(甲基)丙烯醯基的基，該含(甲基)丙烯醯基的基係為由通式(1)所代表的基：



其中 R^1 代表氫原子或甲基， R^2 代表 2 至 18 個碳原子的線型、分枝或環狀伸烷基、2 至 20 個碳原子的伸烷氧烷基、2 至 8 個碳原子的鹵化伸烷基、末端羥基除外的聚乙二醇結構、末端羥基除外的聚丙二醇結構、末端羥基除外的聚丁二醇結構及芳基， R^3 代表氫原子或 1 至 10 個碳原子的線型、分枝或環狀烷基及可經取代的 6 至 11 個碳原子的芳基，而 X 代表氧或硫原子，及/或通式(2)所代表的基：



其中 R^4 代表氫原子或甲基， R^5 代表 2 至 18 個碳原子

的線型、分枝或環狀伸烷基、2 至 20 個碳原子的伸烷氧烷基、2 至 8 個碳原子的鹵化伸烷基、末端羥基除外的聚乙二醇結構、末端羥基除外的聚丙二醇結構、末端羥基除外的聚丁二醇結構及芳基， R^6 代表氫原子或 1 至 10 個碳原子的線型、分枝或環狀烷基及可經取代的 6 至 11 個碳原子的芳基。

3.一種光可固化組成物，其包含如申請專利範圍第 2 項之具有(甲基)丙烯醯基的化合物及光聚合引發劑。

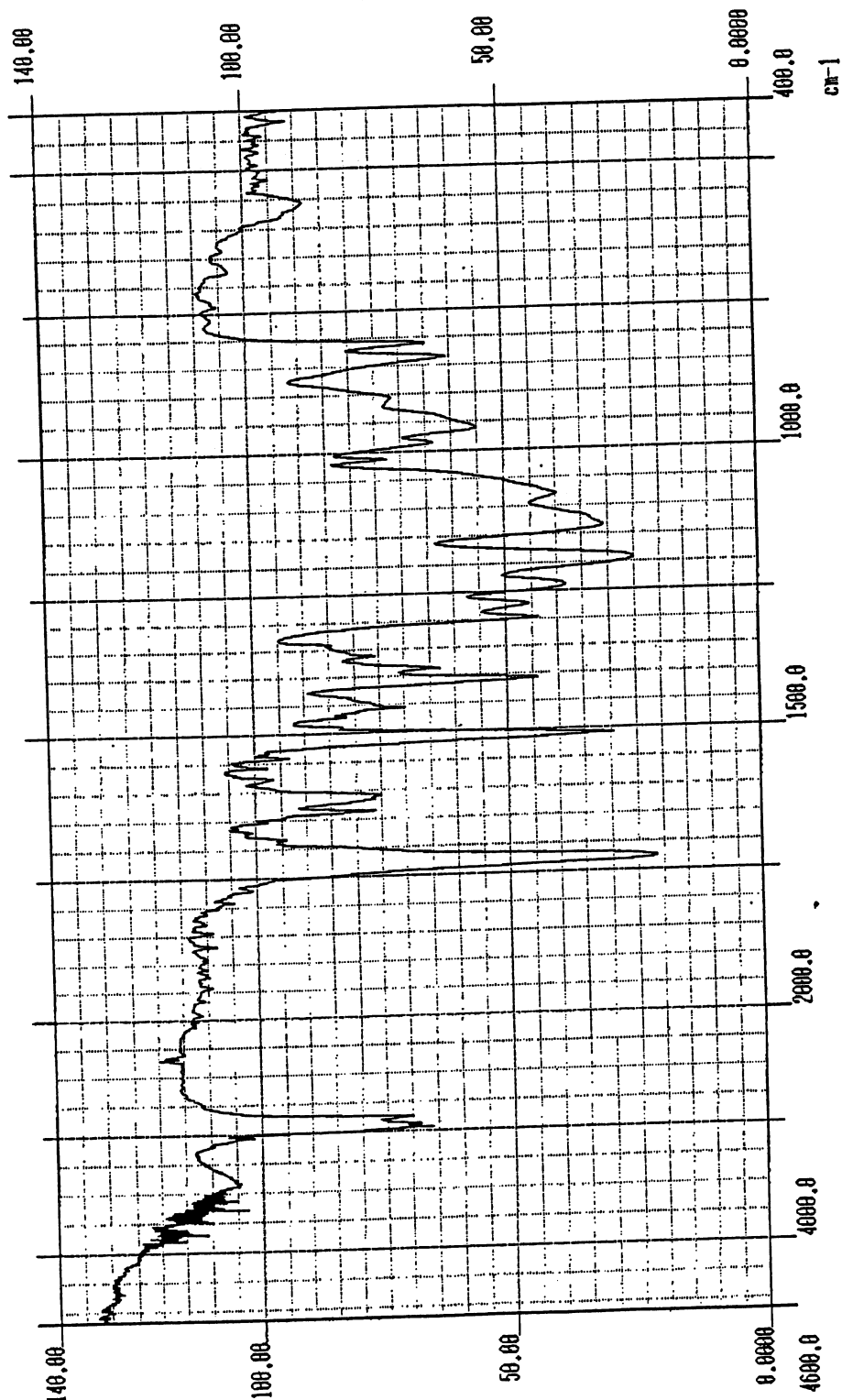
4.如申請專利範圍第 3 項之光可固化組成物，其更包含無機粉末。

5.一種水性光可固化組成物，其包含如申請專利範圍第 2 項之具有(甲基)丙烯醯基的化合物及水。

I301484

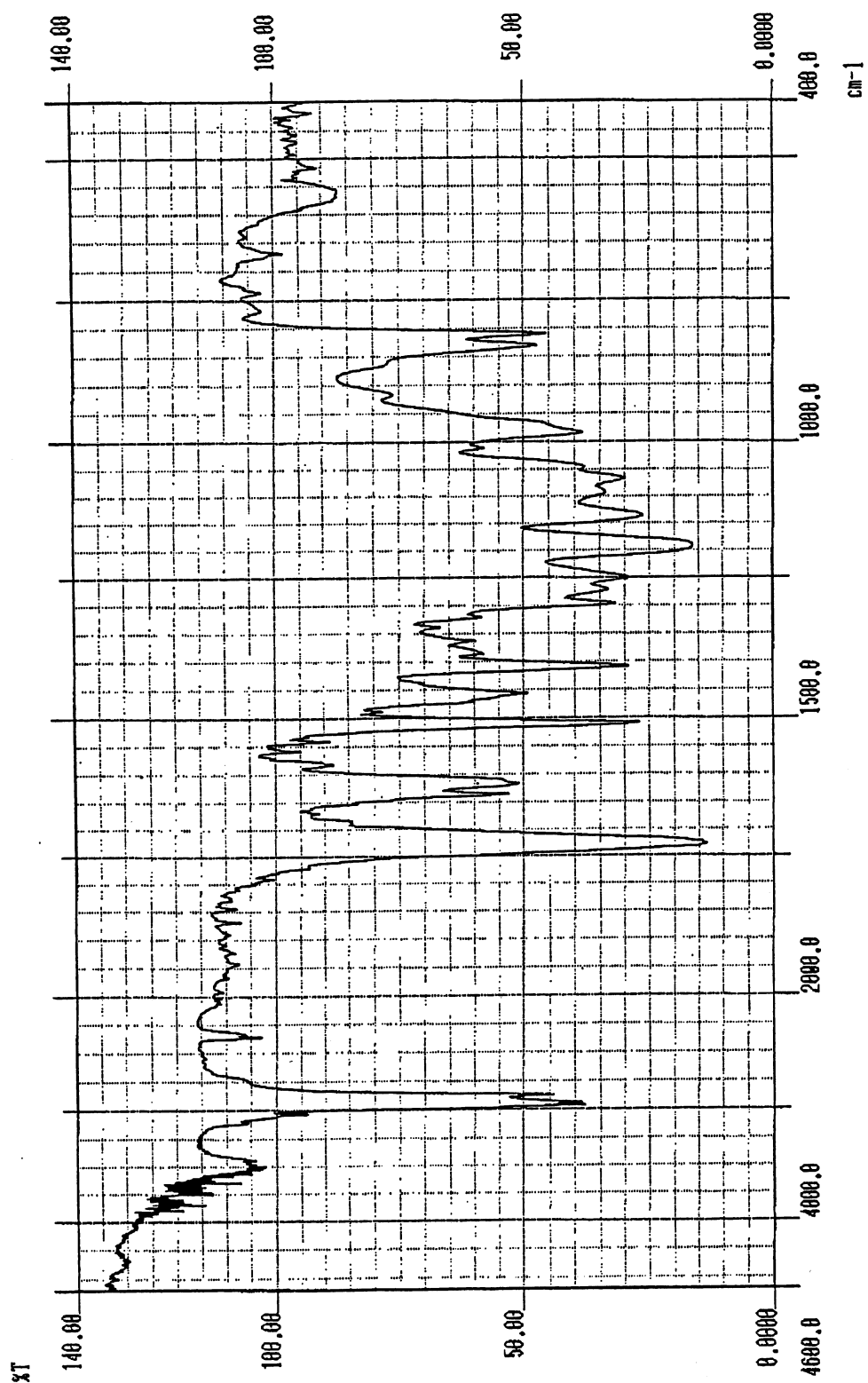
拾壹、圖式

如次頁



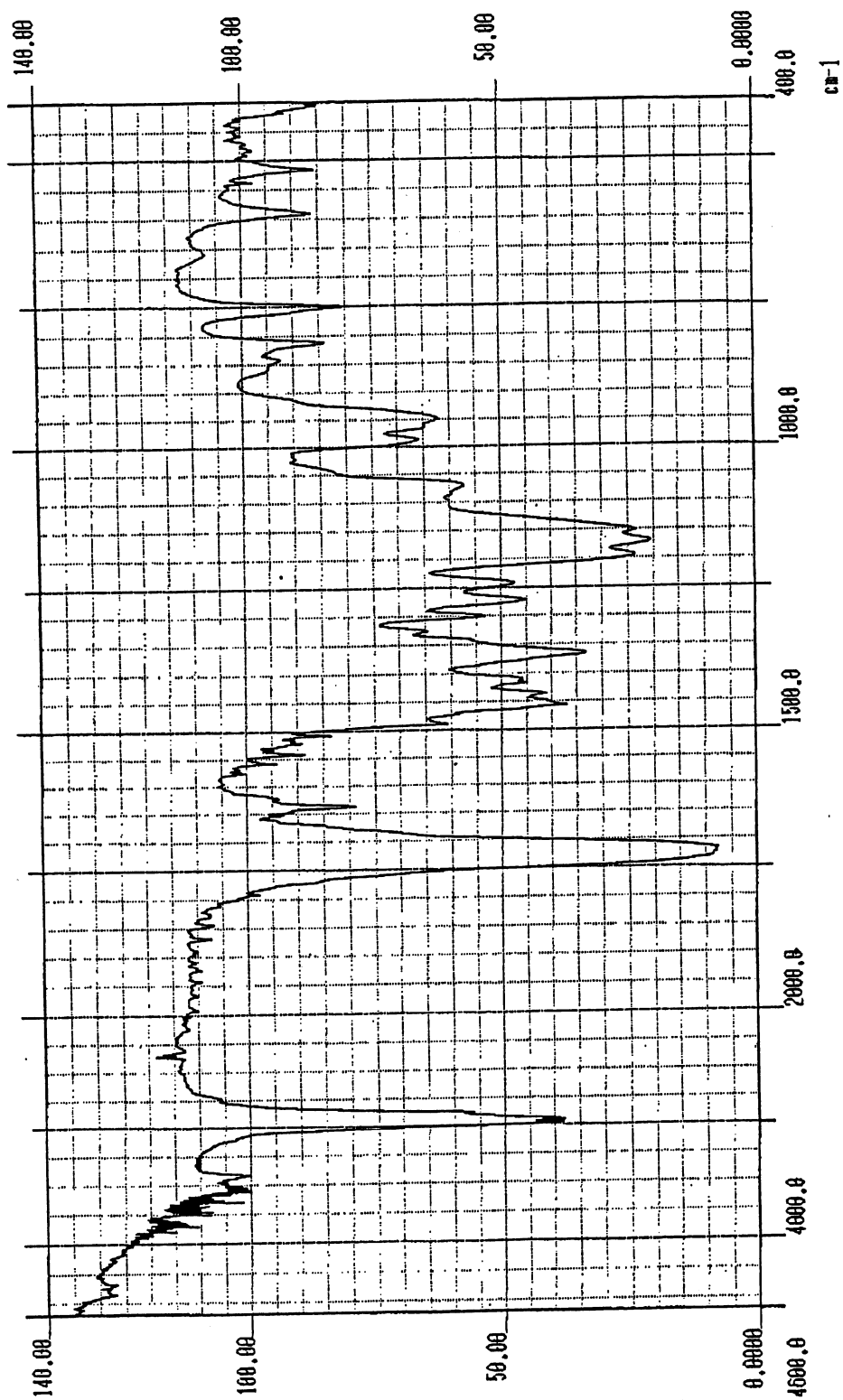
第 1 圖

測量模式 : %T
 解析度 : 4.0cm-1
 累積 : 40
 AMP 增益 : 自動
 偵測器 : DETECTOR 1 (2.8mm/sec)
 衍射控像法 HAP-GENZEL
 註 : ex-1 hr
 分析者 :



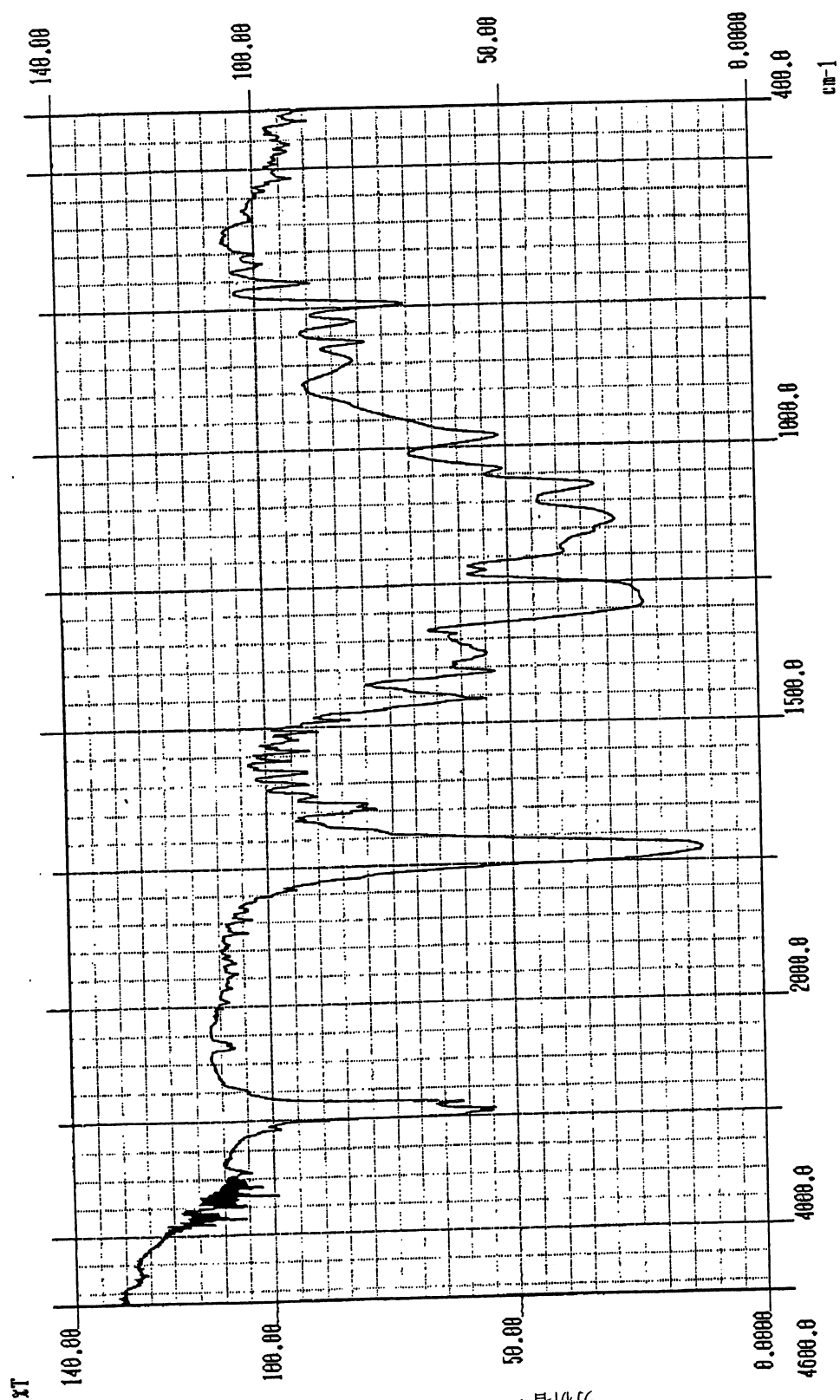
測量模式: %T
解析度: 4.0cm-1
累積: 40
AMP增益: 自動
偵測器: DETECTOR 1 (2.8mm/sec)
衍射控像法 HAPF-GENZEL
註: ex-2 1hr
分析者:

第2圖



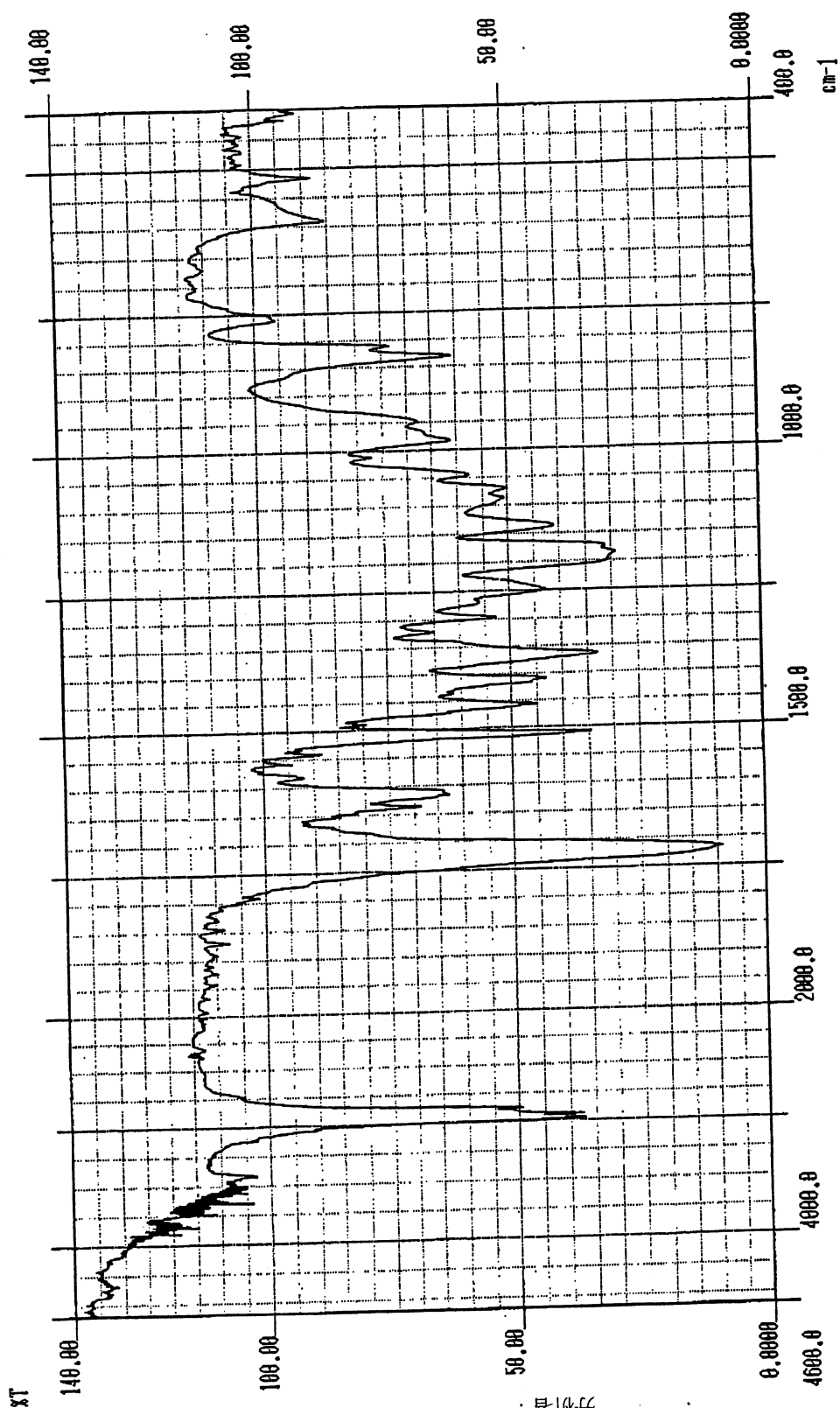
第 3 圖

測量模式: %T
 解析度: 4.0cm-1
 累積: 40
 AMP 增益: 自動
 偵測器: DETECTOR 1 (2.8mm/sec)
 衍射控像法 HAP-GENZEL
 註: ex-3 1hr
 分析者:



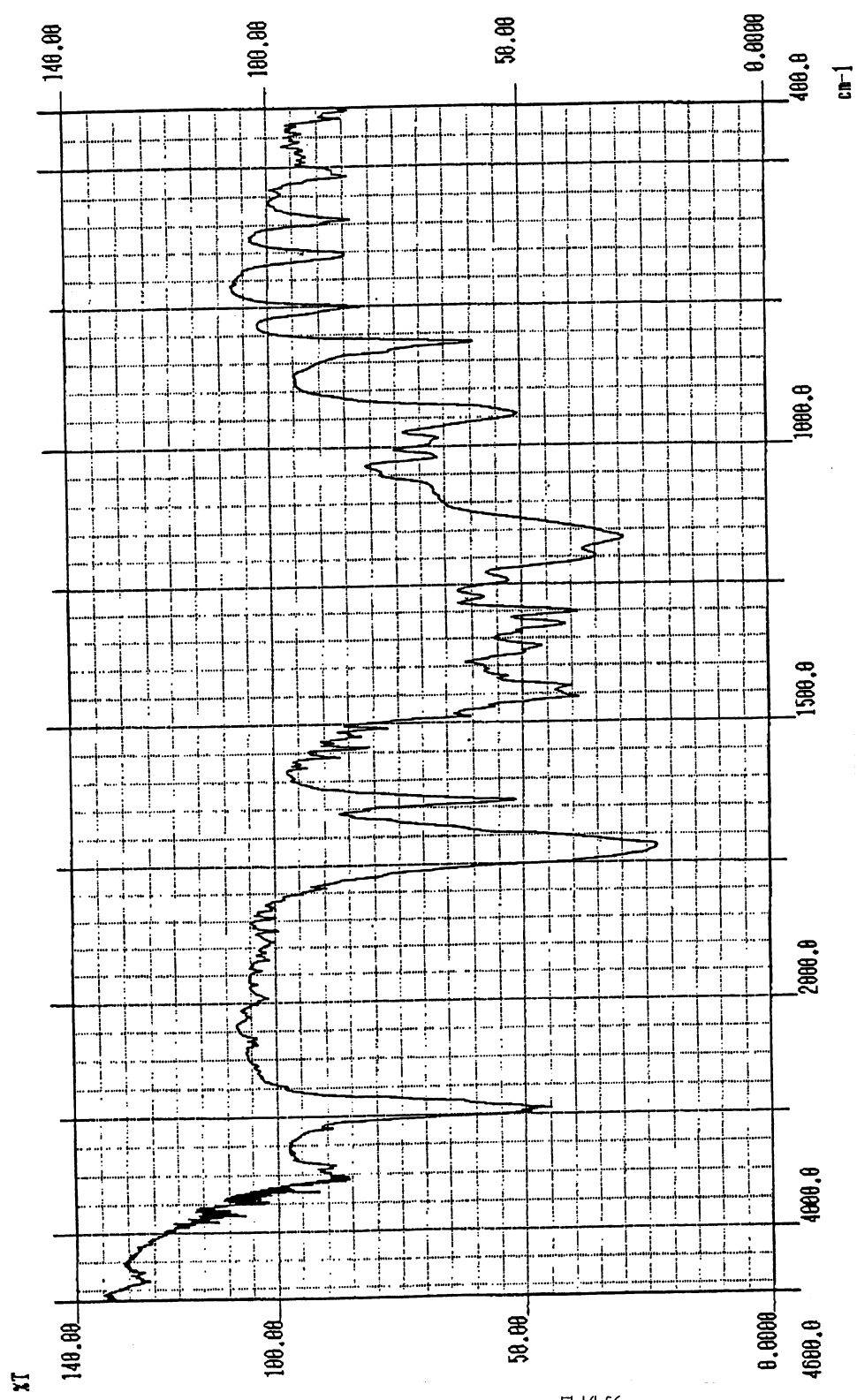
測量模式: %T
解析度: 4.0cm⁻¹
累積: 40
AMP增益: 自動
偵測器: DETECTOR 1 (2.8mm/sec)
衍射控像法 HAPF-GENZEL
註: ex-4 1hr
分析者:

第 4 圖



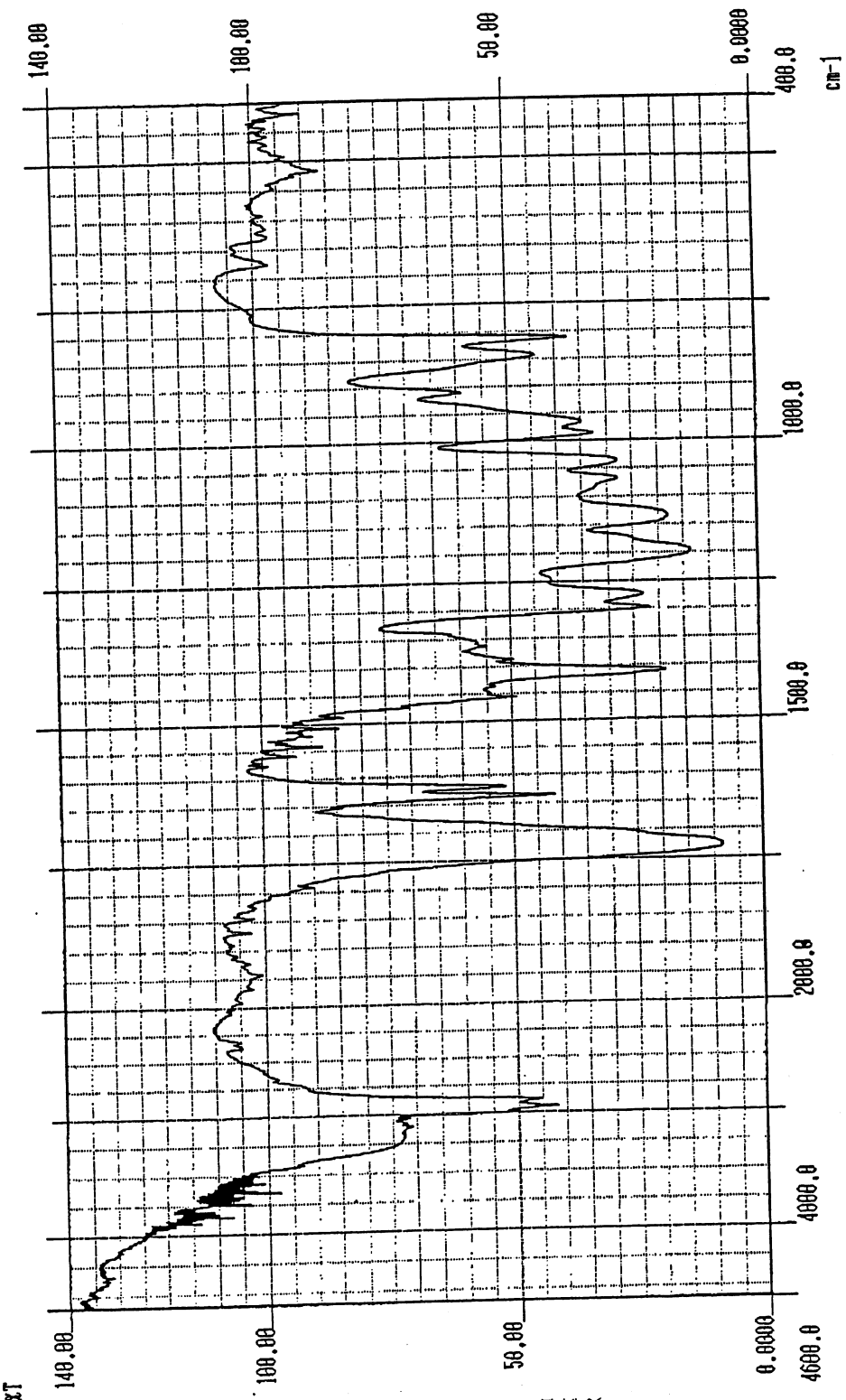
測量模式 : %T
 解析度 : 4.0cm-1
 累積 : 40
 AMP 增益 : 自動
 偵測器 : DETECTOR 1 (2.8mm/sec)
 衍射控像法 HAP-GENZEL
 註 : ex-5 1hr
 分析者 :

第 5 圖



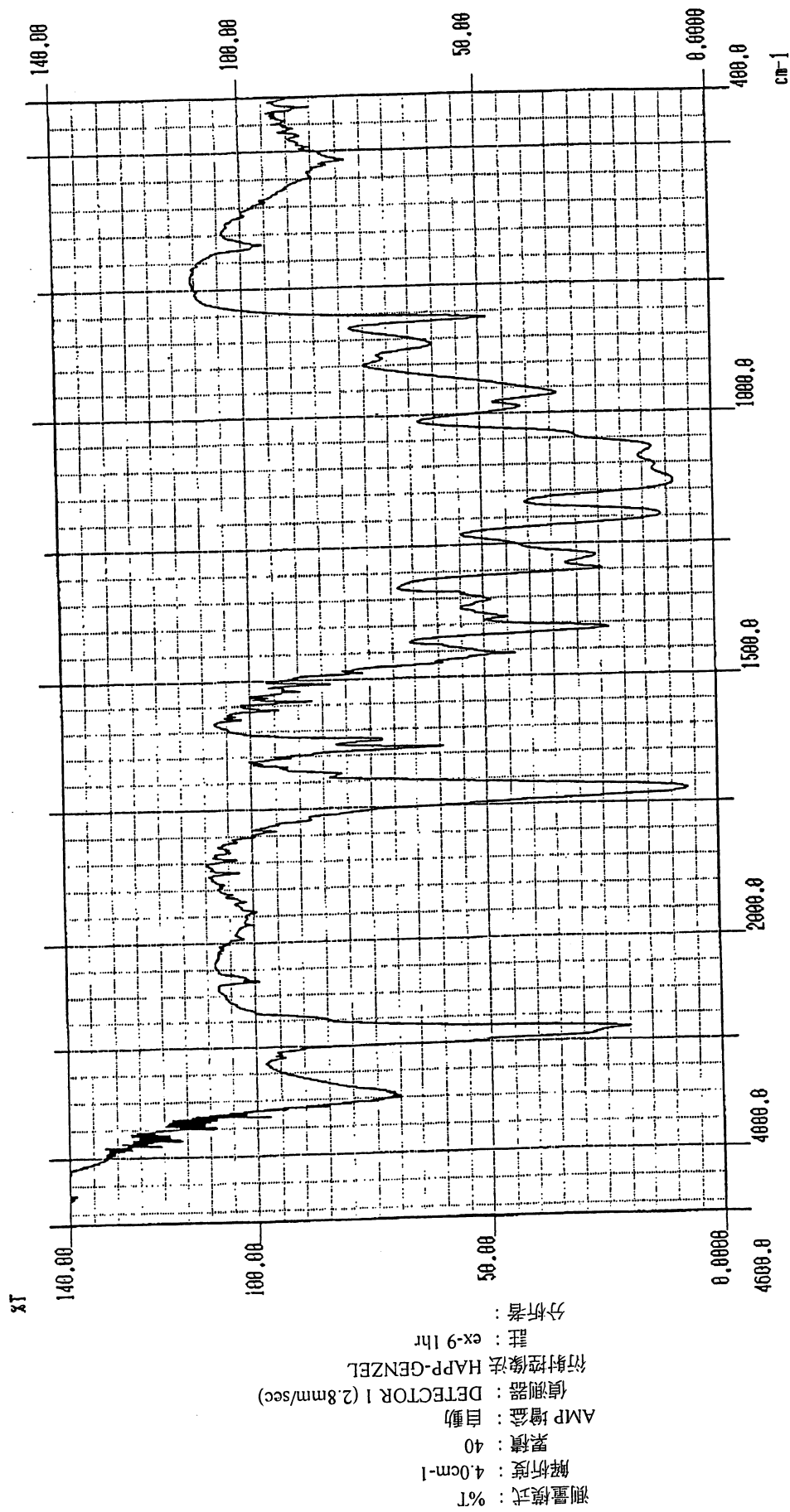
測量模式 : %T
解析度 : 4.0cm-1
累積 : 40
AMP 增益 : 自動
偵測器 : DETECTOR 1 (2.8mm/sec)
衍射控像法 HAP-GENZEL
註 : ex-6 1hr
分析者 :

第 6 圖



测量模式: %T
分辨率: 4.0cm-1
累积: 40
AMP增益: 自动
检测器: DETECTOR 1 (2.8mm/sec)
衍射控像法 HAPF-GENZEL
註: ex-7 1hr
分析者:

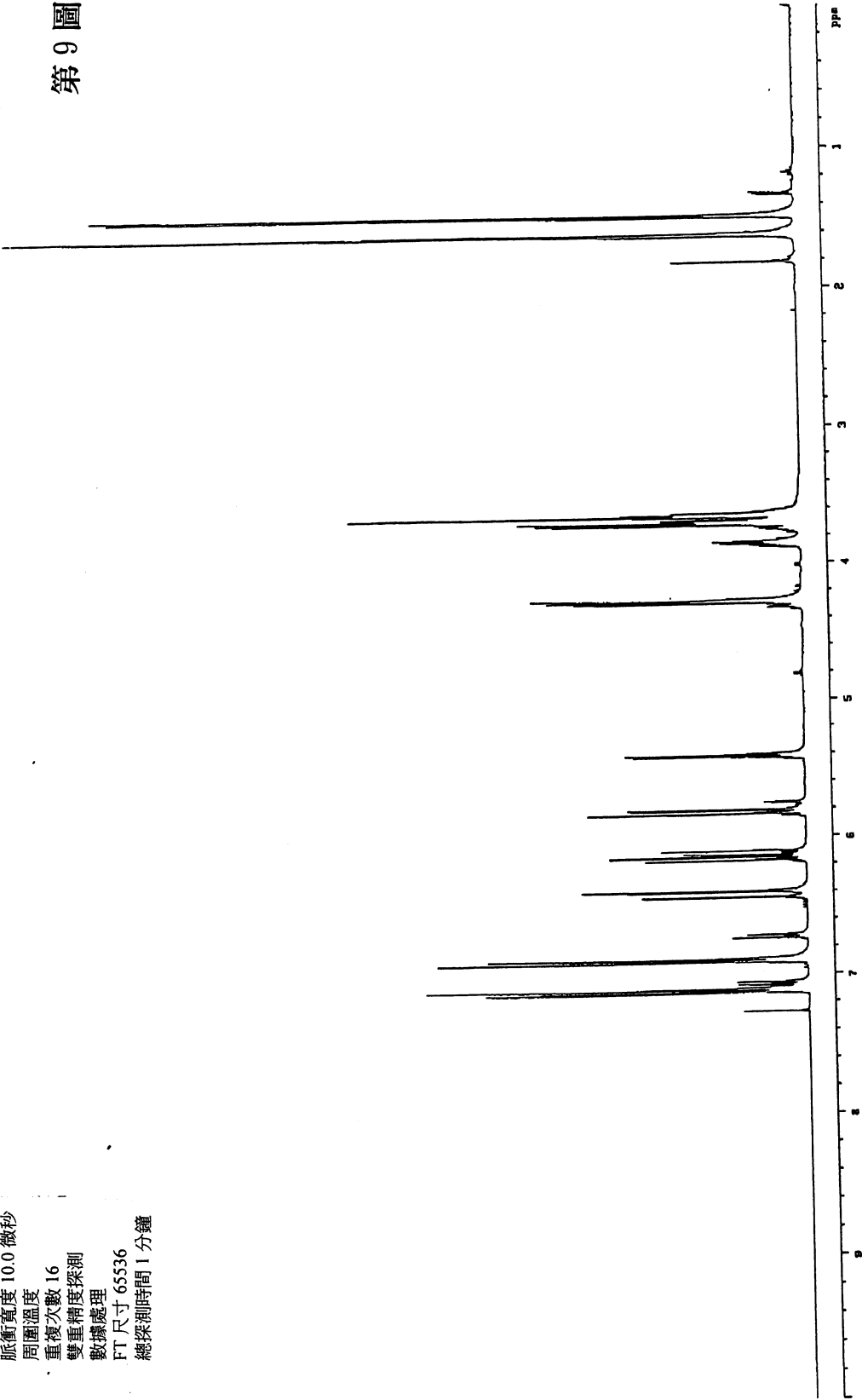
第 7 圖



第 8 圖

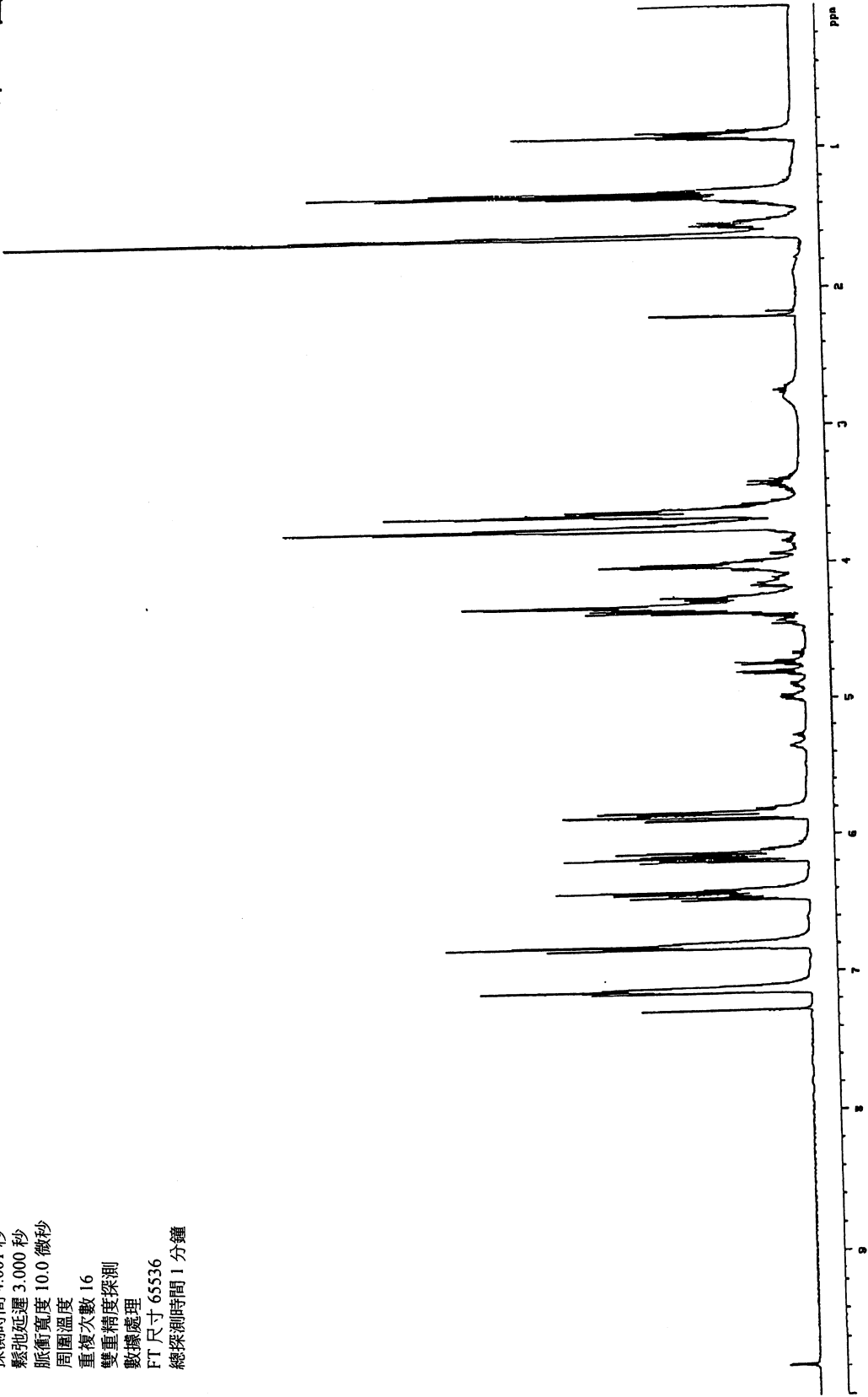
第 9 圖

標準 1H 觀測
觀測 H1
頻率 399.984MHz
光譜寬度 7998.4Hz
探測時間 4.001 秒
鬆弛延遲 3.000 秒
脈衝寬度 10.0 微秒
周圍溫度
重複次數 16
雙重精度探測
數據處理
FT 尺寸 65536
總探測時間 1 分鐘



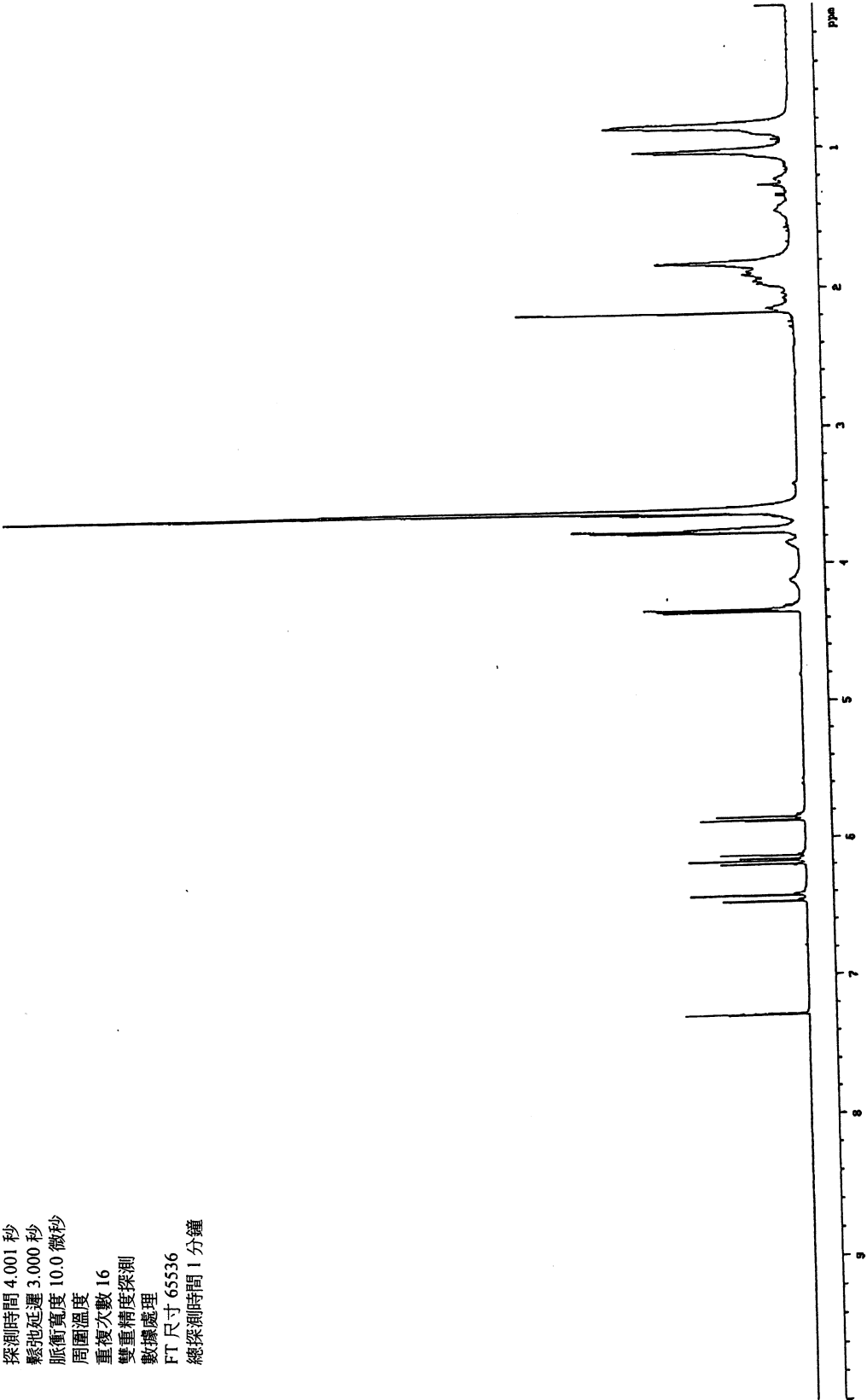
第 10 圖

標準 1H 觀測
觀測 H1
頻率 399.984MHz
光譜寬度 7998.4Hz
探測時間 4.001 秒
鬆弛延遲 3.000 秒
脈衝寬度 10.0 微秒
周圍溫度
重複次數 16
雙重精度探測
數據處理
FT 尺寸 65536
總探測時間 1 分鐘



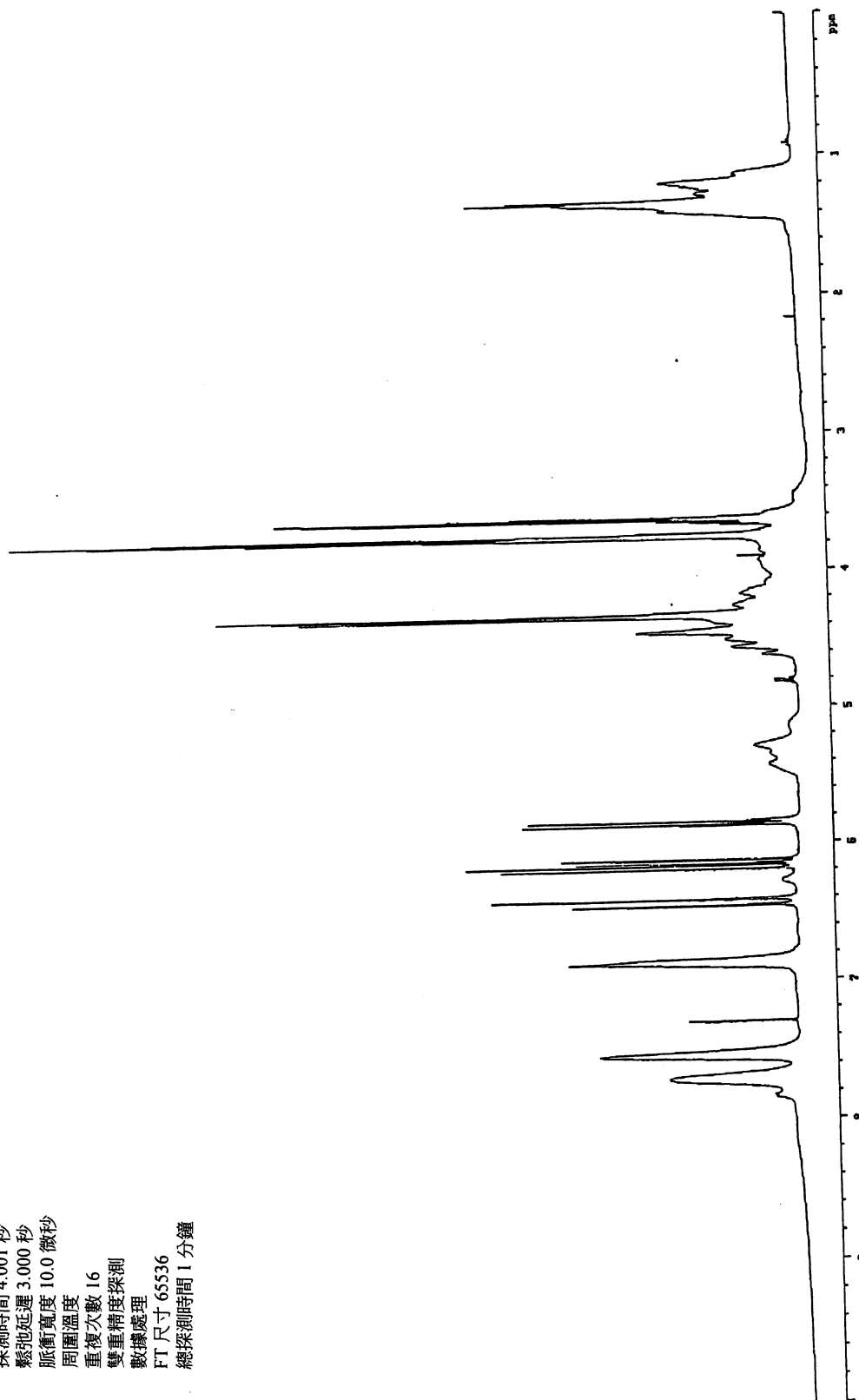
第 11 圖

標準 1H 觀測
觀測 H1
頻率 399.984MHz
光譜寬度 7998.4Hz
探測時間 4.001 秒
鬆弛延遲 3.000 秒
脈衝寬度 10.0 微秒
周圍溫度
重複次數 16
雙重精度探測
數據處理
FT 尺寸 65536
總探測時間 1 分鐘



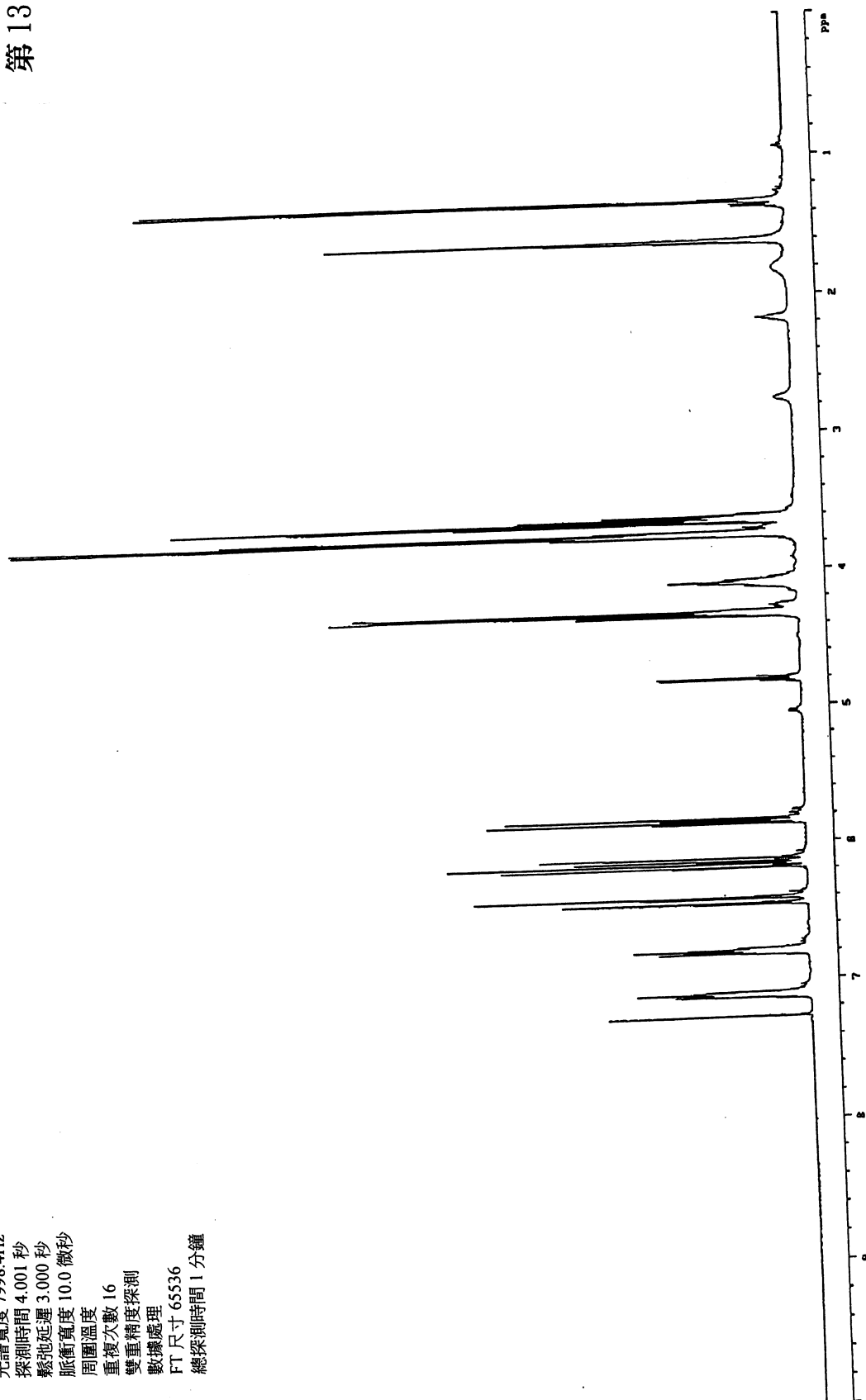
第12圖

標準 1H 觀測
觀測 H1
頻率 399.984MHz
光譜寬度 7998.4Hz
探測時間 4.001 秒
鬆弛延遲 3.000 秒
脈衝寬度 10.0 微秒
周圍溫度
重複次數 16
雙重精度探測
數據處理
FT R 寸 65536
總探測時間 1 分鐘



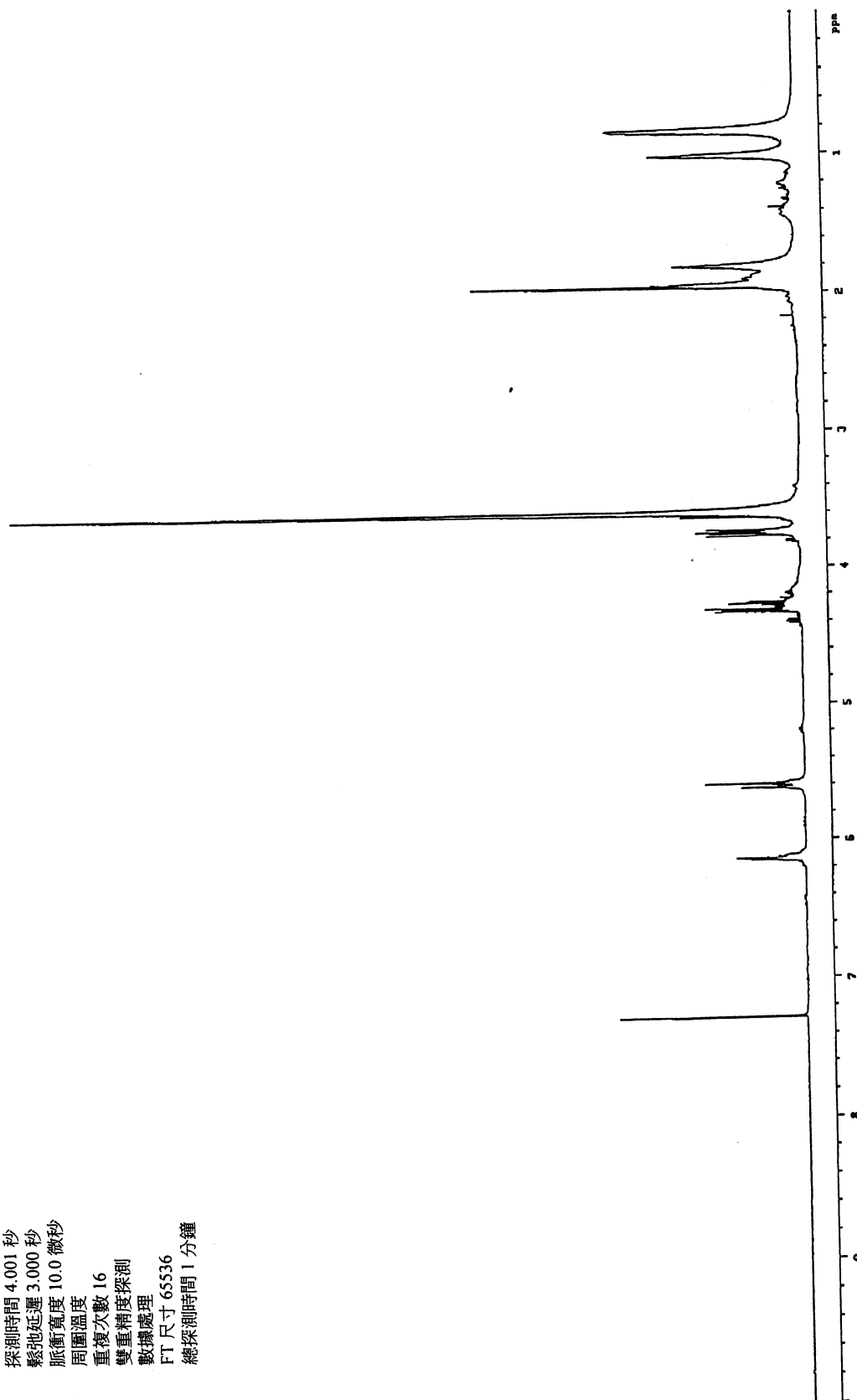
第13圖

標準 1H 觀測
觀測 H1
頻率 399.984MHz
光譜寬度 7998.4Hz
探測時間 4.001 秒
鬆弛延遲 3.000 秒
脈衝寬度 10.0 微秒
周圍溫度
重複次數 16
雙重精度探測
數據處理
FT 尺寸 65536
總探測時間 1 分鐘



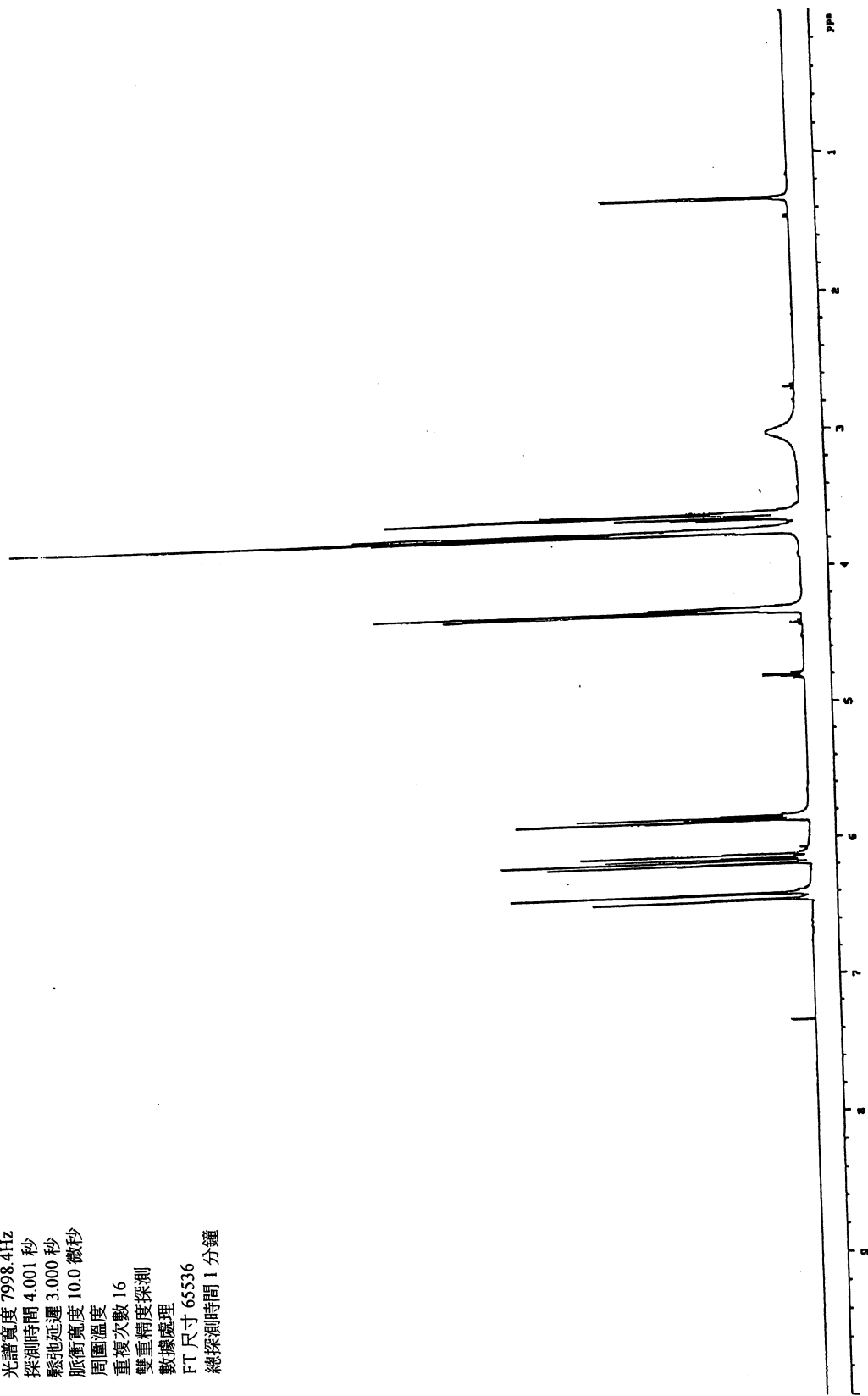
第 14 圖

標準 1H 觀測
觀測 H1
頻率 399.984MHz
光譜寬度 7998.4Hz
探測時間 4.001 秒
鬆弛延遲 3.000 秒
脈衝寬度 10.0 微秒
周圍溫度
重複次數 16
雙重精度探測
數據處理
FT 尺寸 65536
總探測時間 1 分鐘



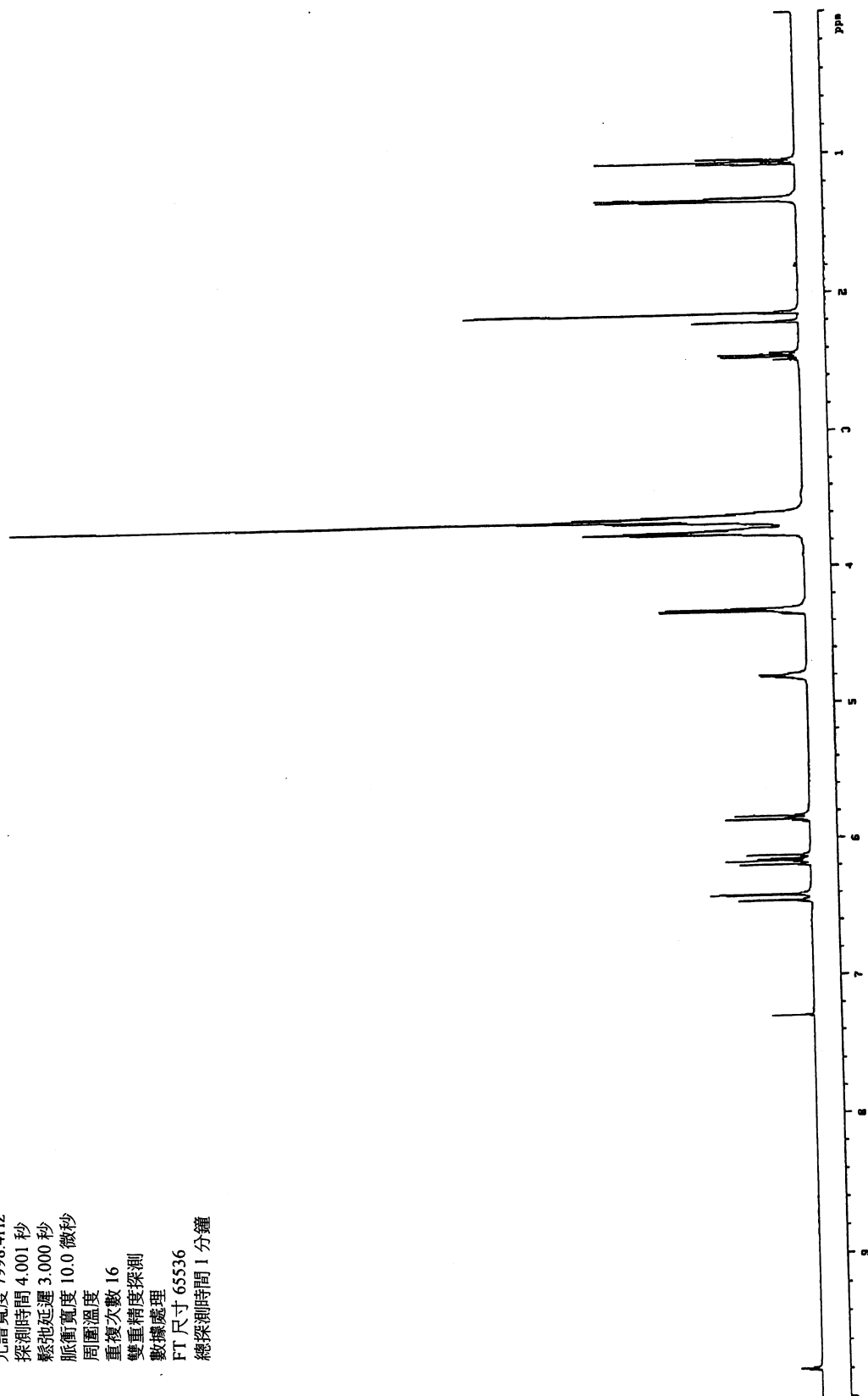
第 15 圖

標準 1H 觀測
觀測 H1
頻率 399.984MHz
光譜寬度 7998.4Hz
探測時間 4.001 秒
鬆弛延遲 3.000 秒
脈衝寬度 10.0 微秒
周圍溫度
重複次數 16
雙重精度探測
數據處理
F1 尺寸 65536
總探測時間 1 分鐘



第 16 圖

標準 1H 觀測
觀測 H1
頻率 399.984MHz
光譜寬度 7998.4Hz
採測時間 4.001 秒
鬆弛延遲 3.000 秒
脈衝寬度 10.0 微秒
周圍溫度
重複次數 16
雙重精度採測
數據處理
FT 尺寸 65536
總採測時間 1 分鐘



陸、(一)、本案指定代表圖爲：第 I 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

