

303379

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 瑞士 1994.03.02 614/94-4

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

本發明係關於一種二聚合雙醯基磷，雙醯基磷硫化物和雙醯基磷氧化物，含這些化合物的組成物，這些化合物作為乙烯系不飽和化合物聚合反應光起始劑的化合物。

雙醯基磷氧化物作為光起始劑的用途已見於EP-A-184095。雙醯基磷被揭示於EP-A-495751。雙醯基磷硫化物被揭示於EP-A-495752。二聚合單醯基磷氧化物作為光起始劑的用途被揭示於

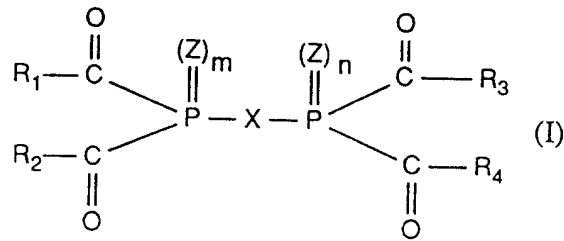
化學摘要 (Chemical Abstract) 119(8), 74134u, E. Lindner and G. Vordermeier 在 Z. Naturforsch. 33b, 1457-1469 (1978) 報導雙官能基醯基(二有機醯)磷烷對氧的行為。在此參考資料中所揭示的醯基磷氧化物也是二聚合單醯基磷氧化物化合物。E.L. Gefter and I.A. Rogacheva 在 Zhurnal Obshchei Khimii, Vol. 36, No. 1, 79-81 (1966) 中揭示磷酸鹽的乙二醇酯的合成。此參考資料中所揭示的化合物也是二聚合單醯基磷氧化物。

基於光起始劑的應用範圍廣泛，需要更有效的化合物。

吾人已經發現二聚合雙醯基磷，雙醯基磷硫化物和雙醯基磷氧化物為有效的光起始劑。

本發明係關於式 I 的化合物

五、發明說明 ()



其中

Z 為氧或硫，

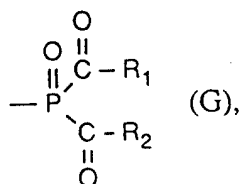
n 和 m 個自獨立為 0 或 1，

R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 個自獨立為 (C₁ - C₂₀) 烷基，環丙基，環戊基，環己基，(C₂ - C₈) 烯基，未被取代或被 (C₁ - C₁₂) 烷基，(C₁ - C₁₂) 烷氧基，(C₁ - C₆) 烷基硫和 / 或鹵素取代一到四次的苯基，未被取代或被 (C₁ - C₁₂) 烷基，(C₁ - C₁₂) 烷氧基，(C₁ - C₆) 烷基硫和 / 或鹵素取代一到四次的萘基，未被取代或被 (C₁ - C₁₂) 烷基，(C₁ - C₁₂) 烷氧基，(C₁ - C₆) 烷基硫和 / 或鹵素取代一到四次的二苯基，或 R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 個自獨立為 5 或 6 員雜環系環，其中含氧，硫或氮，或 R₁ 和 R₂ 或 / 和 R₃ 和 R₄ 被連接而形成含 4 到 10 個碳原子的環，其未被取代或被 1 到 6 個 (C₁ - C₄) 烷基取代，

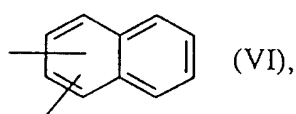
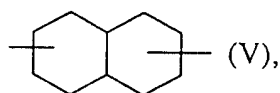
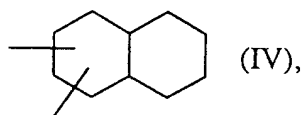
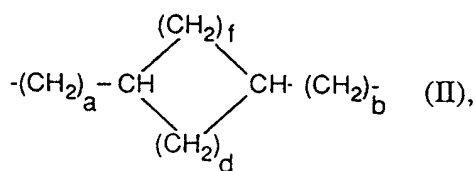
X 為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₈) 烷撐，被一或多個 -O-，-S-，-NR₅-，-P(O)R₆- 或 -SO₂- 間隔的 (C₂ - C₁₈) 烷撐，或為被氮，氟，(C₁ - C₄) 烷氧基，COOR₇，苯基，(C₁ - C₄) 烷基苯基，(C₁ - C₄) 烷基萘基，苯基 - (C₁

五、發明說明 ()

- C₄) 烷基，萘基 (C₁ - C₄) 烷基，苯基 (C₁ - C₄) 烷氧基，萘基 (C₁ - C₄) 烷氧基，(C₁ - C₄) 烷氧基 - (C₁ - C₄) 烷氧基，和 / 或 CN 取代的 (C₁ - C₆) 烷撐，或 X 為被一或二個下式 G 取代的 (C₂ - C₈) 烷撐



或 X 為式 (I I) , (I I I) , (I V) , (V) , (V I) , (V I I) , (V I I I) , (I X) 或 (X)



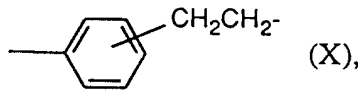
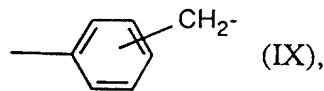
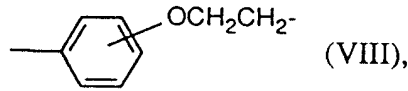
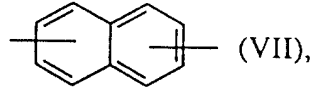
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 ()



其中

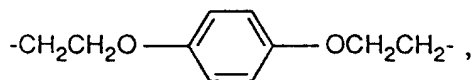
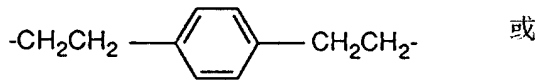
a 和 b 個自獨立為 0 或 1，d 和 f 的總和為 3 到 8，

d 和 f 不為 0，或

X 為 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 或

$-CH_2-C\equiv C-CH_2-$ ，或

X 為未被取代或被氯，氟，(C₁-C₄) 烷基和 / 或 (C₁-C₄) 烷氧基取代一到三次的苯撐，或為苯撐二甲基，



或 X 為被一或二個 G 取代的苯撐，也可以為被氯，氟，

(C₁-C₄) 烷基和 / 或 (C₁-C₄) 烷氧基取代一到三次的苯撐，或者 X 為式 (X I)，(X I I)，(X

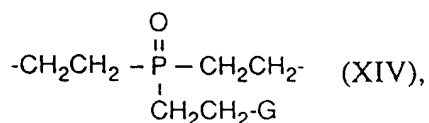
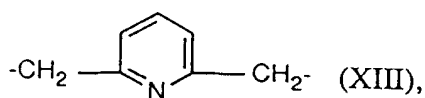
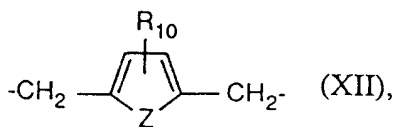
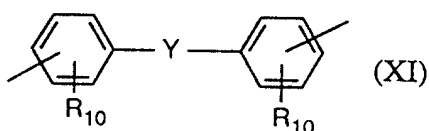
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

I I I) 或 (X I V)



其中

Z 和 G 定義同上，

Y 為單鍵， $-C R_3 R_9-$ ， $-O-$ ， $-N R_5-$ ， $-S-$ ， $-SO_2-$ ， $-(CH_2)_p-$ 或 $-CH=CH-$ ，

p 為 2 到 12，

R_3 為氫， $(C_1 - C_{12})$ 烷基或苯基，

R_9 為 $(C_1 - C_4)$ 烷基或苯基，

R_5 為 $(C_1 - C_{12})$ 烷基，被一或多個氧原子間隔的 $(C_2 - C_{18})$ 烷基，或為苄基，苯基，環戊基或環己基，和

R_8 為氫，甲基或乙基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

R_9 為氫或 $(C_1 - C_4)$ 烷基，和

R_{10} 為 $(C_1 - C_4)$ 烷基， $(C_1 - C_4)$ 烷氧基或鹵素。

$(C_1 - C_{20})$ 烷基 R_1, R_2, R_3 和 R_4 為直鏈或支鏈基，例如為甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，二級丁基，異丁基，三級丁基，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，十二基，十四基，十七基，十八基，十九基或二十基。例如， R_1, R_2, R_3 和 R_4 為 $(C_1 - C_{18})$ 烷基，特別是 $(C_1 - C_{12})$ 烷基。以二級或三級 $(C_3 - C_{18})$ 烷基或 $(C_3 - C_{12})$ 烷基較佳，最佳為三級 $(C_4 - C_8)$ 烷基。

$(C_1 - C_{12})$ 烷基 R_5 和 R_7 及 $(C_1 - C_4)$ 烷基 R_6, R_9 和 R_{10} 定義同 R_1, R_2, R_3 和 R_4 ，除了相對應的碳原子數以外。 R_5 和 R_7 的實例為 $(C_1 - C_{18})$ 烷基，特別是 $(C_1 - C_4)$ 烷基。 R_6 特別為甲基。

$(C_2 - C_8)$ 烯基 R_1, R_2, R_3 和 R_4 例如為烯丙基，甲烯丙基，1，1-二甲基烯丙基，丁烯基，己烯基或辛烯基，特別是烯丙基。

$(C_1 - C_4)$ 烷氧基 R_{10} 例如為甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基，二級丁氧基或三級丁氧基，特別是甲氧基。

五、發明說明 ()

取代的苯基，萘基或二苯基係指被取代一到四次，例如一次，二次或三次，特別是取代二或三次。

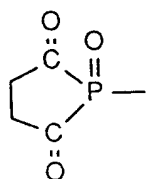
被取代的苯基，萘基，二苯基 R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 例如為被直鏈或支鏈的 $(C_1 - C_{12})$ 烷基如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，二級丁基，三級丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基或十二基等取代，或被直鏈或支鏈的 $(C_1 - C_{12})$ 烷氧基如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基，二級丁氧基，三級丁氧基，己氧基，辛氧基，壬氧基，癸氧基或十二氧基等取代，或被直鏈或支鏈的 $(C_1 - C_6)$ 烷基硫如甲基硫，乙基硫，正丙基硫，異丙基硫，正丁基硫，異丁基硫，三級丁基硫，三級丁基硫，戊基硫或己基硫取代，或被鹵素如氟，氯，溴或碘取代。較佳的苯基，萘基和二苯基 R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 取代基為 $(C_1 - C_4)$ 烷基，特別是甲基， $(C_1 - C_4)$ 烷氧基，特別是甲氧基，和氯。特佳的 R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 實例為 2，4，6 - 三甲基苯基，2，6 - 二氯苯基，2，6 - 二甲基苯基或 2，6 - 二甲氧基苯基。

為含氧，硫或氮的 5 或 6 員雜環系環之 R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 例如為呋喃基，噻吩基，吡咯基或吡啶基。所提到的雜環基可被直鏈或支鏈 $(C_1 - C_6)$ 烷基如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基或己基，特別是 $(C_1 - C_4)$ 烷基取代一或多次，例如取代一或二次。其實例為二甲

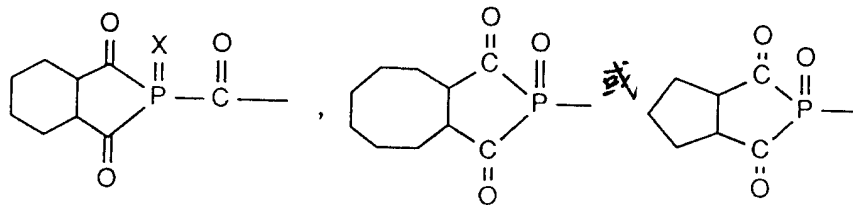
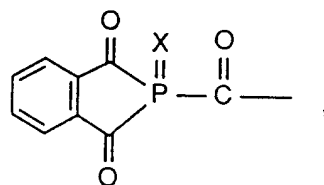
五、發明說明 ()

基吡啶基，二甲基吡咯基或甲基咪喃基。

連接形成含 4 到 10 個碳原子環的 R₁ 和 R₂ 或 / 和 R₃ 和 R₄ 可包括連接 R₁ 和 R₂ 和 / 或 R₃ 和 R₄ 的磷原子和二個羰基碳原子。所形成結構組成的實例為



。然而，此環也連接到二個羰基碳原子。在此種情況下，此環可為脂肪系或芳香系，例如為環己基或苄基。有關的結構單元例如以下所示：



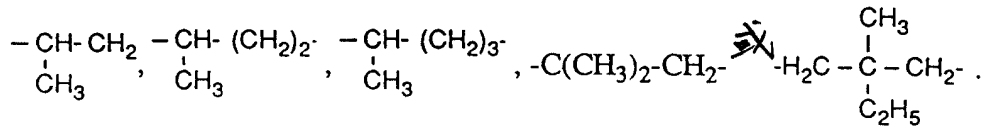
如果這些基被 (C₁ - C₆) 烷基取代，取代基為直鏈或支鏈，其實例為甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，二級丁基，三級丁基，戊基或己基，較佳為甲基。

為 - (C H₂)_p - 為 Y 較佳為 - C H₂ C H₂ - 。

為 (C₁ - C₁₈) 烷撐的 X 為直鏈或支鏈烷撐，例如甲撐，乙烯，丙烯，異丙烯，正丁烯，二級丁烯，異丁烯，三級丁基，戊烯，己烯，庚烯，辛烯，壬烯，癸烯，十二烯，十四烯，十七烯或十八烯。X 特別是 (C₁ - C

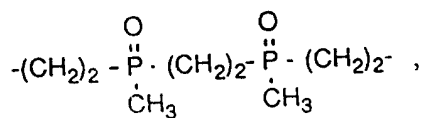
五、發明說明 ()

1 2) 烷撐，例如 乙 烯，癸 烯， $\begin{matrix} -\text{CH}- \\ | \\ \text{C}_{11}\text{H}_{23} \end{matrix}$ ，



為 (C₂ - C₁₃) 烷撐的 X 被 - O - ， - S - ，
- N R₅ - ， - P (O) R₆ - 或 - S O₂ - 間隔而得到
以下結構單元：

- C H₂ - O - C H₂ - ，
- C H₂ C H₂ - O - C H₂ C H₂ - ，
- [C H₂ C H₂ O]_y - ， 其中 y 為 1 到 9 ，
- (C H₂ C H₂ O)₇ C H₂ C H₂ - ，
- C H₂ C H (C H₃) - O - C H₂ - C H (C H₃) - ，
- C H₂ - S - C H₂ - ，
- C H₂ C H₂ - S - C H₂ C H₂ - ，
- C H₂ C H₂ C H₂ - S - C H₂ C H₂ C H₂ - ，
- (C H₂)₃ - S - (C H₂)₃ - S - (C H₂)₃ - ，
- C H₂ - (N R₅) - C H₂ - ， - C H₂ C H₂
- (N R₅) - C H₂ C H₂ - ，
- C H₂ - (P (O) R₆) - C H₂ - ，
- C H₂ C H₂ - (P (O) R₆) - C H₂ C H₂ - ，



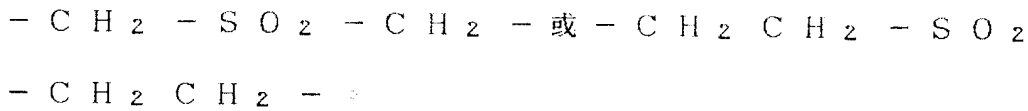
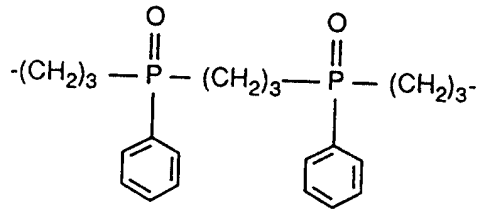
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

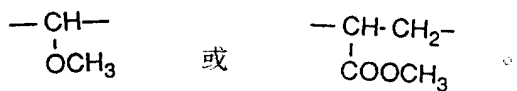
訂

泉

五、發明說明 ()



(C₁ - C₄) 烷氧基取代基例如為甲氧基，乙氧基，丙氧基或丁氧基，特別是甲氧基。被 (C₁ - C₄) 烷氧基或 -COOR₇ 取代的 (C₁ - C₆) 烷撐例如為



(C₁ - C₄) 烷基苯基例如為甲苯基，二甲苯基，2，4，6 - 三甲苯基，乙基苯基或二乙基苯基，以甲苯基或 2，4，6 - 三甲苯基較佳。

(C₁ - C₄) 烷基萘基為被甲基，乙基和 / 或丙基或丁基取代的萘基。

苯基 - (C₁ - C₄) 烷基例如為苄基，苯基乙基，α - 甲基苄基或 α，α - 二甲基苄基，特別是苄基。

萘基 - (C₁ - C₄) 烷基例如為萘基甲基，萘基乙基，萘基 (1 - 甲基) 乙 - 1 - 基或萘基 (1，1 - 二甲基) 乙 - 1 - 基，特別是萘基甲基。

(C₁ - C₄) 烷基苯基 - (C₁ - C₄) 烷基例如為 2，4，6 - 三甲基苄基，2，6 - 二甲基苄基，2，4，6 - 三甲基苯基乙基，4 - 甲基苄基或 4 - 乙基苄基，特別是 2，4，6 - 三甲基苄基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

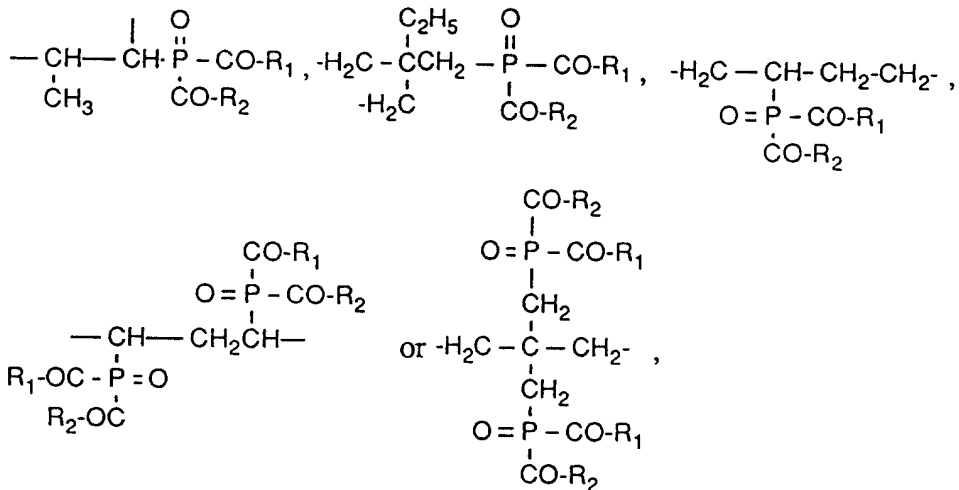
五、發明說明 ()

苯基 - (C₁ - C₄) 烷氧基例如為苄氧基，苯基乙基氧基，α - 甲基苄氧基或 α，α - 二甲基苄氧基，特別是苄氧基。

萘基 - (C₁ - C₄) 烷氧基例如為萘基甲基氧基或萘基乙基氧基。

(C₁ - C₄) 烷氧基 - (C₁ - C₄) 烷氧基例如為甲氧基乙氧基，甲氧基丙氧基，甲氧基丁氧基，乙氧基甲氧基，乙氧基乙氧基，乙氧基丙氧基，乙氧基丁氧基，丙氧基甲氧基，丙氧基乙氧基，丙氧基丙氧基，丙氧基丁氧基，丁氧基甲氧基，丁氧基乙氧基，丁氧基丙氧基或丁氧基丁氧基，特別是甲氧基乙氧基和乙氧基乙氧基。

被一或多個 G 取代的 (C₂ - C₅) 烷撐例如為：



其中 R₁ 和 R₂ 定義同上。

被氯，氟，苯基，(C₁ - C₄) 烷氧基 - (C₁ - C₄) 烷氧基，苯基 - (C₁ - C₄) 烷基，苯基 (C₁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

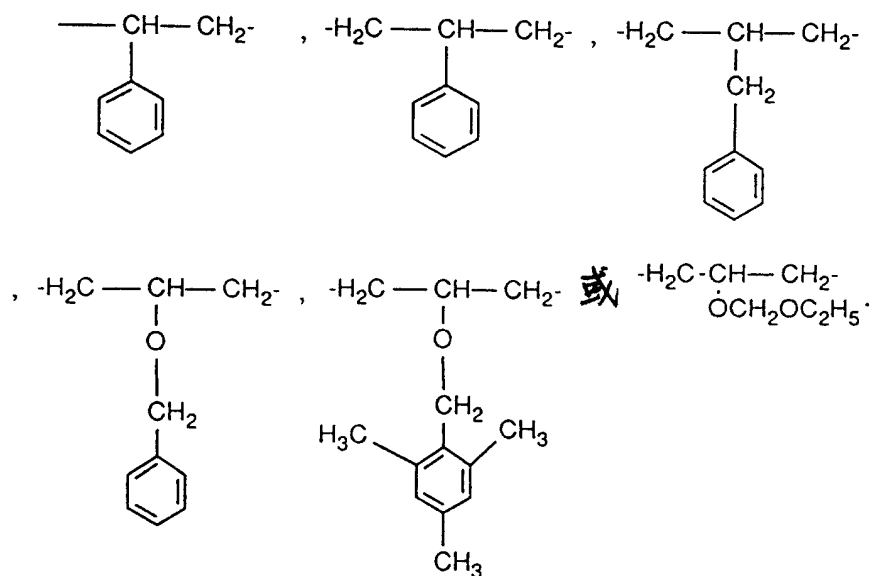
裝

訂

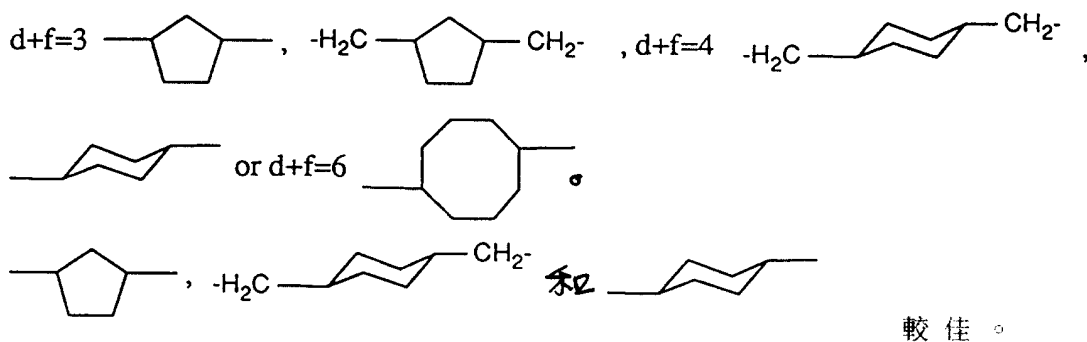
泉

五、發明說明 ()

- C₄) 烷氧基和 (C₁ - C₄) 烷基苯基 - (C₁ - C₄) 烷基取代的 (C₁ - C₁₈) 烷撐的 X 的實例為：



式 (I I) 中 d 和 f 總和為 3 到 8 的實例為



苯撐或苯撐二甲基的 (C₁ - C₄) 烷基和 (C₁ - C₄) 烷氧基取代基例如為甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，三級丁基，異丁基，二級丁基，甲氧基，乙氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

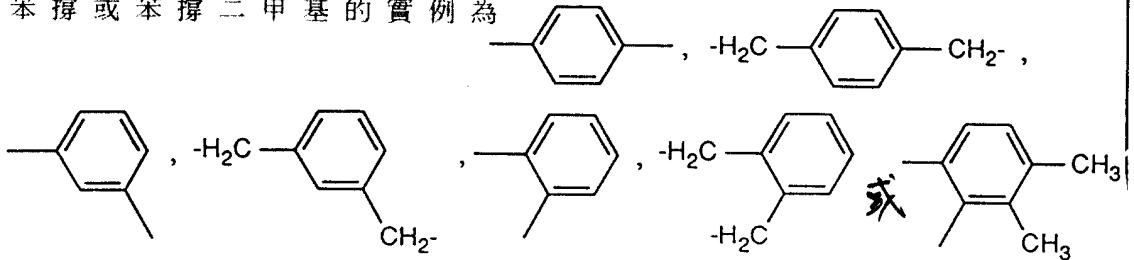
訂

象

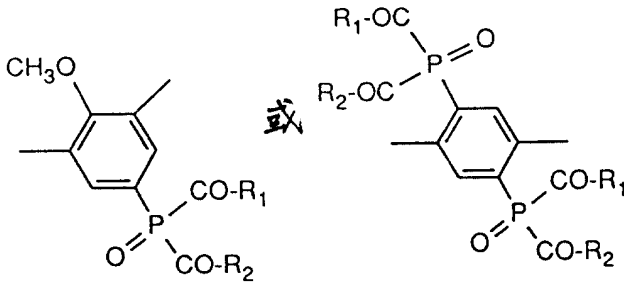
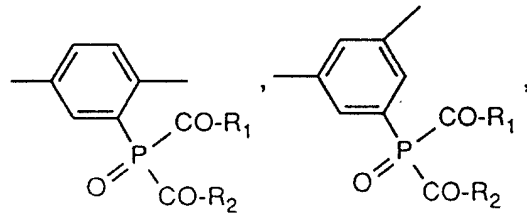
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

基，丙氧基或丁氧基，特別是甲基和甲氧基。未取代和取代苯撐或苯撐二甲基的實例為

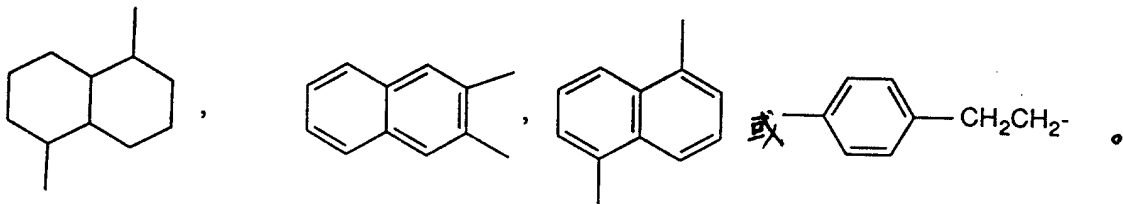


被 G 取代的苯撐實例為



式 X I I 中的環為噻吩或呋喃環。

式 (V) ， (V I) ， (V I I) 和 (X) 的實例為



式 (X I) 的實例為

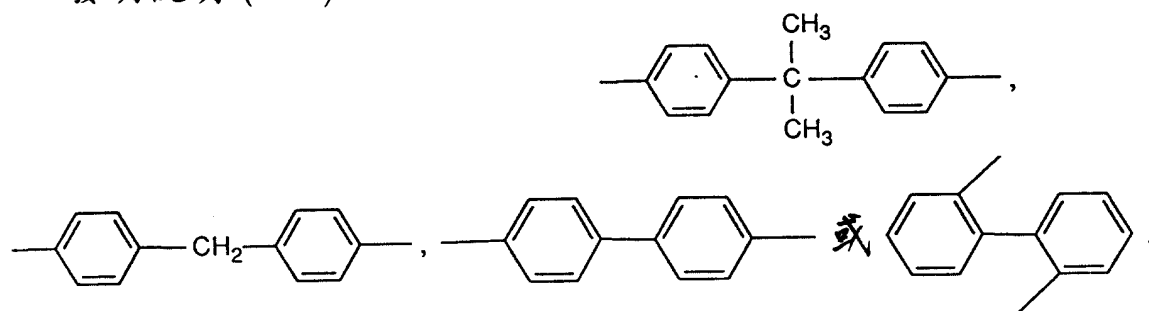
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 ()

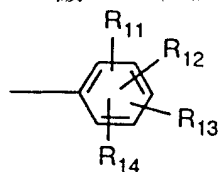


除了相對應碳數以外，(C₁ - C₁₂) 烷基 R₈ 和 R₇ (C₁ - C₄) 烷基 R₃ 定義同 R₁，R₂，R₃ 和 R₄。

為 (C₂ - C₁₃) 烷基而被氧間隔的 R₇ 例如為甲氧基甲基，乙氧基甲基，甲氧基乙基，乙氧基乙基或式 CH₃CH₂O - [CH₂CH₂O]_y - 結構單元，其中 y 為 1 到 14，特別是甲氧基甲基。

鹵素為氟，氯，溴和碘，例如溴和氯，特別是氯。

較佳的式 I 化合物為其中 R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 為三級 - (C₄ - C₈) 烷基，環戊基，環己基或



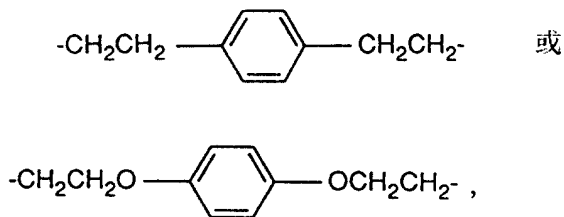
其中 R₁₁ 為 (C₁ - C₈) 烷基，(C₁ - C₈) 烷氧基，(C₁ - C₄) 烷基硫或鹵素，R₁₂，R₁₃ 和 R₁₄ 個自獨立為氫，(C₁ - C₈) 烷基，(C₁ - C₈) 烷氧基，(C₁ - C₄) 烷基硫或鹵素，或 R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 為未被取代或被 (C₁ - C₈) 烷基，(C₁ - C₈) 烷氧基，(C₁ - C₄) 烷基硫和 / 或鹵素取代一到四次的萘基，或為未被取代或被 (C₁ - C₈) 烷基，(C₁ - C₈) 烷氧基，(C₁ -

五、發明說明 ()

C₄) 烷基硫和 / 或鹵素取代一到四次的二苯基，或 R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 個自獨立為含氧，硫或氮的 5 或 6 員雜環，或者 R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 被連接成為苯環，其中 R₁ 和 R₂ 以及 R₃ 和 R₄ 在每種情況下均互為鄰位。

X 為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₈) 烷撐，被 -O-，-S- 或 -SO₂- 間隔一到多次的 (C₄ - C₁₈) 烷撐，或為被氮，氟，甲氧基，COOCH₃，苯基，(C₁ - C₄) 烷基苯基或，苯基 - (C₁ - C₄) 烷基取代的 (C₁ - C₄) 烷撐，或 X 為被一或二個式 G 取代的 (C₂ - C₈) 烷撐，或 X 為式 (I I)，(I X)，(X) 或 (X I)，或 X 為 -CH₂-CH=CH-CH₂- 或 -CH₂-C≡C-CH₂-，或

X 為未被取代或被氮，氟，(C₁ - C₄) 烷基和 / 或 (C₁ - C₄) 烷氧基取代一到三次的苯撐，或為苯撐二甲基，



或 X 為被一或二個 G 取代的苯撐，或者 X 為式 (X I V)

Y 為單鏈，-CR₈R₉-，-O-，-S-，-SO₂-，-CH₂CH₂- 或 -CH=CH-，和

R₈ 和 R₉ 個自獨立為氫或甲基。

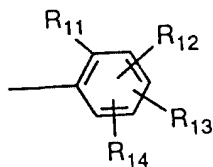
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

另外的有利的式 I 化合物為其中 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 為



其中

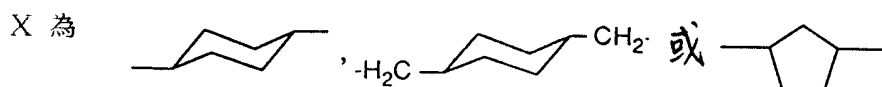
R_{11} 為 ($C_1 - C_4$) 烷基 , ($C_1 - C_4$) 烷氧基 , ($C_1 - C_4$) 烷基硫或鹵素 ,

R_{12} , R_{13} 和 R_{14} 個自獨立為氫 , ($C_1 - C_4$) 烷基 , ($C_1 - C_4$) 烷氧基 , ($C_1 - C_4$) 烷基硫或鹵素 , 或

R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 為未被取代或被 ($C_1 - C_4$) 烷基 , ($C_1 - C_2$) 烷氧基 , ($C_1 - C_2$) 烷基硫和 / 或鹵素取代一到四次的萘基 ,

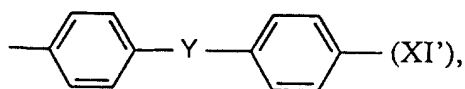
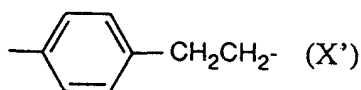
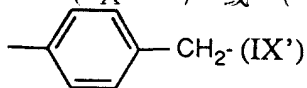
R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 為未被取代或被 ($C_1 - C_4$) 烷基 , ($C_1 - C_4$) 烷氧基 , ($C_1 - C_2$) 烷基硫和 / 或鹵素取代一到四次的二苯基 ,

X 為直鏈或支鏈的 ($C_1 - C_{12}$) 烷撐 , 或被 - O - , - S - 間隔一到多次的 ($C_4 - C_{18}$) 烷撐 , 或為被氫 , 氟 , 甲氧基 , 苯基或苄基取代的 ($C_1 - C_4$) 烷撐 , 或 X 為被一或二個式 G 取代的 ($C_2 - C_8$) 烷撐 , 或



五、發明說明 ()

或為式 (IX') , (X') 或 (XI')



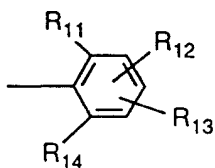
或 X 為 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, 或

X 為未被取代或被氫, 氟, (C₁-C₄) 烷基和 / 或 (C₁-C₄) 烷氧基取代一到三次的苯撐, 或為苯撐二甲基, 或 X 為被一或二個 G 取代的苯撐, 或者 X 為式 (XIV) ,

Y 為單鍵, $-CR_8R_9-$, $-O-$, $-S-$, $-CH_2CH_2-$, 和

R₈ 和 R₉ 個自獨立為氫或甲基。

重要的的式 I 化合物為其中 R₁ , R₂ , R₃ 和 R₄ 為

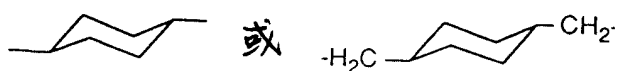


其中 R₁₁ 和 R₁₄ 個自獨立為 (C₁-C₄) 烷基, (C₁-C₄) 烷氧基, (C₁-C₂) 烷基硫或鹵素,

R₁₂ 和 R₁₃ 個自獨立為氫, (C₁-C₄) 烷基, (C₁-C₄) 烷氧基, (C₁-C₂) 烷基硫或鹵素,

五、發明說明 ()

X 為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₂) 烷撐，被 - O -
， - S - 間隔一到多次 (C₄ - C₁₄) 烷撐，或為被一
或二個式 G 取代的 (C₂ - C₈) 烷撐，或 X 為

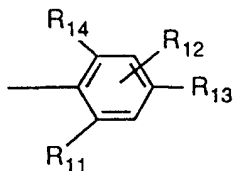


或為式 (X I') 或 X 為 - CH₂ - CH = CH - CH₂ -
，或為苯撐，或苯撐二甲基，或 X 為被一或二個 G 取代的
苯撐，或者 X 為式 (X I V)，

Y 為單鍵或 - C R₈ R₉ - ，

R₈ 和 R₉ 個自獨立為氫或甲基。

另外較佳的式 I 化合物為其中 R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 為



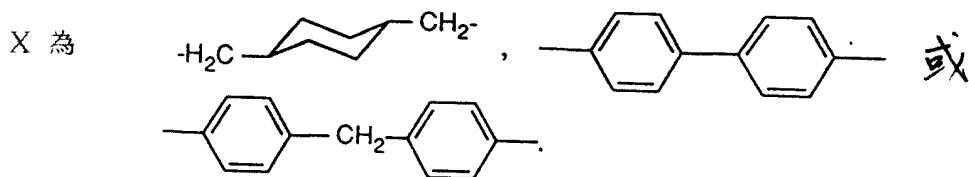
其中 R₁₁ 和 R₁₄ 個自獨立為 (C₁ - C₄) 烷基，特
別是甲基，甲氧基或氫，

R₁₂ 和 R₁₃ 個自獨立為 (C₁ - C₄) 烷基，特
別是甲基，(C₁ - C₄) 烷氧基，氫或氫，

X 為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₂) 烷撐，被 - O -
間隔一到多次 (C₄ - C₁₈) 烷撐，或為被一或二個式
G 取代的 (C₃ - C₁₁) 烷撐，或

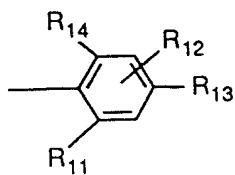
X 為 - CH₂ - CH = CH - CH₂ - ，
，或為未被取代或被一或二個式 G 取代的苯撐，或

五、發明說明 ()



特佳者為式 I 化合物為其中 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4

為



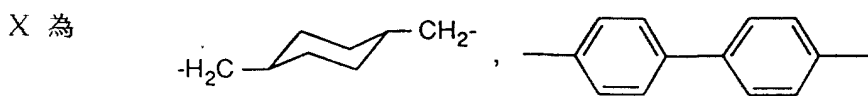
其中 R_1 和 R_4 個自獨立為甲基，甲氧基或氫，

R_2 和 R_3 個自獨立為甲基或氫，

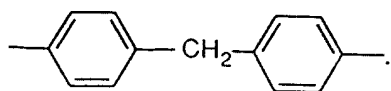
X 為直鏈或支鏈的 ($C_1 - C_{12}$) 烷撐，被 -O- 間隔一到多次 ($C_4 - C_{18}$) 烷撐，或為被一或二個式 G 取代的 ($C_3 - C_5$) 烷撐，或

X 為 $-CH_2 - CH = CH - CH_2 -$

，或為未被取代或被一或二個式 G 取代的苯撐，或



或

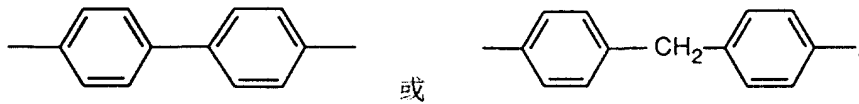


有利的式 I 化合物為其中 R_2 為氫者，

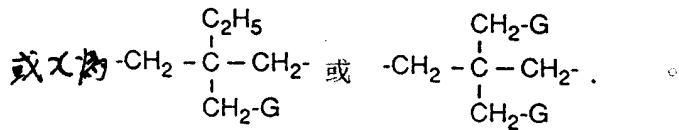
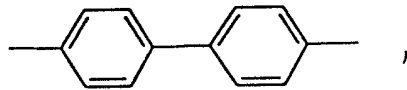
X 為直鏈或支鏈的 ($C_1 - C_{12}$) 烷撐，被 -O- 間隔一到多次 ($C_4 - C_{18}$) 烷撐，或為被一或二個式 G 取代的 ($C_3 - C_5$) 烷撐，或

五、發明說明 ()

X 為 $-CH_2 - CH = CH - CH_2 -$ ，苯撐或苯撐二甲基，或 X 為



另外較佳者為式 I 化合物中 X 為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₂) 烷撐，被 -O- 間隔一到多次 (C₄ - C₁₈) 烷撐，或 X 為 $-CH_2 - CH = CH - CH_2 -$ ，苯撐或苯撐二甲基，

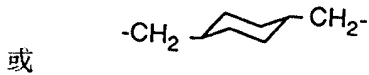
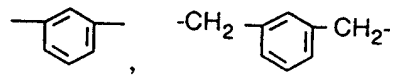


特佳者為式 I 化合物中：

Z 為氧，n 和 m 為 1，

R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 為相同或為被甲基，氯或甲氧基取代二或三次的苯基，和

X 為 (C₄ - C₁₂) 烷撐，



特佳化合物為式 I 中 R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 為相同者。

另外較佳的式 I 化合物中 Z 為氧，和 n 和 m 為 1 者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 ()

除此之外，特別有利的式 I 化合物為其中 n 和 m 為 1 者。

本發明的化合物實例為

1, 10 - 雙 [雙 (2, 6 - 二甲氧基苯醯基) 膦氧化物] 癸烷 ;

1, 10 - 雙 [雙 (2, 4, 6 - 三甲基苯醯基) 膦氧化物] 癸烷 ;

1, 6 - 雙 [雙 (2, 6 - 二甲氧基苯醯基) 膦氧化物] 己烷 ;

1, 2 - 雙 [雙 (2, 4, 6 - 三甲基苯醯基) 膦氧化物] 乙烷 ;

1, 4 - 雙 [雙 (2, 6 - 二氯苯醯基) 膦氧化物] 癸烷 ;

α , ω - 雙 [雙 (2, 4, 6 - 三甲氧基苯醯基) 膦氧化物] - 對苯撐二甲基 ;

1 - 雙 [雙 (2, 6 - 二甲氧基苯醯基) 膦氧化物] - 8 [雙 (2, 4, 6 - 三甲基苯醯基) 膦氧化物] 3, 6 - 二噁辛烷 ;

1, 1 - 雙 [雙 (2, 4, 6 - 三甲氧基苯醯基) 膦氧化物] - 1 - 十一基甲烷 ;

1, 6 - 雙 [雙 (2 - 甲氧萘 - 1 - 醯基) 膦氧化物] 己烷 ;

1, 4 - 雙 [雙 (三級 - 丁醯基) 膦氧化物] 丁烷 ;

五、發明說明 ()

二甲苯。依所用溶劑和起始材料而決定不同的反應溫度。當使用鹼為二異丙基醯胺鋰或丁基鋰時，有利的反應溫度為 -40°C 到 0°C 。以三級胺，鹼金屬或鹼金屬氫化物作為鹼來進行反應時，有利的反應溫度為 $10^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}$ ，較佳在 $20^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ 。分離已形成的鹼氯化物之後，可用蒸發濃縮法分離磷 (3)。粗製反應產物可不需要純化而供使用，或者也可以利用例如蒸餾或結晶而加以純化。然而，反應的第二步驟也可以在沒有分離磷 (3) 的情況下使用粗製產物的溶液進行反應。

製備氧化物第二步驟的合適氧化劑特別為過氧化氫和有機過氧化物，例如過醋酸或空氣。

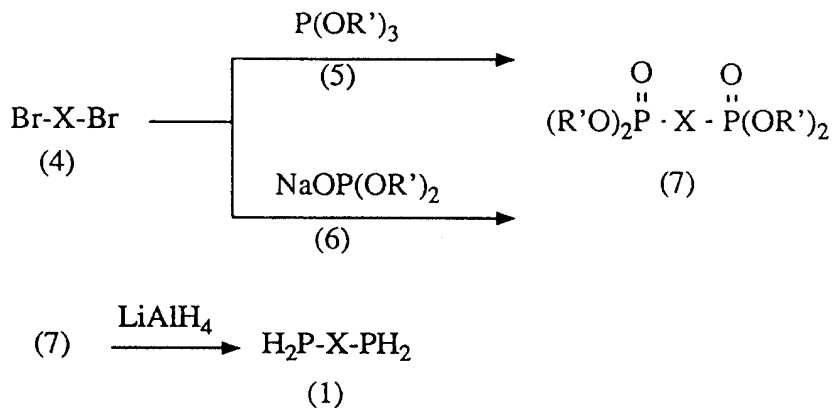
硫化物可製備如類似於 DE - A - 3 0 3 4 6 9 7 所述的方法。反應有利地在包括如氮氣，氫氣或二氧化碳之惰性氣體（較佳為氮氣）中進行。反應之後，可能需要進行過濾，以便從可能殘留的硫分離所形成的硫化物或硫化物溶液。反應產物可被傳統的方法如結晶或層析法加以純化。

作為起始材料的一級磷 (1) 為習知化合物，某些已經商品化，或者可由類似的習知化合物加以製備。製備方法被記載於，例如 G. Kosolapoff and L. Maier 在 *Organic Phosphorous Compounds, Vol. I, Wiley Interscience, 1972*。

因此，磷 (1) 可製備於例如反應二溴化物 (4) 與

五、發明說明 ()

磷 (5) 或與磷酸鈉鹽 (6) 反應，而得到相對應的二聚合酯 (7)，與例如鋁鋰氫化物進行還原反應而得到磷 (1)。



R' 例如為 (C₁ - C₄) 烷基。

反應是在為習知此技人士所熟知的反應條件下進行的。此種反應被敘述於，例如 Inorg. Synth. 14 (1973), page 10。使用 LiAlH₄ [(7) → (1)] 的氫化反應也可以見諸於，例如 Helv. Chim. Acta 1966, No. 96, page 842。

式 (2) 的酸氫化物係製備於習技中的習知方法。

本發明化合物為低揮發性的光起始劑，其在被聚合基質上具備優良的溶液性質。

依照本發明，式 I 化合物可作為聚合乙烯系不飽和化合物或包括此化合物的混合物的光起始劑。

此種應用也可以與其它光起始劑和 / 或其它添加劑一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 ()

起使用時進行。

本發明因此係關於一種可光聚合組成物，該組成物包括

- (a) 至少一乙烯系不飽和可光聚合化合物，和
- (b) 作為光起始劑的至少一式 I 化合物

除了成份 (b) 以外，組成物也可以含其它光起始劑和 / 或其它添加劑。

不飽和化合物可含有一或多個烯烴雙鍵。該化合物可為低分子量 (單體) 或相當高分子量 (寡聚物)。含一個雙鍵的單體實例為烷基或羥基烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，例如甲基，乙基，丁基，2-乙基己基或 2-羥基乙基丙烯酸酯，異冰片基丙烯酸酯，甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。矽酮丙烯酸酯也是有利的。另外的實例為丙烯腈，丙烯醯胺，甲基丙烯醯胺，N-取代 (甲基) 丙烯醯胺，乙烯基酯，例如醋酸乙烯酯，乙烯基醚，例如異丁基乙烯基醚，苯乙烯，烷基苯乙烯和鹵苯乙烯，N-乙烯基吡咯烷酮，乙烯基氯或乙叉氯。

含二或多個雙鍵的單體實例為乙二醇，丙二醇，新戊二醇，己二醇或雙酚 A 的二丙烯酸酯，4,4'-雙 (2-丙烯醯氧乙氧基) 二苯基丙烷，三羥甲基丙烷三丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯或季戊四醇四丙烯酸酯，丙烯酸乙酯，二乙烯基苯，丁二酸二乙烯酯，酞酸二烯丙酯，磷酸三烯丙酯，異氰尿酸三烯丙酯或參 (2-丙烯醯乙基

五、發明說明()

) 異氰尿酸酯。

相當高分子量(寡聚物式)聚不飽和化合物實例為丙烯化環氧樹脂，和被丙烯化或含乙烯基醚或環氧基的聚酯，聚氨基甲酸酯和聚醚。不飽和寡聚體的其它實例為大部份製備於順丁烯二酸，酞酸和一或多個二醇的不飽和聚酯樹脂，且其分子量約500到3000。除此之外，也可能使用乙烯基醚單體和乙烯基醚寡聚物，以及含聚酯，聚氨基甲酸酯，聚醚，聚乙烯基醚和環氧主鏈的順丁烯二酸酯末端的寡聚物。如W090/01512所敘述結合含乙烯基醚基的寡聚物和聚合物特別適合使用。然而，乙烯基醚和順丁烯二酸官能基化單體的共聚物也適合使用。此類不飽和寡聚物也被歸類為預聚合物。

特別適合的化合物實例為乙烯系不飽和羧酸和多元醇或聚環氧化物的酯，以及主鏈或側鏈含乙烯系不飽和基的聚合物，例如不飽和聚酯，聚醯胺和聚氨基甲酸酯和其共聚物，聚丁二烯和丁二烯共聚物，聚異戊間二烯和異戊間二烯共聚物，主鏈含(甲基)丙烯基的聚合物和共聚物，以及一或多個此類聚合物的混合物。

不飽和羧酸實例為丙烯酸，甲基丙烯酸，巴豆酸(crotonic acid)，衣康酸，肉桂酸，和不飽和脂肪酸，例如亞油酸，油酸。其中以丙烯酸和甲基丙烯酸較佳。

合適的多元醇為芳香系，特別是脂肪系和環脂肪系多元醇。芳香系多元醇實例為氫醌，4，4'-二羥基二苯

五、發明說明 ()

基，2，2-二(4-羥基苯基)丙烷，以及酚醛和甲基酚醛樹脂。聚環氧化物的實例為以該多元醇，特別是芳香系多元醇和環氧氯丙烷為基礎者。其它合適的多元醇包括聚合物鏈或側鏈含羥基的聚合物和共聚物，例如聚乙烯醇和其共聚物或羥基烷基聚甲基丙烯酸酯或其共聚物。其它合適的多元醇為含末端羥基的寡聚物。

脂肪系和環脂肪系多元醇的實例為烷撐二醇，較佳為含2到12個碳原子者，例如乙二醇，1，2-丙二醇，1，3-丙二醇，1，2-丁二醇，1，3-丁二醇，1，4-丁二醇，戊二醇，己二醇，辛二醇，十二基二醇，二乙二醇，三乙二醇，分子量較佳為200到1500的聚乙二醇，1，3-環戊二醇，1，2-環己二醇，1，3-環己二醇，1，4-環己二醇，1，4-二羥基甲基環己烷丙三醇，參-(β-羥基乙基)胺，三羥甲基乙烷，三羥甲基丙烷，季戊四醇，二戊二醇和山梨糖醇。

多元醇可部份或全部被一或多個不飽和羧酸酯化，其中部份酯中的自由態羥基可被改良，例如被其它羧酸醚化或酯化。

酯的實例為：

三羥甲基丙烷三丙烯酸酯，三羥甲基乙烷三丙烯酸酯，三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯，四甲二醇二甲基丙烯酸酯，三乙二醇二甲基丙烯酸酯，四乙二醇二丙烯酸酯，季戊四醇二丙烯酸酯，季戊

五、發明說明 ()

四醇三丙烯酸酯，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，二季戊四醇參衣康酸酯，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，山梨糖醇五丙烯酸酯，山梨糖醇六丙烯酸酯，寡聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，丙三醇二丙烯酸酯和丙三醇三丙烯酸酯，1,4-環己烷二丙烯酸酯，分子量200到1500的聚乙二醇雙丙烯酸酯和雙甲基丙烯酸酯或其混合物。

另外適合的成份(a)為較佳含2到6個胺基，特佳含2到4個胺基的芳香系胺聚胺，環脂肪系聚胺和脂肪系聚胺的相同或不同不飽和羧酸的醯胺。此型態聚胺實例為乙烯二胺，1,2-丙烯二胺或1,3-丙烯二胺，1,2-丁烯二胺，1,3-丁烯二胺，1,4-丁烯二胺，1,5-戊烯二胺，1,6-己烯二胺，辛二烯二胺，十二基二烯二胺，1,4-二胺基環己烷，異戊間二烯二胺，苯撐二胺，雙苯撐二胺，二-β-胺基乙基醚，二乙烯三胺，三乙烯四胺，二(β-胺基乙氧基)或二(β-胺基丙氧基)乙烷。其它適合的聚胺為側鏈含額外胺基的聚

五、發明說明 ()

合物和共聚物以及含末端胺基的寡醯胺。此型態不飽和醯胺的實例為甲撐雙丙烯醯胺，1，6-己甲撐雙丙烯醯胺，二乙烯三胺參甲基丙烯醯胺，雙(甲基丙烯醯胺基丙氧基)乙烷， β -甲基丙烯醯胺乙基甲基丙烯酸酯，和N-[$(\beta$ -羥基乙氧基)乙基]丙烯醯胺。

合適的不飽和聚酯和聚醯胺為衍生自，例如順丁烯二酸和二醇或二胺。某些順丁烯二酸可被其它二羧酸取代。其可與乙烯系不飽和共單體如苯乙烯一起使用。聚酯和聚醯胺也可以衍生自二羧酸和乙烯系不飽和二醇或二胺，特別是衍生自相當長鏈的化合物(例如含6到20個碳原子者)。聚氨基甲酸酯的實例為從飽和或不飽和二異氰酸酯和從不飽和或飽和二醇所構成者。

聚丁二烯和聚異戊間二烯和其共聚物為習知者。合適的共單體實例為烯烴，例如乙烯，丙烯，丁烯，己烯，(甲基)丙烯酸酯，丙烯腈，苯乙烯和乙烯基氯化物。側鏈含(甲基)丙烯酸酯基的聚合物也是習知的。例如，這些可以是酚醛型環氧樹脂與(甲基)丙烯酸，乙烯醇或其被(甲基)丙烯酸酯化的羥基烷基衍生物的均聚合物或共聚物，或被羥基烷基(甲基)丙烯酸酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚合物和共聚物的反應產物。

光可聚合化合物可單獨被使用或者以任何所欲混合物被使用。較佳使用多元醇(甲基)丙烯酸酯的混合物。

也可能添加結合劑到本發明的組成物中；尤其是當可

五、發明說明 ()

光聚合化合物為液體或粘性物質時則更方便。結合劑的使用數量例如為5 - 95%重量，較佳10 - 90%重量，特別是40 - 90%重量，以總固體重量為基準。結合劑的選定係依應用領域以及所需要性質而定，例如發展水性和有機溶劑系統的設備，對基質的粘結力以及對氧氣的敏感度。

合適的結合劑實例為分子量約5000到200000，較佳10000到1000000的聚合物。其實例為均聚合丙烯酸酯和共聚合丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸乙酯 / 甲基丙烯酸的共聚物，聚(烷基甲基丙烯酸酯)，聚(烷基丙烯酸酯)；纖維素酯和纖維素醚，例如纖維素醋酸酯，纖維素醋酸丁酯，甲基纖維素和乙基纖維素；聚乙炔基丁醛，聚乙炔基甲醛，環化橡膠，聚醚，例如聚環氧乙烷，聚環氧丙烷和聚四氫呋喃；聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚氨基甲酸酯，氯化聚烯烴，聚乙炔氯化物，乙炔氯化物 / 乙叉氯化物的共聚物，乙叉氯化物和丙烯腈，甲基丙烯酸甲酯和乙烯基醋酸酯的共聚物，聚乙炔基醋酸酯，乙炔 / 乙炔基醋酸酯的共聚物，聚合物如聚己內醯胺和聚(六甲撐己醯胺)，以及聚酯如聚(乙二醇對酞酸酯)和聚(六甲二醇丁二酸酯)。

不飽和化合物也可以與非可光聚合成膜成份一起作為混合物使用。這些可為，例如物理乾燥聚合物或其在有機溶劑中的溶液，例如硝基纖維素或纖維素乙醯丁酸酯。然

五、發明說明 ()

而，其也可以為化學硬化或熱硬化樹脂，例如聚異氰酸酯，聚環氧化物或三聚氰醞胺樹脂。額外使用熱硬化樹脂對所謂混成系統而言是很重要的，該樹脂在第一步驟進行光聚合，而後於第二步驟進行熱後處理而交聯。

可光聚合混合物除了光起始劑之外，可含有各種添加劑。添加的實例為熱抑制劑，目的是防止過早聚合，例如氫醌，氫醌衍生物，對-甲氧基酚， β -萘酚或立體障礙酚，例如2,6-二(三級丁基)對甲分。在暗室中的保存期限得以增長，例如使用銅化合物如環烷酸銅，硬脂酸銅或辛酸銅，磷化合物，例如三苯基磷，三丁基磷，三乙基磷，三苯基磷或三苄基磷，季胺化合物，例如四甲基氯化銨或三甲基苄氯化銨，或羥基胺衍生物，例如N-二乙基羥基胺。為了除去聚合反應期間的氧氣，可以加入類似蠟物質；這些物質在聚合反應一開始就因為其在聚合物中的低溶解度而移到表面，形成透明表面層，而防止空氣被包入。可加入小量的光安定劑為紫外線吸收劑，例如羥基苯基苯並三唑，羥基苯基二苯甲酮，草醞胺或羥基苯基-s-三嗪型態。這些化合物可在使用或不使用立體障礙胺(HALS)情況下單獨使用或者混合使用。

此類吸收紫外線和光安定劑實例如下：

1. 2-(2'-羥基苯基)苯並三唑，例如：
- 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑；
- 2-(3',5'-二-三級-丁基-2'-羥基苯

五、發明說明 ()

基) 苯並三唑;

2 - (5' - 三級 - 丁基 - 2' - 羥基苯基) 苯並三
唑;

2 - (2' - 羥基 - 5' - (1, 1, 3, 3 - 四甲
基丁基) 苯基) 苯並三唑;

2 - (3' - 三級 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - 甲基
苯基) - 5 - 氯苯並三唑;

2 - (3' - 二級 - 丁基 - 5' - 三級 - 丁基 - 2'
- 羥基苯基) 苯並三唑;

2 - (2' - 羥基 - 4' - 辛氧苯基) 苯並三唑;

2 - (3', 5' - 二 - 三級 - 戊基 - 2' - 羥基苯
基) 苯並三唑;

2 - (3', 5' - 雙 (α, α - 甲基苄) - 2' -
羥基苯基) 苯並三唑;

2 - (3' - 三級 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - (2
- 辛基氧羰基乙基) 苯基) - 5 - 氯苯並三唑和 2 - (3
' - 三級 - 丁基 - 5' - [2 - (2 - 乙基己基氧基) 羰
基乙基] - 2' - 羥基苯基) - 5 - 氯苯並三唑的混合物
;

2 - (3' - 三級 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - (2
- 甲氧基羰基乙基) 苯基) - 5 氯苯並三唑;

2 - (3' - 三級 - 丁基 - 2' - 羥基 - 5' - (2
- 甲氧基羰基乙基) 苯基) 苯並三唑;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 ()

2 - (3 ' - 三級 - 丁基 - 2 ' - 經基 - 5 ' - (2 - 辛基氧基羰基乙基) 苯基) 苯並三唑 ;

2 - (3 ' - 三級 - 丁基 - 5 ' - [2 - (2 - 乙基己基氧基) 羰基乙基] - 2 ' - 經基苯基) 苯並三唑 ;

2 - (3 ' - 十二烷基 - 2 ' - 經基 - 5 ' - 甲氧苯基) 苯並三唑 ; 和

2 - (3 ' - 三級 - 丁基 - 2 ' - 經基 - 5 ' - (2 - 異辛基氧基羰基乙基) 苯基) 苯並三唑 ;

2 , 2 ' - 甲撐 - 雙 [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - 四甲基丁基) - 6 - 苯並三唑 - 2 - 基酚] ;

2 - (3 ' - 三級 - 丁基 - 5 ' - (2 - 甲氧基羰基乙基) - 2 ' - 經基苯基) 苯並三唑與聚乙二醇 300 的酯基轉移作用 ;

[R - C H ₂ C H ₂ - C O O (C H ₂) ₃] ₂ - , 其中 R 為 3 ' - 三級 - 丁基 - 4 ' - 經基 - 5 ' - 2 H - 苯並三唑 - 2 - 基苯基。

2 , 2 - 經基二苯甲酮，例如其 4 - 經基，4 - 甲氧基，4 - 辛基氧基，4 - 癸基氧基，4 - 十二烷基氧基，4 - 苄基氧基，4 , 2 ' , 4 ' - 三經基和 2 ' - 經基 - 4 , 4 ' - 二甲氧基的衍生物。

3 . 苯甲酸未取代或取代的酯，例如，4 - 三級 - 丁基 - 苯基水楊酸酯，苯基水楊酸酯，辛基苯基水楊酸酯，二苯甲醯間苯二酚，雙 (4 - 三級 - 丁基苯甲醯) 間苯二酚，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 ()

苯甲醯間苯二酚，2，4-二-三級-丁基苯基3，5-二-三級-丁基-4-羥基苯甲酸酯，十六烷基3，5-二-三級-丁基-4-羥基苯甲酸酯，十八烷基3，5-二-三級-丁基-4-羥基苯甲酸酯和2-甲基-4，6-二-三級-丁基苯基3，5-二-三級-丁基-4-羥基苯甲酸酯。

4. 丙烯酸酯，例如乙基和異辛基 α -氟基- β ， β -二苯基丙烯酸酯，甲基 α -碳甲氧基肉桂酸酯，甲基和丁基 α -氟基- β -甲基-對-甲氧基肉桂酸酯，，甲基- α -碳甲氧基-對-甲氧基肉桂酸酯和N-(β -碳甲氧基- β -氟基乙烯基)-2-甲基吡啶。

5. 立體障礙胺，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)癸二酸酯，雙(1，2，2，6，6-五甲基哌啶基)正-丁基-3，5-二-三級-丁基-4-羥基苄基丙二酸酯，1-羥基乙基-2，2，6，6-四甲基-4-羥基哌啶和琥珀酸的縮合產物，N，N'-雙(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺和4-三級-辛基胺基-2，6-二氯-1，3，5-三嗪的縮合產物，參(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基)氮基三醋酸酯，四(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基)-1，2，3，4-丁烷四醯酸酯，1，1'-(1，2-乙烷二基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

) 雙 (3 , 3 , 5 , 5 - 四甲基哌嗪酮) , 4 - 苯甲醯 -
 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 , 4 - 硬脂酸基氧基 - 2 ,
 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 , 雙 (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - 五
 甲基哌啶基) - 2 - 正 - 丁基 - 2 (2 - 羥基 - 3 , 5 -
 二 - 三級 - 苄基) 丙二酸酯 , 3 - 正 - 辛基 - 7 , 7 , 9
 , 9 - 四甲基 - 1 , 3 , 8 - 三嗪螺旋 [4 , 5] 癸烷 -
 2 , 4 - 二酮 , 雙 (1 - 辛基氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四
 甲基哌啶基) 癸二酸酯 , 雙 (1 - 辛基氧基 - 2 , 2 , 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) 六甲撐二胺和 4 -
 嗎啉基 - 2 , 6 - 二氯 - 1 , 3 , 5 - 三嗪的縮合產物 ,
 2 - 氯 - 4 , 6 - 雙 (4 - 正 - 丁基胺基 - 2 , 2 , 6 ,
 6 - 四甲基哌啶基) - 1 , 3 , 5 - 三嗪和 1 , 2 - 雙 (3 -
 胺基丙基胺基) 乙烷的縮合產物 , 2 - 氯 - 4 , 6 -
 二 (4 - 正 - 丁基胺基 , 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶基
) - 1 , 3 , 5 - 三嗪和 1 , 2 - 雙 (3 - 胺基丙基胺基
) 乙烷的縮合產物 , 8 - 乙醯基 - 3 - 十二烷基 - 7 , 7
 , 9 , 9 - 四甲基 - 1 , 3 , 8 - 三嗪螺旋 [4 , 5] 癸
 烷 - 2 , 4 - 二酮 , 3 - 十二基 - 1 - (2 , 2 , 6 , 6
 - 四甲基 - 4 - 哌啶基) 吡咯烷 - 2 , 5 - 二酮和 3 - 十
 二基 - 1 - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - 五甲基 - 4 - 哌啶基
) 吡咯烷 - 2 , 5 - 二酮。
 6 . 草醯胺 , 例如 , 4 , 4 ' - 二辛基氧基草醯替苯胺 ,

五、發明說明 ()

2, 2' - 二乙氧基草醯替苯胺, 2, 2' - 二辛基氧基 - 5, 5' - 二 - 三級 - 丁基草醯替苯胺, 2, 2' - 二 - 十二基氧基 - 5, 5' - 二 - 三級 - 丁基草醯替苯胺, 2 - 乙氧基 - 2' - 乙基 - 草醯替苯胺, N, N' - 雙 (3 - 二甲基胺基丙基) 草醯替苯胺, 2 - 乙氧基 - 5 - 三級 - 丁基 - 2' - 乙基草醯替苯胺和其與 2 - 乙氧基 - 2' - 乙基 - 5, 4' - 二 - 三級 - 丁基草醯替苯胺的混合物, 以及鄰、對 - 甲氧基 - 混合物和鄰、對 - 乙氧基 - 二取代草醯替苯胺混合物。

7. 2 - (2 - 羥基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 例如 2, 4, 6 - 參 (2 - 羥基 - 4 - 辛基氧基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - (2 - 羥基 - 4 - 辛基氧基苯基) - 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 - 丙基氧基苯基) - 6 (2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - (2 - 羥基 - 4 - 辛基氧基苯基) - 4, 6 - 雙 (4 - 甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - (2 - 羥基 - 4 - 十二基氧基苯基) - 4, 6 - 雙 (2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - (2 - 羥基 - 4 - (2 - 羥基 - 3 - 丁基氧丙氧基苯基) - 4, 6 - 雙 (2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 2 - (2 - 羥基 - 4 - (2 - 羥基 - 3 - 辛基氧丙氧基苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

基) - 4, 6 - 雙 (2, 4 - 二甲基苯基) - 1, 3, 5 - 三嗪, 和 2 - [4 - 十二基 / 十三氧基 (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。

8. 亞磷酸鹽和膦酸鹽, 例如三苯基亞磷酸鹽, 二苯基烷基亞磷酸鹽, 苯基二烷基亞磷酸鹽, 參 (壬基苯基) 亞磷酸鹽, 三月桂基亞磷酸鹽, 參十八基亞磷酸鹽, 二硬脂酸基季戊四醇二亞磷酸鹽, 參 (2, 4 - 二 - 三級 - 丁基苯基) 亞磷酸鹽, 二異癸基季戊四醇二亞磷酸鹽, 雙 (2, 4 - 二 - 三級 - 丁基苯基) 季戊四醇二亞磷酸鹽, 雙 (2, 6 - 二 - 三級 - 丁基 - 4 - 甲基苯基) 季戊四醇二亞磷酸鹽, 雙 - 異癸基氧季戊四醇二亞磷酸鹽, 雙 (2, 4 - 二 - 三級 - 丁基 - 6 - 甲基苯基) 季戊四醇二亞磷酸鹽, 雙 (2, 4, 6 - 參 - 三級 - 丁基苯基) 季戊四醇二亞磷酸鹽, 三硬脂酸山梨醇三亞磷酸鹽, 四 (2, 4 - 二 - 三級 - 丁基苯基) 4, 4' - 二苯撐二亞磷酸鹽, 6 - 異辛基氧基 - 2, 4, 8, 10 - 四 - 三級 - 丁基 - 1, 2 H - 二苯 [d, g] - 1, 3, 2 - 二噁膦辛 (2-oxaphosphocine) 和 6 - 氟 - 2, 4, 8, 10 - 四 - 三級 - 丁基 - 1, 2 - 甲基二苯 [g, d] - 1, 3, 2 - 二噁膦辛, 雙 (2, 4 - 二 - 三級 - 丁基 - 6 - 甲基苯基) 甲基亞磷酸鹽和雙 (2, 4 - 二 - 三級 - 丁基 - 甲基苯基) 乙基亞磷酸鹽。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

象

五、發明說明 ()

本發明也關於一種組成物，其含有額外選自羥基苯基苯並三唑，羥基苯基二甲苯酮，草醯胺或羥基苯基 - s - 三嗪化合物的添加劑，視需要在立體障礙胺中。

此類本發明的組成物較佳係用於製備可紫外線硬化粉體塗裝。

為了加速聚合反應的進行，可能添加胺如三乙醇胺，N - 甲基二乙醇胺，對二甲基胺基苯甲酸乙酯或 Michlers 酮。胺的作用可在添加二甲苯酮型態的芳香系酮而獲得增強。可作為氧清除劑的胺的實例為如 EP - A - 339841 所述的 N, N - 二烷基苯胺。光聚合反應也可以在添加轉移或增寬光譜敏度的光敏劑時得以加速。這些特別是芳香系羰基化合物，例如二甲苯酮衍生物，硫氧雜蒽酮 (thioxanthone) 衍生物，蒽醌 (anthraquinone) 衍生物和 3 - 醯基苦馬 (3-acylcoumarin) 染料和 3 - (芳基甲撐) 噻唑啉，也包括四溴螢光素 (eosin)，繞丹寧 (rhodanine) 和四碘螢光素 (erythrosine) 染料。硬化方法特別是在加入含顏料二氧化鈦組成物時獲得輔助，但也可以添加在熱條件下形成自由基的成份，例如偶氮化合物，如 2, 2' - 偶氮雙 (4 - 甲氧基 - 2, 4 - 二甲基戊腈) 或過氧化合物，例如過氧化氫或過氧碳酸鹽，例如三級丁基過氧化氫，如 EP - A 245639 所述。

本發明的組成物也可以包括光還原染料，例如氧雜蒽，苯並氧雜蒽，苯並硫氧雜蒽，噻嗪，焦寧 (pyronine)，

五、發明說明 ()

樸啉 (porphyrin) 或吡啶染料，和 / 或在光照下分解的三鹵甲基化合物。類似的組成物例如在 E P - A - 4 4 5 6 2 4 。

依應用的不同，其它傳統添加劑為光學增亮劑，填料，顏料，染料，濕潤劑或平坦助劑。厚的顏料塗覆可在添加玻璃微細珠或粉末玻璃纖維時合適的硬化，如 U S - A - 5 0 1 3 7 6 8 所述。

本發明也關於一種組成物，其包括成份 (a) 至少一可被乳化或溶於水中的乙烯系不飽和可光聚合化合物。

此型態的可光照硬化的水性預聚合物分散物有多種已上市的商品。此係表示水和至少一分散在其中的預聚合物的分散物。水在這些系統中的濃度例如為 5 到 8 0 % 重量，特別是 3 0 到 6 0 % 重量。可光照硬化預聚合物或預聚合物混合物的濃度例如為 9 5 到 2 0 % 重量，特別是 7 0 到 4 0 % 重量。所示水和預聚合物在這些組成物中的總百分率為 1 0 0，所加入的助劑數量依各種應用而定。

可光照硬化、水分散成膜預聚合物 (也經常可溶) 為水性預聚合物分散物，其本身為習知的單官能基或多官能基乙烯系不飽和預聚合物，可藉由自由基使其啟始反應，其每 1 0 0 克預聚合物含有例如 0 . 0 1 到 1 . 0 莫耳的可聚合雙鍵，平均分子量例如至少 4 0 0，特別是 5 0 0 到 1 0 0 0 0。然而，依所欲應用而定，高分子量預聚合物也適合使用。例如，可以使用含可聚合碳 - 碳雙鍵且最

五、發明說明 ()

大酸價為 10 的聚酯，含可聚合碳—碳雙鍵的聚醚，每個分子至少含二環氧化物的聚環氧化物與至少一個 α ， β -乙烯系不飽和羧酸的含羥基的反應產物，聚氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯和含丙烯基的 α ， β -乙烯系不飽和丙烯共聚物，如 EP-A-12339 所述。也可以使用這些預聚合物的混合物。同樣適合使用者為可聚合預聚合物，如 EP-A-33896 所述，其係為平均分子量至少 600，羧基含量為 0.2 到 15%，每 100 克預聚合物為 0.01 到 0.8 莫耳可聚合碳—碳雙鍵的可聚合預聚合物的硫醚加成物。其它以特殊烷基（甲基）丙烯酸酯聚合物為基礎的合適水性分散物記載於 EP-A-41125，製備於氨基甲酸丙烯酸酯的合適水分散性、可光照硬化預聚合物被揭示於 DE-A-2936039。

這些可光照硬化、水性預聚合物分物可含另外的添加劑，分散性助劑，乳化劑，抗氧化劑，光安定劑，染料，顏料，填料，例如滑石粉，石膏，二氧化矽，金紅石，碳黑，氧化鋅和氧化鐵，反應促進劑，自平劑，潤滑劑，濕潤劑，增稠劑，粗糙劑，消泡劑和其它慣用於表面塗覆技術的助劑。合適的分散性助劑為水溶性高分子量的含極性基有機化合物，例如聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮和纖維素醚。可作為乳化劑者為非離子性乳化劑，也可能為離子性乳化劑。

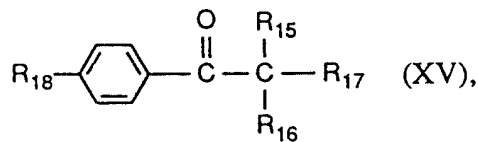
可光聚合組成物含有光起始劑 (b) 的有利數量為

五、發明說明 ()

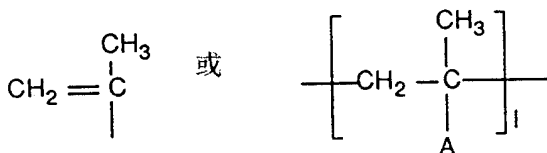
0.05 到 1.5 % 重量，較佳 0.1 到 5 % 重量，以組成物為基準。

在某些情況下使用二或多個本發明之光起始劑的混合物較為有利。當然，也可以使用與習知光起始劑所形成的混合物，例如與二苯甲酮，乙醯苯衍生物如 α -羥基環烷基苯基酮，二烷氧基乙醯苯， α -羥基乙醯苯， α -胺基乙醯苯，4-芳醯基-1,3-二噁茂烷，二苯乙醇酮烷基醚和聯苯醯縮醛，單醯基磷氧化物，雙醯基磷氧化物或鈦辛化物。當本發明之光起始劑係以混成系統被使用時，陽離子光起始劑如芳香系統或鎂鹽或環戊二烯鎂鐵 (I I) 錯合鹽與本發明的自由基硬化劑一起使用。

本發明也關於一種組成物，其中額外的光起始劑為式 (X V) 化合物



其中 R_{18} 為氫，($C_1 - C_{18}$) 烷基，($C_1 - C_{18}$) 烷氧基， $-OCH_2CH_2-OR_{19}$ ，



其中 l 為 2 到 10，

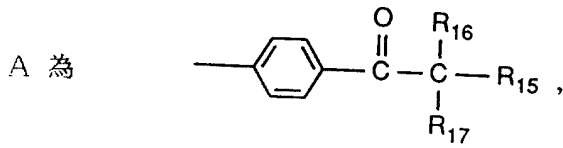
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

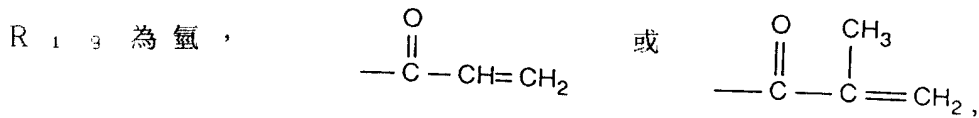
五、發明說明 ()



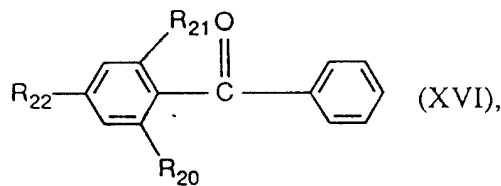
R₁₅ 和 R₁₆ 個自獨立為氫，(C₁ - C₆) 烷基，
 苯基，(C₁ - C₁₆) 烷氧基或
 -O(CH₂CH₂O)_q-(C₁ - C₁₆) 烷基，其中
 q 為 1 到 20，或者 R₁₅ 和 R₁₆ 一起與其所連接的碳
 原子形成環己環，

R₁₇ 為羥基，(C₁ - C₁₆) 烷氧基或
 -O(CH₂CH₂O)_q-(C₁ - C₁₆) 烷基，

R₁₅，R₁₆ 和 R₁₇ 不同時為 (C₁ - C₁₆)
 烷氧基或 -O(CH₂CH₂O)_q-(C₁ - C₁₆) 烷基，



和 / 或 額外的式 (XVI) 光起始劑



其中 R₂₀，R₂₁，R₂₂ 個自獨立為氫或甲基，或者
 額外光起始劑為式 (XV) 和 (XVI) 化合物的混合物
 。

除了個別的碳原子數以外，(C₁ - C₁₈) 烷基
 R₁₈，(C₁ - C₆) 烷基，R₁₅ 和 R₁₆ 和 (C₁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明 ()

- C₄) 烷基 R₁₇ 如 R₁ 所定義。

(C₁ - C₁₈) 烷氧基 R₁₈ 例如為支鏈或非支鏈烷氧基，如甲基氧基，乙基氧基，正丙基氧基，異丙基氧基，正丁基氧基，異丁基氧基，二級丁基氧基，三級丁基氧基，戊基氧基，己基氧基，庚基氧基，辛基氧基，2，4，4-三甲基戊-1-基氧基，2-乙基己基氧基，壬基氧基，癸基氧基，十二基氧基或十八基氧基。

除了適當的碳原子數以外，(C₁ - C₁₆) 烷氧基 R₁₅，R₁₆ 和 R₁₇ 定義同 R₁₈；較佳為癸基氧基，甲氧基或乙氧基，特別是甲氧基或乙氧基。

- O (CH₂ CH₂ O)_q - (C₁ - C₁₈) 烷基代表 1 到 20 個連續環氧乙烷單元，其鏈被 (C₁ - C₁₈) 烷基終結。q 較佳為 1 到 10，例如 1 到 8，特別是 1 到 6。環氧乙烷單元鏈較佳被 (C₁ - C₁₀) 烷基終結，例如被 (C₁ - C₈) 烷基終結，特別是 (C₁ - C₄) 烷基終結。

較佳的組成物在式 (XV) 中 R₁₅ 和 R₁₆ 個自獨立為 (C₁ - C₆) 烷基，或一起與其所連接的碳原子形成環己基環，R₁₇ 為經基。

另外較佳的組成物為其中式 (I) 化合物在與式 (XV) 和 / 或 (XVI) 的混合物中的比例為 5 到 95%，較佳為 5 到 50%。

其它重要的組成物為式 (XV) 中 R₁₅ 和 R₁₆ 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明()

相同或為甲基， R_{1-7} 為羥基或異丙氧基。

較佳者也為包括式 (I) 化合物以及含式 (X V I) 化合物的組成物，該組成物中式 (X V I) 中 R_{20} 和 R_{22} 為氫且 R_{21} 為甲基的式 (X V I) 化合物占 20 %，而其中 R_{20} ， R_{21} 和 R_{22} 為甲基的式 (X V I) 化合物占 80 %。

主要組成物為上述含式 (I)，(X V) 和 / 或 (X V I) 光起始劑混合物且在室溫下為液態者。

式 (X V) 和 (X V I) 化合物的製備係習知者，某些化合物已商品化。製備式 (X V) 寡聚化合物被敘述於，例如 E P - A - 0 1 6 1 4 6 3。敘述式 (X V I) 化合物的記述例如見於 E P - A - 2 0 9 8 3 1。

可光聚合組成物可用於各種用途，例如作為印墨，清漆或清塗覆，白漆，例如用於木材或金屬，作為塗覆組成物，其中用於紙，木材，金屬或塑膠，作為粉體塗裝，作為白天硬化塗覆，用於建築和路標，用於攝影複製方法，用於全像錄製材料，用於影像記錄方法或用於印刷板的製備，可用有機溶劑或水性鹼性溶媒加以顯影，用於製備網板印刷的光罩，作為牙科填補材料，作為膠粘劑，作為感壓粘膠，作為積層樹脂，作為蝕刻光阻或恆久光阻和用於電子電路的焊錫罩，藉整體硬化（紫外線硬化透明模具）或立體石印術用於製備三度空間物件，如美國專利第 4 5 7 5 3 3 0 所述，用於製備複合材料（例如苯乙烯系聚酯

五、發明說明()

，可含有玻璃纖維和其它助劑)和其它厚層組成物，用於塗覆或封膠電子元件或作為光學纖維的塗覆。本發明的化合物也可以作為乳化聚合的起始劑，作為固定液態結晶單體和寡聚物規則狀態之聚合反應的起始劑，作為染料固色於有機材料的起始劑，以及用於硬化粉體塗裝。

在表面塗覆方面，經常使用含多不飽和單體的預聚合物體的混合物，也含有單不飽和單體。此處的預聚合物主要是負責塗覆薄膜的性質，習知此技人士得以藉著改變預聚合物來影響硬化薄膜的性質。多不飽和單體作為交聯劑的作用使塗覆薄膜變成無法溶解。作為反應性稀釋劑的單不飽和單體不需要使用溶劑就能降低粘度。

不飽和聚酯樹脂大部份用於與單不飽和單體(較佳為苯乙烯)一起使用的二成份系統。對光阻而言，經常使用特定的單一成份系統，例如聚馬來醯亞胺，聚查康(polychalcone)或聚醯亞胺，如 DE - A 2308830 所述。

本發明的化合物和其混合物也可以作為可光照硬化粉體塗裝的自由基光起始劑或光起始劑系統。粉體塗裝可以固態樹脂和含反應性雙鍵的單體，例如馬來酸鹽乙烯基醚，丙烯酸酯，丙烯醯胺和其混合物。自由基紫外線粉體塗裝之調配有混合不飽和聚酯樹脂與固態丙烯醯胺(例如甲基丙烯醯胺乙二酸甲酯)以及與本發明的自由基光起始劑，如 "Radiation Curing of Powder Coating",

五、發明說明()

Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 by M. Wittig and Th. Gohmann 文獻中所記載。相似地，自由基紫外線硬化粉體塗裝的調配可以混合不飽和聚酯樹脂與固態丙烯酸酯，丙烯酸甲酯或乙烯基醚以及本發明的光起始劑（或光起始劑混合物）。紫外線硬化粉體塗裝也可以包括白色或著色顏料。因此，以金紅石為例，其使用濃度可高達 50% 重量，以期得到具備優良覆蓋能力的硬化粉體塗裝。此方法一般係包括靜電或磨擦靜電將粉末噴塗到基質上，例如金屬或木材，加熱熔化粉末，在形成平滑薄膜之後，使用紫外線和 / 或可見光（例如中壓汞燈，金屬鹵素燈或氙燈）以光照硬化塗覆。可光照硬化粉體塗裝的特殊優點是可以選擇性地延長粉末顆粒熔化之後流動時間，以確保形成平滑，高度光澤的塗覆。與熱硬化系統相反地，可光照硬化粉體塗裝之調配不會產生使用壽命縮短的不良效應，因此在相當低溫熔化。基於此原因，也適合作為熱敏性基質如木材或塑膠的塗覆。

除了本發明的光起始劑之外，粉體塗裝配方也可以含紫外線吸收劑，合適的實例列於前述的 1 - 8 項。

本發明的光硬化組成物適合作為所有類別基質的塗覆基質，例如木材，紡織物，紙，陶瓷，玻璃，塑膠如聚酯，聚乙烯對苯二甲酸酯，聚烯烴或纖維素醋酸酯，特別是薄膜形式者，也包括金屬如鋁，銅，鎳，鐵，鋅，鎂或鈷或砷化鎵，矽或二氧化矽，希望在其上加上一保護塗覆，

五、發明說明 ()

或者藉影像曝光形成影像。

對基質的塗覆可以將液態組成物，溶液或懸浮物施於基質上。選擇溶劑和濃度完全依組成物型態和塗覆程序而定。溶劑應為惰性，換言之，溶劑不應該與成份產生任何化學反應，應該能夠在塗覆作業之後以乾燥方法再度將其除去。合適的溶劑實例為酮，醚和酯，例如甲乙酮，異丁甲酮，環戊酮，環己酮，N-甲基吡咯烷酮，二噁烷，四氫呋喃，2-甲氧基乙醇，2-乙氧基乙醇，1-甲氧基-2-丙醇，1,2-二甲氧基乙烷，醋酸乙酯，醋酸正丁酯和3-乙氧基丙酸乙酯。使習知的塗覆方法，將溶液均勻地施於基質上，例如藉旋紡塗覆，浸漬塗覆，刀括塗覆，幕塗覆，刷塗，噴塗，特別是靜電噴塗，以及逆滾塗覆。也可能將光敏層施於暫時，彈性支撐物上，然後塗覆最後的基質，例如藉積層之層轉移塗覆銅積層電路。

施予數量（層厚度）和基質特性（層支撐）依所要應用而改變。塗覆厚度一般為約0.1微米到10微米以上。

本發明的光照敏化組成物可應用於負光阻，其具備非常高的光敏性且可以在水性鹼性溶媒中顯影而不會產生澎潤現象。該組成物適合作為電子光阻（電光阻，蝕刻光阻和焊錫光阻），製備印刷板如膠板印刷板或網板印刷成形物，也可作為化學碾製或作為製備積體電路的微光阻。塗覆基質的可能層支撐物和加工條件範圍相當廣泛。

五、發明說明 ()

攝影資料記錄用的層支撐物實例為塗覆聚酯，纖維素醋酸酯或塑膠的紙所製成的薄膜；用於膠板印刷板，特別是處理的鋁；用於製備印刷電路板，銅面積層板；以及用於製備積體電路，矽晶片。攝影材料和膠板印刷板的層厚度一般為約 0.5 微米到 10 微米，而印刷電路板為 0.4 微米到約 2 微米。

塗覆基質之後，一般用乾燥法除去溶劑，在基質上留下一層光阻。

“影像曝光”一詞係關於透過含預設圖形如幻燈片的光罩而曝光，由電腦控制的雷射光束在塗覆基質表面移動而產生影像，以電腦控制電子束加以照射。

材料影像曝光之後及顯影之前，進行短暫處理是有利的，其中只有曝光部份被熱硬化。使用溫度一般為 50℃ 到 150℃，較佳為 80℃ - 130℃；熱處理時間一般為 0.25 和 10 分鐘之間。

光硬化組成物也可以被用於製備印刷板或光阻的方法中，如 DE - A - 4013358 所述。在此方法中，組成物在影像光照之前，期間或之後曝光，曝光係在無光罩下以波長至少 400 nm 的可見光進行短時間者。

曝光和選擇性熱處理之後，光阻未曝光區域在習知方式中被顯影劑除去。

如同先前所述，本發明的組成物可被水性鹼性溶媒顯

五、發明說明()

影。合適的水性鹼性顯影劑溶液為，特別是四烷基氫氧化銨或鹼金屬矽酸鹽，磷酸鹽，氫氧化物和碳酸鹽的水性溶液。也可以視需要添加相當少量的潤濕劑和／或有機溶劑到這些溶液中。可添加少量到顯影劑的有機溶劑的典型實例為環己酮，2-乙氧基乙醇，甲苯，丙酮和此溶劑的混合物。

光硬化對印墨而言是十分重要的，因為結合劑的乾燥時間是圖形產品製備速率的重要因素，故應該在數分之一秒內。紫外線硬化墨對網板印刷而言尤其重要。

先前已經提過，本發明的混合物相當適合用於製備印刷板，其中，例如可溶性線性聚醯胺或苯乙烯／丁二烯或苯乙烯／異戊間二烯橡膠，聚丙烯酸酯或含羧基的聚甲基丙烯酸甲酯，聚乙烯基醇或氨基甲酸酯丙烯酸酯的混合物可與光聚合單體如丙烯醯胺，甲基丙烯醯胺，丙烯酸酯或丙烯酸甲酯以及光起始劑一起使用。從這些系統（乾式或濕式）所製備的薄膜和板經印刷母片的負（或正）片之曝光，未硬化部份接著被合適的溶劑沖洗掉。

光硬化應用的另一種領域是金屬塗覆，例如用於塗覆金屬片和金屬管，罐或瓶蓋，以及塑膠塗覆如聚氯乙烯壁或地板塗覆的光硬化。

紙塗覆的光硬化實例為無色的標籤，記錄套管或書本封面。

本發明化合物在硬化從複合組成物製成之成形物件的

五、發明說明 ()

應用上也一樣受到矚目。複合組成物係由自行支撐母質材料如玻璃纖維布所組成，該纖維布浸漬有光硬化配方。從此複合組成物所製成的成形物件具備高度機械安定性和抗機械性。本發明的化合物也可以用於模製 (moulding)，浸漬和塗覆組成物的光硬化劑，如 EP - A - 7086 所述。此類組成物的實例為微細塗覆樹脂，其硬化活性和耐黃化或纖維補強模製如平面或縱長或橫向褶皺 (corrugation) 光擴散片應用上有著嚴格的規定。製備此類模製物的方法，例如手積層，噴塗積層，離心或纏繞成形方法，例如被敘於 P.H. Selden 的 "Glasfaserverstärkte Kunststoffe" [Glass fibre-reinforced plastics] page 610, Springer Verlag Berlin-Hdidelberg-New York 1967。可由此方法所製備的物件實例為兩側塗覆有玻璃纖維補強塑膠的船，粗紙板或膠合板，管路，容器和類似物。其它模製，浸漬和塗覆組成物的實例為用於含玻璃纖維模製物 (GRP) 的不飽和聚酯樹脂微細塗覆，例如褶皺板和紙積層物。紙積層物也可以以尿素或三聚氰醯胺樹脂。微細塗覆係於製備積層物之前被塗覆於支撐物 (例如薄膜) 之上。本發明的可光硬化組成物也可用於灌注樹脂或用於封膠物件如電子元件和類似物。如傳統紫外線硬化般的使用中等壓力汞燈進行硬化。然而，強度較小的燈特別重要，例如 TL 40W / 03 或 TL 40W / 05 型態。這些燈的強度約略相當於太陽光。直接的陽光照射也可以用來進行硬

五、發明說明()

化。其另外的優點是複合組成物可在部份硬化塑膠狀態中從光源中被除去，也可能變形。接著進行硬化使硬化完全。

同樣重要的是用於影像方法和資料載體的光學製備的可光硬化組成物。在這些應用當中，施於支撐物上的塗覆（濕式或乾式）透過光罩被紫外線或可見光照射（如以上所述），未曝光的塗覆區域在溶劑（等於顯影劑）處理之後被除去。可光硬化層也可藉由電沈積被施於金屬上。曝光區域被交聯／聚合，因此變為無法溶解，而留在支撐物上。若進行適當的著色，便形成可見影像。如果支撐物為金屬化層，則未曝光區域的金屬可藉由蝕刻在曝光和顯影之後被除去，或者藉由電鍍而增加厚度。在這種方式中，可製備印刷電路板和光阻。

本發明組成物的光敏性一般在紫外線區域（約200nm）到約600nm，因此其範圍相當廣泛。合適的光照射例如包括太陽光或人造光。因此，許多不同型態的光源都可供使用。點光源和平面照射器（燈毯）都適合。可用者實例為碳弧燈，氬弧燈，中壓、高壓和低壓汞燈，視需要摻點金屬鹵化物，微波刺激金屬蒸氣燈，excimer燈，超光化螢光管，螢光燈，白熾氬燈，電子閃光燈，攝影探照燈，同步加速器所產生的電子束和X射線，雷射電漿。燈與被塗覆的本發明基質之間的距離隨著應用及燈型態和／或功率而改變，例如2公分到150公分之間。特別

五、發明說明()

合適為雷射光源，例如 excimer 雷射，如 krypton F 雷射 (248 nm 曝光)。可見光範圍的雷射也可供使用。在此種情況下，本發明材料的高敏性更形重要。藉由此種方法，可能製備電子業界的印刷電路板，石版印刷膠板印刷板或凸版印刷板以及攝影影像記錄材料。

白天或相當白天的光源係指波長為 300 到 500 nm 的光照。在本說明書中，特別需要使用波長為 350 到 450 nm 的光照來進行硬化。本發明與傳統高強度光照的紫外線硬化不同之處，在於白天硬化的硬化效果係以長時間的低強度光照而完成的。此類光照的實例為太陽光以及相當於白天的光照源。太陽光與紫外線常用和習用的人造光的不同之處在於其光譜組成物和強度。本發明所用的雙膦基磷氧化物的吸收特性和形成自由基性質特別適合以太陽光為天然光照來源來硬化。

本發明方法所採用的二聚合雙膦基磷氧化物在 1 - 120 分鐘，如 1 - 60 分鐘，1 - 30 分鐘，特別是 1 - 15 分鐘的白天光源或相當於白天光照光源之下使表面變得沒有粘性。可用來進行硬化的光照強度為 10 - 30 mW / cm²，較佳為 10 - 20 mW / cm²。另一方面，常為紫外線硬化所用的人造照射器的強度在紫外線區域大於 50 mW / cm²。相當白天的人造光源一詞（如可供本發明方法所用者）指的是低強度照射器，例如某些螢光燈如 TL05 菲立甫特殊螢光燈或 TL09 菲立甫特

五、發明說明 ()

殊燈。

因此，本發明也關於式 I 中 R_{11} 和 R_{14} 為 $(C_1 - C_4)$ 烷基和 R_{12} 和 R_{13} 為氫， $(C_1 - C_4)$ 烷基， $(C_1 - C_4)$ 烷氧基或氮的化合物在硬化乙烯系不飽和化合物的應用，其係使用白天或相當於白天光源進行的，也關於一種硬化乙烯系不飽和可聚合化合物的方法，其包括添加至少一式 I 中 R_{11} 和 R_{14} 為 $(C_1 - C_4)$ 烷基和 R_{12} 和 R_{13} 為氫， $(C_1 - C_4)$ 烷基， $(C_1 - C_4)$ 烷氧基或氮的化合物到這些化合物，並以白天和 / 或相當於白天光源來照射此組成物。

此應用或方法的較佳化合物為式 I 中 Z 為氧， R_{11} 和 R_{14} 為甲基， R_{12} 和 R_{13} 為氫或甲基者。

本發明同樣地關於式 I 中 R_{11} 和 R_{14} 為 $(C_1 - C_4)$ 烷基和 R_{12} 和 R_{13} 為氫， $(C_1 - C_4)$ 烷基， $(C_1 - C_4)$ 烷氧基或氮的化合物在硬化複合組成物製成成形物件的應用，以及一種上述式 I 化合物之複合組成物製成成形物件硬化的方法。

本發明也關於一種本發明的組成物在製備塗覆物質的應用，特別是木材塗覆和金屬塗覆所用白漆，或者清澈塗覆材料，用於製備著有色顏料的塗覆材料，用於製備清澈或上顏料水性分散物，用於製備印墨，製備粉體塗裝，用於整體硬化或立體石印術來製備三度空間物件，製備牙料填補組成物，製備印刷板，製備用於網板印刷的光罩，用

五、發明說明()

於製備用於印刷電路板的光阻，用於製備接著劑，作為光纖的塗覆或電子元件封膠的塗覆。

本發明另外也關於一種光聚合含乙烯系不飽和雙鍵化合物的方法，其包括對上述組成物照射200到600nm的光線。

本發明的方法也被用來製備塗覆物質，特別是木材塗覆和金屬塗覆所用白漆，或者清澈塗覆材料，用於製備著有色顏料的塗覆材料，用於製備清澈或上顏料水性分散物，用於製備印墨，用於製備粉體塗裝，用於製備白天硬化結構塗覆和路標所用的塗覆物質，用於製備牙料填補組成物，製備印刷板，製備用於網板印刷的光罩，用於製備印刷電路板的光阻，用於製備接著劑，用於製備光纖的塗覆，用於製備電子元件的塗覆或封膠，以及整體硬化或立體石印術的方法。

本發明同樣的關於一種至少被塗覆一面上述組成物的塗覆基質，以及一種照像製備凸版影像的方法，其中將塗覆基質接受影像曝光，然後未曝光區域被溶劑除去。

以下實例接著更詳細地說明本發明。若沒有另外說明，後文和專利申請專利範圍中的份，百分比均以重量表示。

實例1(方法A)：

製備1,10-雙[雙(2,4,6-三甲基苯醯基)膦氧化物]癸烷

五、發明說明()

0 °C，氮氣中，在30分鐘內將156.4毫升(0.25莫耳)的1.6M丁基鋰滴加到25.3克(0.25莫耳)二異丙基胺在100毫升四氫呋喃(THF)中所形成的溶液中。在-20°C到-30°C，將此溶液滴加到45.7克(0.25莫耳)2,4,6-三甲基苯醯基氯化物和12.9克(0.0625莫耳)1,10雙(膦基)癸烷在200毫升四氫呋喃中所形成的溶液。此混合物在-30°C攪拌2小時，然後讓黃色溶液加熱到室溫，以水沖洗一次。有機相被硫酸鎂乾燥，過濾，在旋轉蒸發器中濃縮。殘留物溶於200毫升甲苯，加入14.2克(0.125莫耳)的30%強度的過氧化氫。反應混合物在50°C攪拌2小時，然後用水和飽和碳酸氫鈉溶液沖洗，以硫酸鎂乾燥，過濾，在旋轉蒸發器濃縮。以層析術(沖提液為己烷/醋酸乙酯為3:1)純化，接著以己烷進行結晶，得到16.1克(31.3%理論值)的黃色粉末標題化合物，熔點為94-95°C。

元素分析：

計算：碳73.15% 氫7.61%

實際：碳73.03% 氫7.68%

實例2(方法B)

製備1,6-雙〔雙(2,6-二甲氧基苯醯基)膦氧化物〕己烷

6.8克(0.045莫耳，甲苯中50%強度)的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明()

1,6-雙(膦基)己烷和18.2克(0.18莫耳)三乙基胺的混合物在90℃-100℃滴加到36.0克(0.18莫耳)2,6-二甲氧基苯醌基氯化物在400毫升甲苯中所形成的溶液中。此混合物在90℃-100℃攪拌6小時，然後讓形成的懸浮物冷卻到室溫，以甲苯稀釋，以水沖洗一次，再以碳酸氫鈉溶液沖洗一次。將10.2克(0.09莫耳)的30%強度過氧化氫加入有機相，混合物在60℃攪拌2小時。然後用水和飽和碳酸氫鈉溶液沖洗，被硫酸鎂乾燥，過濾，在旋轉蒸發器中濃縮。以醋酸乙酯進行結晶，得到10.9克(28.9%理論值)的黃色粉末標題化合物，熔點為219-220℃。

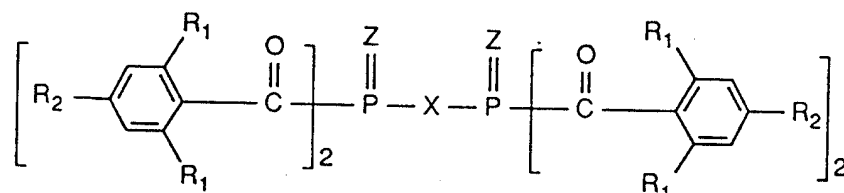
元素分析：計算：碳60.14% 氫5.77%

實際：碳59.37% 氫5.83%

實例3-7

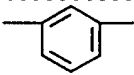
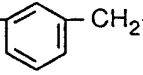
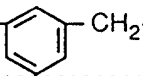

依上述方法A或B製備實例3-7的化合物。

化合物，個別製備方法及物理數據如以下表1所示



五、發明說明 ()

表 1

實例	R ₁	R ₂	X	Z	製備	熔點 [°C]	元素分析	
							[%]	計算值 實際值
1	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₁₀ -	O	A	94-95	73.15 73.03	7.61 7.68
2	OCH ₃	H	-(CH ₂) ₆ -	O	B	219-220	60.14 59.37	5.77 5.83
3	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-	O	A	60	71.53 71.10	7.09 7.06
4	OCH ₃	H		S	A	126	58.47 58.21	4.67 5.15
5	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -  -CH ₂ -	O	A	70	73.27 72.90	6.66 7.10
6	Cl	H	-CH ₂ -  -CH ₂ -	O	A, B	187	48.36 48.45	2.25 2.50
7	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -  -CH ₂ -	O	A	181	72.71 72.52	7.37 7.39

實例 8

聚酯丙烯酸酯白漆的反應性

紫外線硬化白漆係製備於以下成份

67.5份聚酯丙烯酸酯寡聚物 (® Ebecryl 830,

UCB, Belgium);

五、發明說明 ()

5 · 0 份 己 二 醇 二 丙 烯 酸 酯 ；

2 · 5 份 三 羥 甲 基 丙 烷 三 丙 烯 酸 酯 ；

2 5 · 0 份 金 紅 石 二 氧 化 鈦 (® R-TC2, Tiioxide, France)。

接受試驗的本發明化合物以 2 % 重量的濃度加入此配方中。

使用 1 0 0 微米間隙的刮刀將漆塗於塗覆線圈鋁板，然後使漆硬化。硬化作業係將樣品置於 8 0 瓦 / 公分中壓汞燈 (Hanovia, USA) 底下的速度為 1 0 米 / 分鐘之輸送帶上進行的。測定達到防塗狀態需要輸送的次數。測定 König 擺錘硬度 (DIN 53157)，擺錘硬度係測定組成物是否完全硬化。數值愈高，硬化愈有效。首次測定擺錘硬度之後，塗覆在 6 盞 T L 4 0 W / 0 3 (菲立甫，最大照射量在 4 3 0 n m) 燈進行後照射，1 5 分鐘後，再度測定擺錘硬度。結果如表 2 所示。

表 2

實例組成物	防塗 [x. 10m/min]	擺錘硬度	
		立即	15分鐘後
1	2	113	163
2	3	118	146
3	3	118	133

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明()

實例 9

聚酯丙烯酸酯白漆的反應性

重覆實例 8 的試驗方法，然而所加入的光起始劑為 75% 的 1-苯醌基-1-羥基-1-甲基乙烷和 25% 實例 1 化合物的混合物，其結果如以下表 3 所示。

表 3

防塗 [x. 10m/min]	擺錘硬度	
	立即	15分鐘後
1	68	132

實例 10

白漆的硬化

白漆係製備於 75 份的以下配方

99.5% 的 ® Roskydal UV 502 A (不飽和聚酯在苯乙烯中的溶液, Bayer);

0.5% 的 ® Byk 300 (自平助劑, Byk-Mallinckrodt)

;

25.0% 的 ® R-TC2 (二氧化鈦, Tioxide)。

實例 1 的光起始劑以 2% 重量的濃度加入此配方中。使用 150 微米間隙的刮刀將此配方塗覆於粗紙板上，硬化之前，將塗覆的紙板 22 °C 貯存 1 分鐘。然後在速度為 6 米/分鐘或 3 米/分鐘輸送帶上接受 120 瓦/公分熔

五、發明說明 ()

解 D 和 80 瓦 / 公分中壓汞燈 (Hanovia USA) 的聯合燈的照射。然後測定 Konig 擺錘硬度，結果如以下表 4 所示。

表 4

擺錘硬度	
6 米 / 分鐘硬化後	3 米 / 分鐘硬化後
6 2	1 1 0

實例 1 1

白漆之硬化

如實例 1 所述將 2 % 重量的 75 % 1 - 苯醌基 - 1 - 甲基乙烷和 25 % 實例 1 化合物之混合物作為光起始劑而加入如實例 1 0 所述配方中。使用 150 微米間隙的刮刀將此配方塗覆於粗紙板上，硬化之前，將塗覆的紙板 22 °C 貯存 1.5 分鐘。然後在速度為 3 米 / 分鐘輸送帶上接受 120 瓦 / 公分溶解 D 和 80 瓦 / 公分中壓汞燈 (Hanovia USA) 的聯合燈照射。然後測定的 Konig 擺錘硬度為 6 1。

實例 1 2

白漆的硬化

使用 150 微米間隙的刮刀將實例 1 0 所述的組成物塗於粗紙板上，接受陽光曝曬，10 分鐘之後得到不呈粘性的表面。

五、發明說明()

實例 1 3

從複合組成物製成成形元件的硬化

一 配方係製備於

98.0 份的不飽和聚酯 / 苯乙烯 Roskydal 500A
(Bayer, Germany);

1.5 份的 1 - 苯醌基 - 1 - 羥基 - 1 - 甲基乙烷 ®
Darocur 1173 (Ciba, Switzerland);

0.5 份本發明實例 1 的光起始劑 (1), 實例 3 的
起始劑 (2) 的以及實例 5 的起始劑 (3)。

作為母質材料的相當鬆弛的玻璃纖維布被置入管狀模
子中 (直徑為 9 公分), 使該母質浸漬於配方中。玻璃纖
維布對配方的重量比例為 1 : 2。完全硬化係以菲立甫 T
L 4 0 W 0 3 燈加以照射而進行的。所製得的成形元件具
備高機械安定性和負載安定性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

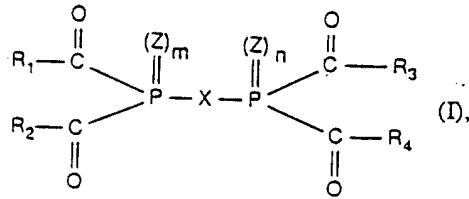
訂

頁

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

二聚合雙膦基磷，其氧化物和硫化物

一種下式化合物



其中

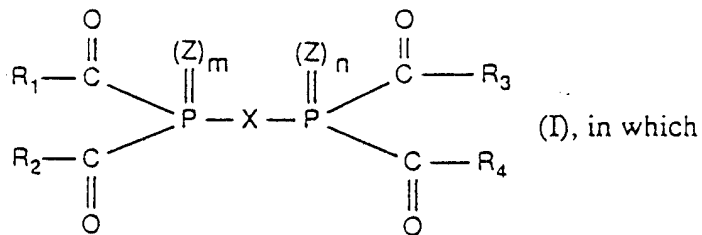
Z 為 氧 或 硫，

n 和 m 個 自 獨 立 為 0 或 1，

英文發明摘要 (發明之名稱:)

Dimeric bisacylphosphines, oxides and sulfides

Compounds of the formula I



Z is oxygen or sulfur,

n and m are independently of one another 0 or 1,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 和 X 如申請專利範圍第 1 項所定義, 該化合物適合作為乙烯系不飽和化合物聚合反應的光起始劑。

英文發明摘要(發明之名稱:)

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 and X are as defined in claim 1, are suitable as photoinitiators for the polymerization of ethylenically unsaturated compounds.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

修正
86. 1. 9 補充

303379

申請日期	84. 02. 11
案 號	84101196
類 別	Coek 3/0

Int. Cl.⁶

A4
C4

303379

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

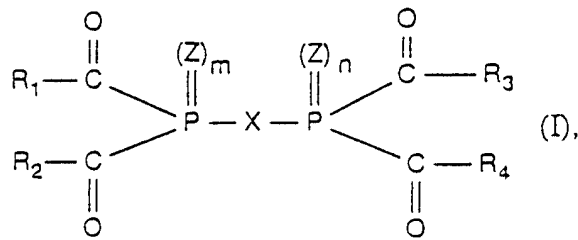
一、發明 名稱	中 文	二聚合雙鹼基磷，其氧化物和硫化物
	英 文	<u>Dimeric bisacylphosphines, oxides and sulfides</u>
二、發明 創作人	姓 名	1. 大衛 . G. 列 帕 德 2. 曼 富 列 德 . 柯 樂
	國 籍	1. 瑞 士 2. 德 國
	住、居所	1. 瑞 士 1723 瑪 利 , 布 基 隆 路 6 號 2. 德 國 79108 美 萊 堡 , 凱 勒 街 15 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽 巴 特 用 化 學 品 控 股 公 司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞 士 CH-4057 巴 賽 爾 城 , 克 律 貝 141 號
	代 表 人 姓 名	1. 瓦 特 . 克 雷 懷 2. 漢 斯 - 培 特 . 威 特 林

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

六、申請專利範圍

1. 一種式 I 化合物



其中

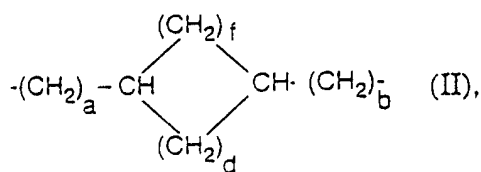
Z 為氧或硫，

n 和 m 個自獨立為 0 或 1，

R₁，R₂，R₃ 和 R₄ 為被 (C₁ - C₁₂) 烷基，
(C₁ - C₁₂) 烷氧基和 / 或鹵素取代的苯基，

X 為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₈) 烷撐，

或 X 為式 (II)



其中

a 和 b 為 1，d 和 f 的總和為 3 到 8，d 和 f 不為 0

，或

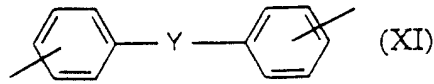
X 為苯撐或苯撐二甲基，或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

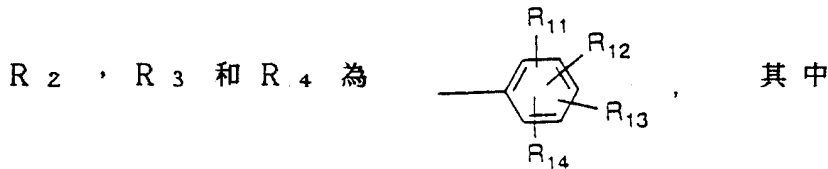
六、申請專利範圍

X 為式 (X I)



Y 為單鍵。

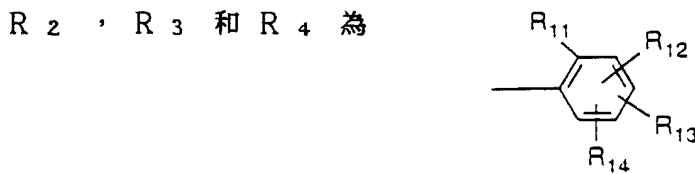
2. 如申請專利範圍第 1 項的式 I 化合物，其中 R_1 ，



R_{11} 為 (C₁ - C₈) 烷基，(C₁ - C₈) 烷氧基，或鹵素， R_{12} ， R_{13} 和 R_{14} 為氫，(C₁ - C₈) 烷基，

X 為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₈) 烷撐，或 X 為式 (I I) 或 (X I)，或 X 為苯撐或苯撐二甲基。

3. 如申請專利範圍第 1 項的式 I 化合物，其中 R_1 ，



R_{11} 為 (C₁ - C₄) 烷基，(C₁ - C₄) 烷氧基或鹵素，

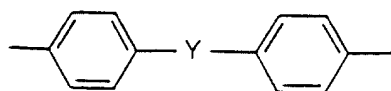
R_{12} ， R_{13} 和 R_{14} 為氫，(C₁ - C₄) 烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣 訂

六、申請專利範圍

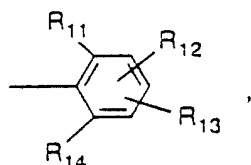
X 為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₂) 烷撐，或 X 為



或 X 為苯撐，或為苯撐二甲基。

4. 如申請專利範圍第 1 項的式 I 化合物，其中 R₁，

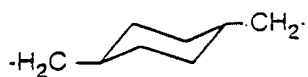
R₂，R₃ 和 R₄ 為



其中 R₁₁ 和 R₁₄ 為 (C₁ - C₄) 烷基，(C₁ - C₄) 烷氧基，或鹵素，

R₁₂ 和 R₁₃ 個自獨立為氫，(C₁ - C₄) 烷基，

X 為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₂) 烷撐，或 X 為



或為式 (X I')，苯撐或苯

撐二甲基，

Y 為單鍵。

5. 如申請專利範圍第 1 項的式 I 化合物，其中 R₁，

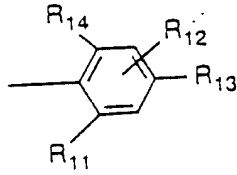
R₂，R₃ 和 R₄ 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

六、申請專利範圍

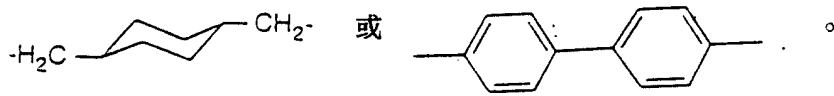


其中 R_{11} 和 R_{14} 為 (C₁ - C₄) 烷基，

R_{12} 和 R_{13} 個自獨立為 (C₁ - C₄) 烷基，

X 為直鏈或支鏈的 (C₁ - C₁₂) 烷撐，或為苯撐

，或 X 為



6. 如申請專利範圍第 5 項的式 I 化合物，其中 R_{12} 為

氫，X 為苯撐，或苯撐二甲基，或 X 為

。

7. 如申請專利範圍第 1 到 6 項中任一項的化合物，其中

R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 為相同者。

8. 如申請專利範圍第 1 到 6 項中任一項的化合物，其中

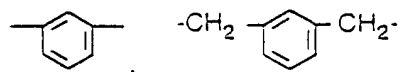
Z 為氧，n 和 m 為 1。

9. 如申請專利範圍第 1 項的化合物，其中

Z 為氧，n 和 m 為 1，

R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 為相同或為被甲基，氫或甲
氧基取代二或三次的苯基，和

X 為 (C₄ - C₁₂) 烷撐，



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍



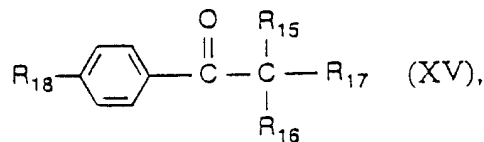
10. 一種可光聚合組成物，該組成物包括

(a) 75 - 98% 至少一乙烯系不飽和可光聚合化合物，其係選自聚酯丙烯酸酯，多元醇丙烯酸酯，不飽和聚酯和苯乙烯，和

(b) 0.05 到 15% 作為光起始劑的至少一如申請專利範圍第 1 項的式 I 化合物，以組成物為基準。

11. 如申請專利範圍第 10 項的組成物，其中除了成份 (b) 以外尚包括其它光起始劑和 / 或添加劑。

12. 如申請專利範圍第 11 項的組成物，其中額外的光起始劑為式 (XV) 化合物



其中 R_{18} 為氫，

R_{15} 和 R_{16} 為 ($\text{C}_1 - \text{C}_6$) 烷基或 R_{15} 和 R_{16} 一起與其所連接的碳原子形成環己環，和

R_{17} 為羥基。

13. 如申請專利範圍第 1 項的式 I 化合物，其係作為乙烯系不飽和化合物的光聚合反應的光起始劑。

14. 一種光聚合含乙烯系不飽和雙鍵化合物的方法，該不飽和雙鍵係選自聚酯丙烯酸酯，多元醇丙烯酸酯，不飽和聚酯和苯乙烯，其包括對如申請專利範圍第 10 到 12

六、申請專利範圍

項中任一項組成物照射 200 到 600 nm 的光線。

15. 如申請專利範圍第 10 到 12 項中任一項的組成物，其係用於製備塗覆物質，特別是木材塗覆和金屬塗覆所用白漆，或者清澈塗覆材料，用於製備著有色顏料的塗覆材料，用於製備清澈或上顏料水性分散物，用於製備印墨，製備粉體塗裝，用於整體硬化或立體石印術來製備三度空間物件，製備牙科填補組成物，製備印刷板，製備用於網板印刷的光罩，用於製備印刷電路板的光阻，用於製備接著劑，作為光纖的塗覆或電子元件封膠的塗覆。

16. 如申請專利範圍第 14 項的方法，其係用於製備塗覆物質，特別是木材塗覆和金屬塗覆所用白漆，或者清澈塗覆材料，用於製備著有色顏料的塗覆材料，用於製備清澈或上顏料水性分散物，用於製備印墨，用於製備粉體塗裝，用於製備白天硬化結構塗覆和路標所用的塗覆物質，用於製備牙科填補組成物，製備印刷板，製備用於網板印刷的光罩，用於製備印刷電路板的光阻，用於製備接著劑，用於製備光纖的塗覆，用於製備電子元件的塗覆或封膠。

17. 如申請專利範圍第 1 項的式 I 化合物，其中 R_{11} 和 R_{14} 為 $(C_1 - C_4)$ 烷基且 R_{12} 和 R_{13} 為氫， $(C_1 - C_4)$ 烷基，其係用於硬化從複合組成物製成的成形元件。

18. 如申請專利範圍第 14 項的方法，其係使用整體硬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

六、申請專利範圍

化或立體石印術。

1 9 . 如申請專利範圍第 5 項的式 I 化合物，其中 R_{11} 和 R_{14} 為 $(C_1 - C_4)$ 烷基且 R_{12} 和 R_{13} 為氫， $(C_1 - C_4)$ 烷基，其係在使用白天或相當於白天光源來硬化乙烯系不飽和化合物。

2.0 . 一種硬化乙烯系不飽和可聚合化合物的方法，該不飽和雙鍵係選自聚酯丙烯酸酯，多元醇丙烯酸酯，不飽和聚酯和苯乙烯，其包括添加 0.05 至 15% 至少一如申請專利範圍第 5 項的式 I 光起始劑到這些化合物，其中 R_{11} 和 R_{14} 為 $(C_1 - C_4)$ 烷基且 R_{12} 和 R_{13} 為氫或 $(C_1 - C_4)$ 烷基，以白天和 / 或相當於白天光源來照射該組成物。

2 1 . 如申請專利範圍第 1 0 到 1 2 項中任一項的組成物，其中組成物被塗覆於至少一基質表面。

2 2 . 如申請專利範圍第 2 1 項的組成物，其中被塗覆的基質接受影像曝光，然後未曝光區域被溶劑除去。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂