

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

歐洲 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

2001.08.17 01119912.2

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

本發明係關於一種製備包括至少一種丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基、至少一種線狀碳酸酯基、及至少一種 5-員環狀碳酸酯基之化合物之方法。本發明亦關於此化合物之用途。

已知包括丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基、線狀碳酸酯基、及 5-員環狀碳酸酯基之化合物用於輻射可固化組成物。可藉紫外線或藉加速電子束固化之組成物已在許多領域發現廣泛範圍之應用，例如，作為用於保護及裝飾大部份各種基質（如玻璃、金屬、塑膠、紙）之塗料、清漆與油漆，作為可藉紫外線固化之印刷清漆與墨水，或作為層合物之黏著劑等。

比較熱可固化組成物，輻射可固化組成物具有許多優點。與熱固性組成物相反，這些組成物不含溶劑，因為選擇其組分使得其均在固化時幾乎完全聚合；以此方式，排除環境污染之重要來源。其次，輻射固化需要比蒸發溶劑及固化熱固性組成物所需之熱少之能量，其表示重大之能量節省；此固化模式亦具有可在低溫實行之優點，因此可塗覆熱敏感性基質。此外，在許多應用中，輻射可固化組成物亦以非常高之製造速率及連續地作業，因為這些組成物在不到數秒固化，而熱可固化組成物則非如此。此外，這些輻射可固化組成物經常可得到其他型式之組成物無法得到之性能。

經輻射引發自由基聚合而固化之組成物通常含以下 3 種反應性成分至少之一：

五、發明說明 (2)

1°) 一或更多種輻射聚合反應性低聚物或預聚物，其分子量通常低於 10,000 及其在鏈端或沿鏈橫向具有丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、或烯丙基。

2°) 一或更多種聚乙烯系不飽和反應性單體，其含至少兩個乙烯系不飽和基。這些反心性單體較佳為低分子量多醇之二丙烯酸酯或緊丙烯酸酯。這些反應性單體之重要角色為可視意圖之工業應用調整黏度。

3°) 一或更多種單乙烯系不飽和反應性單體，其每個分子僅含一個乙烯系不飽和基。此單體之實例為單羥基或多羥基脂族醇之單丙烯酸酯或單甲基丙烯酸酯。此單體之其他實例為苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、N-乙烯-2-吡咯啉酮、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡啶等。將這些單體加入組成物作為反應性稀釋劑以降低黏度。這些單體亦可對得到之最終塗層之物理及化學性質具有重大之影響。用於輻射可固化組成物之反應性單體應具有以下之性質

- 低毒性
- 低揮發性與味道
- 低黏度
- 高反應性。

然而，目前之商業可得系統從未同時完全滿足這些先決條件。因而通常必須與這些系統折衷，

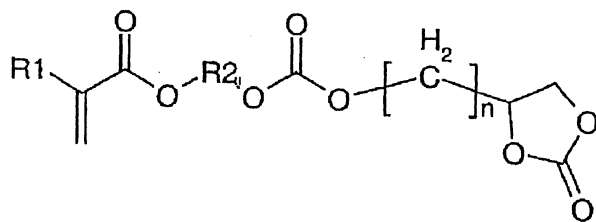
- 在指定之單體含量，單體之黏度越低，調配物之反應性越低，及

五、發明說明 (3)

- 單體之黏度越低，揮發性越高及人嗅覺臨界值越低。

除了上述之反應性成分，輻射可固化組成物最後可含各種輔助組分以使其適合各技術應用。視情況地，將通常帶有三級胺之光引發劑加入組成物，使得在紫外線輻射之影響下，光引發劑製造引發組成物交聯(固化)之自由基。例如，光引發劑為二苯基酮、二苯乙二酮二甲基縮酮、9-氧三苯并硫派喃等。

歐洲專利申請案 EP 0 406 057 敘述一種包括通式如下之碳酸酯(甲基)丙烯酸化合物之輻射可固化組成物：



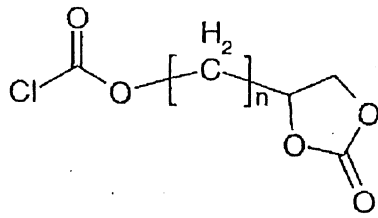
其中 R1=H 或 CH3, R2=具有 2 至 6 個 C 原子之伸烷基或二醚鏈， $1 \leq n \leq 6$ 。在文件中解釋這些低黏性化合物可在輻射可固化組成物中作為反應性稀釋劑，可得到顯著優異之輻射交聯速率。EP 0 406 057 專利解釋，此化合物及對應之可輻射交聯組成物對輻射之非常高反應性，使其在引發劑存在下使用光交聯時可降低引發劑量，同時保持非常短之曝光時間。此引發劑節省在使用如二苯基酮/三級胺或 9-氧二苯并硫派喃/三級胺之系統之情形為明顯的，因為其可大幅降低所需胺之比例。現在已知，除了味道令人不悅，胺之存在造成黃化及塗層硬度之

五、發明說明 (4)

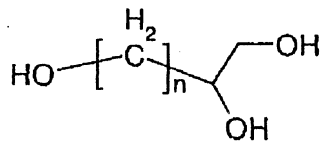
大幅降低。

依照 EP 0 406 057 專利，碳酸酯(甲基)丙烯酸化合物藉二步驟方法合成：

1/下式之氯甲酸酯之合成：

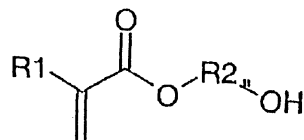


其係藉由對應三醇之完全光氣化：



(EP 0 406 057 專利提及，三醇本身係藉由如美國專利 2,446,145 所述之已知方法製備。)

2/氯甲酸酯與(甲基)丙烯酸羥基烷酯在 0°C 二氯甲烷中之反應：



然而，此方法具有缺點，主要如下：

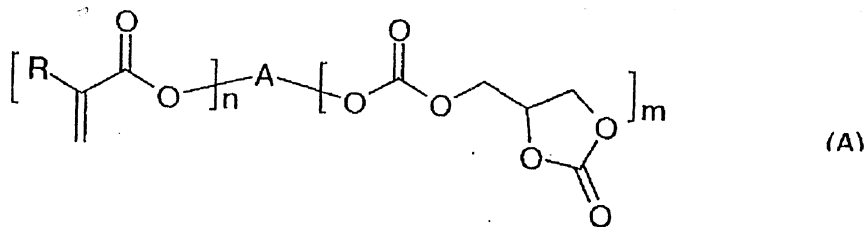
- 在步驟 1 使用光氣，其為僅可經昂貴之安檢裝置與安

五、發明說明 (5)

全步驟使用之高毒性物質。

- 產生腐蝕性 HCl，其造成在步驟 2 時需要在低於室溫作業。HCl 在維持低於 5°C 之反應溫度藉逐滴加入之三級胺(例如，吡啶)中和。

美國專利 6,001,535 敘述式 (A) 之多(甲基)丙烯酸酯化合物，其適合用於製造感光記錄材料，例如，製造印刷膠板。此多(甲基)丙烯酸酯化合物具有式 (A)：



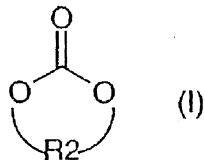
其中 R = H 或 CH₃，1 ≤ n ≤ 5，1 ≤ m ≤ 3，其條件為 n + m 為至少 3，A = (n + m)-具有 3 至 30 個 C 原子之烴殘基(其可經 OH 取代且可含至多 8 個醚橋基)價數。

美國專利 6,001,535 解釋此化合物可藉由以氯甲酸與(甲基)丙烯酸氯反應多羥基化合物而得到。氯甲酸及其製法主要與 EP 0 406 057 專利所述相同。因此，仍有經環境友善原料與方法發展可用於輻射可固化組成物之化合物之需要。

因此，本發明提供一種製備包括至少一種丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基、至少一種線狀碳酸酯基、及至少一種 5-員環狀碳酸酯基之化合物之新穎方法，其特徵為其包括以下定義之步驟 (A) 與 (B)。

五、發明說明 (6)

步驟(A) 為選擇性環開放步驟，其中將通式(I)之化合物：



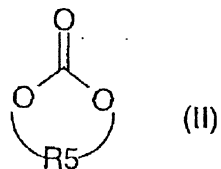
其中：

R2 表示二價伸烷基： $-(CR_3R_4)_p-$ ， $p \geq 3$ ，

R3 與 R4 獨立地選自：氫、環脂族基、芳族基、烷基、伸烷基、或伸烯基 C1-C10 鏈，此鏈為線狀或分支，含 0 至 8 個醚橋基，及 R3 及 / 或 R4 可經烷基或烯基取代，

其條件為 R3 與 R4 無反應性羥基，

反應通式(II)之 5-員環狀碳酸酯基化合物：



其中：

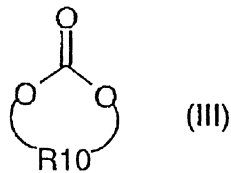
R5 表示二價伸烷基： $-(CR_6R_7-CR_8R_9)-$ ，

R6、R7、R8、與 R9 獨立地選自：氫、環脂族基、芳族基、烷基、伸烷基、或伸烯基 C1-C10 鏈，此鏈為線狀或分支，含 0 至 8 個醚橋基，及 R6 及 / 或 R7 及 / 或 R8 及 / 或 R9 可經烷基、烯基、羥基、或其他式(II)之 5-員環狀碳酸酯基取代，

五、發明說明(7)

其條件為 R6、R7、R8、與 R9 至少之一經反應性羥基取代。

步驟(B) 為丙烯酸酯化步驟，其中將在選擇性環開放步驟(A)中得到之化合物反應丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或其低聚物，以形成通式(III)之化合物：

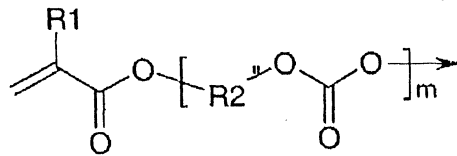


其中：

R10 表示二價伸烷基： $-(CR_{11}R_{12}-CR_{13}R_{14})-$ ，

R11、R12、R13、與 R14 各與 R6、R7、R8、與 R9 相同，如果後者未經反應性羥基取代，及

R6、R7、R8、或 R9 之羥基取代基至少部份地經以下之部份取代



其中：

R1 = 氫或甲基，及 $1 \leq m \leq 10$ ，

箭頭表示連接 R11、R12、R13、或 R14 之處。

在以上定義式(I)中之 $p = 3$ 時，化合物(I)為 6-員環狀

五、發明說明 (8)

碳酸酯。化合物(I)在其環中可含超過 6 員，如同式(I)在 p 大於 3 時之情形。在以下之說明中，化合物(I)通常稱為 "6-員環狀碳酸酯"。然而，其僅爲了明確之原因，而且不表示本發明限於其中化合物(I)必然爲 6-員環狀碳酸酯之方法。

上式(II)定義之化合物在以下之說明中經常稱為 "5-員環狀碳酸酯"。本發明之方法利用使用便宜且安全原料之替代性化學。此方法可不僅避免使用高毒性光氣，亦避免腐蝕性氫氰酸。無需特殊裝置且減少無用副產物之產生，使全部方法不昂貴。

現存使用醇之環開放反應之文獻。例如，5-員環狀碳酸酯之環開放敘述於：E.I.Stout、W.M,Dane、K.E.Kolb 之 *J.Org.Chem.*,36,3126(1971)。美國專利 5,466,754 敘述 6-員環狀碳酸酯之環開放。

因爲 5-員與 6-員環狀碳酸酯均報告爲可藉羥基開放，可推論兩種環均可在反應步驟(A)時開放。如此造成含許多不同反應產物之混合物，而需要進一步之耗時耗成本之分離步驟。

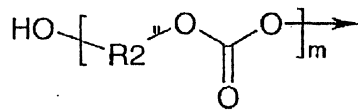
申請人已令人驚奇地發現，環化合物(I)與(II)可一起以選擇性方式反應，使得化合物(I)之環可藉 5-員環化合物(II)之羥基開放，而 5-員環化合物(II)保持不變。

申請人已發現，在化合物(I)無羥基反應基時，可得到選擇性反應。化合物(I)可含不涉入反應(例如，因爲立體阻礙)之羥基。然而，較佳爲，化合物(I)無任何羥基

五、發明說明 (9)

以利於反應(A)之選擇性。申請人已發現，化合物(II)中(至少一個)羥基之位置為所欲選擇性之重要因素。至少一個5-員環之碳原子載有本身載有至少一個羥基之取代基。因此，羥基在環之 α 位置或更遠。為了造成選擇性及有效反應，較佳為羥基在一級或二級碳上。最佳為，羥基存在於羥甲基中。已觀察到，5-員環狀碳酸酯化合物(II)上存在羥甲基可特別地利於反應(A)之選擇性及速度。

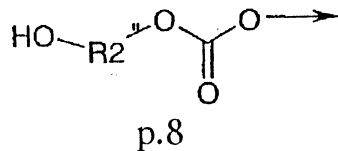
此方法之選擇性環開放步驟，即，步驟(A)，產生不同長度之環開放加成物之分布：



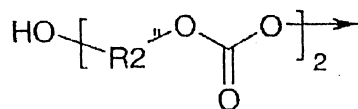
其中：

$$1 \leq m \leq m_{\max}。$$

此分布及 m_{\max} 可藉起始試劑之化學計量而改變。在使用 1:1 當量:當量化學計量時，單體 -



及二聚物-加成物



五、發明說明 (10)

可存在超過分布之 40% 與 30% (如 HPLC 所測量)。環狀碳酸酯化合物 (I) 中之過量越高， m_{max} 越高。

更佳為，改變化學計量，如 m_{max} 等於 10。例如，此最大長度之開放加成物易在聚合方法中作業。

為了促進反應速度及得到環狀碳酸酯化合物 (I) 之定量轉化率，同時保持化合物 (II) 之 5-員環狀基不變，步驟 (A) 在觸媒存在下作業較佳。

可使用之觸媒為，例如：

- 布忍斯特酸，如鹵化氫 (HF、HBr、HCl)、磺酸 (特別是對甲苯磺酸、甲烷磺酸、十二基苯磺酸、三氟甲烷磺酸、萘磺酸)、三氟乙酸、硫酸。

- 酸性陽離子交換樹脂：AMBERLYST 15 (得自 Röhm and Haas 公司)。

- 布忍斯特鹼，如三乙胺、四甲胍、1,4-二氮雜雙環 [2.2.2] 辛烷。

- 路易士酸：金屬鹵化物 (三氯化單丁錫、二氯化二丁烯、單氯化三丁錫、單氟化三丁錫、氯化錫、溴化錫、碘化錫、氯化鋁、氯化鈦、五氯化銻)、金屬氧化物 (氧化二丁錫、氧化羥丁錫、二甲氧化二丁錫)、或金屬羧酸鹽 (二月桂酸二丁錫、參辛酸丁錫、油酸錫、二辛酸錫)。

- 鎢鹽：鉍鹽、銻鹽、磷鹽、或碘鹽，其陽離子來自金屬鹵化物 (六氟化 N,N-二甲基-N-苄基苯胺鹽銻、四氟化三苯銻硼、乙基三苯基磷銻、六氟化二苯基碘鹽砷) 或

五、發明說明 (11)

布忍斯特酸(對甲苯磺酸吡啶鹽)。

更佳為，選擇如對步驟(B)亦為活性之觸媒。如此可避免在丙烯酸酯化之前清洗觸媒之長時間且產生廢物步驟。

如果藉由以(甲基)丙烯酸及/或其低聚物直接酯化而進行丙烯酸酯化，則觸媒更佳為布忍斯特酸、酸性陽離子交換樹脂、或路易士酸，更佳為布忍斯特酸，更佳為磺酸，更佳為對甲苯磺酸。

如果藉由以(甲基)丙烯酸酯轉酯化而進行丙烯酸酯化，則觸媒更佳為路易士酸，更佳為金屬羧酸酯，更佳為參辛酸丁錫(得自 Atofina 公司之 FASCAT 4102)。

較佳為，觸媒濃度為反應混合物之 0.05 至 5 重量%。較高之濃度無法得到良好之環開放選擇性且避免如去羧化之側反應。較低之濃度無法提供工業規模之反應時間。

在第一步驟時使用溶劑為選擇性的。更佳為，不使用溶劑。然而，可發現溶劑可用於降低反應混合物之黏度，因此得到反應溫度之較佳空間均勻度。其亦可用以改良觸媒在反應混合物中之溶解度。如果使用溶劑，其必須為非質子性以避免任何對環開放反應之干擾。其可為芳族烴(如甲苯)、脂族烴(例如，庚烷)、酯(例如，乙酸丁酯)、酮(例如，丙酮、甲基異丁基酮)、鹵化烴(例如，二氯甲烷)、醚(例如，四氫呋喃)。

更佳為，溶劑應與用於步驟 2 者(如果有)相同，以避免在第二步驟前蒸餾及汽提後者。較佳為，溶劑為甲苯。

五、發明說明 (12)

如果使用溶劑，其應以反應混合物之 5 至 80 重量 % 之量使用，較佳為反應混合物之 10 至 50 重量 %。較低之濃度顯著地降低黏度。較高之濃度使反應為不可接受地慢。

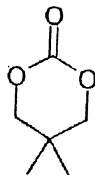
較佳為，步驟 (A) 時之反應溫度為 20 至 150°C，更佳為 40 至 100°C。已發現此反應溫度範圍低到足以確定良好之環開放選擇性且避免側反應 (例如，去羧化)，而高到足以提供工業規模之反應時間。

第一反應完成由式 (I) 化合物完全消失決定。後者之存在可由已知方法決定，例如，薄層層析術、NMR。

較佳為，R3 及 / 或 R4 選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、苯基、或苄基。

較佳為， $n = 3$ 。在此情形，化合物 (I) 為 6-員環狀碳酸酯化合物。已發現此 6-員環狀碳酸酯化合物 (I) 與通式 (II) 之 5-員環狀碳酸酯基化合物之反應為高選擇性，而且造成可用之反應產物。

較佳為，化合物 (I) 為：

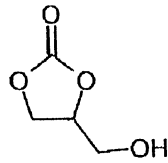


新戊二醇碳酸酯

五、發明說明 (13)

如 Sarel, S. ; Pohoryles, L. A. 之 J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 4596 所述，後者可藉由，例如，新戊二醇與碳酸二乙酯之蒸餾性轉酯化而製備。

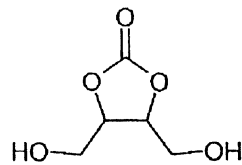
較佳為，化合物(II)為：



甘油碳酸酯

如 EP 0 739 888 專利所述，後者可藉由，例如，甘油在碳酸伸乙酯存在下之碳酸酯化而得到。

在另一個較佳具體實施例中，化合物式(II)為：

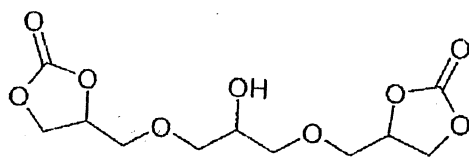


內-赤藻糖醇碳酸酯

後者可藉由 2-丁烯-1,4-二醇之環氧化，以有機過氧化氫處理後者，例如，如 EP 0 308 188 專利所述，繼而使用美國專利 4,892,954 所述之方法，以二氧化碳反應環氧化物基而製備。

在本發明之第三具體實施例中，化合物(II)為：

五、發明說明 (14)

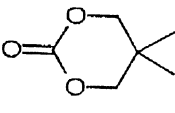
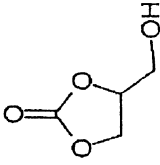
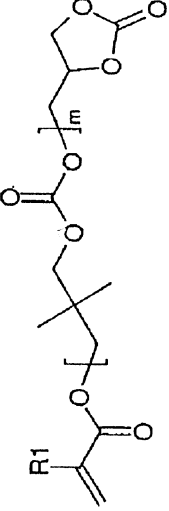
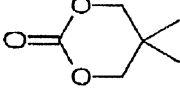
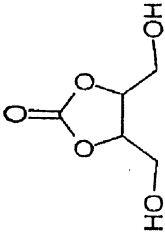
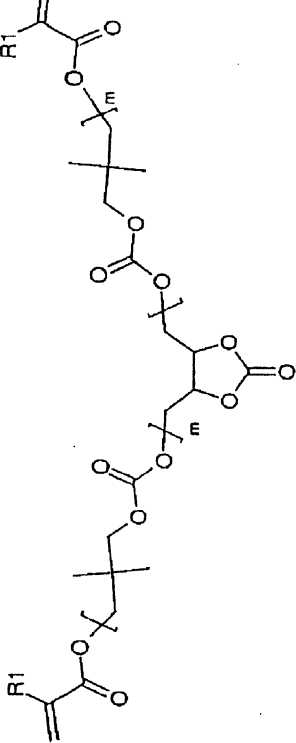
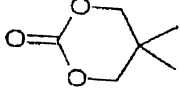
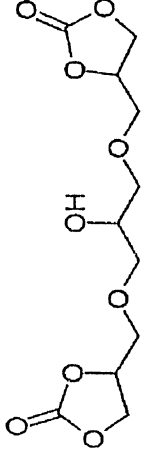
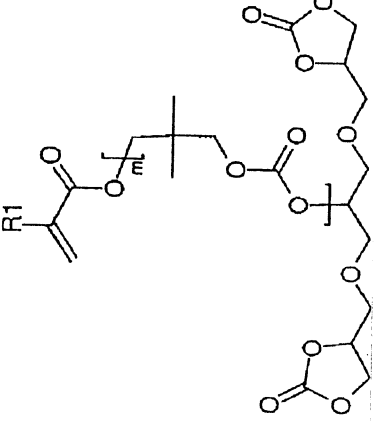


甘油二縮水甘油醚之二碳酸酯

後者可藉由，例如，使用美國專利 4,892,954 所述之方法，藉甘油二縮水甘油醚之環氧化物基與二氧化碳之反應而製備。

在使用此較佳化合物時得到之反應產物詳述於下表：

五、發明說明 (15)

	(I)	(II)	(甲基)丙烯酸酯 (III)
1.	 <p>新戊二醇碳酸酯</p>	 <p>甘油碳酸酯</p>	
2.	 <p>新戊二醇碳酸酯</p>	 <p>內-赤藻糖醇碳酸酯</p>	
3.	 <p>新戊二醇碳酸酯</p>	 <p>甘油二縮水甘油醚之二碳酸酯</p>	

五、發明說明 (16)

藉由依照本發明之方法得到之化合物可用於輻射可固化組成物。事實上，藉由依照本發明之方法得到之化合物對輻射引發之自由基聚合為高反應性。在引發劑存在下進行光聚合時，由於此高反應性，可使用低量引發劑。此引發劑節省為明顯的，因為後者通常造成

- 調配總成本增加(光引發劑通常為最昂貴之成分)。
- 在 UV 固化塗層中存在源自光引發劑本身或其光解產物之味道及移動物。
- 降低可固化之最大膜厚(過濾效應)。
- 較低之 UV 調配物耐久性。
- 在固化時及之後增加光黃化。

較佳為，藉由依照本發明之方法得到之化合物用於輻射可固化墨水，特別是噴墨應用。例如，可製備包括藉由依照本發明之方法製備之化合物之組成物，以作為用於印刷基質(如紙、紙板、玻璃、金屬、塑膠、與人造皮革)及用於印刷由聚乙烯、聚丙烯製造之瓶之印刷墨水。在其他具體實施例中，包括藉由依照本發明之方法製備之化合物之組成物用於工業塗料。

實例 1

步驟(A)：碳酸酯加成物之製備

將 124.3 克(1 莫耳 OH) Ube Industries 有限公司可銷售之甘油碳酸酯(GC)、132.9 克(0.95 當量)得自 Ube Industries 有限公司之 4,4-二甲基三亞甲基碳酸酯(亦稱為新戊二醇碳酸酯)(DMTMC，依照 $^1\text{H NMR}$ 為 93%純度)

五、發明說明 (17)

、及 2.6 克(反應混合物之 1 重量%)對甲苯磺酸(PTSA)裝入具有 0.5 公升容量且裝有攪拌器、溫度計、氣體入口管、連接真空與共沸蒸餾管柱之變壁玻璃反應器。

將混合物加熱至 40°C 且攪拌 3 小時，對薄層層析術與 ¹H NMR 之 DMTMC 完全消失夠長之反應時間。滴定測量顯示 OH 基濃度未上升，表示未發生顯著之去羧化。

步驟(B)：丙烯酸酯化合物之製備

加入 Ste(A)、76.3 克(1.1 莫耳)丙烯酸、229.2 克甲苯(反應混合物之 40 重量%)、與 1000 ppm 甲醚氫醌(MeHQ)之反應混合物，而進行碳酸酯加成物之直接酯化。

亦加入額外 PTSA(6 克)以達到反應混合物之 1.5 重量%之最終濃度。

注射氧以防止膠化。

將混合物加熱至回流(約 110°C)且攪拌直到不再有水蒸發。在不再有水蒸發時，將混合物冷卻至 60°C 且加入甲苯(587 克)以達到 50%甲苯之最終濃度。

此混合物以反應混合物之 20 重量%之水(含 20%NaCl)清洗 3 次，經共沸蒸餾乾燥以去除所有之水且最後過濾。

將甲苯蒸餾且在高真空下(30 毫米汞)汽提以去除所有殘餘甲苯。

藉丙烯酸酯化合物之光交聯製造塗層

將 100 重量份丙烯酸酯化合物混合 5 重量份光引發劑。

使用之光引發劑為 IRGACURE651，其由 Ciba 公司上市(2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮)。

五、發明說明 (18)

然後藉直緣校正之助，將組成物塗佈於紙上，以形成厚度 10 微米之均勻膜。

如此塗佈之組成物然後以包括具有 120 瓦/公分之中壓汞蒸氣燈之 UV 光源照射，其輻射藉半橢圓形反射器集中。在照射 1 秒後，丙烯酸酯化合物之轉化程度高於 80%。

比較下，三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA) 在相同條件下具有低於 60% 之轉化程度。

四、中文發明摘要（發明之名稱：含有環狀及線狀碳酸酯基之化合物之製法）

本發明係關於一種製備包括至少一種丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基、至少一種線狀碳酸酯基、及至少一種 5-員環狀碳酸酯基之化合物之方法。

此方法包括(A)選擇性環開放步驟及(B)(甲基)丙烯酸酯化步驟。此方法為環境友善且得到之化合物可用於輻射可固化組成物，例如，輻射可固化墨水。

英文發明摘要（發明之名稱：**Preparation of a compound containing cyclic and linear carbonate groups**）

The invention relates to a process for the preparation of compound(s) comprising at least one acrylate or methacrylate group, at least one linear carbonate group and at least one 5-membered cyclic carbonate group.

The process comprises (A) a selective ring-opening step and (B) a (meth)acrylation step. The process is environment-friendly and compounds obtained are usable in radiation curable compositions, for example in radiation-curable inks.

申請日期	91.8.5
案號	91117578
類別	C08G 64/30

9417

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

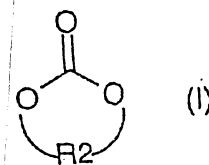
一、發明 名稱	中文	含有環狀及線狀碳酸酯基之化合物之製法
	英文	Preparation of a compound containing cyclic and linear carbonate groups
二、發明 創作人	姓名	史東文生 (STONE Vincent)
	國籍	比利時
	住、居所	比利時布魯塞爾 B-1030 亞坦路 130 號
三、申請人	姓名 (名稱)	表面處理專業公司 (SURFACE SPECIALTIES S.A.)
	國籍	比利時 (Belgium)
	住、居所 (事務所)	比利時布魯塞爾 B-1070 艾利狄拉瑞屈喬 60 號 (Allee de la Recherche 60, B-1070 Bruxelles, Belgium)
	代表 姓名	艾利斯狄史崔克 (DESTRYKER, ELISE)

六、申請專利範圍

第 91117578 號「含有環狀及線狀碳酸酯基之化合物之製法」專利案 (93 年 7 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種製備化合物之方法，該化合物係包括至少一種丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基、至少一種線狀碳酸酯基、及至少一種 5-員環狀碳酸酯基，其中係包括：
 - (A) 開環步驟，其中使通式 (I) 之環狀碳酸酯：

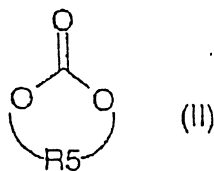


式中：

R2 表示二價伸烷基： $-(CR_3R_4)_p-$ ， $p \geq 3$ ，

R3 與 R4 獨立地選自：氫、環脂族基、芳族基、烷基、伸烷基、或伸烯基 C1-C10 鏈，此鏈為線狀或分支，含 0 至 8 個醚橋基，及 R3 及 / 或 R4 可經烷基或烯基取代，其條件為 R3 與 R4 無反應性羥基，

與通式 (II) 之 5-員環狀碳酸酯基化合物反應：

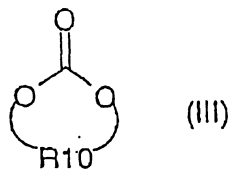


式中：

六、申請專利範圍

R5 表示二價伸烷基： $-(CR_6R_7-CR_8R_9)-$ ， R_6 、 R_7 、 R_8 、與 R_9 獨立地選自：氫、環脂族基、芳族基、烷基、伸烷基、或伸烯基 C1-C10 鏈，此鏈為線狀或分支，含 0 至 8 個醚橋基，及 R_6 及 / 或 R_7 及 / 或 R_8 及 / 或 R_9 可經烷基、烯基、羥基、或其他式 (II) 之 5-員環狀碳酸酯基取代，其條件為 R_6 、 R_7 、 R_8 、與 R_9 至少之一經羥基取代，及

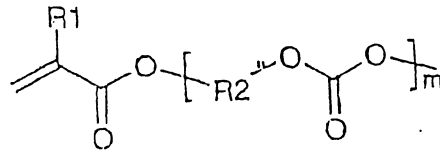
(B) 丙烯酸酯化步驟，其中將在環開放步驟 (A) 中得到之化合物與丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或前揭之低聚物進行反應，以形成通式 (III) 之化合物：



式中：

R_{10} 表示二價伸烷基： $-(CR_{11}R_{12}-CR_{13}R_{14})-$ ， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、與 R_{14} 各與 R_6 、 R_7 、 R_8 、與 R_9 相同，如果後者未經羥基取代，及 R_6 、 R_7 、 R_8 、或 R_9 之羥基取代基至少一部份經以下之部份取代

六、申請專利範圍



式中：

R1 = 氫或甲基，及 $1 \leq m \leq 10$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (A) 在觸媒存在下進行。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中觸媒為磺酸。
4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中觸媒為對甲苯磺酸。
5. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中觸媒為金屬羧酸鹽。
6. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中觸媒為參辛酸丁錫。
7. 如申請專利範圍第 2 至 6 項中任一項之方法，其中觸媒濃度為反應混合物之 0.05 至 5 重量%。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 (A) 時之反應溫度為 20 至 150°C。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 (A) 時之反應溫度為 40 至 100°C。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R3 及 / 或 R4 選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-戊烯基

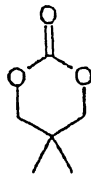
六、申請專利範圍

丁基、三級丁基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、苯基、或苄基。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中化合物 (II) 中之羥基為羥甲基。

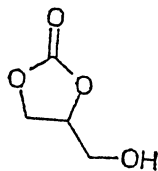
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 $p = 3$ 。

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中化合物 (I) 為：



新戊二醇碳酸酯。

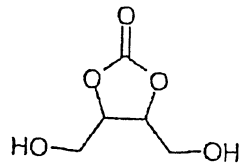
14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中化合物 (II) 為：



甘油碳酸酯。

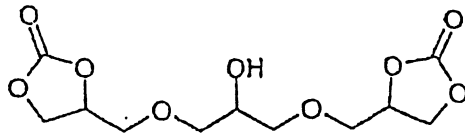
15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中化合物 (II) 為：

六、申請專利範圍



內 - 赤藻糖醇碳酸酯。

16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中化合物 (II) 爲：



甘油二縮水甘油醚之二碳酸酯。

17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其所得之化合物係用於輻射可固化組成物。
18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其所得之化合物係用於輻射可固化墨水。
19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其所得之化合物係用於印刷噴墨。