

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 317/36 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02816082.7

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1252064C

[22] 申请日 2002.8.5 [21] 申请号 02816082.7
[30] 优先权
[32] 2001.8.17 [33] EP [31] 01119912.2
[86] 国际申请 PCT/EP2002/008723 2002.8.5
[87] 国际公布 WO2003/016298 英 2003.2.27
[85] 进入国家阶段日期 2004.2.17
[71] 专利权人 舒飞士特种化工有限公司
地址 比利时布鲁塞尔
[72] 发明人 V·斯通
审查员 欧 存

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 郭建新

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

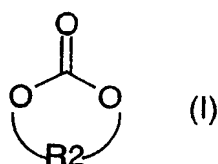
含有环状和直链碳酸酯基团化合物的制备

[57] 摘要

本发明涉及制备包含至少一个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团、至少一个直链碳酸酯基团和至少一个 5-元环碳酸酯基团的化合物的方法。该方法包括 (A) 选择性开环步骤和 (B) (甲基) 丙烯酸化步骤。该方法对环境友好并且所得到的化合物可用于可辐射固化的组合物, 例如用于可辐射固化的油墨。

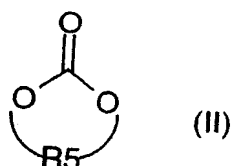
1. 制备包含至少一个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团、至少一个直链碳酸酯基团和至少一个 5-元环碳酸酯基团的化合物的方法, 其特征在于该方法包括:

(A) 开环步骤, 其中使通式 (I) 的化合物:



式中 R2 代表二价亚烷基: $-(CR_3R_4)_p-$, $p \geq 3$,

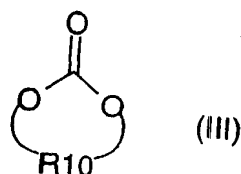
R3 和 R4 独立地选自: 氢、脂环族基团、芳基、烷基、亚烷基或亚链烯基的 C_1-C_{10} 链, 该链是直链或支化的并且含有 0 至 8 个醚桥, R3 和/或 R4 可以被烷基或链烯基取代, 条件是 R3 和 R4 不含活性羟基, 与通式 (II) 的 5-元环碳酸酯基团的化合物反应:



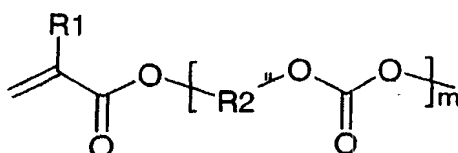
式中 R5 代表二价亚烷基 $-(CR_6R_7-CR_8R_9)-$,

R6、R7、R8 和 R9 独立地选自: 氢、脂环族基团、芳基、烷基、亚烷基或亚链烯基的 C_1-C_{10} 链, 该链是直链或支化的并且含有 0 至 8 个醚桥, R6 和/或 R7 和/或 R8 和/或 R9 可以被烷基、链烯基、羟基或其它式 (II) 的 5-元环碳酸酯基团所取代, 条件是 R6、R7、R8、R9 中的至少一个被羟基所取代, 和

(B) 丙烯酸化步骤, 其中使开环步骤 (A) 中所得到的化合物与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其低聚物反应以形成通式 (III) 的化合物:



式中 R10 代表二价亚烷基： $-(CR_{11}R_{12}-CR_{13}R_{14})-$ ，其中 R11、R12、R13 和 R14 分别与不被活性羟基取代的 R6、R7、R8 和 R9 相同，并且 R6、R7、R8 或 R9 的至少一部分羟基取代基被以下部分所取代：



其中 R1=氢或甲基，且 $1 \leq m \leq 10$ 。

2、权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (A) 在催化剂的存在下进行。

3、权利要求 2 所述的方法，其特征在于催化剂是磺酸。

4、权利要求 3 所述的方法，其特征在于催化剂是对甲苯磺酸。

5、权利要求 2 所述的方法，其特征在于催化剂是金属羧酸盐。

6、权利要求 5 所述的方法，其特征在于催化剂是丁基三辛酸锡。

7、权利要求 2 至 6 中的一项所述的方法，其特征在于催化剂的浓度为占反应混合物的 0.05 至 5 重量%。

8、权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (A) 的反应温度是 20 至 150℃。

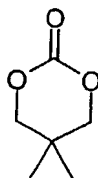
9、权利要求 8 所述的方法，其特征在于步骤 (A) 的反应温度是 40 至 100℃。

10、权利要求 1 所述的方法，其特征在于 R3 和/或 R4 选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、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、权利要求 1 所述的方法，其特征在于化合物 (II) 中 R6，R7，R8 和 R9 中至少之一包括被羟基取代的甲基。

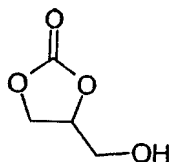
12、权利要求 1 所述的方法，其特征在于 $p=3$ 。

13、权利要求 1 所述的方法，其特征在于化合物 (I) 是：



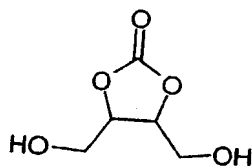
新戊二醇碳酸酯。

14、权利要求 1 所述的方法，其特征在于化合物 (II) 是：



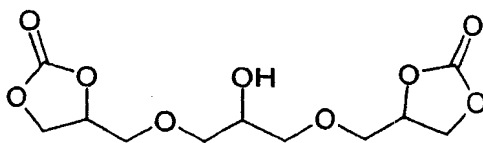
碳酸甘油酯。

15、权利要求 1 所述的方法，其特征在于化合物 (II) 是：



内消旋赤藓醇碳酸酯。

16、权利要求 1 所述的方法，其特征在于化合物 (II) 是：



甘油二缩水甘油醚的二碳酸酯。

含有环状和直链碳酸酯基团化合物的制备

本发明涉及制备包含至少一个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团、至少一个直链碳酸酯基团和至少一个 5-元环碳酸酯基团的化合物的方法。本发明还涉及该化合物的用途。

已知包含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团、直链碳酸酯基团和 5-元环碳酸酯基团的化合物可用于可辐射固化的组合物。可通过紫外线或加速电子束固化的组合物在众多领域内已建立广泛的应用，例如用作保护和装饰最多样化的底材如玻璃、金属、塑料、纸张的涂料、清漆和油漆，用作可通过紫外线固化的印刷清漆和油墨，或者用作层压制品的粘合剂等。

与可加热固化的组合物相比，可辐射固化的组合物具有许多优点。与热固化组合物相反，这些组合物不含溶剂，因为它们的成分被选择以使所有成分在固化过程中几乎完全聚合；这样就消除了环境污染的一个重要来源。另外，辐射固化比蒸发溶剂和固化热固性组合物所需的热量需要更少的能量，这意味着显著的能量节约；该固化模式的优点还在于它可以在低温下进行，因此能够进行热敏性底材的涂布。此外，在许多应用中，可辐射固化的组合物允许以非常高的生产率并且连续地运转，因为这些组合物在少于几秒钟的时间内固化，可加热固化的组合物却不是这样。另外，这些可辐射固化的组合物通常能够得到其它类型的组合物不能得到的性能。

通过辐射引发的自由基聚合进行固化的组合物通常含有如下 3 种活性组分中的至少一种：

- 1°) 一种或多种可辐射聚合的活性低聚物或预聚物，其分子量通常低于 10,000，并且在链端或侧链中含有丙烯酸基团、甲基丙烯酸基团、乙烯基或烯丙基。
- 2°) 一种或多种含有至少两个烯属不饱和基团的多烯属不饱和活性单

体。这些活性单体优选是低分子量多元醇的二丙烯酸酯或多丙烯酸酯。这些活性单体的基本作用是能够根据目标工业应用来调节粘度。

3°) 一种或多种每个分子只含有一个烯属不饱和基团的单烯属不饱和活性单体。该类单体的例子是一元或多元脂肪醇的单丙烯酸酯或单甲基丙烯酸酯。该类单体的其它例子是苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯基酯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基咔唑等。这些单体以活性稀释剂的形式加入到组合物中以降低粘度。这些单体还可能对所得到的最终涂料的物理和化学性能产生相当大的影响。在可辐射固化的组合物中所用的活性单体应该具有如下性能：

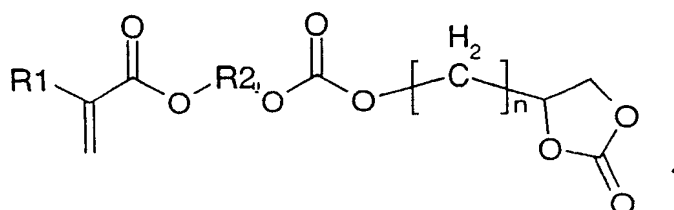
- 毒性低
- 挥发性和气味小
- 粘度小
- 反应性高。

然而，目前市售的体系从来没有同时完全满足这些先决条件。由于这些体系中通常

- 单体的粘度越小，在给定的单体含量下配制物的反应性越小，和
 - 单体的粘度越小，挥发度越高，并且人类嗅觉的阈值越低，
- 必须采取折中方案。

除了上述的活性组分之外，可辐射固化的组合物最终还可含有各种辅助成分以使它们适应其具体的技术应用。任选地，将通常与叔胺结合的光敏引发剂加入到组合物中，以便在紫外线照射的影响下，光敏引发剂产生能引发组合物交联(固化)的自由基。光敏引发剂是例如二苯甲酮、苯偶酰二甲基缩酮、噻吨酮等。

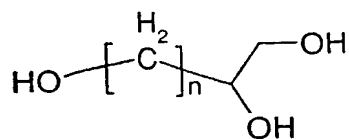
欧洲专利申请 EP 0 406 057 描述了包含以下通式的碳酸酯(甲基)丙烯酸化合物的可辐射固化的组合物：



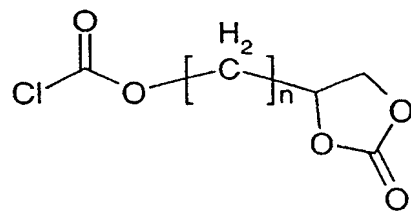
其中 $R_1=H$ 或 CH_3 , $R_2=$ 含有 2 至 6 个原子的亚烷基或亚烷基醚链, $1 \leq n \leq 6$ 。该文献中阐述了这些低粘性的化合物可用作可辐射固化的组合物中的活性稀释剂, 能够得到非常优异的辐射交联速率。EP 0 406 057 解释说: 当在引发剂的存在下使用光致交联时, 该化合物以及相应的可辐射交联的组合物对于辐射的这种非常高的反应性可以减少引发剂的量, 同时保持非常短的曝光时间。引发剂的节省在使用诸如二苯甲酮/叔胺或噻吨酮/叔胺之类的体系的情况下是适当的, 因为它能够显著地减少所需要的胺的比率。现在, 已知除了气味令人不愉快之外, 胺的存在导致变黄和涂料硬度的显著降低。

根据 EP 0 406 057, 所述碳酸酯(甲基)丙烯酸化合物通过两步法合成:

1/ 通过相应的三醇:

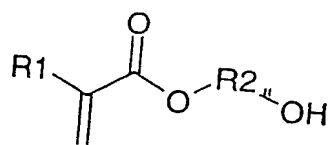


的完全光气化作用, 合成下式的氯甲酸酯:



(EP 0 406 057 提到, 三醇本身通过已知方法如美国专利号 2, 446, 145 所述的方法进行制备。)

2/ 氯甲酸酯与(甲基)丙烯酸羟烷基酯在 $0^\circ C$ 下在二氯甲烷中反应:

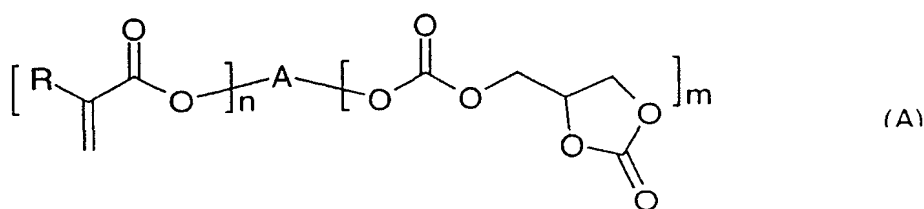


然而该方法主要具有如下缺点:

- 在步骤 1 中使用光气, 它是只有通过昂贵的防护设备以及安全程序才可以使用的高毒性物质。

- 在步骤 2 中产生腐蚀性 HCl, 其导致需要在室温以下运转。将 HCl 用叔胺例如滴加的吡啶来中和, 反应温度保持在 5℃ 以下。

美国专利号 6, 001, 535 描述了可适于生产光敏记录物质、例如适于生产胶版印刷板的式 (A) 的多(甲基)丙烯酸酯化合物。所述的多(甲基)丙烯酸酯化合物是式 (A) 的化合物:

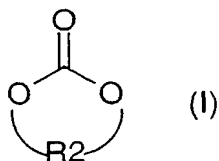


其中 R=H 或 CH₃, 1 ≤ n ≤ 5, 1 ≤ m ≤ 3, 条件是 n+m 至少是 3, A = -含有 3 至 30 个原子的 (n+m) 价烃残基, 其可以是 OH-取代的并且可以含有最多 8 个醚桥。

US 6, 001, 535 解释了所述化合物可通过将多元羟基化合物与氯甲酸和(甲基)丙烯酸酰氯发生反应来得到。氯甲酸酯及其制备方法主要与 EP 0 406 057 所描述的相同。因此, 仍然需要通过环境友好的原料以及方法来开发可用于可辐射固化组合物的化合物。

因此, 本发明提供了制备含有至少一个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团、至少一个直链碳酸酯基团和至少一个 5-元环碳酸酯基团的化合物的新方法, 其特征在于该方法包括以下所定义的步骤 (A) 和 (B)。

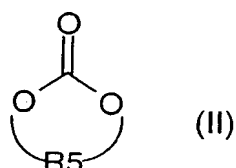
步骤 (A) 是选择性开环步骤, 其中将通式 (I) 的化合物:



式中 R₂ 代表二价亚烷基: -(CR₃R₄)_p-, p ≥ 3,

R3 和 R4 彼此独立地选自：氢、脂环族基团、芳基、烷基、亚烷基或亚链烯基的 C_1-C_{10} 链，该链是直链或支化的并且含有 0 至 8 个醚桥，R3 和/或 R4 可以被烷基或链烯基取代，条件是 R3 和 R4 不含活性羟基，

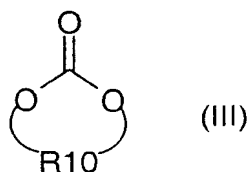
与通式(II)的 5-元环碳酸酯基团化合物发生反应：



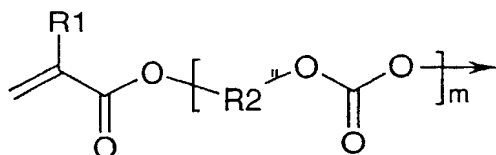
式中 R5 代表二价亚烷基： $-(CR_6R_7-CR_8R_9)-$ ，

R6、R7、R8 和 R9 彼此独立地选自：氢、脂环族基团、芳基、烷基、亚烷基或亚链烯基的 C_1-C_{10} 链，该链是直链或支化的并且含有 0 至 8 个醚桥，R6 和/或 R7 和/或 R8 和/或 R9 可以被烷基、链烯基、羟基或式(II)的其它 5-元环碳酸酯基团所取代，条件是 R6、R7、R8、R9 中的至少一个被活性羟基所取代。

步骤(B)是丙烯酸化步骤，其中将选择性开环步骤(A)中所得到的化合物与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其低聚物反应以形成通式(III)的化合物：



式中：R10 代表二价亚烷基： $-(CR_{11}R_{12}-CR_{13}R_{14})-$ ，其中 R11、R12、R13 和 R14 分别与不被活性羟基取代的 R6、R7、R8 和 R9 相同，并且 R6、R7、R8 或 R9 的羟基取代基至少部分地被以下部分所取代：



其中：R1=氢或甲基且 $1 \leq m \leq 10$,

箭头表示与 R11、R12、R13 或 R14 的连接点。

在以上定义的式(I)中当 $p=3$ 时，化合物(I)是 6-元环碳酸酯。化合物(I)在其环内可含有 6 元以上，这是在式(I)中当 p 大于 3 时的情况。在以下说明书中，通常将化合物(I)称作“6-元环碳酸酯”。然而，这只是为了清楚缘故，不意味着本发明限于其中的化合物(I)必然是 6-元环碳酸酯的方法。

在以下说明书中通常将以上式(II)所定义的化合物称作“5-元环碳酸酯”。本发明的方法利用了允许使用廉价、安全的原料的另一种化学过程。该方法不仅避免了高毒性光气的使用，而且避免了腐蚀性盐酸的产生。不需要专门的设备并且减少了无价值的副产物的产生使得整个过程相当便宜。

存在关于用醇类进行开环反应的文献。5-元环碳酸酯的开环记载于例如 E. I. Stout, W. M. Dane, K. E. Kolb, J. Org. Chem., 36, 3126 (1971) 中。美国专利 5,466,754 描述了 6-元环碳酸酯的开环。

由于 5-元和 6-元环碳酸酯都被报道能通过羟基打开，所以人们会认为在反应步骤(A)的过程中两种环都被打开。这将产生还需要耗时、耗成本的分离步骤的含有大量不同反应产物的混合物。

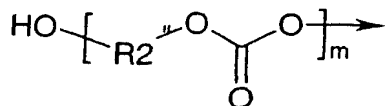
申请人出乎意料地发现，环状化合物(I)和(II)可以以选择性的方式一起反应，使得化合物(I)的环可以用 5-元环化合物(II)的羟基打开，同时留下完整的 5-元环化合物(II)。

申请人已发现，当化合物(I)不含羟基活性基团时可以得到选择性反应。化合物(I)可含有例如因位阻原因而不发生反应的羟基。然而，优选化合物(I)不含任何羟基以有利于反应(A)的选择性。

申请人已发现，在化合物(II)中(至少一个)羟基的位置对于所追求的选择性而言是一个重要因素。5-元环中的至少一个碳原子带有其本身带有至少一个羟基的取代基。因此羟基在环的 α -位置或更远。为了得到选择性的并且有效的反应，优选羟基在伯碳或仲碳上。最优选所述的一个或多个羟基存在于羟甲基中。已发现，5-元环碳酸酯化

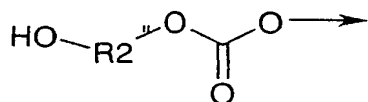
合物(II)上羟甲基的存在, 特别有利于反应(A)的选择性和速度。

该方法的选择性开环步骤、即步骤(A)产生了不同长度的开环加合物的分布:

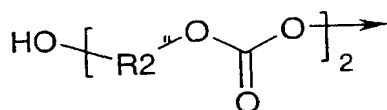


其中: $1 \leq m \leq m_{\max}$ 。

通过改变原料试剂的化学计量比可改变所述分布和 $m_{\max}$ 。当使用 1:1 当量:当量的化学计量比时, 单体-



和二聚物加合物



可占该分布的 40%和 30%以上(通过 HPLC 测定)。环状碳酸酯化合物(I)过量越多, $m_{\max}$ 越大。

更优选改变化学计量比, 例如使 $m_{\max}$ 等于 10。这样的最大长度的开环加合物例如在聚合过程中容易使用。为了在留下完整的化合物(II)的 5-元环基团的同时促进反应速度并且达到环状碳酸酯化合物(I)的定量转化, 优选在催化剂存在下进行反应步骤(A)。

可使用的催化剂是例如:

- 布朗斯台德酸如卤化氢(HF、HBr、HCl)、磺酸(特别是对甲苯磺酸、甲磺酸、十二烷基苯磺酸、三氟甲磺酸、萘磺酸)、三氟乙酸、硫酸。

- 酸性阳离子交换树脂: AMBERLYST 15 (购自 Rohm 和 Haas)。

- 布朗斯台德碱如三乙胺、四甲基胍、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷。

● Lewis 酸：金属卤化物(一丁基三氯化锡、二丁基二氯化锡、三丁基一氯化锡、三丁基一氟化锡、氯化亚锡、溴化亚锡、碘化亚锡、氯化铝、氯化钛、五氯化锑)、金属氧化物(二丁基氧化锡、羟基丁基氧化锡、二丁基二甲醇锡)或金属羧酸盐(二丁基二月桂酸锡、丁基三辛酸锡、油酸亚锡、二辛酸亚锡)。

● 镨盐：铵盐、硫镨盐、磷镨盐或碘镨盐，其阳离子衍生自金属卤化物(N,N-二甲基-N-苄基苯胺镨六氟化锑、三苄基硫镨四氟化硼、乙基三苄基磷镨锑盐、二苄基碘镨六氟化砷)或布朗斯台德酸(吡啶镨对甲苯磺酸盐)。

更优选所选择的催化剂对步骤(B)也具有活性。这样可以避免在丙烯酸化之前洗涤催化剂的漫长并且产生废物的步骤。如果丙烯酸化通过与(甲基)丙烯酸和/或其低聚物的直接酯化来进行，则催化剂更优选是布朗斯台德酸、酸性阳离子交换树脂或 Lewis 酸，更优选布朗斯台德酸，更优选磺酸，更优选对甲苯磺酸。

如果丙烯酸化通过与(甲基)丙烯酸酯的酯交换来进行，则催化剂更优选为 Lewis 酸，更优选金属羧酸盐，更优选丁基三辛酸锡(购自 Atofina 的 FASCAT 4102)。

优选催化剂的浓度为占反应混合物的 0.05 至 5 重量%。更高的浓度将不能得到良好的开环选择性以及避免副反应如脱羧基作用。更低的浓度将不能得到在工业规模下可接受的反应时间。

在第一步骤中任选使用溶剂。更优选不使用溶剂。然而发现溶剂可用于减小反应混合物的粘度，由此能够使反应温度达到良好的空间均匀性。溶剂还可用于提高催化剂在反应混合物中的溶解度。如果使用溶剂，它必须是非质子性的，从而避免对开环反应的任何干扰。溶剂可以是芳香烃(例如甲苯)，脂肪烃(例如庚烷)、酯(例如乙酸丁酯)、酮(例如丙酮、甲基异丁基酮)、卤代烃(例如二氯甲烷)、醚(例如四氢呋喃)。

如果有的话，更优选溶剂应该与步骤 2 中使用的相同，从而避免利用另一步骤进行后者的蒸馏和汽提。优选溶剂是甲苯。如果必须使

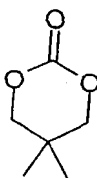
用溶剂，其用量应该是反应混合物的 5 至 80 重量%，优选是反应混合物的 10 至 50 重量%。更低的浓度不会有效地减小粘度。更高的浓度会使反应变得不能接受地缓慢。

优选步骤(A)的反应温度是 20 至 150°C，更优选 40 至 100°C。发现这样的反应温度范围对于保证良好的开环选择性以及避免副反应（例如脱羧基作用）而言足够低，并且对于获得在工业规模下可接受的反应时间而言足够高。第一步骤的完成通过式(I)化合物的完全消失来确定。后者的存在可通过众所周知的方法如薄层色谱，NMR 来确定。

优选 R3 和/或 R4 选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、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。

优选 $p=3$ 。在这种情况下，化合物(I)是 6-元环碳酸酯化合物。发现该 6-元环碳酸酯化合物(I)与通式(II)的 5-元环碳酸酯基团化合物的反应是高度选择性的，并且可产生有用的反应产物。

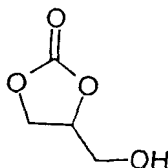
优选化合物(I)是：



新戊二醇碳酸酯

如在 Sarel, S.; Pohoryles, L. A., J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 4596 中所述，后者可以例如通过新戊二醇与碳酸二乙酯的蒸馏性酯交换来制备。

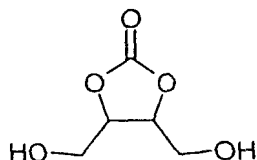
优选化合物(II)是：



碳酸甘油酯

如在 EP 0 739 888 中所描述的那样，后者可以例如通过甘油在碳酸 1,2-亚乙酯的存在下的碳酸化反应来得到。

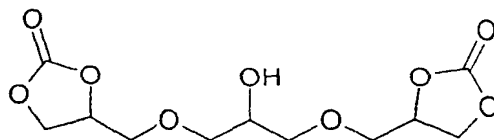
在另一种优选的实施方案中，化合物(II)是：



内消旋赤藓醇碳酸酯

后者可通过如下方法制备：用有机过氧化氢按照例如 EP 0 308 188 所述的方法处理 2-丁烯-1,4-二醇而将其环氧化，然后利用美国专利 4,892,954 所述的方法将环氧基团与二氧化碳反应。

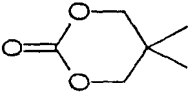
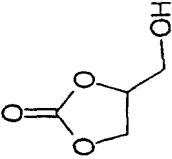
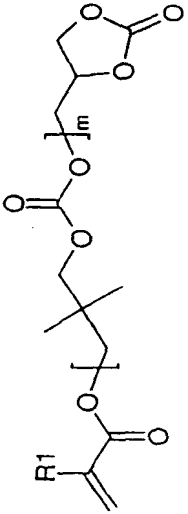
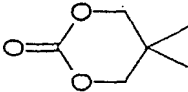
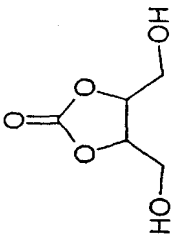
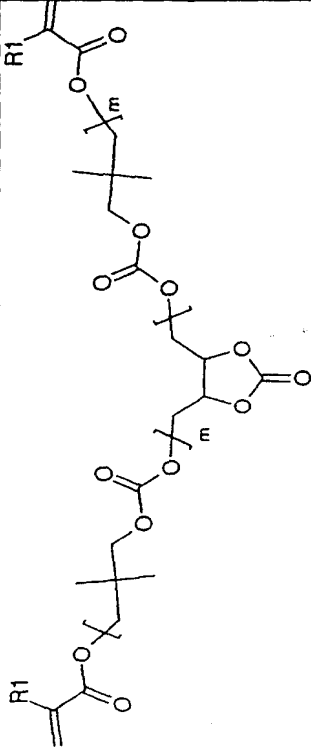
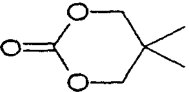
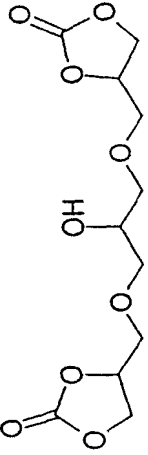
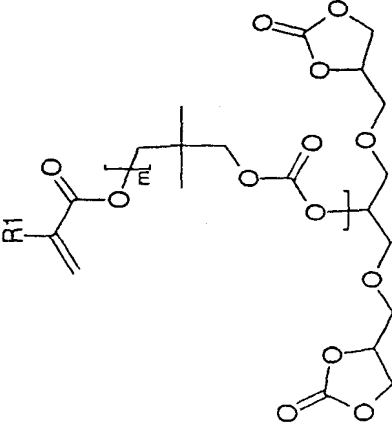
在本发明的第三种优选的实施方案中，化合物(II)是：



甘油二缩水甘油醚的二碳酸酯

后者可以例如利用美国专利 4,892,954 所述的方法，通过甘油二缩水甘油醚的环氧基团与二氧化碳的反应来制得。

将使用这些优选化合物所得到的反应产物详细地列于所附的表中：

	(I)	(II)	(甲基)丙烯酸酯 (III)
1.	 新戊二醇碳酸酯	 碳酸甘油酯	
2.	 新戊二醇碳酸酯	 内消旋赤藓醇碳酸酯	
3.	 新戊二醇碳酸酯	 甘油二缩水甘油醚二碳酸酯	

通过本发明的方法所得到的化合物可用于可辐射固化的组合物。实际上，通过本发明的方法所制备的化合物对于辐射引发的自由基聚合是高度活泼的。当在引发剂存在下进行光致聚合时，由于这种高活性而可以使用少量的引发剂。这种引发剂的节省是可取的，因为后者通常导致：

- 配制物总成本的增加(光敏引发剂通常是最昂贵的成分)。
- 在 UV 固化涂料中存在气味以及源自光敏引发剂本身或其光解产物的可迁移物。
- 可固化的最大膜厚度的降低(过滤效应)。
- UV 配制物的较低的耐久性。
- 在固化过程中以及固化之后增加的光致变黄性。

优选将通过本发明的方法所得到的化合物用于可辐射固化的油墨、特别是喷墨应用。例如可以制备包含通过本发明方法制备的化合物的组合物，以用作用于印刷底材如纸张、纸板、玻璃、金属、塑料和人造革以及用于印刷由聚乙烯、聚丙烯制成的瓶的印刷油墨。在其它实施方案中，含有通过本发明方法制备的化合物的组合物可用于工业涂料。

实施例 1

步骤(A)：碳酸酯加合物的制备

将 124.3g (1 摩尔 OH) 碳酸甘油酯(GC) (由 Ube Industries Ltd. 销售)、132.9g (0.95 当量) 4,4-二甲基碳酸三亚甲基酯(还被称作新戊二醇碳酸酯 (DMTMC, 根据 ^1H NMR 测定的纯度为 93%), 购自 Ube Industries Ltd.) 和 2.6g (反应混合物的 1 重量%) 对甲苯磺酸(PTSA) 加入到容量为 0.5l 并且配备有搅拌器、温度计、气体入口管、与真空器和共沸蒸馏塔相连接的双壁玻璃反应器中。

将混合物加热至 40°C 并搅拌 3 小时，通过薄层色谱和 ^1H NMR 测定该反应时间长到足以使 DMTMC 完全消失。滴定测量结果表明 OH 基团的浓度没有变化，这表明未发生显著的脱羧基作用。

步骤(B): 丙烯酸酯化合物的制备

将 76.3g (1.1 摩尔) 丙烯酸、229.2g 甲苯(反应混合物的 40 重量%) 和 1000ppm 甲基醚氢醌(MeHQ) 加入到步骤(A) 的反应混合物中, 以进行碳酸酯加合物的直接酯化。

还加入另外的 PTSA (6g), 以达到反应混合物的 1.5 重量%的最终浓度。

注入氧气以防止凝胶化。

将混合物加热回流(约 110°C) 并搅拌, 直至再也蒸不出水分。当再也蒸不出水分时, 将混合物冷却至 60°C 并加入甲苯(587g) 以达到 50% 甲苯的最终浓度。

将该混合物用反应混合物的 20 重量%的含有 20% NaCl 的水洗涤三次, 通过共沸蒸馏干燥以除去所有的水并最后过滤。

将甲苯在高真空(30mmHg) 下蒸馏并汽提以除去所有的痕量甲苯。

通过丙烯酸酯化合物的光致交联生产涂层

将 100 重量份丙烯酸酯化合物与 5 重量份光敏引发剂相混合。

所用的光敏引发剂是 IRGACURE651, 其由 Ciba 销售(2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮)。

然后将该组合物用直尺校准仪涂覆到纸张上以形成 10 微米厚的均匀膜。

然后将所涂覆的组合物用由功率为 120W/cm 的中压汞蒸气灯组成的 UV 源照射, 将照射作用用半椭圆形反光镜集中。在 1 秒钟的照射之后, 丙烯酸酯化合物的转化度大于 80%。

作为比较, 三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA) 在相同条件下的转化度小于 60%。