

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D207/44

C08F 2/50

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98807168.1

[43]公开日 2000年8月16日

[11]公开号 CN 1263524A

[22]申请日 1998.5.26 [21]申请号 98807168.1

[30]优先权

[32]1997.5.27 [33]US[31]60/047,729

[86]国际申请 PCT/US98/10655 1998.5.26

[87]国际公布 WO98/54134 英 1998.12.3

[85]进入国家阶段日期 2000.1.13

[71]申请人 第一化学公司

地址 美国密苏里州

共同申请人 南密西西比大学

[72]发明人 克里斯托弗·W·米勒

查尔斯·E·霍伊尔

E·桑尼·琼森

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

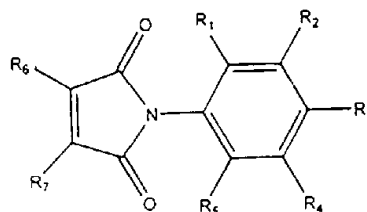
代理人 巫肖南

权利要求书 6 页 说明书 12 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 芳香马来酰亚胺和其使用方法

[57]摘要

公开了芳香马来酰亚胺和其制备方法。含有本发明化合物的组合物的聚合可通过把组合物用辐射光辐射而激活。芳香马来酰亚胺和其制备方法。

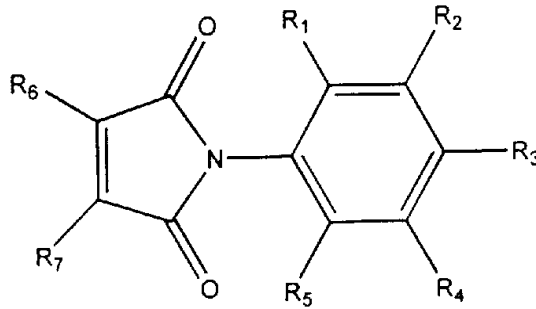


ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种具有式(I)结构的芳香马来酰亚胺:

5



(I)

10 其中:

R_1 选自 CX_3 、 $COOR$ 、 COR 、 OR 、 CN 、 SR 、 $N(R)_2$ 、 R_8 、 X 和 MI ;

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立选自 H 、 CX_3 、 $COOR$ 、 COR 、 OR 、 CN 、 SR 、 $N(R)_2$ 、 R_8 、 X 和 MI ;

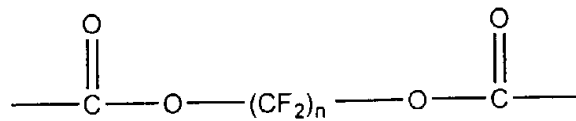
15 R_6 和 R_7 独立选自 H 、低级烷基和卤化物;

X 是卤化物;

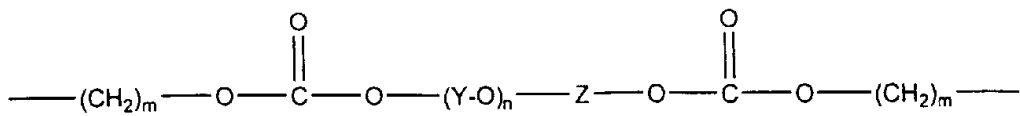
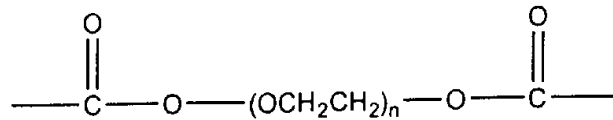
R 选自 H 、低级烷基、环烷基和芳基;

R_8 选自低级烷基、环烷基和芳基; 或 R_8 是间隔基, 优选在 2 位上, 连接式(I)的至少两个化合物以形成二或多官能马来酰亚胺, 所说的间隔基选

20 自:

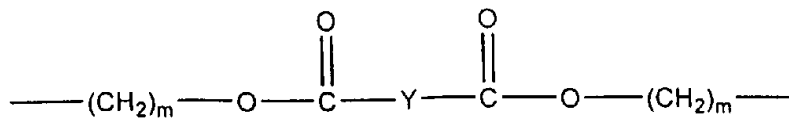


25



和

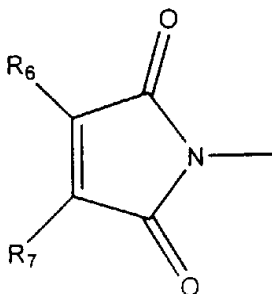
30



其中 Y 和 Z 每一个独立选自 C2 - C10 亚烷基, m 是 1 - 10 的整数, n 是 1-10 的整数; 和

MI 是

5



10 其中 R₆ 和 R₇ 定义如上。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中 R₁ 是 CX₃, 每一个 R₂、 R₃、 R₄、 R₅、 R₇ 是氢, 且 R₆ 是氢或低级烷基。

3. 权利要求 1 的化合物, 其中 R₁ 是低级烷基, 每一个 R₂、 R₃、 R₄、 R₅、 R₇ 是氢且 R₆ 是氢或低级烷基。

15 4. 权利要求 1 的化合物, 其中 R₁ 是卤素, 每一个 R₂、 R₃、 R₄、 R₅、 R₇ 是氢或 CX₃ 且 R₆ 是氢或低级烷基。

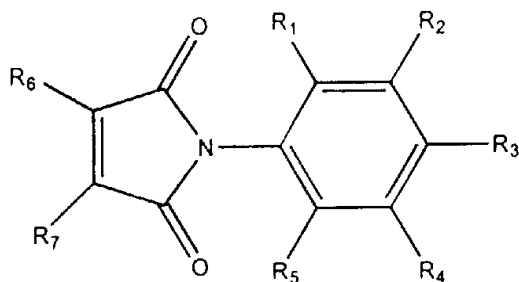
5. 权利要求 1 的化合物, 其中所述化合物选自 N-(2-CF₃-苯基) 马来酰亚胺、 N-(2-叔-丁基苯基)马来酰亚胺、 N-(2-CF₃-甲基苯基)马来酰亚胺、 N-(2,4,6-异丙基-3-马来酰亚胺-苯基)马来酰亚胺、 N-(2-吡啶-苯基)马来酰亚胺、 N-(2-溴-3,5-CF₃-苯基)马来酰亚胺。

20

6. 一种可光聚合的组合物, 包括含至少一种乙烯不饱和双键的可光聚合化合物和含邻取代的 N-芳香马来酰亚胺的光引发剂。

7. 权利要求 6 的组合物, 其中所说的邻取代的芳香马来酰亚胺具有式 (I) 的结构:

25



30

其中:

(I)

R₁ 选自 CX₃、COOR、COR、OR、CN、SR、N(R)₂、R₈、X 和 MI；

R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 独立选自 H、CX₃、COOR、COR、OR、CN、SR、N(R)₂、R₈、X 和 MI；

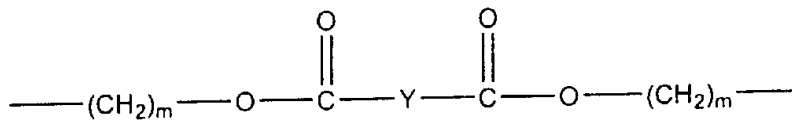
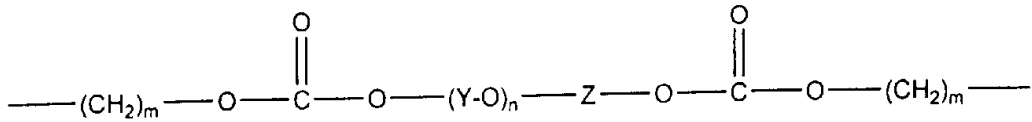
5 R₆ 和 R₇ 独立选自 H、低级烷基和卤化物；

X 是卤化物；

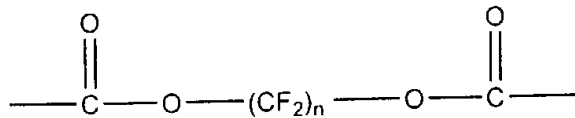
R 选自 H、低级烷基、环烷基和芳基；

R₈ 选自低级烷基、环烷基和芳基；或 R₈ 是间隔基，优选在 2 位上，连接式(I)的至少两个化合物以形成二或多官能马来酰亚胺，所说的间隔基选

10 自：

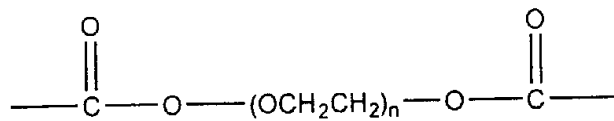


15



和

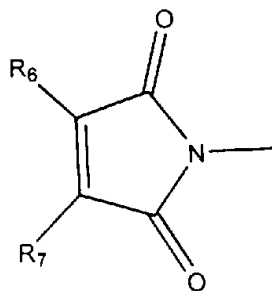
20



其中 Y 和 Z 每一个独立选自 C₂ - C₁₀ 亚烷基，m 是 1 - 10 的整数，n 是 1-10 的整数；和

25

MI 是



30

其中 R_6 和 R_7 定义如上。

8. 权利要求 7 的组合物, 其中 R_1 是 CX_3 , 每一个 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 是氢且 R_6 是氢或低级烷基。

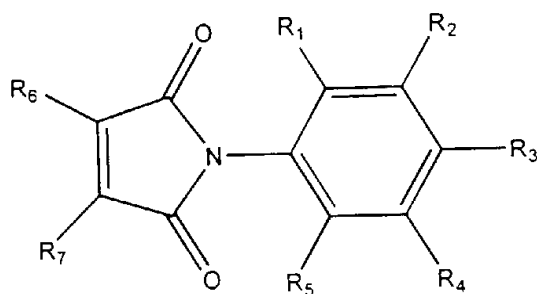
9. 权利要求 7 的组合物, 其中 R_1 是低级烷基, 每一个 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 是氢且 R_6 是氢或低级烷基。

10. 权利要求 7 的组合物, 其中 R_1 是卤素, 每一个 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_7 是氢或 CX_3 且 R_6 是氢或低级烷基。

11. 权利要求 7 的组合物, 其中所述化合物选自 N-(2- CF_3 -苯基)马来酰亚胺、N-(2-叔-丁基苯基)马来酰亚胺、N-(2- CF_3 -甲基苯基)马来酰亚胺、N-(2,4,6-异丙基-3-马来酰亚胺-苯基)马来酰亚胺、N-(2-吡啶-苯基)马来酰亚胺、N-(2-溴-3,5- CF_3 -苯基)马来酰亚胺。

12. 一种含至少一种乙烯不饱和双键的可光聚合化合物的聚合方法, 包括在含有邻取代的 N-芳香马来酰亚胺的光引发剂存在下, 把所说的化合物暴露于辐射下。

13. 权利要求 12 的方法, 其中所说的邻取代的芳香马来酰亚胺具有式 (I) 的结构:



其中:

R_1 选自 CX_3 、 $COOR$ 、 COR 、 OR 、 CN 、 SR 、 $N(R)_2$ 、 R_8 、 X 和 MI ;

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立选自 H 、 CX_3 、 $COOR$ 、 COR 、 OR 、 CN 、 SR 、 $N(R)_2$ 、 R_8 、 X 和 MI ;

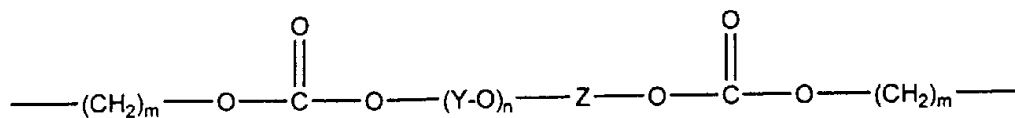
R_6 和 R_7 独立选自 H 、低级烷基和卤化物;

X 是卤化物;

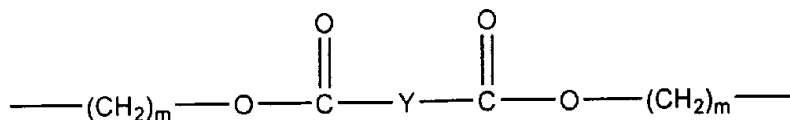
R 选自 H 、低级烷基、环烷基和芳基;

R_8 选自低级烷基、环烷基和芳基; 或 R_8 是间隔基, 优选在 2 位上, 连

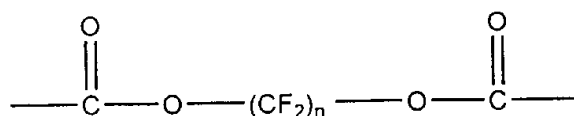
接式(I)的至少两个化合物以形成二或多官能马来酰亚胺, 所说的间隔基选自:



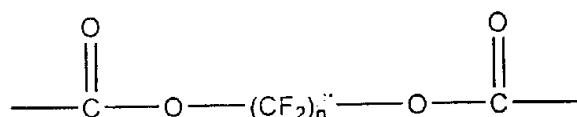
5



10



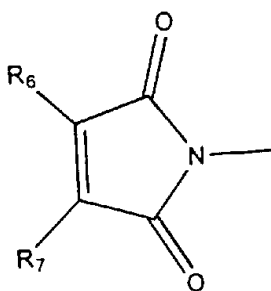
和



15 其中 Y 和 Z 每一个独立选自 C2 - C10 亚烷基, m 是 1 - 10 的整数, n 是 1-10 的整数; 和

MI 是

20



25 其中 R₆ 和 R₇ 定义如上。

14. 权利要求 13 的方法, 其中 R₁ 是 CX₃, 每一个 R₂、 R₃、 R₄、 R₅、 R₇ 是氢且 R₆ 是氢或低级烷基。

15. 权利要求 13 的方法, 其中 R₁ 是低级烷基, 每一个 R₂、 R₃、 R₄、 R₅、 R₇ 是氢且 R₆ 是氢或低级烷基。

30 16. 权利要求 13 的方法, 其中 R₁ 是卤素, 每一个 R₂、 R₃、 R₄、 R₅、 R₇ 是氢或 CX₃ 且 R₆ 是氢或低级烷基。



17. 权利要求 13 的方法，其中所述化合物选自 N-(2-CF₃-苯基)马来酰亚胺、N-(2-叔-丁基苯基)马来酰亚胺、N-(2-CF₃-甲基苯基)马来酰亚胺、N-(2,4,6-异丙基-3-马来酰亚胺-苯基)马来酰亚胺、N-(2-吡啶-苯基)马来酰亚胺、N-(2-溴-3,5-CF₃-苯基)马来酰亚胺。



说明书

芳香马来酰亚胺和其使用方法

5 相关申请的交叉参考

本发明涉及 1997,5,27 日提交的同时待审的临时申请系列号 60/047,729(该申请全文引入作为参考), 并根据 35 USC 119(e)以其申请日为优先权日。

发明领域

10 本发明涉及芳香马来酰亚胺和其使用方法。

发明背景

15 乙烯不饱和化合物如丙烯酸酯衍生物可通过在光引发体系的存在下暴露于辐射下, 一般是紫外光下来进行聚合。一般地, 光引发体系包括(1)暴露于辐射下可引发乙烯不饱和化合物聚合的化合物(“光引发剂”), 和任选地(2)助引发剂或增效剂, 即作为氢原子供体的分子。该助引发剂或增效剂一般是具有连接到邻接杂原子的碳原子上的不稳定氢的醇类、叔胺类或醚类。

20 可商购大量具有各种结构的光引发剂以用于不同的体系。然而, 几乎所有的商购辐射固化方法需要把引发剂加入到配方中, 但大部分没有消耗掉。使用常规光引发剂通常产生小分子的光副产物。存在残余的光活性化合物和可萃取物可引起制品物理性能的降低, 如降低了耐晒牢度、脱色和降低了抗氧化性。另外, 残余的光引发剂可从固化的制件中萃取出或浸出或迁移至制件的表面, 这在很多应用中是不希望的。

25 日益严厉的的环境保护法规加速开发和使用含有很少或不含挥发性有机化合物(一般是溶剂)的配方。因此, 使用接近于 100 % 反应组分的配方是非常有意义的。

已提出用脂肪族马来酰亚胺通过氢夺取机理作为丙烯酸酯体系光聚合的光引发剂。然而, 以前尝试提供通过氢夺取机理光引发的芳香马来酰亚胺化合物不是完全成功的。

30 发明概述

本发明涉及用于辐射固化可光聚合化合物的芳香马来酰亚胺。因为本

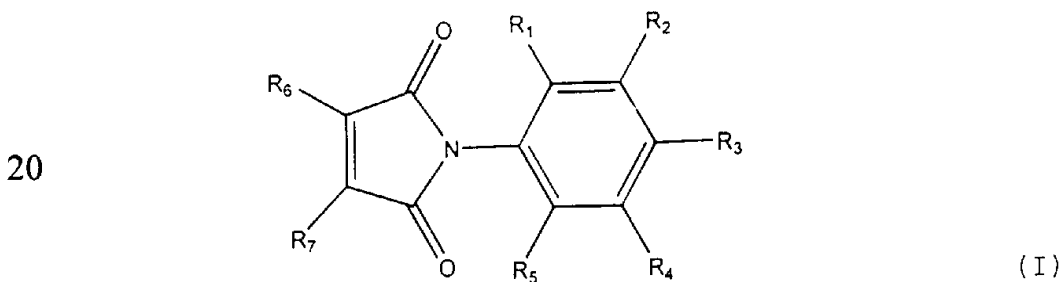
发明的芳香马来酰亚胺可引发可辐射固化化合物的光聚合，故该芳香马来酰亚胺可代替常规的光引发剂。得到的可光聚合引发体系可通常称为“不含光引发剂的体系”。

与常规的光引发剂不同，实质上所有的芳香马来酰亚胺在引发和光聚合过程中消耗掉了。因此，本发明的芳香马来酰亚胺可消除固化产品中与残余光引发剂有关的问题，这些问题在用常规光引发剂是经常可发现的。本发明的芳香马来酰亚胺也可使对溶剂基体系的需求达到最小。

本发明的芳香马来酰亚胺可用作乙烯不饱和化合物，具体是丙烯酸酯衍生物的光聚合反应中的光引发剂。本发明的芳香马来酰亚胺也可用作共聚单体，与可聚合化合物如乙烯醚一起使用。

本发明的 N-芳香马来酰亚胺是邻取代的(本文也称为“扭曲”的)N-芳香马来酰亚胺。与其它芳香马来酰亚胺不同，该酰亚胺环不在苯环的平面上。虽然不希望受本发明的任何解释的限制，但目前认为本发明化合物的空间取向至少对该扭曲芳香马来酰亚胺(相比于“非扭曲”芳香马来酰亚胺)引发光引发的可光聚合体系的光聚合能力有一部分贡献。

本发明的邻取代的 N-芳香马来酰亚胺具有下式(I)的结构：



其中：

R_1 选自 CX_3 、 $COOR$ 、 COR 、 OR 、 CN 、 SR 、 $N(R)_2$ 、 R_8 、 X 和 MI ；

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立选自 H 、 CX_3 、 $COOR$ 、 COR 、 OR 、 CN 、 SR 、 $N(R)_2$ 、 R_8 、 X 和 MI ；

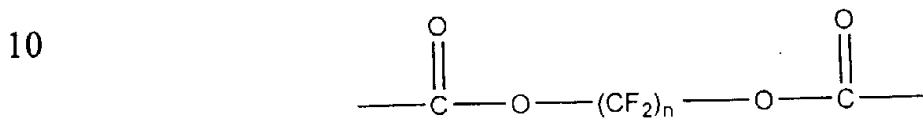
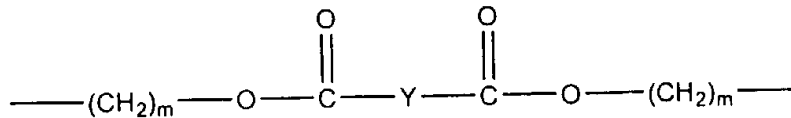
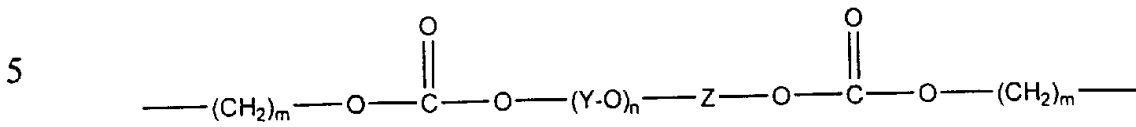
R_6 和 R_7 独立选自 H 、低级烷基、优选 CH_3 ，和卤化物，优选氯化物；

X 是卤化物，优选是 F 、 Cl 、 Br 或 I ；

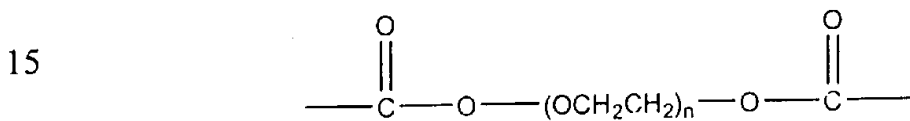
R 选自 H 、低级烷基、环烷基和芳基；

R_8 选自低级烷基、环烷基和芳基；或 R_8 是间隔基，优选在 2 位上，连

接式(I)的至少两个化合物以形成二或多官能马来酰亚胺, 所说的间隔基选自:

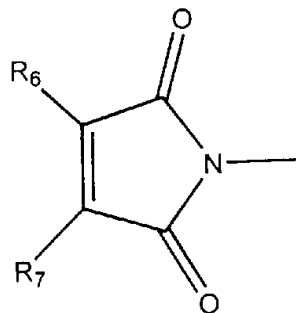


和



其中 Y 和 Z 每一个独立选自 C2 - C10 亚烷基, m 是 1 - 10 的整数, n 是 1010 的整数; 和

20 MI 是



其中 R₆ 和 R₇ 定义如上。

本发明还提供可光聚合的组合物, 其包括上式(I)的化合物作为一个组分, 也提供在光聚合体系中使用式(I)化合物的方法。

30 附图简述

现已介绍本发明的一些特点和优点, 其它一些从下面的详细描述和附

图可得知, 其中:

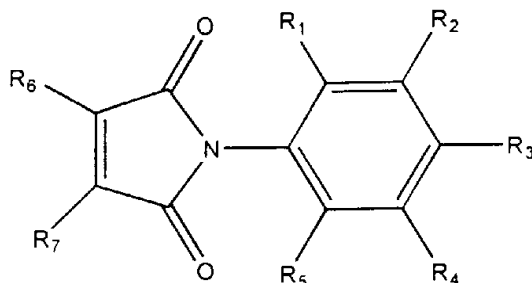
图 1 和图 2 表示比较例的结果, 其中本发明的举例化合物用来引发丙烯酸酯的聚合, 并表示放热(图 1 和图 2 分别为 mW/mg 和 mW/摩尔)相对光引发的光聚合时间的变化; 和

5 图 3 和图 4 表示另一个对比例的结果, 其中本发明的举例化合物用来引发丙烯酸酯的聚合, 并表示放热(mW/mL)相对光引发的光聚合时间的变化。

发明详述

本发明芳香马来酰亚胺具有下式(I)的结构:

10



15 其中:

R_1 选自 CX_3 、 $COOR$ 、 COR 、 OR 、 CN 、 SR 、 $N(R)_2$ 、 R_8 、 X 和 MI ;

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立选自 H 、 CX_3 、 $COOR$ 、 COR 、 OR 、 CN 、 SR 、 $N(R)_2$ 、 R_8 、 X 和 MI ;

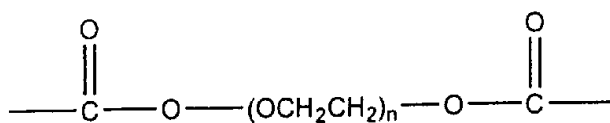
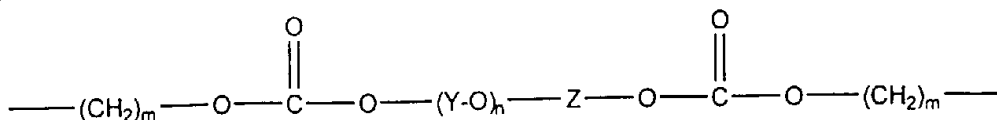
20 R_6 和 R_7 独立选自 H 、低级烷基、优选 CH_3 , 和卤化物, 优选氯化物;

X 是卤化物, 优选是 F 、 Cl 、 Br 或 I ;

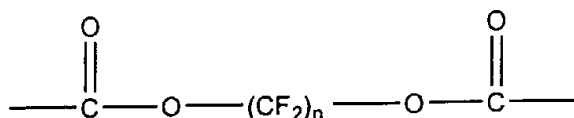
R 选自 H 、低级烷基、环烷基和芳基;

R_8 选自低级烷基、环烷基和芳基; 或 R_8 是间隔基, 优选在 2 位上, 连接式(I)的至少两个化合物以形成二或多官能马来酰亚胺, 所说的间隔基选自:

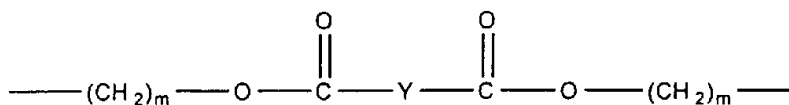
25



30



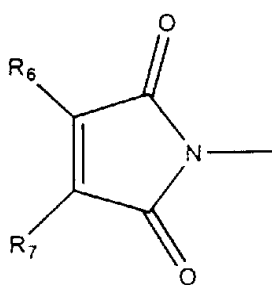
和



5

其中 Y 和 Z 每一个独立选自 C2 - C10 亚烷基, m 是 1 - 10 的整数, n 是 1-10 的整数; 和

MI 是



10

15 其中 R₆ 和 R₇ 定义如上。

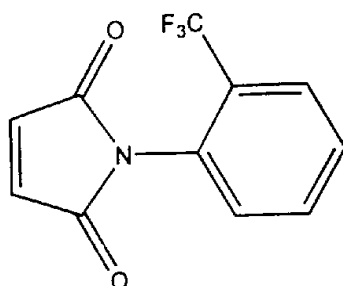
在本发明的一个实施方案中, 式(I)化合物包括其中 R₁ 是 CX₃, 每一个 R₂、 R₃、 R₄、 R₅、 R₇ 是氢且 R₆ 是氢或低级烷基的化合物。 在本发明的另一个实施方案中, 式(I)化合物包括其中 R₁ 是低级烷基, 每一个 R₂、 R₃、 R₄、 R₅、 R₇ 是氢且 R₆ 是氢或低级烷基的化合物。 在本发明的再一个实施方案中, 式(I)化合物包括其中 R₁ 是卤素, 每一个 R₂、 R₃、 R₄、 R₅、 R₇ 是氢或 CX₃ 且 R₆ 是氢或低级烷基的化合物。

20

本文所用的术“低级烷基”指的是 C1 - C10 直链或支链烷基, 如甲基、 乙基、 丙基、 异丙基、 丁基、 叔丁基、 仲丁基、 戊基、 己基等。 术语“环烷基”指的是 C3 - C10 环烷基, 任选地用低级烷基取代。 术语“芳基”指的是 C6 - C10 环芳基, 如苯基、 萘基等, 任选地用低级烷基取代。

25

本发明的示例芳香马来酰亚胺包括但不限于 N-(2-CF₃-苯基) 马来酰亚胺(Ia)

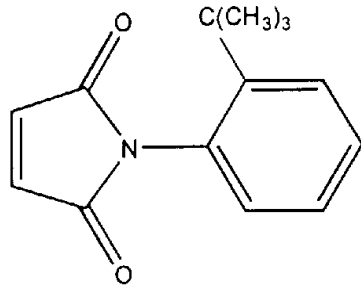


30

(Ia),

N-(2-叔-丁基苯基)马来酰亚胺(Ib)

5

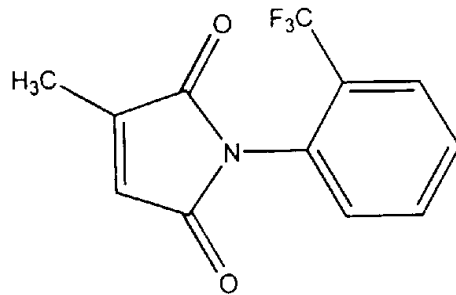


(Ib),

10

N-(2-CF₃-苯基)甲基马来酰亚胺(Ic)

15

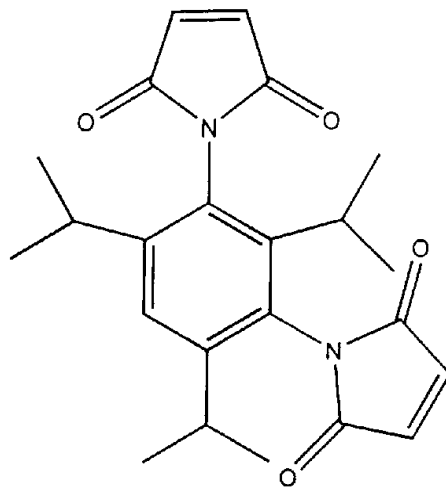


(Ic),

20

N-(2,4,6-异丙基-马来酰亚胺-苯基)马来酰亚胺(Id)

25

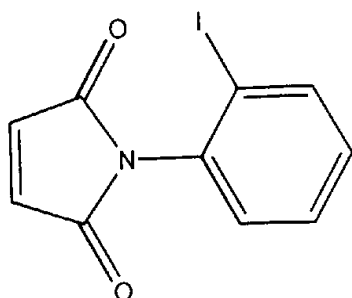


30

(Id),

N-(2-吡啶-苯基)马来酰亚胺(Ie)

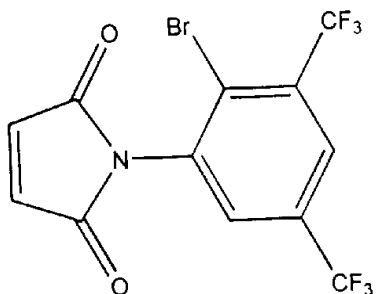
5



(Ie),

N-(2-溴-3,5-二(三氟甲基)苯基)马来酰亚胺(If)

10



15

(If),

以及其类似物。

一般地，用本领域的现有技术，稍作修改可制备式(I)的马来酰亚胺。例如化合物可用两步法来合成，该法从适当的取代芳香胺与马来酸酐(或取代的马来酸酐，如甲基马来酸酐)在极性溶剂如二乙醚中反应开始，以相近

20

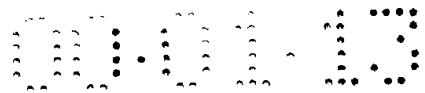
定量产率制备酰胺酸。然后从溶剂中回收酰胺酸并可从回收的产物中除去残余溶剂和水。第二步骤是酸催化环闭合以形成酰亚胺。该反应通过把酰胺酸溶解在适当的溶剂如有机烃溶剂如甲苯、任选有少量助溶剂如二甲基亚砷(DMSO)

25

中，加入催化量的浓硫酸，加热该混合物，优选至回流，并通过水/溶剂共沸物除去水。然后除去过量的溶剂并在溶剂中沉淀残余的酰亚胺浓溶液。然后收集酰亚胺并干燥除掉水和残余溶剂。第二步骤与可有近似定量的产率。

本发明还提供可光聚合组合物，其包括式(I)的芳香马来酰亚胺作为其

30



该组合物可用在任何种类的本领域已知的光聚合的用途上，包括作为用于固体的粘合剂以得到油漆、清漆、瓷漆、有色喷漆、染料或油墨性质的固化产品。该组合物特别适用于在印刷工艺中如平版印刷、丝网印刷等中制备可光聚合的表面涂料。

5 本发明通过下面非限制性实施例进行进一步说明。

实施例 1

制备 N-(2-CF₃-苯基)马来酰亚胺 (Ia)

把 32.5g 马来酸酐放入 700mL 二乙醚中并让其溶解。向该搅拌的溶液中喷入 41.48mL 2-三氟甲基苯胺。该反应在室温下进行过夜并观察到灰白色沉淀。然后加热该搅料的溶液几小时并过滤，得到灰白色固体。把母液和洗液合并再次搅拌，并滤掉其它的产物。然后合并固含物并在真空下干燥。具体的产率为 90-98%。

15 然后把 44.8g 马来酸放入带有 100mL 甲苯和 25mL DMSO 的三颈瓶中，并让其溶解。然后向搅拌的混合物中加入 1.8mL 浓硫酸，然后把该混合物加热至约 130 °C。让该反应混合物回流 4 小时或直到不再观察到共沸。接着通过真空蒸馏除去过量的甲苯。然后把该混合物加入到搅拌的蒸馏水中以沉淀酰亚胺并除去过量的 DMSO。让含水悬浮液搅拌过夜、然后过滤。接着在真空下干燥该灰白色固体以除去水、DMSO 和甲苯。产率一般为 90-97%。

20 用在 d₆-DMSO 的 ¹H 和 ¹³C NMR 分析来自这两个步骤的产物。马来酸的特征在于靠近 13-14ppm 处的酸质子的宽峰、靠近 10ppm 处的酰胺质子的峰和靠近质谱中 6.4ppm 处的单烯质子的双峰。马来酸的特征也在于碳谱中两个羧基的靠近 165ppm 处的双峰。马来酰亚胺的特征在于没有酸和酰胺质子峰，单烯峰移到质谱中靠近 7.6ppm 处。碳谱中马来酰亚胺表现出靠近 25 170ppm 处的单羧基峰。

用加热速率为 20 °C/分的 DSC 测定 N-(2-CF₃-苯基)马来酰亚胺的熔点，发现为 115.91 °C(吸热峰的最大值)。也算出熔化热为 71.62 J/g。

实施例 2

制备 N-(2-叔丁基-苯基)马来酰亚胺 (Ib)

30 如实施例 1 所述制备 N-(2-叔丁基-苯基)马来酰亚胺，除了用 2-叔-丁基-苯胺代替 2-三氟甲基苯胺。用加热速率为 20 °C/分的 DSC 测定 N-(2-叔丁

基-苯基)马来酰亚胺的熔点, 发现为 99.64 °C(吸热峰的最大值)。也算出熔化热为 94.02 J/g。

实施例 3

制备 N-(2-CF₃-苯基)甲基马来酰亚胺 (Ic)

5 如实施例 1 所述制备 N-(2-CF₃-苯基)甲基马来酰亚胺, 除了用柠檬酸酐代替马来酸酐。

实施例 4

制备 N-(2-吡啶-苯基)甲基马来酰亚胺 (Ie)

10 如实施例 1 所述制备 N-(2-吡啶-苯基)甲基马来酰亚胺, 除了用 2-吡啶苯胺代替 2-三氟甲基苯胺。

实施例 5

制备 N-(2-溴-3,5- CF₃-苯基)马来酰亚胺 (If)

如实施例 1 所述制备 N-(2-溴-3,5- CF₃-苯基)马来酰亚胺, 除了用 2-溴-3,5- 三氟甲基苯胺代替 2-三氟甲基苯胺。

15 实施例 6

使用芳香马来酰亚胺作为光引发剂

图 1 和图 2 表示比较例的结果, 其中本发明的举例化合物用来引发丙烯酸酯的聚合, 并表示放热(图 1 和图 2 分别为 mW/mg 和 mW/摩尔)相对光引发的光聚合时间的变化。具体地, 制备马来酰亚胺在新鲜 PEG400 二丙烯酸酯中的 3.5%(重量)溶液(用 400-600ppm MHQ 来抑制)。PEG400 指的是聚乙二醇, MHQ 指的是甲基氢醌。PEG400 二丙烯酸酯(PEG400 DA)购自于 Aldrich Chemical Co.。比较 N-(2-CF₃-苯基)马来酰亚胺(2-cf3PMI)和 N-(2-叔丁基-苯基)马来酰亚胺(2-t-buPMI), 以及 N-甲基马来酰亚胺(MMI)、N-(4-三氟甲基-苯基)马来酰亚胺(4-CF₃PMI)、N-(4-氟基-苯基)马来酰亚胺(4-25 CNPMI)和 N-苯基马来酰亚胺(PMI)。光聚合可在通过增加中等压力的汞灯和在样品盖上的石英窗而改性的 Perkin-Elmer DSC-7 上进行。在氮气净化 5 分钟后在样品灯强度为约 28mW/cm² 下进行聚合。放热曲线峰的最大值与聚合的最大速率成正比, 并且到峰最大值的时间与引发反应的总效率相关。

30 可用两种方式来比较数据: 引发剂生色团(马来酰亚胺)的重量百分效率和单位摩尔效率。4-CF₃PMI、PMI 和 4-CNPMI 溶液表示聚合效率低于净的 PEG400DA(1mW/mg)。以重量百分数计, 2-叔-buPMI 仅比 PEG400DA

高效很少量，而 2-cf3PMI 比 PEG400DA 高效 5 倍。这可与比 PEG400DA 高效 7.5 倍的典型脂族马来酰亚胺 MMI 的效率相比。发现 2-cf3PMI 的到峰最大值的时间稍短于 MMI 的。然而，当把数据规格化为引发剂生色团(马来酰亚胺)的单位摩尔效率时，发现 2-cf3PMI 比 MMI 高效约 1.5 倍且其的引发效率应与更具反应性的脂族马来酰亚胺相当。如上所述，样品的 DSC 曲线在图 1 和 2 中示出。

图 3 和 4 表示另外一个比较例的结果，其中本发明的举例化合物用来引发丙烯酸酯的聚合，并示出放热(mW/mL)相对于光引发光聚合时间的关系。制备上述的马来酰亚胺在新鲜 PEG400DA 中溶液。2-BR35CF3PMI 和 2IPMI 分别指 N-(2-溴-3,5-三氟甲基-苯基)马来酰亚胺和 N-(2-碘-苯基)马来酰亚胺。2-CF3PMI、MMI 和 4-CF3PMI 的含义同上。如上进行光聚合反应，除了在样品上灯的光强度为约 31mW/cm²。

图 3 把观察到的“扭曲”芳香马来酰亚胺的放热曲线和烷基马来酰亚胺 MMI 和非扭曲状芳香马来酰亚胺(4CF3PMI)的放热曲线进行比较。如图所示，非扭曲芳香马来酰亚胺 4CF3PMI 不引发聚合。2BR35CF3PMI 和 2IPMI 显示出甚至与 MMI 相比有提高的反应性。图 4 比较了上述马来酰亚胺和常规引发剂体系(具有 1% 重量的胺(MDEA)的 3% 重量二苯酮(BP))的聚合效率。如图 4 所示，在这些条件下，2BR35CF3PMI 和 2IPMI 比带有胺的二苯酮引发更有效。

综上，说明了用邻取代的(“扭曲”)芳香马来酰亚胺来引发 PEG400DA 二丙烯酸酯的聚合。具体地，2-CF3PMI 表示出高于 MMI 的单位摩尔马来酰亚胺的引发效率，2BR35CF3PMI 和 2IPMI 显示出与脂族马来酰亚胺 MMI 和常规二苯酮/胺体系相比提高效率。

虽然不希望受本发明任何解释的限制，但相信造成这样的结果有两个方面：使酰亚胺环不和苯环在一个平面上的立体效应，以及取代基的排电子性能(electron withdrawing nature)。

对几个扭曲芳香马来酰亚胺晶体样品进行单晶 X-射线衍射试验以测定邻取代的芳香马来酰亚胺的苯环与马来酰亚胺环的立体关系。这些试验确认了本发明马来酰亚胺的“扭曲”构型，即苯环和马来酰亚胺环不在一个平面上。根据化合物的种类，这两个环的扭转角为约 88-93 度。

上述实施例举例说明本发明，但不想对本发明进行限制。

说明书附图

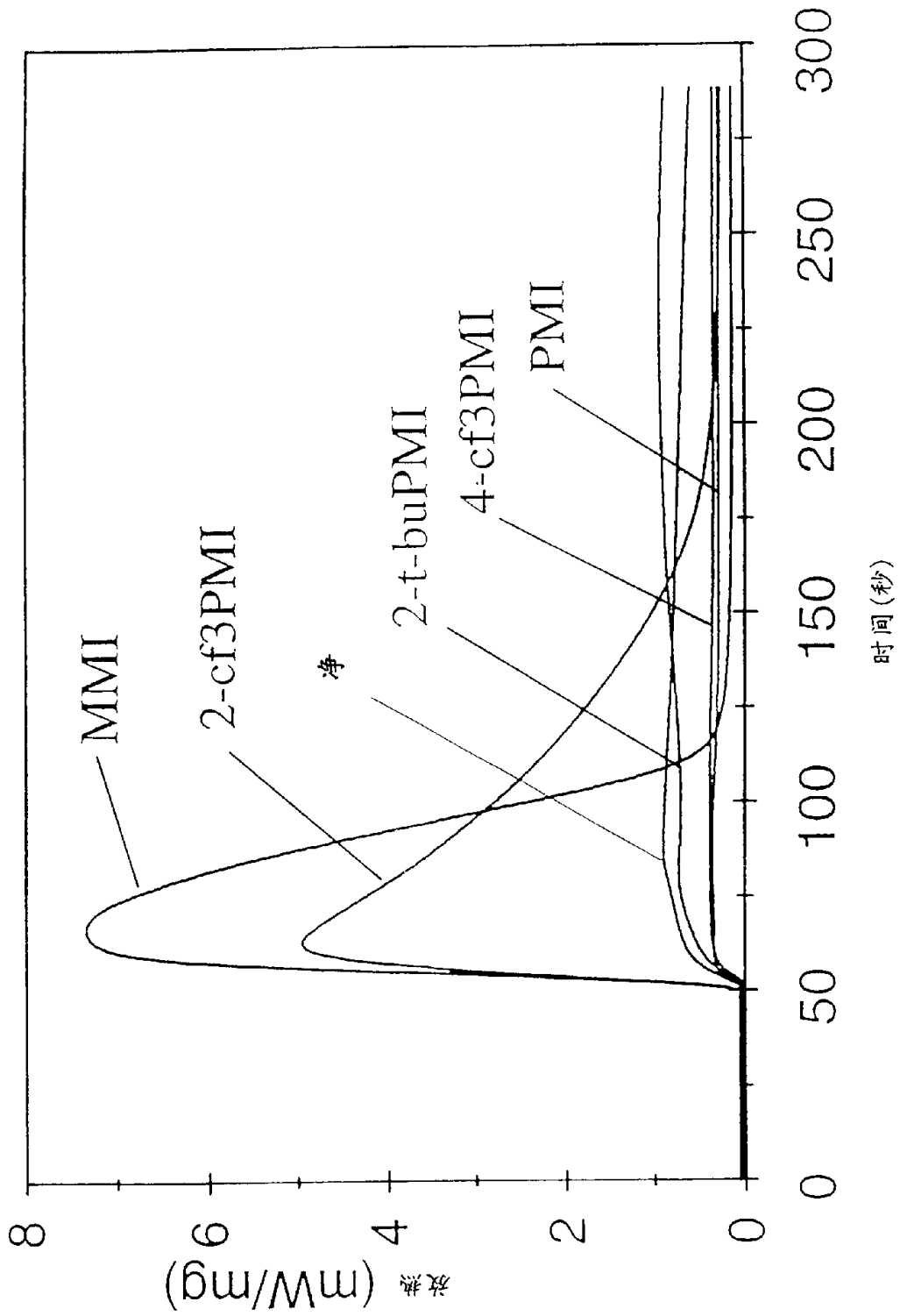


图 1

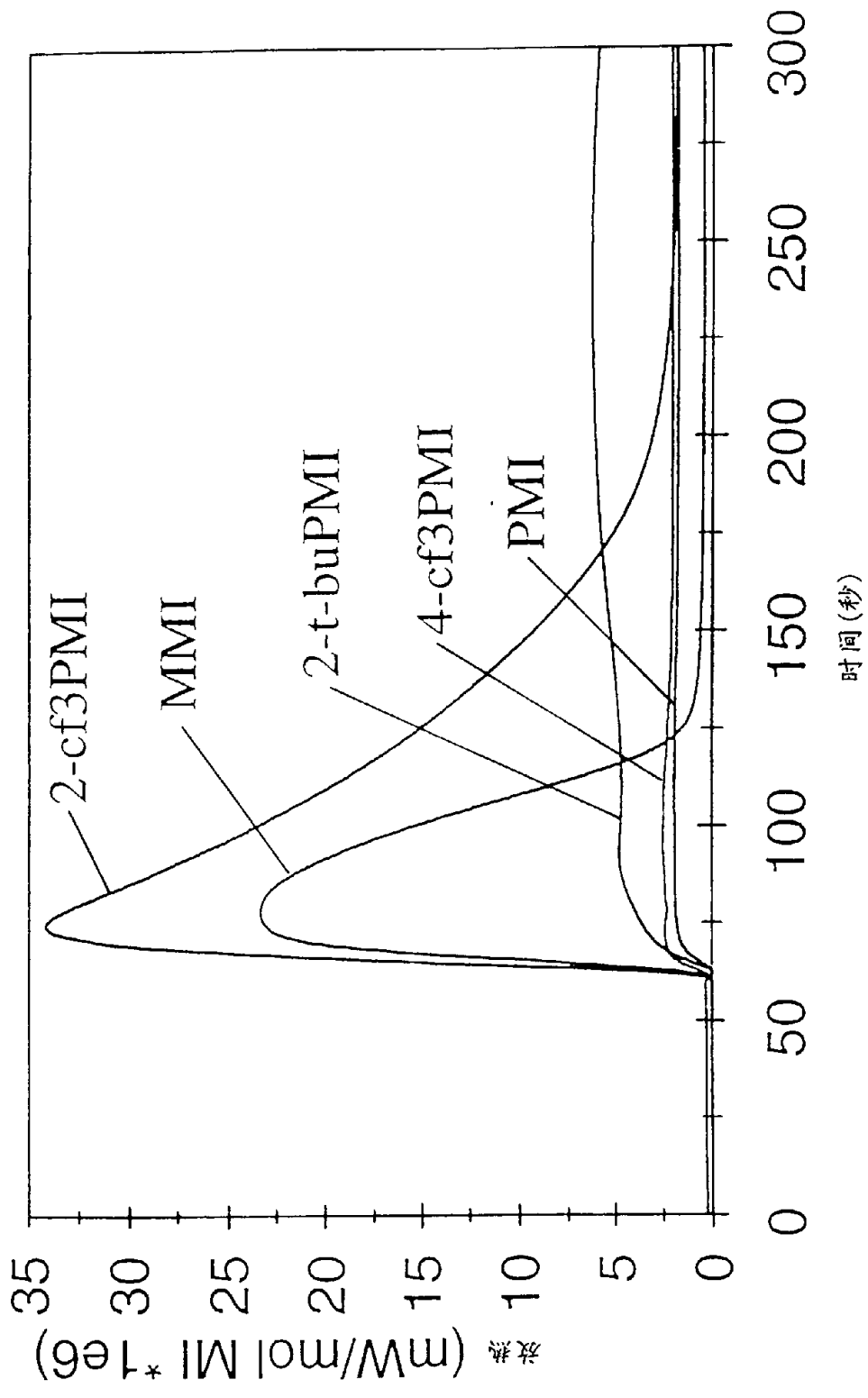


图 2

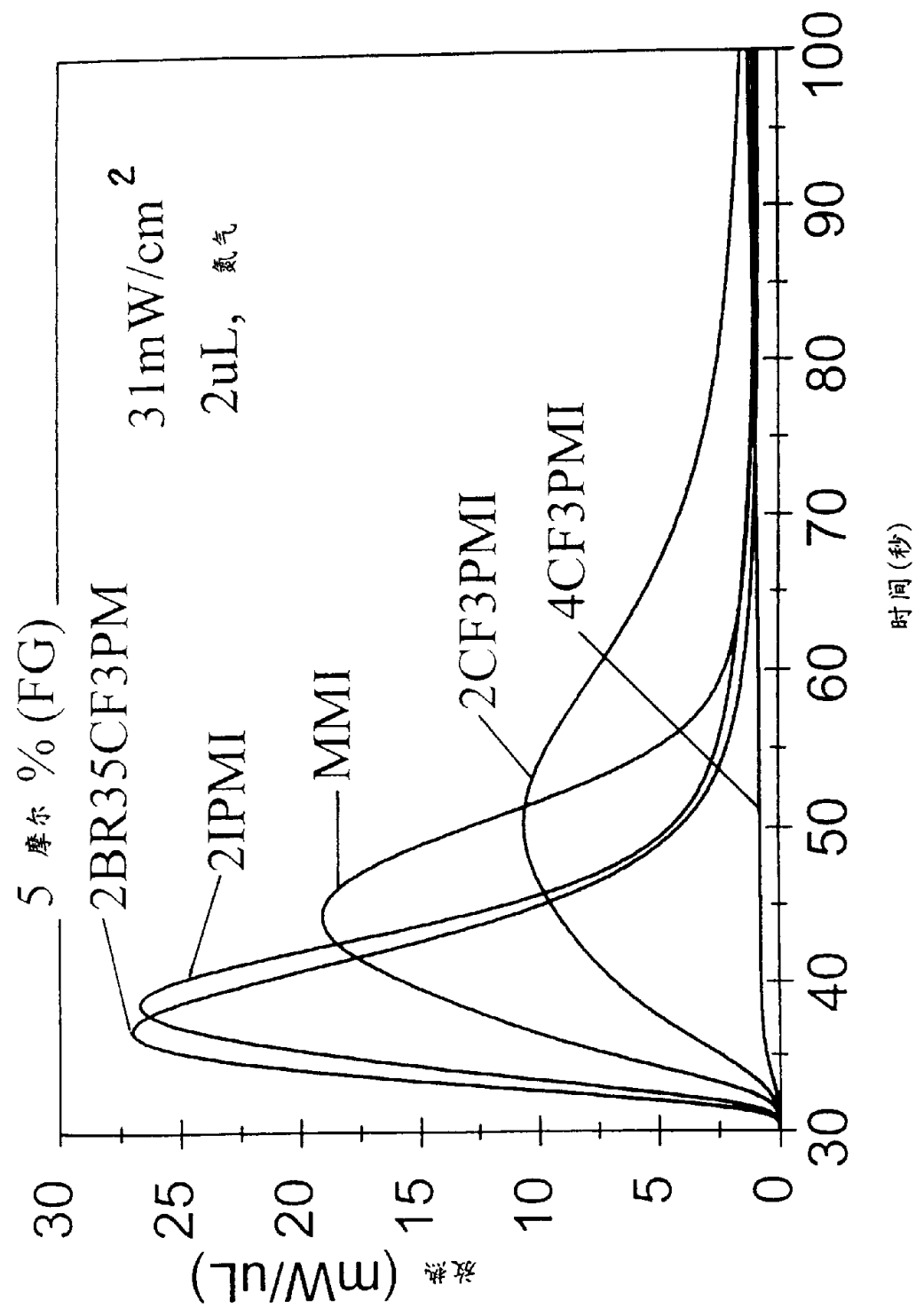


图 3

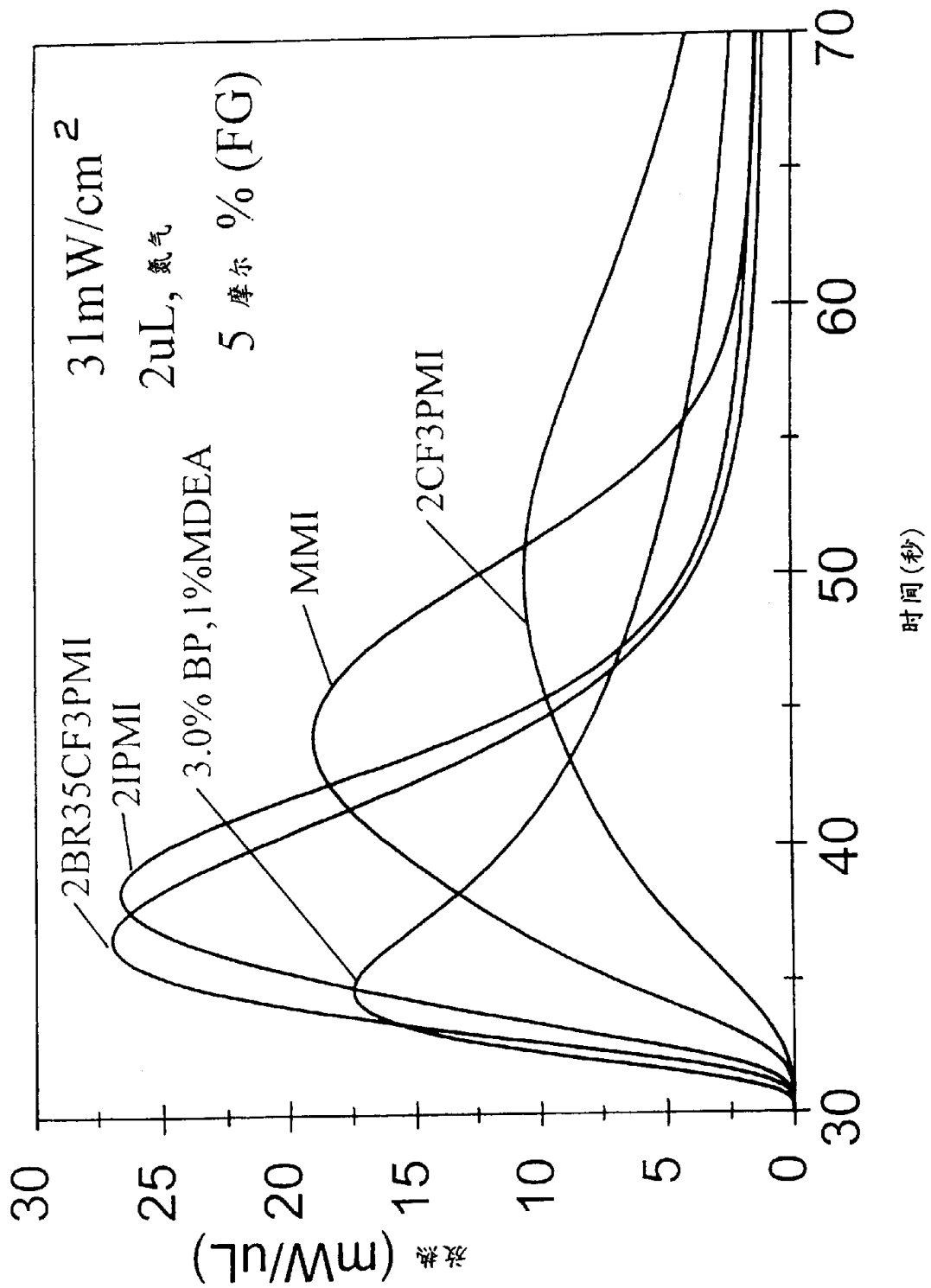


图 4