

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/46

C08F 4/44 C09D 5/00

C09J 9/00 G03F 7/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02118179.9

[43] 公开日 2003 年 8 月 6 日

[11] 公开号 CN 1434060A

[22] 申请日 1996.11.22 [21] 申请号 02118179.9

[28] 分案原申请号 96121752.9

[30] 优先权

[32] 1995.11.24 [33] CH [31] 3341/1995

[71] 申请人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·F·库宁哈姆 M·库恩兹

H·库拉

[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

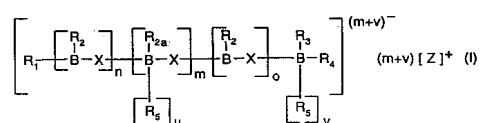
代理人 黄淑辉

权利要求书 9 页 说明书 77 页

[54] 发明名称 由聚硼烷得到的硼酸盐光引发剂

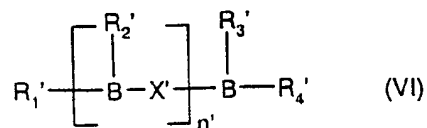
[57] 摘要

适于用做光引发剂的式 I 的化合物: 其中 n 和 o 是 0-50 的数值, m 是 1-50 的数值, u 和 v 是 0 或 1, 和 u 和 v 的至少一个是 1, R₁、R_{2a}、R₂、R₃ 和 R₄ 是彼此独立的, 例如为芳烃, 如果 n 和 o 是 0, R₅ 例如是 C₁-C₁₂ 烷基, 和如果 n 和/或 o 大于 0 或如果 n 和 o 是 0, 和同时仅一个 u 或 v 是 1, R₅ 可另 外是, 例如, 芳烃, 基团 R₁、R_{2a}、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 的至少一个是芳烃, 它是与硼原子邻位位阻的, X 例如是, C₁-C₂₀ 亚烷基、亚苯基、亚联苯基等 等, Z 是能够形成正离子的基团, 式 I 化合物本身 和它们与染料或其它电子受体结合适合用作光引发 剂。此外, 这些硼酸盐的聚硼烷母体与硼酸盐一起 具有光引发剂性质。



1. 光引发剂，其含有

A) 至少一种式VI的硼烷：



其中

n' 为0至50的数值；

R_1' , R_2' , R_3' 和 R_4' 是苯基或其它芳烃，该基团是未取代的或被未取代的或卤素、 OR_6' 和/或 $\text{NR}_8'\text{R}_9'$ -取代的 C_1 - C_6 烷基、 OR_6' 、 $\text{S}(\text{O})\text{P}'\text{R}_7'$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_7'$ 、 $\text{NR}_8'\text{R}_9'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_6'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8'\text{R}_9'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}'$ 、 $\text{SiR}_{11}'\text{R}_{12}'\text{R}_{13}'$ 、 $\text{BR}_{14}'\text{R}_{15}'$ ，卤素和/或 $\text{P}(\text{O})_{q'}\text{R}_{16}'\text{R}_{17}'$ 取代；

基团 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 和 R_4' 的至少一个是苯基，它是相对于硼原子的键邻位取代的，或是相对于硼原子邻位位阻的其它芳烃基团；

p' 是0至2的数；

R_6' 和 R_7' 彼此独立地是未取代的或被 COOR_{7a} 、 OH 、 C_1 - C_{12} 烷氧基-、 CN 或卤素取代的 C_1 - C_{12} 烷基、苯基或苯基- C_1 - C_6 烷基，其中基团苯基或苯基- C_1 - C_6 烷基是未取代的或一至五次被 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或-卤素取代；

R_{7a} 是 C_1 - C_{12} 烷基；

R_8' 、 R_9' 、 R_{10}' 、 R_{11}' 、 R_{12}' 、 R_{13}' 、 R_{14}' 和 R_{15}' 彼此独立地是适用于 R_6' 的定义或是 C_3 - C_{12} 环烷基，或 R_8' 和 R_9' 与和它们相连的 N 原子一起形成5或6元环，它可另外含有 O 或 S 原子，或 R_{14}' 和 R_{15}' 与和它们相连的 B 原子一起形成5或6元环；

R_{16}' 和 R_{17}' 彼此独立地是适用于 R_{10}' 的定义；

q' 是0或1；和

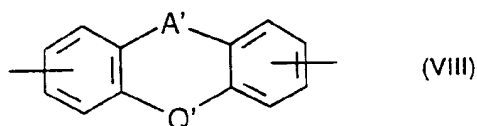
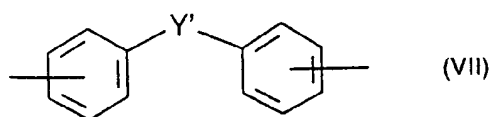
X' 是 C_1-C_{20} 亚烷基, 它是未取代的或被 OR_6' 、 $S(O)_p'R_7'$ 、 $OS(O)_2R_7'$ 、 $NR_8'R_9'$ 、 $C(O)OR_6'$ 、 $C(O)NR_8'R_9'$ 、 $C(O)R_{10}'$ 、 $SiR_{11}'R_{12}'R_{13}'$ 、 $BR_{14}'R_{15}'$, 卤素或 $P(O)_q'R_{16}'R_{17}'$ 取代;

或 X' 是 C_1-C_{20} 亚烷基, 它被一个或多个基团 $-O-$ 、 $-S(O)_p'-$ 或 $-NR_{18}'$ 所间隔,

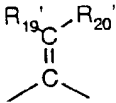
或 X' 是 C_3-C_{12} 环亚烷基或 C_2-C_8 亚烯基, 它是未取代的或被 OR_6' 、 $S(O)_p'R_7'$ 、 $OS(O)_2R_7'$ 、 $NR_8'R_9'$ 、 $C(O)OR_6'$ 、 $C(O)NR_8'R_9'$ 、 $C(O)R_{10}'$ 、 $SiR_{11}'R_{12}'R_{13}'$ 、 $BR_{14}'R_{15}'$, 卤素或 $P(O)_q'R_{16}'R_{17}'$ 取代, 或其中这些基团被一个或多个基团 $-O-$ 、 $-S(O)_p'-$ 或 $-NR_{18}'$ 间隔,

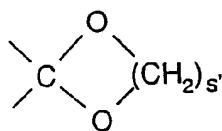
或 X' 是二价芳烃基团, 它是未取代的或被 C_1-C_6 烷基、 OR_6' 、 $S(O)_p'R_7'$ 、 $OS(O)_2R_7'$ 、 $NR_8'R_9'$ 、 $C(O)OR_6'$ 、 $C(O)NR_8'R_9'$ 、 $C(O)R_{10}'$ 、 $SiR_{11}'R_{12}'R_{13}'$ 、 $BR_{14}'R_{15}'$, 卤素或 $P(O)_q'R_{16}'R_{17}'$ 取代,

或 X' 是式VII或VIII的基团:



其中

Y' 是 $-(CH_2)_{r'}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR_{18}'-$ 、 $-O-$ 、 $-S(O)_p-$ 、 $-CR_{19}'R_{20}'-$,  或



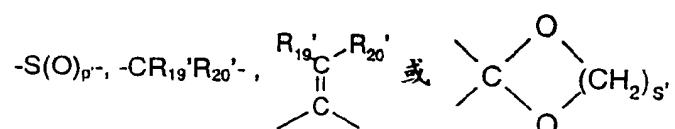
r' 是 1、2 或 3;

s' 是 2 或 3;

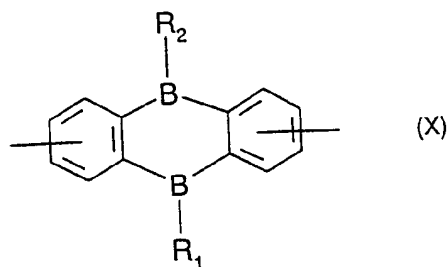
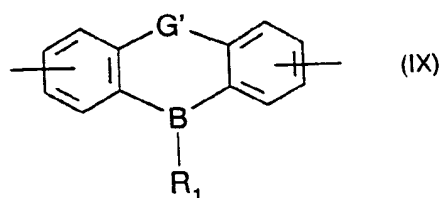
R_{18}' 是适合于 R_6' 的定义或是氢原子;

R_{19}' 和 R_{20}' 是 C_1 - C_6 烷基或苯基, 或 R_{19}' 和 R_{20}' 与和它们相连的C原子一起形成5或6元环;

A' 和 Q' 彼此独立地是单键、 $-(CH_2)_{t'}-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR_{18}'-$ 、或

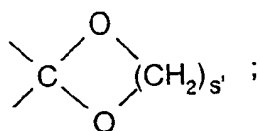


或基团 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 和 X' 形成桥得到式 (IX) 或 (X) 的基团:



其中

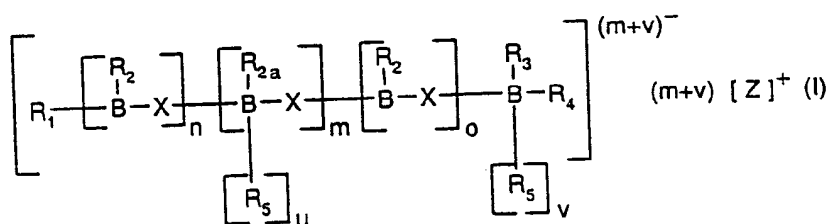
G' 是 $-(CH_2)_{t'}-$ 、 $-CHCH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR_{18}'-$ 、 $-O-$ or $-S(O)_{p'}-$ 、 $-CR_{19}'R_{20}'-$ 、 $\begin{array}{c} R_{19}' \\ | \\ C \\ || \\ C \\ | \end{array} R_{20}'$ 或



t' 是 0、1 或 2;

式(VII)、(VIII)、(IX)和(X)的基团是未取代的或在芳环上被 OR_6' 、 $\text{S}(\text{O})\text{p}'\text{R}_7'$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_7'$ 、 $\text{NR}_8'\text{R}_9'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_6'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8'\text{R}_9'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}'$ 、 $\text{SiR}_{11}'\text{R}_{12}'\text{R}_{13}'$ 、 $\text{BR}_{14}'\text{R}_{15}'$ 或卤素取代,和其中另外的苯环可与式(VII)、(VIII)、(IX)和(X)的苯环稠合;和
B)至少一种电子给体化合物。

2. 根据权利要求1的光引发剂,其中组分B)是至少一种式I化合物和/或至少一种式XI的化合物:



其中, n 和 o 每个为0至50的数值;

m 是1至50的数值;

u 和 v 是0或1, 系数 u 和 v 的至少一个是1;

R_1 、 R_2 、 R_{2a} 、 R_3 和 R_4 彼此独立地是苯基或其它芳烃, 该基团是未取代的或被未取代的或卤素、 OR_6 和/或 NR_8R_9 -取代的 C_1 - C_6 烷基、 OR_6 、 $\text{S}(\text{O})\text{pR}_7$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_7$ 、 NR_8R_9 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_6$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8\text{R}_9$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}$ 、 $\text{SiR}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{BR}_{14}\text{R}_{15}$ 、 $\text{P}(\text{O})_q\text{R}_{16}\text{R}_{17}$ 或卤素原子取代;

p 是0、1或2;

q 是0或1;

R_5 是 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_2 - C_8 烯基、苯基- C_1 - C_6 烷基或萘基- C_1 - C_3 烷基, 基团 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、 C_2 - C_8 烯基、苯基- C_1 - C_6 烷基或萘基是未取代的或被 OR_6 、 $\text{S}(\text{O})\text{pR}_7$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_7$ 、 NR_8R_9 、

$\text{C}(\text{O})\text{OR}_6$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8\text{R}_9$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}$ 、 $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}-(\text{OR}_{10})_2$ 、 $\text{SiR}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{BR}_{14}\text{R}_{15}$ 或卤素原子取代, 或 R_5 是苯基或其它芳烃基团, 该基团是未取代的或被 C_1 - C_6 烷基、 OR_6 、 $\text{S}(\text{O})\text{pR}_7$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_7$ 、 NR_8R_9 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_6$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8\text{R}_9$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}$ 、 $\text{SiR}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{BR}_{14}\text{R}_{15}$ 或卤素原子取代, 基团 R_1 、 R_2 、 R_{2a} 、

R_3 、 R_4 和 R_5 的至少一个是苯基，它是相对于硼原子的键邻位取代的，或是相对于硼原子邻位位阻的其它芳烃基团；

R_6 和 R_7 是未取代的或被 COOR_{7a} 、 OH 、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基-或卤素取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、未取代的或一至五个 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基或卤素取代的苯基，或未取代的或一至五个 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基或卤素取代的苯基 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；

R_{7a} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基；

R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地是适用于 R_6 的定义或是 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基，或 R_8 和 R_9 与和它们相连的N原子一起形成5或6元环，该环可另外含有O或S原子，或 R_{14} 和 R_{15} 与和它们相连的B原子一起形成5或6元环；

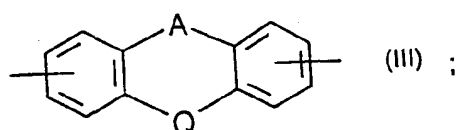
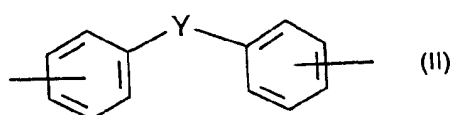
X是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 亚烷基，它是未取代的或被 OR_6 、 $\text{S}(\text{O})_p\text{R}_7$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_7$ 、 NR_8R_9 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_6$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8\text{R}_9$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}$ 、 $\text{SiR}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{BR}_{14}\text{R}_{15}$ 、卤素原子或 $\text{P}(\text{O})_q\text{R}_{16}\text{R}_{17}$ 取代，

或X是 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环亚烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 亚烯基，它是未取代的或被 OR_6 、 $\text{S}(\text{O})_p\text{R}_7$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_7$ 、 NR_8R_9 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_6$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8\text{R}_9$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}$ 、 $\text{SiR}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{BR}_{14}\text{R}_{15}$ 或卤素原子取代，或其中这些基团被一个或多个基团 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_p-$ 或 $-\text{NR}_{18}-$ 间隔，

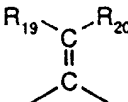
或X是二价芳烃基团，它是未取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 OR_6 、 $\text{S}(\text{O})_p\text{R}_7$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_7$ 、 NR_8R_9 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_6$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8\text{R}_9$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}$ 、 $\text{SiR}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{BR}_{14}\text{R}_{15}$ 或卤素原子取代，

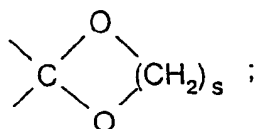
或X是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 亚烷基，它被一个或多个基团 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_p-$ 或 $-\text{NR}_{18}-$ 间隔，

或X是式II或III的基团：



R₁₆和R₁₇彼此独立地是适用于R₆的定义或是C₃-C₁₂环烷基，
R₁₈是适合于R₆的定义或是氢原子；

Y 是 $-(CH_2)_r-$, $-C(O)-$, $-NR_{18}-$, $-O-$, $-S(O)_p-$, $-CR_{19}R_{20}-$,  或

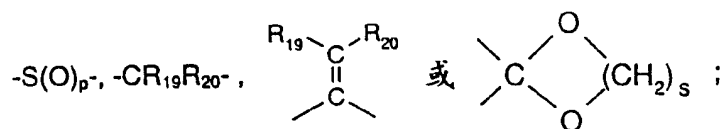


r是1、2或3；

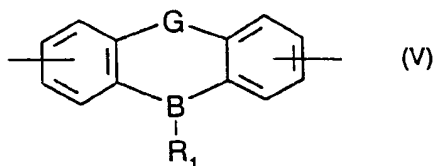
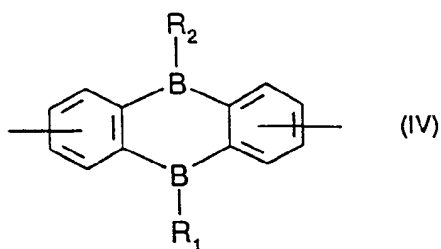
s是2或3；

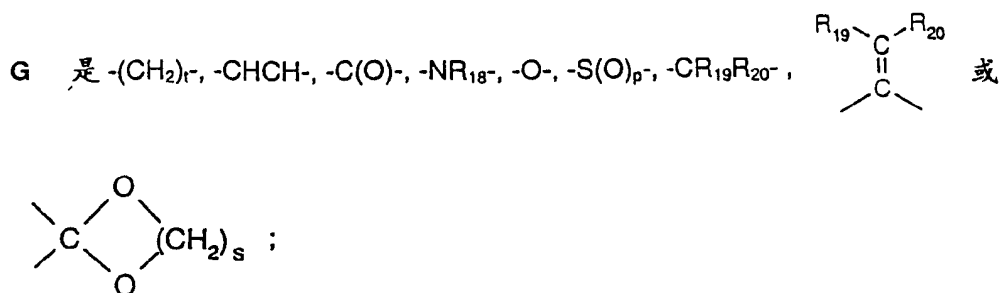
R₁₉和R₂₀是C₁-C₆烷基或苯基，或R₁₉和R₂₀与和它们相连的C原子一起形成5或6元环；

A和Q彼此独立地是单键、 $-(CH_2)_r-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR_{18}-$ 、



或基团R₁、R₂、R₃、R₄和X形成桥得到式(IV)或(V)的基团：



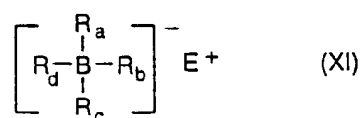


t 是 0、1 或 2；

式 (II)、(III)、(IV) 和 (V) 的基团是未取代的或在芳环上被 OR_6 、 $S(O)_pR_7$ 、 $OS(O)_2R_7$ 、 NR_8R_9 、 $C(O)OR_6$ 、 $C(O)NR_8R_9$ 、 $C(O)R_{10}$ 、 $SiR_{11}R_{12}R_{13}$ 、 $BR_{14}R_{15}$ 或卤素原子取代，和其中另外的苯环可与式 (II)、(III)、(IV) 和 (V) 的苯环稠合；

其前提是，如果 X 是亚苯基或 4，4'-亚联苯基， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 不同时是 α -萘基；和

Z 是能够形成正离子的基团；



其中， R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立地是 C_1 - C_{12} 烷基、三甲基甲硅烷基甲基、苯基、其它芳烃、 C_1 - C_6 烷基苯基、烯丙基、苯基- C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_8 烯基、 C_2 - C_8 炔基、 C_3 - C_{12} 环烷基或饱和或不饱和杂环基团，其中苯基、其它芳烃、苯基- C_1 - C_6 烷基和饱和或不饱和杂环基团是未取代的或被未取代的或卤素、 OR_6 和/或 NR_8R_9 -取代的 C_1 - C_6 烷基、 OR_6 、 $S(O)_pR_7$ 、 $OS(O)_2R_7$ 、 NR_8R_9 、 $C(O)OR_6$ 、 $C(O)NR_8R_9$ 、 $C(O)R_{10}$ 、 $SiR_{11}R_{12}R_{13}$ 、 $BR_{14}R_{15}$ 、 $P(O)_qR_{16}R_{17}$ 或卤素原子取代；

p 是 0、1 或 2；

q 是 0 或 1；

R₆和R₇是未取代的或被COOR_{7a}、OH、C₁-C₁₂烷氧基-或卤素取代的C₁-C₁₂烷基、未取代的或一至五个C₁-C₆烷基、C₁-C₁₂烷氧基或卤素取代的苯基，或未取代的或一至五个C₁-C₆烷基、C₁-C₁₂烷氧基或卤素取代的苯基 - C₁-C₆烷基；

R_{7a}是C₁-C₁₂烷基；

R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄和R₁₅彼此独立地是适用于R₆的定义或是C₃-C₁₂环烷基，或R₈和R₉与和它们相连的N原子一起形成5或6元环，它可另外地含有O或S原子，或R₁₄和R₁₅与和它们相连的B原子一起形成5或6元环；

R₁₆和R₁₇彼此独立地是适用于R₆的定义或是C₃-C₁₂环烷基，和

E是能够形成正离子的基团。

3. 根据权利要求1或2的光引发剂，其除了组分A)和B)之外，还含有至少一种电子受体化合物(c)。

4. 组合物，其含有

(a) 至少一种烯不饱和的可光聚合的化合物和

(b) 至少一种根据权利要求1的光引发剂。

5. 根据权利要求4的组合物，其中除了组分(b)之外，还含有其它的光引发剂(d)和/或其它添加剂。

6. 根据权利要求1的组合物，其含有基于组合物按重量计0.05-15%的组分(b)。

7. 含有至少一个烯不饱和双键的不挥发的单体、齐聚或聚合化合物的光聚合方法，其包括在上述化合物中加入至少一种根据权利要求1的光引发剂，和用波长从200纳米至且包括了红外区域的光照射所得到的混合物。

8. 根据权利要求4的组合物用于制备油漆和清漆、粉末涂料、印刷油墨、印刷板、粘结剂、牙科组合物、波导、光学开关、彩色校样体系、玻璃纤维电缆涂层、丝网印刷镂空模板、抗蚀剂材料、复合组合物、用于照相再现、用于电和电子部件的包覆、用于生产磁性记录材料，用于通过立体石版印刷技术生产三维制品，和用做图象记录材料，尤其是用于全息照相记录的用途。

-
9. 一种涂覆的基质，在其至少一个表面上涂覆根据权利要求4的组合物。
 10. 一种立体图象的照相生产方法，其包括使权利要求9的涂覆的基质经图象曝光，随后用溶剂除去未曝光的部分。

由聚硼烷得到的硼酸盐光引发剂

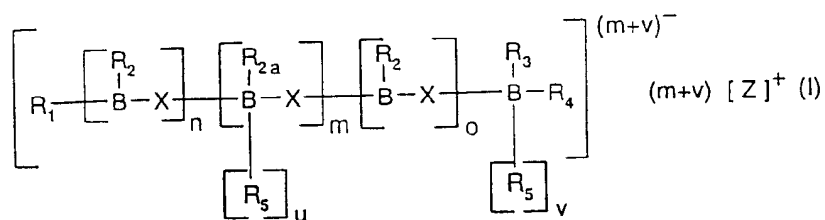
本发明涉及由聚硼烷得到的单-和聚硼酸盐化合物，涉及它们单独地和分别与共引发剂或电子受体结合作为光引发剂的用途，涉及聚硼烷与共引发剂或电子给体结合作为光引发剂的用途，和涉及含有新的光引发剂的光聚合组合物。

与阴离子染料结合的单硼酸盐化合物在现有技术中被描述为光引发剂。例如，US4772530、4772541和5151520公开了单环三芳基烷基硼酸盐阴离子和作为抗衡离子的阳离子染料，例如，花青、若丹明等等。这些化合物用作光引发剂。在US4954414中，阳离子过渡金属配合物与三芳基烷基硼酸盐阴离子一起用于光聚合组合物。由US5055372，人们已知使用季铵化合物，例如四甲基铵、吡啶鎓、十六烷基吡啶鎓等等作为三芳基烷基硼酸盐的阳离子抗衡离子。在该公开说明书中，硼酸盐与芳香酮引发剂化合物结合用于光固化材料。在Z.Chem.6(1966),34,H.Holzäpfel,P.Nenning and O.Wildner中描述了1, 4-二(二苯基硼基)苯的苯基硼酸钠的制备方法。在Z.Chem.6(1966),435, H.Holzäpfel, P.Nenning and H.Stirn公开了相应的二苯基硼酸盐和相应的萘基取代的化合物的制备方法。US3311662描述了聚硼酸盐，其用作杀真菌剂和杀菌剂。这些文献均没有提到用作光引发剂的聚硼酸盐化合物。

为了扩展光引发剂的应用范围，人们在工业上需要活性化合物。在采用硼酸盐化合物的光固化工艺中，至今，现有技术披露添加染料或共引发剂是绝对需要的。然而，人们尤其对适合单独用作该引发剂的化合物感兴趣，从而导致共引发剂的添加变得不是绝对必须的。

我们现在惊异地发现：

式I化合物适用于含有乙烯不饱和双键的化合物的光聚合作用的光引发剂：



其中，n和o每个为0至50的数值；

m是1至50的数值；

u和v是0或1，系数u和v的至少一个是1；

R₁、R₂、R_{2a}、R₃和R₄彼此独立地是苯基或其它芳烃，该基团是未取代的或被未取代的或卤素、OR₆和/或NR₈R₉-取代的C₁-C₆烷基、OR₆、S(O)_pR₇、OS(O)₂R₇、NR₈R₉、C(O)OR₆、C(O)NR₈R₉、C(O)R₁₀、SiR₁₁R₁₂R₁₃、BR₁₄R₁₅、P(O)_qR₁₆R₁₇或卤素原子取代；

p是0、1或2；

q是0或1；

R₅是C₁-C₁₂烷基、C₃-C₁₂环烷基、C₂-C₈烯基、苯基-C₁-C₆烷基或萘基-C₁-C₃烷基，基团C₁-C₁₂烷基、C₃-C₁₂环烷基、C₂-C₈烯基、苯基-C₁-C₆烷基或萘基是未取代的或被 OR₆、S(O)_pR₇、OS(O)₂R₇、NR₈R₉、

C(O)OR₆、C(O)NR₈R₉、C(O)R₁₀、 $\overset{O}{\parallel} - P - (OR_{10})_2$ 、SiR₁₁R₁₂R₁₃、BR₁₄R₁₅或卤素原子取代，或R₅是苯基或其它芳烃基团，它的基团是未取代的或被 C₁-C₆烷基、OR₆、S(O)_pR₇、OS(O)₂R₇、NR₈R₉、C(O)OR₆、C(O)NR₈R₉、C(O)R₁₀、SiR₁₁R₁₂R₁₃、BR₁₄R₁₅或卤素原子取代，基团R₁、R₂、R_{2a}、R₃、R₄和R₅的至少一个是相对于与硼原子键连处的邻位取代的苯基，或是相对于硼原子邻位位阻的其它芳烃基团；

R₆和R₇是未取代的或被COOR_{7a}、OH、C₁-C₁₂烷氧基-或卤素取代的C₁-C₁₂烷基、未取代的或一至五个C₁-C₆烷基、C₁-C₁₂烷氧基或卤素取代的苯基，或未取代的或一至五个C₁-C₆烷基、C₁-C₁₂烷氧基或卤素取代的苯基C₁-C₆烷基；

R_{7a} 是 C_1 - C_{12} 烷基;

R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地是适用于 R_6 的定义或是 C_3 - C_{12} 环烷基, 或 R_8 和 R_9 与和它们相连的N原子一起形成5或6元环, 该环可附加地含有O或S原子, 或 R_{14} 和 R_{15} 与和它们相连的B原子一起形成5或6元环;

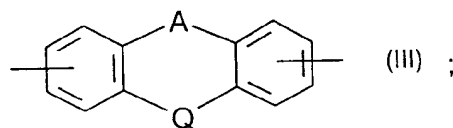
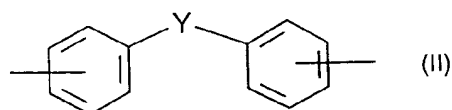
X是 C_1 - C_{20} 亚烷基, 它是未取代的或被 OR_6 、 $S(O)_pR_7$ 、 $OS(O)_2R_7$ 、 NR_8R_9 、 $C(O)OR_6$ 、 $C(O)NR_8R_9$ 、 $C(O)R_{10}$ 、 $SiR_{11}R_{12}R_{13}$ 、 $BR_{14}R_{15}$ 、卤素原子或 $P(O)_qR_{16}R_{17}$ 取代,

或X是 C_3 - C_{12} 环亚烷基或 C_2 - C_8 亚烯基, 它是未取代的或被 OR_6 、 $S(O)_pR_7$ 、 $OS(O)_2R_7$ 、 NR_8R_9 、 $C(O)OR_6$ 、 $C(O)NR_8R_9$ 、 $C(O)R_{10}$ 、 $SiR_{11}R_{12}R_{13}$ 、 $BR_{14}R_{15}$ 或卤素原子取代, 或其中这些基团被一个或多个基团-O-、- $S(O)_p$ -或-N R_{18} -间隔,

或X是二价芳烃基团, 它是未取代的或被 C_1 - C_6 烷基、 OR_6 、 $S(O)_pR_7$ 、 $OS(O)_2R_7$ 、 NR_8R_9 、 $C(O)OR_6$ 、 $C(O)NR_8R_9$ 、 $C(O)R_{10}$ 、 $SiR_{11}R_{12}R_{13}$ 、 $BR_{14}R_{15}$ 或卤素原子取代,

或X是 C_1 - C_{20} 亚烷基, 它被一个或多个基团-O-、- $S(O)_p$ -或-N R_{18} -间隔,

或X是式II或III的基团:



R_{16} 和 R_{17} 彼此独立地是适用于 R_6 的定义或是 C_3 - C_{12} 环烷基,

R_{18} 是适合于 R_6 的定义或是氢原子;

Y 是 $-(CH_2)_r-$, $-C(O)-$, $-NR_{18}-$, $-O-$, $-S(O)_p-$, $-CR_{19}R_{20}-$, $\begin{array}{c} R_{19} \quad R_{20} \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \\ || \\ C \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad (CH_2)_s \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$;

r是1、2或3;

s是2或3;

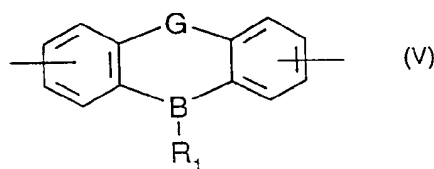
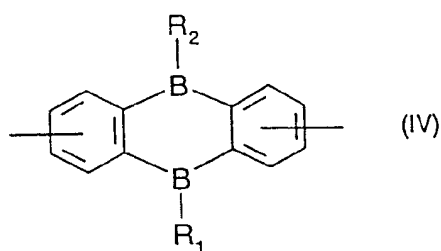
R_{19} 和 R_{20} 是 C_1-C_6 烷基或苯基,或 R_{19} 和 R_{20} 与和它们相连的C原子一起形成

5或6元环;

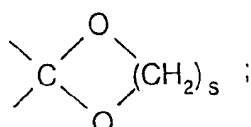
A和Q彼此独立地是单键、 $-(CH_2)_r-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR_{18}-$ 、

$-S(O)_p-$ 、 $-CR_{19}R_{20}-$, $\begin{array}{c} R_{19} \quad R_{20} \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \\ || \\ C \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad (CH_2)_s \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$;

或基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和X形成桥得到式(IV)或(V)的基团:



G 是 $-(CH_2)_t-$, $-CHCH-$, $-C(O)-$, $-NR_{18}-$, $-O-$, $-S(O)_p-$, $-CR_{19}R_{20}-$, $\begin{array}{c} R_{19} \quad R_{20} \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \\ || \\ C \end{array}$ 或



t是0、1或2;

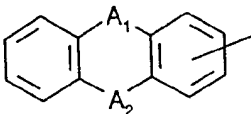
式(II)、(III)、(IV)和(V)的基团是未取代的或在芳环上被 OR_6 、 S(O)pR_7 、 $\text{OS(O)}_2\text{R}_7$ 、 NR_8R_9 、 C(O)OR_6 、 $\text{C(O)NR}_8\text{R}_9$ 、 C(O)R_{10} 、 $\text{SiR}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{BR}_{14}\text{R}_{15}$ 或卤素原子取代,和其中附加的苯环可与式(II)、(III)、(IV)和(V)的苯环稠合;

其前提是,如果X是亚苯基或4,4'-亚联苯基, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 不同时是 α -萘基;和

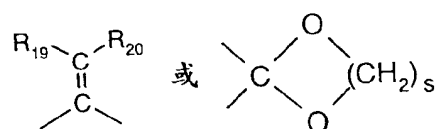
Z是能够形成正离子的基团,尤其是碱金属、铵或四烷基铵、铊或铯基团;式I化合物即使没有附加的共引发剂本身也是惊人地有效的。

在式I的硼酸盐化合物中,基团 R_1 - R_5 的至少一个是苯环,它是在与硼原子键连处邻位上被取代,或是其它芳烃基团,它是相对于硼原子位阻邻位的。本文中邻位取代通常理解为指的是相对于硼中心原子在芳基环邻位的键,因而包括,例如稠环。因此,根据本发明,某些多环芳烃,例如萘基也是在与硼中心原子的键邻位取代的环(环系)。

可存在于新化合物中的芳烃可例如含有一个或多个,尤其是1或2个杂原子。适当杂原子的实例是N、P、O和S,优选N或O。芳烃基团的实例是苯基、 α -和 β -萘基、茈基、联苯基、o-、m-、p-联三苯基、三苯基苯基、联萘基、蒽基、菲基、蒽基、呋喃-2-基或呋喃-3-基、噻吩-2-基或噻吩-3-基、吡啶-2-基或吡啶-3-基、喹啉基或异喹啉基。

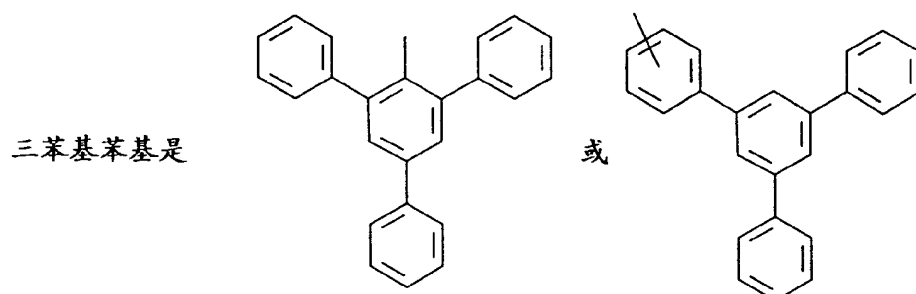
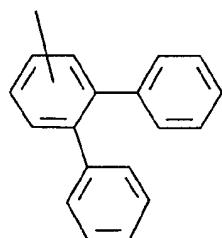
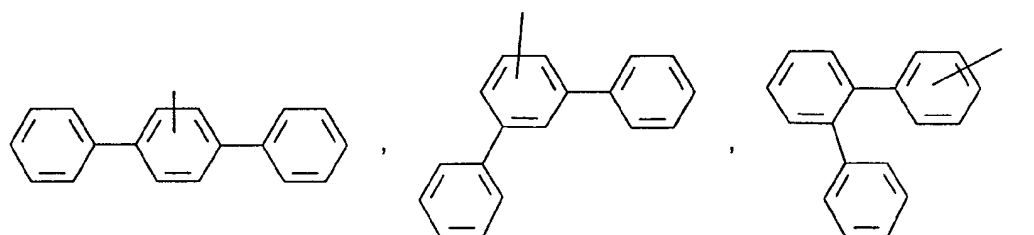
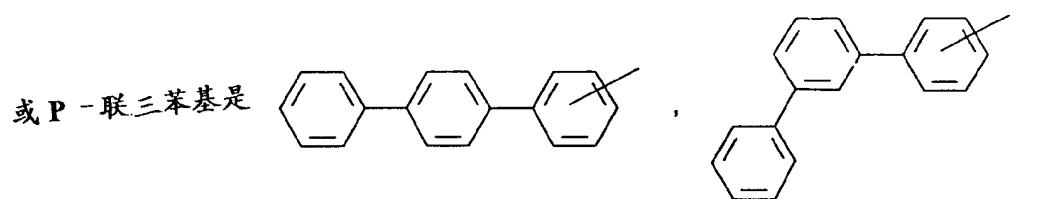
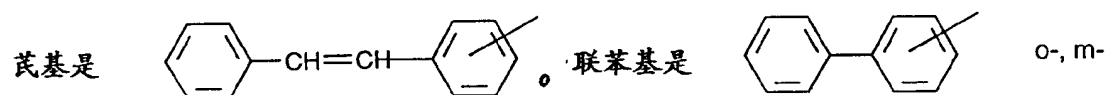
同样合适的是下式的芳烃基团  其中 A_1 和 A_2 彼此

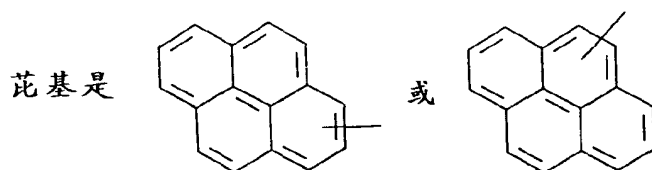
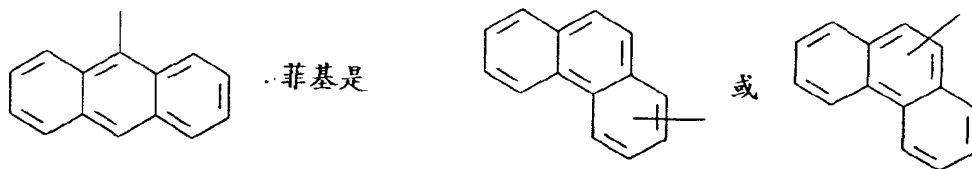
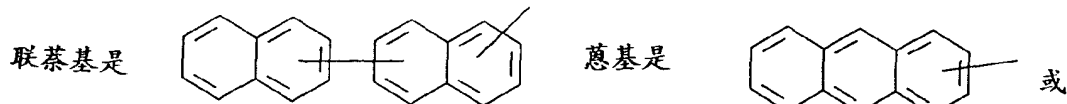
独立地是直键、 $-(\text{CH}_2)_r$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C(O)}-$ 、 NR_{18} 、 S(O)p 、 $-\text{CR}_{19}\text{R}_{20}-$ 、



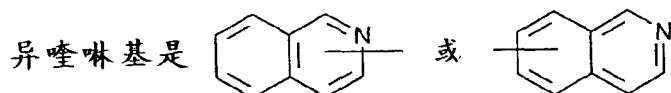
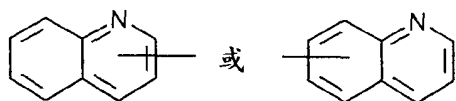
其中r、s、p、R₁₉和R₂₀是如上定义的。

它们的实例是蒽基、茈基、噻蒽基、咕吨基、吡啶基、吩嗪基、吩噻嗪基、氧硫杂蒽基和吩恶嗪基。





呋喃基是呋喃-2-基或呋喃-3-基。噻吩基是噻吩-2-基或噻吩-3-基。吡啶基是吡啶-2-基、吡啶-3-基或吡啶-4-基。喹啉基是



取代的基团苯基、苊基、联苯基、o-、m-、p-联三苯基、三苯基苯基、萘基、联萘基、萸基、菲基、芘基、二茂铁基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基或异喹啉基是一至四次，例如一、二或三次，尤其是二或三次取代的。苯环上的取代基优选在苯环位置2或在2, 6或在2、4、6构型上。

C₁-C₁₂烷基是直链或支化的，是，例如C₁-C₈-、C₁-C₆-、C₁-C₄烷基。实例是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2, 4, 4-三甲基戊基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基和十二烷基。R₅-R₁₅是例如C₁-C₈烷基，尤其是C₁-C₆烷基，优选C₁-C₄烷基。

C₃-C₁₂环烷基例如是环丙基、环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基，尤其为环戊基和环己基，优选环己基。

C₂-C₈烯基可以是单或多不饱和的，例如是烯丙基、甲代烯丙基、1, 1-二甲基烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1, 3-戊二烯基、5-己烯基或7-辛烯基，尤其是烯丙基。

苯基C₁-C₆烷基例如是苄基、苯乙基、 α -甲基苄基、苯基戊基、苯基己基或 α , α -二甲基苄基，尤其为苄基。取代的苯基-C₁-C₅烷基是在苯环上一至四次，例如一、二或三次，尤其是二或三次取代的。

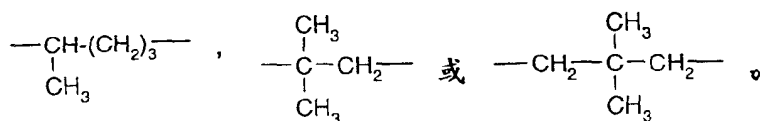
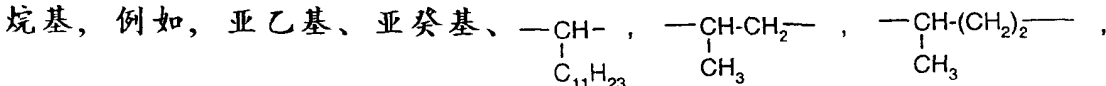
萘基-C₁-C₃烷基例如是萘基甲基、萘基乙基、萘基丙基或萘基-1-甲基乙基，尤其是萘基甲基，烷基单元可以在萘基环系的1位或2位上。取代的萘基-C₁-C₃烷基是在芳环上一至四次，例如一、二或三次，尤其是二或三次取代的。

C₁-C₁₂烷氧基是直链或支化的，是，例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、2, 4, 4-三甲基戊氧基、2-乙基己氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基和十二烷氧基，尤其是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基，优选甲氧基。

卤素是氟、氯、溴和碘，尤其是氟、氯和溴，优选氟和氯。

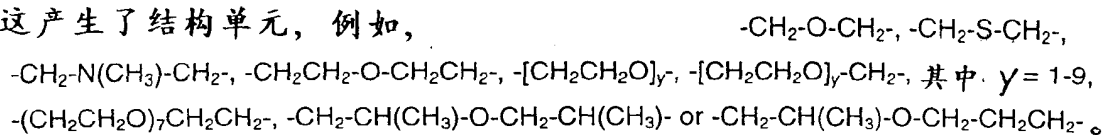
如果C₁-C₁₂烷基是被卤素一或多次取代，则有例如在烷基上的1-3或1或2个卤素取代基。

为C₁-C₂₀亚烷基的X是直链或支链亚烷基，例如，亚甲基、亚乙基、亚丙基、1-甲基亚乙基、1, 1-二甲基亚乙基、亚丁基、1-甲基亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十二烷基、亚十四烷基、亚十六烷基或亚十八烷基。尤其是，X是C₁-C₁₂亚烷基，例如，亚乙基、亚癸基、 —CH— ， $\text{—CH—CH}_2\text{—}$ ， $\text{—CH—(CH}_2\text{)}_2\text{—}$ ，



X是C₁-C₂₀亚烷基时,它一次或多次被-O-、-S(O)p-或-NR₁₈-间隔,X是被例如1-9次,例如1-7次或一次或二次被-O-、-S(O)p-或-NR₁₈-间隔的。

这产生了结构单元,例如,



-OR₆取代的C₁-C₂₀亚烷基例如是 $\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ 。

C₃-C₁₂环亚烷基例如是,环亚丙基、环亚戊基、环亚己基、环亚辛基、环亚十二基,尤其是环亚戊基和环亚己基,优选环亚己基。然而,C₃-C₁₂

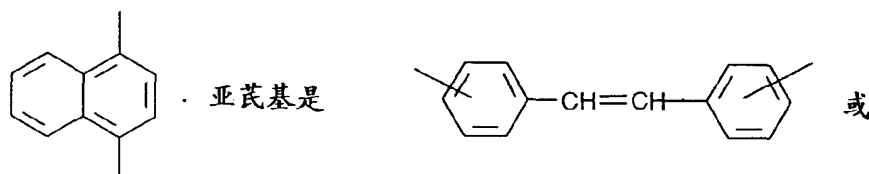
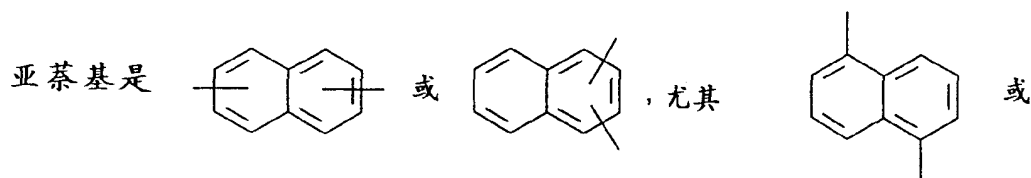
环亚烷基同样是如下结构单元,例如 $-(\text{C}_x\text{H}_{2x})-\text{C}_6\text{H}_{10}-(\text{C}_y\text{H}_{2y})-$,

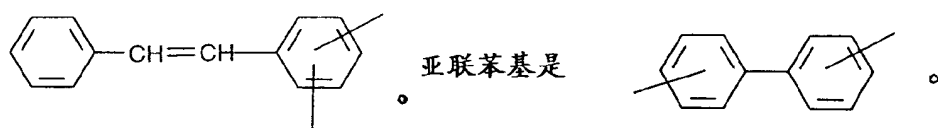
其中,x和y彼此独立地是0-6,x+y的和 ≤ 6 ,或 $-(\text{C}_x\text{H}_{2x})-\text{C}_5\text{H}_8-(\text{C}_y\text{H}_{2y})-$,

其中,x和y彼此独立地是0-7,x+y的和 ≤ 7 。

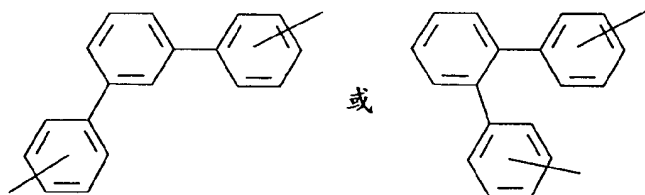
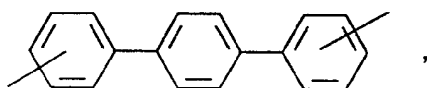
C₂-C₈亚烯基可以是单-或多不饱和的,例如是,亚乙烯基、1-亚丙烯基、1-亚丁烯基、3-亚丁烯基、2-亚丁烯基、1,3-亚戊二烯基、5-亚己烯基或7-亚辛烯基。

二价芳烃基团的实例是亚苯基、亚茛基、亚联苯基、o-、m-、p-亚联三苯基、三苯基亚苯基、亚萘基、亚联萘基、亚蒽基、亚菲基、亚芘基、亚二茂铁基、亚呋喃基、亚噻吩基、亚吡啶基、亚喹啉基或亚异喹啉基。

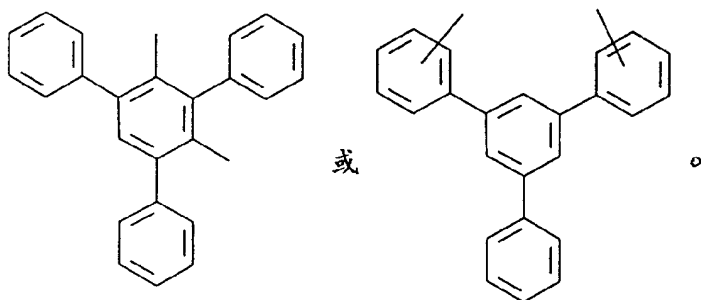




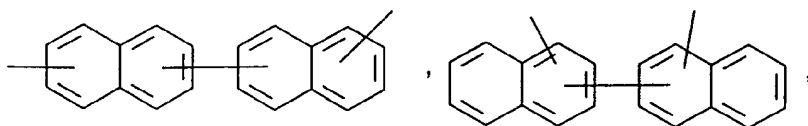
o-, m- 和 p- 联三苯基是



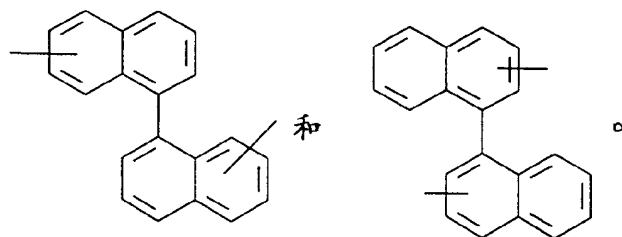
三苯基亚苯基是



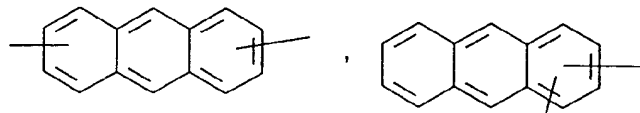
联萘基是

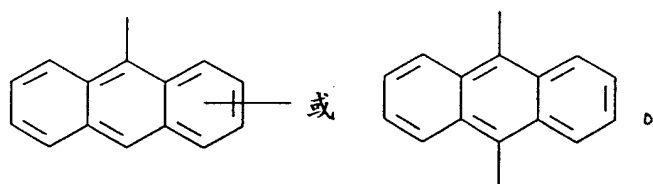


尤其

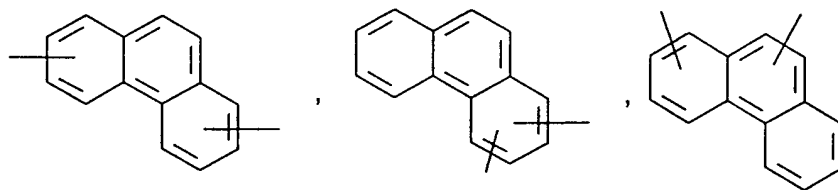


亚蒽基

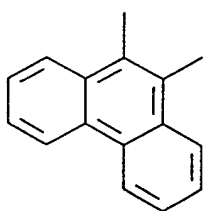




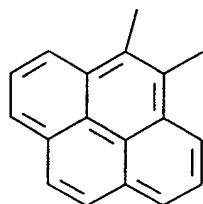
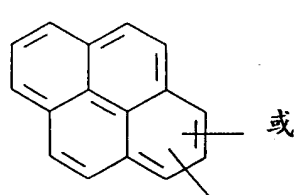
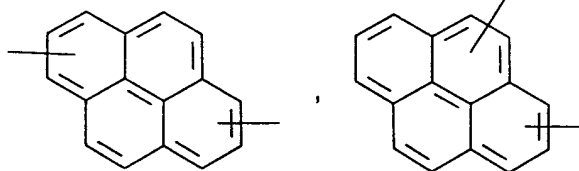
亚菲基是



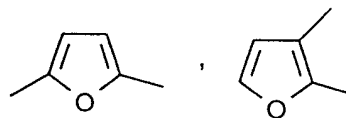
或



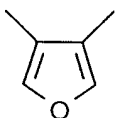
亚芘基是



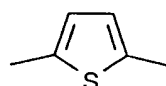
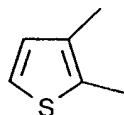
亚呋喃基是



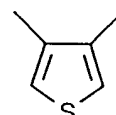
或



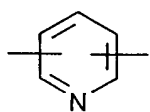
亚噻吩基是



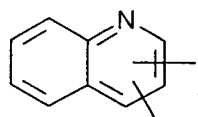
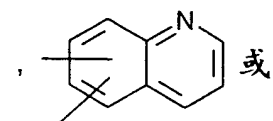
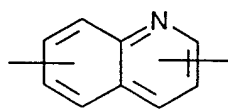
或



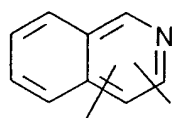
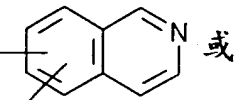
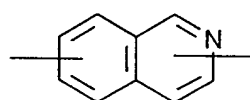
亚吡啶基是



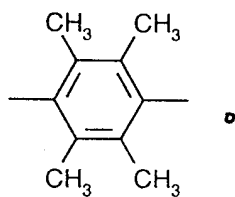
亚喹啉基是



亚异喹啉基是



1,4-柱基是



取代的基团亚苯基、亚苈基、亚联苯基、*o*-、*m*-、*p*-亚联三苯基、三苯基亚苯基、亚萘基、亚联萘基、亚蒽基、亚菲基、亚芘基、亚二茂铁基、亚呋喃基、亚噻吩基、亚吡啶基、亚喹啉基或亚异喹啉基是一次至四次，例如一、二或三次，尤其一或二次取代的。1, 4-亚苯基环上的取代基是在苯环的2, 3, 5或6位，尤其在2或3位上。1, 3-亚苯基环上的取代基是在苯环的2, 4, 5或6位上，尤其在4或5位。

在式I中适合作为负电硼酸盐的抗衡离子 Z^+ 的基团是能够形成正离子的那些。

它们的实例是碱金属，尤其为锂或钠、季铵化合物、染料阳离子或阳离子过渡金属配位化合物，尤其为铵或四烷基铵。

四烷基铵的实例尤其是四甲基铵和四丁基铵，虽然三烷基铵离子，例如三甲基铵离子也是适合的。适合的磷和铵抗衡离子的通式是 $^+PRWRXR_YR_Z$ 和 $^+NRWRXR_YR_Z$ ，其中 R_W , R_X , R_Y , R_Z 彼此独立地是氢、未取代或取代的烷基、环烷基、烯基、苯基或芳基烷基。用于这些烷基、环烷基、烯基、苯基或芳基烷基的取代基例如是卤素、羟基、杂环烷基(例如，环氧烷基、氮杂环丙基(aziridyl)、氧杂环丁基(oxetanyl)、呋喃基、吡咯烷基、吡咯基、噻吩基、四氢呋喃基，等等)、二烷基氨基、氨基、羧基、烷基-和芳基羧基和芳氧基-和烷氧基羧基。

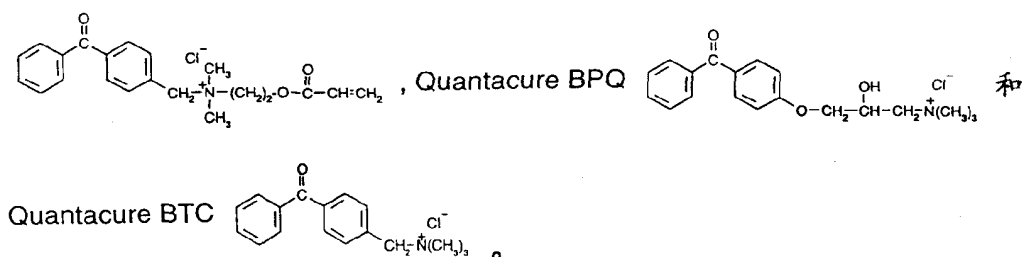
四价氮原子也可以是5-或6-元环的部分，在这种情况下，该环可接着与其它环系稠合。这些体系还可含有其它的杂原子，例如S、N、O。

四价氮原子也可以是多环环系的部分，例如azoniapropellane. 这些体系还可含有其它的杂原子，例如S、N、O。

同样合适的是多铵盐和多磷盐，尤其是二盐，其中它可以是存在如上所述的用于“单盐”化合物中的相同的取代基。

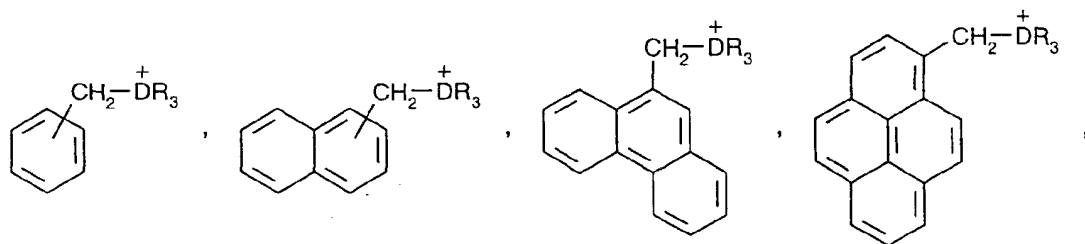
铵盐和磷盐也可以被中性染料(例如，噻吨(thioxanthene)、噻吨酮、香豆素、酮基香豆素等)取代。这种盐通过被活性基团(例如，环氧基、氨基、羟基等)取代铵盐和磷盐与中性染料的合适衍生物反应得到。相应的实施例在EP-A224967(Quantacure QTX)中描述。

同样, 铵盐和季铵盐还可以被无色电子受体(例如, 二苯酮)取代; 其实例是从International Bio-Synthetics得到的Quantacure ABQ

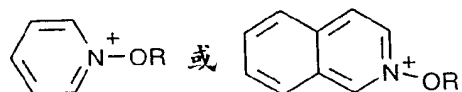


其它有意义的季铵化合物例如是三甲基十六烷基铵或十六烷基吡啶翁化合物。

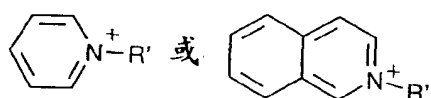
在式I化合物中用作正抗衡离子Z的离子的其它实例包括如下:



其中D是P、N或S, R是烷基或芳基。同样适合的例如是化合物



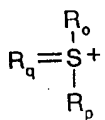
(由Yagci等人在 J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem. 1992,30,1987和 Polymer 1993,34(6),1130中描述), 或例如化合物



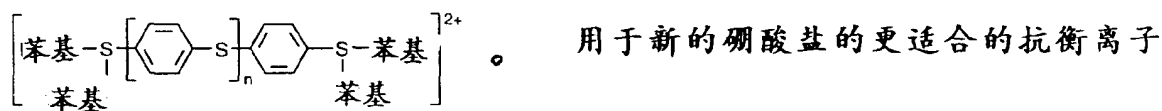
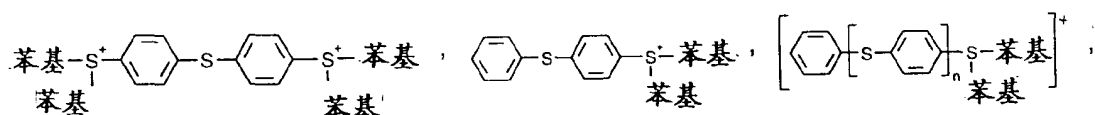
其中, R' = 未取代或被苄基或菲基取代(在JP-A 平7 70221中描述)。在这些化合物中, 在吡啶鎓中的芳环也可以是被取代的。

可使用的硼酸盐的其它正抗衡离子 Z^+ 例如是碘鎓或铊离子。

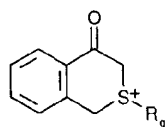
硼酸盐的这些抗衡离子的实例是在EP-A 555058和EP-A 690074中描述的下式的基团,



。有意义用作抗衡离子的还有



是下式的阳离子:

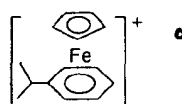


, 其中 R_g 是烷基, 尤其是乙基, 或苄基, 并

且其中芳环可带有其它的取代基。

其它适合的抗衡离子是如例如在EP-A 334056和EP-A 562897中描述的卤素鎓离子, 尤其是二芳基碘鎓离子。

然而, 在EP-A 94915和EP-A 109851中描述的二茂铁鎓(ferrocenium)盐阳离子也是合适的, 例如



其它适合的鎓离子, 例如铵、磷、铊、碘鎓、铈(selonium)、钟、tellonium和铋鎓(bismuthonium), 在例如日本专利申请平6 266102中描述。

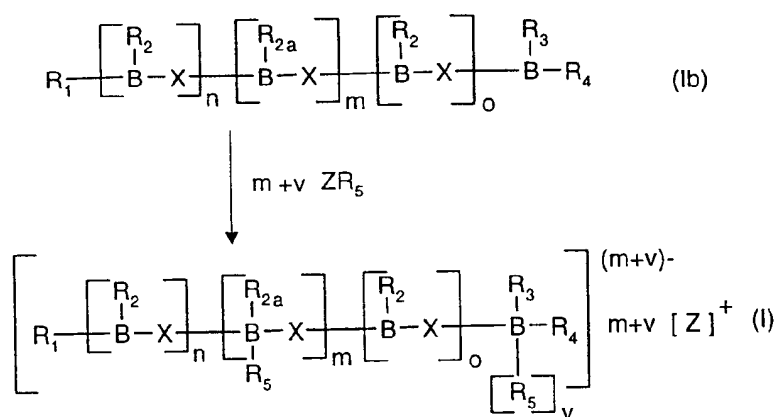
适合用作抗衡离子的阳离子过渡金属配合物的实例在US4954414中描述。尤其有利的是双(2, 2'-联吡啶)(4, 4'-二甲基-2, 2'-联吡啶)钌、三(4, 4'-二甲基-2, 2'-联吡啶)钌、四(4, 4'-二甲基-2, 2'-联吡啶)铁、三(2, 2', 2''-

三联吡啶)钌、三(2, 2'-联吡啶)钌和二(2, 2'-联吡啶)(5-氯-1, 10-菲咯啉)钌。

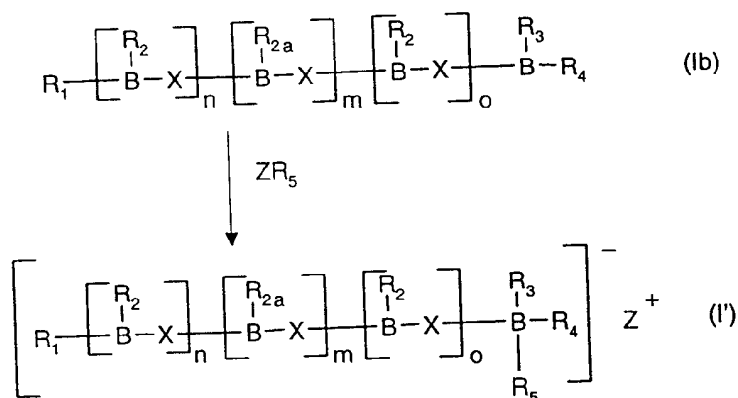
适合的染料的实例是三芳基甲烷的阳离子, 例如孔雀绿、二氢吲哚、噻嗪, 例如亚甲兰、咕吨酮、噻吨酮、噁嗪、吡啶、花青、若丹明、吩嗪, 例如藏红, 优选花青和噻吨酮。

某些新的化合物对酸显示好的稳定性, 因而也可用于酸性配方, 还可与例如含有酸性基团的染料结合。

式I的新化合物通过例如将一至m+v当量的有机金属试剂加成至相应的硼烷(Ib)而制备:

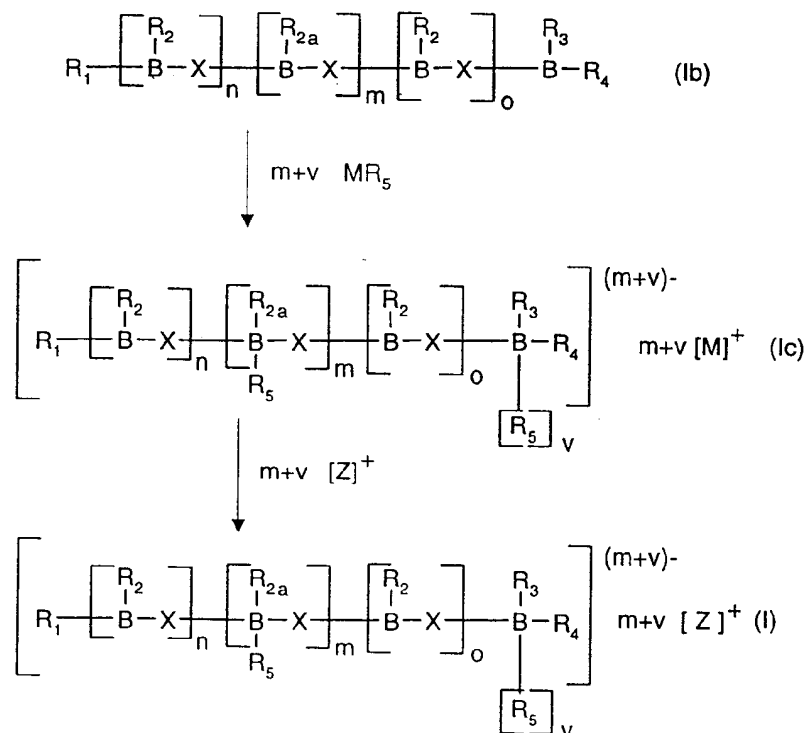


或(如果如上定义的式I中的u是0和v是1)



基团的定义在上文中给出。

也可以首先使聚硼烷与有机金属试剂 MR_5 反应, 其中 M 是金属原子, 例如 Li 、 Mg 等等, 随后在第二反应步骤中用不同的阳离子 Z^+ (例如四烷基铵)置换式Ib中的金属阳离子:



与有机金属试剂的反应条件是技术人员熟悉知的。因此反应在惰性溶剂, 例如醚或脂族烃, 例如乙醚、四氢呋喃或己烷中有利地进行。

用于制备新聚硼酸盐的合适有机金属试剂例如是相应的脂族和芳烃基的锂化合物。也可以使用例如格利雅试剂、锌或钠。

与有机金属试剂的反应有利地在没有空气条件下在惰性气氛, 例如氮气中进行。反应通常在加热至室温后冷却至 0°C 或 0°C 以下进行。有利的是搅拌反应混合物。产物用本领域技术人员已知的方法, 例如色谱法、重结晶等分离和纯化。于是, 例如杂质通过用沸腾的溶剂洗涤产物, 随后过滤而顺利除去。

也可以在聚硼烷前体的制备过程中直接由溶液得到聚硼酸盐, 而不进行事前的分离过程。

当新式I化合物含有染料基团作为阳离子时，它们通过用适当的硼酸盐与染料进行阳离子交换反应制备。适用于进行交换的硼酸盐的实例是钠、锂、镁、铵或四烷基铵盐。

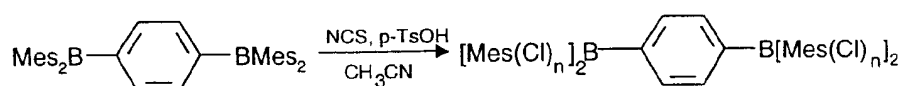
新聚硼烷(Ia)通过多金属化的化合物上加成式 ArBL_2 或 Ar_2BL 的硼烷试剂得到，其中Ar是芳基，L是离去基团。多金属化的化合物通常通过多卤代的芳烃化合物与有机金属试剂，例如，丁基锂或与金属，例如镁的卤素-金属交换而制备。多硼基化 (polyboration) 过程也可以在步骤中例如通过重复单金属化/单硼基化过程进行。此外，聚硼烷可通过例如金属化芳基化合物，通常为芳基锂或芳基镁衍生物的反应转化为多二卤代硼基化或多二烷氧基硼基化和多二芳氧基硼基化的芳烃化合物。

该反应的条件通常是本领域技术人员熟知的如上所述的条件，。然而，多硼基化反应通常在较低温度，例如 -78°C 下进行。

例如，二苯基氯代硼烷 (dimesitylfluoroborane) 可通过Pelter等人的方法制备，Tetrahedron 1993, 49, 2965。它也是商业上可得到的。双(氯代苯基)氯代硼烷和双(二氯代苯基)氯代硼烷可类似地由溴氯代苯得到。二苯基异丙氧基硼烷和二-*o*-甲苯基异丙氧基硼烷可通过例如在三异丙氧基硼烷上加成两当量的适合的格利雅试剂而合成(参阅，Cole等人，Organometallics, 1992, 11, 652)。相应的二芳基溴硼烷可通过例如Haubold等人，J. Organomet. Chem. 1986,315,1的方法制备。苯基二氯代硼烷通过例如使苯基二溴硼烷与四氯化钛反应得到(参阅，Nahm等，Organomet. Chem. , 1972,35,9)。1, 4-二(二氯硼基)苯和1, 4-二(二溴硼基)苯也可以通过由Nielsen等在J. Amer. Chem. Soc.1957,79, 3081中描述的方法制备。

所需的芳基卤化物是商业上可得到的，或通过本领域技术人员已知的常规方法制备。

带有氯代芳基的硼烷也可以通过例如硼烷的氯化得到，例如：



其中, Mes是**𠵼**基, NCS是M-氯代琥珀酰亚胺, p-TsOH是对甲苯磺酸, n是1或2。也可以使用其它氯化试剂, 例如, 氯气。

优选的式I化合物是其中n和o同时为0的化合物。

其它有利的式I化合物是其中m是1的化合物。

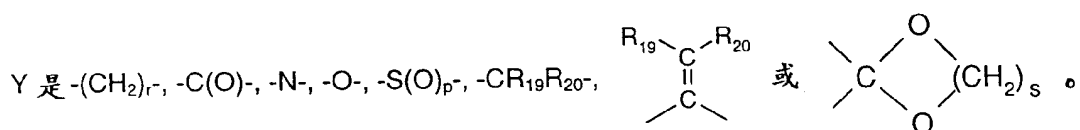
值得注意的是其中R₁、R_{2a}、R₃和R₄是相同的式I化合物。

尤其优选的是如下式I化合物, 其中R₁、R_{2a}、R₂、R₃、R₄、R₁₄和R₁₅彼此独立地是2-, 2, 6-或2, 4, 6-取代的苯基或萘基或蒽基。

有利的式I化合物是其中R₁、R_{2a}、R₂、R₃、R₄、R₁₄和R₁₅是C₁-C₆烷基、卤素、OR₆或三氟甲基取代的苯基、1-萘基或1-或9-蒽基。

同样有利的式I化合物是其中R₁是1-萘基、2-(C₁-C₆烷基)萘-1-基、1-蒽基、9-蒽基或二茂铁基。

此外, 优选的是如下式I化合物, 其中X是C₁-C₁₈亚烷基, 它是未取代的或被OR₆、NR₈R₉、SiR₁₁R₁₂R₁₃、BR₁₄R₁₅或卤素原子取代, 或其中X是C₁-C₂₀亚烷基, 它被一个或多个基团-O-间隔, 或其中X是亚苯基、亚联苯基、o-、m-、p-亚联三苯基、亚萘基、亚菲基或亚二茂铁基, 其中基团亚苯基、亚联苯基、o-、m-、p-亚联三苯基、亚萘基、亚菲基或亚二茂铁基是未取代的或被C₁-C₆烷基、OR₆、NR₈R₉、C(O)OR₆、C(O)NR₈R₉、C(O)R₁₀、SiR₁₁R₁₂R₁₃、BR₁₄R₁₅或卤素原子取代, 或其中X是式II的基团, 其中



其它优选的式I化合物是那些, 其中:

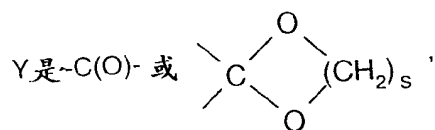
n和o同时为0,

m是1,

R₁、R_{2a}、R₂、R₃和R₄是被C₁-C₆烷基和/或卤素, 尤其是氯取代的苯基,

R₅是C₁-C₁₂烷基、(C₁-C₄烷基)₃Si-CH₂-或苯基,

X是未取代的亚苯基，卤素取代的（尤其是氟取代的）亚苯基、亚联苯基、o-、m-、p-亚联三苯基、亚萘基、亚菲基、亚二茂铁基或式II的基团，其中



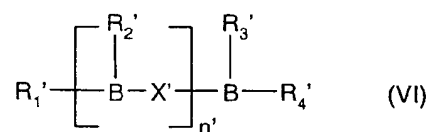
s是2, 和

Z是四烷基铵、花青染料阳离子或噻吨酮阳离子。

在现有技术中，至今硼酸盐分别与共引发剂或电子受体化合物，例如染料或过渡金属配合物，结合用作光引发剂。现在，我们惊异地发现，聚硼烷与共引发剂或电子给体化合物，例如硼酸盐，结合也具有好的光引发剂性质。

因此，本发明另外提供了光引发剂，其含有

A)至少一种式VI的硼烷：



其中

n' 为0至50的数值；

$\text{R}_1', \text{R}_2', \text{R}_3'$ 和 R_4' 是苯基或其它芳烃，该基团是未取代的或被未取代的或卤素、 OR_6' 和/或 $\text{NR}_8'\text{R}_9'$ -取代的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 OR_6' 、 $\text{S}(\text{O})\text{P}'\text{R}_7'$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{-R}_7'$ 、 $\text{NR}_8'\text{R}_9'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_6'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8'\text{R}_9'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}'$ 、 $\text{SiR}_{11}'\text{R}_{12}'\text{R}_{13}'$ 、 $\text{BR}_{14}'\text{R}_{15}'$ ，卤素和/或 $\text{P}(\text{O})_q'\text{R}_{16}'\text{R}_{17}'$ 取代；

基团 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 和 R_4' 的至少一个是苯基，它是相对于硼原子的键邻位取代的，或是相对于硼原子邻位位阻的其它芳烃基团；

p' 是0至2；

R_6' 和 R_7' 彼此独立地是未取代的或被 COOR_{7a} 、 OH 、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基-、 CN 或卤素取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、苯基或苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基，其中基团苯基或苯基- $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基是未取代的或一至五次被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷氧基或-卤素取代；

R_{7a} 是 C_1 - C_{12} 烷基;

R_8' 、 R_9' 、 R_{10}' 、 R_{11}' 、 R_{12}' 、 R_{13}' 、 R_{14}' 和 R_{15}' 彼此独立地是适用于 R_6' 的定义或是 C_3 - C_{12} 环烷基,或 R_8' 和 R_9' 与和它们相连的N原子一起形成5或6元环,该环可附加地含有O或S原子,或 R_{14}' 和 R_{15}' 与和它们相连的B原子一起形成5或6元环;

R_{16}' 和 R_{17}' 彼此独立地是适用于 R_{10}' 的定义;

q' 是0或1; 和

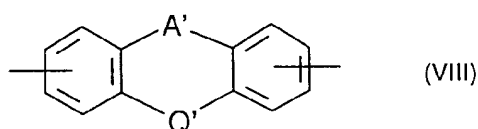
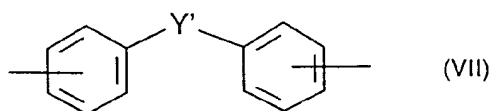
X' 是 C_1 - C_{20} 亚烷基,它是未取代的或被 OR_6' 、 $S(O)p'R_7'$ 、 $OS(O)_2R_7'$ 、 $NR_8'R_9'$ 、 $C(O)OR_6'$ 、 $C(O)NR_8'R_9'$ 、 $C(O)R_{10}'$ 、 $SiR_{11}'R_{12}'R_{13}'$ 、 $BR_{14}'R_{15}'$, 卤素或 $P(O)q'R_{16}'R_{17}'$ 取代;

或 X' 是 C_1 - C_{20} 亚烷基,被一或多个基团 $-O-$ 、 $-S(O)p'-$ 或 $-NR_{18}'$ -间隔,

或 X' 是 C_3 - C_{12} 环亚烷基或 C_2 - C_8 亚烯基,它是未取代的或被 OR_6' 、 $S(O)p'R_7'$ 、 $OS(O)_2R_7'$ 、 $NR_8'R_9'$ 、 $C(O)OR_6'$ 、 $C(O)NR_8'R_9'$ 、 $C(O)R_{10}'$ 、 $SiR_{11}'R_{12}'R_{13}'$ 、 $BR_{14}'R_{15}'$, 卤素或 $P(O)q'R_{16}'R_{17}'$ 取代,或这些基团被一个或多个基团 $-O-$ 、 $-S(O)p'-$ 或 $-NR_{18}'$ -间隔,

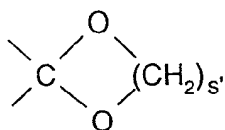
或 X' 是二价芳烃基团,它是未取代的或被 C_1 - C_6 烷基、 OR_6' 、 $S(O)p'R_7'$ 、 $OS(O)_2R_7'$ 、 $NR_8'R_9'$ 、 $C(O)OR_6'$ 、 $C(O)NR_8'R_9'$ 、 $C(O)R_{10}'$ 、 $SiR_{11}'R_{12}'R_{13}'$ 、 $BR_{14}'R_{15}'$, 卤素或 $P(O)q'R_{16}'R_{17}'$ 取代,

或 X' 是式VII或VIII的基团:



其中

Y' 是 $-(CH_2)_{r'}-$, $-C(O)-$, $-NR_{18}'-$, $-O-$, $-S(O)_p-$, $-CR_{19}'R_{20}'-$, $\begin{array}{c} R_{19}'-R_{20}' \\ | \\ C \\ || \\ C \end{array}$ 或



r' 是 1、2 或 3;

s' 是 2 或 3;

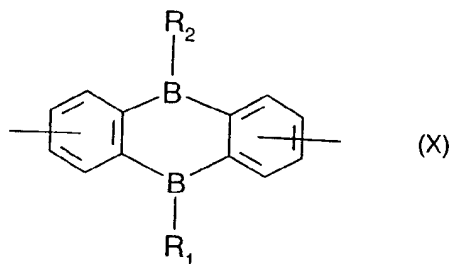
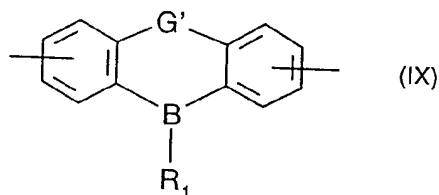
R_{18}' 是适合于 R_6' 的定义或是氢原子;

R_{19}' 和 R_{20}' 是 C_1 - C_6 烷基或苯基, 或 R_{19}' 和 R_{20}' 与和它们相连的 C 原子一起形成 5 或 6 元环;

A' 和 Q' 彼此独立地是直键、 $-(CH_2)_{r'}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR_{18}'-$ 、或

$-S(O)_p-$ 、 $-CR_{19}'R_{20}'-$, $\begin{array}{c} R_{19}'-R_{20}' \\ | \\ C \\ || \\ C \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ C \quad (CH_2)_{s'} \\ \backslash \quad / \\ O \end{array}$

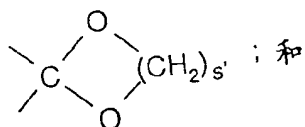
或基团 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 和 X' 形成桥得到式 (IX) 或 (X) 的基团:



);

其中

G' 是 $-(CH_2)_{r'}$ 、 $-\text{CHCH}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR_{18}'-$ 、 $-O-$ 或 $-S(O)_p-$ 、 $-CR_{19}'R_{20}'-$, $\begin{array}{c} R_{19}'-R_{20}' \\ | \\ C \\ || \\ C \end{array}$ 或

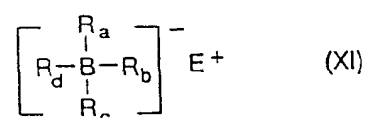


t' 是0、1或2;

式(VII)、(VIII)、(IX)和(X)的基团是未取代的或在芳环上被 OR_6' 、 $\text{S}(\text{O})\text{P}'\text{R}_7'$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_7'$ 、 $\text{NR}_8'\text{R}_9'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_6'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8'\text{R}_9'$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}'$ 、 $\text{SiR}_{11}'\text{R}_{12}'\text{R}_{13}'$ 、 $\text{BR}_{14}'\text{R}_{15}'$ 或卤素取代,和其中另外的苯环可与式(VII)、(VIII)、(IX)和(X)的苯环稠合;和

B)至少一种电子给体化合物。

本发明另外提供了光引发剂,其含有作为组分B)的至少一种式I化合物和/或至少一种式XI的化合物:



其中, R_a , R_b , R_c 和 R_d 彼此独立地是 C_1 - C_{12} 烷基、三甲基甲硅烷基甲基、苯基、其它芳烃、 C_1 - C_6 烷基苯基、烯丙基、苯基 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_8 烯基、 C_2 - C_8 炔基、 C_3 - C_{12} 环烷基或饱和或不饱和杂环基团,其中苯基、其它芳烃、苯基- C_1 - C_6 烷基和饱和或不饱和杂环基团是未取代的或被未取代的或卤素、 OR_6 -和/或 NR_8R_9 -取代的 C_1 - C_6 烷基、 OR_6 、 $\text{S}(\text{O})\text{PR}_7$ 、 $\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_7$ 、 NR_8R_9 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_6$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_8\text{R}_9$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_{10}$ 、 $\text{SiR}_{11}\text{R}_{12}\text{R}_{13}$ 、 $\text{BR}_{14}\text{R}_{15}$ 、 $\text{P}(\text{O})_q\text{R}_{16}\text{R}_{17}$ 或卤素原子取代;

p 是0、1或2;

q 是0或1;

R_6 和 R_7 是未取代的或被 COOR_{7a} 、 OH 、 C_1 - C_{12} 烷氧基-或卤素取代的 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的或一至五个 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或卤素取代的

苯基，或未取代的或一至五个C₁-C₆烷基、C₁-C₁₂烷氧基或卤素取代的苯基-C₁-C₆烷基；

R_{7a}是C₁-C₁₂烷基；

R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄和R₁₅彼此独立地是适用于R₆的定义或是C₃-C₁₂环烷基，或R₈和R₉与和它们相连的N原子一起形成5或6元环，该环可另外地含有O或S原子，或R₁₄和R₁₅与和它们相连的B原子一起形成5或6元环；

R₁₆和R₁₇彼此独立地是适用于R₆的定义或是C₃-C₁₂环烷基；和

E是能够形成正离子的基团，尤其是碱金属、铵或四烷基铵、磷或硫基团；

芳烃、C₁-C₁₂烷基、C₃-C₁₂环烷基、C₂-C₈烯基和苯基-C₁-C₆烷基、R₆-R₁₇是如上定义的。

C₁-C₆烷基苯基是一至四次，例如一至三次，尤其是一次被C₁-C₆烷基取代的苯基取代的苯基。C₁-C₆烷基可具有如上所述用于达到相应碳原子数的C₁-C₁₂烷基的相同定义。

C₂-C₈炔基尤其是乙炔。

能够形成正离子的基团E具有上述用于Z的定义中的一项。

用于本发明的共引发剂是电子受体化合物(与式I的新硼酸盐结合)或电子给体化合物(与式VI的聚硼酸盐结合)。因此，在此文中，术语共引发剂是指，例如，敏化剂，例如噻吨酮，反应加速剂，例如，胺、硫醇等，或染料。

适合的电子给体化合物的实例是硼酸盐，例如式I和式XI的化合物，例如，三苯基丁基硼酸盐、硫醇、胺，例如三乙醇胺、N-苯基甘氨酸或(2, 5-二甲基)-1-噻-3, 4-二唑、有机锡化合物，例如苄基三甲基锡烷、磷、肿，例如，三苯基磷或三苯基肿，例如，如JP-A平6 263809中所述，亚磺酸盐，例如对甲苯亚磺酸钠，或羧酸，例如抗坏血酸。这种共引发剂在例如Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coating, Inks & Paint, 第3卷，第344-348页(伦敦，1991)中描述。

当然，也可以向上述光引发剂中加入其它的共引发剂或电子受体化合物，例如染料。

因此，本发明另外地提供了光引发剂，其除了组分A)和B)之外，还至少包括一种共引发剂或电子受体化合物C)。

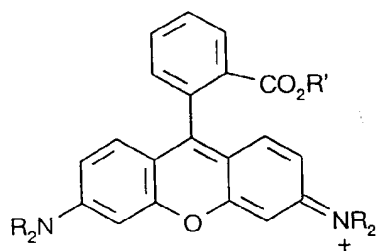
如上所述，式I的新聚硼酸盐化合物本身可用于光引发剂。然而，它也可与共引发剂或电子受体化合物结合用作光引发剂。

因此，本发明另外地提供了光引发剂，其含有至少一种如上定义的式I化合物和至少一种共引发剂或电子受体化合物。

适合的电子受体化合物的实例是过渡金属配合物或染料。适当的过渡金属配合物的实例是例如在US4954414中描述的那些，例如，是双(2, 2'-联吡啶)(4, 4'-二甲基-2, 2'-联吡啶)合钨、三(4, 4'-二甲基-2, 2'-联吡啶)合钨、三(4, 4'-二甲基-2, 2'-联吡啶)合铁、三(2, 2', 2''-三联吡啶)合钨、三(2, 2'-联吡啶)合钨和二(2, 2'-联吡啶)-(5-氯-1, 10-菲咯啉)合钨。

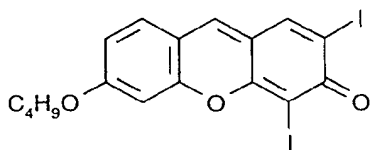
可加入作为共引发剂(电子受体化合物)的适合的染料的实例在例如US5151520中描述。它们是例如三芳基甲烷，例如孔雀绿、二氢吲哚、噻嗪，例如亚甲兰、占吨酮、噻吨酮、噻嗪、吡啶或吩嗪，例如藏红。

尤其适合的染料是孔雀绿、亚甲兰、藏红O和下式的若丹明：



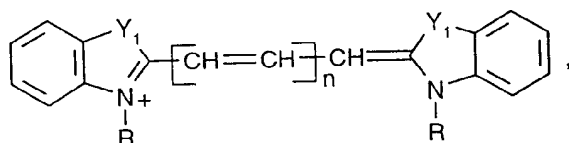
其中，R是烷基或芳基，R'是氢、烷基或芳基，例如，若丹明B、若丹明6G或紫胺R，和磺基若丹明B(sulforhodamine B)或磺基若丹明G。

其它适合的染料是荧光酮，例如，如Neckers等人在J. Polym. Sci., Part A, Poly. Chem, 1995, 33, 1691-1703中所描述的。



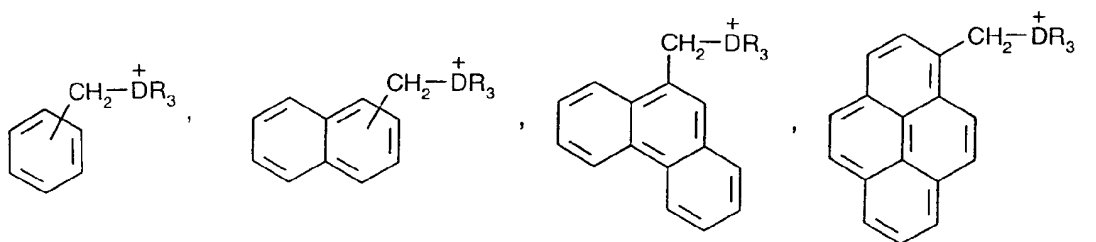
是尤其有意义的。

其它适合染料的实例是下式的花青：



其中R是烷基；n是0、1、2、3或4，Y₁是CH=CH、N-CH₃、C(CH₃)₂、O、S、Se。优选的花青为在如上式中Y₁是C(CH₃)₂、或S的那些。

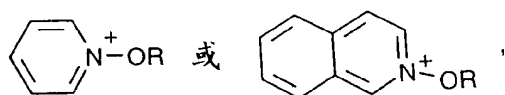
如下染料化合物也适合用作共引发剂：

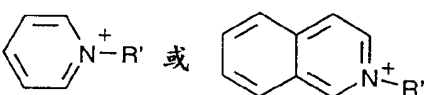


其中，D是P、N或S，R是烷基或芳基。优选的上式化合物是其中DR₃是N(CH₃)₃、N(C₂H₅)₃或P(C₆H₅)₃的那些。

同样适合的是，例如Yagci等人在J.Polym.Sci.,PartA: Polymer

Chem,1992,30,1987和Polymer 1993, 34(6),1130中所描述的化合物(原文第



或例如在JP-A平7 70221中描述的 

其中，R'是

未取代的或取代的苄基或菲基。上述吡啶鎓化合物在其芳香吡啶鎓环上也可被取代。

其它适合的染料可以在例如US4902604中找到。它们是甘菊蓝染料，作为新化合物的共引发剂尤其有利的是在该专利的第10和11栏的表格中列出的化合物1-18。

其它适合的染料是在US4950581的第6栏20行至第9栏57行中所述的部花青。

作为新化合物和光引发剂的共引发剂，还可以使用香豆素化合物，其实例在US4950581的第11栏20行至第12栏42行中描述。

其它适合的共引发剂是在例如在US4950581的第12栏44行至第13栏15行中所述的咕吨酮或噻吨酮。

阴离子染料化合物也可以用作共引发剂和电子受体化合物。例如，玫瑰红、曙红或荧光素也是合适的。其它适合的染料，例如三芳基甲烷类或偶氮类，可在US5143818中找出。其实例为乙基橙(Chem. Abstr. Reg. №62758-12-7)、亮兰G(Chem. Abstr. Reg. №6104-58-1)、亮兰R(Chem. Abstr. Reg. №6104-59-2)、丽丝胺绿B(Chem. Abstr. Reg. №3087-16-9)或专利兰VF(Chem. Abstr. Reg. №129-17-9)。

根据本发明，式I化合物可用作烯不饱和化合物和/或含有这些化合物的混合物的光聚合的光引发剂。

这种用途也可以与其它光引发剂和/或其它添加剂结合完成。

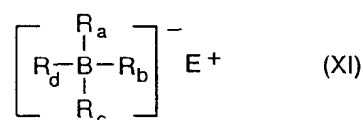
因而，本发明还涉及光聚合组合物，其含有

(a)至少一种烯不饱和的可光聚合的化合物和

(b)至少一种式I化合物，

该组合物除了组分(a)和(b)之外，还可以含有其它光引发剂和/或其它添加剂。

此外，本发明提供一种组合物，其除了组分(a)和(b)之外，还含有至少一种式XI的化合物：



其中, Ra, Rb, Rc和Rd彼此独立地是C₁-C₁₂烷基、三甲基甲硅烷基甲基、苯基、其它芳烃、C₁-C₆烷基苯基、烯丙基、苯基C₁-C₆烷基、C₂-C₈烯基、C₂-C₈炔基、C₃-C₁₂环烷基或饱和或不饱和杂环基团, 其中苯基、其它芳烃、苯基C₁-C₆烷基和饱和或不饱和杂环基团是未取代的或被未取代的或卤素、OR₆-和/或NR₈R₉-取代的C₁-C₆烷基、OR₆、S(O)_pR₇、OS(O)₂R₇、NR₈R₉、C(O)OR₆、C(O)NR₈R₉、C(O)R₁₀、SiR₁₁R₁₂R₁₃、BR₁₄R₁₅、P(O)_qR₁₆R₁₇或卤素原子取代;

p是0、1或2;

q是0或1;

R₆和R₇是未取代的或被COOR_{7a}、OH、C₁-C₁₂烷氧基-或卤素取代的C₁-C₁₂烷基、未取代的或一至五个C₁-C₆烷基、C₁-C₁₂烷氧基或卤素取代的苯基, 或未取代的或一至五个C₁-C₆烷基、C₁-C₁₂烷氧基或卤素取代的苯基C₁-C₆烷基;

R_{7a}是C₁-C₁₂烷基;

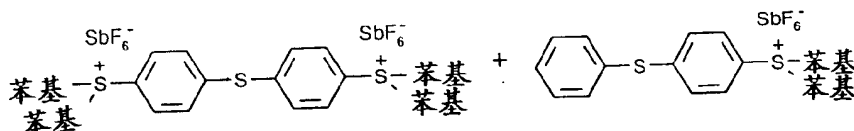
R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄和R₁₅彼此独立地是适用于R₆的定义或是C₃-C₁₂环烷基, 或R₈和R₉与和它们相连的N原子一起形成5或6元环, 它可另外地含有O或S原子, 或R₁₄和R₁₅与和它们相连的B原子一起形成5或6元环;

R₁₆和R₁₇彼此独立地是适用于R₆的定义或是C₃-C₁₂环烷基; 和

E是能够形成正离子的基团, 尤其是碱金属、铵或四烷基铵、铯或 基团。

如上所述, 有利的是使新硼酸盐化合物与共引发剂, 特别例如敏化剂(=能量转移化合物)结合。在本文, 另外且尤其是, 与两种或多种不同的共引发剂或敏化剂的结合, 例如新硼酸盐化合物与镱盐和噻吨酮或香豆素或染料的混合物是十分有效的。在这些混合物中优选的镱盐是二苯基碘镱六氟磷酸盐、(对辛氧基苯基)(苯基)碘镱六氟磷酸盐, 或这些化合物的相应的其它阴离子, 例如卤化物; 和铯盐, 例如三芳基铯盐(由Union Carbide获得的Cyracure[®] UVI 6990, Cyracure[®] UVI 6974; 由Degussa获得的Degacure[®] KI 85或由Asahi Denka 获得的SP-150, SP-170)。优选的是例如新硼酸盐

化合物与二苯基碘鎓六氟磷酸盐和异丙基噻吨酮的混合物,新硼酸盐化合物与(对辛氧基苯基)(苯基)碘鎓六氟磷酸盐和异丙基噻吨酮的混合物,和新硼酸盐化合物与下式的化合物:



(=Cyracure[®] UVI 6974)和异丙基噻吨酮的混合物。

然而,尤其有利的是,在上述混合物中还加入另一种光引发剂,它是 α -氨基酮型。例如,新硼酸盐与鎓盐和噻吨酮或染料和 α -氨基酮的混合物是十分有效的。优选实例是新硼酸盐化合物与二苯基碘鎓六氟磷酸盐或(对辛氧基苯基)(苯基)碘鎓六氟磷酸盐,异丙基噻吨酮和(4-甲基硫代苯甲酰基)甲基-1-吗啉-乙烷的混合物。

因而,本发明还提供了组合物,其除了组分(a)和(b)之外,还含有至少一种中性、阴离子或阳离子染料或噻吨酮化合物和鎓盐化合物。上述鎓盐化合物是优选的。

因而,本发明还提供了组合物,其除了组分(a)和(b)之外,还含有至少一种中性、阴离子或阳离子染料和鎓盐化合物和自由基光引发剂,尤其是 α -氨基酮化合物。

不饱和化合物可包括一个或多个烯双键。它们可以是低(单体的)或高(齐聚的)分子量的物质。包括一个双键的单体的实例是烷基或羟基烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,例如,甲基、乙基、丁基、2-乙基己基2-羟基乙基的丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯。聚硅氧烷丙烯酸酯也是有利的。其它实例是丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、乙烯基酯,例如,乙酸乙烯基酯、乙烯基醚,例如,异丁基乙烯基醚、苯乙烯、烷基-和卤代苯乙烯, N-乙烯基吡咯烷酮,氯乙烯和偏氯乙烯。

含有两个或多个双键的单体的实例是乙二醇、丙二醇、新戊二醇、六亚甲基二醇和双酚A的二丙烯酸酯,和4, 4'-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯、

丙烯酸乙烯基酯、二乙烯基苯、琥珀酸二乙烯基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、磷酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯基酯或异氰脲酸三(2-丙烯酰基乙基)酯。

相对高分子量的多不饱和化合物(齐聚物)的实例是丙烯酰基化(acrylized)的环氧树脂、丙烯酰基化的聚酯、含有乙烯基醚或环氧基团的聚酯,和聚氨酯和聚醚。不饱和齐聚物的其它实例是不饱和聚酯树脂,它是由马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二醇制备的,分子量为约500-3000。此外,也可以使用乙烯基醚单体和齐聚物,和具有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧化物主链的马来酸封端的齐聚物。尤其适合的是,带有乙烯基醚基团的齐聚物的结合和如WO90/01512中所述的聚合物的结合。然而,乙烯基醚和马来酸官能团化的单体的共聚物也是合适的。这种不饱和齐聚物也可称为预聚合物。

尤其适合的实例是烯不饱和的羧酸和多醇或多环氧化物的酯,和具有在链或侧基上有乙烯不饱和基的聚合物,例如,不饱和聚酯、聚酰胺和聚氨酯和它们的共聚物,醇酸树脂、聚丁二烯和丁二烯共聚物,聚异戊二烯和异戊二烯共聚物,在侧链上含有(甲基)丙烯酸基团的聚合物和共聚物,和一种或多种这类聚合物的混合物。

不饱和羧酸的实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、衣康酸、肉桂酸和不饱和脂肪酸,例如亚油酸或油酸。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

适合的多元醇是芳族的和,尤其是脂族的和环脂族的多元醇。芳族多元醇的实例是氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,和酚醛清漆和酚醛树脂A。聚环氧化物的实例是基于上述多元醇,尤其是芳族多元醇和表氯醇的那些。其它适合的多元醇是在其聚合物链或侧链上含有羟基的聚合物和共聚物,其实例是聚乙烯醇和它的共聚物或聚羟基烷基的甲基丙烯酸酯或它们的共聚物。其它适合的多元醇是具有羟基端基的寡酯。

脂族和环脂族多元醇的实例是具有优选2至12个碳原子的亚烷基二醇,例如,乙二醇、1,2-或1,3-丙二醇、1,2-、1,3-或1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、十二烷基二醇、二乙二醇、三乙二醇、分子量为200-1500的聚乙二醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-、或1,4-环己二

醇、1, 4-二羟基甲基环己烷、丙三醇、三(β -羟基乙基)胺、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇。

多元醇可以用一种或不同的不饱和羧酸部分或完全酯化, 在偏酯中, 游离羟基可以被改性, 例如, 醚化或用其它羧酸酯化。

酯的实例是:

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、四亚甲基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、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二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、二季戊四醇三衣康酸酯、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、山梨糖醇四丙烯酸酯、季戊四醇改性的三丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、寡酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、丙三醇二丙烯酸酯和三丙烯酸酯、1, 4-环己烷二丙烯酸酯、分子量为200至1500的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯, 或它们的混合物。

同样适合作为组分(a)的是相同或不同的不饱和的羧酸与具有优选2-6个, 尤其为2-4个氨基的芳香、环脂族和脂族多胺的酰胺。该多胺的实例是乙二胺、1, 2-或1, 3-丙二胺、1, 2-, 1, 3-或1, 4-丁二胺、1, 5-戊二胺、1, 6-己二胺、辛二胺、十二烷基二胺、1, 4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、苯二胺、联苯二胺、二- β -氨基乙基醚、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二(β -氨基乙氧基)-或二(β -氨基丙氧基)乙烷。其它适合的多胺是优选侧链带有附加的氨基的聚合物和共聚物, 和具有氨基端基的寡酰胺。这种不饱和酰胺的实例是亚甲基二丙烯酰胺、1, 6-六亚甲基二丙烯酰胺、二亚乙基三

胺三甲基丙烯酰胺、二(甲基丙烯酰氨基丙氧基)乙烷, β -甲基丙烯氨基乙基甲基丙烯酸酯和N-[(β -羟基乙氧基)乙基]丙烯酰胺。

适合的不饱和聚酯和聚酰胺例如由马来酸和二醇或二胺得到。某些马来酸可被其它二羧酸代替。它们可以与乙烯不饱和共聚用单体, 例如苯乙烯一起使用。聚酯和聚酰胺还可以由二羧酸和乙烯不饱和二醇或二胺得到, 尤其是从具有相对较长链的, 例如6至20个碳原子。聚氨酯的实例是由饱和或不饱和二异氰酸酯分别和不饱和的或饱和的二醇组成的化合物。

聚丁二烯和聚异戊二烯和它们的共聚物是已知的。合适的共聚用单体是烯烃, 例如, 乙烯、丙烯、丁烯和己烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或氯乙烯。具有侧链(甲基)丙烯酸酯基的聚合物同样是已知的。它们可以是, 例如, 基于酚醛清漆的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物, 或可以用(甲基)丙烯酸酯化的乙烯醇或其羟基烷基衍生物的均聚物或共聚物, 或可以是被羟基烷基(甲基)丙烯酸酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚物或共聚物。

可光聚合的化合物可单独地或以任何所需的混合物使用。优选使用多元醇的(甲基)丙烯酸酯的混合物。

粘合剂也加入新的组合物中, 这在可光聚合的化合物是液体或粘性物质时是尤其有利的。粘合剂的用量可以是例如相对于整个固体反应物按重量计5-95%, 优选10-90%, 尤其为40-90%。粘合剂的选择取决于应用的领域和该领域所需的性质, 例如, 在含水和有机溶剂体系中的展开能力, 对基质的粘合力和对氧气的灵敏性。

适合的粘合剂的实例是分子量为5000-2000000, 优选10000至1000000的聚合物。实例包括: 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均-和共聚物, 例如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸的共聚物, 聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸烷基酯); 纤维素酯和纤维素醚, 例如, 乙酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素; 聚乙烯基丁醛、聚乙烯基甲醛、环化橡胶、聚醚, 例如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚四氢呋喃; 聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、氯化聚烯烃、聚氯乙烯、氯乙烯/偏氯乙烯共聚物、偏氯乙烯与丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯的共聚物、聚乙酸乙烯酯、共聚(乙烯-

乙酸乙烯基酯)、聚合物,例如聚己内酰胺和聚(六亚甲基己二酰二胺)、和聚酯,例如聚(乙二醇对苯二酸酯)和聚(六亚甲基二醇琥珀酸酯)。

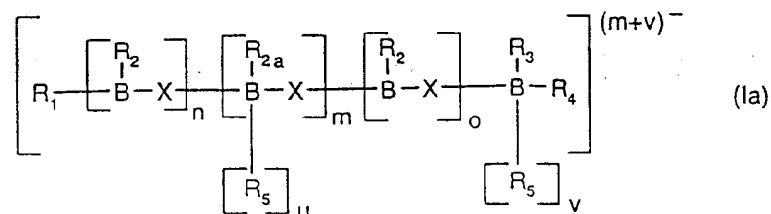
不饱和的化合物还可以作为与非光聚合的成膜组分的混合物使用。它们可以,例如,物理干燥聚合物或其在有机溶剂中的溶液,例如硝基纤维素或乙酰基丁酸纤维素。然而,它们还可以是化学和/或热固化(可热固化的)树脂,例如聚异氰酸酯、聚环氧化物和蜜胺树脂。同时,使用热可固化的树脂在用于称为混合系统(hybrid system)的体系时是重要的,它在第一步骤中光聚合,随后在第二步骤中通过热后处理交联。

本发明还提供了组合物,其除了组分(a)和(b)之外,还含有至少一种电子受体(c),例如染料或UV吸收剂。适合的染料(c)是如上所述的。其它适合的实例是苯并呋吨、苯并噻吨、焦宁或卟啉染料。

适合用作电子受体(c)的UV吸收剂的实例是噻吨酮衍生物、香豆素、二苯酮、二苯酮衍生物或六芳基二咪唑(HABI)衍生物。适合的六芳基二咪唑衍生物实例在US3784557、4252887、4311783、4459349、4410612和4622286中描述。尤其有利的是,2-o-氯代苯基取代衍生物,例如,2,2'-二(o-氯代苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,1'-二咪唑。本文其它适合的UV吸收剂是例如多环芳烃,例如,蒽或芘,和在EP-A-137452,DE-A-2718254和DE-A-2243621中描述的三嗪。其它适合的三嗪可以在US4950581的第14栏第60行至第18栏第44行中找出。尤其有利的是三卤代甲基三嗪,例如,2,4-二(三氯甲基)-6-(4-苯乙烯基苯基)-s-三嗪。其它适合的电子受体(c)是苯并蝶啶二酮(在JP 平02 113002中描述)、取代的二苯酮(例如,由International Biosynthetics 得到Michler's ketone, Quantacutr ABQ, Quantacutr BPQ和QuantacureBTC)、三氯甲基三嗪(在JP平01 033548中描述)、金属配合物(在JP 平04 261405中描述)、卟啉(在JP平06 202548和JP平06 195014中描述)、香豆素和酮基香豆素(在US 4950581和JP平 06175557中描述)、对氨基苯基化合物(在EP-A475153中描述)、呋吨(在JP 平06 175566中描述)或吡喃鎓,硫代吡喃鎓和硒代吡喃鎓染料(在JP 平06 175563中描述)。

如上所述,可以提供与染料阳离子、铈或碘鎓阳离子结合的新的式I聚硼酸盐,将它们用作光引发剂。因而,本发明还提供了组合物,其含有

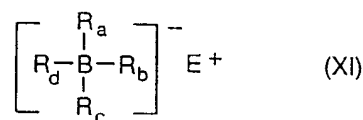
- (a) 至少一种烯不饱和的可光聚合的化合物和
 (b) 至少一种式Ia聚硼酸盐阴离子,



其中 R_1 、 R_2 、 R_{2a} 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 X , n , m , o , u 和 v 是如前式(I)化合物所定义的, 和

- (c) 染料阳离子、铈或碘鎓阳离子。

同样, 本发明还提供了如上所述的组合物, 其还含有至少一种其它的式XI的硼酸盐化合物:



其中, R_a , R_b , R_c 和 R_d 彼此独立地是 C_1 - C_{12} 烷基、三甲基甲硅烷基甲基、苯基、其它芳烃、 C_1 - C_6 烷基苯基、烯丙基、苯基 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_8 烯基、 C_2 - C_8 炔基、 C_3 - C_{12} 环烷基或饱和或不饱和杂环基团, 其中苯基、其它芳烃、苯基 C_1 - C_6 烷基和饱和或不饱和杂环基团是未取代的或被未取代的或卤素、 OR_6 和/或 NR_8R_9 -取代的 C_1 - C_6 烷基、 OR_6 、 $S(O)_pR_7$ 、 $OS(O)_2R_7$ 、 NR_8R_9 、 $C(O)OR_6$ 、 $C(O)NR_8R_9$ 、 $C(O)R_{10}$ 、 $SiR_{11}R_{12}R_{13}$ 、 $BR_{14}R_{15}$ 、 $P(O)_qR_{16}R_{17}$ 或卤素原子取代;

p 是0、1或2;

q 是0或1;

R_6 和 R_7 是未取代的或被 $COOR_{7a}$ 、 OH 、 C_1 - C_{12} 烷氧基-或卤素取代的 C_1 - C_{12} 烷基、未取代的或一至五个 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基或卤素取代的苯基,

或未取代的或一至五个C₁-C₆烷基、C₁-C₁₂烷氧基或卤素取代的苯基 - C₁-C₆烷基；

R_{7a}是C₁-C₁₂烷基；

R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄和R₁₅彼此独立地是适用于R₆的定义或是C₃-C₁₂环烷基，或R₈和R₉与和它们相连的N原子一起形成5或6元环，它可另外地含有O或S原子，或R₁₄和R₁₅与和它们相连的B原子一起形成5或6元环；

R₁₆和R₁₇彼此独立地是适用于R₆的定义或是C₃-C₁₂环烷基；和

E是能够形成正离子的基团，尤其是碱金属、铵或四烷基铵、硫或磷基团。

同样，本发明提供了一种组合物，其含有(a)至少一种乙烯基不饱和的可光聚合的化合物和(b)至少一种如上所述的光引发剂，其含有A)至少一种式VI的硼烷和B)至少一种电子给体化合物。该组合物可含有电子受体化合物作为一种另外的组分。

新的组合物除了含有A)和B)的光引发剂之外，还可以含有其它光引发剂和/或添加剂。这种光引发剂的特定实例在下文中给出。

此外，本发明还提供了一种组合物，其含有至少一种式I的硼酸盐和至少一种在照射过程中或照射之后改变或失去颜色的染料，该染料作为正离子还可以是式I化合物的一部分。这种染料的实例是花青和吡喃鎓染料。

除了光引发剂之外，可光聚合的混合物可包括各种添加剂。它们的实例是热抑制剂，其用于避免过早聚合，其实例为氢醌、氢醌衍生物、对-甲氧基苯酚、 β -萘酚和位阻酚，例如，2,6-二叔丁基-对-甲苯酚。为了增加在暗处贮存过程中的稳定性，可以使用铜化合物，例如环烷酸、硬脂酸或辛酸铜、磷化合物，例如三苯基磷、三丁基磷、亚磷酸三乙基酯、亚磷酸三苯基酯或亚磷酸三苄基酯、季铵化合物，例如四甲基氯化铵或三甲基苄基氯化铵，或羟基胺衍生物，例如，N-二乙基羟基胺。在聚合过程中为了排除空气中的氧气，可以加入石蜡或类似的蜡状物质，其不能完全溶解于聚合物中，在聚合开始时漂在表面，形成透明表面层，以避免空气的进入。也可以采用氧气不可渗透的薄膜。可以少量加入的光稳定剂是UV吸收剂，

例如羟基苯基苯并三唑、羟基苯基二苯酮、草酰胺或羟基苯基-S-三嗪型，这些化合物可单独地使用或与有或没有位阻的胺(HALS)混合使用。

这种UV吸收剂和光稳定剂的实例是

1.2-(2'-羟基苯基)苯并三唑，例如，2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3'5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3'5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3'5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'5'-二-(α , α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑和2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧羰基乙基)苯基)苯并三唑的混合物、2, 2'-亚甲基双[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基-苯酚]；2-(3'-叔丁基-5'-(2-甲氧羰基乙基)-2'-羟基苯基)苯并三唑与聚乙二醇300的酯基转移产物； $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$ ，其中，R是3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基。

2.2-羟基二苯酮，例如，4-羟基-、4-甲氧基-、4-辛氧基-、4-癸氧基-、4-十二烷氧基-、4-苄氧基-、4, 2', 4'-三羟基-和2'-羟基-4, 4'-二甲氧基衍生物。

3.未取代或取代的苯甲酸，例如，水杨酸4-叔丁基苯基酯、水杨酸苯基酯、水杨酸辛基苯基酯、二苯甲酰基间苯二酚、二(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、2, 4-二叔丁基苯基3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十六烷基3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十八烷基3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯和2-甲基-4, 6-二叔丁基苯基3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。

4.丙烯酸酯, 例如, α -氟基- β , β -二苯基丙烯酸异辛基或乙基酯、 α -甲酯基肉桂酸甲酯、 α -氟基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸丁基或甲基酯、 α -甲酯基-p-甲氧基肉桂酸甲酯和N-(β -甲酯基- β -氟基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

5.位阻胺, 例如, 二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、二(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯、二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)癸二酸酯、二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)正丁基3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-羟基乙基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合产物、N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2, 6-二氯-1, 3, 5-S-三嗪的缩合产物、三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯、四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯、1, 1'-(1, 2-乙二醇基(ethandiyl))二(3, 3, 5, 5-四甲基-哌嗪酮)、4-苯甲酰基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶、4-硬脂酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)2-正丁基-2-(2-羟基-3, 5-二叔丁基苄基)丙二酸酯、3-正辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氯杂螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮、二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)癸二酸、二(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)琥珀酸、N, N'-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和4-吗啉-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的缩合产物、2-氯-4, 6-二(4-正丁基氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和1, 2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、2-氯-4, 6-二(4-正丁基氨基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和1, 2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、8-乙酰基-3-十二烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三氯杂螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮、3-十二烷基-1-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮和3-十二烷基-1-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮。

6.草酰胺, 例如, 4, 4'-二辛氧基N,N'-草酰二苯胺、2, 2'-二乙氧基N,N'-草酰二苯胺、2, 2'-二辛氧基-5, 5'-二叔丁基N,N'-草酰二苯胺、2, 2'-十二烷氧基-5, 5'-二叔丁基N,N'-草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基N,N'-草酰二苯胺、N, N'-二(3-二甲氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基N,N'-草酰二苯胺和它与2-乙氧基-2'-乙基-5, 4'-二叔丁基N,N'-草酰二苯胺的混合物、o-和p-甲氧基和o-和p-乙氧基二取代的N,N'-草酰二苯胺的混合物。

7.2-(2-羟基苯基)-1, 3, 5-三嗪, 例如, 2, 4, 6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2, 4-二羟基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2, 4-二(2-羟基-4-丙氧基-苯基)-6-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4, 6-二(4-甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-[4-十二/十三烷氧基-(2-羟基丙基)氧基-2-羟基苯基]-4, 6-二(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪。

8.亚磷酸酯和亚膦酸酯, 例如, 三苯基亚磷酸酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三十二烷基亚磷酸酯、三十八烷基亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、三(2, 4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2, 4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2, 4, 6-三叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯、四(2, 4-二叔丁基苯基)-4, 4'-亚联苯基二亚膦酸酯、6-异辛氧基-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1, 3, 2-dioxaphosphocine、6-氟-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1, 3, 2-dioxaphosphocine、二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯和二(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯。

为了加速光聚合过程, 可以加入胺, 例如三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、对-二甲基氨基苯甲酸酯或Michler's酮。胺的作用可通过加入二苯酮类型的芳香酮而加强。可用作氧清除剂的胺的实例是如在EP-A339841中描述的取代的N, N'-二烷基苯胺。其它加速剂、共引发剂或抗氧化剂是例如, 在EP-A-438123和GB-A-2180358中描述的硫醇、硫醚、二硫化物和膦。

固化过程尤其可通过被颜料沉积(例如二氧化钛)的组合物加速, 也可以如EP-A-245639中所述加入在热条件下形成自由基的组分, 例如, 偶氮化合

物，如，2，2'-偶氮二(4-甲氧基-2，4-二甲基戊腈)、三氮烯、苯并噻二唑、五氮二烯或过氧化物，例如氢过氧化物或过碳酸，例如叔丁基氢过氧化物。

根据所需的用途，其它常用的添加剂是荧光增白剂、填料、颜料、染料、润湿剂和均化助剂。

为了固化稠的和颜料沉积的涂料，合适的是如USA5013768中所述加入玻璃微球或粉碎的玻璃纤维。

本发明还提供了组合物，其含有作为组分(a)的至少一种烯不饱和的可光聚合的化合物，它是在水中乳化或溶解的。

各种可照射固化的含水预聚物分散液是商业上可获得的。预聚物分散液被理解为是水的分散液，其中分散了至少一种预聚物。在这种体系中水的浓度为例如按重量计5至80%，尤其为按重量计30-60%。可照射固化的预聚物或预聚物混合物的浓度为例如按重量计95至20%，尤其为按重量计70至40%。在这些组合物中，在每种情况下，水和预聚物的百分数的和为100，助剂和添加剂以根据所需用途以不同的量加入。

分散在水中，并且常常也溶解的可照射固化的形成薄膜的预聚物是单或多官能团的烯不饱和的预聚物，其用于含水预聚物分散液本身是已知的，上述预聚物可通过自由基引发，每100克预聚物含有例如0.01至1.0摩尔的可聚合的双键，并且平均分子量为例如至少400，尤其为500至10000。根据所需的应用具有更高分子量的预聚物也可以考虑。使用，例如如EP-A-12339中所述，含有可聚合的C-C双键并具有不超过10的酸值的聚酯、含有可聚合的C-C双键的聚醚、每分子含有至少两个环氧乙烷基团的聚环氧乙烷与至少一种 α ， β -烯不饱和的羧酸的含羟基反应产物、聚尿烷(甲基)丙烯酸酯以及含有 α ， β -烯不饱和丙烯酸基团的丙烯酸共聚物。这些预聚物的混合物也可以使用。同样适合的是在EP-A33896中描述的可聚合的预聚物，它是平均分子量为至少600，羧基含量为0.2至15%和每100克预聚物可聚合的C-C双键含量为0.01-0.8摩尔的可聚合的预聚物的硫醚加成物。基于特定的烷基(甲基)丙烯酸酯聚合物的其它合适的含水分散液在EP-A-41125中描述，适合的可水分散的，照射可固化的尿烷丙烯酸酯的预聚物在DE-A-2936039中描述。

在可照射固化的含水预聚物分散液中可包括的其它添加剂是分散助剂、乳化剂、抗氧化剂、光稳定剂、染料、颜料、填料，例如，滑石、石膏、硅酸、金红石、碳黑、氧化锌、氧化铁、反应加速剂、均化剂、润滑剂、润湿剂、增稠剂、消光剂、消泡剂和其它在油漆工业中常用的助剂。适合的分散助剂是水溶性有机化合物，它是高分子量的，含有极性基团，其实例为聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮和纤维素醚。可以使用的乳化剂是非离子乳化剂，和如果需要，离子乳化剂。

在光可聚合的组合物中光引发剂(b)的量有利地为基于组合物按重量计0.05-15%，优选为按重量计0.1-5%。

在某些情况下，可有利地使用两种或多种新光引发剂的混合物。如上所述，当然也可以使用与其它已知光引发剂的混合物，例如，与二苯酮、二苯酮衍生物、苯乙酮、苯乙酮衍生物，例如 α -羟基环烷基苯基酮、二烷氧基苯乙酮、 α -羟基或 α -氨基苯乙酮、4-芳酰基1,3-二噁烷、苯偶姻烷基醚和苯偶酰缩酮、单酰基氧化膦、二酰基氧化膦、二茂钛或二茂铁的混合物。

特别适合的光引发剂的实例是：1-(4-十二烷基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷、1-(4-异丙基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷、1-苯甲酰基-1-羟基-1-甲基乙烷、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯甲酰基]-1-羟基-1-甲基乙烷、1-[4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯甲酰基]-1-羟基-1-甲基乙烷、二苯基酮、苯基1-羟基环己基酮、(4-吗啉苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷、1-(3,4-二甲氧基苯基)-2-苄基-2-二甲基氨基丁-1-酮、(4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉乙烷、苯偶酰二甲基缩酮、二(环戊二烯基)二(2,6-二氟-3-吡咯基苯基)合钛、环戊二烯基-芳烃-合铁(II)配合物盐，例如(η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)合铁(II)六氟磷酸盐，米甲酰基二苯基氧化膦、二(2,6-米甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦、二(2,4,6-米甲酰基)-2,4-二戊氧基苯基氧化膦或二(2,4,6-米甲酰基)苯基氧化膦。其它适合添加的光引发剂可在US4950581第20栏第35行至第21栏第35行中找到。

同样适合的是三嗪化合物，例如，在EP-A-137452、DE-A-2718254和DE-A-2243621中描述了三嗪。其它适合三嗪可以在US4950581第14栏第

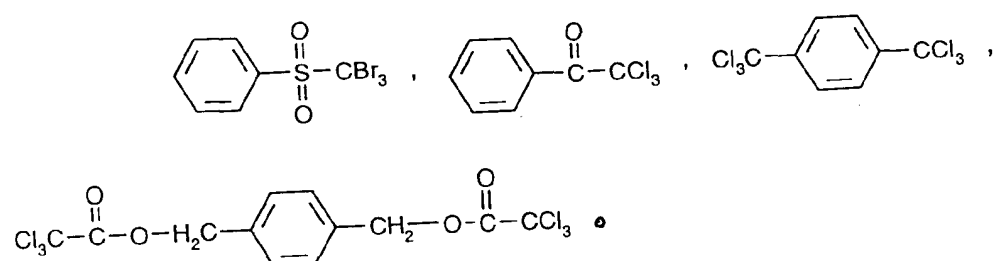
60行至第18栏第44行中找出。尤其感兴趣的是三卤代甲基三嗪, 例如2, 4-二(三氯甲基)-6-(4-苯乙烯基苯基)-S-三嗪。当新光引发剂用于混合系统时, 除了使用自由基硬化剂外, 可使用阳离子光引发剂, 例如, 过氧化物, 如, 过氧化苯甲酰(其它适合的过氧化物在US4950581第19栏第17-25行中描述)、芳族硫、~~铈~~或碘 铈盐(在US4950581第18栏第60行至第19栏第10行中描述)或环戊二烯基-芳烃-合铁(II)配合物盐, 例如(η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)合铁(II)六氟磷酸盐。

因而, 本发明还提供了组合物, 其除了光引发剂(b)之外, 还含有至少一种其它光引发剂(d)和/或其它添加剂。

含有作为附加光引发剂(d)的二茂钛、二茂铁、二苯酮、苯偶姻烷基醚、苯偶酰缩酮、4-芳酰基1, 3-二氧戊环、二烷氧基苯乙酮、 α -羟基或 α -氨基苯乙酮、 α -羟基环烷基苯基酮、咕吨酮、噻吨酮、蒽醌或单或二酰基氧化磷或它们的混合物的组合物是尤其有意义的。

同样有意义的是组合物, 其中使用的其它添加剂是易还原的化合物, 尤其是卤代烃。

适合的易还原化合物是, 例如, 卤代烃, 例如, 尤其是



术语易还原化合物在本文被理解包括在US4950581中描述的化合物, 其实例包括碘 铈盐、铈盐、有机过氧化物、具有碳-卤键的化合物(三氯甲基三嗪)、杂环硫化合物和其它光引发剂(α -氨基酮)。其它添加剂的实例是在专利和专利申请US5168032, JP02244050, JP02 054268, JP01 017048和DE383308中描述的杂环化合物。

其它添加剂的实例是在US5079162中描述的芳香亚胺, 和在US5200292中描述的芳香重氮化合物(例如, 亚氨基酰叠氮化物)、在US4937159中描述

的硫醇和在US4874685中描述的硫醇和N, N-二烷基苯胺。也可以结合地使用两种或多种所述的共引发剂或电子受体和添加剂。

光可聚合的组合物可用于各种用途, 例如, 作为印刷墨、作为上光处理剂、作为增白处理剂, 例如用于木材或金属、作为涂料材料, 特别用于纸、木材、金属或塑料、作为粉末涂料、作为用于路标和建筑物标记的可日光固化的涂层、用于照相再现技术、用于全息照相记录材料、用于图像记录技术或用于生产可用有机溶剂或含水碱液显影的印刷线路板, 用于生产用于丝网掩膜的可日光固化的涂料、作为牙科填充材料、作为粘结剂, 包括压敏粘结剂、作为层压树脂、作为抗蚀剂或永久抗蚀剂, 用做电路的焊接面罩 (solder mask) 和作为通过质量固化 (mass curing) (在透明模中的UV固化) 或通过立体石版印刷技术生产三维制品、例如, 如US4575330中所述用于生产复合材料(例如苯乙烯聚酯, 如果需要, 它可以含有玻璃纤维和/或其它纤维和其它助剂) 和其它用于涂覆或密封电子部件的其它厚层组合物或作为光学纤维的涂覆。

新化合物另外地可用作乳液、珠或悬浮液聚合的的引发剂, 作为用于固定液晶单体和齐聚物有序状态的聚合引发剂或在有机材料上固定染料的引发剂。

在涂料材料中, 通常使用预聚物与多不饱和单体的混合物, 单体还可包括单不饱和的单体。这里, 预聚物主要支配涂料薄膜的性质, 通过改变预聚物技术人员能够影响固化的性质。多不饱和单体用作使薄膜不溶解的交联剂。单不饱和单体用作活性稀释剂, 其用于降低粘度而不需要使用溶剂。

不饱和聚酯树脂通常与单不饱和单体, 优选与苯乙烯一起用于二组分(双包装)体系。对于抗光蚀剂, 通常使用特定的单一组分体系, 例如, 在DE-A-2308830中描述的聚马来酰亚胺、聚查尔酮或聚酰亚胺。

新化合物和其混合物也用作可照射固化的粉末涂料的自由基光引发剂或光引发剂体系。粉末涂料可基于固体树脂或含有活性双键的单体, 例如, 马来酸酯、乙烯基醚、丙烯酸酯、丙烯酰胺和它们的混合物。自由基可UV固化的粉末涂料可通过混合不饱和聚酯与固体丙烯酰胺(例如, 甲基丙烯酰

胺基甘醇酸甲基酯)和新的自由基光引发剂而配制,例如,在论文“Radiation Curing of Power Coating”,Conference Proceedings, Radtech Europe 1993,M. Wittig and Th. Gohmann。自由基可UV固化的粉末涂料也可以通过混合不饱和聚酯树脂与固体丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基醚和与新光引发剂(或光引发剂混合物)而配制。粉末涂料还可包括如DE-A-4228514和EP-A-636669中所述的粘合剂。

自由基可UV固化的粉末涂料还另外地含有白色或彩色颜料。例如,优选地,金红石二氧化钛可以高达按重量计50%的浓度使用以得到好的覆盖力的固化粉末涂料。方法通常包括在基质,例如金属或木材上静电或静摩擦喷涂粉末,通过加热熔化粉末,和在形成光滑薄膜后,使用中压汞灯、金属卤化物灯或氙灯,用紫外光或可见光照射固化涂料。可照射固化的粉末涂料比它们的可加热固化的同样涂料的特殊优点是为确保形成光滑、高度光泽的涂层如果需要可延长粉末颗粒熔化后流动时间。与可加热固化的体系相反,可照射固化的粉末涂料可配制成在较低温度下熔化,而没有缩短其寿命的不需要的效果。为此,它们也适合用作涂覆热敏基质,例如,木材或塑料。除了新光引发剂之外,粉末涂料配方还可以包括UV吸收剂。适合的实例在以上部分1-8列出。

新的可光固化的组合物适合用作,例如,所有种类的想要提供保护层或通过图象曝光产生再生的图象的基质的涂层材料,这些基质例如木材、织物、纸、陶瓷、玻璃、塑料,例如,聚酯、聚邻苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃或乙酸纤维素,尤其为薄膜形式,以及金属,例如Al,Cu,Ni,Fe,Zn,Mg或Co和GaAs, Si或SiO₂。

基质的涂覆可通过将液体组合物、溶液或悬浮液用于基质而进行。溶剂和浓度的选择主要取决于组合物的类型和涂覆工艺。溶剂应是惰性的,即这不应与组分进行化学反应,并应能够在涂覆后在干燥过程中重新除去。适合溶剂的实例是酮、醚和酯,例如,甲基乙基酮、异丁基甲基酮、环戊酮、环己酮、N-甲基吡咯烷酮、二氧杂环己烷、四氢呋喃、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、乙酸乙酯、乙酸正丁基酯和3-乙氧基丙酸乙酯。溶液通过已知涂覆工艺,例如,旋转涂

覆、浸涂、刮刀式涂胶、幕涂、刷涂、喷涂，尤其通过静电喷涂，和逆辊涂覆均匀地用于基质，也可以通过电泳沉积。也可以将光敏层涂于暂时、柔软的载体，然后经层压转移至薄膜以涂覆最终的基质，例如镀铜线路板。

使用数量(涂层厚度)和基质的性质(层状载体)取决于所需应用的领域。涂层厚度通常为约 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至超过 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。

新照射敏感组合物可用作具有很高的光灵敏度和在含水碱性介质中显影的负性抗蚀剂。它们适合用作用于电子工业的抗光蚀剂(电镀保护膜、抗浸蚀剂、焊剂保护膜)、生产印刷线路板，例如胶印板，苯胺印刷板和立体印刷板或丝网印刷和/或生产型板、用于化学研磨或在集成电路的生产过程中用作抗微蚀剂(microresist)。可能的载体和涂覆基质的加工条件相应改变。

本发明的化合物还用于生产用于图象记录或再现的单或多层材料(复印、复照)，它们可是单色或多色的。此外，材料适合用作彩色校样体系。在该技术中，可使用含有微胶囊配方，对于图象产生过程，照射固化可在热处理后进行。该体系和工艺和它们的应用在例如US5376459中描述。

用于照相信息记录的基质包括，例如，聚酯的薄膜、乙酸纤维素或聚合物涂覆的纸；用于胶印形式的基质是特殊处理的铝，用于生产印刷电路的基质是镀铜层压板，和用于生产集成电路的基质是硅片。用于照相材料和胶印形式的薄膜厚度通常是约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ - $10\text{ }\mu\text{m}$ ，而用于印刷电路的厚度是 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。

在基质涂覆后，通常通过干燥除去溶剂，在基质上留下抗光蚀剂的涂层。

术语“图象”曝光包括通过具有预定形式，例如幻灯片的光掩膜曝光，通过激光束曝光，它例如在计算机控制下从涂覆的基质表面上移动，以这种方式产生图象，和用计算机控制的电子束照射。

在图象曝光之后，和在显影之前，有利的是进行短时间热处理。在这种情况下，仅仅曝光的部分是热固化的。采用的温度通常为 50 - 150°C ，优选 8 - 130°C ；热处理时间为 0.25 至 10 分钟。

可光固化的组合物还可如DE-A-4013358中所述用于生产印刷线路板或抗光蚀剂。在这种方法中,组合物在图象照射之前、同时或之后,在没有掩膜的条件下用波长至少400nm的可见光短时间地曝光。

在曝光以及热处理(如果进行)后,光敏涂层的未曝光的部分以已知方式用于显影剂除去。

如上所述,新组合物可通过含水碱性溶液显影。尤其适合的含水碱性显影剂溶液是四烷基氢氧化铵或碱金属硅酸盐、磷酸盐、氢氧化物和碳酸盐的水溶液。如果需要还可以在溶液中加入少量的润湿剂和/或有机溶剂。可以少量加入至显影剂液体的典型有机溶剂的实例是环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮和这些溶剂的混合物。

光固化对于印刷油墨是很重要的,因为粘合剂的干燥时间是印刷产品的生产能力的关键因素,应为不到1秒的阶梯。可UV固化油墨对于丝网印刷是尤其重要的。

如上所述,新混合物还十分适合于生产印刷线路板。该应用中使用,例如水溶性的直链聚酰胺或苯乙烯/丁二烯和/或苯乙烯/异戊烯橡胶、含有羧基的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯、带有可光聚合的单体的聚乙烯醇或尿烷丙烯酸酯,例如丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺,或丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯,和少量光引发剂的混合物。这些体系的膜或板(湿的或干的)在负(或正)印刷原样上曝光,随后未固化部分可用合适的溶剂除去。

另一个采用光固化的领域是金属的涂料,在这种情况下,例如,金属板或管、罐头或瓶盖的涂料,和聚合物涂料的光固化,例如基于PVC的地面涂料或墙面涂料。

纸张涂层的光固化的实例是标签的无色清漆、记录材料的套和书封面。

同样有意义的是,将新化合物用于由复合材料制造的成型制品的固化。复合材料由浸渍了光固化制剂的自支持基质材料,例如玻璃纤维或其它的,例如植物纤维组成[参见, K.-P. Mieck T. Reussmann in *Kunststoffe* 85(1995), 366-370]。当成型部件含有使用新化合物制备的复合材料时,得到了高水平的机械稳定性和耐久性。新化合物也可以用于如EP-A-7086中描

述的在模塑、浸注和涂料组合物中用作光固化剂。这种组合物的实例是凝胶涂料树脂，它需满足严格的与固化活性和耐黄化有关的要求，和纤维增强的模制品，例如，光扩散面板，它们是平面的或具有纵向的或交叉的波纹。用于制造这种模制品的方法，例如，手工积层法、喷涂积层法、离心铸造或长丝缠绕法（filament winding）在例如 P.H. Selden in “Glasfaserverstärkte Kunststoffe” 第610页，Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967中描述。可以用这种方法制备的制品的实例包括船形物、纤维板或两面涂有玻璃纤维加强的塑料的粗纸板面板、管、容器等等。其它模塑、浸注和涂料组合物的实例是用于含有玻璃纤维的模制品的UP树脂凝胶漆(GRP)，例如，用于波纹纸和层压纸。层压纸可基于脲树脂或蜜胺树脂。在生产层压纸之前，凝胶漆在载体(例如薄膜)上形成。新的组合物还可以用于铸模树脂或用于包埋制品，例如，电子部件。它们可附加地用于衬里空腔和管道。固化可如常规用于UV固化一样，可使用中压汞灯。然而，这里尤其感兴趣的是的低强度灯，例如，TL40W/03和TL40W/05型。这些灯的强度相当于阳光的强度。也可以使用直接的阳光固化。其它的优点是复合材料以部分固化和塑性状态从光源移出，可以成型，随后进行完全固化。

本发明的组合物和化合物可用于生产波导和光学开关，其中利用了照射和未照射过的区域之间折射率的差异的扩展。

将光可固化的组合物用于成像技术和用于生产光信息载体也是重要的。在这类应用中，如上所述，施用于载体的薄膜(干的或湿的)通过光掩膜用UV或可见光照射，薄膜的未曝光可通过用溶剂(显影剂)处理除去。在金属上施用可光固化的薄层可通过电沉积进行。曝光区域是通过交联聚合的，因而，它们是不溶解的，残留在载体上。适合的显色过程产生可见的图象。当载体是金属化的薄层时，在曝光和显影后，在未曝光的区域金属可蚀刻出来或通过电镀加强。以这种方式，可生产印刷电子线路和抗光蚀剂。

新组合物的光灵敏性通常在约200nm，通过UV区域达到红外区域(约20000nm，尤其是1200nm)，因而跨越了很宽的范围。在例如阳光或人工光

源中存在适合的照射。通常，使用大量不同类型的光源。点光源和线光源(array “lamp carpets”)是适合的。碳弧灯、氙弧灯、中压-、高压-和低压汞灯，可涂有金属卤化物(金属卤化物灯)，微波激发的金属蒸气灯、激发物灯、超光化荧光灯管、荧光灯、氙白炽灯、电子闪光灯、照相泛光灯、由同步加速器或激光等离子体产生的电子束和X-射线。根据本发明灯与所曝光的基质之间的距离可根据所需的应用、灯的类型和输出而改变，可以是，例如，2厘米至150厘米。激光光源，例如，准分子激光器，是尤其适合的。也可以使用可见光区域或IR区域内的激光。在这种情况下，新材料的高灵敏度和染料对激光的适应能力是尤其有利的。通过这种方法，可以生产电子工业中的印刷线路、石印胶印印刷板或立体印刷板和照相图象记录材料。

本发明还提供了上述组合物用于制备油漆和清漆、印刷油墨、粉末涂料、印刷板、粘结剂、牙科组合物、波导、光学开关、彩色校样体系、复合组合物、玻璃纤维电缆涂料、丝网印刷缕花模板、抗蚀剂材料，用于照相再现、用于电和电子部件的包覆、用于产生磁性记录材料，用于通过立体石版印刷技术生产三维制品，和作为图象记录材料，尤其是用于全息照相记录。

本发明还提供了涂覆的基质，其在至少一面上涂有上述的组合物，并描述了用于照相生产立体图象的方法，其中，涂覆的基质经图象曝光，随后用溶剂除去未曝光的部分。在本文尤其优选的是上述的激光束曝光。

本发明还提供了含有至少一个烯不饱和双键的非挥发的单体、齐聚的或聚合的化合物的光聚合方法，其包括在上述化合物中加入至少一种上述的式I化合物或光引发剂，用波长为从200纳米至且包括红外区域的光照射所得组合物。

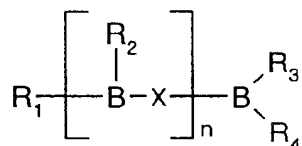
本发明的新硼酸盐化合物不仅可作为用于光聚合反应的引发剂，而且可作为热聚合引发剂。

因而，本发明还提供了式I化合物作为用于含有烯不饱和双键的化合物的热聚合过程的引发剂的用途，和含有烯不饱和双键的化合物的热聚合方法，其包括使用至少一种式I化合物作为聚合引发剂。

如下实施例进一步说明本发明。除非加有说明，在说明书的其余部分和权利要求书中，份数和百分数是按重量计。

当含有多于3个碳原子的烷基没有特定异构体的任何说明时，在每种情况下，指的是正异构体。

I. 硼烷的制备方法



实施例1 1, 4-二(二苯基硼基)苯

R_1-R_4 =苯基; $n=1$; $X=1, 4$ -亚苯基

方法A:

在 -78°C ，将在己烷中的1当量丁基锂(0.01mol)在15分钟内加入2.36g(0.01mol)1, 4-二溴苯在10ml乙醚中的溶液中。在1小时内使温度缓慢上升至 -50°C ，然后将混合物再冷却至 -78°C 。随后加入2.68g(0.01mol)固体二苯基氟代硼烷，然后将混合物升温至室温，再搅拌1小时。将混合物倾入50ml水中，经过滤得到3.1g米色固体。通过用沸腾的乙腈洗涤纯化产物，得到2.1g(理论值的52%)1-溴-4-二苯基硼基苯。将该硼烷在20ml四氢呋喃(THF)中的溶液冷却至 -78°C ，用在己烷中的1当量(0.05mol)丁基锂处理。使红色溶液在30分钟内温热至 -50°C ，随后又冷却至 -78°C 。随后加入1.34g(0.005mol)固体二苯基氟代硼烷，使反应混合物温热至室温，搅拌1小时。将混合物倾入50ml水中，经过滤得到白色固体。通过用沸腾的乙腈洗涤纯化产物，得到2.23g(理论值的72%)纯二硼烷。

物理数据在表1中给出。

方法B:

在 -78°C ，将在己烷中的1当量丁基锂(0.01mol)在15分钟内加入2.36g(0.01mol)1, 4-二溴苯在20mlTHF中的溶液中，在30分钟内使悬浮液的温度缓慢上升至 50°C ，然后将混合物重新冷却至 -78°C ，用2.68g(0.01mol)

固体二苄基氟代硼烷处理。使反应混合物温热至室温，并搅拌半小时。将混合物冷却至 -78°C ，如上述方法A中所述依次用丁基锂和二苄基氟代硼烷处理。在温热至室温后，将混合物倾入100ml水中，过滤并用沸腾的乙腈洗涤产物得到4.88g(理论值的85%)产物。

方法C:

在室温下将在己烷中的2当量丁基锂(0.1mol)加入11.8g(0.05mol)1, 4-二溴苯在200ml己烷的溶液中。将混合物回流3小时，形成的悬浮液冷却至 -78°C ，用26.8g(0.1mol)固体二苄基氟代硼烷处理。在温热至室温后，将混合物倾入200ml水中，用50ml己烷提取两次。混合的有机相用硫酸镁干燥，过滤并浓缩得到黄色固体，由己烷中重结晶得到17.0g(即理论值的59%)1, 4-二(苄基硼基)苯。

方法D:

在 0°C 下，将在戊烷中的2当量(0.08mol)叔丁基锂在1小时内加入8g(0.04mol)溴代苄在100ml己烷的溶液中。将混合物回流3小时，在冷却至 0°C 后，将4.17g(0.01mol)1, 4-二(二溴硼基)苯在80ml己烷中的溶液加入混合物中，将物料回流过夜。将得到稠的悬浮液倾入200ml水中，用50ml己烷萃取两次。混合的有机相用硫酸镁干燥，过滤并浓缩，形成的黄色固体由己烷中重结晶得到3.0g(即理论值的52%)1, 4-二(苄基硼基)苯。

方法E:

1, 4-二(苄基硼烷基)苯也可以通过A. Schultz and W. Kaim in Chem. Ber. 1989,122,1863-1868中描述的方法，通过使1当量1, 4-二(溴镁代)苯与2当量二苄基氟代硼烷在THF中回流得到，产率为理论值的6%。

实施例2: 1-二苄基硼烷基-4-联苯基硼烷基苯

$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{苄基}$; $\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{苯基}$; $n = 1$; $\text{X} = 1, 4\text{-亚苯基}$

根据如上所述的方法B，使用1当量二苄基氟代硼烷和1当量二苄基异丙氧基硼烷制备该化合物。通过在高真空下浓缩反应混合物，在氩气氛中用己烷处理固体残余物得到粗产物。过滤、浓缩滤液和从乙腈中重结晶残余物得到3.0g(理论值的61%)浅黄色标题化合物，它对空气敏感。物理数据在表1中给出。

实施例3: 1-二(氯代苄基)硼烷基-4-二苄基硼烷基苯

$R_1, R_2 = \text{苄基}$; $R_3, R_4 = \text{氯代苄基}$; $n=1$; $X=1, 4\text{-亚苯基}$

根据如上所述的方法B, 使用1当量二(氯代苄基)氟代硼烷和1当量二苄基氟代硼烷制备该化合物。物理数据在表1中给出。

实施例4: 1, 4-二[二(氯代苄基)硼烷基]苯

$R_1\text{-}R_4 = \text{氯代苄基}$; $n=1$; $X=1, 4\text{-亚苯基}$

根据如上所述的方法B, 使用2当量二(氯代苄基)氟代硼烷制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例5: 1, 3-二(二苄基硼烷基)苯

$R_1\text{-}R_4 = \text{苄基}$; $n=1$; $X=1, 3\text{-亚苯基}$

根据如上所述的方法B制备化合物, 以83%的收率得到。物理数据在表1中给出。

实施例6: 1-氟-3, 5-二(二苄基硼烷基)苯

$R_1\text{-}R_4 = \text{苄基}$; $n=1$; $X=5\text{-氟-1, 3-亚苯基}$

根据如上所述的方法C在乙醚中在 -50°C 制备化合物, 以61%的收率得到。物理数据在表1中给出。

实施例7: 1-二(氯代苄基)硼烷基-3-二苄基硼烷基苯

$R_1, R_2 = \text{苄基}$; $R_3, R_4 = \text{氯代苄基}$; $n=1$; $X=1, 3\text{-亚苯基}$

根据如上所述的方法B, 使用1当量二(氯代苄基)氟代硼烷和1当量二苄基氟代硼烷以86%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例8: 4, 4'-二(二苄基硼烷基)联苯

$R_1\text{-}R_4 = \text{苄基}$; $n=1$; $X=4, 4'\text{-亚联苯基}$

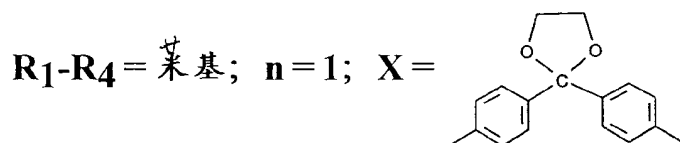
根据如上所述的方法C在乙醚中在 0°C 制备化合物, 以70%的收率得到。物理数据在表1中给出。

实施例9: 4-二(氯代苄基)硼烷基-4'-二苄基硼烷基联苯

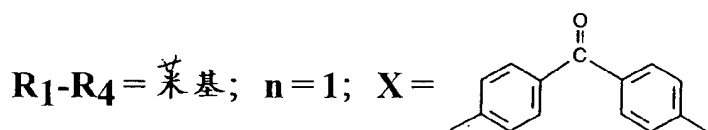
$R_1, R_2 = \text{苄基}$; $R_3, R_4 = \text{氯代苄基}$; $n=1$;

$X=4, 4'\text{-亚联苯基}$

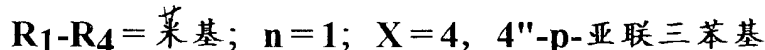
根据如上所述的方法B, 使用1当量二(氯代苄基)氟代硼烷和1当量二苄基氟代硼烷以71%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例10: 4, 4'-二(二苄基硼烷基)二苯酮乙二醇缩酮

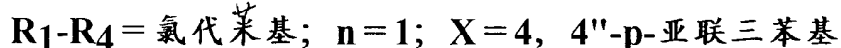
根据如上所述的方法C在乙醚中在0℃制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例11: 4, 4'-二(二苄基硼烷基)二苯酮

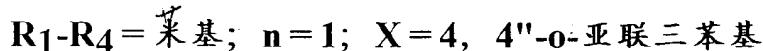
通过在乙醇、水和浓盐酸的混合物中水解实施例10的化合物以64%的收率制备该化合物。物理数据在表1中给出。

实施例12: 4, 4''-二(二苄基硼烷基)-p-联三苯

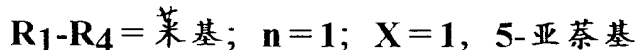
根据如上所述的方法B使用适合的起始物料制备化合物，产率73%。物理数据在表1中给出。

实施例13: 4, 4''-二[二(氯代苄基)硼烷基]-p-联三苯

根据如上所述的方法B使用2当量二(氯代苄基)氯代硼烷以51%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例14: 4, 4''-二(二苄基硼烷基)-o-联三苯

根据如上所述的方法B使用适合的起始物料以43%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例15: 1, 5-二(二苄基硼烷基)萘

根据如上所述的方法C在乙醚中在-78℃使用适合的起始物料以86%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例16: 1, 5-二[二(氯代苄基)硼烷基]萘

$R_1-R_4 = \text{氯代苄基}$; $n=1$; $X=1, 5\text{-亚萘基}$

根据如上所述的方法C在乙醚中在 -78°C 使用适合的起始物料以83%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例17: 1, 7-二(二苄基硼烷基)萘

$R_1-R_4 = \text{苄基}$; $n=1$; $X=1, 7\text{-亚萘基}$

根据如上所述的方法C在乙醚中在 -78°C 使用适合的起始物料以37%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例18: 9-二苄基硼烷基-10-二(2-甲基苄基)硼烷基萘

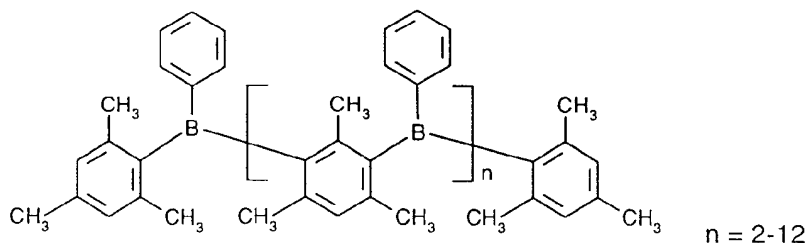
$R_1, R_2 = \text{苄基}$; $R_3, R_4 = o\text{-甲基苄基}$; $n=1$; $X=9, 10\text{-亚萘基}$

根据如上所述的方法A通过使用9-溴-10-二苄基硼烷基萘制备化合物。溴-锂交换和随后用二甲苄基溴代硼烷处理以55%的收率得到所需产物。物理数据在表1中给出。

实施例19: 9, 10-二(二苄基硼烷基)萘

$R_1-R_4 = \text{苄基}$; $n=1$; $X=9, 10\text{-亚萘基}$

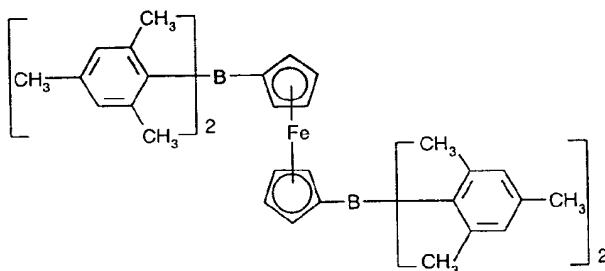
根据如上所述的方法C在乙醚中在 0°C 使用适合的起始物料以45%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例20: 聚苄基苄基硼烷

在 -78°C 下, 将在戊烷中的4当量叔丁基锂(0.020mol)在1小时内加入1.86g(0.005mol)二碘代苄基在THF的溶液中。将悬浮液在 -78°C 搅拌3小时, 随后用0.57g(0.0045mol)苄基二氯硼烷处理。将反应混合物温热至室温, 搅拌2小时。将混合物倾入50ml水中, 用50ml乙酸乙酯提取两次。混合的有机相用硫酸镁干燥, 过滤并浓缩, 通过用沸腾的乙腈洗涤纯化粗产物,

得到 0.37g(理论值的 38%) 白色固体。GPC(凝胶渗透色谱法)证实 $M_n=1730; M_w=1061, M_n/M_w=1.63$ 。其它物理数据在表1中给出。

实施例21: 1, 1'-二(二^苄基硼烷基)二茂铁



根据如上所述的方法D使用适合的起始物料以10%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例22: 1, 4-二[二(二^苄基硼烷基)苯]

R_1-R_4 =二^苄基^苄基; $n=1$; $X=1, 4$ -亚苯基

在 -78°C , 将2.87g(0.005mol)1, 4-二(二^苄基硼烷基)苯(=来自实施例1的化合物)在25分钟内逐份地加入13.9ml(25.5g, 0.26mol)浓硫酸和24.9ml(37.8g, 0.6mol)硝酸的混合物中。将混合物在30分钟内温热至 -40°C , 随后小心地加入水直至反应不再放热。沉淀的固体通过过滤分离, 用水洗涤并干燥。从乙酸乙酯中重结晶后得到0.55g(0.0006mol, 即理论值的13%)白色固体。物理数据在表1中给出。

实施例23: 1, 7-二[二(氯代^苄基)硼烷基]萘

R_1-R_4 =氯代^苄基; $n=1$; $X=1, 7$ -亚萘基

根据类似于如上所述的方法B制备化合物, 以57%的收率得到。物理数据在表1中给出。

实施例24: 1, 4-二[二(氯代^苄基)硼烷基]苯

R_1-R_4 =二氯代^苄基; $n=1$; $X=1, 4$ -亚苯基

根据类似于如上所述的方法B, 使用二(二氯^苄基)氯代硼烷制备化合物, 以13%的收率得到。物理数据在表1中给出。

实施例25: 1, 6-和1, 8-二(二^苄基硼烷基)萘(1, 6-和1, 8-化合物的混合物)

R_1-R_4 =^苄基; $n=1$; $X=1, 6$ -和 $1, 8$ -亚苈基

根据类似于如上所述的方法C在THF中在-78℃下制备化合物的混合物, 以74%的收率得到。物理数据在表1中给出。

实施例26: 1, 6-和1, 8-二[二(氯代^苄基)硼烷基]苈(1, 6-和1, 8-化合物的混合物)

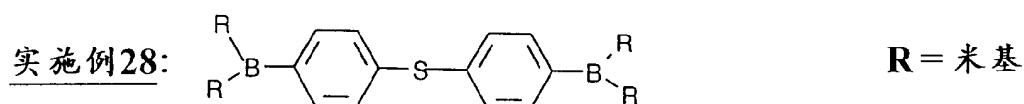
R_1-R_4 =氯代^苄基; $n=1$; $X=1, 6$ -和 $1, 8$ -亚苈基

根据类似于如上所述的方法C在THF中在-78℃下制备化合物的混合物, 以56%的收率得到。物理数据在表1中给出。

实施例27: 聚(4-丁基苯基)杜基硼烷

R_1, R_3 =4-丁基苯基; R_2, R_4 =杜基; $n=2-22$; $X=1, 4$ -亚杜基

根据类似于用于化合物20所述的方法, 使用二碘杜烯和对-叔丁基苯基三氟硼酸钾制备化合物, 以33%的产率得到。物理数据在表1中给出。



根据如上所述的方法C在THF中在-78℃使用4当量叔丁基锂以77%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例29: 3, 5-二(二^苄基硼烷基)-1-三甲基甲硅烷基苯

R_1-R_4 =^苄基; $n=1$; $X=1$ -三甲基甲硅烷基苯-3-基-5-基

a) 1-溴-3, 5-二(二^苄基硼烷基)苯

在-78℃, 将在己烷中的6.25ml(0.01mol)1.6M丁基锂在5分钟内加入3.14g(0.01mol)1, 3,5-三溴苯在50ml乙醚中的悬浮液中。反应混合物在-78℃搅拌2小时, 期间形成黄-橙悬浮液。加入2.68g(0.01mol)固体二^苄基氯代硼烷, 反应混合物在约1小时内温热至室温。用50ml己烷稀释混合物, 冷却至0℃。过滤形成的固体产物, 用冷己烷洗涤几次, 再用水洗涤, 最后用甲醇洗涤, 直至固体为无色。干燥得到3.54g(0.0073mol;即理论值的73%)白色固体(1, 3-二溴-5-二^苄基硼烷基苯)。通过色谱法(己烷, SiO₂)纯化得到熔点为190-191℃。

C₂₄H₁₅BBBr₂的元素分析: C计算值: 59.55%; 实验值59.52%

H计算值: 5.21%; 实验值: 5.12%

为制备1-溴-3, 5-二(二苄基硼烷基)苯, 1, 3-二溴-5-二(二苄基硼烷基)苯再次与丁基锂和二苄基氟代硼烷以上述方法反应。1-溴-3, 5-二(二苄基硼烷基)苯的收率为理论值的76%(物理数据参见实施例32)。

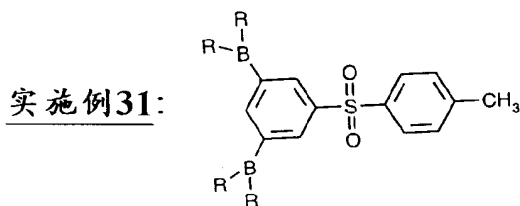
b) 3, 5-二(二苄基硼烷基)-1-三甲基甲硅烷基苯

在-78℃, 将在己烷中的6.25ml(0.01mol)1.6M丁基锂加入6.53g(0.01mol)1-溴-3,5-二(二苄基硼烷基)苯在50mlTHF中的溶液中。反应混合物在-78℃搅拌1.5小时, 然后在10分钟内加入2.0ml(3.0g, 0.015mol)三甲基甲硅烷基碘。混合物在-78℃再搅拌1小时后, 使其温热至室温并约搅拌12小时。用水稀释混合物, 每次用50ml乙酸乙酯提取两次。用硫酸镁干燥并浓缩得到7.15g粘性油状物。通过色谱法(己烷, SiO₂)纯化得到3.7g(0.0058mol; 即理论值的58%)标题化合物, 为白色固体。物理数据在表1中给出。

实施例30: 3, 5-二(二苄基硼烷基)-1-二异丙基氨基羰基苯

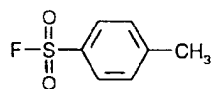
R₁-R₄=苄基; n=1; X=1-二异丙基氨基羰基-苯-3-基-5-基

用类似于实施例29所述的方法b), 使用Cl(CO)N(i-C₃H₇)₂作为亲电子试剂制备化合物, 从己烷中重结晶, 以46%的收率得到产物。物理数据在表1中给出。



R=苄基

用类似于实施例29所述的方法b), 使用



作为亲电

子试剂制备化合物。用沸腾己烷洗涤纯化, 以62%的收率得到产物。物理数据在表1中给出。

实施例32: 1-溴-3, 5-二(二苄基硼烷基)苯

R₁-R₄=苄基; n=1; X=1-溴苯-3-基-5-基

该硼烷的制备方法在实施例29步骤a)中描述。物理数据在表1中给出。

实施例33: 1-溴-3, 5-二[二(氯代苄基)硼烷基]苯

R_1-R_4 = 氯代苄基; $n=1$; $X=1$ -溴苯-3-基-5-基

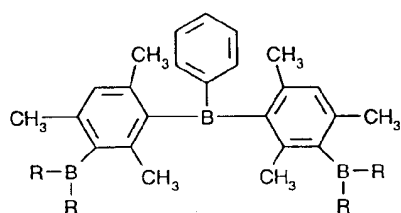
根据类似于实施例32中所述的方法, 使用二(氯代苄基)氯代硼烷作为亲电子试剂制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例34: 1, 3, 5-三[二(氯代苄基)硼烷基]苯

R_1-R_4 = 氯代苄基; $n=1$; $X=1$ -二(氯代苄基)硼烷基苯-3-基-5-基

根据类似于实施例29中所述的化合物, 在步骤a)和b)使用(二氯苄基)氯代硼烷作为亲电子试剂制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例35: 二[3-(二苄基硼烷基)-2, 4, 6-(三甲基)苯基]-苯基硼烷



$R = \text{苄基}$

a)(1-溴-2, 4, 6-苄基)二苄基硼烷

在 -78°C , 将67ml(0.1mol)1.5M叔丁基锂在戊烷中的溶液通过注射器在2.5小时内加入13.9g(0.05mol)二溴苯在100mlTHF中的悬浮液中。混合物在 -78°C 搅拌1.5小时以上, 加入固体二苄基氯代硼烷, 使反应混合物在约2小时内温热至室温, 然后用200ml水稀释混合物。随后用50ml乙酸乙酯进行两次提取。用硫酸镁干燥, 浓缩得到米白色固体。用沸腾乙腈洗涤得到15.62g(即理论值的70%)所需硼烷。 $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{BBr}$ 的元素分析:

C计算值: 72.51%; 实验值72.78%; H计算值: 7.21%; 实验值: 7.30%。

b)标题化合物

在 -78°C , 用12.5ml(0.02mol)1.6M的丁基锂在己烷中的溶液处理8.94g(0.02mol)步骤a)的化合物在50mlTHF中的溶液。在 -78°C 搅拌1小时后, 用1.3ml(1.39g;0.011mol)苯基二氯代硼烷处理该红色溶液, 并在1小时内使其温热至室温。用100ml水稀释反应混合物, 用乙酸乙酯提取。用硫酸

镁干燥并浓缩得到白色固体。通过色谱法(己烷, SiO₂)纯化得到4.14g(0.0112mol;即理论值的56%)所需产物。物理数据在表1中给出。

实施例36: 1, 4-二[二(氯代苄基)硼烷基]萘

R_1-R_4 =氯代苄基; $n=1$; $X=1, 4$ -亚萘基

根据上述方法B中所述的方法, 使用二(氯代苄基)氯代硼烷以71%的收率得到化合物。物理数据在表1中给出。

实施例37: 1, 4-二(二苄基硼烷基)萘

R_1-R_4 =苄基; $n=1$; $X=1, 4$ -亚萘基

根据上述方法B中所述的方法以71%的收率得到化合物。物理数据在表1中给出。

实施例38: 1, 4, 7-三(二苄基硼烷基)萘

R_1-R_4 =苄基; $n=1$; $X=7$ -二苄基硼烷基萘-1-基-4-基

根据上述方法B中所述的方法但连续三次加入丁基锂和二苄基氯代硼烷, 以63%的收率制备化合物。物理数据在表1中给出。

实施例39: 4, 4'-二[二(氯代苄基)硼烷基]联苯

R_1-R_4 =二氯代苄基; $n=1$; $X=4, 4'$ -亚联苯基

根据上述方法B中所述的方法, 使用二(氯代苄基)氯代硼烷以22%的收率得到化合物。物理数据在表1中给出。

实施例40: 1, 3, 5-三(二苄基硼烷基)苯

R_1-R_4 =苄基; $n=1$; X =二苄基硼烷基苯-3-基-5-基

根据类似于实施例29所述的方法用二苄基氯代硼烷处理三次, 以73%的收率制备实施例40的化合物。物理数据在表1中给出。

表1: 硼烷

实施例 化合物	熔点 [°C]	¹ H-NMR 于 CDCl ₃ , 300 Hz δ [ppm] J [Hz]
1	253-255	7.43 (s,4); 6.79(8); 2.28 (s,12); 1.98 (s,24)
2	*	7.63-7.18 (m,14); 6.83 (s,4); 2.30 (s,6); 2.05 (s,12)
3	232-233	7.45 (d,2,J=7.8); 7.39 (d,2,J=7.8); 6.89 (s,2); 6.80 (s,4); 2.37 (s,6); 2.29 (s,6); 2.06 (s,6); 1.97 (s,18)
4	248-250	7.40 (s,4); 6.90 (s,4); 2.37 (s,12); 2.06 (s,12); 1.97 (s,12)

实施例 化合物	熔点 [°C]	¹ H-NMR 于 CDCl ₃ , 300 Hz δ [ppm] J [Hz]
5	172-173	7.54 (d,2,J=7.4); 7.52 (s,1); 7.29 (t,1,J=7.4); 6.78 (s,8); 2.27 (s,12); 1.94 (s,24)
6	143-145	7.29 (s,1); 7.19 (d,2,J=9.1); 6.75 (s,8); 2.27 (s,12); 1.94 (s,24)
7	68-70	7.60 (d,1,J=7.4); 7.52 (d,1,J=7.4); 7.33 (s,1); 7.31 (t,1,J=7.4); 6.83 (m,2); 6.75 (s,4); 2.35 (m,6); 2.26 (s,6); 2.05 (s,3); 2.02 (s,3); 1.96 (s,3); 1.95 (s,12); 1.92 (s,3)
8	254-255	7.64 (d,4,J=8.1); 7.58 (d,4,J=8.1); 6.83 (s,8); 2.31 (s,12); 2.03 (s,24)
9	228-232	7.67-7.53 (m,8); 6.93 (s,2); 6.83 (s,4); 2.39 (s,6); 2.31 (s,6); 2.12 (s,6); 2.03 (s,12); 2.03 (s,6)
10	234-236	7.46 (s,8); 6.80 (s,8); 4.07 (s,4); 2.29 (s,12); 1.96 (s,24)
11	208-209	7.73 (d,4,J=7.8); 7.53 (d,4,J=7.8); 6.80(s,8); 2.30 (s,12); 2.00 (s,24)
12	>250	7.74 (s,4); 7.63 (d,4,J=8.2); 7.60 (d,4,J=8.2); 6.84 (s,8); 2.32 (s,12); 2.04 (s,24)
13	192-197	7.44 (s,4); 7.64 (d,4,J=8.2); 7.56 (d,4,J=8.2); 6.93 (s,4); 2.40 (s,12); 2.13 (s,12); 2.03 (s,12)
14	210-220	7.49-7.41 (m,4); 7.30 (d,4,J=11.0); 7.08 (d,4,J=11.0); 6.80 (s,8); 2.30 (s,12); 1.97 (s,24)
15	>250	7.95 (d,2,J=8.3); 7.42 (d,2,J=6.5); 7.15 (dd,2,J=8.3 和 6.5), 6.77 (br s,8) 2.29 (s,12); 1.93 (br s, 24)
16	>250	7.92 (br d,2,J=8.3); 7.41 (br d,2, J=6.6); 7.18 (br dd,2,J=8.3 and 6.6);6.89 (br s,2); 6.87 (br s,2); 2.37 (s,12); 2.10 (br s,12); 1.94 (br s,12)
17	248-250	8.00 (s,1); 7.88 (m,1); 7.75 (d,1,J=8.2); 7.49-7.41 (m,3); 6.74 (s,4); 6.62 (br s,4); 2.31 (s,6); 2.25 (s,6); 1.80 (s,12); 1.76 (br s,12)

实施例 化合物	熔点 [°C]	¹ H-NMR, 于 CDCl ₃ , 300 Hz δ [ppm] J [Hz]
18	247-250	8.06 (m,2); 7.67 (m,2); 7.41-7.25 (m,4); 7.18-7.10 (m,8); 6.86 (br s,2); 6.66 (br s,2); 2.27 (s,6); 2.17 (br s,6); 2.08 (s,6); 1.67 (br s,6)
19	259-260	7.97 (m,4); 7.02 (m,4); 6.74 (br s,8); 2.19 (s,12); 2.08 (br s,12); 1.63 (br s,12)
20	184-185	7.51-7.24 (m,5); 6.80 (m,1); 2.00 (br s,6); 1.83 (br s,3)
21	>250	6.75 (s,8); 4.74 (br s,4); 4.42 (br s,4); 2.28 (s,36)
22	>230	7.66 (s,4); 2.33 (s,12); 2.08 (s,24)
23	224-227	7.94 (d,1,J=8); 7.90 (br s,1); 7.77 (d,1,J=8); 7.55-7.40 (m,3); 6.87 (s,4); 2.40 (s,6); 2.35 (s,6); 2.10-1.40 (br m,24)
24	*	7.30 (s,4); 2.50 (s,12); 2.00 (s,24)
25	>230	**
26	>230	**
27	145-150	7.50-7.40 (m,2); 7.30-7.10 (m,2); 2.67 (br t,2); 2.07 (br s,12); 1.65 (br q,2); 1.36 (br q,2); 0.93 (t,3,J=7)
28	210-211	7.44 (d,4,J=8); 7.28 (d,4,J=8); 6.81 (s,8); 2.29 (s,12); 2.00 (s,24)
29	151-155	7.81 (s,2); 7.50 (s,1); 6.80 (s,8); 2.34 (s,12); 2.01 (s,24); 0.19 (s,9)
30	210-211	7.47 (s,3); 6.72 (s,8); 3.79 (br s,1) 3.39 (br s,1); 2.26 (s,12); 1.93 (s,24); 1.45 (br s,6); 0.98 (br s,6)
31	212-213	8.03 (s,2); 7.64 (d,2,J=8); 7.53 (s,1); 7.25 (d,2,J=8); 6.71 (s,8); 2.44 (s,3); 2.28 (s,12); 1.82 (s,24)
32	207-208	7.65 (s,2); 7.38 (s,1); 6.74 (s,8); 2.27 (s,12); 1.93 (s,24)
33	167-169	7.65 (s,2); 7.16 (s,1); 6.85 (2s,4); 2.35 (2s,12); 2.03 (s,6); 2.02 (s,6); 1.95 (s,6); 1.94 (s,6)
34	178-184	7.40 (s,3); 6.79 (s,6); 2.33 (s,18); 1.98 (s,18); 1.89 (s,18)
35	210-211	7.45-7.35 (m,3); 7.28 (d,2,J=7.5); 6.72 (s,8); 6.66 (s,2); 2.57 (s,6); 2.24 (s,6); 2.05-1.87 (多个 s, 42)

实施例· 化合物	熔点 [°C]	¹ H-NMR于 CDCl ₃ , 300 Hz δ [ppm] J [Hz]
36	>230	7.79 (br m,2); 7.35 (s,2); 7.24-7.20 (m,2); 6.86 (br d,4); 2.36 (s,12); 2.30-1.70 (br d,24)
37	210-212	7.87-7.84 (m,2); 7.37 (s,2); 7.20-7.15 (m,2); 6.75 (s,8); 2.27 (s,12); 1.95 (br s,24)
38	158-165	7.90 (d,1,J=2); 7.68 (d,1,J=9); 7.40 (d,1,J=7); 7.37 (d,1,J=7); 7.24 (dd,1,J=9); 6.77 (2s,12); 2.28 (2s,18); 1.95 (br s,36)
39	>250	7.64 (d,4,J=8); 7.55 (d,4,J=8); 6.92 (s,4); 2.39 (s,12); 2.12 (s,12); 2.02 (s,12)
40	220-225	7.50 (s,3); 6.65 (s,12); 2.23 (s,18); 1.89 (s,36)

*该数值未测定。

**由于不溶解而未测定

II. 硼酸盐的制备方法

实施例1b: 实施例1的化合物的丁基硼酸四甲基铵的制备方法。

实施例1

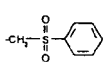
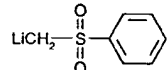
方法F: 在0℃, 将在己烷中的1当量丁基锂(0.015mol)在15分钟内加入8.6g(0.015mol)1, 4-二(二苯基硼烷基)苯在80ml THF中的搅拌溶液中, 使反应混合物温热至室温, 并真空浓缩。用80ml的甲醇和水的4: 1的混合物处理残余物, 并过滤除去未反应的二硼烷。加入过量的氯化四甲基铵, 从而沉淀出白色固体。经过滤和干燥得到5.0g(理论值的47%)标题化合物。

方法G: 硼酸盐也可以通过方法B, 不经分离中间体, 直接从1, 4-二溴苯制备。在这种情况下, 在第二次温热至室温后, 反应混合物用附加的THF稀释以得到均匀的溶液。根据方法F, 以理论值的78%的收率得到硼酸四甲基铵。

其它的实施例: 实施例1a-h, 2a-f, 3a-d, 4a-h, 5a-c, 6a, 7a-d, 8a-l, 9a-b, 10a, 12a-d, 13a, 14a-b, 15a-f, 16a-c, 17a-b, 18a-b, 20a, 23a, 24a, 28a, 29a, 34a-b, 35a, 36a,

37a, 38a, 39a-d和40a的化合物在表2中给出, 它还分别列出了制备方法和物理数据。

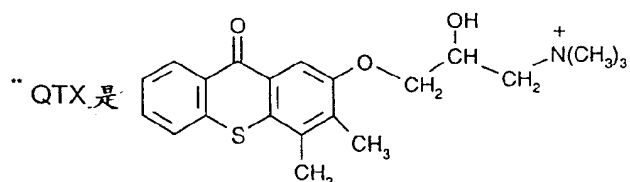
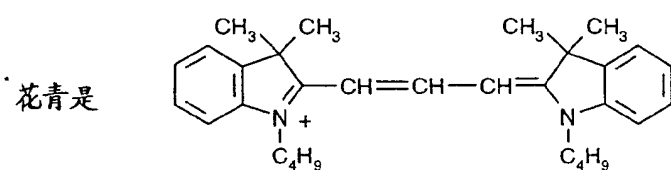
表2: 硼酸盐

实施例	以下实施例的硼烷	硼酸盐类型	抗衡离子	碱当量	制备方法	熔程 [°C]	产率 [%]	¹¹ B-NMR 160 Hz δ [ppm]
1a	1	甲基	$N(CH_3)_4^+$	1 CH_3Li	F	#	78	-9.61
1b	1	丁基	$N(CH_3)_4^+$	1 C_4H_9Li	F, G	215-219	47;78	-8.35
1c	1	二丁基	$2 N(CH_3)_4^+$	2 C_4H_9Li	F	229-231	91	-8.71
1d	1	丁基	Cyanin ⁺	1 C_4H_9Li	F	102-111	87	-8.25
1e	1	丁基	QTX ⁺	1 C_4H_9Li	F	160-170	82	-8.52
1f	1	苯基	$N(CH_3)_4^+$	1 C_6H_5Li	F	>230	81	-5.96
1g	1	苯基	Cyanine ⁺	1 C_6H_5Li	F	120-123	33	#
1h	1	二苯基	$2 N(CH_3)_4^+$	LiC_6H_4Li	F	>230	59	-1.96
2a	2	$(CH_3)_3Si-CH_2-$	$N(CH_3)_4^+$	1 $(CH_3)_3Si-CH_2Li$	F	130-170	80	-9.50
2b	2	丁基	$N(CH_3)_4^+$	1 C_4H_9Li	F	128-132	77	-9.45
2c	2	仲丁基	$N(CH_3)_4^+$	1 s- C_4H_9Li	F	136-152	29	-6.57
2d	2	苄基	$N(CH_3)_4^+$	1 BenzylLi	F	>250	89	-8.03
2e	2	$-CH_2-P(=O)(OCH_3)_2$	Li^+	$LiCH_2-P(=O)(OCH_3)_2$	F	192-195	69	-10.21
2f	2		$N(CH_3)_4^+$		F	140-142	85	-9.62
3a	3	甲基	$N(CH_3)_4^+$	1 CH_3Li	F	170-172	100	-8.92 -9.76
3b	3	丁基	$N(CH_3)_4^+$	1 C_4H_9Li	F	172-182	86	-7.38 -8.18
3c	3	二甲基	$2 N(CH_3)_4^+$	2 CH_3Li	F	180-184	87	-8.72 -9.77

实施 例	以下实 施例的 硼烷	硼酸盐 类型	抗衡离子	碱当量	制备 方法	熔程 [°C]	产率 [%]	¹¹ B- NMR 160 Hz δ [ppm]
3d	3	二丁基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 C ₄ H ₉ Li	F	224-225	22	-7.59 -8.61
4a	4	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	180-188	82	-8.60
4b	4	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	162-172	80	-7.40
4c	4	二甲基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 CH ₃ Li	F	179-180	98	-8.84
4d	4	二丁基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 C ₄ H ₉ Li	F	230-232	61	-7.64
4e	4	丁基	Cyanine	1 C ₄ H ₉ Li	F	110-124	89	-7.64
4f	4	丁基	QTX ⁺⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	154-161	84	-7.67
4g	4	苯基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₆ H ₅ Li	F	200-205	75	-5.20
4h	4	苯基	Cyanine	1 C ₆ H ₅ Li	F	138-140	72	-5.23
5a	5	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	210-220	100	-9.62
5b	5	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	150-160	36	-8.73
5c	5	二丁基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 C ₄ H ₉ Li	F	185-187	52	-8.16
6a	6	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	>230	86	-9.91
7a	7	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	138-140	25	-8.77 -9.72
7b	7	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	138-149	82	#
7c	7	二甲基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 CH ₃ Li	F	223-233	69	-8.18 -9.28
7d	7	二丁基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 C ₄ H ₉ Li	F	139-145	66	#
8a	8	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	210-215	100	-9.63
8b	8	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	172-184	65	-8.74
8c	8	丁基	N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	78-80	53	-8.71
8d	8	二甲基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 CH ₃ Li	F	>270	71	-9.67
8e	8	二甲基	2 N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	2 CH ₃ Li	F	159-160	69	-9.68
8f	8	二丁基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 C ₄ H ₉ Li	F	265-267	63	-8.46
8g	8	二丁基	2 N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	2 C ₄ H ₉ Li	F	225-227	52	-8.82
8h	8	丁基	Cyanine	1 C ₄ H ₉ Li	F	105-109	60	-8.30
8i	8	丁基	QTX ⁺⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	153-165	75	-8.30

实施 例	以下实 施例的 硼烷	硼酸盐 类型	抗衡离子	碱当量	制备 方法	熔程 [°C]	产率 [%]	¹¹ B- NMR 160 Hz δ [ppm]
8j	8	苯基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₆ H ₅ Li	F	>250	74	-6.23
8h	8	丁基	Cyanine	1 C ₄ H ₉ Li	F	105-109	60	-8.30
8k	8	苯基	Cyanine	1 C ₆ H ₅ Li	F	147-157	63	-6.23
8l	8	二苯基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	LiC ₆ H ₅ Li	F	>230	39	-2.52
9a	9	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	150-170	55	-9.06 -9.96
9b	9	二甲基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 CH ₃ Li	F	#	81	-9.08 -10.01
10a	10	二甲基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 CH ₃ Li	F	#	#	#
12a	12	甲基	N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	165-167	58	-9.99
12b	12	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	>230	58	-8.41
12c	12	二丁基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 C ₄ H ₉ Li	F	205-210	66	-8.77
12d	12	丁基	Cyanine	C ₄ H ₉ Li	F	103-110	41	-8.35
13a	13	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	#	26	#
14a	14	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	CH ₃ Li	F	160-180	62	-10.09
14b	14	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	C ₄ H ₉ Li	F	160-180	63	-8.84
15a	15	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	CH ₃ Li	F	230-235	86	-9.23
15b	15	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	C ₄ H ₉ Li	F	152-165	62	-7.35
15c	15	二甲基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 CH ₃ Li	F	>230	37	-8.82
15d	15	二丁基	2 N(CH ₃) ₄ ⁺	2 C ₄ H ₉ Li	F	168-173	23	-7.28
15e	15	丁基	Cyanine	1 C ₄ H ₉ Li	F	125-157	48	-7.40
15f	15	丁基	QTX ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	146-156	38	-7.42
16a	16	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	149-157	80	-6.03
16b	16	丁基	Cyanine	1 C ₄ H ₉ Li	F	120-129	78	-6.23
16c	16	丁基	QTX ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	146-152	81	-6.42
17a	17	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	>230	26	-9.91
17b	17	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	230-232	47	-7.35
18a	18	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	199-200	74	-7.83
18b	18	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	115-120	81	-7.18

实施例	以下实施例的 硼烷	硼酸盐 类型	抗衡离子	碱当量	制备方法	熔程 [°C]	产率 [%]	¹¹ B- NMR 160 Hz δ [ppm]
20a ...	20	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	0.5 C ₄ H ₉ Li per eq. of boron	F	179-180	40	-8.62
23a	23	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	>220	57	#
24a	24	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	141-142	15	#
28a	28	丁基	N(CH ₃) ₄	1 C ₄ H ₉ Li	F	>250	81	-8.45
29a	29	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	125-130	74	-8.38
34a	34	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	130-160	81	-9.16
34b	34	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	150-157	82	-7.69
35a	35	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	170-185	62	-8.55
36a	36	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	186-190	35	-7.91
37a	37	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	152-155	31	#
38a	38	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	145-150	43	-7.06
39a	39	甲基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 CH ₃ Li	F	184-199	52	-8.72
39b	39	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	185-195	53	-7.55
39c	39	苯基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₆ H ₅ Li	F	227-230	64	#
39d	39	苯基	Cyanine	1 C ₆ H ₄ Li	F	153-167	52	-5.45
40a	40	丁基	N(CH ₃) ₄ ⁺	1 C ₄ H ₉ Li	F	198-199	75	-8.82



...未测定丁基在聚硼酸盐中的确切位置。

#该值未测定。

III.应用实施例

实施例41：在抗蚀剂配方中聚硼酸盐的反应性

通过混合如下组分制备可光固化的配方：

- 10.0g单羟基五丙烯酸二季戊四醇酯，[®]SR399, Sartomer Co.,Berkshire,GB
- 15.0g二丙烯酸三丙二醇酯， Sartomer Co.,Berkshire,GB
- 15.0gN-乙基吡咯烷酮， Fluka
- 10.0g三甲氧丙烷三丙烯酸酯， Degussa
- 50.0g尿烷丙烯酸酯 [®]Actylan AJ20,Socirete Nationale des Poudres et Explosifs
- 0.3g均化助剂 [®]Byk 300,Byk-Mallinckrodt

将组合物的组分与基于配方的总质量计0.4或1.6%的新的聚硼酸盐光引发剂混合。所有的操作在红光下进行。将加入聚硼酸盐的试样施加300微米的铝箔。干燥薄膜的厚度为60微米。在该膜上施加76微米厚的聚酯薄膜，在它上面放上一个具有21个不同光密度阶梯的标准测试底片(Stouffer楔形图)。在试样上覆盖第二张UV透明薄膜，真空压制在金属板上。用4kW氙灯以30厘米的距离进行曝光，第一测试组为5秒、第二测试组为10秒，第三测试组为20秒。曝光后，除去表膜和掩膜，将曝光的薄膜在超声浴内在23℃在乙醇中显影10秒。在对流烘箱中在40℃下干燥5分钟。所使用的引发剂体系的灵敏度用重现(即聚合)而没有粘着性的最后楔形阶梯表示。这些阶梯的数目愈高，所测试的体系愈灵敏。结果列于表3中。

表 3

以下实施例 的化合物	浓度 [%]	以下曝光时间后重现的阶梯 的数目		
		5 s	10 s	20 s
1a	0.4	2	4	7
1b	0.4	4	6	9

以下实施例 的化合物	浓度 [%]	以下曝光时间后重现的阶梯 的数目		
		5 s	10 s	20 s
1c	0.4	3	5	8
3a	1.6	4	6	9
3b	1.6	5	7	10
4a	1.6	5	7	10
4b	0.4	5	7	9
4b	1.6	5	7	10
6a	1.6	2	4	7
8a	1.6	5	7	10
8b	1.6	7	9	12
8d	1.6	3	5	8
8f	1.6	6	8	11
8g	1.6	3	5	8
9a	1.6	6	8	11
9b	1.6	3	5	8
12b	1.6	3	5	8
12c	1.6	4	6	9
14a	1.6	2	5	8
14b	1.6	4	6	9
15a	1.6	5	7	9
15b	1.6	7	9	12
16a	1.6	8	10	13
17a	1.6	4	6	9
17b	1.6	6	9	12
18a	1.6	3	5	7

实施例42：在抗蚀剂配方中聚硼酸盐的反应性

将基于配方的总质量计1.6%的每种待测试的光引发剂加入实施例41中所述的配方中。试样制备、曝光和显影过程类似于实施例41中所述的方法，但在每种情况下，曝光时间是20秒。结果列于表4中。

表 4

以下实施例的 化合物	浓度 [%]	曝光 20 秒后重现的阶梯 的数目
8j	1.6	7
13a	1.6	10
20a	1.6	8
28a	1.6	11
34a	1.6	8
36a	1.6	15
38a	1.6	15
39a	1.6	12
39b	1.6	12
39c	1.6	7
23a	1.6	13

实施例43：在抗蚀剂配方中与染料结合的聚硼酸盐的反应性

通过混合如下组分制备可光固化的配方：

10.0g单羟基五丙烯酸二季戊四醇酯，[®]SR399, Sartomer Co.,Berkshire,GB

15.0g二丙烯酸三丙二醇酯， Sartomer Co.,Berkshire,GB

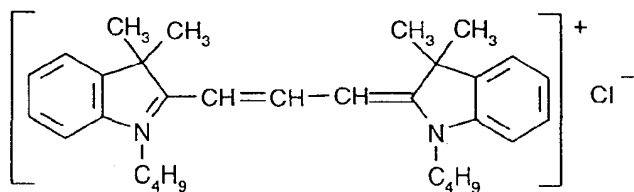
15.0gN-乙基吡咯烷酮， Fluka

10.0g三甲醇丙烷三丙烯酸酯， Degussa

50.0g尿烷丙烯酸酯 [®]Actylan AJ20,Societe Nationale des Poudres et Explosifs

0.3g均化助剂 [®]Byk 300,Byk-Mallinckrodt

将组合物的组分与基于配方的总质量计0.4%的新的聚硼酸盐光引发剂和如下结构的0.3%染料混合:



所有的操作在红光下进行。将加入聚硼酸盐的试样施加于300微米的铝箔。干燥薄膜的厚度为60微米。在该膜上施加76微米厚的聚酯薄膜,在它上面放上一个具有21个不同光密度阶梯的标准测试底片(Stouffer楔形图)。在试样上覆盖第二张UV透明薄膜,真空压制在金属板上。用4kW氙灯以30厘米的距离进行曝光,第一测试组为5秒、第二测试组为10秒,第三测试组为20秒。曝光后,除去表膜和掩膜,将曝光的薄膜在超声浴内在23℃在乙醇中显影10秒。在对流烘箱中在40℃下干燥5分钟。所使用的引发剂体系的灵敏度用重现(即聚合)而没有粘着性的最后楔形阶梯表示。这些阶梯的数目愈高,所测试的体系的灵敏度愈度。结果列于表5中。

表5

以下实施例的 化合物	曝光以下时间后重现 的阶梯的数目		
	5 s	10 s	20 s
1a	11	13	16
1b	11	13	17
3a	10	12	15
3b	11	13	16
4a	9	11	14
4b	10	12	15
6a	7	13	17
8b	13	16	19
8f	12	14	17
8g	13	15	21
9a	11	13	16
9b	10	15	16

12b	9	12	15
12c	16	18	20
14a	9	14	17
14b	4	7	20
15a	14	17	20
15b	14	17	20
17a	11	16	18
17b	14	17	20

实施例44：在抗蚀剂配方中与染料结合的聚硼酸盐的反应性

将基于配方的总质量计0.4%的每种待测试的光引发剂和实施例43中所描述的0.3%染料加入实施例43中所述的配方中。试样制备、曝光和显影过程类似于实施例43中所述的方法，但在每种情况下，曝光时间是20秒。结果列于表6中。

表 6

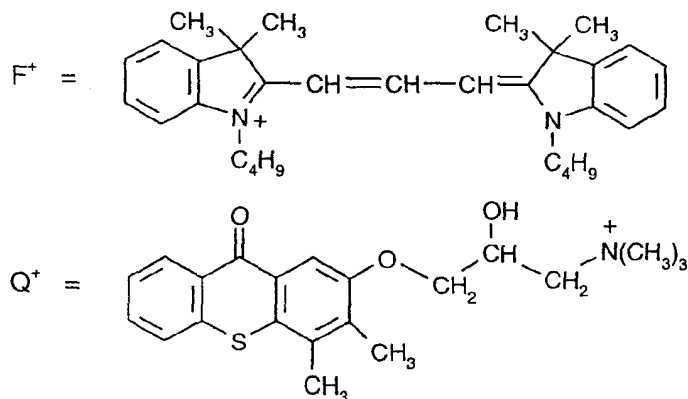
以下实施例的 化合物	20 秒后重现的阶梯 的数目	漂白状况*
2b	13	-
2c	14	-
2d	14	-
13a	17	b
20a	17	b
28a	17	b
29a	17	b
34a	12	-
34b	12	-
35a	15	b
36a	17	b
38a	18	b
39a	17	b
39b	17	b
40a	16	b
23a	18	b

*b = 漂白(目测检查)

- = 未观察到漂白; 然而, 这并不意味着未发生, 但只是说明在目测观察过程中未注意到。

实施例45: 在抗蚀剂配方中染料-聚硼酸盐的反应性

将基于配方的总质量计0.3%的新染料-聚硼酸盐加入实施例41中所述的配方中。在这些化合物中, 染料作为聚硼酸盐阴离子的抗衡阳离子。该化合物含有染料阳离子F⁺或Q⁺:



试样的制备和固化过程类似于实施例41中所述进行，结果列于表7中。

表 7

以下实施例 的化合物	阳离子	以下时间曝光后重现的 阶梯的数目			漂白状况*
		5 s	10 s	20 s	
1d	F ⁺	12	15	16	b
4e	F ⁺	9	12	15	-
8h	F ⁺	12	14	17	-
12d	F ⁺	11	14	17	b
15e	F ⁺	13	15	18	b
16b	F ⁺	11	13	16	-
1e	Q ⁺	8	10	12	-
4f	Q ⁺	7	9	12	-
8i	Q ⁺	8	10	12	-
15f	Q ⁺	8	10	12	-
16c	Q ⁺	7	9	11	-

*b=漂白(目测检查)

-=未观察到漂白；然而，这并不意味着未发生，但只是说明在目测观察过程中未注意到。

实施例46：在抗蚀剂配方中染料-聚硼酸盐的反应性

重复实施例45中所述的方法，但曝光时间为20秒。结果列于表8中。

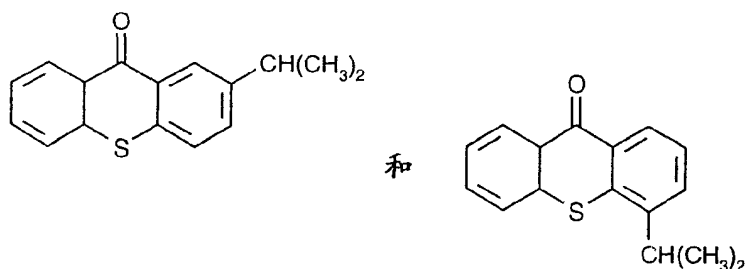
表 8

以下实施例的 化合物	重现的阶梯的数目
1g	11
4h	9
8k	12
39d	8

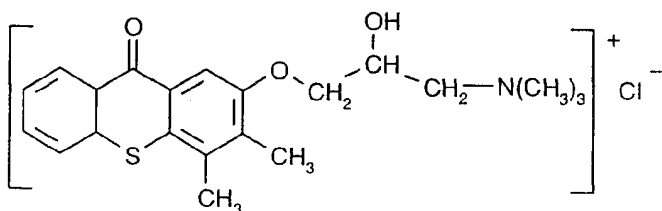
实施例47：与电子受体结合的聚硼酸盐的反应性

如实施例43中所述制备配方。组合物部分与0.4%待测试的光引发剂和0.3%的物质A、B、C、D或E混合。

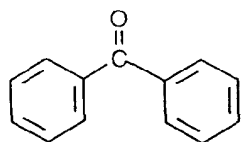
A: [®]Quantacure ITX, International Bio-Synthetics Mixture



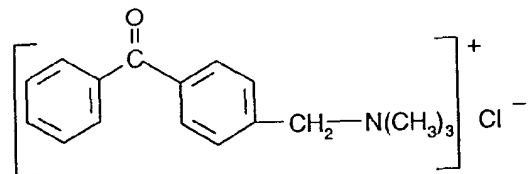
B: [®]Quantacure QTX, International Bio-Synthetics



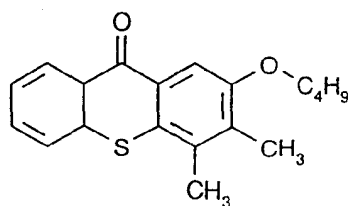
C: 二苯酮



D: [®]Quantacure BTC, International Bio-Synthetics



E: 塞吨酮衍生物



试样的制备和固化过程类似于实施例43中所述进行，结果列于表9中。

表9

以下实施例 的化合物	电子受体	以下时间曝光后重现 的阶梯的数目		
		5 s	10 s	20 s
4b	A	5	7	10
15a	A	5	7	9
4b	B	6	8	10
15a	B	4	6	9
4b	C	5	7	10
15a	C	4	6	8
4b	D	5	7	10
15a	D	5	7	10
4b	E	7	9	12
15a	E	7	9	11

实施例48：在抗蚀剂配方中聚硼酸盐用作电子受体

如实施例43中所述制备配方。该组合物组分与0.4%三苯基丁基硼酸四甲基铵和0.3%本申请的聚硼酸盐混合。

试样的制备和固化过程类似于实施例43中所述进行，结果列于表10中。

表 10

以下实施例 的化合物	以下时间曝光后重现的 阶梯的数目		
	5 s	10 s	20 s
1	1	3	7
8	3	6	9

实施例49：在抗蚀剂配方中聚硼烷用作电子受体

如实施例43中所述制备配方。该组合物组分与2%实施例1的化合物和1.5%电子给体混合。试样的制备和固化过程类似于实施例43中所述进行，结果列于表11中。

表 11

电子给体	曝光 20 秒后重现的阶梯的数目
N - 甲基二乙醇胺	5
三苯基磷	3
2, 5 - 二异丙基二甲基苯胺	2

实施例50: 聚硼酸盐与单硼酸盐的结合

通过混合如下组分制备可光固化的组合物:

37.64g [®]Sartomer SR 444 三丙烯酸季戊四醇酯, (Sartomer Company, Westchester)

10.76g [®]Cymel 301 六甲氧基甲基蜜胺(American Cyanamid, USA)

47.30g [®]Carboset 525, 含有羧基的热塑性聚丙烯酸酯(B.F. Goodrich)

4.30g 聚乙烯基吡咯烷酮PVP(GAF, USA)

100.00g 本发明的组合物与

319.00g二氯甲烷和

30.00g甲醇混合。

在每种情况下, 将该组合物的试样与基于固体含量计0.68%的新的聚硼酸盐和0.68%正丁基三苯基硼酸四甲基铵混合, 在室温下搅拌1小时。所有的操作在红光下进行。将加入引发剂的试样施加于300微米的铝箔(10x15cm)。通过首先在室温下干燥5分钟, 随后在对流烘箱中在60℃下加热15分钟除去溶剂, 得到干燥薄膜的厚度为35微米。在液膜上施加76微米厚的聚酯薄膜, 在它上面放上一个具有21个不同光密度阶梯的标准测试底片(Stouffer楔形图)。在试样上覆盖第二张UV透明薄膜, 真空压制在金属板上。用4kW氙灯以30厘米的距离曝光40秒。曝光后, 除去表膜和掩膜, 将曝光的薄膜在超声浴内在1%浓度碳酸钠水溶液中显影240秒, 在对流烘箱中在60℃下干燥15分钟。所使用的引发剂体系的灵敏度用重现而没有粘着性的最后楔形阶梯表示。阶梯的数目愈高, 所测试的体系的灵敏度愈高。两个阶梯的增加表示固化速率接近加倍。结果列于表12中。

表 12

以下实施例的 化合物	重现的阶梯的数目
39a	11
8b	8

实施例51: 染料-硼酸盐与聚硼烷的结合

通过混合如下组分制备可光固化的组合物:

37.64g [®]Sartomer SR 444 三丙烯酸季戊四醇酯, (Sartomer Company, Westchester)

10.76g [®]Cymel 301 六甲氧基甲基蜜胺(American Cyanamid, USA)

47.30g [®]Carboset 525, 含有羧基的热塑性聚丙烯酸酯(B.F. Goodrich)

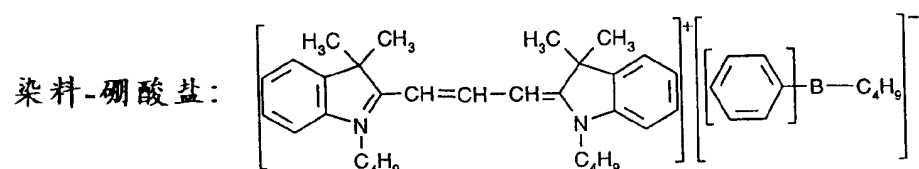
4.30g 聚乙烯基吡咯烷酮PVP(GAF, USA)

~~~~~  
100.00g 本发明的组合物与

319.00g 二氯甲烷和

30.00g 甲醇混合。

在每种情况下, 将该组合物的试样与基于固体含量计0.3%的新的聚硼烷和0.3%如下染料-硼酸盐混合, 在室温下搅拌1小时。



所有的操作在红光下进行。将加入引发剂的试样施加于300微米的铝箔(10x15cm)。通过首先在室温下干燥5分钟, 随后在对流烘箱中在60℃下加热15分钟除去溶剂, 得到的干燥薄膜的厚度为35微米。在液膜上放76微米厚的聚酯薄膜, 在它上面放上一个具有21个不同光密度阶梯的标准测试底片(Stouffer楔形图)。在试样上覆盖第二张UV透明薄膜, 真空压制在金属板上。用4kW 氙灯以30厘米的距离曝光40秒。曝光后, 除去表膜和掩膜, 将曝光的薄膜在超声浴内在1%浓度碳酸钠水溶液中显影240秒, 在对流烘箱中在60℃下干燥15分钟。所使用的引发剂体系的灵敏度用重现而没有粘着

性的最后楔形阶梯表示。阶梯数目愈高，所测试的体系的灵敏度越高。两个阶梯的增加表示固化速率接近加倍。结果列于表13中。

表13

| 以下实施例的化合物 | 重现的阶梯的数目 |
|-----------|----------|
| 8         | 17       |

实施例52: 在抗蚀剂中的染料-聚硼酸盐，用Ar<sup>+</sup>激光作为光源

染料-聚硼酸盐以基于配方的总质量计0.3%的浓度加入实施例41所述的配方中。染料作为聚硼酸盐阴离子的抗衡离子，相当于染料阳离子F(参见实施例45)。试样制备和显影如实施例41中所述进行，但曝光过程用Ar<sup>+</sup>激光(UNIPHASE 1583 光束直径0.65mm，散度0.95mrad)用波长488nm和输出20mW的单色光进行。直径2.5mm的激光束以24mm/s的速率在固定于试样的21阶梯Stouffer楔形图上移动。在显影后，留下不同宽度和长度的线。为了评价，仍可以看见固化线的数目表示阶梯的数目。结果在表14中给出。

表14

| 以下实施例的化合物 | 重现的阶梯的数目 | 漂白状况* |
|-----------|----------|-------|
| 15e       | 8        | b     |
| 8h        | 9        | -     |
| 1d        | 9        | b     |
| 12d       | 10       | b     |

\*b = 漂白(目测检查)

- = 未观察到漂白；然而，这并不意味着未发生，但只是说明在目测观察过程中未注意到。

实施例53: 在抗蚀剂配方中的染料与聚硼酸盐的结合，用Ar<sup>+</sup>激光作为光源

基于配方的总质量计，实施例43的0.4%新聚硼酸盐和0.3%染料加入实施例41中所述的配方中。如实施例52中所述进行试样制备、曝光、显影和评价。结果列于表15中。

表 15

| 以下实施例的化合物 | 重现的阶梯的数目 | 漂白状况* |
|-----------|----------|-------|
| 12c       | 11       | b     |

\*b = 漂白(目测检查)

**实施例54:** 在抗蚀剂配方中的染料与聚硼酸盐的结合，用双频Nd/YAG激光作为光源

新的染料-聚硼酸盐以基于配方的总质量计0.3%的浓度加入实施例41所述的配方中。染料作为聚硼酸盐阴离子的抗衡离子，相当于染料阳离子F(参见实施例45)。试样制备和显影如实施例41中所述进行，但曝光过程用双频Nd/YAG激光(COHERENT DPSS 532-50 光束直径0.7mm，散度<1.3mrad)用波长532nm和输出50mW的单色光进行。直径约3.3mm的激光束以6mm/s的速率在固定于试样的21阶梯Stouffer楔上移动。在显影后，留下不同宽度和长度的线。为了评价，仍可以看见固化线的数目表示阶梯的数目。结果在表16中给出。

表 16

| 以下实施例的化合物 | 重现的阶梯的数目 | 漂白状况* |
|-----------|----------|-------|
| 15e       | 13       | b     |
| 8h        | 13       | -     |
| 1d        | 12       | b     |
| 12d       | 12       | b     |

\*b = 漂白(目测检查)

-=未观察到漂白；然而，这并不意味着未发生，但只是说明在目测观察过程中未注意到。

**实施例55：**在抗蚀剂配方中的染料与聚硼酸盐的结合，用双频Nd/YAG激光作为光源

基于配方的总质量计，将实施例12c的新聚硼酸盐以0.4%的浓度和0.3%实施例43的染料加入实施例41中所述的配方中。如实施例53中所述进行试样制备、曝光、显影和评价。结果列于表17中。

表 17

| 以下实施例的化合物 | 重现的阶梯的数目 |
|-----------|----------|
| 12c       | 12       |

**实施例56：**作为热引发剂的聚硼酸盐

将0.3%的新聚硼酸盐加入实施例41中所述的配方中，称重约15mg加入DSC船形容器(在红光下)。用Mettler DSC30在10℃/分钟的加热速度下测定固化反应的放热。测量放热的起始温度( $T_A$ )和峰值温度( $T_P$ )。起始或峰值温度低于纯配方的数值的引发剂为热引发剂。结果列于表18中。

表18

| 化合物 | $T_A$ [°C] | $T_P$ [°C] |
|-----|------------|------------|
| 配方  | 135        | 145        |
| 38a | 110        | 120        |

**实施例57：**作为热引发剂的与电子受体结合的聚硼酸盐

将0.3%的新聚硼酸盐和0.4%的实施例47的电子受体A加入实施例41中所述的配方中，称重约10mg加入DSC船形容器(在红光下)。用Mettler DSC30在10℃/分钟的加热速度下测定固化反应的放热。测量放热的起始温度( $T_A$ )和峰值温度( $T_P$ )。起始或峰值温度低于纯配方的数值的引发剂为热

表 19

| 化合物 | 电子受体 | $T_A$ [°C] | $T_P$ [°C] |
|-----|------|------------|------------|
| 配方  | -    | 135        | 145        |
| 38a | A    | 113        | 127        |
| 36a | A    | 110        | -          |