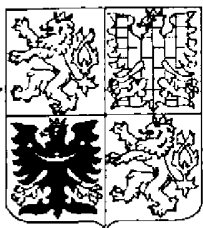


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 22.03.90

(32) 23.03.89

(31) 89/8901048

(33) SE

(40) 18.01.95

(21) 1402-90.T

(13) A3

5(51)

C 08 F 4/00

C 07 D 333/46

C 07 D 333/72

(71) AB WILH. BECKER, Stockholm, SE;

(72) Nyander Johan, Sollentuna, SE;
Jönsson Sonny, Stockholm, SE;
Elman Björn, Märsta, SE;
Petersson Ann-Britt, Märsta, SE;
Sundell Per-Erik, Lidingö, SE;
Göthe Sven, Bromma, SE;
Nyström Jan-Erik, Kista, SE;

(54) **Iniciátory polymerace**

(57) Použití sloučenin jako iniciátorů pro kationtovou polymeraci termální aktivací, fotochemickou aktivací (UF-zářením) nebo aktivací bombardováním elektrony (EB). Iniciátor polymerace sestává z heterocyklické, arylovou skupinou substituované nebo s arylovou skupinou spojené sulfoniové soli v kombinaci s nenukleofilním aniontem. Během aktivace iniciátoru dochází k rozpadu vazby mezi atomy uhlíku a síry reakcí, při níž se otevírá kruh, která vede k tvorbě sulfidu a karbokationtu (karboniového iontu) v téže molekule. Tento karbokationt iniciuje polymeraci. Jelikož aktivace nevede k fragmentaci molekuly iniciátoru na menší molekuly, netvoří se žádné molekulární rozkladné produkty obsahující síru, které by mohly odpařováním nebo migrováním z polymeru způsobit nepříjemný zápach. Některé popsání sloučeniny jsou také nové.

Tento vynález se týká použití sloučenin jako iniciátorů kationtové polymerace termální aktivací, fotochemickou aktivací (UF-zářením) nebo aktivací bombardováním elektronů (EB). Iniciátor polymerace sestává z heterocyklických, arylovou skupinou substituovaných nebo s arylovým kruhem spojených sulfoniových solí v kombinaci s nenukleofilním aniontem. Během aktivace iniciátoru se rozštěpí vazba mezi atomem uhlíku a atomem síry. V téže molekule vznikne tak sulfid a karbokation (karbeniový ion). Karbokation iniciuje polymeraci. Jelikož aktivace nevede k fragmentaci molekuly iniciátoru na menší molekuly, netvoří se žádné nízkomolekulární rozkladné fragmenty obsahující síru, které by se jinak odpařovaly nebo by migrovaly z polymeru a způsobovaly by tak zápach. Kationtové iniciátory s otevírajícím se kruhem podle tohoto vynálezu mají tedy velké výhody pro prostředí a to jak během polymerace tak při zacházení s produkty polymerace.

Tento vynález se týká také některých sloučenin, které jsou nové samy o sobě.

Kationtová polymerace [jako nedávno publikovaný přehledný článek v této oblasti viz: Comprehensive Polymer Science 3, 579 a následující stránky (1989).] na rozdíl od radikálové polymerace není inhibována přítomností kyslíku

ve vzduchu a probíhá po iniciaci UV-světlem ve tmě. Kationtová polymerace je také doplňková k radikálové polymeraci vzhledem k polymerovatelným monomerům. Tak například elektronově bohatá vazba mezi atomy uhlíku (například alkenylethery) se snadno kationtově polymeruje, zatímco akrylátové monomery jsou obvykle resistantní. Avšak vinylethery nepodléhají homopolymeraci za podmínek radikálové polymerace. Epoxidy jsou jinou komerčně důležitou třídou monomerů, která snadno polymeruje za kationtových podmínek, ale jsou inertní vůči radikálové polymeraci.

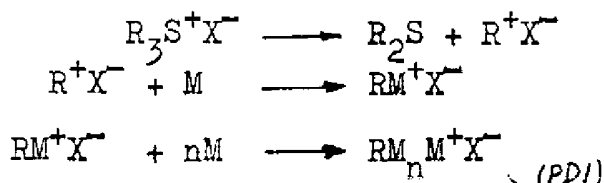
Užitečnost kationtové polymerace byla velmi silně zhoršena skutečností, že dříve vyvinuté kationtové iniciátory mají horší technické vlastnosti, jako je například neuspokojivě vysoká iniciační teplota, špatná rozpustnost ve směsi monomerů a zapáchající rozkladné produkty.

Silné protonové kyseliny (například HClO_4 , HBF_4) nebo Lewisovy kyseliny (například AlCl_3 , BF_3) iniciují kationtovou polymeraci například vinyletherů a epoxidů. Tyto kyseliny mají velmi omezenou využitelnost v technickém kontextu, například při opravě povlaků, hlavně díky okamžité polymeraci, ke které dochází po smíchání iniciátoru s monomerem, tj. tento systém nemá žádný "život v kelímku" (pot-life).

Tento problém se podařilo obejít vyvinutím "latentních protonových kyselin". Strukturně jde o arylovou skupinou substituované "oniové soli", například sulfoniové, jodoniové nebo arseniové soli s nenukleofilními anionty, jako je například SbF_6^- , AsF_6^- a BF_4^- . Tyto soli jsou stálými, latentními zdroji odpovídajících silných Brönstedových kyselin HSbF_6 , HAsF_6 a HBF_4 , které se generují po aktivaci a iniciaci polymerace. Tyto soli nejsou aktivní dokud nedojde k aktivaci. Většina těchto tříd latentních iniciátorů vyžaduje fotochemickou iniciaci (ozařování UV-světlem) [Belgický patent 828670 (1974), USA patent 3 981897 (1976), Belgický patent 837782 (1970) a Belgický patent 833472 (1976).].

Nedávno bylo ukázáno, že některé sulfoniové soli a některé jodoniové soli mohou být termálně aktivovány a mohou být využity pro iniciaci kationtové polymerace. Byly vyvinuty dvě metody aktivace: redoxiniciace [A. Ledwith: Polymer 19, 1217 (1978).] a termální iniciace (japonský patent 63-221111 (1988) (Chem. Abstr. 111, 40092y (1989).), japonský patent 63-223002 (1988) (Chem. Abstr. 110, 173955h (1989).), S. P. Pappas a L. W. Hill: J. Coating Technol. 53, 43 (1981), S. P. Pappas a H. B. Feng: "Cationic Polymerization and Related Processes", red. E. J. Goethals, Academic Press, New York, 1984, T. Endo a H. Uno: J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 22, 359 (1985), T. Endo a H. Arita: Makromol. Chem. Rapid Commun. 6, 137 (1985).].

Obečným rysem těchto iniciátorů je to, že aktivace vede k fragmentaci, disociaci molekuly iniciátoru na produkty rozkladu o nižší molekulové hmotnosti (např. sulfid) vedle iniciace kationtové polymerace, viz obrázek:



Nevýhody dříve vyvinutých iniciátorů lze tedy shrnout do tří bodů, při čemž tento vynález ve všech třech aspektech poskytuje značná zlepšení:

1. PDI mají špatnou rozpustnost v monomerech, které mají obvykle lipofilní charakter.
2. PDI poskytují po aktivaci produkty rozkladu o nízké molekulové hmotnosti, jejichž emise může způsobovat problémy pro okolní prostředí. To je zvláště významné v případě sulfo⁽ⁿ⁾iových solí, kdy se tvoří nízkomolekulární sulfid.
3. Komerčně dostupné iniciátory jsou omezené na fotochemickou aktivaci.

Aktivace th^(e)rmálního iniciátoru zahrnuje heterolytické štěpení vazby mezi atomem uhlíku a atomem síry za vzniku nejstabilnějšího karbokationtu. Aktivační teplota u alkylovou skupinou substituovaných sulfoniiových solí silně závisí na struktuře substituentů. Aktivační teplota se snižuje, jestliže se může vytvořit stabilizovanější karbokation. Substituenty, které stabilizují schopnost

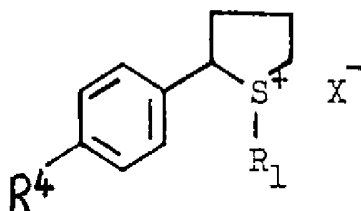
resonance (například benzylový nebo allylový), snižují teplotu, při které dochází ke kationtové polymeraci. Substituenty poskytující elektrony (elektrondonory) (například alkylová skupina nebo alkoxyskupina) v ortho- nebo v para-polohách benzylové skupiny dále snižují aktivační teplotu.

Vedle regulace teploty iniciace mají substituenty silný vliv na rozpustnost solí iniciátoru. Dříve vyvinuté iniciátory mají nízkou rozpustnost v monomerech "bez rozpouštědla", jako jsou například epoxidy, alkenylethery nebo styreny. Je tomu tak díky velkým rozdílům mezi polaritou iniciátoru a polaritou směsi monomerů. Hydrofobní substituenty, jako jsou například delší alkylové substituenty, mohou upravovat polární charakter iniciátorů a zlepšovat jejich rozpustnost v hydrofobních monomerech.

Sulfidy s nízkou molekulovou hmotností mají velmi silný a nepříjemný zápach dokonce již ve velmi nízkých koncentracích (v hladinách ppm). Vytvářejí se v aktivačním stupni. Během polymerace je velmi obtížné vyhnout se emisi do prostředí. A navíc zbývající sulfid by mohl v dalším stupni migrovat na povrch polymeru a způsobovat zapáchající polymerní film. Je tedy velice důležité strukturně modifikovat iniciátor, abychom se vyhnuli tvorbě sulfidů s nízkou molekulovou hmotností.

iniciátoru na menší molekuly, netvoří se žádné nízkomolekulární rozkladné produkty obsahující síru, které ^{by} se jinak odpařovaly nebo by migrovaly z polymeru a způsobovaly by tak zápach. Kationtové iniciátory s otevírajícím se kruhem podle tohoto vynálezu mají tedy velké výhody pro prostředí a to jak během polymerace tak při zacházení s produkty polymerace.

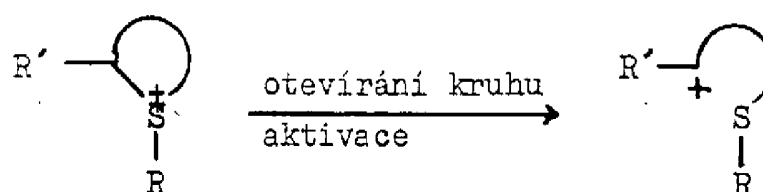
Podle jiného aspektu tohoto vynálezu se získávají nové sloučeniny, které jsou arylovou skupinou substituované cyklické sulfoniové soli strukturního vzorce



a které jsou vybrány ze skupiny sestávající z S-methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluoroantimoničnanu, S-methyl-2-fenyl-tetramethylensulfonium-hexafluorofosforečnanu, S-methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluoroantimoničnanu, S-methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorofosforečnanu, S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluoroantimoničnanu, S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorofosforečnanu, S-ethyl-2-fenyltetramethylensulfonium-tetrafluoroboritanu, S-ethyl-2-(p-tolyl)-tetramethylen-

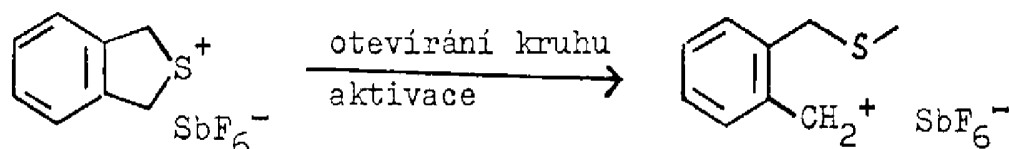
sulfonium-tetrafluoroboritanu, S-(butyl)-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorofosforečnanu nebo S-(butyl)-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorofosforečnanu.

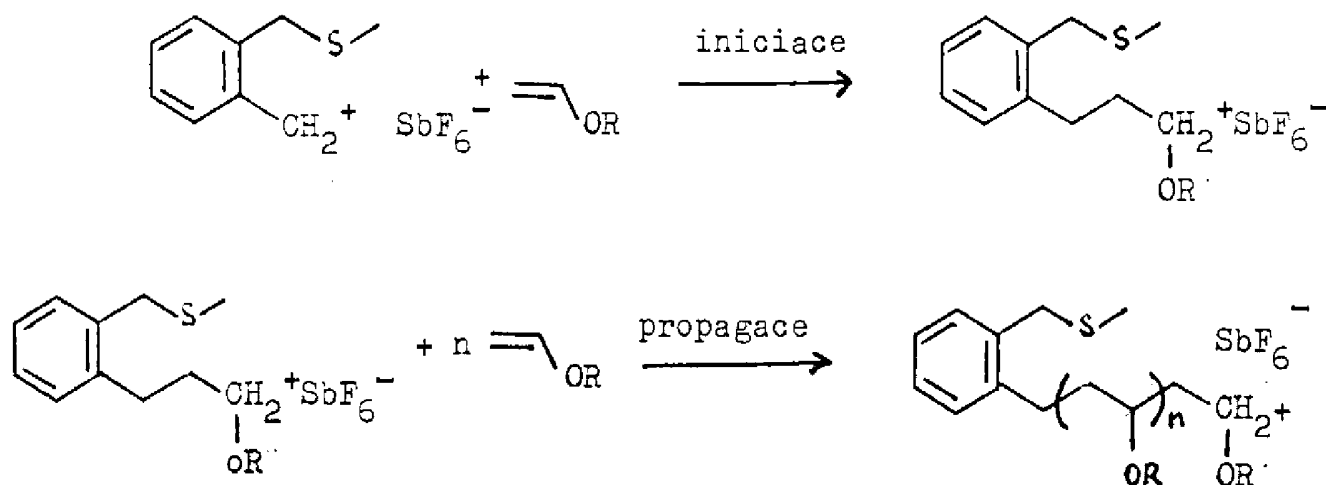
Jestliže se tyto sloučeniny používají jako iniciátory kationtové polymerace, tyto sloučeniny se aktivují bombardováním elektrony (EB), UF-zářením nebo termicky, což způsobuje reakci, při níž dochází k otevírání kruhu. Výsledný karbokation a výsledný sulfid budou v téže molekule a tedy se nebudou tvořit žádné nízkomolekulární degradční fragmenty:



Velkou výhodou pro okolní prostředí je použití iniciátorů s otevírajícím se kruhem a to jak během polymerace tak při zacházení s konečným produktem.

Dále uvedené reakční schema ilustruje aktivaci sulfoniových solí s otevírajícím se kruhem s nenukleofilním aniontem podle tohoto vynálezu, následující iniciaci a propagaci kationtové polymerace vinyletheru:





Aby se vytvořený sulfid udržel po aktivaci u kationtového fragmentu, je podle tohoto vynálezu velice důležité, aby:

i) sulfoniová sůl byla spojena s heterocyklickou skupinou, substituována arylskupinou nebo spojena s arylovým kruhem,

ii) nejstabilnějším substituentem na sulfoniové skupině byla benzylová nebo substituovaná benzylová skupina,

iii) nejstabilnější substituent byl navázán na sulfoniovou skupinu obsahující heterocyklickou skupinu, aby se podpořilo otevírání kruhu za tvorby kationtu.

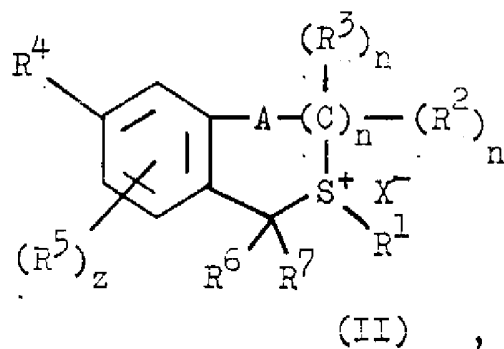
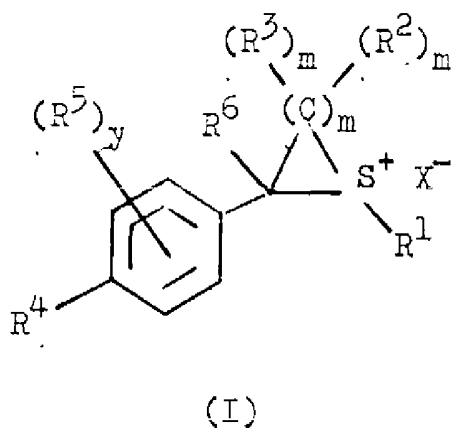
Pro účinnou podporu kationtové polymerace je také nutné, aby aniont byl nenukleofilní a aby sulfoniová sůl byla rozpustná ve směsi monomerů.

Vhodné sloučeniny, které jsou polymerovatelné kationtovou polymerací a které mohou používat iniciátory s ote-

vírajícím se kruhem podle tohoto vynálezu, jsou epoxidy, alkenylethery, cyklické ethery, laktony, oxetany, styreny, vinylareny, alicyklické vinylové sloučeniny (například vinylocyklohexan), spiro-ortho-estery, spiro-ortho-karbonáty, bicyklické ortho-estery, isobuten, butadien, isopren a fenol-formaldehydové pryskyřice.

Iniciátorem polymerace podle tohoto vynálezu je tedy heterocyklická, arylovou skupinou substituovaná nebo s arylovým kruhem spojená sulfoniová sůl v kombinaci s nenukleofilním aniontem. Aktivace cyklických sulfoniových solí podle tohoto vynálezu znamená reakci, při níž se otevírá kruh za vzniku karbokationtu s připojenou sulfidovou skupinou. Sulfid bude tedy kovalentně navázán na iniciující karbokationtový fragment.

Iniciátor polymerace podle tohoto vynálezu má jeden z následujících obecných vzorců I a II



v němž

m znamená číslo mezi 3 a 5,

n znamená číslo mezi 1 a 3,

z znamená číslo mezi 0 a 3,

y znamená číslo mezi 0 a 4,

X znamená skupinu obecného vzorce $MY_r(1)$ nebo obecného vzorce $Q(2)$, v němž $MY_r(1)$ M znamená atom antimonu, arse-
nu, fosforu, boru nebo chloru, Y znamená atom halogenu (s výhodou atom fluoru nebo atom chloru) nebo atom kyslíku a
r znamená číslo mezi 4 a 6, příklady skupiny obecného vzor-
ce $MY_r(1)$ jsou SbF_6 , AsF_6 , BF_4 a ClO_4 , skupina obecného
vzorce $Q(2)$ znamená sulfonovou kyselinu obecného vzorce
 $R-SO_3$, v němž R znamená alkylovou skupinu nebo arylovou
skupinu nebo atomem halogenu substituovanou (s výhodou
atomem fluoru nebo atomem chloru) alkylovou nebo arylovou
skupinu, příklady skupiny obecného vzorce $Q(2)$ jsou skupiny
 CF_3SO_3 a $CH_3C_6H_4SO_3$,

R^1 znamená alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu,
s výhodou skupinu s jedním až dvaceti atomy uhlíku, nebo
arylovou skupinu,

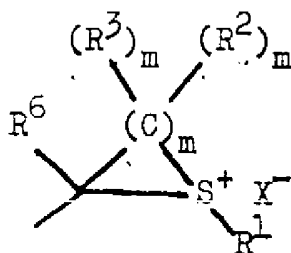
R^2 nezávisle na sobě znamenají atom vodíku, alkylovou
skupinu, alkenylovou skupinu, cykloalkenylovou skupinu
nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti
atomy uhlíku, nebo arylovou skupinu,

R^3 nezávisle na sobě znamenají atom vodíku, alkylovou

skupinu, alkenylovou skupinu, cykloalkenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, nebo arylovou skupinu,

R^4 znamená atom vodíku, atom halogenu, alkenylovou skupinu, například vinylovou skupinu, cykloalkenylovou skupinu, alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, alkoxy skupinu nebo thioalkoxy skupinu, s výhodou skupinu s jedním až dvaceti atomy uhlíku nebo poly(alkylenoxid)ovou skupinu s až deseti alkylenoxidovými jednotkami, arylovou skupinu, aryloxy skupinu nebo thioaryloxy skupinu s koncovou alkylovou skupinou s jedním až dvanácti atomy uhlíku,

R^5 znamená atom halogenu, alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, alkoxy skupinu nebo thioalkoxy skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, hydroxylovou skupinu nebo poly(alkylenoxid)ovou skupinu s až deseti alkylenoxidovými jednotkami, arylovou skupinu, aryloxy skupinu nebo thioaryloxy skupinu s koncovou alkylovou skupinou s jedním až dvanácti atomy uhlíku, při čemž v obecném vzorci I R^4 nebo R^5 (jestliže y znamená 1 až 2) mohou znamenat také skupinu obecného vzorce



R^6 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, cykloalkenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, nebo arylovou skupinu,

R^7 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, cykloalkenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, nebo arylovou skupinu,

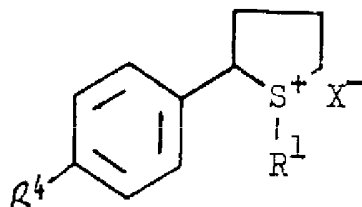
A znamená skupinu $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \diagup \text{C} \diagdown \end{array}$, skupinu $\begin{array}{c} \text{R}^8 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \text{R}^9 \end{array}$ nebo jednoduchou vazbu,

R^8 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, poly(alkylenoxid)ovou skupinu s až deseti alkylenoxidovými jednotkami, arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo thioaryloxyskupinu s koncovou hydroxylovou skupinou nebo s koncovou alkylovou skupinou s jedním až dvanácti atomy uhlíku,

R^9 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, poly(alkylenoxid)ovou skupinu s až deseti alkylenoxidovými jednotkami, arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo thioaryloxyskupinu s koncovou hydroxylovou skupinou nebo s koncovou alkylovou skupinou s jedním až dvanácti atomy uhlíku nebo

R^8 a R^9 společně tvoří arylový kruh napojený na heterocyklický sulfoniový kruh, uvedený arylový kruh je popřípadě substituován skupinou R^{10} , která může znamenat atom halogenu, nitroskupinu, alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, alkoxy skupinu nebo thioalkoxy skupinu s jedním až dvaceti atomy uhlíku, poly(alkylenoxid)ovou skupinu s až deseti alkylenoxidovými jednotkami, arylovou skupinu, aryloxy skupinu nebo thioaryloxy skupinu s koncovou hydroxylovou skupinou nebo s koncovou alkylovou skupinou s jedním až dvanácti atomy uhlíku.

Některé iniciátory podle tohoto vynálezu jsou nové sloučeniny, zatímco jiné jsou již dříve známé sloučeniny. Druhá skupina iniciátorů v poslední větě nebyla dříve popsána nebo navrhována pro použití jako iniciátory polymerace. Ty sloučeniny, které jsou nové, jsou sloučeniny obecného vzorce



a jsou to S-methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan, S-methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan, S-methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan, S-methyl-(2-p-tolyl)-tetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan,

S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan, S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan, S-ethyl-2-fenyltetramethylensulfonium-tetrafluorboritan, S-ethyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-tetrafluorboritan, S-(butyl)-2-fenyltetramethyl^{en}sulfonium-hexafluorfosforečnan nebo S-(butyl)-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan.

Příklady

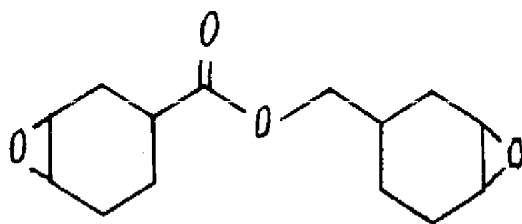
Tento vynález je dále ilustrován následujícími příklady, které však nejsou zamýšleny jako omezení rozsahu vynálezu v jakémkoliv směru.

Thermálně indukovaná polymerace (kationtová): Používají se dva různé difunkční kationtově polymerovatelné monomery obsahující 1,0 hmotnostního procenta iniciátoru. Roztoky iniciátorů se připraví rozpuštěním iniciátorů v monomeru.

Monomer 1 sestává z divinyletheru triethylenglykolu (TEGDVE; GAF Chemical Corp.; DVE-3) následujícího vzorce:



Monomer 2 sestává z 3,4-epoxycyklohexylmethylesteru 3',4'-epoxycyklohexankarboxylové kyseliny (EEC; Unio Carbide, UVR 6110) následujícího vzorce:

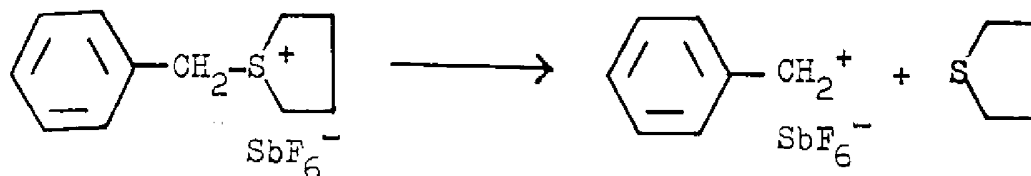


Polymerace byly studovány diferenciálním skanovacím kalorimetrem Perkin-Elmer DSC-7. Roztoky monomeru/iniciátoru (3 až 5 mg) se zataví do hliníkových nádob před namontováním do kalorimetru. Skanovací teplota je 10 °C/min. Rozsah teploty byl 20 až 225 °C, podle typu použitého iniciátoru. DSC-thermogramy obvykle vykazují relativně ostré exothermní maximum, které pochází od kationtové polymerace iniciované sulfoniovými solemi. Výsledky, maximální teplota (T_p a teplo polymerace ($-\Delta H$), jsou uvedeny v tabulce 1. Maximální teplota je definována jako teplota při maximálním tepelném toku a je to přibližně teplota, při níž dochází k aktivaci a iniciaci. Variace T_p (65 až 157 °C) odráží různou schopnost substituentů podporovat otevírání kruhu a stabilizovat iniciaci karbokationtu. Hodnota $-\Delta H$ je reakční teplo na mol monomeru. Reakční teplo/mol monomeru je mírou konverse monomeru. Aby se však adekvátně spočítala konverse monomeru, je potřeba znát

teoretické reakční teplo těchto monomerů při různých teplotách, což není dostupné. Filmy jsou však tvrdé a bez zápachu, což je odpovídající technické kritérium. Lze tedy uzavřít, že 100% konverse monomeru odpovídá 150 až 160 kJ/mol při teplotě 120 až 140 °C pro TEGDVE.

Srovnávací příklad 1

V tomto příkladu se používají monomer 1 (TEGDVE) a benzyltetramethylsulfonium-hexafluorantimoničnan ($\text{BTMS}^+\text{SbF}_6^-$). Tato sloučenina je dobrým příkladem dříve vyvinutých iniciátorů [J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 23, 359 (1985).]. Iniciátor se thermicky štěpí podle následující rovnice:



Po otevření hliníkových nádob byl zjištěn vznik tvrdého zesíťovaného polymeru, ale byla pozorována silná vůně tetrahydrothiofenu. V tabulce 1 níže jsou uvedeny hodnoty T_p a $-\Delta H$.

Srovnávací příklad 2

V tomto srovnávacím příkladu byl použit monomer 2 (EEC) a $\text{BTMS}^+\text{SbF}_6^-$, jako iniciátor tedy stejná sulfoniová sůl jako ve srovnávacím příkladu 1. Thermálně indukované štěpení probíhá jak shora popsáno ve srovnávacím příkladu 1.

Po otevření hliníkových nádob byl zjištěn vznik tvrdého zesíťovaného polymeru, ale byl pozorován zápach tetrahydrothiofenu.

V následujících příkladech byly použity jako kationtové iniciátory různé sulfoniové soli obecných vzorců I a II podle tohoto vynálezu. Všechny sulfoniové soli byly syntetizovány podle postupů popsaných v příkladech. Ve všech studiích polymerací, při nichž byly studovány různé, ale analogické struktury obecných vzorců I a II, byly nalezeny tvrdé a zesíťované polymery. Při otevření hliníkových nádob však nebyla pozorována žádná vůně organických sulfidů nebo sloučenin obsahujících síru. V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty T_p a $-\Delta H$.

Příklad 1

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-tetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan strukturního vzorce A1 (níže). V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty T_p a $-\Delta H$.

Příklad 2

Jako monomer byl použit EEC. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan strukturního vzorce A1 (níže). V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty T_p a $-\Delta H$.

Příklad 3

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan strukturního vzorce A2 (níže). V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty T_p a $-\Delta H$.

Příklad 4

Jako monomer byl použit EEC. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan strukturního vzorce A2 (níže). V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty T_p a $-\Delta H$.

Příklad 5

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan strukturního vzorce A3 (níže). V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty T_p a $-\Delta H$.

Příklad 6

Jako monomer byl použit EEC. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan strukturního vzorce A3 (níže). V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty T_p a $-\Delta H$.

Příklad 7

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl

použit S-methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorofosforečnan vzorce A4 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 8

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan vzorce A5 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 9

Jako monomer byl použit EEC. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan vzorce A5 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 10

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorofosforečnan vzorce A6 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 11

Jako monomer byl použit EEC. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-

hexafluorofosforečnan vzorce A6 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 12

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit S-ethyl-2-fenyltetramethylsulfonium-hexafluorboritan vzorce A7 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 13

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit S-ethyl-2-(p-tolyl)tetramethylsulfonium-tetrafluorboritan vzorce A8 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 14

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor^a byl použit S-(butyl)-2-fenyltetramethylsulfonium-hexafluorofosforečnan vzorce A9 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 15

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit S-(butyl)-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylsulfonium-hexafluorofosforečnan vzorce A10 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 16

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit 2-methyl-1,3-dihydroisonaftenium-hexafluorantimoničnan vzorce B1 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 17

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit 2-ethyl-1,3-dihydroisothianaftenium-tetrafluorboritan vzorce B2 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 18

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit S-methyl-2-(E-2-fenethenyl)-[3,4]-benzo-2,5-dihydrothiofenium-hexafluorfosforečnan vzorce B3 (níže). Po rozpuštění iniciátoru B3 v monomeru začne polymerace běžet během deseti minut.

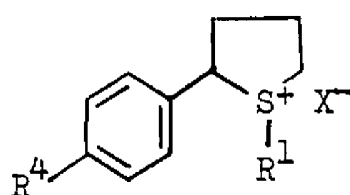
Příklad 19

Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit S-methyl- [3,4]-benzo-5-fenyl-2,7-dihydrothiepinium-hexafluorfosforečnan vzorce C1 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 20

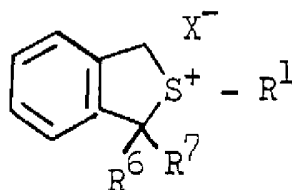
Jako monomer byl použit TEGDVE. Jako iniciátor byl použit 2-ethyl-4-oxoisothiochromanium-tetrafluorboritan vzorce D1 (níže). Hodnoty T_p a $-\Delta H$ jsou uvedeny v tabulce 1.

Strukturní vzorce A1 až A10:



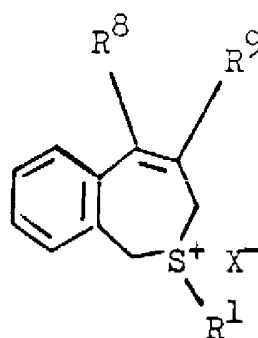
vzorec	R^1	R^4	X^-
A1	CH_3	H	SbF_6^-
A2	CH_3	H	PF_6^-
A3	CH_3	CH_3	SbF_6^-
A4	CH_3	CH_3	PF_6^-
A5	CH_3	OCH_3	SbF_6^-
A6	CH_3	OCH_3	PF_6^-
A7	CH_2CH_3	H	BF_4^-
A8	CH_2CH_3	CH_3	BF_4^-
A9	C_4H_9	H	PF_6^-
A10	C_4H_9	OCH_3	PF_6^-

Strukturní vzorce B1 až B3:



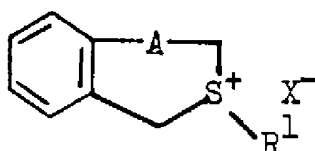
vzorec	R^1	R^6	R^7	X^-
B1	CH_3	H	H	SbF_6^-
B2	CH_2CH_3	H	H	BF_4^-
B3	CH_3	$CHCHC_6H_5$	H	PF_6^-

Strukturní vzorec Cl:



vzorec	R ¹	R ⁸	R ⁹	X ⁻
Cl	CH ₃	Ph	H	PF ₆ ⁻

Strukturní vzorec Dl:



vzorec	R ¹	A	X ⁻
Dl	CH ₂ CH ₃	-CO-	BF ₄ ⁻

Tabulka 1

Výsledky DSC termicky indukovaných kationtových polymerací

příklad	iniciátor	monomer	T _p (° C)	-ΔH (kJ/mol)
srovn. př. 1	BTMS ⁺ SbF ₆ ⁻	TEGDVE	121,9	152,0
srovn. př. 2	BTMS ⁺ SbF ₆ ⁻	EEC	147,8	142,4
1	A1	TEGDVE	124,9	159,7
2	A1	EEC	135,6	107,5
3	A2	TEGDVE	128,1	142,9
4	A2	EEC	157,3	57,6

Tabulka 1 (pokračování)

5	A3	TEGDVE	103,2	155,1
6	A3	EEC	123,2	134,3
7	A4	TEGDVE	122,5	137,4
8	A5	TEGDVE	69,0	125,4
9	A5	EEC	91,8	127,1
10	A6	TEGDVE	65,5	127,0
11	A6	EEC	87,0	41,9
12	A7	TEGDVE	139,3	140,5
13	A8	TEGDVE	134,6	150,2
14	A9	TEGDVE	141,2	136,7
15	A10	TEGDVE	77,3	127,8
16	B1	TEGDVE	147,7	144,4
17	B2	TEGDVE	146,9	139,8
19	C1	TEGDVE	141,7	142,0
20	D1	TEGDVE	121,1	136,1

Maximální teplota T_p je definována jako teplota při maximu tepelného toku a $-\Delta H$ je reakční teplo na mol monomeru.

Kationtová polymerace iniciovaná UF-zářením

Příklad 21

Polymerace byla studována pomocí diferenciálního skanovacího kalorimetru Perkin-Elmer DSC-7 s dvoupaprskovým fotokalorimetrickým příslušenstvím DPA-7 včetně 200W vysokotlaké rtuťově-xenonové lampy (Hanovia 901-BO011). V TEGDVE se rozpustí 1,0 hmotnostního procenta iniciátoru 2-ethyl-4-oxoisoethiochromanium-tetrafluorboritanu strukturního vzorce D1. Do hliníkové nádoby se umístí 2 až 3 mg roztoku.

Tato nádoba se namontuje do DSC. Vzorek se isothermicky při 20 °C ozařuje po dobu 4 minut shora popsanou lampou. Výsledky isothermní kationtové polymerace byly následující: doba ozařování do maximálního tepelného toku (t_p) byla 0,86 min. Teplo polymerace ($-\Delta H$) bylo 106,4 kJ/mol. Byl získán tvrdý zesíťovaný polymer. Během polymerace nebo po polymeraci nebyla zjištěna detegovatelná vůně organického sulfidu nebo sloučeniny obsahující síry.

Kationtová polymerace iniciovaná paprskem elektronů (EB)

Roztoky se připraví rozpuštěním 0,75 hmotnostních procent iniciátoru ve směsi 90 hmotnostních procent TEGDVE a 10 hmotnostních procent CAB (butyrát acetátu celulosy, tužidlo). Tyto vzorky se potáhnou na polyethylenové desky a ozařují se přístrojem Energy Sciences Electrocurtain v atmosféře dusíku. Aplikovaná dávka byla 1 Mrad.

Srovnávací příklad 3

Byl použit $\text{BTMS}^+\text{SbF}_6^-$, tedy byla použita jako iniciátor stejná sůl ¹sulfoniová jako ve srovnávacích příkladech 1 a 2. Byl získán tvrdý zesíťovaný polymer, ale byl pozorován silný zápach tetrahydrothiofenu.

Příklad 22

Jako iniciátor byl použit 2-methyl-1,3-dihydroiso-

naftenium-hexafluorantimoničnan vzorce B1. Byl získán tvrdý zesíťovaný polymer, ale nebyl pozorován žádný detegovatelný zápach organických sulfidů nebo sloučenin obsahujících síru.

Test rozpustnosti

Aby byla demonstrována zvýšená rozpustnost použitých iniciátorů podle tohoto vynálezu ve srovnání s dříve vyvinutými iniciátory, byl vybrán polární (hydrofobnější) monomer než TEGDVE, konkrétně cyklohexyl-vinyl-ether (CHVE). V dále uvedených dvou příkladech mají sulfoniové soli stejný anion (PF_6^-).

Srovnávací příklad 4

$\text{BTMS}^+\text{PF}_6^-$ [J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 23, 359 (1985).] je velmi málo rozpustný v CHVE (80 hmot. % acetonu).

Příklad 23

V CHVE (80 hmotn. procent acetonu) lze snadno získat 1% (hmotnostní díly) homogenní roztok iniciátoru vzorce A9.

Experimentální část

Bylo syntetizováno a charakterizováno mnoho různých sulfoniových solí obecných vzorců I a II podle tohoto vynálezu. NMR spektra byla měřena na 200MHz spektrometru Brucker AC200. Chemické posuny jsou uvedeny v ppm (δ) vzhledem k TMS (vnitřní standard). Teploty tání byly získány

na diferenciálním obrazovém kalorimetru Perkin-Elmer DSC-7.
UV spektra byla získána na spektrometru Perkin-Elmer Lambda
17 UV/VIS. Všechny chemikálie byly získány od firmy
Aldrich Chemical Co.

S-Methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan (Al)

K roztoku 2-fenyltetrahydrothiofenu (1,632 g, 10 mmolů)
(pro syntesu 2-aryltetrahydrothiofenů byl použit obecný
postup podle D. L. Tuleena a R. H. Bennetta: J. Heterocyclic
Chem. 6, 115 (1969).) ve 4 ml acetonitrilu se přidá methyl-
jodid (2,129 g, 15 mmolů) za teploty místnosti. Po 24 hodi-
nách se odpaří rozpouštědlo a přidá se 20 ml vody. Vodná
fáze se promyje několikrát diethyletherem, aby se odstranil
nezreagovaný výchozí materiál. Přidá se NaSbF₆ (2,587 g,
10 mmolů). Oddělí se žlutý olej, který se extrahuje dichlor-
methanem. Dichlormethanová vrstva se oddělí, promyje vodným
roztokem siřičitanu sodného a vodou. Vysuší se síranem ho-
řečnatým. Odpařením se získá 63 % žádaného produktu vzorce
Al jako směs dvou diastereomerů. ¹H NMR spektrum (aceton-d₆):
7,4 až 7,7 (10 H, m, fenylové protony), 5,63 (1 H, dd, J =
= 5,7 a 12,0 Hz, >S⁺-CH-), 5,32 (1 H, dd, J = 6,4 a 9,7 Hz,
>S⁺-CH), 4,0 až 4,4 (2 H, m, >S⁺-CH₂-), 3,6 až 3,9 (2 H,
m, >S⁺-CH₂), 3,32 (3 H, s, >S⁺-CH₃), 2,56 (3H, s, S⁺-CH₃),
2,4 až 3,2 (8 H, m, >S⁺-CH₂-CH₂-CH₂-). Pro C₁₁H₁₅F₆SSb
vypočteno: 31,8 % C, 3,6 % H, 7,7 % S, nalezeno: 32,7 % C,
3,8 % H, 8,7 % S.

S-Methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan (A2)

Tato sloučenina byla syntheticky připravena podle postupu popsaného pro sloučeninu vzorce A1 s tím, že se místo NaSbF_6 použije KPF_6 (1,841 g, 10 mmolů). V 67% výtěžku byl získán pomalu krystalující olej diastereomerní směsi A2.

^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,4 až 7,7 (10 H, m, fenylové protony), 5,61 (1 H, dd, 5,7 a 11,9 Hz, $\text{>S}^+\text{-CH}$), 5,31 (1 H, dd, $J = 6,4$ Hz a 9,7 Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 4,0 až 4,3 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,6 až 3,9 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,29 (3 H, s, $\text{>S}^+\text{-CH}_3$), 2,54 (3 H, s, $\text{>S}^+\text{-CH}_3$), 2,4 až 3,0 (8 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$).

S-Methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluoranti-moničnan (A3)

Tato sloučenina byla syntheticky připravena podle postupu popsaného pro sloučeninu vzorce A1, při čemž se vycházelo z 1,773 g (10 mmolů) 2-p-tolyltetrahydrothiofenu. Ve výtěžku 77 % byl získán pomalu krystalující olej diastereomerní směsi sloučeniny vzorce A3. ^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,46 až 7,53 (4 H, m, aromatické protony), 7,27 až 7,37 (4 H, m, aromatické protony), 5,57 (1 H, dd, $J = 5,8$ Hz a 11,9 Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 5,27 (1 H, dd, $J = 6,3$ Hz a 9,6 Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 4,0 až 4,2 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,6 až 3,9 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,28 (3 H, s, $\text{>S}^+\text{-CH}_3$), 2,53

(3H, s, $\text{>S}^+\text{-CH}_3$), 2,38 (3H, s, methylová skupina na aromatickém jádru), 2,55 (3 H, s, methylová skupina na aromatickém jádru), 2,3 až 3,0 (8 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$). Pro $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{SSb}$ nalezeno: 33,6 % C, 4,0 % H, 7,5 % S, nalezeno: 34,6 % C, 3,9 % H, 7,9 % S.

S-Methyl-2-(p-tolyl)tetramethylsulfonium-hexafluorfosforečnan (A4)

Tato sloučenina byla syntheticky připravena podle postupu popsaného pro přípravu sloučeniny vzorce A1. Výchozím materiálem byl 2-(p-tolyl)tetrahydrothiofen (1,773 g, 10 mmolů), ale místo NaSbF_6 byl použit KPF_6 (1,841 g, 10 mmolů). Ve výtěžku 65 % byl získán světle žlutý olej diastereomerní směsi sloučeniny vzorce A4. ^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,43 až 7,56 (4 H, m, aromatické protony), 7,23 až 7,43 (4 H, m, aromatické protony), 5,60 (1 H, dd, $J = 5,8 \text{ Hz}$ a $11,9 \text{ Hz}$, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 5,48 (1 H, dd, $J = 6,3 \text{ Hz}$ a $9,6 \text{ Hz}$, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 3,96 až 4,21 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,56 až 3,90 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,24 (3 H, s, $\text{>S}^+\text{-CH}_3$), 2,53 (3 H, s, $\text{>S}^+\text{-CH}_3$), 2,39 (3 H, s, aromatická methylová skupina), 2,39 (3 H, s, aromatická methylová skupina), 2,2 až 3,0 (8 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$).

S-Methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylsulfonium-hexafluorantimoničnan (A5)

Tato sloučenina byla syntheticky připravena podle

postupu popsaného pro přípravu sloučeniny vzorce A1 s tím, že se vychází z 1,933 g (10 mmolů) 2-(p-methoxyfenyl)-tetrahydrothiofenu. Byl získán žlutý olej diastereomerní směsí sloučeniny vzorce A5 ve výtěžku 47 %. ^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,5 až 7,6 (4 H, m, aromatické protony), 6,9 až 7,1 (4 H, m, aromatické protony), 5,63 (1 H, dd, $J = 5,6$ Hz a 12,1 Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 5,32 (1 H, dd, $J = 6,4$ Hz a 9,5 Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 4,0 až 4,3 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,85 (3 H, s, $-\text{O-CH}_3$), 3,83 (3 H, s, $-\text{O-CH}_3$), 3,6 až 3,9 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,28 (3 H, s, $\text{>S}^+\text{-CH}_3$), 2,55 (3 H, s, $\text{>S}^+\text{-CH}_3$), 2,3 až 3,1 (8 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$). Pro $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{OSSb}$ vypočteno: 32,4 % C, 3,9 % H, 7,2 % S, nalezeno: 33,8 % C, 3,9 % H, 7,4 % S.

S-Methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorofosforečnan (A6)

Tato sloučenina byla syntheticky připravena podle postupu popsaného pro přípravu sloučeniny vzorce A1. Výchozím materiálem bylo 1,933 g (10 mmolů) 2-(p-methoxyfenyl)tetrahydrothiofenu, ale místo NaSbF_6 byl použit KPF_6 (1,841 g, 10 mmolů). Byl získán žlutý olej diastereomerní směsí sloučeniny vzorce A6 ve výtěžku 71 %. ^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,5 až 7,6 (4 H, m, aromatické protony), 6,9 až 7,1 (4 H, m, aromatické protony), 5,63 (1 H, dd, $J = 5,6$ Hz a 12,1 Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 5,32 (1 H, dd, $J = 6,4$ Hz

a 9,5 Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 4,0 až 4,3 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,85 (3 H, s, -O-CH_3), 3,83 (3 H, s, -O-CH_3), 3,6 až 3,9 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,28 (3 H, s, $\text{>S}^+\text{-CH}_3$), 2,55 (3 H, s, $\text{>S}^+\text{-CH}_3$), 2,3 až 3,1 (8 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$).

S-Ethyl-2-fenyltetramethylensulfonium-tetrafluorboritan (A7)

2-Fenyltetrahydrothiopen (1,632 g, 10 mmolů) [J. Heterocyclic Chem. 6, 115 (1969).] se rozpustí v 10 ml suchého dichlormethanu při teplotě 0 °C. K tomuto roztoku, který je udržován pod atmosferou dusíku, se přidá 10 ml triethyl-oxonium-tetrafluorboritanu (10 mmolů, 1M roztok v dichlormethanu). Potom se reakční směs míchá pět hodin za teploty místnosti. Odpařením rozpouštědla se získá olej, který se promyje diethyletherem (několikrát). Olej se rozpustí v dichlormethanu, organická fáze se promyje vodou, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se oddestiluje. Získá se žlutý olej směsi (2,4 : 1) diastereomerů vzorce A7 ve výťažku 76 %. ^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,8 až 7,4 (5 H, m, fenylové protony), 5,7 až 5,3 (1 H, $\text{>S}^+\text{-CH-}$ včetně 5,64 (dd, $J = 5,4$ Hz a 12,4 Hz, minoritní isomer), a 5,38 (dd, $J = 6,4$ Hz a 10,1 Hz, majoritní isomer)), 4,2 až 3,0 (4 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,0 až 2,4 (4 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 1,55 (t, $J = 7,4$ Hz, CH_3 v majoritním isomeru), 1,01 (t, $J = 7,4$ Hz, CH_3 v minoritním isomeru).

S-Ethyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-tetrafluorboritan (A8)

Triethyloxonium-tetrafluorboritan (10 ml, 10 mmolů, 1M roztok v dichlormethanu) se přidá k 10 ml suchého roztoku 1,773 g (10mmolů) 2-(p-tolyl)tetrahydrothiofenu v dichlormethanu podle postupu popsaného pro přípravu sloučeniny vzorce A7. Získá se žlutý olej diastereomerní směsi sloučeniny vzorce A8 ve výtěžku 76 %. ^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,52 až 7,56 (4 H, m, aromatické protony), 7,28 až 7,37 (4 H, m, aromatické protony), 5,64 (1 H, dd, $J = 5,8$ Hz a 11,8 Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 5,37 (1 H, dd, $J = 6,3$ Hz a 9,9 Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 4,0 až 4,2 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 3,6 až 3,9 (2 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 3,65 (2 H, kvartet, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,35 až 3,25 (10 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,37 (3 H, s, aromatická methylová skupina), 2,34 (3 H, s, aromatická methylová skupina), 1,51 (3 H, t, $J = 7,4$ Hz, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,00 (3 H, t, $J = 7,4$ Hz, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$).

S-(Butyl)-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan (A9)

2-(p-Tolyl)tetrahydrothiofen (1,773 g, 10 mmolů) se alkyluje působením butyl-jodidu (2,76 g, 15 mmolů) podle postupu popsaného pro sloučeninu vzorce A1 avšak s tím, že se NaSbF_6 nahradí KPF_6 (1,841 g, 10 mmolů). Získá se světlý žlutý olej diastereomerní směsi A9 ve výtěžku 25 %. ^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,4 až 7,8 (10 H, m, fenylové protony),

5,69 (1 H, dd, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 5,43 (1 H, dd, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 3,5 až 4,2 (8 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 2,40 až 3,25 (8 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-}$), 1,15 až 2,0 (8 H, m, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0,91 (3 H, t, $\text{CH}_3\text{-}$), 0,73 (3 H, t, $\text{CH}_3\text{-}$).

S-(~~Butyl~~ⁿ⁻)-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan (A10)

Tato sloučenina byla syntheticky připravována podle postupu popsaného při přípravě sloučeniny vzorce A1.

Výchozím materiálem bylo 1,933 g (10 mmolů) 2-(p-methoxyfenyl)tetrahydrothiofenu a 2,76 g (15 mmolů) 1-butyl-jodidu.

Místo NaSbF_6 byl použit KPF_6 (1,841 g, 10 mmolů). Byl získán světlý žlutý olej diastereomerní směsí sloučeniny vzorce A10 ve výtěžku 21 %. ^1H NMR spektrum (aceton- d_6):

7,55 až 7,67 (4 H, m, aromatické protony), 6,98 až 7,13 (4 H, m, aromatické protony), 5,65 (1 H, dd, $J = 5,5 \text{ Hz}$ a $12,2 \text{ Hz}$, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 5,38 (1 H, dd, $J = 6,5 \text{ Hz}$ a $10,7 \text{ Hz}$, $\text{>S}^+\text{-CH-}$), 3,5 až 4,2 (8 H, m, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-}$), 3,86 (3 H, s, aromatická methylová skupina), 3,84 (3 H, s, aromatická methylová skupina), 2,40 až 3,25 (8 H, m,

$\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-}$), 1,15 až 2,0 (8 H, m, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0,93 (3 H, t, $\text{CH}_3\text{-}$), 0,76 (3 H, t, $\text{CH}_3\text{-}$).

2-Methyl-1,3-dihydroisothian^{a/}ftenium-hexafluorantimoničnan (B1)

K 1,3-dihydroisothianaftenu (1,326 g, 10 mmolů) [J. A.

Oliver a P. A. Ongley: Chem. Ind. (London), 1965, 1024.] rozpuštěnému ve 3 ml acetonu se přidá 2,129 g (15 mmolů) methyljodidu pod atmosférou dusíku za teploty místnosti. Po dvacetičtyřhodinovém míchání se rozpouštědlo oddestiluje. Odparek se promyje ethyletherem, aby se odstranil nezreagovaný výchozí materiál. Získají se tak bílé krystalky 2-methyl-1,3-dihydroisothianaftenium-jodidu (2,251 g, 81 %).

K dobře míchanému roztoku 20 ml ethanolu se za teploty místnosti přidá 0,319 g (1,86 mmolů) AgSbF_6 a 0,259 g (1,86 mmolů) 2-methyl-1,3-dihydroisothianaftenium-jodidu. Po dvou hodinách se odfiltruje pevný jodid stříbrný (0,214 g). Odpařením zbývajícího ethanolového roztoku se získá 0,344 g (93,5 %) 2-methyl-1,3-dihydroisothianaftenium-hexafluorantimoničnanu jako bílé krystalky, teplota tání $126,2^\circ\text{C}$.

^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,39 až 7,55 (4 H, multiplet, aromatické protony), 4,90 (2 H, d, $J = 16,0$ Hz, $\text{>S}^+-\text{CH}-$), 4,59 (2 H, d, $J = 16,0$ Hz, $\text{>S}^+-\text{CH}-$), 2,71 (3 H, s, $\text{>S}^+-\text{CH}_3$).
 ^{13}C -NMR spektrum (aceton- d_6): 133,8, 128,3, 125,9, 48,1 a 23,9.

2-Ethyl-1,3-dihydroisothianaftenium-tetrafluorboritan (B2)

Triethyloxonium-tetrafluorboritan (10 ml, 10 mmolů) (1M roztok v dichlormethanu) se přidá k 10 ml suchého roztoku 1,326 g (10 mmolů) 1,3-dihydroisothianaftenu [Chem. Ind. (London) 1965, 1024.] při teplotě 0°C . Reakční směs se

udržuje 5 hodin v atmosféře dusíku. Odpařením rozpouštědla se získá černý olej, který krystalizací z diethyletheru a rekrystalizací z ethanolu poskytne bílé krystalky ve výtěžku 53 %, teplota tání 75,3 °C. ^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,4 až 7,6 (4 H, m, aromatické protony), 5,17 (2 H, d, $J = 17,1$ Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-aromát}$), 4,97 (2 H, d, $J = 17,1$ Hz, $\text{>S}^+\text{-CH-Ar}$), 3,45 (2 H, q, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,50 (3 H, t, $\text{>S}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), ^{13}C NMR spektrum (aceton- d_6): 135,05, 129,79, 126,75, 46,97, 36,76, 9,35. Pro $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{S}$ vypočteno: 47,7 % C, 5,2 % H, 12,7 % S, nalezeno: 47,9 C, 5,2 % H, 12,5 % S.

S-Methyl-2-(K-2-fenylethenyl)-[3,4]benzo-2,5-dihydrothiofenum-hexafluorfosforečnan (B3)

K míchanému roztoku thiomethoxidu lithného (82,19 mmolu, který byl získán z butyllithia a methylmerkaptanu) ve 130 ml směsi ethanolu s tetrahydrofuranem (2 : 3) se přidá 2-brombenzylbromid (12,54 g, 50,17 mmolu). Po jednohodinovém varu pod zpětným chladičem se přidá 30 ml nasyceného vodného roztoku chloridu amonného. Směs se zahustí a extrahuje etherem. Organická fáze se promyje vodou a vysuší nad síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědel se surový produkt předestiluje. Získá se jasná kapalina o-brombenzyl-methylsulfidu (9,88 g, 89 %). K roztoku o-brombenzyl-methylsulfidu (1,0 g, 4,61 mmolu) ve 2 ml tetrahydrofuranu, který

je udržován na teplotě -70°C , se pod atmosférou dusíku přidá butyllithium (2,96 ml, 4,61 mmolu, 1,58M v hexanu). Po desáti minutách se teplota nechá stoupnout na -30°C a reakční směs se udržuje na této teplotě 35 minut. Přidá se roztok aldehydu kyseliny skořicové (0,61 g, 4,61 mmolu) v tetrahydrofuranu (2 ml). Reakční směs se nechá stát jednu hodinu. Potom se přidá 250 mikrolitrů vody, čímž se reakce zastaví. Organická část reakční směsi se zahustí. Přidá se dichlormethan. Po promytí vodou se dichlormethanový roztok vysuší síranem hořečnatým, zfiltruje a rozpouštědlo se odpaří. Flash-chromatografie směsi dichlormethanu s petroletherem (85 : 15) se získá 0,68 g (55 %) oleje (o-thiomethoxymethylfenyl)-E-(2-fenylethenyl)-karbinolu.

K roztoku (o-thiomethoxymethylfenyl)-E-(2-fenylethenyl)-karbinolu (251 mg, 0,928 mmolu) ve 4 ml anhydridu kyseliny octové, který je udržován na teplotě 0°C , se přidá kyselina hexafluorfosforečná (60% ve vodě, 452 mg, 1,857 mmolu). Reakční směs se míchá pět hodin. Potom se rozpouštědlo odpaří. Surový materiál se rozpustí v dichlormethanu. Roztok se promyje vodou, vysuší síranem hořečnatým, zfiltruje a rozpouštědlo se odpaří. Získá se tak 199 mg (54 %) hnědě šedého oleje sloučeniny vzorce B2 jako směsi (1,3 : 1) dvou diastereomerů. ^1H NMR spektrum (aceton- d_6), hlavní

diastereomer: 7,2 až 7,7 (9 H, m, aromatické protony), 6,74 (1H, d, $J = 15,8$ Hz, $=\text{CH}-\text{Ph}$), 6,58 (1 H, dd, $J = 8,1$ Hz a 15,3 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$), 5,99 (1 H, d, $J = 8,1$ Hz, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$), 5,23 (1 H, d, $J = 16,6$ Hz, $\text{>S}^+-\text{CHH}-$), 4,70 (1 H, d, $J = 16,6$ Hz, $\text{>S}^+-\text{CHH}-$), 2,89 (3H, s, CH_3), minoritní

diastereomer: 7,2 až 7,7 (9 H, m, aromatické protony), 7,15 (1H, d, $J = 15,4$ Hz, $=\text{CH}-\text{Ph}$), 6,50 (1 H, dd, $J = 9,2$ Hz a 15,4 Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$), 6,34 (1 H, d, $J = 9,2$ Hz, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$), 5,05 (1 H, d, $J = 16,1$ Hz, $\text{>S}^+-\text{CHH}-$), 4,73 (1 H, d, $J = 16,1$ Hz, $\text{>S}^+-\text{CHH}-$), 2,73 (3 H, s, CH_3).

S-Methyl-5-fenyl-[3,4]benzo-2,7-dihydrothiepinium-hexafluorfosforečnan (Cl)

K suspensi thiomethoxidu lithného (12,62 g, 181 mmolů) v ethanolu (35 ml) se přidá 2-(brommethyl)benzonitril (20,4 g, 103 mmoly). Reakční směs se vaří pod zpětným chladičem dvě hodiny. Potom se přidá vodný chlorid amonný (50 ml). Výsledná směs se zahustí a extrahuje etherem. Spojená etherová fáze se promyje vodou, solným roztokem, vysuší a zahustí. Získá se tak 16,0 g (95 %) 2-(thiomethoxymethyl)benzonitrilu jako světle žlutá kapalina. K roztoku 2-(thiomethoxymethyl)benzonitrilu (5,0 g, 30,6 mmolu) v tetrahydrofuranu (6 ml) se za pokojové teploty a pod atmosférou dusíku přidá tetrahydrofuranový roztok fenyl-magnesium-bromidu (30,6 ml, 45,6 mmolu). Reakční směs se vaří pod

zpětným chladičem čtyři hodiny, nechá se ochladit a reakce se zastaví přidáním 6M kyseliny chlorovodíkové (40 ml). Potom se reakční směs vaří dalších 16 hodin pod zpětným chladičem, zneutralizuje se vodným nasyceným roztokem uhličitanu sodného a produkt se extrahuje methylenchloridem. Organická fáze se promyje vodou, vysuší a zahustí. Získá se tak surový produkt, který se vyčistí chromatografií na silikagelu. Získá se tak 5,17 g (70 %) 2-(thiomethoxymethyl)benzofenonu jako světle žlutá kapalina.

K roztoku 2-(thiomethoxymethyl)benzofenonu (2,0 g, 8,37 mmolu) v tetrahydrofuranu (5 ml) se přidá tetrahydrofuranový roztok vinylmagnesiumbromidu (16,7 ml, 16,7 mmolu) za teploty místnosti a v atmosféře dusíku. Po dvou hodinách varu pod zpětným chladičem se přidá nasycený vodný roztok chloridu amonného. Reakční směs se pak zahustí. Organická fáze, která se získá extrakcí etherem, se promyje vodou, vysuší síranem hořečnatým a odpaří. Získá se 1,79 g (77 %) fenyl-(2-thiomethoxymethyl)fenyl-vinylkarbinolu.

Ke směsi fenyl-(2-thiomethoxymethyl)fenyl-vinylkarbinolu (1,63 g, 6 mmolů) a anhydridu kyseliny octové (12 ml) se přidá hexafluorofosforečná kyselina (60% ve vodě, 1,94 g). Směs se míchá pět hodin za teploty 0 °C. Směs se zahustí a odparek se rozpustí v dichlormethanu. Organická fáze se

promyje vodou a nasyceným vodným roztokem hydrogenuhlíčitanu sodného. Vysušením a zahuštěním se získá 1,67 g (70 %) sloučeniny vzorce C1 ve formě světle hnědých krystalků.

^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,0 až 7,7 (9 H, m, aromatické protony), 6,6 (1 H, t, $J = 7$ Hz, $=\text{CH}-$), 4,63 (1 H, d, $J = 13$ Hz, Ar-CH-), 4,26 (1 H, d, $J = 13$ Hz, Ar-CH-), 3,82 až 4,05 (1 H, m, $>\text{S}^+-\text{CHH}-\text{CH}=\text{}$), 3,3 až 3,5 (1 H, m, $>\text{S}^+-\text{CHH}-\text{CH}=\text{}$), 2,85 (3 H, s, $>\text{S}^+-\text{CH}_3$). UV absorpční spektrum (max, ethanol): 203 a 239 nm.

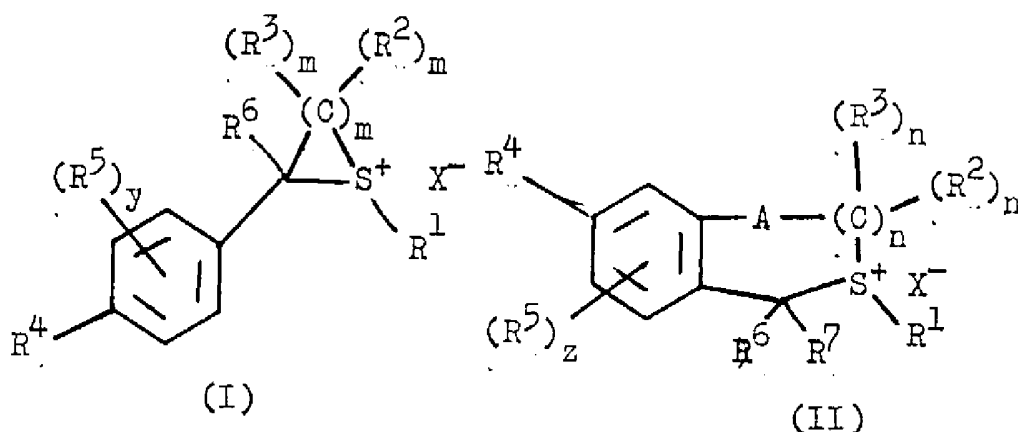
2-Ethyl-4-oxoisothiochromanium-tetrafluorboritan (D1)

Isothiochroman-4-on (1,642 g, 10 mmolů) (J. Amer. Chem. Soc. 95, 2923 (1973).) se alkyluje působením triethyl-oxonium-tetrafluorboritanu (10 mmolů, 1M v dichlormethanu) způsobem podle postupu přípravy sloučeniny vzorce B2. Rekrystalizací z ethanolu se získá 1,26 g (50 %) sloučeniny vzorce D1 jako bílé krystalky s teplotou tání $89,6^\circ\text{C}$.

^1H NMR spektrum (aceton- d_6): 7,65 až 8,14 (4 H, m, aromatické protony), 5,23 (1 H, d, $J = 16,1$ Hz, $-\text{CHH}-\text{C}(\text{O})-$), 5,03 (1 H, d, $J = 16,1$ Hz, $-\text{CHH}-\text{C}(\text{O})-$), 4,80 (1 H, d, $J = 17,2$ Hz, $-\text{CHH}-\text{Ar}$), 4,55 (1 H, dd, $J = 2,0$ Hz a $17,2$ Hz, $-\text{CHH}-\text{Ar}$), 3,45 až 3,85 (2 H, m, $>\text{S}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,55 (3 H, t, $J = 7,5$ Hz, $\text{S}^+-\text{CH}_2\text{CH}_3$), ^{13}C NMR spektrum (aceton- d_6): 183,64, 136,04, 131,78, 130,97, 130,75, 130,51, 128,93, 40,06, 34,45, 34,40 a 8,85. UV absorpce (max, ethanol): 254 a 293 nm. Pro $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BFOS}$ vypočteno: 47,2 % C, 4,7 % H, 11,5 % S, nalezeno: 47,3 % C, 4,6 % H, 11,5 % S.

PŘED V E N A R O K Y

1. Použití heterocyklické, arylovou skupinou substituované nebo s arylovým kruhem spojené sulfoniové soli s ne-nukleofilním aniontem, vyznačující se tím, že sulfoniová skupina je umístěna tak, že aktivací se otevírá kruh sulfoniové soli, při čemž se spolu se sulfidem tvoří stabilizovaný karbokation schopný iniciovat kationtovou polymeraci, při čemž tento sulfid je kovalentně navázán na kationtový fragment, kde sulfoniová sůl znamená sloučeninu obecného vzorce I nebo II



v nichž

m znamená číslo mezi 3 a 5,

n znamená číslo mezi 1 a 3,

z znamená číslo mezi 0 a 3,

y znamená číslo mezi 0 a 4,

X znamená skupinu obecného vzorce $MY_T(1)$ nebo obecného vzorce $Q(2)$, v němž v $MY_T(1)$ M znamená atom antimonu, arsenu, fosforu, boru nebo chloru, Y znamená atom halogenu (s vý-

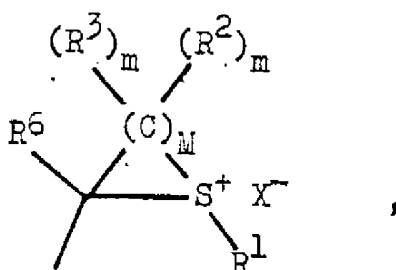
hodou atom fluoru nebo atom chloru) nebo atom kyslíku a
r znamená číslo mezi 4 a 6, skupina obecného vzorce $Q(2)$
znamená sulfonovou kyselinu obecného vzorce $R-SO_3$, v němž
R znamená alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu nebo
atomem halogenu substituovanou (s výhodou atomem fluoru
nebo atomem chloru) alkylovou nebo arylovou skupinu,
 R^1 znamená alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu,
s výhodou skupinu s jedním až dvaceti atomy uhlíku, nebo
arylovou skupinu,

R^2 nezávisle na sobě znamenají atom vodíku, alkylovou sku-
pinu, alkenylovou skupinu, cykloalkenylovou skupinu nebo
cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti
atomy uhlíku, nebo arylovou skupinu,

R^3 nezávisle na sobě znamenají atom vodíku, alkylovou sku-
pinu, alkenylovou skupinu, cykloalkenylovou skupinu nebo
cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy
uhlíku, nebo arylovou skupinu,

R^4 znamená atom vodíku, atom halogenu, alkenylovou skupinu,
například vinylovou skupinu, cykloalkenylovou skupinu, alky-
lovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jed-
ním až dvaceti atomy uhlíku, alkoxy skupinu nebo thioalkoxy-
skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku nebo
poly(alkylenoxid)ovou skupinu s až deseti alkylenoxidovými
jednotkami s koncovou hydroxylovou skupinou nebo s koncovou
alkylovou skupinou s jedním až dvanácti atomy uhlíku,

arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo thioaryloxyskupinu, R^5 znamená atom halogenu, alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, alkokyskupinu nebo thioalkokyskupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, poly(alkylenoxid)ovou skupinu s až desítkami alkylenoxidovými jednotkami s koncovou hydroxylovou skupinou nebo koncovou alkylovou skupinou s jedním až dvanácti atomy uhlíku, arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo thioaryloxyskupinu, při čemž v obecném vzorci I R^4 nebo R^5 (jestliže y znamená číslo 1 nebo 2) mohou znamenat také skupinu obecného vzorce



R^6 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, cykloalkenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, nebo arylovou skupinu,

R^7 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, cykloalkenylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, nebo arylovou skupinu,

A znamená skupinu $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$, skupinu $\begin{array}{c} R^8 \\ \diagdown \\ C = C \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} R^9 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array}$ nebo

jednoduchou vazbu,

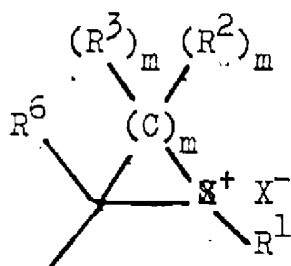
R^8 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, poly(alkylenoxid)ovou skupinu s až deseti alkylenoxidovými jednotkami s koncovou hydroxylovou skupinou nebo s koncovou alkylovou skupinou s jedním až dvanácti atomy uhlíku, arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo thioaryloxyskupinu, R^9 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, poly(alkylenoxid)ovou skupinu s až deseti alkylenoxidovými jednotkami s koncovou hydroxylovou skupinou nebo koncovou alkylovou skupinou s jedním až dvanácti atomy uhlíku, arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo thioaryloxyskupinu nebo

R^8 a R^9 společně tvoří arylový kruh napojený na heterocyklický sulfoniový kruh, uvedený arylový kruh je popřípadě substituován skupinou R^{10} , která může znamenat atom halogenu, nitroskupinu, alkylovou skupinu nebo cykloalkylovou skupinu, s výhodou s jedním až dvaceti atomy uhlíku, alkokyskupinu nebo thioalkokyskupinu s jedním až dvaceti atomy uhlíku, poly(alkylenoxid)ovou skupinu s až deseti alkylenoxidovými jednotkami s koncovou hydroxylovou skupinou nebo s koncovou alkylovou skupinou s jedním až dvanácti atomy uhlíku, arylovou skupinu, aryloxyskupinu nebo thioaryloxyskupinu, jako iniciátorů polymerace termální aktivací, foto-

chemickou aktivací (UF-zářením) nebo bombardováním elektro-
ny (EB).

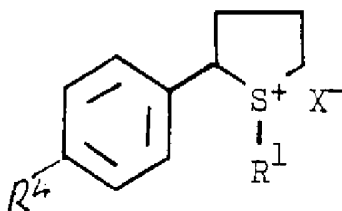
2. Použití podle bodu 1, vyznačující se tím, že se po-
užívá sulfoniová sůl obecného vzorce I, v němž m znamená
číslo 3, X znamená skupinu obecného vzorce MY_r , R^2 znamená
atom vodíku, R^3 znamená atom vodíku, R^6 znamená atom vodíku
a y, R^1 , R^4 , R^5 , M, Y a r znamenají jako v bodě 1.

3. Použití podle bodu 2, vyznačující se tím, že R^4
znamená skupinu obecného vzorce



a y, R^1 a R^5 znamenají jako v bodě 1.

4. Použití podle bodu 1, vyznačující se tím, že se
používá sulfoniová sůl obecného vzorce



v němž R^1 znamená methylovou, ethylovou nebo butylovou sku-
pinu, R^4 znamená atom vodíku, methylovou skupinu

nebo methoxyskupinu a X^- znamená skupinu SbF_6^- , PF_6^- nebo BF_4^- .

5. Použití podle bodu 4, vyznačující se tím, že se používá sulfoniová sůl, která je vybrána ze skupiny sestávající z:

S-methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnanu,

S-methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnanu,

S-methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnanu,

S-methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnanu,

S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnanu,

S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnanu,

S-ethyl-2-fenyltetramethylensulfonium-tetrafluorboritanu,

S-ethyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-tetrafluorboritanu,

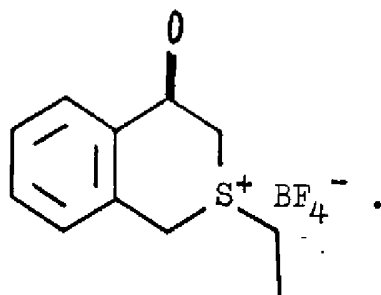
S-(butyl)-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnanu,

respektive S-(butyl)-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnanu.

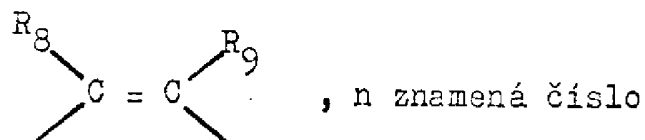
6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se používá sulfoniová sůl obecného vzorce II, v němž A znamená skupinu $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$, n znamená číslo 1, R^2 znamená atom

vodíku, R^3 znamená atom vodíku, R^6 znamená atom vodíku, R^7 znamená atom vodíku, X znamená skupinu obecného vzorce MY_r a z, R^1 , R^4 , R^5 , M, Y a r znamenají jako v bodě 1.

7. Použití podle bodu 6, vyznačující se tím, že se jako sulfoniová sůl používá 2-ethyl-4-oxoisothiochromanium-tetrafluorboritan obecného vzorce



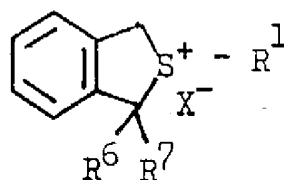
8. Použití podle bodu 1, vyznačující se tím, že se používá sulfoniová sůl obecného vzorce II, v němž A znamená skupinu obecného vzorce



1, X znamená skupinu obecného vzorce MY_r a z, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , M, Y a r znamenají jako v bodě 1.

9. Použití podle bodu 1, vyznačující se tím, že se používá sulfoniová sůl obecného vzorce II, v němž A znamená jednoduchou vazbu, n znamená číslo 1 až 2, X znamená skupinu obecného vzorce MY_r a z, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , M, Y a r znamenají jako v bodě 1.

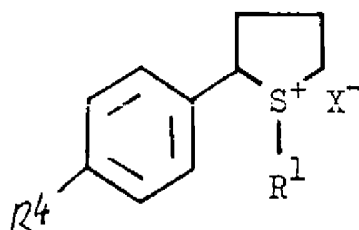
10. Použití podle bodu 1, vyznačující se tím, že se používá sulfoniová sůl obecného vzorce



v němž R^1 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu, R^6 znamená atom vodíku nebo fenylethenylovou skupinu, R^7 znamená atom vodíku a X^- znamená skupinu SbF_6^- , PF_6^- nebo BF_4^- .

11. Použití podle bodu 10, vyznačující se tím, že se používá sulfoniová sůl vybraná ze skupiny sestávající z 2-methyl-1,3-dihydroisothianaftenium-hexafluorantimoničnanu, 2-ethyl-1,3-dihydroisothianaftenium-tetrafluorboritanu nebo S-methyl-2-(2-fenylethenyl)-[3,4]benzotetrahydrothiofenium-hexafluorfosforečnanu.

12. Arylovou skupinou substituovaná cyklická sulfoniová sůl obecného vzorce



kterou je

S-methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorantimoničnan,

S-methyl-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan,

S-methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluoranti-
moničnan,

S-methyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-hexafluorfos-
forečnan,

S-methyl-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexa-
fluorantimoničnan,

S-methyl-²⁻(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-hexafluor-
fosforečnan,

S-ethyl-2-fenyltetramethylensulfonium-tetrafluorboritan,

S-ethyl-2-(p-tolyl)tetramethylensulfonium-tetrafluorboritan,

S-(butyl)-2-fenyltetramethylensulfonium-hexafluorfosforečnan

nebo S-(butyl)-2-(p-methoxyfenyl)tetramethylensulfonium-
hexafluorfosforečnan.

Zastupuje :

PATENTNÍ ÚŘAD
PRAHA