



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 290 651 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 25/02
C 08 F 2/50

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 C / 336 276 5

(22) 27. 12. 89

(44) 06. 06. 91

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, O - 6900 Jena, DE

(72) Klemm, Elisabeth, Dr. sc. nat.; Alkahini, Gamil; Timpe, Hans-Joachim, Prof. Dr., DE

(73) Friedrich-Schiller-Universität Jena, O - 6900 Jena; Technische Hochschule, O - 4200 Leuna - Merseburg, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Diaryliodoniumsalzen

(55) Photoinitiatoren; kationische Polymerisation; Iodoniumsalze; Optische Industrie; Photopolymerisation

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von photoaktiven Diaryliodoniumsalzen, die strukturell bedingt in unpolaren Medien löslich sind. Sie sind von flüssiger Konsistenz. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Arene langkettig aliphatisch substituierte Arene, insbesondere Octyl-, Decyl- oder Cetylbenzen eingesetzt werden und daß die gebildeten flüssigen Diaryliodoniumhydrogensulfate mit wäßrigen Lösungen von KPF_6 , $NaSbF_6$ oder $KAsF_6$ in die Hexafluor-Salze überführt werden.

Patentansprüche:

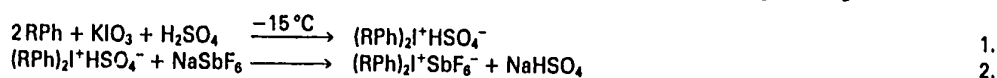
1. Verfahren zur Herstellung von Diaryliodoniumsalzen auf der Basis von Arenen, Kaliumiodat, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Arene langkettig aliphatisch substituierte Arene, insbesondere Octyl-, Decyl- oder Cetylbenzen eingesetzt werden und daß die gebildeten flüssigen Diaryliodoniumhydrogensulfate mit wäßrigen Lösungen von KPF_6 , NaSbF_6 oder KAsF_6 in die Hexafluor-Salze überführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die langkettig aliphatisch substituierten Diaryliodoniumsalze mit den komplexen Anionen PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- mittels Aktivkohle in wenig polaren mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, insbesondere in n-Hexan oder Diethylether, gereinigt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Diaryliodoniumhydrogensulfat in Dioxan gelöst und mit der wäßrigen Lösung von KPF_6 , NaSbF_6 oder KAsF_6 versetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diaryliodoniumsalzen, die aufgrund ihrer Photoempfindlichkeit als kationische Photoinitiatoren sowie als Photooxidationsmittel Bedeutung besitzen. Sie können deshalb in Kombination mit polymerisationsfähigen Monomeren als Photoinitiatoren zur Herstellung von Filmen, Formkörpern oder Lacken in der optischen Industrie oder der Elektronik eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Diaryliodoniumsalze $(\text{R}-\text{O})_2\text{I}^+\text{X}^-$ mit $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_3\text{C}-, \text{n-C}_4\text{H}_9$ sind kristalline bzw. wachsartige Verbindungen. Die Synthese erfolgt z. B. nach Crivello und Lam: J. Polymer Sci. C56 (1976) 383 nach folgender Reaktionsgleichung:



Das Iodoniumhydrogensulfat (Gl. 1) ist in Wasser löslich. Die Metathese, entsprechend Gl. 2, verläuft daher einfach in der Weise, daß mit n-Hexan oder Ether die organischen Nebenprodukte extrahiert werden und daß dann durch Zugabe beispielsweise von NaSbF_6 zur wäßrigen Lösung die Hexafluoroantimonate ausgefällt werden. Im Falle des erfindungsgemäßen Verfahrens ist diese an sich übliche Arbeitsweise nicht anwendbar, da das Löslichkeitsverhalten der erfindungsgemäß synthetisierten Iodoniumsalze drastisch verändert ist. Eine Reinigung der Diaryliodoniumsalze durch Extraktion der organischen Nebenprodukte mittels Hexan oder Ether gelingt nicht, da die Diaryliodoniumsalze selbst in diesen Extraktionsmitteln löslich sind.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung und Reinigung von flüssigen Diaryliodoniumsalzen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Diaryliodoniumsalzen zu entwickeln, das es gestattet, in unpolaren Lösungsmitteln lösliche flüssige Diaryliodoniumsalze herzustellen und sie in einfacher Weise zu reinigen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren auf der Basis von Arenen, Kaliumiodat, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dadurch gelöst, daß als Arene langkettig aliphatisch substituierte Arene, insbesondere Octyl-, Decyl- oder Cetylbenzen eingesetzt werden und daß die gebildeten flüssigen Diaryliodoniumhydrogensulfate mit wäßrigen Lösungen von KPF_6 , NaSbF_6 oder KAsF_6 in die Hexafluor-Salze überführt werden. Das Verfahren läßt sich beispielsweise so durchführen, daß in der bei Crivello und Lam beschriebenen Weise das Diaryliodoniumhydrogensulfat als Zwischenstufe hergestellt wird. Abweichend von der genannten Verfahrensweise lassen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellenden langkettig aliphatisch substituierten Salze nicht aus der wäßrigen Lösung als schwerlösliche Salze mit komplexen Gegenionen abtrennen. Die Diaryliodoniumhydrogensulfate sind vielmehr in Wasser unlöslich, und sie bilden eine mit Wasser nicht mischbare ölige Schicht. Diese Schicht wird abgetrennt und unter starkem Rühren mit der berechneten Menge KPF_6 , NaSbF_6 oder KAsF_6 in Wasser versetzt. Wider Erwarten findet dabei auch in Suspension der geforderte Anion-Austausch statt. Man kann das Verfahren aber auch so durchführen, daß das Diaryliodoniumhydrogensulfat in Dioxan gelöst wird und daß man hierzu eine wäßrige Lösung der genannten Salze hinzufügt. Aus der homogenen Lösung kristallisiert nach Abdestillieren von Dioxan KHSO_4 aus, und es wird abgetrennt. Die gewünschten aliphatisch langkettig substituierten Diaryliodoniumsalze erhält man als rotbraune ölige Produkte. Es wurde gefunden, daß durch Adsorption an Aktivkohle, insbesondere in wenig polaren, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln wie n-Hexan oder Diethylether, die Verunreinigungen vollständig entfernt werden und daß die Diaryliodoniumsalze als farblose bis schwach gelbe analysenreine Flüssigkeiten entstehen.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend soll die Erfindung anhand von drei Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Beispiel 1**4,4'-Dicetylbenzenhexafluorophosphat**

In eine Mischung aus 18g ($9,35 \cdot 10^{-2}$ mol) KJO_3 , 26ml Essigsäure, 40ml Acetanhydrid und 73g (0,242 mol) Cetylbenzen wird bei -5°C eine Lösung aus 17ml H_2SO_4 und 30ml Essigsäure innerhalb von 6 Stunden langsam hinzugegeben. Danach wird für weitere 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und dann auf Raumtemperatur gebracht. Man kühlt danach auf 5°C und tropft bei dieser Temperatur 60ml Wasser hinzu. Man trennt vom ausgeschiedenen KHSO_4 ab, schüttelt das Filtrat mit Ether aus. Die Etherlösung wird getrocknet und nach Abdestillieren des Ethers bleibt das Iodoniumhydrogensulfat als rotbraunes Öl. Hierzu fügt man unter kräftigem Rühren 24g KPF_6 in 200ml Wasser hinzu, trennt K_2SO_4 ab und trocknet die organische Phase mit MgSO_4 . Nach Abfiltrieren des MgSO_4 löst man in 100ml n-Hexan und schüttelt mit etwa 10g Aktivkohle. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Hexans erhält man das 4,4'-Dicetylbenzenhexafluorophosphat als schwach gelbe ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 51 % d. Th.

$\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{IPF}_6$ Ber.: P 3,54

Gef.: P 3,49

Beispiel 2**4,4'-Dicetylbenzenhexafluoroantimonat**

Man verfährt wie im Beispiel 1 ausgeführt – fügt aber zum Iodoniumhydrogensulfat NaSbF_6 hinzu.

4,4'-Dicetylbenzenhexafluoroantimonat erhält man als farbloses Öl in 45%iger Ausbeute.

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{JSbF}_6$ Ber.: C 48,20 H 6,32

(797,42) Gef.: C 48,10 H 6,00

Beispiel 3**4,4'-Didecylbenzenhexafluoroarsenat**

Man verfährt wie im Beispiel 1 ausgeführt, setzt aber an Stelle von Cetylbenzen Decylbenzen ein und tropft innerhalb von 6 Stunden eine Lösung aus H_2SO_4 (17ml) und Essigsäure (30ml) bei -5 bis -10°C hinzu. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und tropft bei 5°C 60ml Wasser hinzu. Die Lösung wird mit Ether ausgeschüttelt, der Ether wird abgetrennt, getrocknet und abdestilliert. Zum öligen Rückstand fügt man 100ml Dioxan und versetzt dann mit KAsF_6 /Wasser. Nach Abdestillieren des Dioxan scheidet sich K_2SO_4 aus und wird abgetrennt. Das 4,4'-Didecylbenzeniodoniumhexafluoroarsenat bleibt als gelbes Öl zurück. Nach Verdünnen mit Hexan und Reinigung mit Aktivkohle erhält man in 60%iger Ausbeute das farblose Iodoniumsalz.

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{OJAsF}_6$ Ber.: C 51,21 H 6,71

(126,91) Gef.: C 51,00 H 6,57