

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 93/2023 (51) Int. Cl.: **C08F 2/46** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 07.08.2023 **C08F 2/48** (2006.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.09.2024 **C08F 2/50** (2006.01)

(30) Priorität:
28.02.2023 AT A 60031/2023 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:
EP 0403096 A2
EP 0290133 A2
US 5888700 A
US 5973020 A

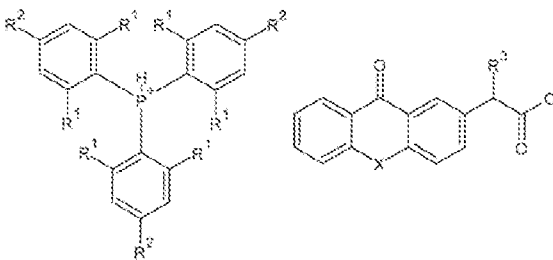
(71) Patentanmelder:
Technische Universität Wien
1040 Wien (AT)

(72) Erfinder:
Ableidinger Klaus Dipl.-Ing.
1040 Wien (AT)
Liska Robert Dipl.-Ing. Dr.techn.
1040 Wien (AT)
Stampfl Jürgen Dipl.-Ing. Dr.mont.
1040 Wien (AT)

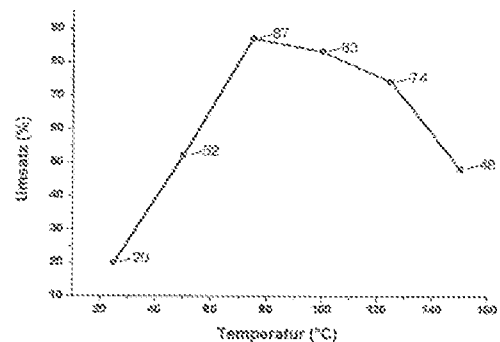
(74) Vertreter:
Häupl & Ellmeyer KG, Patentanwaltskanzlei
1070 Wien (AT)

(54) **Photobasen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salzes der nachstehenden Formel (I) als Photobasengenerator in einer zumindest eine Art von Monomeren umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzung zur Herstellung von Photopolymeren mittels Härtung der Zusammensetzung durch Bestrahlung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge:



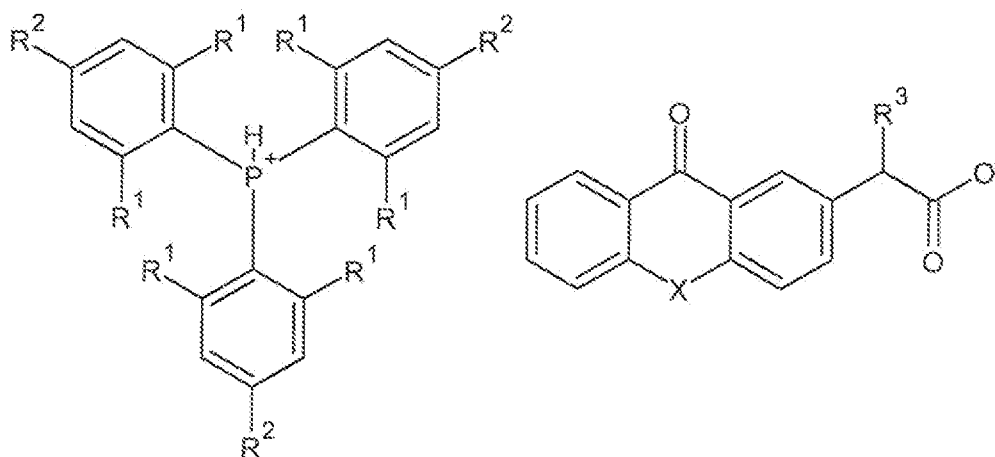
worin die R¹ und R² jeweils unabhängig aus -H und -OCH₃ ausgewählt sind, wobei an jedem der drei Phenylreste zumindest einer von R¹ und R² für -OCH₃ steht, und worin R³ aus -H und -CH₃ ausgewählt ist und X entweder fehlt oder aus einer chemischen Bindung, -CH₂-, -O-CH₂-, -CH₂-O-, -C(=O)-, -O- und -S- ausgewählt ist; sowie entsprechende neue Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salze der Formel (I).



Figur 1

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Triphenylphosphonium-carboxylat-Salzes der nachstehenden Formel (I) als Photobasengenerator in einer zumindest eine Art von Monomeren umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzung zur Herstellung von Photopolymeren mittels Härtung der Zusammensetzung durch Bestrahlung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge:



(I)

worin die R¹ und R² jeweils unabhängig aus -H und -OCH₃ ausgewählt sind, wobei an jedem der drei Phenylreste zumindest einer von R¹ und R² für -OCH₃ steht, und worin R³ aus -H und -CH₃ ausgewählt ist und X entweder fehlt oder aus einer chemischen Bindung, -CH₂-, -O-CH₂-, -CH₂-O-, -C(=O)-, -O- und -S- ausgewählt ist; sowie entsprechende neue Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salze der Formel (I).

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von neuen Carboxylat-Salzen als Photobasengeneratoren in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen.

STAND DER TECHNIK

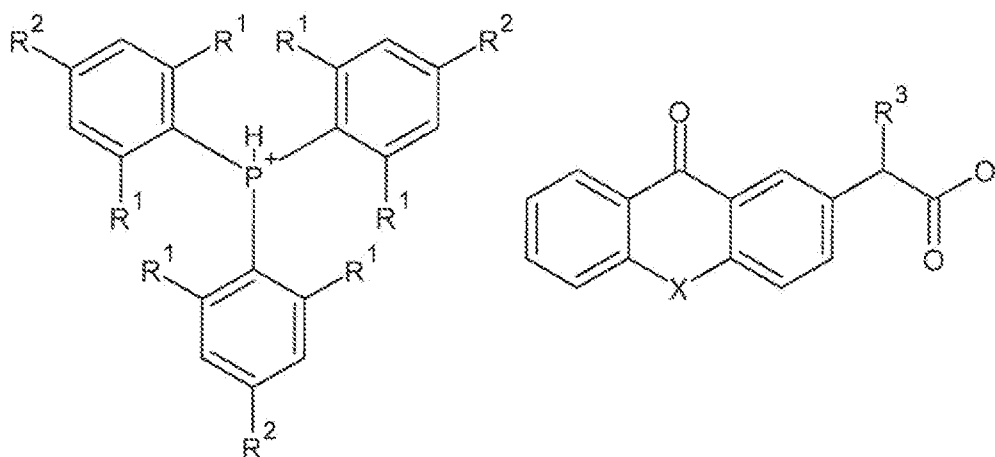
Das Konzept der organischen Photobasengeneratoren (PBG) wurde erstmals 1990 von Cameron und Frechet eingeführt, die eine photolabile Carbamatgruppe zur Erzeugung basischer Amine nutzten (J. F. Cameron, J. M. J. Frechet, *J. Org. Chem.* 55, 5919-5922 (1990)). Spätere Berichte beschreiben die lichtinduzierte Freisetzung von primären, sekundären oder tertiären Aminen, die eher schwach basisch sind und daher bei der Aktivierung von anionischer Polymerisation ineffizient sind. Die Verwendung von Salzen zur Basenerzeugung erschien erstmals in einem Bericht aus 1998 in Form von quartären Ammoniumsalzen (Sarker et al., *J. Phys. Chem. A* 102, 5375-5382 (1998)), was die Lagerstabilität der Formulierungen deutlich erhöhte. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Carboxylate als Gegenionen der Basen in den als PBG eingesetzten Salzen beschrieben. So werden etwa in einem Artikel unter anderem Salze von 2-(3-Benzoylphenyl)-, 2-(Xanthon-2-yl)- und 2-(Thioxanthon-2-yl)propionsäure oder -essigsäure als Carboxylat-funktionelle Chromophore für PBG offenbart. Diese zeichnen sich durch kurzwellige Absorptionsmaxima unter 400 nm aus und eignen sich daher für die Härtung der Formulierungen mittels UV-Bestrahlung. Als Kationen der Salze werden unter anderem solche von peralkylierten Guanidinen und Phosphazenen genannt (Zivic et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 58(31), 10410-10422 (2019)).

Kürzlich wurde zudem die Eignung von Triarylphosphinen als nukleophile Katalysatoren für Oxa-Michael-Additionen offenbart, wobei konkret Triphenylphosphin, monosowie trimethoxyliertes Triphenylphosphin auf ihre Katalysatorwirkung auf 16 verschiedene Kombinationen aus Michael-Donoren und -Akzeptoren untersucht wurden. Tendenziell ergab dabei die Verwendung von Tris(4-methoxyphenyl)phosphin die besten Umsätze, in knapp der Hälfte der Versuche waren jedoch kaum Unterschiede zwischen den drei Katalysatoren festzustellen (Fischer et al., *Beilstein J. Org. Chem.* 17, 1689-1697 (2021)).

Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Herstellung neuer Carboxylat-Salze sowie deren Verwendung als Photobasengeneratoren in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt durch Bereitstellung eines neuen Photopolymerisationsverfahrens, nämlich eines unter Verwendung eines Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salzes der nachstehenden Formel (I) als Photobasengenerator in einer zumindest eine Art von Monomeren umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzung zur Herstellung von Photopolymeren mittels Härtung der Zusammensetzung durch Bestrahlung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge:



(I)

worin die R^1 und R^2 jeweils unabhängig aus -H und -OCH₃ ausgewählt sind, wobei an jedem der drei Phenylreste zumindest einer von R^1 und R^2 für -OCH₃ steht, und worin R^3 aus -H und -CH₃ ausgewählt ist und X entweder fehlt oder aus einer chemischen Bindung, -CH₂-, -O-CH₂-, -CH₂-O-, -C(=O)-, -O- und -S- ausgewählt ist.

Die Erfinder haben nämlich herausgefunden, dass die aus einem solchen Triphenylphosphonium-Kation und dem Anion eines oben definierten Phenylessigsäure- oder Phenylpropionsäure-Derivats bestehenden Salze, die von den Erfindern allesamt erstmalig hergestellt wurden, sich mitunter ausgezeichnet als Photobasengeneratoren eignen, wie die späteren Beispiele klar belegen. Höchst überraschend war dabei

freilich, dass sich im Gegensatz dazu Salze aus denselben Triphenylphosphonium-Kationen, aber mit anderen Anionen, oder aus denselben Carbonat-Anionen, aber mit anderen Kationen, unter identischen Photopolymerisationsreaktionsbedingungen als mitunter völlig ungeeignet erwiesen und keinerlei Umsatz der Reaktanden bewirkt haben.

Erfindungsgemäß wurden dabei bereits mit einfach methoxylierten Phenylresten Umsätze erzielt, wobei die Methoxy-Gruppe in ortho-Stellung, also mit einem -OCH₃ als R¹ etwas bessere Ergebnisse lieferte als in para-Stellung, d.h. mit -OCH₃ als R². Diesen deutlich überlegen waren jedoch die Triphenylphosphonium-Kationen mit mehrfach methoxylierten Phenylresten. In bevorzugten Ausführungsformen steht daher an jedem der drei Phenylreste zumindest ein R¹ für -OCH₃, noch bevorzugter stehen beide R¹ für -OCH₃, und insbesondere stehen beide R¹ und R² für -OCH₃. Das heißt, das Phosphonium-Kation des Salzes ist vorzugsweise das Tris(2-methoxyphenyl)phosphonium-, noch bevorzugter das Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphonium- und insbesondere das Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-Kation.

Was das Carboxylat-Anion anbelangt, so fehlt X in bevorzugten Ausführungsformen oder ist aus einer chemischen Bindung, -O- und -S- ausgewählt. Noch bevorzugter ist es das Anion einer der folgenden Carbonsäuren: 2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure (Ketoprofen) oder -essigsäure, 2-(Xanthon-2-yl)propionsäure oder -essigsäure oder 2-(Thioxanthon-2-yl)propionsäure oder -essigsäure. Und insbesondere ist der Photobasengenerator aus den folgenden Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salzen ausgewählt: Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat, Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat, Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphonium-2-(xanthon-2-yl)acetat, Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(xanthon-2-yl)acetat, Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphonium-2-(thioxanthon-2-yl)acetat oder Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(thioxanthon-2-yl)acetat, mit denen ausgezeichnete Ergebnisse erzielt wurden.

Die Art der Härtung der photopolymerisierbaren Zusammensetzung ist nicht speziell eingeschränkt. In bevorzugten Ausführungsformen wird die photopolymerisierbare

Zusammensetzung jedoch entweder auf ein Substrat aufgetragen und durch Bestrahlung zu einer Beschichtung gehärtet oder in einem generativen Fertigungsverfahren mittels schichtweiser Bestrahlung zu einem dreidimensionalen Gegenstand gehärtet. In beiden Fällen kann die Härtung unter Erhitzen durchgeführt werden, und das so erhaltene Photopolymer kann einer thermischen Nachbehandlung unterzogen werden, um die mechanischen Eigenschaften zu optimieren.

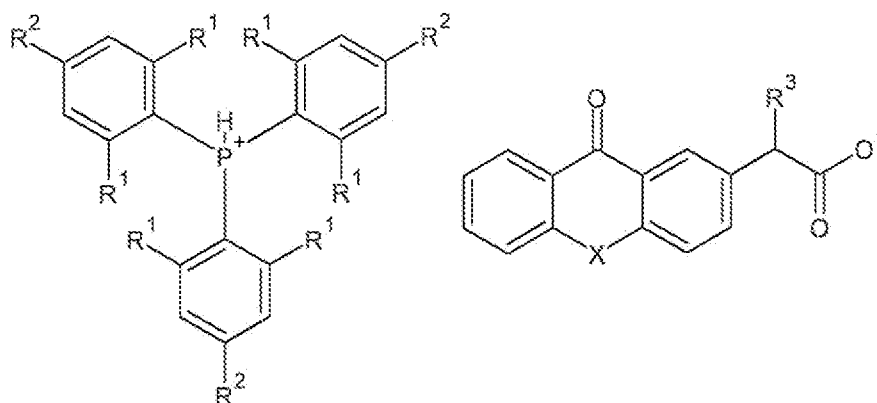
Als generatives Fertigungsverfahren wird dabei vorzugsweise Hot Lithographie unter Erhitzen auf Temperatur von zumindest 50 °C oder zumindest 70 °C oder zumindest 80 °C durchgeführt, bei der in besonders kurzer Zeit hohe Umsätze erzielbar sind.

Die erfindungsgemäße Verwendung ist auch nicht auf Polymerisationen auf Basis von Michael-Additionen eingeschränkt, wobei jedoch in bevorzugten Ausführungsformen in der photopolymerisierbaren Zusammensetzung zumindest zwei Arten von durch Michael-Additionsreaktionen polymerisierbaren Monomeren eingesetzt werden, die noch bevorzugter durch Oxa-En-Additionen, Oxa-In-Additionen oder C-C-Additionsreaktionen von C-H-aktiven Verbindungen, insbesondere durch Oxa-En-Additionen, polymerisierbar sind. Besonders bevorzugte Beispiele für die Monomere sind Kombinationen von (Meth)acrylaten oder (Meth)acrylamiden und Alkoholen, die speziell im Hinblick auf generative Fertigungsverfahren vorzugsweise ohne Lösungsmittel in Masse in Gegenwart des Photobasengenerators umgesetzt werden.

Darüber hinaus können die photopolymerisierbare Zusammensetzungen weiters zumindest einen Photosensitizer, vorzugsweise 9,10-Dibutoxyanthracen, und/oder zumindest einen Radikalfänger, vorzugsweise 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (Butylhydroxytoluol, BHT), umfassen, um die Reaktionsgeschwindigkeit und den Umsatz zu verbessern und die Lagerstabilität der Zusammensetzung zu erhöhen.

In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung auch ein durch Härtung einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung wie oben beschrieben erhältliches Photopolymer bereit.

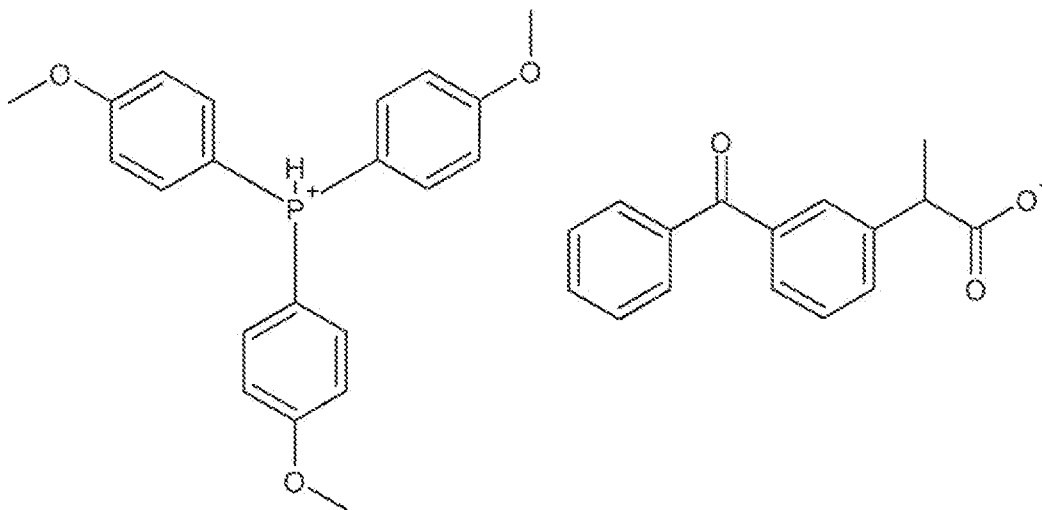
In einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung natürlich auch die von den Erfindern erstmalig hergestellten und im erfindungsgemäßen Verfahren als Photobasengeneratoren einsetzbaren neuen Salze bereit, d.h. ein Triphenylphosphonium-carboxylat-Salz der nachstehenden Formel (I)



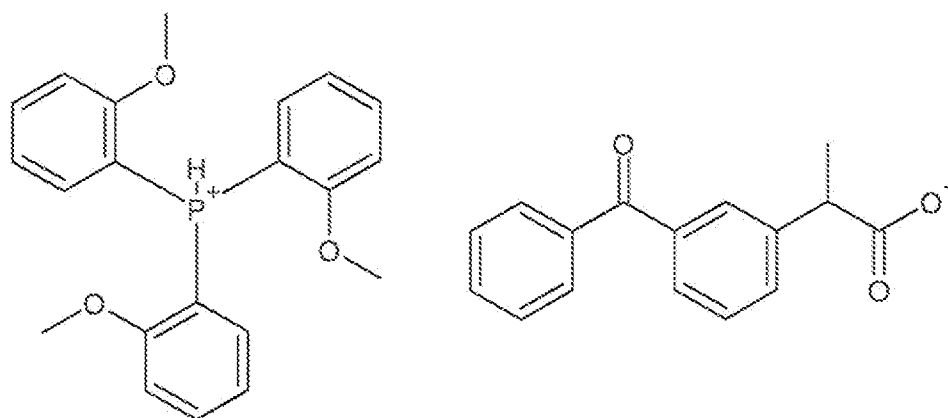
(I)

worin die R^1 und R^2 jeweils unabhängig aus $-H$ und $-OCH_3$ ausgewählt sind und worin R^3 aus $-H$ und $-CH_3$ ausgewählt ist und X entweder fehlt oder aus $-O-$ und $-S-$ ausgewählt ist, wobei das Salz konkret aus der aus den folgenden bestehenden Gruppe ausgewählt ist:

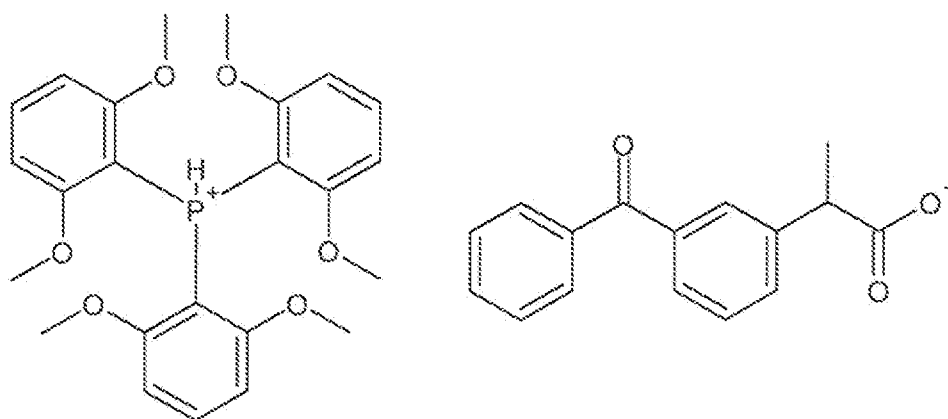
Tris(4-methoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (1):



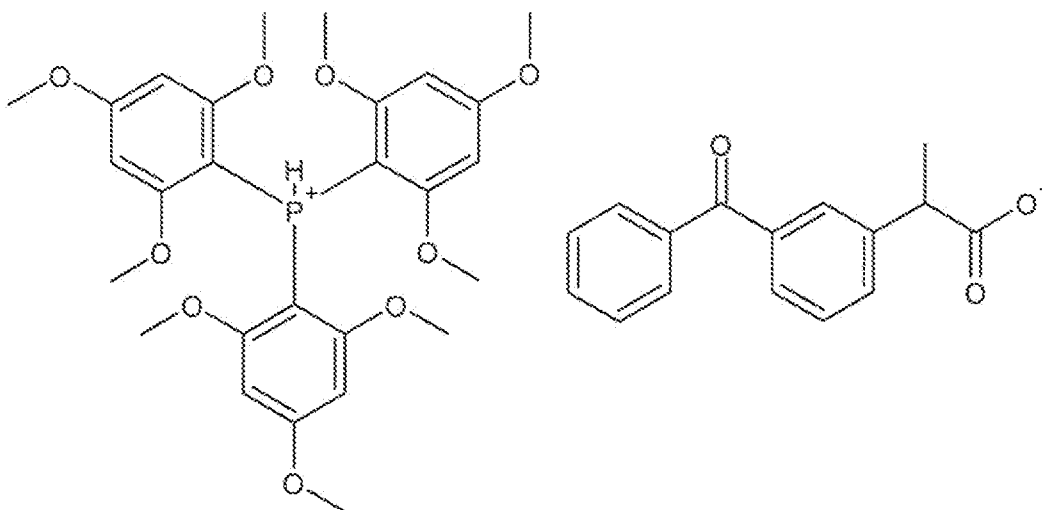
Tris(2-methoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (2):



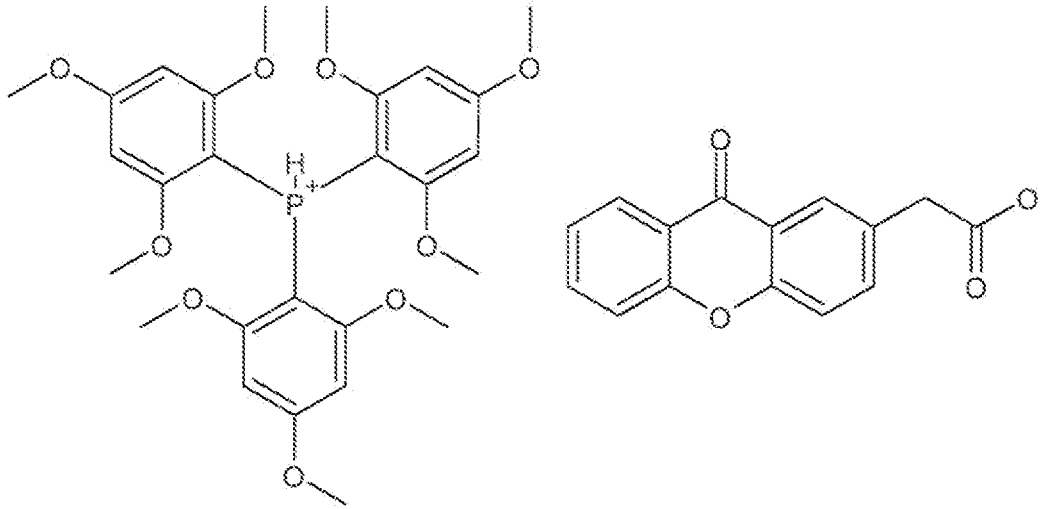
Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (3):



Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (4):

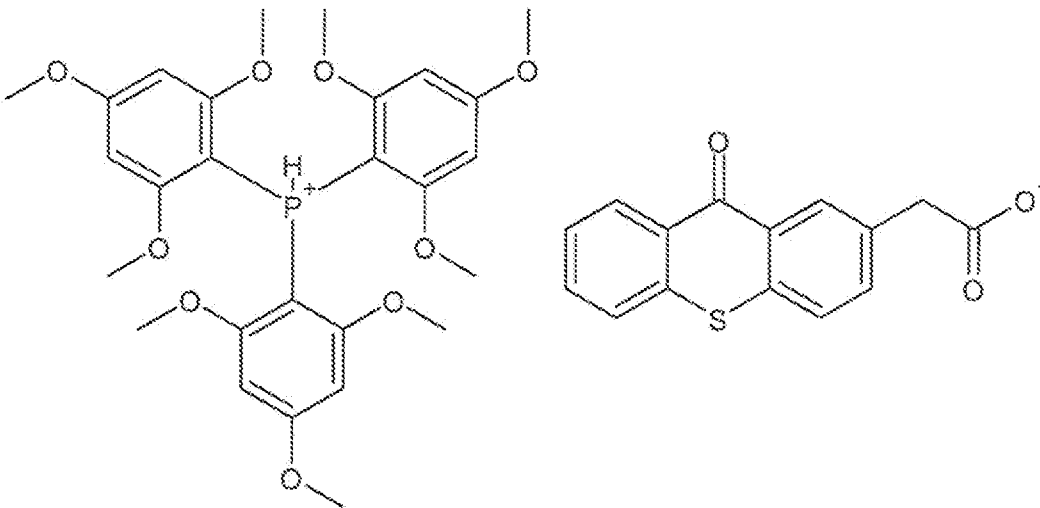


Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(xanthon-2-yl)acetat (5):



und

Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(thioxanthon-2-yl)acetat (6):



Und schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung eines dieser neuen Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salze als Photobasengenerator in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von Photopolymeren.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend unter Bezug auf konkrete Beispiele sowie die beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben, die Folgendes zeigen:

Fig. 1 ist eine grafische Darstellung der unter Variation der Reaktionstemperatur in Beispiel 14 erzielten Reaktionsumsätze.

Fig. 2 ist ein Photo-DSC-Diagramm der in Beispiel 15 durchgeführten Photopolymerisation.

Und die Fig. 3A-C, Fig. 4A-B, Fig. 5A-B und Fig. 6A-B sind Fotografien der vier in Beispiel 21 mittels Hot Lithographie hergestellten dreidimensionalen Körper.

BEISPIELE

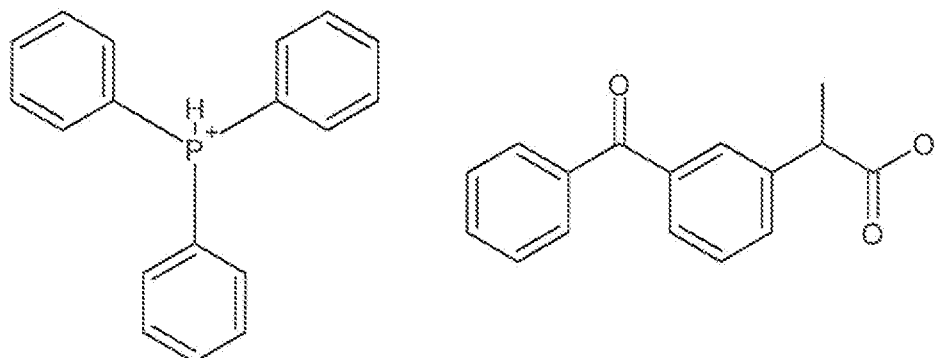
Synthesebeispiele – Beispiele 1 bis 6, Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Zur Herstellung der neuen Phosphoniumcarboxylat-Salze wurden größtenteils handelsübliche Reagenzien, d.h. das jeweilige Triphenylphosphin (bzw. in Vergleichsbeispiel 2 BINAP, d.h. 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) und die entsprechende Carbonsäure (bzw. in Vergleichsbeispiel 3 Triethylammoniumtetraphenylborat) erstanden, die im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung zur Salzbildung eingesetzt wurden. Für Vergleichsbeispiel 3, Beispiel 5 und Beispiel 6 wurde die das jeweilige Anion liefernde Säure (d.h. Triethylammoniumtetraphenylborat, 9-Oxo-9H-xanthen-2-essigsäure bzw. 9-Oxo-9H-thioxanthen-2-essigsäure) literaturgemäß hergestellt, gereinigt und getrocknet.

Die Salzbildung erfolgte jeweils durch Vorlegen einer Lösung bzw. Suspension der Säure in abs. THF, Zusetzen einer äquimolaren Menge der Base (bzw. für Vergleichsbeispiel 2 die halbe molare Menge des Bisphosphins BINAP) einständiges Rühren, Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum, Waschen des Rückstands mit einem absoluten Lösungsmittel und Trocknen des Salzes im Hochvakuum. Dabei wurden für die erfindungsgemäßen Beispiele mehrheitlich quantitative Umsätze (> 99 % d. Th., "quant.") erzielt. Die Charakterisierung erfolgte jeweils mittels NMR-Spektroskopie.

Vergleichsbeispiel 1 (V1)

Unsubstituiertes Triphenylphosphin und 2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure ergaben Triphenylphosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (V1):



(V1)

2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure (1 Äqu., 2 mmol, 0,509 g) und Triphenylphosphin (1 Äqu., 2 mmol, 0,525 g) in abs. THF (6 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen klebrigen festen Rückstand, der mit Petrolether gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein weißer Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 0,896 g, 87 % d. T.).

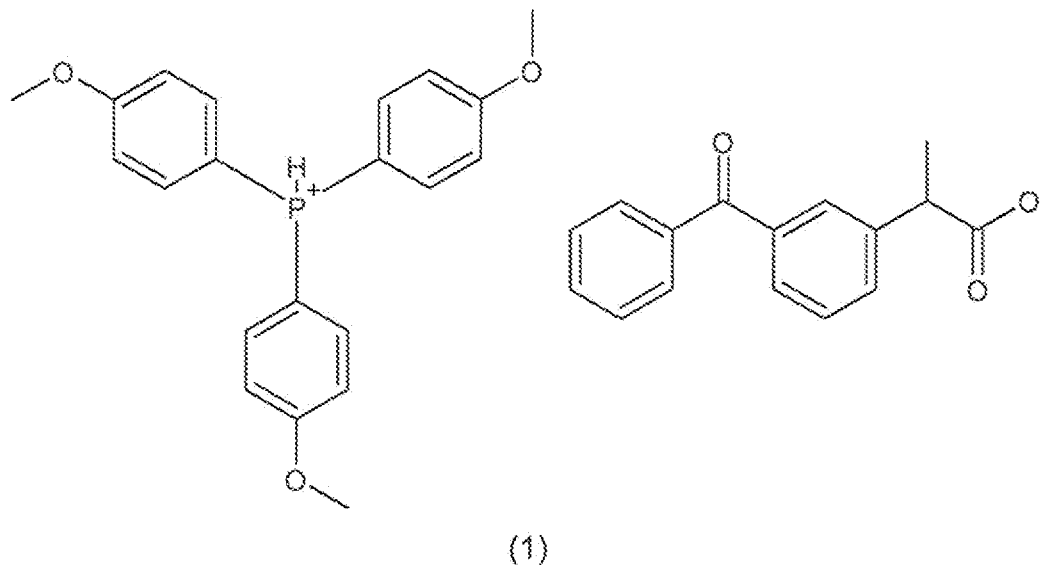
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6) δ : 7,85 (t, 1H), 7,70 (dd, 2H), 7,54 (dt, 1H), 7,47-7,33 (m, 6H), 7,23 (dt, 1H), 7,14-7,09 (m, 1H), 7,08-7,00 (m, 11H), 6,98 (t, 1H), 3,40 (q, 1H), 1,22 (d, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6) δ : 195,31, 180,22, 140,21, 138,26, 137,73, 137,63, 133,91, 133,78, 131,96, 131,07, 129,99, 129,42, 128,98, 128,54, 128,51, 128,46, 128,42, 128,08, 45,04, 17,74.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, C_6D_6) δ : -5,41.

Beispiel 1

Tris(4-methoxyphenyl)phosphin und 2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure ergaben Tris(4-methoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (1):



2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure (1 Äqu., 1,8 mmol, 0,458 g) und Tris(4-methoxyphenyl)phosphin (1 Äqu., 1,8 mmol, 0,634 g) in abs. THF (7 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen weißen festen Rückstand, der mit THF gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein weißer Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 1,092 g, quant.).

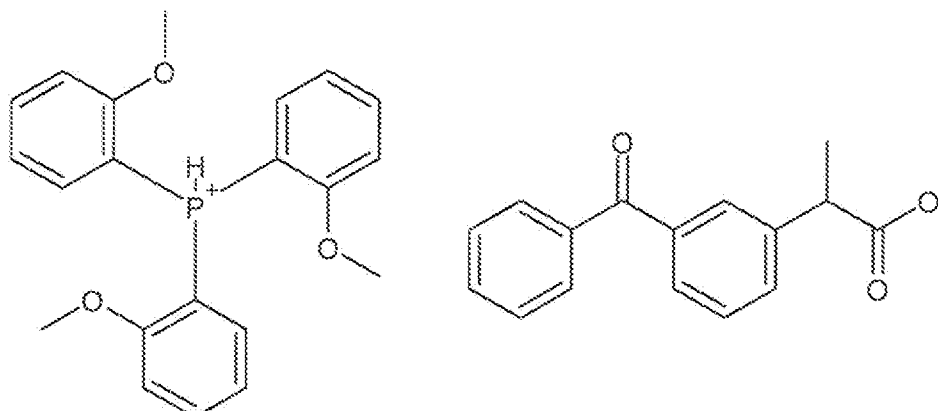
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6) δ : 7,85 (s, 1H), 7,70 (dd, 2H), 7,53 (dt, 1H), 7,41 (dd, 5H), 7,23 (dt, 1H), 7,13-7,07 (m, 1H), 7,05-7,00 (m, 4H), 6,96 (t, 1H), 6,76-6,71 (m, 5H), 3,38 (q, 1H), 3,23 (s, 9H), 1,21 (d, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6) δ : 194,42, 178,94, 159,48, 139,46, 137,39, 136,89, 134,40, 134,26, 131,08, 130,21, 129,11, 128,75, 128,58, 128,09, 127,55, 127,19, 113,43, 113,38, 53,49, 44,17, 16,93.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, C_6D_6) δ : -10,32.

Beispiel 2

Tris(2-methoxyphenyl)phosphin und 2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure ergaben Tris(2-methoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (2):



(2)

2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure (1 Äqu., 1,8 mmol, 0,458 g) und Tris(2-methoxyphenyl)phosphin (1 Äqu., 1,8 mmol, 0,634 g) in abs. THF (8 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen klebrigen festen Rückstand, der mit Diethylether gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein weißer Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 0,900 g, 82 % d. T.).

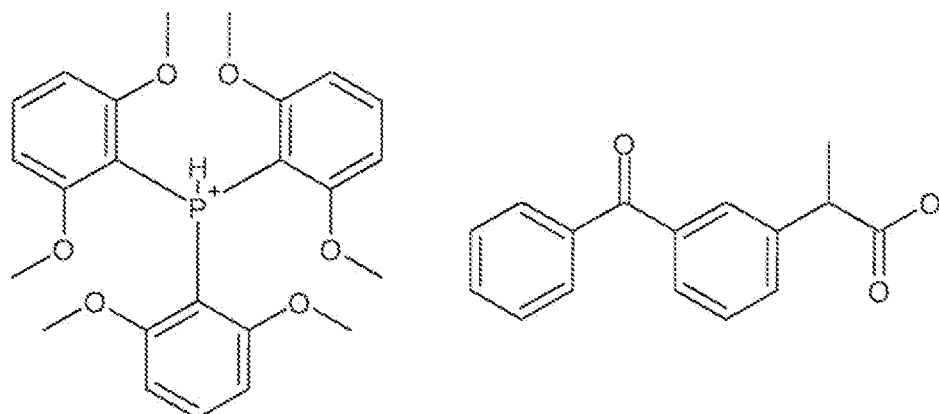
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6) δ : 7,85 (s, 1H), 7,72-7,67 (m, 2H), 7,53 (dt, 2H), 7,23 (dt, 1H), 7,12-7,07 (m, 6H), 7,06-7,00 (m, 2H), 6,97 (t, 1H), 6,76 (td, 3H), 6,51 (m, 3H), 3,39 (q, 1H), 3,17 (s, 9H), 1,21 (d, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6) δ : 195,29, 179,91, 161,85, 161,73, 140,28, 138,26, 137,74, 134,05, 131,96, 131,08, 129,95, 129,77, 128,96, 128,42, 128,08, 125,54, 125,43, 120,94, 110,06, 54,76, 45,03, 17,77.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, C_6D_6) δ : -37,31.

Beispiel 3

Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphin und 2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure ergaben Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (3):



(3)

2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure (1 Äqu., 1,5 mmol, 0,381 g) und Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphin (1 Äqu., 1,5 mmol, 0,664 g) in abs. THF (7 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen weißen festen Rückstand, der mit THF gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein weißer Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 1,045 g, quant.).

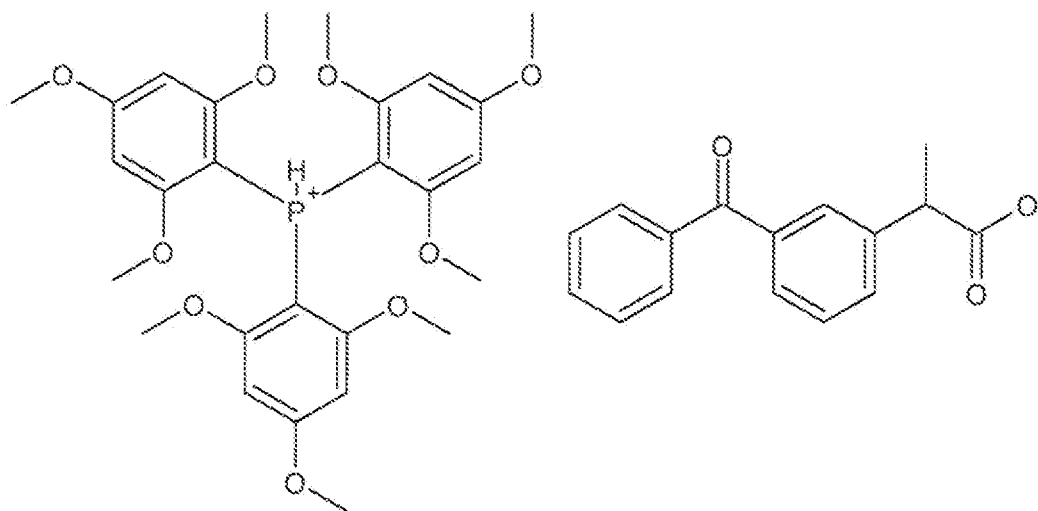
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6) δ : 7,92 (d, 1H), 7,74-7,70 (m, 2H), 7,55 (dt, 1H), 7,38 (dt, 1H), 7,15-7,10 (tt, 3H), 7,03 (m, 3H), 7,10-7,02 (t, 1H), 6,31 (dd, 6H), 3,58 (q, 1H), 3,22 (s, 18H), 1,32 (d, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6) δ : 195,44, 178,09, 162,73, 162,67, 141,32, 138,10, 137,84, 131,89, 131,41, 129,98, 129,49, 128,64, 128,59, 128,33, 128,03, 127,97, 104,35, 55,42, 45,40, 18,25.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, C_6D_6) δ : -37,31.

Beispiel 4

Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin und 2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure ergaben Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (4):



(4)

2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure (1 Äqu., 2,38 mmol, 0,605 g) und Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin (1 Äqu., 2,38 mmol, 1,266 g) in abs. THF (9 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen beigefarbenen, zähen festen Rückstand, der mit Diethylether gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein leicht beigefarbener Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 1,252 g, 67 % d. T.)

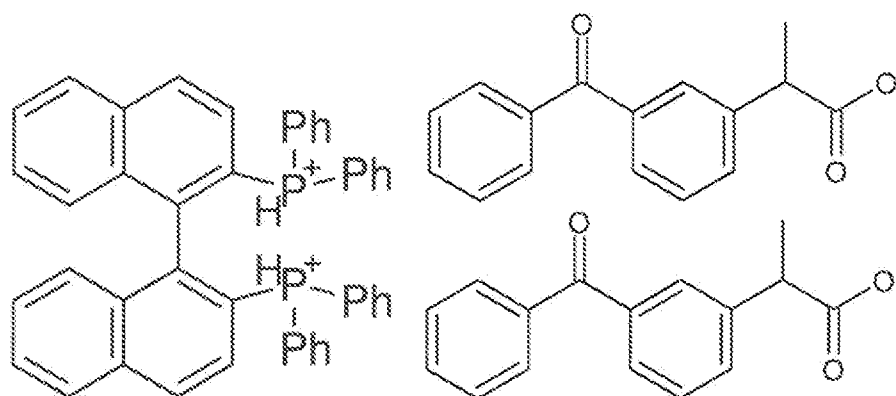
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6) δ : 8,05 (t, 1H), 7,79-7,74 (m, 2H), 7,64 (dt, 1H), 7,57 (dt, 1H), 7,16-7,10 (m, 3H), 7,10-7,03 (m, 3H), 6,11 (d, 6H), 3,88 (q, 1H), 3,42 (s, 9H), 3,28 (s, 18H), 1,48 (d, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6) δ : 195,82, 177,51, 163,72, 163,67, 143,51, 138,07, 137,69, 132,09, 131,73, 130,07, 129,71, 129,20, 128,10, 127,94, 91,49, 55,60, 55,48, 55,23, 54,62, 46,70, 19,12.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, C_6D_6) δ : -64,88.

Vergleichsbeispiel 2

2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl und 2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure ergaben 2,2'-Bis(diphenylphosphonium)-1,1'-binaphthyl-bis[2-(3-benzoylphenyl)propionat] (V2):



(V2)

2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure (2 Äqu., 1,6 mmol, 0,4068 g) und 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (1 Äqu., 0,8 mmol, 0,498 g) in abs. THF (5 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen weißen festen Rückstand, der mit THF gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein weißer Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 0,690 g, 76 % d. T.)

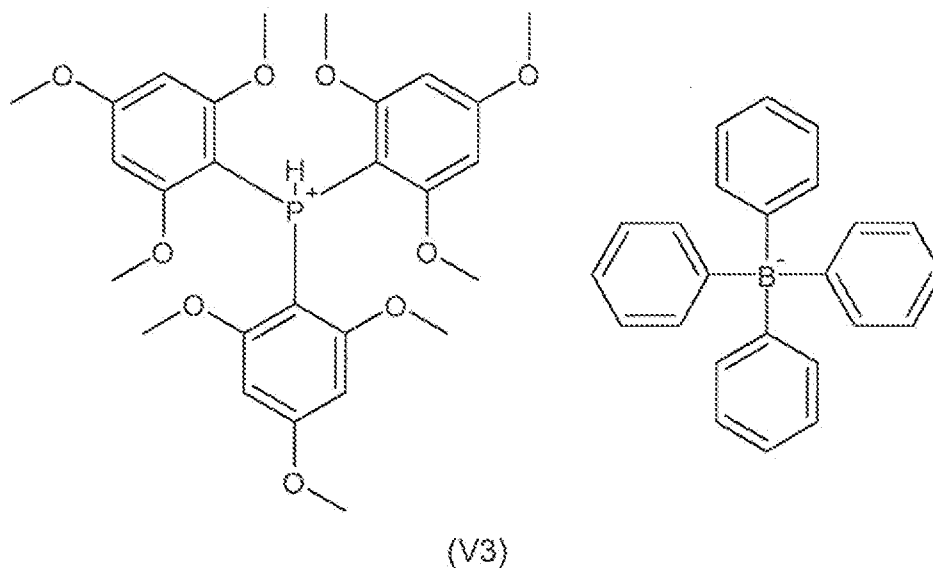
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ : 7,95 (t, 2H), 7,89-7,70 (m, 7H), 7,70-7,43 (m, 11H), 7,41-6,93 (m, 25H), 6,78 (m, 2H), 3,48 (q, 2H), 1,31 (d, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6) δ : 195,24, 180,07, 140,20, 138,29, 137,75, 134,56, 134,34, 133,08, 132,98, 132,88, 131,92, 131,03, 129,94, 129,39, 128,96, 128,39, 128,06, 126,35, 125,72, 45,01, 17,18.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6) δ : -15,04.

Vergleichsbeispiel 3

Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin und Triethylammoniumtetraphenylborat ergaben Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphoniumtetraphenylborat (V3):



Literaturgemäß (Faulkner et al., J. Am. Chem. Soc. 137(22), 7224-7230 (2015)) hergestelltes Triethylammoniumtetraphenylborat (1 Äqu., 1,0 mmol, 0,421 g) und Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin (1 Äqu., 1,0 mmol, 0,535 g) in abs. THF (7 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen weißen festen Rückstand, der mit Hexan gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein weißer Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 0,464 g, 54 % d. T.).

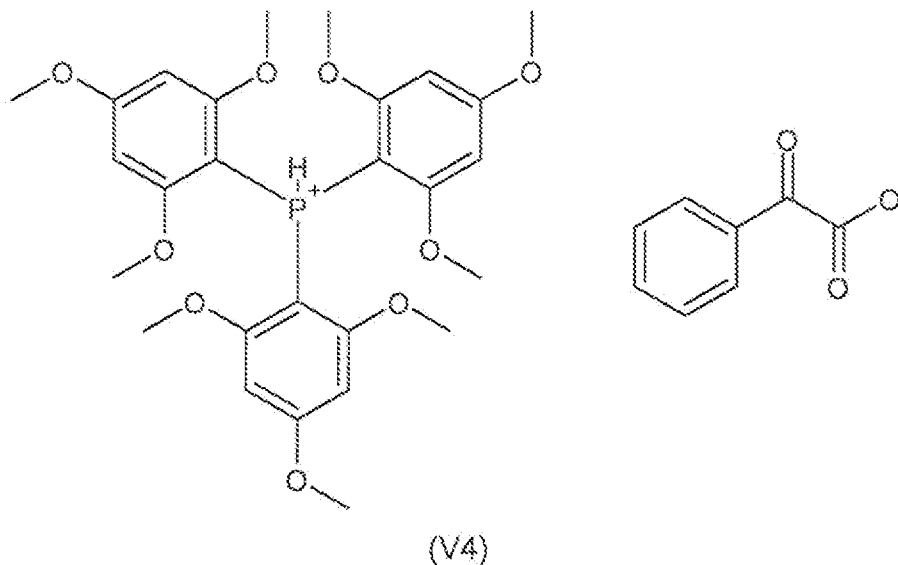
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6) δ : 7,35 (m, 8H), 6,94 (t, 8H), 6,79 (tt, 4H), 6,38 (d, 6H), 3,91 (s, 9H), 3,77 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6) δ : 205,32, 164,26, 136,16, 125,09, 121,36, 91,45, 91,40, 56,11, 55,40.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, Aceton- d_6) δ : -52,03.

Vergleichsbeispiel 4

Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin und Phenylglyoxylsäure ergaben Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphoniumphenylglyoxylat (V4):



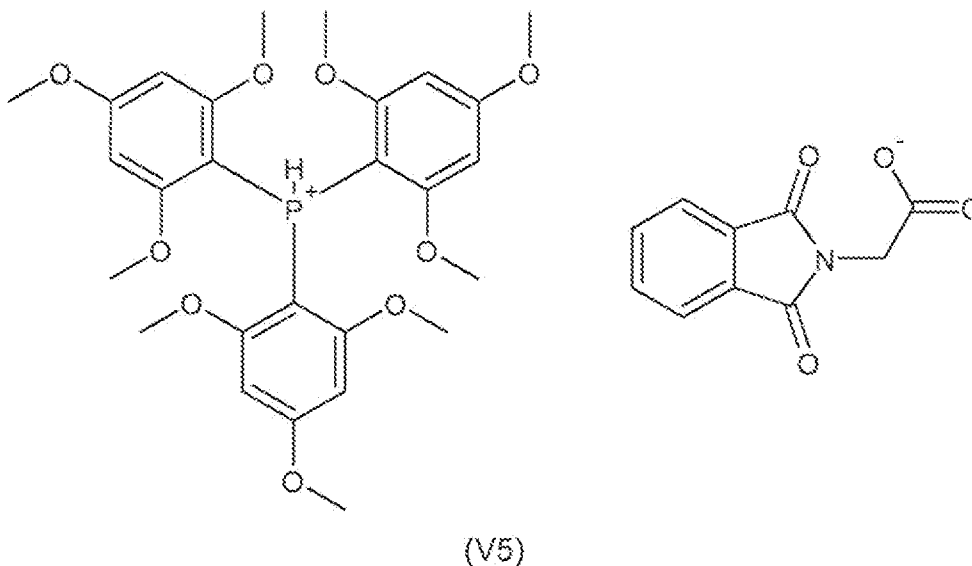
Phenylglyoxalsäure (1 Äqu., 1,0 mmol, 0,150 g) und Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin (1 Äqu., 1,0 mmol, 0,533 g) in abs. THF (3 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen beigefarbenen, klebrigen festen Rückstand, der mit THF gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein leicht beigefarbener, klebriger Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 0,683 g, quant.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6) δ : 7,90-7,83 (m, 2H), 7,46-7,38 (m, 1H), 7,32 (tt, 2H), 6,15 (d, 2H), 3,71 (d, 9H), 3,53 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Aceton- d_6) δ : 170,08, 163,19, 132,52, 129,39, 128,19, 91,35, 91,30, 55,79, 55,41, 55,08.

Vergleichsbeispiel 5

Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin und Phthalimidoessigsäure ergaben Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphoniumphthalimidoacetat (V5):



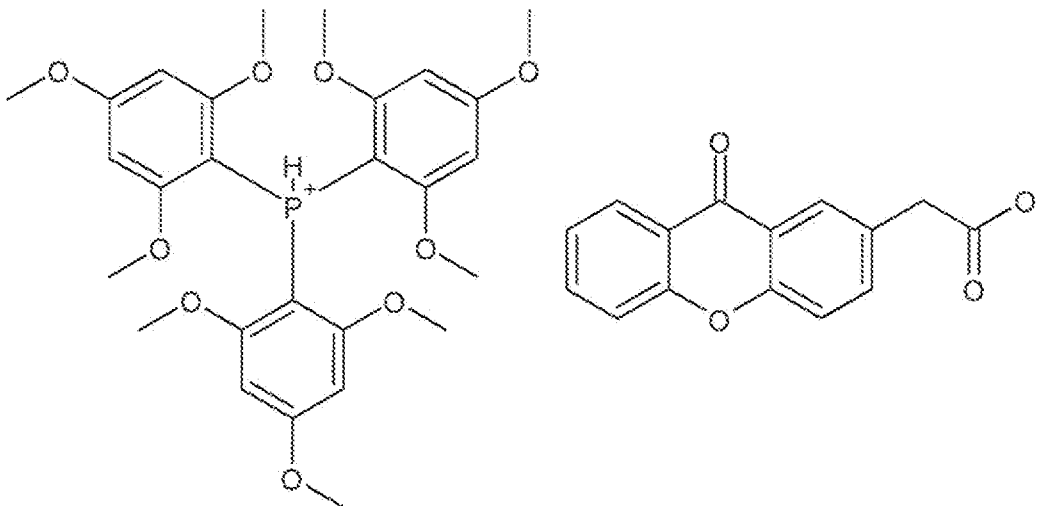
N-Phthaloglycin (1 Äqu., 1,0 mmol, 0,205 g) und Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin (1 Äqu., 1,0 mmol, 0,533 g) in abs. THF (3 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen beigefarbenen festen Rückstand, der mit THF gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein leicht beigefarbener Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 0,738 g, quant.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6) δ : 7,89-7,81 (m, 4H), 6,25-6,14 (m, 6H), 4,34 (s, 2H), 3,83 (s, 9H), 3,59 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Aceton- d_6) δ : 168,74, 167,56, 163,54, 163,47, 133,99, 122,83, 91,18, 91,16, 55,46, 54,73, 40,96.

Beispiel 5

Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin und 2-(Xanthon-2-yl)essigsäure ergaben Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(xanthon-2-yl)acetat (5):



(5)

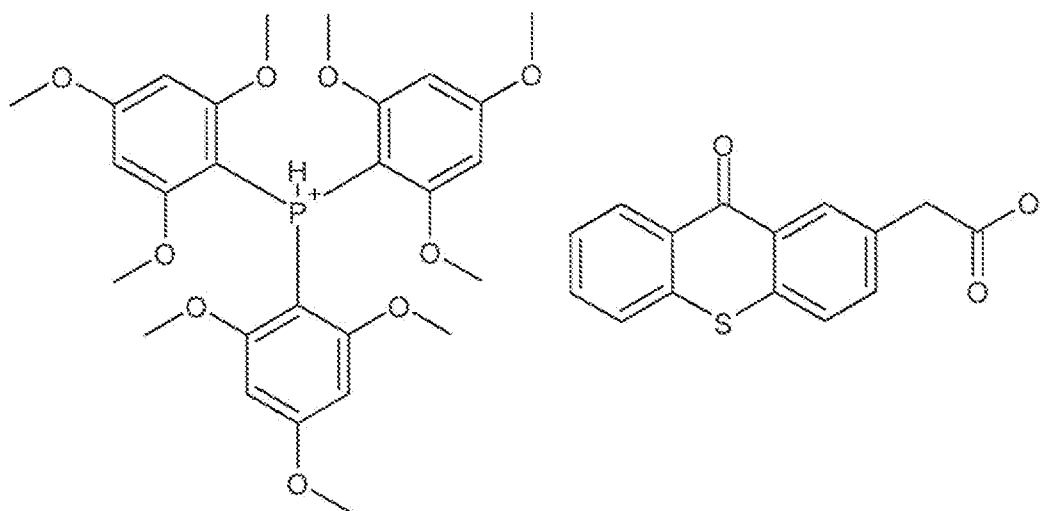
Literaturgemäß (Blake et al., *Org Lett.* 8(6), 1057-1060 (2006); mit der Ausnahme, dass K_2CO_3 statt Cs_2CO_3 eingesetzt wurde) hergestellte 9-Oxo-9H-xanthen-2-essigsäure (1 Äqu., 0,2 mmol, 51 mg) und Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin (1 Äqu., 0,2 mmol, 107 mg) in abs. THF (0,6 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen beigefarbenen festen Rückstand, der mit THF gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein leicht beigefarbener Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 158 mg, quant.).

1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6) δ : 8,13 (dd, 1H), 8,06 (d, 1H), 7,77-7,66 (m, 2H), 7,51-7,40 (m, 2H), 7,38-7,29 (m, 1H), 6,03 (s, 6H), 3,66 (s, 9H), 3,61 (s, 2H), 3,39 (s, 18H).

^{13}C -NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ : 171,64, 163,39, 136,66, 135,07, 126,60, 126,21, 124,05, 118,10, 117,98, 91,11, 55,32, 54,59, 39,67.

Beispiel 6

Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin und 2-(Thioxanthon-2-yl)essigsäure ergaben Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(thioxanthon-2-yl)acetat (6):



(6)

Literaturgemäß (Yilmaz et al., *Macromol. Rapid Commun.* 37(13), 1046-1051 (2016)) hergestellte 9-Oxo-9H-thioxanthen-2-essigsäure (1 Äqu., 0,15 mmol, 41 mg) und Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin (1 Äqu., 0,15 mmol, 80 mg) in abs. THF (0,5 ml) ergaben nach Entfernung des Lösungsmittels einen hellgrünen festen Rückstand, der mit THF gewaschen und getrocknet wurde, wobei ein blassgrüner Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 121 mg, quant.).

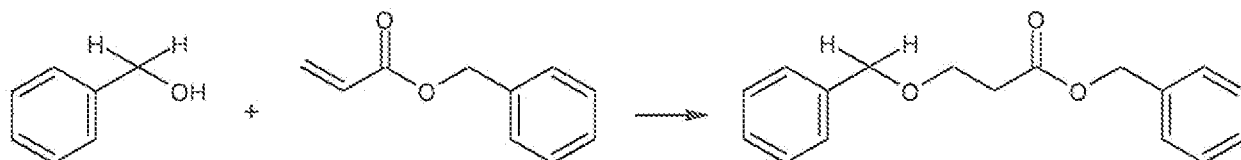
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6) δ : 8,42-8,29 (m, 2H), 7,63-7,54 (m, 4H), 7,49-7,35 (m, 1H), 5,97 (d, 6H), 3,84 (s, 0,3H), 3,69 (s, 1,7H), 3,64 (s, 9H), 3,37 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Aceton- d_6) δ : 163,25, 134,28, 132,58, 129,95, 129,35, 126,43, 126,31, 126,19, 91,06, 55,22, 54,48, 40,28.

Beispiele 7 bis 12, Vergleichsbeispiele 6 bis 10 – Photokatalyse "Oxa-En"

Die wie zuvor beschrieben hergestellten neuen erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (6) und jene der Vergleichsbeispiele (V1) bis (V5) wurden zunächst in einer photoinitierten Modellreaktion auf ihre Eignung als Photobasengeneratoren unter-

sucht. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils mittels Photo-DSC (Modell: DSC 204 F1 Phoenix der Fa. Netzsch) überwacht, und die dabei erzielten Umsätze wurden in der Folge anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der jeweils in CDCl_3 gelösten Reaktionsgemische bestimmt. Als Modellreaktion wurde eine Oxa-Michael-Addition zwischen einem Alkohol und einem Acrylat ausgewählt, konkret zwischen Benzylalkohol als Michael-Donor und Benzylacrylat als Michael-Akzeptor gemäß nachstehender Reaktion:



Zur Umsatzbestimmung wurde die chemische Verschiebung der beiden (im obigen Schema hervorgehobenen) Wasserstoffatome der Methylengruppe des Benzylalkohols herangezogen. Diese ergeben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils ein Singulett, dessen Peak für den als Edukt im Reaktionsgemisch enthaltenen Benzylalkohol bei 4,63 ppm, nach erfolgreicher Addition an die Acrylat-Doppelbindung jedoch zu 4,43 ppm hin tieffeldverschoben erscheint (während jener für die Methylengruppe des als Ester gebundenen Benzylalkohols jeweils bei über 5 ppm liegt).

Der prozentuelle Umsatz wurde folglich gemäß nachstehender Formel berechnet:

$$U (\%) = I_P / (I_P + I_E) \times 100$$

worin I_P für das Integral des Singulett-Peaks im Produkt (d.h. bei 4,43 ppm) und I_E für jenes des Peaks im Edukt (bei 4,63 ppm) stehen.

Die Reaktionsansätze der Modellreaktionen waren (als molare Mengen ausgedrückt) jeweils 1 Äqu. Benzylalkohol, 1 Äqu. Benzylacrylat, 2 Mol-% des potenziellen Photobasengenerators, 0,02 Mol-% 9,10-Dibutoxyanthracen (BAnt) als Photosensitizer sowie 2 Mol-% 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (Butylhydroxytoluol, BHT) als Radikalfänger. Jeweils 10 bis 15 mg der bei Raumtemperatur vermischten Formulierungen wurden in einen Aluminium-DSC-Tiegel eingefüllt und mit einem Quarzglas-Plättchen abgedeckt. Die Reaktionsgemische wurden in der Folge auf 80 °C erhitzt, danach bei dieser Temperatur 50 s lang mit der Quecksilbermitteldrucklampe des DSC-Geräts mit Licht einer Wellenlänge zwischen 320 nm und 500 nm (mit 133 mW/cm²) bestrahlt,

wonach die Temperatur weitere 850 s gehalten wurde und danach die Bestrahlung für 50 s und das Halten für weitere 850 s je einmal wiederholt wurden (d.h. die Reaktionsdauer betrug 2 x 15 min). Anschließend wurden die Reaktionsgemische kurz abgekühlt und in CDCl₃ gelöst, wonach ihre ¹H-NMR-Spektren aufgenommen wurden.

Die gemäß obiger Formel berechneten Umsätze waren wie in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	Verbindung	Umsatz (%)
Vergleichsbeispiel 6	(V1)	0
Beispiel 7	(1)	6
Beispiel 8	(2)	10
Beispiel 9	(3)	58
Beispiel 10	(4)	69
Beispiel 11	(5)	81
Beispiel 12	(6)	84
Vergleichsbeispiel 7	(V2)	0
Vergleichsbeispiel 8	(V3)	0
Vergleichsbeispiel 9	(V4)	0
Vergleichsbeispiel 10	(V5)	0

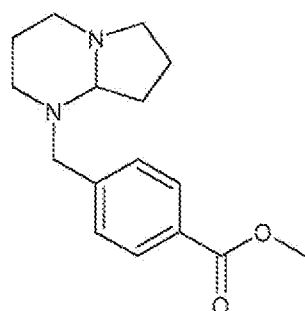
Daraus ist zunächst klar zu erkennen, dass keine der Vergleichssubstanzen in der Lage war, Umsätze zu generieren, d.h. bei Bestrahlung gespalten zu werden und die Michael-Additionsreaktion auszulösen. Das heißt, weder das unsubstituierte Triphenylphosphonium- noch das BINAP-Kation in Kombination mit erfindungsgemäßen Anionen noch das erfindungsgemäße Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-Kation in Kombination mit alternativen Anionen sind als Photobasengeneratoren geeignet.

Bei den erfindungsgemäßen Kombinationen aus Methoxy-substituierten Triphenylphosphonium-Kationen und Anionen von Phenyllessigsäure- oder Phenylpropionsäure-Derivaten zeigte sich einerseits, dass sowohl die Anzahl an Substituenten als auch deren Position die Reaktivität deutlich beeinflussen: Die ortho-Stellung der Methoxy-Gruppe an den Phenylresten von Verbindung (2), d.h. als Substituent R¹, ist gegenüber der para-Stellung von Verbindung (1) als Substituent R² zu bevorzugen. Allerdings lassen sich die damit erzielten Umsätze von 10 % bzw. nur 6 % durch Erhöhung der Substituentenanzahl auf zwei bzw. drei sogar vervielfachen: 58 % Umsatz wurden mit der Dimethoxy- und 69 % mit der Trimethoxy-substituierten Verbindung (3) bzw. (4) erhalten.

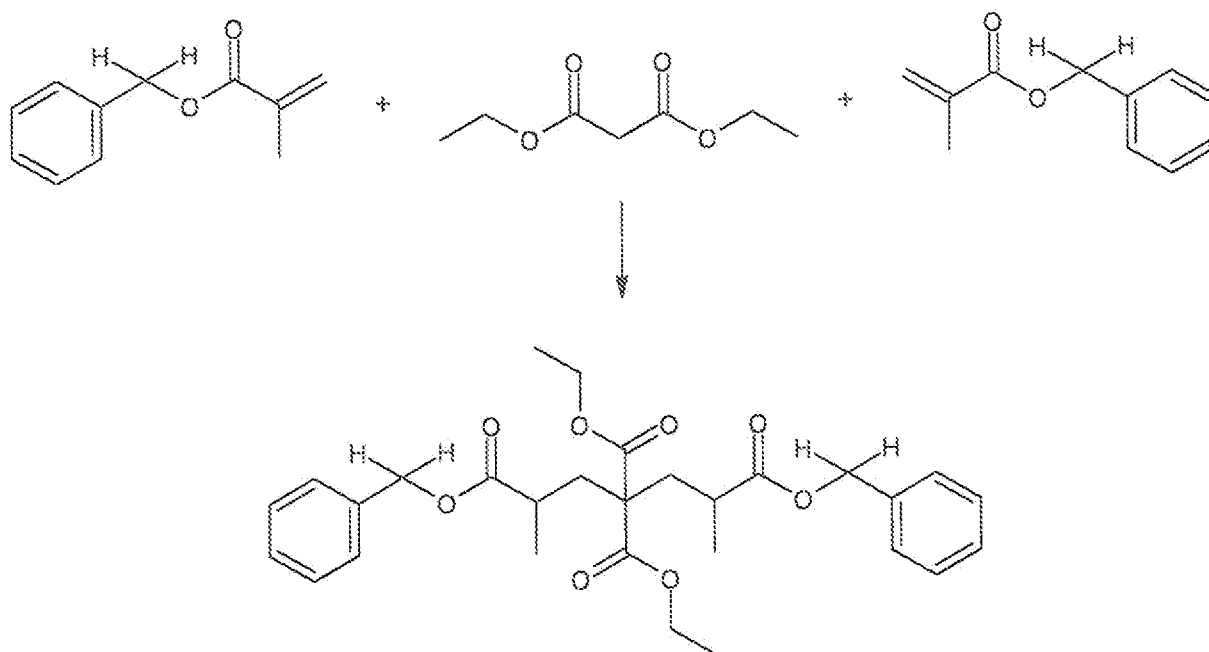
Andererseits ist aber auch zu erkennen, dass ein Ringschluss zwischen den beiden Benzolringen im aromatischen Anion die Eignung des Salzes als Photobasengenerator noch weiter verbessert: Jeweils in Kombination mit dem Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-Kation wurden mit dem 2-(Xanthon-2-yl)acetat-Anion 81 % und mit dem 2-(Thioxanthon-2-yl)acetat-Anion 84 % Umsatz für die Verbindungen (5) bzw. (6) erzielt. Daher gehen die Erfinder davon aus, dass auch mit einer chemischen Bindung, -CH₂-, -O-CH₂- -CH₂-O- oder -C(=O)- als Substituent X in Formel (I) ähnliche Ergebnisse erzielbar sein werden – wie auch mit einem längeren Alkylrest als Substituent R³ (wie z.B. Ethyl oder Propyl). Allerdings ist eine Erhöhung des Molekulargewichts des Photobasengenerators natürlich nicht zu bevorzugen, solange dadurch keine deutlich besseren Ergebnisse erzielbar sind.

Beispiel 13, Vergleichsbeispiel 11 – Photokatalyse "C-C"

Die neue erfindungsgemäße Verbindung (4) und ein bekannter Katalysator der C-C-Michaeladdition, nämlich CGI 1193 (von BASF) der nachstehenden Formel:



wurden in zu oben analogen Photo-DSC-Versuchen auf die damit erzielbaren Umsätze in einer Modellreaktion mit Diethylmalonat als Michael-Donor und erneut Benzylacrylat als Michael-Akzeptor gemäß nachstehender Reaktion untersucht:



Zur Umsatzbestimmung wurde hier die chemische Verschiebung der beiden (im obigen Schema hervorgehobenen) Wasserstoffatome der Benzylmethylengruppe von Benzylacrylat im Edukt und im Produkt herangezogen.

Die Reaktionsansätze waren in diesem Fall jeweils 1 Äqu. Diethylmalonat, 2 Äqu. Benzylacrylat, 2 Mol-% von Verbindung (4) bzw. CGI 1193, 0,02 Mol-% BAnt als Photosensitizer sowie 2 Mol-% BHT als Radikalfänger. Die Reaktionsbedingungen waren für Beispiel 13 dieselben wie zuvor (80 °C, 2 x 50 s Belichtung, jeweils gefolgt von 850 s Halten der Temperatur. Die aus den ¹H-NMR-Spektren errechneten Umsätze sind in der nachstehenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel	Verbindung	Umsatz (%)
Vergleichsbeispiel 11	CGI 1193	45
Beispiel 13	(4)	79

Die neue erfindungsgemäße Verbindung (4) übertraf somit die bekannte Verbindung als Photobasengenerator in Bezug auf den Reaktionsumsatz um 75 %, was ihre ausgezeichnete Eignung auch als Katalysator von C-C-Michaeladditionen belegt.

Beispiel 14 – Reaktionstemperatur

Da anzunehmen war, dass die Umsätze durch eine Erhöhung der Konzentration des Photobasengenerators, des Sensitizers bzw. der Reaktionstemperatur noch gesteigert werden können, haben die Erfinder weitere Photo-DSC-Versuche mit Verbindung (4), mit der zuvor in den Oxa-En-Versuchen ein Umsatz von 69 % erzielt wurde, durchgeführt.

Dabei wurde die Konzentration des Photobasengenerators von 2 auf 5 Mol-% und jene des Sensitizers von 0,02 auf 1 Mol-% erhöht und die Temperatur bei jedem Ansatz ausgehend von Raumtemperatur (25 °C) in Schritten von jeweils 25 °C auf 150 °C erhöht. Die erneut aus den jeweiligen ¹H-NMR-Spektren wie oben beschrieben berechneten Umsätze sind in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben und in Fig. 1 grafisch dargestellt.

Tabelle 3

Temperatur (°C)	Umsatz (%)
25	20
50	52
75	87
100	83
125	74
150	48

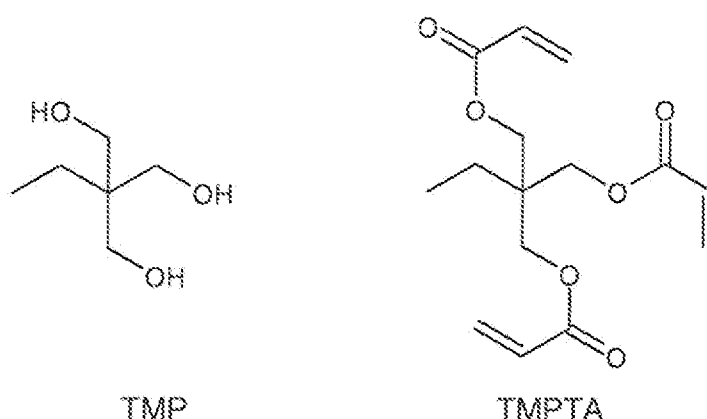
Aus diesen Ergebnissen lässt sich einerseits schließen, dass die optimale Reaktionstemperatur für dieses Reaktionsgemisch in einem Bereich zwischen 80 °C und 90 °C liegen dürfte. Andererseits zeigt sich, dass der Reaktionsumsatz vor allem durch die Konzentrationserhöhung des Photobasengenerators im Vergleich zu den mit Verbindungen

dung (4) zuvor in Beispiel 10 erzielten 69 % deutlich, nämlich um mehr als 25 %, gesteigert werden konnte.

Daraus kann weiters abgeleitet werden, dass sich auch die nur einfach Methoxy-substituierten Verbindungen (1) und (2), die unter den obigen Reaktionsbedingungen der Beispiele 7 und 8 vergleichsweise schlechte Ergebnisse geliefert hatten, nach einer Optimierung der Parameter durchaus auch industriell als Photobasengeneratoren einsetzbar sein können. Dies gilt natürlich auch für ortho/para-disubstituierte Varianten, die bislang noch nicht getestet wurden – insbesondere in Kombination mit einem ringgeschlossenen Anion der Formel (I).

Beispiel 15 – Photopolymerisation

Zur Bestätigung der Eignung der erfindungsgemäßen Photobasengeneratoren für die Herstellung von Photopolymeren wurde zunächst ein weiteres Photo-DSC-Experiment unter Verwendung von multifunktionellen Monomeren durchgeführt. Konkret wurde ein Reaktionsgemisch aus 1 Äqu. Trimethylolpropan (TMP), 1 Äqu. Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA), 5 Mol-% der Verbindung (4), 2 Mol-% BHT als Radikalfänger sowie BAnt als Photosensitizer hergestellt, dessen Menge nun jedoch wieder auf 0,02 Mol-% verringert wurde. Die Reaktionstemperatur wurde hingegen auf 100 °C erhöht.



Wie in Fig. 2 zu erkennen, wurde bereits wenige Sekunden nach Beginn der Belichtung eine starke Exothermie verzeichnet, die nach etwas mehr als einer Minute wieder völlig abgeklungen war, was den vollständigen Umsatz der Reaktanden anzeigt.

Somit konnte mit dem erfindungsgemäßen Photobasengenerator (4) das entsprechende Photopolymer in äußerst kurzer Zeit hergestellt werden.

Beispiel 16 – Photopolymerisation zur Herstellung einer Beschichtung

Ein Reaktionsgemisch aus 1 Äqu. TMP, 1 Äqu. TMPTA, 2 Mol-% der Verbindung (4), 2 Mol-% BHT als Radikalfänger und 0,02 Mol-% BAnt als Photosensitizer wurde mit einer Rakel in einer Schichtdicke von 100 µm auf eine Glasplatte aufgetragen.

Diese wurde in einem UV-Ofen INTELLI-RAY 600 von Uvitron International auf 80 °C erhitzt und mit der Quecksilber-Breitband-UV-Lampe des Ofens mit UV-Licht mit 320-500 nm bestrahlt. Bereits nach einer Belichtungsdauer von nur 1 min wurde eine harte transparente Beschichtung auf der Glasplatte erhalten.

Beispiele 17 bis 20, Vergleichsbeispiele 12 und 13

Zur näheren Bestimmung der Reaktionsparameter der obigen Photopolymerisationsreaktion wurden weitere Photo-DSC-Versuche mit zu Beispiel 16 analogen Reaktionsgemischen aus 1 Äqu. TMP, 1 Äqu. TMPTA, 2 Mol-% des jeweiligen Photobasengenerators, 2 Mol-% BHT als Radikalfänger und 0,02 Mol-% BAnt als Photosensitizer unternommen.

Untersucht wurde die Leistungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (4), d.h. die an unterschiedlichen Positionen bzw. mit einer unterschiedlicher Anzahl an Methoxygruppen substituierten Tris(methoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionate, sowie jene aus den Vergleichsbeispielen 3 und 4 mit unterschiedlichen Anionen, d.h. Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphoniumtetraphenylborat (V3) und Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphoniumphenylglyoxylat (V4).

Aus den entsprechenden Photo-DSC-Diagrammen wurden die Peakfläche (J/g) als Maß für den erzielten Umsatz, die Peakhöhe (mW/mg) als Maß für die Polymerisationsrate und die Zeit bis zum Erreichen von 95 % des Umsatzes, t_{95} (s), als Maß für die Geschwindigkeit, mit der die Gesamtreaktion abläuft, bestimmt. Die Ergebnisse sind in der umseitigen Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Beispiel	Verbindung	Fläche (J/g)	Höhe (mW/mg)	t ₉₅ (s)
Vergleichsbeispiel 12	(V3)	233	10,3	48,2
Vergleichsbeispiel 13	(V4)	155	5,3	52,5
Beispiel 17	(1)	328	19,3	40,1
Beispiel 18	(2)	299	18,3	38,6
Beispiel 19	(3)	311	18,7	39,0
Beispiel 20	(4)	326	20,7	38,7

Auf ersten Blick ist zu erkennen, dass auch die beiden Vergleichssubstanzen, die in den obigen Vergleichsbeispielen 8 und 9 als Katalysatoren der Oxa-En-Michael-Addition zwischen Benzylalkohol und Benzylacrylat keinerlei Umsatz generieren konnten, nun als Photobasengeneratoren Aktivität zeigten. Allerdings wurden sie von den vier erfindungsgemäßen Verbindungen in allen Belangen deutlich übertroffen. Letztere ergaben nämlich rund 1,5- bzw. 2-mal so große Peakflächen, eine rund 2- bzw. 4-mal so große Peakhöhe sowie um rund 20 % kürzere Zeiten für t₉₅, was zeigt, dass sie in einem kürzeren Zeitraum klar höhere Umsätze zu generieren imstande waren.

Im Vergleich zu den obigen Ergebnissen der Photo-DSC-Versuche für die Reaktion zwischen Benzylalkohol und Benzylacrylat war freilich nicht nur erstaunlich, dass nun auch (V3) und (V4) als Photobasengeneratoren wirkten, sondern auch, dass alle vier erfindungsgemäßen Verbindungen in den vorliegenden Beispielen 17 bis 20 vergleichbare Ergebnisse lieferten: Sie unterschieden sich keinem der drei Parameter um mehr als 10 %, obwohl die in den früheren Beispielen 7 bis 10 erzielten Umsätze enorm variiert hatten (6 %, 10 %, 58 % bzw. 69 % Umsatz).

Ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen, nehmen die Erfinder an, dass beides auf den Trommsdorff-Effekt oder Gel-Effekt zurückzuführen ist, durch den es im Verlauf von Polymerisationen mit zunehmendem Umsatz zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit kommt, da mit der gleichzeitig zunehmenden Viskosität des Reaktionsgemischs die Reaktionswärme immer schlechter abgeführt werden kann, wo-

durch die exotherme Polymerisationsreaktion einen Anstieg der Temperatur bewirkt. Dieser Effekt ist natürlich vor allem bei Polymerisationen in Masse, also ohne die Verdünnungswirkung eines Lösungsmittels, zu beobachten.

Jedenfalls belegen auch diese Ergebnisse die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Kombinationen der Formel (I) aus Methoxy-substituierten Triphenylphosphonium-Kationen und den Anionen definierter Phenylessigsäure- oder Phenylpropionsäure-Derivate gegenüber ähnlichen anderen Salzen, deren Kation und/oder Anion nicht der Definition gemäß vorliegender Erfindung entspricht.

Beispiel 21 – Hot Lithographie

Aufgrund des Umstands, dass für die gesteteten Reaktionsgemische relativ hohe Reaktionstemperaturen erforderlich bzw. zu bevorzugen waren, eignen sich diese außerordentlich gut für 3D-Druck mittels Hot Lithographie, d.h. schichtweise Belichtung der flüssigen Gemische mit einem Laser unter Erhitzen auf erhöhte Temperaturen zur Herstellung von dreidimensionalen Photopolymeren mit vordefinierter Form und Struktur.

Hierfür wurden vier Versuche mit jeweils dem gleichen Reaktionsgemisch wie in Beispiel 16, d.h. 1 Äqu. TMP, 1 Äqu. TMPTA, 2 Mol-% der Verbindung (4), 2 Mol-% BHT und 0,02 Mol-% BAnt durchgeführt. Die ersten drei wurden in einem Cubicure Calligra 200® Hot Lithography System auf 80 °C erhitzt und mit einem 375-nm-Laser (60 mW) mit 200 mm/s Scanrate schichtweise mit einer Schichtdicke von 50 µm zu dreidimensionalen Körpern gehärtet. Fotos der so erhaltenen Formkörper sind in den Fig. 3 und 4 abgebildet.

Zunächst wurde eine volle quadratische Pyramide (Fig. 3A) und danach ein hohler Würfel (Fig. 3B) hergestellt. Danach wurde eine hohle Pyramide hergestellt, die in Fig. 3C und Fig. 4 zu sehen ist, wobei in Fig. 4A jener Bereich einer der vier Streben markiert ist, von dem in Fig. 4B eine vergrößerte Ansicht dargestellt ist, aus der hervorgeht, dass die im 3D-Druck nacheinander einzeln gehärteten Schichten sogar mit freiem Auge zu erkennen sind.

Abschließend wurde mit einem ähnlichen System wie dem Cubicure Caligma 200®, nämlich dem Blue Printer 10, der eine Ikarus II-Light-Engine von IN-VISION mit einer Wellenlänge von 385 nm und einem Pixelpitch von 50 µm umfasst und somit zu DLP-Hot Lithographie in der Lage ist, aus dem gleichen Reaktionsgemisch wie oben eine in Fig. 5A und in Fig. 5B (etwas größer) dargestellte komplexere Würfelform 3D-gedruckt.

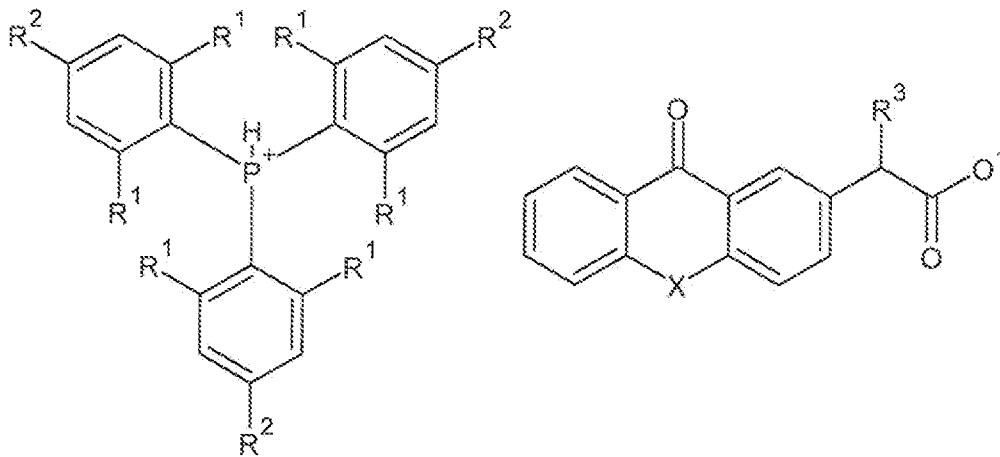
Der Druck erfolgte dabei wiederum bei 80 °C mit einer Belichtungszeit von 18 s und einer Intensität von 75 mW/cm². In diesem Fall kam jedoch Digital Light Processing, kurz DLP, zum Einsatz, bei dem das Licht anstelle des Lasers mit einem Projektor oder Beamer mithilfe reflektiver Mikrospiegel auf das zu härtende Reaktionsgemisch gelenkt wird.

In den Fig. 6A und 6B sind lichtmikroskopische Aufnahmen dieses komplexen Hohlwürfels mit unterschiedlicher Vergrößerung zu sehen, aus denen die hohen Auflösungen dieses 3D-Druckverfahrens hervorgehen.

Alle vier Versuche belegen – wie auch die übrigen Beispiele – jedenfalls klar die Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salze gemäß Formel (I) als Photobasengeneratoren.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung eines Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salzes der nachstehenden Formel (I) als Photobasengenerator in einer zumindest eine Art von Monomeren umfassenden photopolymerisierbaren Zusammensetzung zur Herstellung von Photopolymeren mittels Härtung der Zusammensetzung durch Bestrahlung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge:



worin die R^1 und R^2 jeweils unabhängig aus $-H$ und $-OCH_3$ ausgewählt sind, wobei an jedem der drei Phenylreste zumindest einer von R^1 und R^2 für $-OCH_3$ steht, und worin R^3 aus $-H$ und $-CH_3$ ausgewählt ist und X entweder fehlt oder aus einer chemischen Bindung, $-CH_2-$, $-O-CH_2-$, $-CH_2-O-$, $-C(=O)-$, $-O-$ und $-S-$ ausgewählt ist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass an jedem der drei Phenylreste zumindest ein R^1 für $-OCH_3$ steht.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphonium-Kation des Salzes das Kation eines der folgenden Triphenylphosphine ist: Tris(2-methoxyphenyl)phosphin, Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphin oder Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass X fehlt oder aus einer chemischen Bindung, $-O-$ und $-S-$ ausgewählt ist.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Carboxylat-Anion des Salzes das Anion einer der folgenden Carbonsäuren ist: 2-(3-Benzoylphenyl)propionsäure oder -essigsäure, 2-(Xanthon-2-yl)propionsäure oder -essigsäure oder 2-(Thioxanthon-2-yl)propionsäure oder -essigsäure.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Photobasengenerator aus den folgenden Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salzen ausgewählt ist: Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat, Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat, Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphonium-2-(xanthon-2-yl)acetat, Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(xanthon-2-yl)acetat, Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphonium-2-(thioxanthon-2-yl)acetat und Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(thioxanthon-2-yl)acetat.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die photopolymerisierbare Zusammensetzung auf ein Substrat aufgetragen und durch Bestrahlung zu einer Beschichtung gehärtet wird oder in einem generativen Fertigungsverfahren mittels schichtweiser Bestrahlung zu einem dreidimensionalen Gegenstand gehärtet wird, wobei die Härtung jeweils gegebenenfalls unter Erhitzen durchgeführt wird und wobei gegebenenfalls das erhaltene Photopolymer einer thermischen Nachbehandlung unterzogen wird.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als generatives Fertigungsverfahren Hot Lithographie unter Erhitzen auf Temperatur von zumindest 50 °C oder zumindest 70 °C oder zumindest 80 °C durchgeführt wird.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der photopolymerisierbaren Zusammensetzung zumindest zwei Arten von durch Michael-Additionsreaktionen polymerisierbaren Monomeren eingesetzt werden.

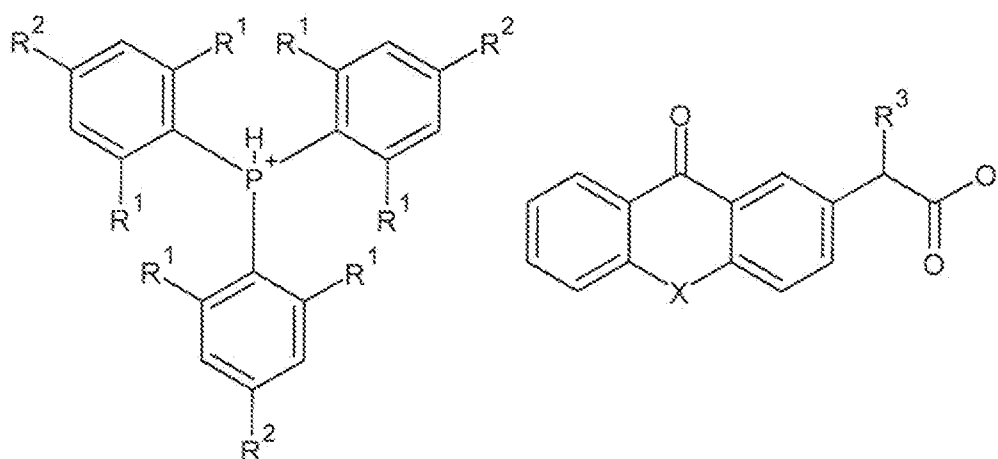
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere durch Oxa-En-Additionen, Oxa-In-Additionen oder C-C-Additionsreaktionen von C-H-aktiven Verbindungen, vorzugsweise durch Oxa-En-Additionen, polymerisierbar sind.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kombination von (Meth)acrylaten oder (Meth)acrylamiden und Alkoholen als Monomere, vorzugsweise ohne Lösungsmittel in Masse eingesetzt wird.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die photopolymerisierbare Zusammensetzung weiters zumindest einen Photosensitizer, vorzugsweise 9,10-Dibutoxyanthracen, und/oder zumindest einen Radikalfänger, vorzugsweise 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (Butylhydroxytoluol, BHT), umfasst.

13. Photopolymer, das durch Härtung einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 beschrieben erhältlich ist.

14. Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salz der nachstehenden Formel (I)

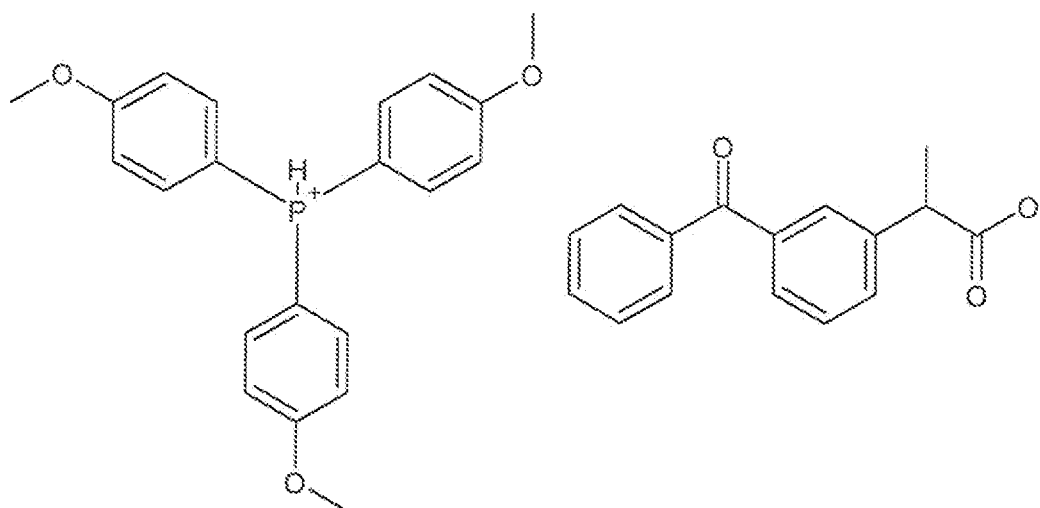


(I)

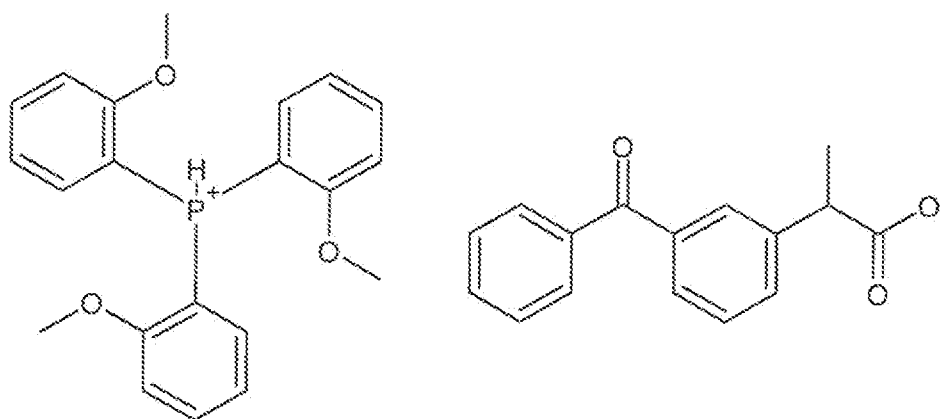
worin die R^1 und R^2 jeweils unabhängig aus -H und -OCH₃ ausgewählt sind und worin R^3 aus -H und -CH₃ ausgewählt ist und X entweder fehlt oder aus -O- und -S- ausgewählt ist,

wobei das Salz aus der aus den folgenden bestehenden Gruppe ausgewählt ist:

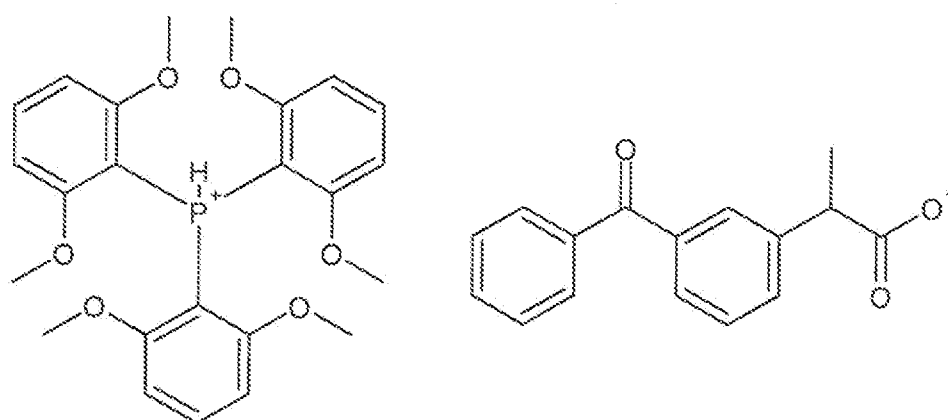
Tris(4-methoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (1):



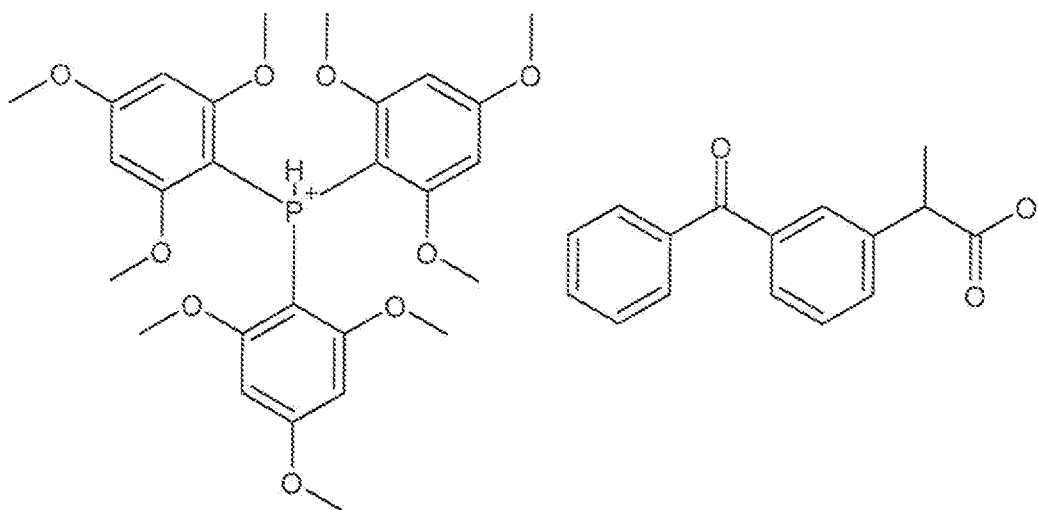
Tris(2-methoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (2):



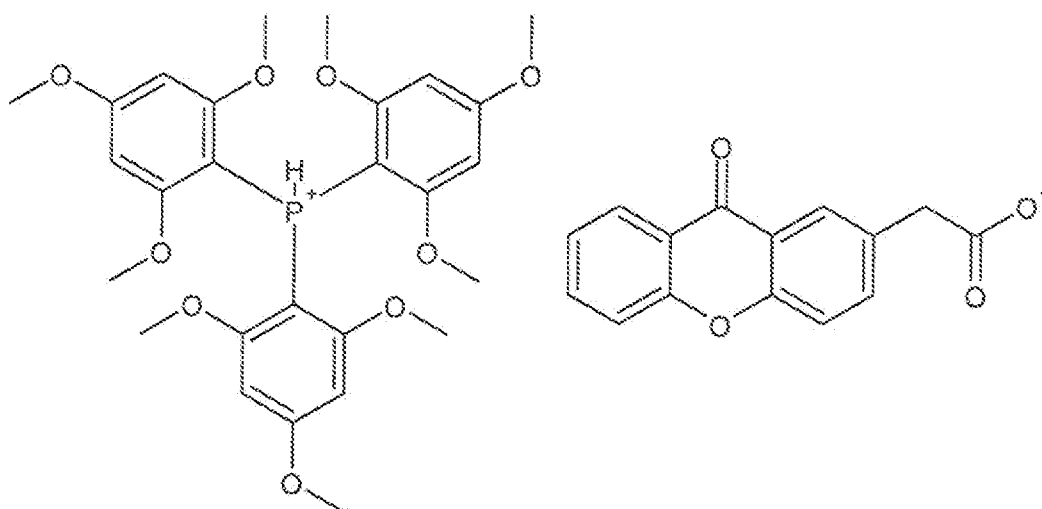
Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (3):



Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(3-benzoylphenyl)propionat (4):

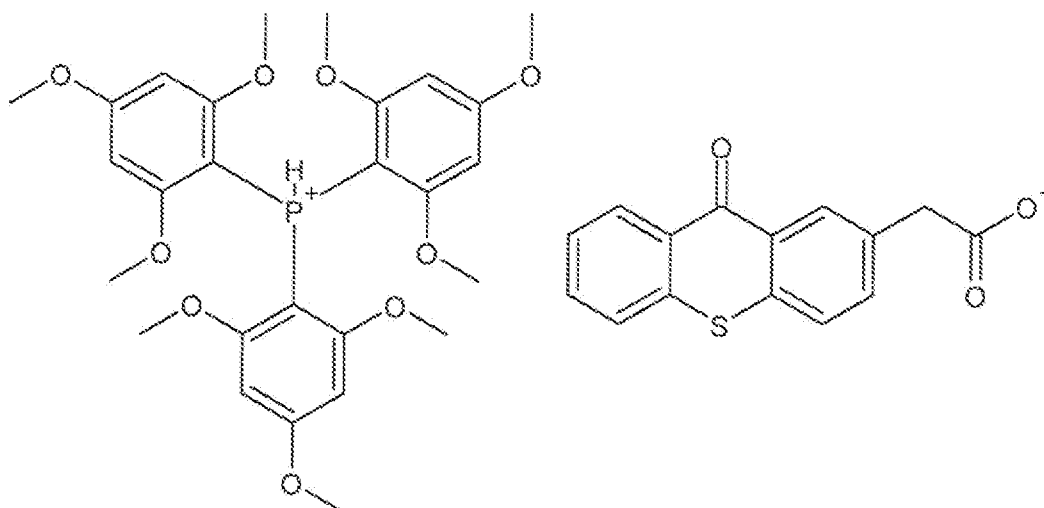


Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(xanthon-2-yl)acetat (5):



und

Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphonium-2-(thioxanthon-2-yl)acetat (6):

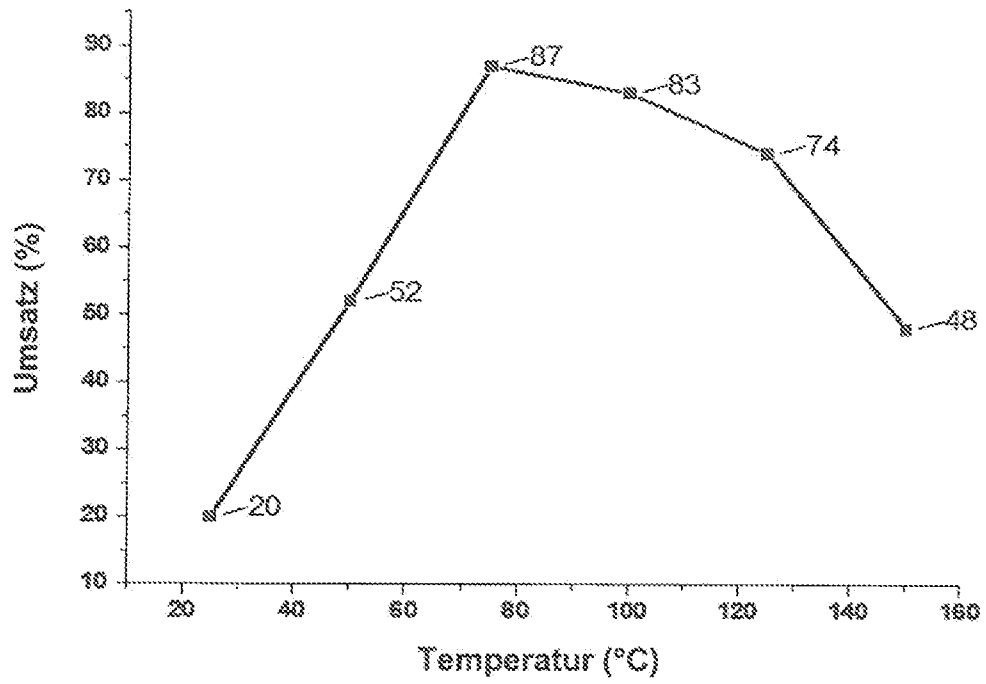


15. Verwendung eines Triphenylphosphoniumcarboxylat-Salzes nach Anspruch 14 als Photobasengenerator in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von Photopolymeren.

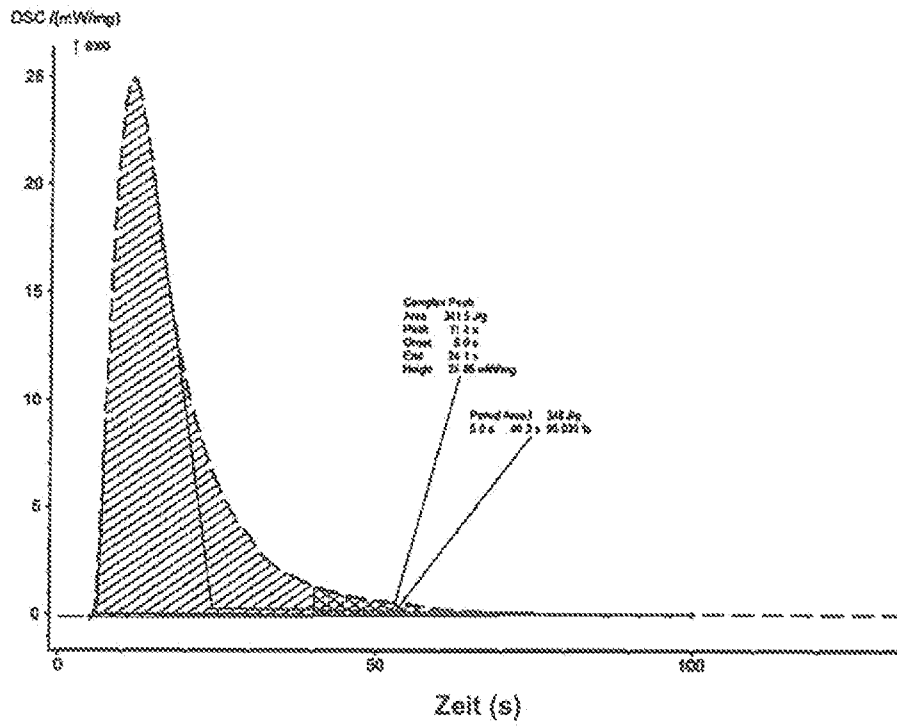
Wien am 07. August. 2023



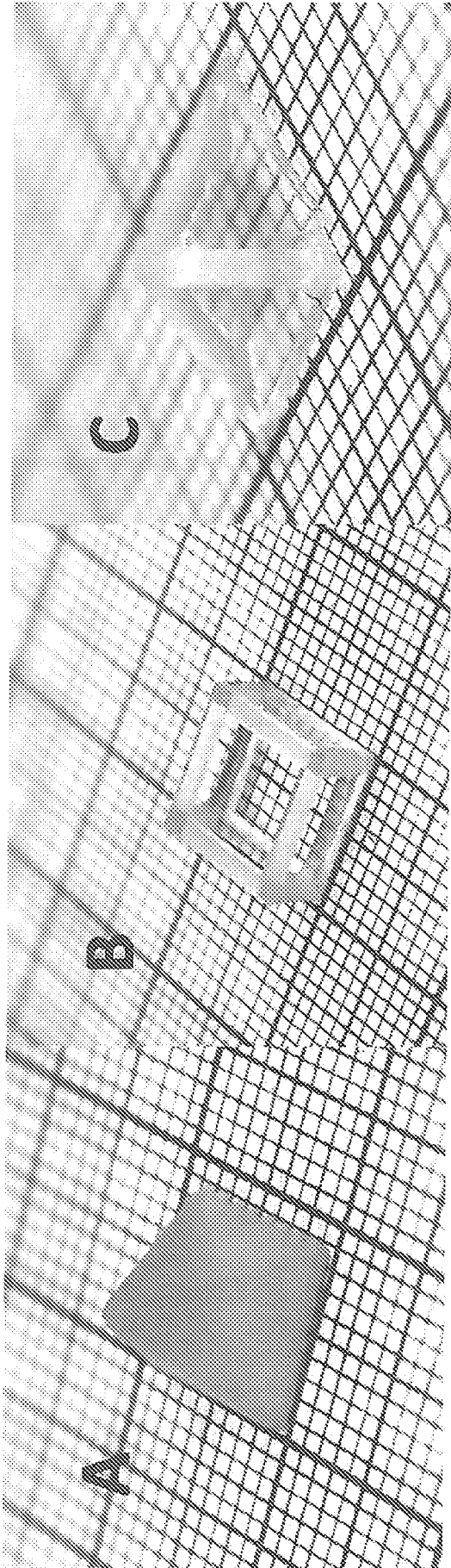
Dipl. Ing. Dr. A. Kolar
Ausweis Nr. 396



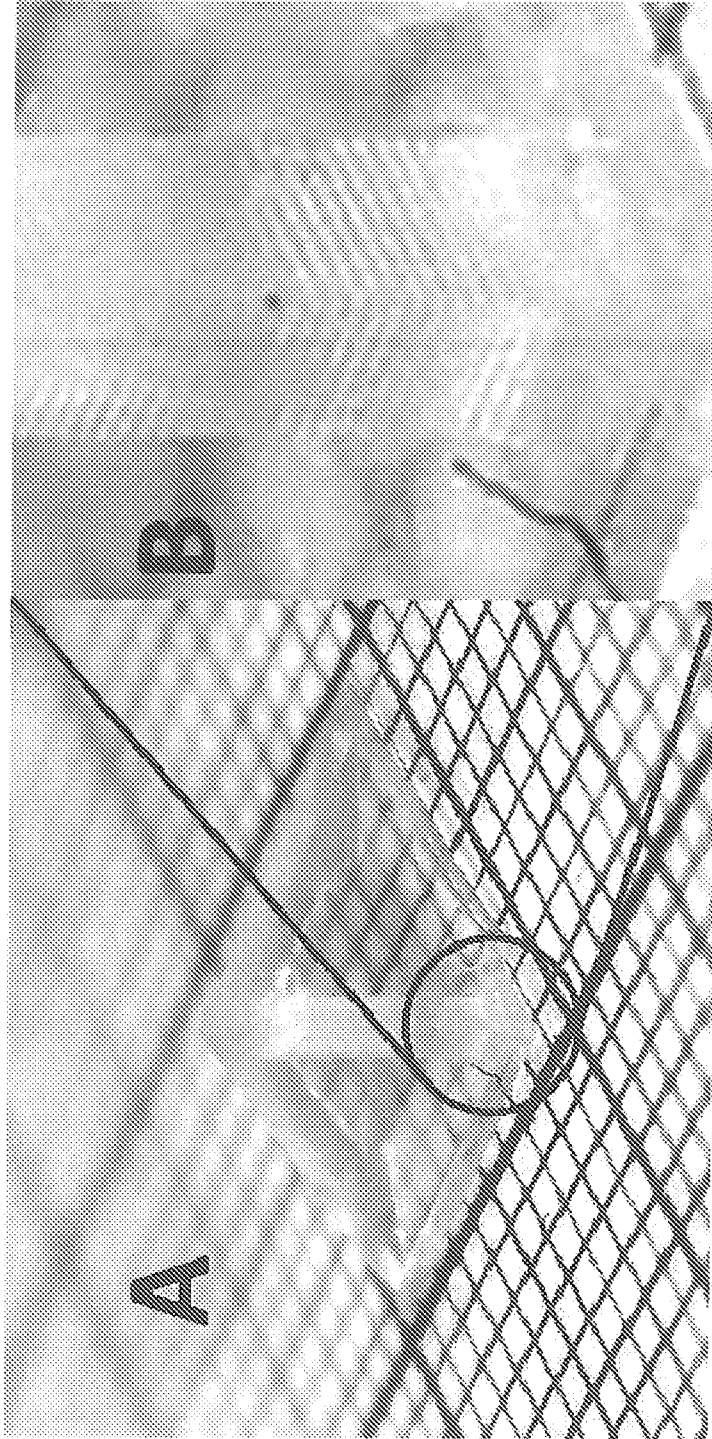
Figur 1



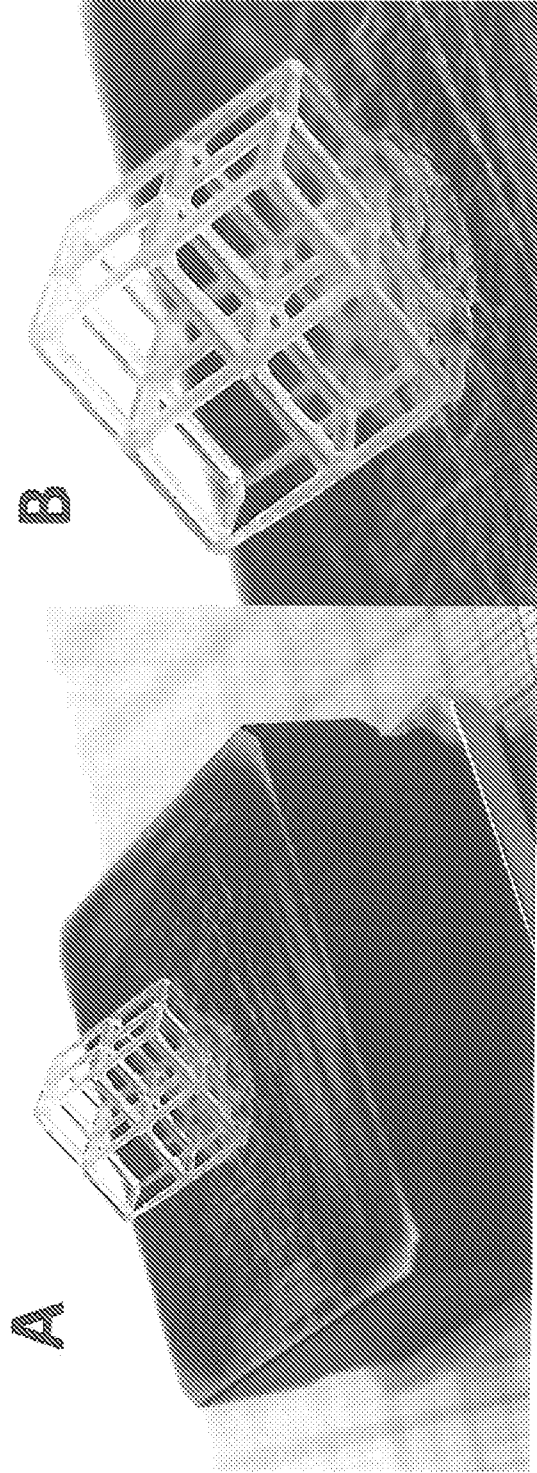
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5

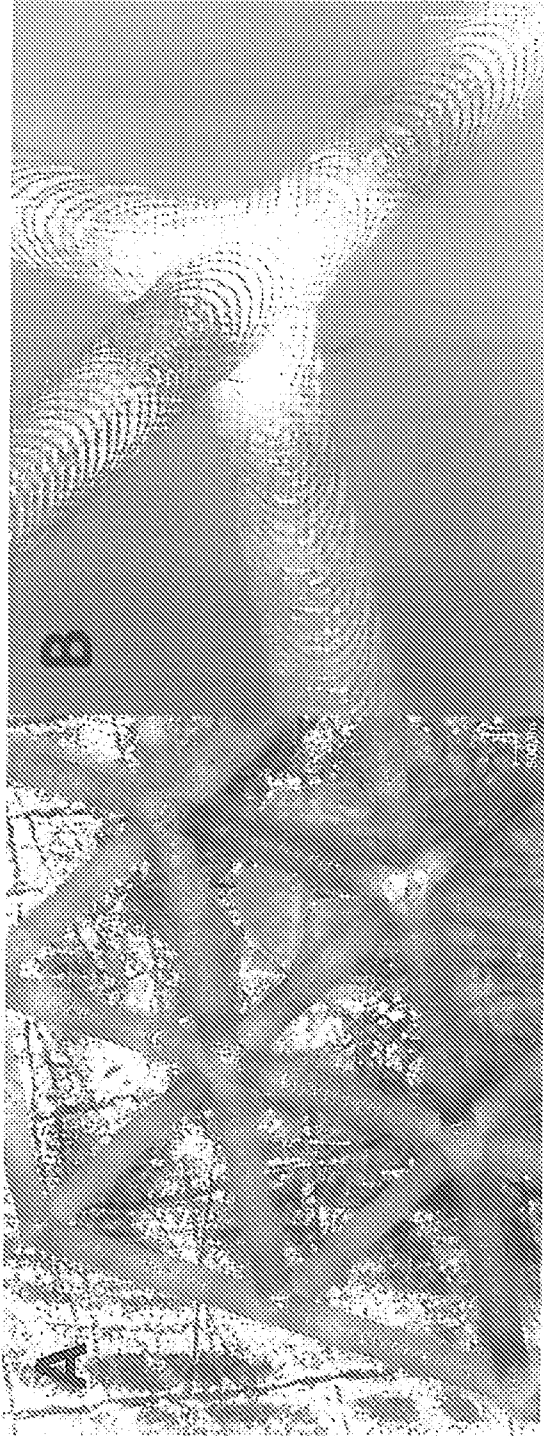


Figure 6

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
C08F 2/46 (2006.01); **C08F 2/48** (2006.01); **C08F 2/50** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:
C08F 2/46 (2013.01); **C08F 2/48** (2023.08); **C08F 2/50** (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
 C08F

Konsultierte Online-Datenbank:
 EPODOC, WPI, Volltextpatentdatenbanken, Nicht-Patentliteratur

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **07.08.2023** eingereichten Ansprüchen **1-15** erstellt.

Kategorie*)	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	EP 0403096 A2 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 19. Dezember 1990 (19.12.1990) Chapters: Summary of the invention, Detailed description of the invention, Claims	1-15
A	EP 0290133 A2 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 09. November 1988 (09.11.1988) Chapters: Summary of the invention, Detailed description of the invention, Claims	1-15
A	US 5888700 A (WEST PAUL RICHARD [US], GURNEY JEFFERY ALLEN [US]) 30. März 1999 (30.03.1999) Chapters: Summary of the invention, Detailed description of the invention, Claims	1-15
A	US 5973020 A (KERR III STUART R [US], BEATY REESHMAH L [US]) 26. Oktober 1999 (26.10.1999) Chapters: Summary of the invention, Detailed description of the invention, Claims	1-15

Datum der Beendigung der Recherche: 20.02.2024	Seite 1 von 1	Prüfer(in): MOSCHINGER Michael
---	---------------	-----------------------------------

*) **Kategorien** der angeführten Dokumente:

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.	A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.
Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.	P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein „ älteres Recht “ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.