

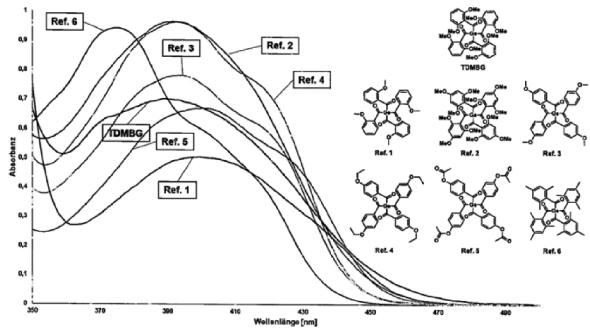
## (12) Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: A 80/2022 (51) Int. Cl.: C07F 7/30 (2006.01)  
(22) Anmeldetag: 29.03.2022 C08F 2/50 (2006.01)  
(43) Veröffentlicht am: 15.07.2023 C08F 4/72 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen: EP 1905415 B1 EP 1905413 A1 EP 3150641 B1	(71) Patentanmelder: Technische Universität Wien 1040 Wien (AT)
	(72) Erfinder: Baudis Stefan Dipl.-Ing. Dr. techn. 1230 Wien (AT) Haas Michael Dipl.-Ing. Dr. 8051 Graz-Gösting (AT) Leutgeb Lukas Philipp Dipl.-Ing. 1090 Wien (AT) Liska Robert Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. 2123 Schleinbach (AT)
	(74) Vertreter: Häupl & Ellmeyer KG, Patentanwaltskanzlei 1070 Wien (AT)

### (54) Verwendung von Tetrakisacylgermanen als Photoinitiatoren

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german als radikalischer Photoinitiator in photopolymerisierbaren Monomer- oder Präpolymer-Zusammensetzungen, wobei die Polymerisation der Zusammensetzungen durch Belichtung mit einer Wellenlänge von zumindest 440 nm initiiert wird.



Figur 1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines speziellen Tetrakisacylgermans als radikalischer Photoinitiator.

## STAND DER TECHNIK

Neben anderen Germanium-hältigen Verbindungen sind auch Acylgermane seit einiger Zeit als Photoinitiatoren bekannt. Nach mehreren Publikationen, in denen die Eignung von Mono-, Di- und Triacylgermanen als Photoinitiatoren beschrieben werden, wurde vor mehreren Jahren in EP 3.150.641 A1 auch die Verwendung von Tetraacyl- ( $m = 0$ ) bzw. Tetrakisacyl- ( $m > 0$ ) -Germanen der nachstehenden Formel zu diesem Zweck offenbart:



worin

Ar ein mono- oder polzyklischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 18 Ringkohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome im Ring enthält, vorzugsweise ein aromatischer C<sub>6-10</sub>-Rest, noch bevorzugter Phenyl, Pyridyl, Naphthyl, Anthryl oder Anthrachinonyl, ist;

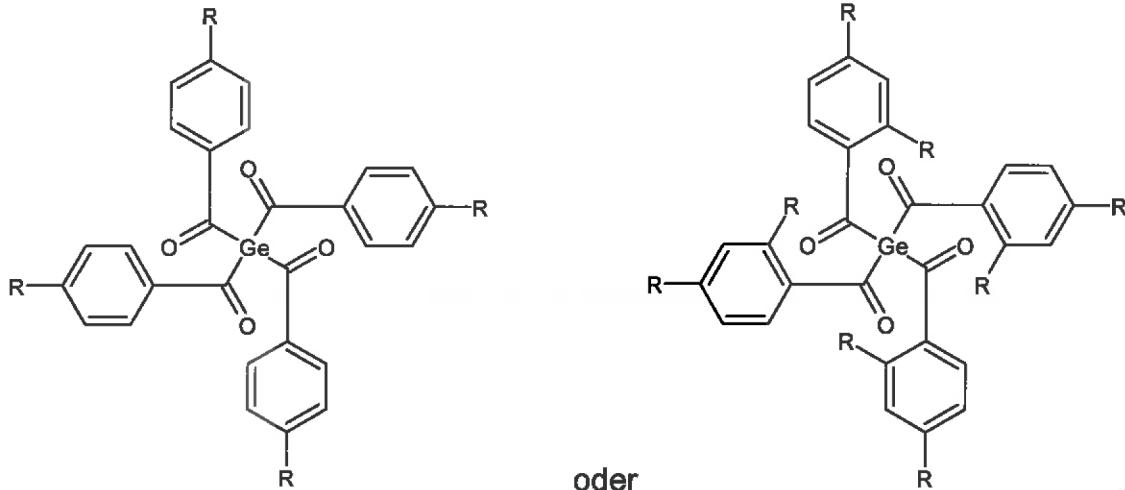
m eine ganze Zahl von 0 bis 5 und nicht größer als die Anzahl der substituierbaren Wasserstoffatome in Ar, vorzugsweise 1 bis 3, ist;

R Halogen, NR<sup>1</sup><sub>2</sub>, OH, OSiR<sup>2</sup><sub>3</sub>, (C=O)R<sup>3</sup>, CN, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, COOR<sup>4</sup>, ein linearer, verzweigter oder zyklischer C<sub>1-20</sub>-Alkyl-, -Alkenyl-, -Alkoxy- oder -Alkenoxy-Rest, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist und gegebenenfalls eine, vorzugsweise endständige, radikalisch polymerisierbare Gruppe, noch bevorzugter Vinyl, Methacrylat, (Meth)acrylamid oder N-Alkylacrylamid, enthält, oder =O ist, wobei R vorzugsweise NR<sup>1</sup><sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> oder ein linearer C<sub>1-3</sub>-Alkyl- oder -Alkoxy-Rest ist, worin

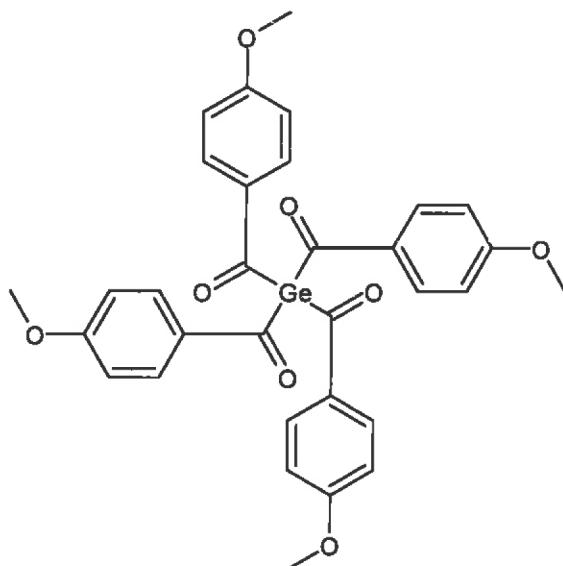
R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> jeweils unabhängig H oder ein linearer oder verzweigter C<sub>1-12</sub>-Alkyl-, vorzugsweise C<sub>1-8</sub>-Alkyl-, Rest sind und

R<sup>4</sup> H, ein linearer oder verzweigter C<sub>1-12</sub>-, vorzugsweise C<sub>1-8</sub>-Alkyl-, Rest, oder SiR<sup>5</sup><sub>3</sub> ist, worin R<sup>5</sup> ein linearer oder verzweigter C<sub>1-10</sub>-Alkyl-, vorzugsweise C<sub>1-5</sub>-Alkyl-, Rest ist.

Weiters wird besonders bevorzugt, dass, wenn Ar ein Phenyl-Rest ist und m = 1 ist, sich der einzige Rest R in para-Stellung zur Anbindungsstelle der Carbonylgruppe befindet, und wenn m = 2 oder 3 ist, sich die Reste R in ortho- und para-Stellung dazu befinden, wie dies nachstehend für m = 1 bzw. 2 dargestellt ist (wobei für m = 3 der dritte Rest R ebenfalls in ortho-Stellung zur Carbonylgruppe stünde):

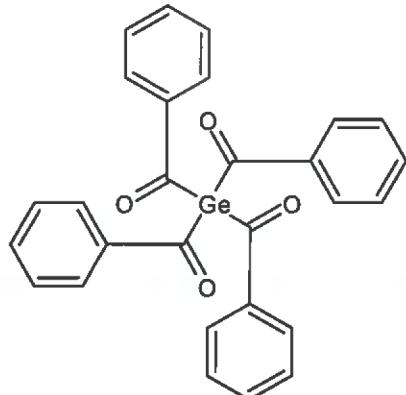


Noch bevorzugter wird für m = 1 und für R eine Elektronendonorguppe, insbesondere Alkoxy, offenbart. Allerdings sei auch das Absorptionsmaximum zu berücksichtigen, für das ein Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm und vor allem ein Bereich von 400 bis 550 nm bevorzugt wird und das anhand der Auswahl der Substituenten R steuerbar ist. Aus diesem Grund werden Tetrakis(4-methoxy)benzoylgerman:

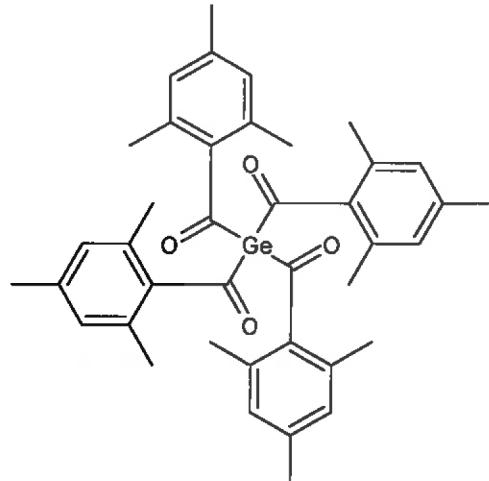


Tetrakis(4-methoxy)benzoylgerman

sowie, der obigen Bevorzugung von  $m = 1$  zum Trotz, auch unsubstituiertes Tetra-benzoylgerman als besonders bevorzugt offenbart, wonach in den Beispielen allerdings neben Tetra-benzoylgerman nicht Tetrakis(4-methoxy)-, sondern Tetrakis(2,4,6-trimethyl)benzoylgerman (oder: Tetramesitoylgerman) hergestellt und getestet wurde:



Tetrabenzoylgerman



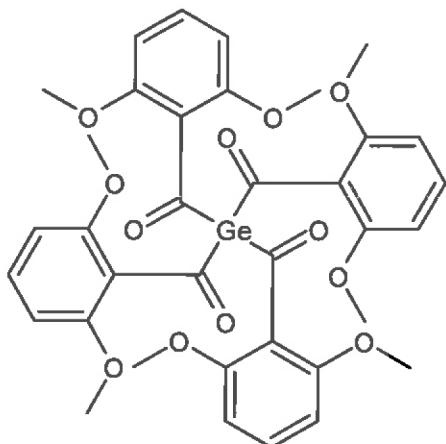
Tetrakis(2,4,6-trimethyl)benzoylgerman

In letzterer Verbindung stellen die drei Methylgruppen in den vier Mesitylresten zwar ebenfalls Elektronendonorguppen, allerdings schwächere als Alkoxygruppen dar. In den Beispielen von EP 3.150.641 A1 wurde schließlich die Eignung als Photoinitiator sowohl für Tetrabenzoylgerman als auch für Tetrakis(2,4,6-trimethyl)benzoylgerman bestätigt – allerdings ohne Angabe des Wellenlängenbereichs, der zur Härtung der diese Verbindungen als Photoinitiatoren enthaltenden polymerisierbaren Zusammensetzungen eingesetzt wurde.

Vor diesem Hintergrund war das Ziel der vorliegenden Erfindung andere Tetrakisacylgermane zu synthetisieren, die sich ebenfalls oder sogar besser als radikalische Photoinitiatoren eignen.

## OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Dieses Ziel erreicht die Erfindung in einem ersten Aspekt durch Bereitstellung der Verwendung von Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german der nachstehenden Formel (I):



(I)

als radikalischer Photoinitiator in photopolymerisierbaren Monomer- oder Präpolymer-Zusammensetzungen, wobei die Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, dass die Polymerisation der Zusammensetzungen durch Belichtung mit einer Wellenlänge von zumindest 440 nm initiiert wird.

Zwar stellt die obige Verbindung der Formel (I) ein Tetrakisacylgerman mit einer in EP 3.150.641 A1 als bevorzugt offenbarten Alkoxy-Gruppe als Substituenten dar, allerdings sind bisher keine Experimente bezüglich der Eignung solcher mit Methoxy- oder anderen Alkoxy-Gruppen substituierten Tetrakisacylgermane bekannt.

Überraschenderweise, d.h. im Gegensatz zu den im Stand der Technik offenbarten bevorzugten Ausführungsformen bezüglich der Anzahl ( $m = 1$ ) und der Position (für  $m = 1$  in para-Stellung bzw. für  $m = 2$  in ortho- und para-Stellung) von Substituenten an den aromatischen Ringen von Tetrabenzoylgerman, haben die vorliegenden Erfinder aber nun herausgefunden, dass die obige Verbindung der Formel (I), in der sich beide Substituenten in ortho-Stellung (und nicht in para- und ortho-Stellung) zur Carbonylgruppe befinden, sich nicht nur ebenfalls, sondern ab einer Wellenlänge von etwa 440 nm sogar besser als Photoinitiator eignet als eine Reihe von Referenzverbindungen, die allesamt unter die Definition der Formel in EP 3.150.641 A1 fallen und die eine Ethoxy-, eine Acetoxy- sowie mehrere andere Methoxy-substituierte Verbindungen (siehe die Vergleichssubstanzen 1-5, "Ref. 1-5"), insbesondere aber auch das im Stand der Technik hergestellte und getestete Tetrakis(2,4,6-trimethyl)-

benzoylgerman (Vergleichssubstanz 6, "Ref. 6") umfassen. Gegenüber all diesen Vergleichen weist die erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung der Formel (I) ab einer Wellenlänge von etwa 440 nm ein signifikant besseres Absorptionsvermögen auf. Dabei übertrifft sie speziell Vergleichsbeispiel 6 diesbezüglich bereits ab etwa 385 nm und im erfindungsgemäßen Wellenlängenbereich ab etwa 440 nm sogar um ein Vielfaches, da Tetrakis(2,4,6-trimethyl)benzoylgerman ab etwa 420 nm von allen getesteten Vergleichen das geringste Absorptionsvermögen besitzt.

Da sich allein aus dem Absorptionsvermögen allerdings nicht zwingend eine Eignung als Photoinitiator ableiten lässt, wurden Polymerisationsbeispiele durchgeführt, mittels derer die Verbindung der Formel (I) mit den Vergleichssubstanzen bei tatsächlicher Verwendung als Photoinitiator in polymerisierbaren Zusammensetzungen verglichen wurde. Wie die späteren Beispiele klar belegen, weist die Verbindung der Formel (I) gemäß vorliegender Erfindung bei Belichtung mit einer Wellenlänge von 460 nm mit Abstand die höchste Polymerisationsrate und die kürzeste Zeit bis zum Erreichen des Gelpunkts der Zusammensetzungen auf und ist daher deutlich besser als Photoinitiator geeignet als die Vergleichsbeispiele.

Die vorliegende Erfindung stellt demnach gegenüber dem in EP 3.150.641 A1 offebarten Stand der Technik eine doppelte Auswahl, nämlich in Bezug auf das Substitutionsmuster des Tetrakisacylgermans und den bei Verwendung als Photoinitiator auszuwählenden Wellenlängenbereich dar.

In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung erfolgt die Initiierung der Polymerisation mittels Belichtung mit einer Wellenlänge von 450 bis 480 nm, und das Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german der Formel (I) wird als Photoinitiator in der polymerisierbaren Zusammensetzung vorzugsweise in einer Konzentration von zumindest 0,5 mmol/l, noch bevorzugter in einer Konzentration von etwa 1 mmol/l, eingesetzt, bei der die Unterschiede zum Stand der Technik noch deutlicher zu Tage treten.

In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung auch Polymere bereit, die durch Polymerisation einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung unter Ver-

wendung von Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german als Photoinitiator gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung erhalten wurden und die daher 2,6-Dimethoxybenzoyl-Gruppen als Teil ihrer Polymerketten umfassen.

## KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben, die Folgendes darstellen:

Fig. 1 zeigt die UV/VIS-Spektren der erfindungsgemäßen Verbindung ("TDMBG") und der sechs Vergleichssubstanzen ("Ref. 1-6"), jeweils in einer Konzentration von 0,5 mmol/l, im Wellenlängenbereich von 350 bis 500 nm;

Fig. 2 zeigt die UV/VIS-Spektren derselben sieben Verbindungen, aber jeweils in einer Konzentration von 1 mmol/l, im selben Wellenlängenbereich;

Fig. 3 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Wellenlängenbereichs von 450 bis 485 nm aus den Spektren von Fig. 2; und

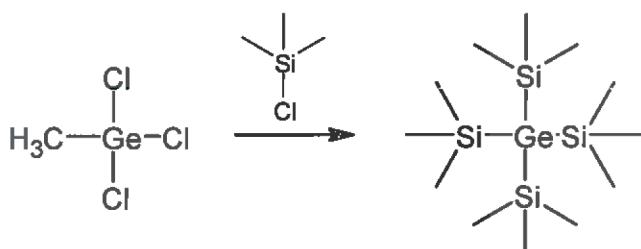
Fig. 4 stellt schematisch den Versuchsaufbau von in den Beispielen durchgeführten RT-FTIR-Photorheologie-Messungen dar.

## BEISPIELE

Die Synthese der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindung der Formel (I) und der sechs Vergleichssubstanzen erfolgte im Wesentlichen analog zu der Arbeitsvorschrift von Beispiel 1 aus EP 3.150.641 A1 durch Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)german zunächst mit Kalium-tert-butanolat zum Kalium-tris(trimethylsilyl)germanid und anschließend mit dem jeweiligen Acylfluorid zum entsprechenden Tetrakis-german.

## Synthesebeispiel 1

Herstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)german

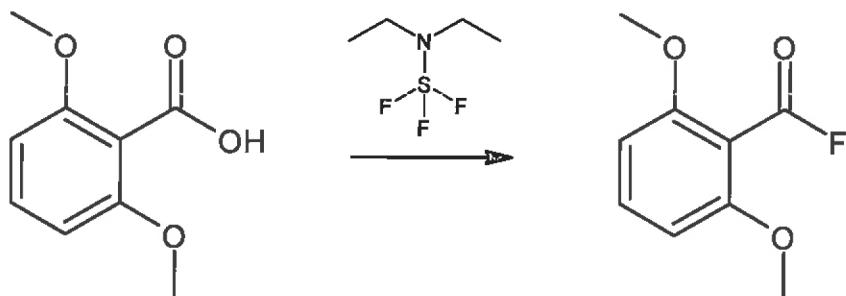


In einem vorgetrockneten 4-Liter-Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Blasenzähler, Tropftrichter und mechanischem Rührer wurden 1,5 l Tetrahydrofuran (THF, wasserfrei) und 36,0 g (5,19 mol, 8 Äqu.) Lithiumfolie vorgelegt. Aus Sicherheitsgründen wurde eine mit Sand befüllte Metallwanne unter die Apparatur gestellt. Der Tropftrichter wurde mit 74,0 ml (139,12 g, 0,65 mol, 1 Äqu.) Germanium(IV)-chlorid und 371,0 ml (317,58 g, 2,92 mol, 4,51 Äqu.) Chlortrimethylsilan befüllt. Das Gemisch aus THF/Lithium wurde mit flüssigem Stickstoff und Aceton auf -70 °C gekühlt, wonach das Gemisch aus Germanium(IV)-chlorid/Chlortrimethylsilan über einen Zeitraum von 3 h unter Kühlung zugetropft wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 2 h lang bei -70 °C gerührt. Nach Entfernung des Kühlbads kam es zu einer Erwärmung der schwarzen Suspension, weshalb erneut 15 min lang gekühlt wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließendem Rückflusserhitzen für 2 h wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und nach Filtration über Celite in einem Scheidetrichter mit 1 l gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung mit Eis gequencht. Zur besseren Phasentrennung wurden etwas H<sub>2</sub>O dest. und Diethylether zugesetzt. Der sich dabei bildende gelbe Niederschlag wurde mittels Glasnutsche abfiltriert, und die wässrige Lösung wurde zweimal mit 400 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, wobei eine gelbe/orange Verfärbung zu beobachten war. Der Feststoff wurde in n-Pantan gelöst und über Celite filtriert, um das Nebenprodukt abzutrennen. Durch Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer im Hochvakuum wurde Tetrakis(trimethylsilyl)german als weißes kristallines Pulver erhalten (Ausbeute: 92,74 g, 58 % d.Th.).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ: 0,24 (36H, s, -CH<sub>3</sub>).

## Synthesebeispiel 2

Herstellung von 2,6-Dimethoxybenzoylfluorid

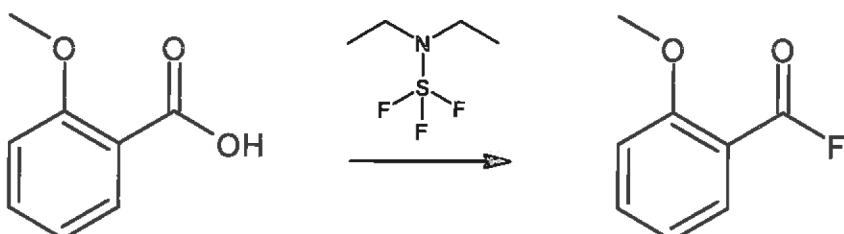


Ein vorgetrockneter Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen wurde mit 10 g (54,89 mmol, 1 Äqu.) 2,6-Dimethoxybenzoesäure gefüllt und evakuiert, wonach 100 ml frisch destilliertes Dichlormethan (DCM) unter Rühren zugegeben wurden. Die Suspension wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt, wonach 7,62 ml (57,64 mmol, 1,05 Äqu.) Diethylaminoschweifeltrifluorid mittels Spritze zugetropft wurde. Während der Zugabe löste sich der Feststoff vollständig, wobei eine gelbe Lösung erhalten wurde. Nach einstündigem Rühren des Reaktionsgemisches bei 0 °C wurde es mittels Transferkanüle in 200 ml einer eisgekühlten gesättigten wässrigen NH<sub>4</sub>Cl-Lösung übergeführt, wonach das Gemisch mit Dichlormethan (4x 70 ml) extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Hochvakuum entfernt, wobei 2,6-Dimethoxybenzoylfluorid als beiger Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 9,88 g, 98 % d.Th.).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ: 7,41 (1H, t, Ar-H), 6,59 (2H, d, Ar-H), 3,87 (6H, s, O-CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ: 51,03.

## Synthesebeispiel 3

Herstellung von 2-Methoxybenzoylfluorid



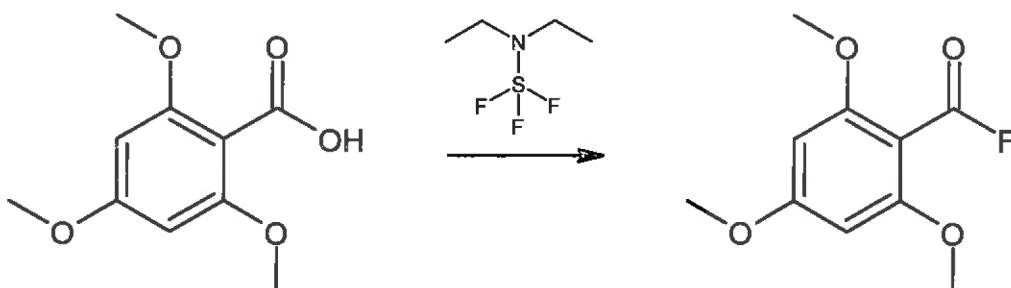
Die Synthese erfolgte analog zu Synthesebeispiel 2 unter Verwendung von 1 Äqu. 2-Methoxybenzoesäure anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoesäure, wodurch 2-Meth-

oxybenzoylfluorid als orange-gelbe Flüssigkeit erhalten wurde (Ausbeute: 9,81 g, 97 % d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta$ : 7,89 (1H, d, Ar-H), 7,64-7,59 (1H, m, Ar-H), 7,05-7,00 (2H, m, Ar-H), 3,94 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta$ : 31,64.

#### Synthesebeispiel 4

Herstellung von 2,4,6-Trimethoxybenzoylfluorid

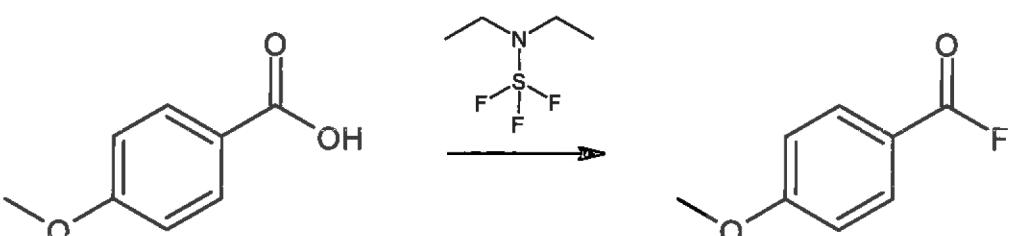


Die Synthese erfolgte analog zu Synthesebeispiel 2 unter Verwendung von 1 Äqu. 2,4,6-Trimethoxybenzoesäure anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoesäure, wodurch 2,4,6-Trimethoxybenzoylfluorid als beiger Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 9,89 g, 98 % d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta$ : 6,09 (2H, s, Ar-H), 3,85 (9H, s, O-CH<sub>3</sub>).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta$ : 45,99.

#### Synthesebeispiel 5

Herstellung von 4-Methoxybenzoylfluorid

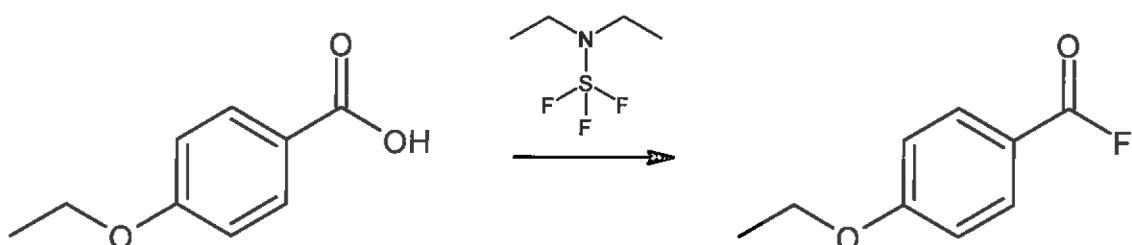


Die Synthese erfolgte analog zu Synthesebeispiel 2 unter Verwendung von 1 Äqu. 4-Methoxybenzoesäure anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoesäure, wodurch 4-Methoxybenzoylfluorid als farbloser Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 9,82 g, 97 % d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta$ : 8,42 (2H, d, Ar-H), 7,52 (2H, d, Ar-H), 4,32 (3H, s, O-CH<sub>3</sub>).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta$ : 14,57.

### Synthesebeispiel 6

Herstellung von 4-Ethoxybenzoylfluorid

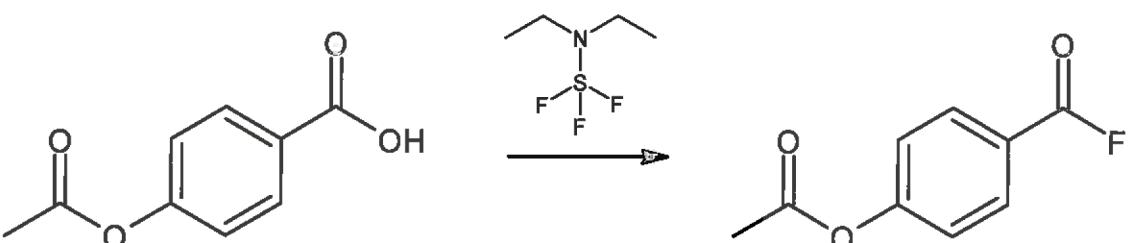


Die Synthese erfolgte analog zu Synthesebeispiel 2 unter Verwendung von 1 Äqu. 4-Ethoxybenzoesäure anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoesäure, wodurch 4-Ethoxybenzoylfluorid als farbloser Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 9,72 g, 96 % d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta$ : 7,96 (2H, d, Ar-H), 6,95 (2H, d, Ar-H), 4,11 (2H, q, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,45 (3H, t, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta$ : 15,70.

### Synthesebeispiel 7

Herstellung von 4-Acetoxybenzoylfluorid

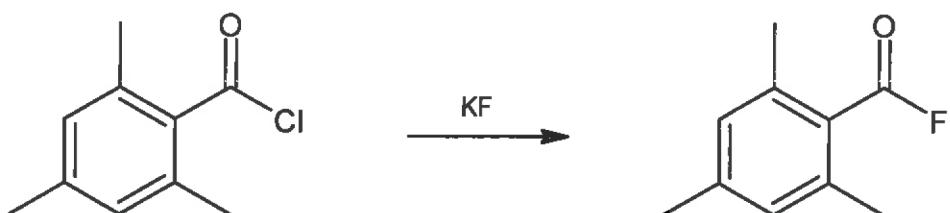


Die Synthese erfolgte analog zu Synthesebeispiel 2 unter Verwendung von 1 Äqu. 4-Acetoxybenzoesäure anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoesäure, wodurch 4-Acetoxybenzoylfluorid als farbloser Feststoff erhalten wurde (Ausbeute: 10,0 g, 99 % d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta$ : 8,18 (2H, d, Ar-H), 8,11 (2H, d, Ar-H), 3,97 (3H, s, O-CH<sub>3</sub>).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta$ : 20,0.

### Synthesebeispiel 8

Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoylfluorid

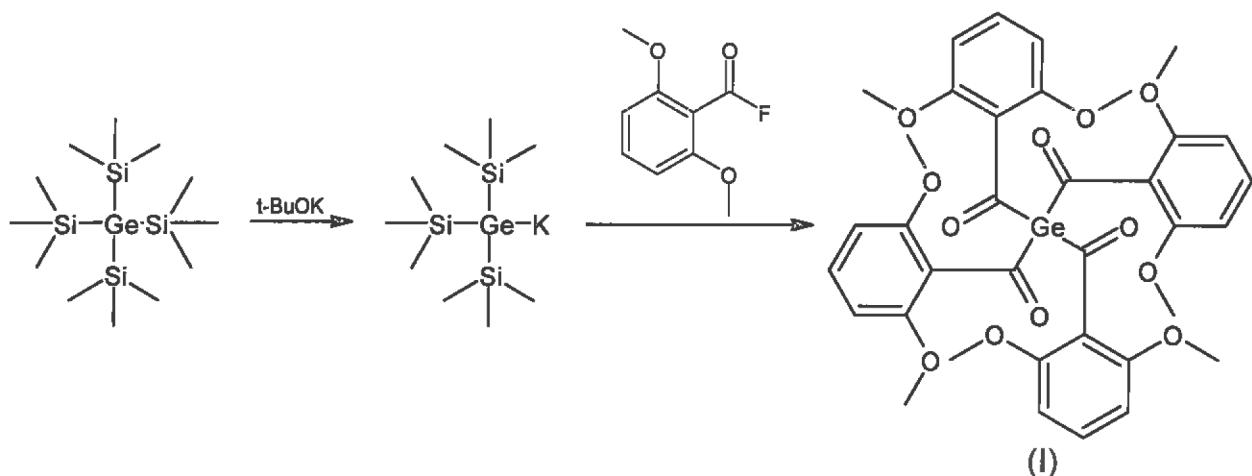


In einem vorgetrockneten Schlenkkolben wurden 5,02 ml (30,08 mmol, 1 Äqu.) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid, 6,29 g (108,30 mmol, 3,6 Äqu.) Kaliumfluorid und 0,48 g (1,81 mmol, 0,06 Äqu.) [18]Krone-6 in 30 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan (DME) suspendiert, und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht rückflusserhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter Rühren so lange Wasser zugesetzt, bis die wässrige Phase klar wurde, wonach die Phasen getrennt wurden und die wässrige Phase mit n-Pentan (3x 10 ml) extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (2x 15 ml), über Natriumsulfat getrocknet, wonach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt wurde, wobei 2,4,6-Trimethylbenzoylfluorid in Form von hochreinen farblosen Kristallen erhalten wurde (Ausbeute: 4,81 g, 96 % d.Th.).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, ppm) δ: 6,46 (2H, s, Ar-H), 2,22 (6H, s, CH<sub>3</sub>), 1,90 (3H, s, CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 368 MHz, ppm) δ: 52,69.

### Synthesebeispiel 9

Herstellung von Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german (I)



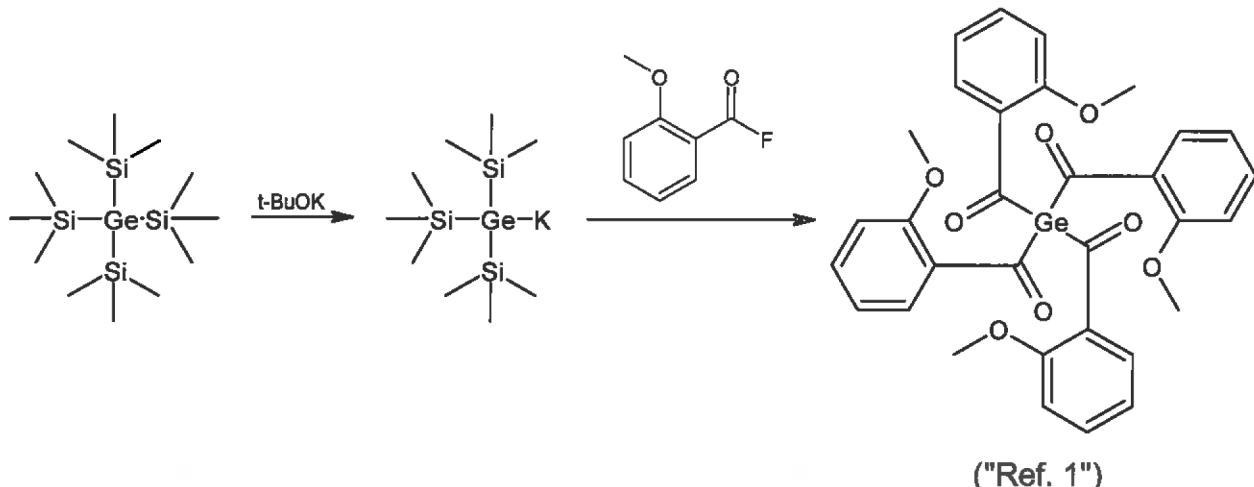
In einen vorgetrockneten Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen wurden nacheinander 2,00 g (5,47 mmol, 1 Äqu.) Tetrakis(trimethylsilyl)german (TMSG) aus Synthesebeispiel 1, 676 mg (6,02 mmol, 1,1 Äqu) Kalium-tert-butanolat (t-BuOK) und 50 ml trockenes 1,2-Dimethoxyethan (DME) gefüllt und das Gemisch 0,5 h lang bis zur Bildung einer gelben Lösung gerührt. In einem separaten Schlenkkolben wurden 4,13 g (22,44 mmol, 4,1 Äqu.) 2,6-Dimethoxybenzoylfluorid aus Synthesebeispiel 2 in 30 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan gelöst und das Gemisch mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt, wonach mit einer Spritze das Gemisch aus Tetrakis(trimethylsilyl)german und t-BuOK in DME langsam zugesetzt wurde und das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss über Nacht im Eisbad gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen wurde. Dabei wurde eine gelbe Suspension erhalten, die zusammen mit 300 ml gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung in einen Scheidetrichter übergeführt wurde. Zur besseren Phasentrennung wurden 100 ml Dichlormethan und 200 ml H<sub>2</sub>O dest. zugesetzt, wonach die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert wurde, bis keine Gelbfärbung mehr zu beobachten war. Die vereinigten organischen Phasen wurden 2x mit 250 ml H<sub>2</sub>O dest. gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, wonach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Hochvakuum entfernt wurde. Der gelbe, schaumige, feste Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und mit dem dreifachen Volumen Diisopropylether ausgefällt, wobei die Titelverbindung als gelbes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,73 g, 43 % d.Th.).

Fp.: 158-164 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ: 7,10 (1H, t, Ar-H), 6,34 (2H, d, Ar-H), 3,74 (6H, s, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz, ppm) δ: 220,90 (GeC=O), 158,14, 132,37, 120,58, 103,31 (Ar-C), 55,38 (OCH<sub>3</sub>). HRMS [C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>GeO<sub>12</sub>] ber.: EM+H: 735,1500 g/mol, gef.: 735,1514 g/mol.

## Synthesebeispiel 10

Herstellung von Tetrakis(2-methoxybenzoyl)german ("Ref. 1")



("Ref. 1")

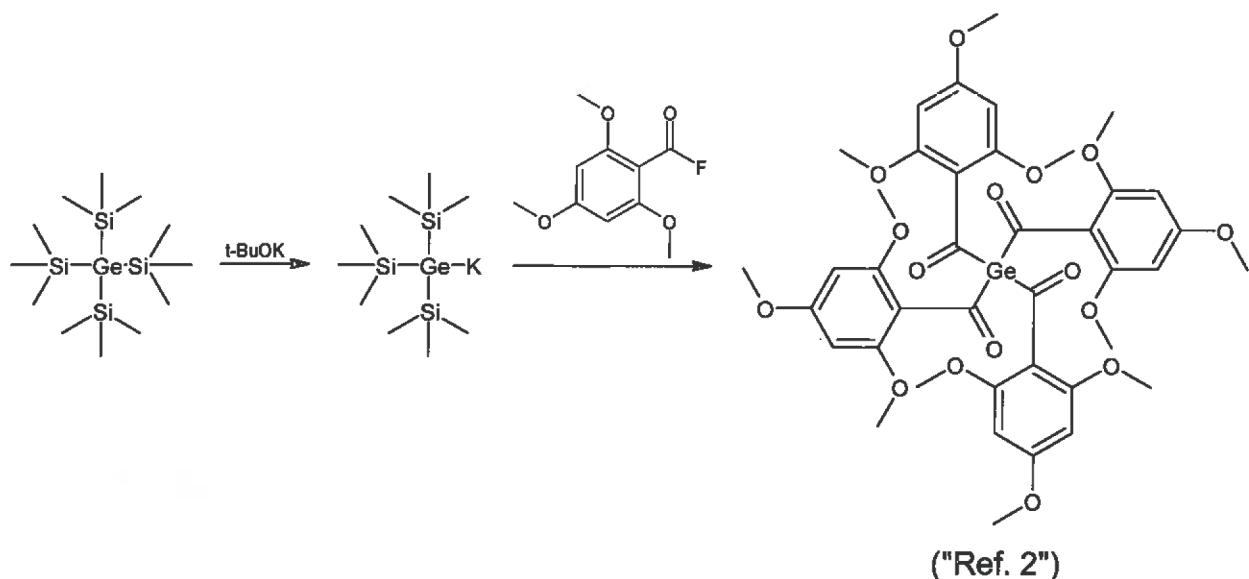
Die Synthese erfolgte im Wesentlichen analog zu Synthesebeispiel 9 unter Verwendung von 2-Methoxybenzoylfluorid aus Synthesebeispiel 3 anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoylfluorid, wobei jedoch der bei Entfernung des Reaktionslösungsmittels am Rotationsverdampfer erhaltene gelbe, schaumige, feste Rückstand in Aceton gelöst und über Nacht auf -30 °C gekühlt wurde, wodurch sich ein Niederschlag bildete, der abfiltriert, mit auf -30 °C gekühltem Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde, wodurch die Titelverbindung als gelbes kristallines Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 1,93 g, 58 % d.Th.).

Fp.: 170-177 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta$ : 7,63 (1H, d, Ar-H), 7,39 (1H, t, Ar-H), 6,94 (1H, t, Ar-H), 6,80 (1H, d, Ar-H), 3,48 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz, ppm)  $\delta$ : 221,76 ( $\text{GeC=O}$ ), 160,21, 134,49, 130,01, 126,50, 120,34, 111,46 (Ar-C), 53,57 ( $\text{OCH}_3$ ). HRMS [ $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{GeO}_8$ ] ber.: EM+H: 614,1004 g/mol, gef.: 614,0986 g/mol.

### Synthesebeispiel 11

Herstellung von Tetrakis(2,4,6-trimethoxybenzoyl)german ("Ref. 2")



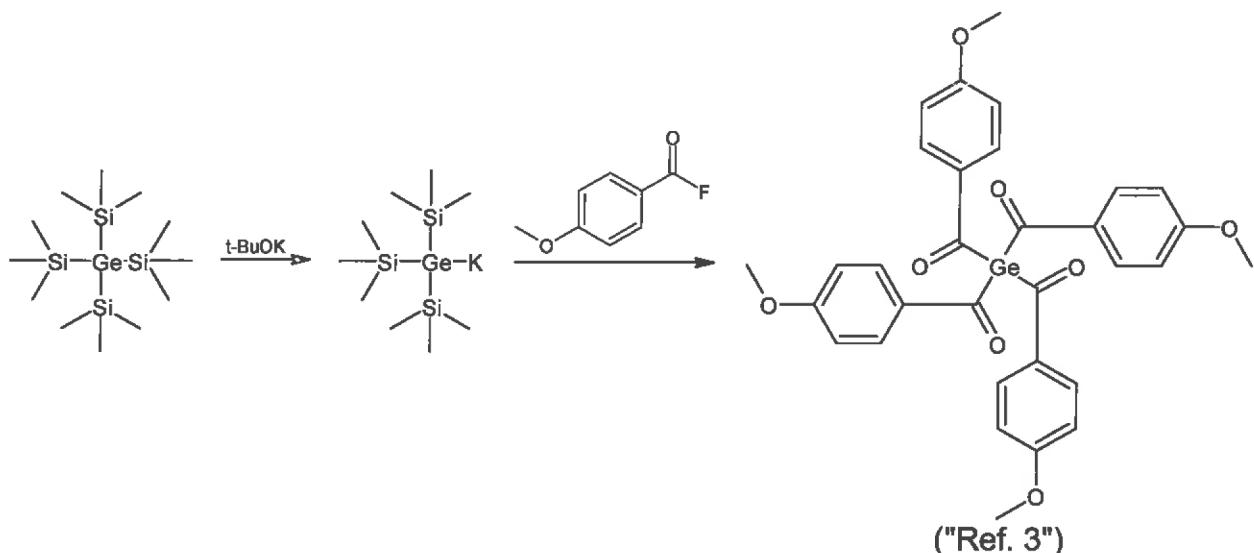
Die Synthese erfolgte im Wesentlichen analog zu Synthesebeispiel 9 unter Verwendung von 2,4,4-Trimethoxybenzoylfluorid aus Synthesebeispiel 4 anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoylfluorid, wobei die Titelverbindung als gelbes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 2,44 g, 52 % d.Th.).

Fp.: 109-115 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta$ : 5,87 (2H, s, Ar-H), 3,74-3,72 (9H, m,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz, ppm)  $\delta$ : 219,14 (GeC=O), 163,26, 160,07, 115,32, 89,76 (Ar-C), 55,40 ( $\text{OCH}_3$ ). HRMS [ $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{GeO}_{16}$ ] ber.: EM+H: 855,1924 g/mol, gef.: 855,1943 g/mol.

## Synthesebeispiel 12

Herstellung von Tetrakis(4-methoxybenzoyl)german ("Ref. 3")



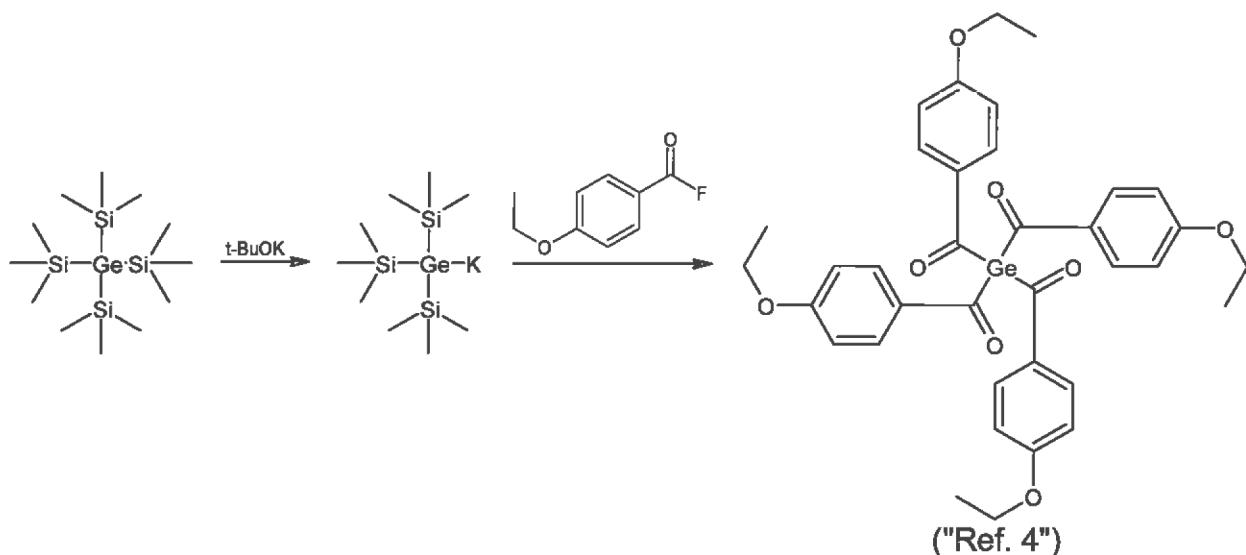
Die Synthese erfolgte im Wesentlichen analog zu Synthesebeispiel 9 unter Verwendung von 4-Methoxybenzoylfluorid aus Synthesebeispiel 5 anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoylfluorid, wobei die Titelverbindung als gelbes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 3,03 g, 91 % d.Th.).

Fp.: 221 °C (Zers.)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ: 7,78 (2H, d, Ar-H), 6,89 (2H, d, Ar-H), 3,81 (3H, s, O-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz, ppm) δ: 220,06 (GeC=O), 164,49, 134,37, 131,95, 114,30 (Ar-C), 55,67 (O-CH<sub>3</sub>). HRMS [C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>GeO<sub>8</sub>] ber.: EM+H: 614,1004 g/mol, gef.: 614,0991 g/mol.

### Synthesebeispiel 13

Herstellung von Tetrakis(4-ethoxybenzoyl)german ("Ref. 4")



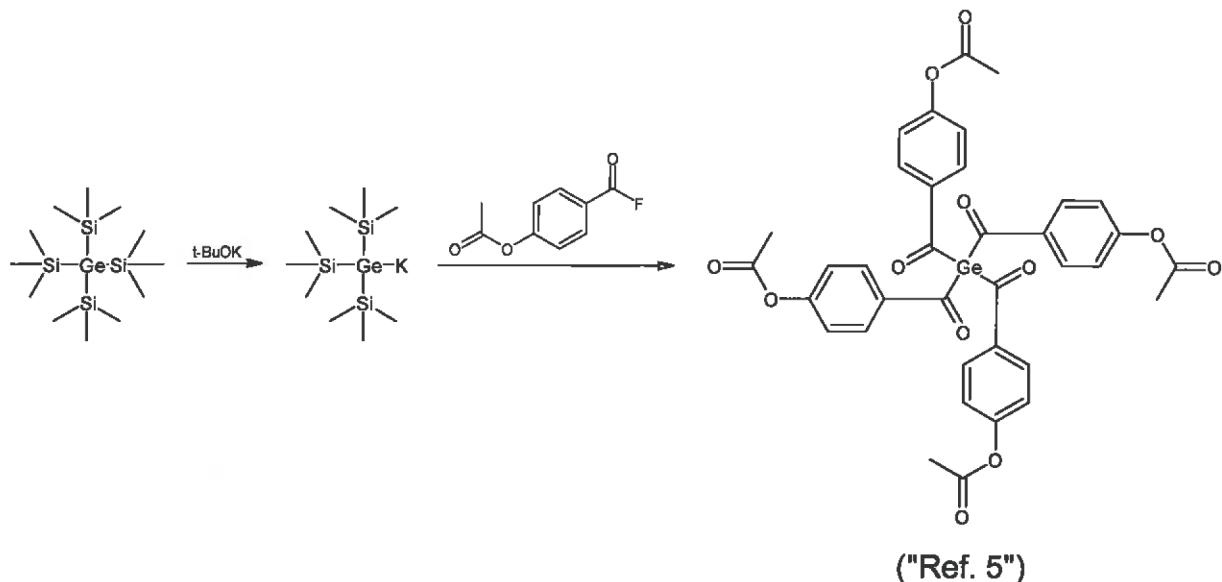
Die Synthese erfolgte im Wesentlichen analog zu Synthesebeispiel 9 unter Verwendung von 4-Ethoxybenzoylfluorid aus Synthesebeispiel 6 anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoylfluorid, wobei die Titelverbindung als gelbes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 2,83 g, 84 % d.Th.).

Fp.: 145-148 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ: 7,77 (2H, d, Ar-H), 6,86 (2H, d, Ar-H), 4,03 (2H, q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,38 (3H, t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz, ppm) δ: 220,03 (GeC=O), 163,88, 134,19, 131,92, 114,65 (Ar-C), 63,96,67 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14,72 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). HRMS [C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>GeO<sub>8</sub>] ber.: EM+H: 670,1631 g/mol, gef.: 670,1622 g/mol.

### Synthesebeispiel 14

Herstellung von Tetrakis(4-acetoxybenzoyl)german ("Ref. 5")



("Ref. 5")

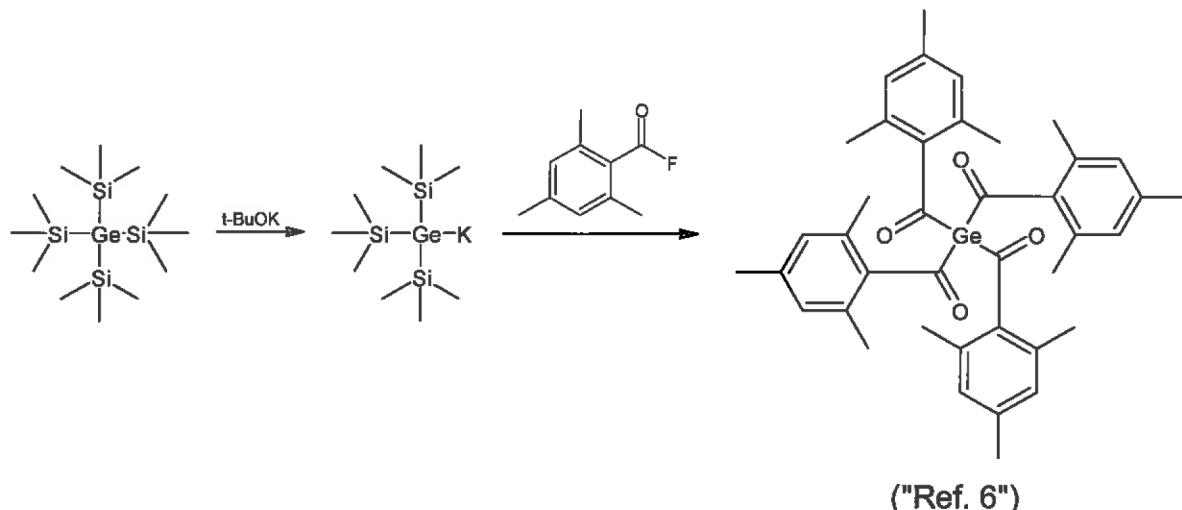
Die Synthese erfolgte im Wesentlichen analog zu Synthesebeispiel 9 unter Verwendung von 4-Acetoxybenzoylfluorid aus Synthesebeispiel 7 anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoylfluorid, wobei die Titelverbindung als gelbes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 2,92 g, 80 % d.Th.).

Fp.: 215 °C (Zers.)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ: 7,81 (2H, d, Ar-H), 7,19 (2H, d, Ar-H), 2,29 (3H, s, OCOCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz, ppm) δ: 220,20 (GeC=O), 155,49, 137,78, 131,01, 122,45 (Ar-C), 168,57 (OCOCH<sub>3</sub>), 21,30 (OCOCH<sub>3</sub>). HRMS [C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>GeO<sub>12</sub>] ber.: EM+H: 726,0801 g/mol, gef.: 726,0810 g/mol.

### Synthesebeispiel 15

Herstellung von Tetrakis(2,4,6-trimethylbenzoyl)german ("Ref. 6")



Die Synthese erfolgte im Wesentlichen analog zu Synthesebeispiel 9 unter Verwendung von 2,4,6-Trimethylbenzoylfluorid aus Synthesebeispiel 8 anstelle von 2,6-Dimethoxybenzoylfluorid, wobei die Titelverbindung als gelbes Pulver erhalten wurde (Ausbeute: 3,20 g, 90 % d.Th.).

Fp.: 198-199 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ: 6,57 (2H, s, Ar-H), 2,24 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2,06 (6H, s, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz, ppm) δ: 233,40 (GeC=O), 141,60, 139,26, 132,88, 128,53 (Ar-C), 19,13 (CH<sub>3</sub>). HRMS [C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>GeO<sub>4</sub>] ber.: EM+H: 647,2227 g/mol, gef.: 647,2192 g/mol.

### Beispiel 1, Vergleichsbeispiele 1 bis 6 – Extinktionsbestimmung

Die in den obigen Synthesebeispielen hergestellten und gereinigten Verbindungen, d.h. die Verbindung der Formel (I), Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german (TDMBG; Beispiel 1), und "Ref. 1" bis "Ref. 6" (Vergleichsbeispiele 1 bis 6) wurden im Gelblichtlabor, um vorzeitige Spaltung zu vermeiden, jeweils in Konzentrationen von 0,5 mM und 1 mM in Acetonitril gelöst und in Braunglas-Penicillin-Fläschchen gelagert.

Proben der so erhaltenen Lösungen in Quarzküvetten wurden UV/VIS-Spektroskopie im Wellenlängenbereich von 350 bis 500 nm unterzogen. Die dabei erhaltenen Spek-

Spektren der Extinktion (Absorbanz) über der Wellenlänge sind in Fig. 1 für die Konzentration 0,5 mM und in Fig. 2 für 1 mM dargestellt. Bei einem Vergleich ist zunächst zu erkennen, dass von den sieben getesteten Verbindungen die Verbindung der Formel (!), TDMBG, bei 0,5 mM nur das fünfhöchste Absorptionsmaximum aufweist (jene der Verbindungen Ref. 2, 3, 4 und 6 liegen darüber), bei einer Konzentration von 1 mM jedoch das vierthöchste (jenes von Ref. 3 liegt hier darunter). Weiters ist zu erkennen, dass im "Tail-out"-Bereich der Spektren, d.h. bei Wellenlängen über 430 nm TDMBG die höchste Absorbanz aller Verbindungen aufweist – in Fig. 1 bei 0,5 mM ab etwa 445 nm, in Fig. 2 bei 1 mM jedoch schon ab etwa 435 nm.

Fig. 3 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Wellenlängenbereichs von 450 bis 485 nm aus den Spektren von Fig. 2 für die Proben mit 1 mM Konzentration, wobei zu erkennen ist, dass TDMBG aus Beispiel 1 bereits bei einer Wellenlänge von 450 nm eine um rund 50 % höhere Absorbanz als die beste Vergleichssubstanz, Ref. 1, zeigt, die noch dazu bei höheren Wellenlängen bis etwa 480 nm weniger stark abnimmt als jene der sechs Vergleichsbeispiele.

Die Verbindung der Formel (!) übertrifft somit ab einer Wellenlänge von etwa 440 nm in Bezug auf die Extinktion alle sechs Vergleichssubstanzen.

In der Folge wurden anhand der Steigungen der Kurven bei verschiedenen Konzentrationen die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  (in l/mol.cm) beim jeweiligen Maximum ( $\lambda_{\max}$ ) der sieben Verbindungen sowie bei 385 nm und 460 nm bestimmt. Die dabei erhaltenen (und bei Werten über 1000 l/mol.cm gerundeten) Ergebnisse sind in der umseitigen Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 - Extinktion

Beispiel Nr.	Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$ (l/mol.cm)	$\epsilon_{385}$ (l/mol.cm)	$\epsilon_{460}$ (l/mol.cm)
Beispiel 1	TDMBG	389	1400	1380	113
Vergl. 1	Ref. 1	399	992	878	57
Vergl. 2	Ref. 2	392	1930	1870	58
Vergl. 3	Ref. 3	393	1550	1490	19
Vergl. 4	Ref. 4	394	1900	1830	14
Vergl. 5	Ref. 5	401	1340	1200	47
Vergl. 6	Ref. 6	374	1880	1630	5

Ein Vergleich der obigen Werte zeigt, dass TDMBG bei 385 nm mit 1400 l/mol.cm nur den fünfhöchsten Extinktionskoeffizienten und mit 389 nm für  $\lambda_{\max}$  sogar nur das am zweitwenigsten weit rotverschobene Maximum aller getesteten Substanzen aufweist. Dennoch besitzt es im "Tail-out-Bereich" bei 460 nm mit großem Abstand den höchsten Extinktionskoeffizienten, der mit 113 l/mol.cm hier nahezu das Doppelte der Werte der nächstbesten Verbindungen (58 l/mol.cm für Ref. 2 bzw. 57 l/mol.cm für Ref. 1) beträgt.

### Beispiele 2 und 3, Vergleichsbeispiele 7 bis 13 – Polymerisationsversuche

Die in den Synthesebeispielen hergestellten und gereinigten Verbindungen wurden im Gelblichtlabor unter Erhitzen auf 55 °C und im Ultraschallbad in flüssigen Monomeren gelöst, und zwar jeweils in Konzentrationen von 0,17 Mol-% in 1,6-Hexandiol-diacylat (HDDA) (Beispiel 2, Vergleichsbeispiele 7 bis 10) und von 0,18 Mol-% in Di-propylenglycoldiacylat (DPGDA) (Beispiel 3; Vergleichsbeispiele 11 bis 13), wonach die Lösungen bis zur Verwendung wiederum in Braunglas-Penicillin-Fläschchen gelagert wurden.

Dabei wurde festgestellt, dass die Vergleichssubstanz Ref. 6 nicht in DPGDA und Ref. 3 und Ref. 5 weder in HDDA noch in DPGDA und gelöst werden konnten.

In der Folge wurden RT-FTIR-Photorheologie-Messungen unter Verwendung des in Fig. 4 schematisch dargestellten Versuchsaufbaus mit Peltier-Element durchgeführt. Die Spaltbreite zwischen der Peltierplatte (aus Glas mit darauf aufgeklebtem Poly-

ethylen-Klebeband) und der Rheometerplatte (PP25, Frequenz: 1 Hz, Dehnung: 1 %) und somit die Probendicke betrug jeweils 200 µm. Pro Messung wurden 150 µl der Lösungen im jeweiligen Monomer bei 25 °C auf das PE-Klebeband aufgebracht und mit Licht einer Wellenlänge von 460 nm und einer Intensität von 10 mW/cm<sup>2</sup> (gemessen nach dem PE-Klebeband) bestrahlt. Zur Bestimmung der erzielten Doppelbindungsumsätze (DBC; in Prozent der Monomer-Doppelbindungen) wurden FT-IR-Spektren zwischen 4.000 cm<sup>-1</sup> und 7.000 cm<sup>-1</sup> aufgenommen und die Integrale der Acrylat-Banden bei etwa 6.160 cm<sup>-1</sup> über der Zeit aufgetragen. Die Steigungen der so erhaltenen Kurven wurden zur Bestimmung der Polymerisationsraten ( $R_p$ ; in Prozent der Formulierung pro Sekunde) herangezogen. Weiters wurde aus den erhaltenen Daten der jeweilige Gelpunkt ( $t_g$ ; in Sekunden) berechnet, d.h. der Zeitpunkt, an dem Speichermodul und Verlustmodul betragsmäßig gleich sind. Dies entspricht dem Punkt, an dem die Formulierung vom flüssigen in den festen Zustand übergeht und eine gewisse Anfangsfestigkeit erlangt, wobei natürlich kurze Zeiten wünschenswert sind, während beim Reaktionsumsatz und der Polymerisationsrate möglichst hohe Werte erzielt werden sollten.

Die Ergebnisse sind als Mittelwerte von Dreifachansätzen in den nachstehenden Tabellen 2 und 3 angegeben.

**Tabelle 2 – HDDA als Monomer**

Beispiel Nr.	Verbindung	$R_p$ [%·s <sup>-1</sup> ]	$T_g$ [s]	DBC [%]
Beispiel 2	TDMBG	$30,3 \pm 1,3$	$2,9 \pm 0,2$	$88,7 \pm 0,4$
Vergl. 7	Ref. 1	$24,2 \pm 3,0$	$3,7 \pm 0,2$	$89,7 \pm 0,5$
Vergl. 8	Ref. 2	$23,6 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,2$	$87,9 \pm 0,1$
Vergl. 9	Ref. 4	$16,2 \pm 0,8$	$7,4 \pm 0,0$	$86,1 \pm 0,2$
Vergl. 10	Ref. 6	$10,5 \pm 0,8$	$10,4 \pm 0,0$	$83,9 \pm 0,1$

Tabelle 3 – DPGDA als Monomer

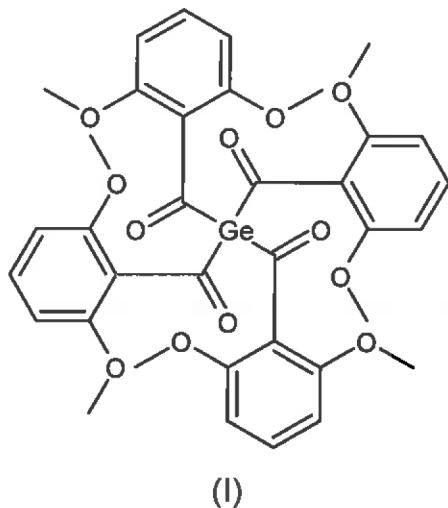
<b>Beispiel Nr.</b>	<b>Verbindung</b>	<b>R<sub>p</sub> [%·s<sup>-1</sup>]</b>	<b>t<sub>g</sub> [s]</b>	<b>DBC [%]</b>
Beispiel 3	TDMBG	$32,5 \pm 1,1$	$2,2 \pm 0,0$	$85,3 \pm 0,1$
Vergl. 11	Ref. 1	$28,1 \pm 1,0$	$3,2 \pm 0,3$	$85,1 \pm 0,1$
Vergl. 12	Ref. 2	$21,4 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,0$	$83,0 \pm 0,1$
Vergl. 13	Ref. 4	$15,6 \pm 0,6$	$7,9 \pm 0,5$	$81,1 \pm 0,2$

Wie die obigen Werte klar belegen, ergab die erfindungsgemäße Verwendung von TDMBG der Formel (I) als Photoinitiator mit den beiden getesteten Monomeren den höchsten (DPGDA) bzw. zweithöchsten (HDDA) Doppelbindungsumsatz sowie die höchsten Polymerisationsraten und vor allem die mit Abstand die kürzesten Gelzeiten.

Die obigen Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen somit klar die überlegene Leistungsfähigkeit der Verbindung der Formel (I) bei erfindungsgemäßer Verwendung als radikalischer Photoinitiator bei Wellenlängen ab etwa 440 nm, was die Grundlage der vorliegenden Auswahlfindung darstellt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung von Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german der nachstehenden Formel (I) als radikalischer Photoinitiator in photopolymerisierbaren Monomer- oder Präpolymer-Zusammensetzungen:



(I)

dadurch gekennzeichnet, dass

die Polymerisation der Zusammensetzungen durch Belichtung mit einer Wellenlänge von zumindest 440 nm initiiert wird.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Belichtung mit einer Wellenlänge von 450 bis 480 nm erfolgt.

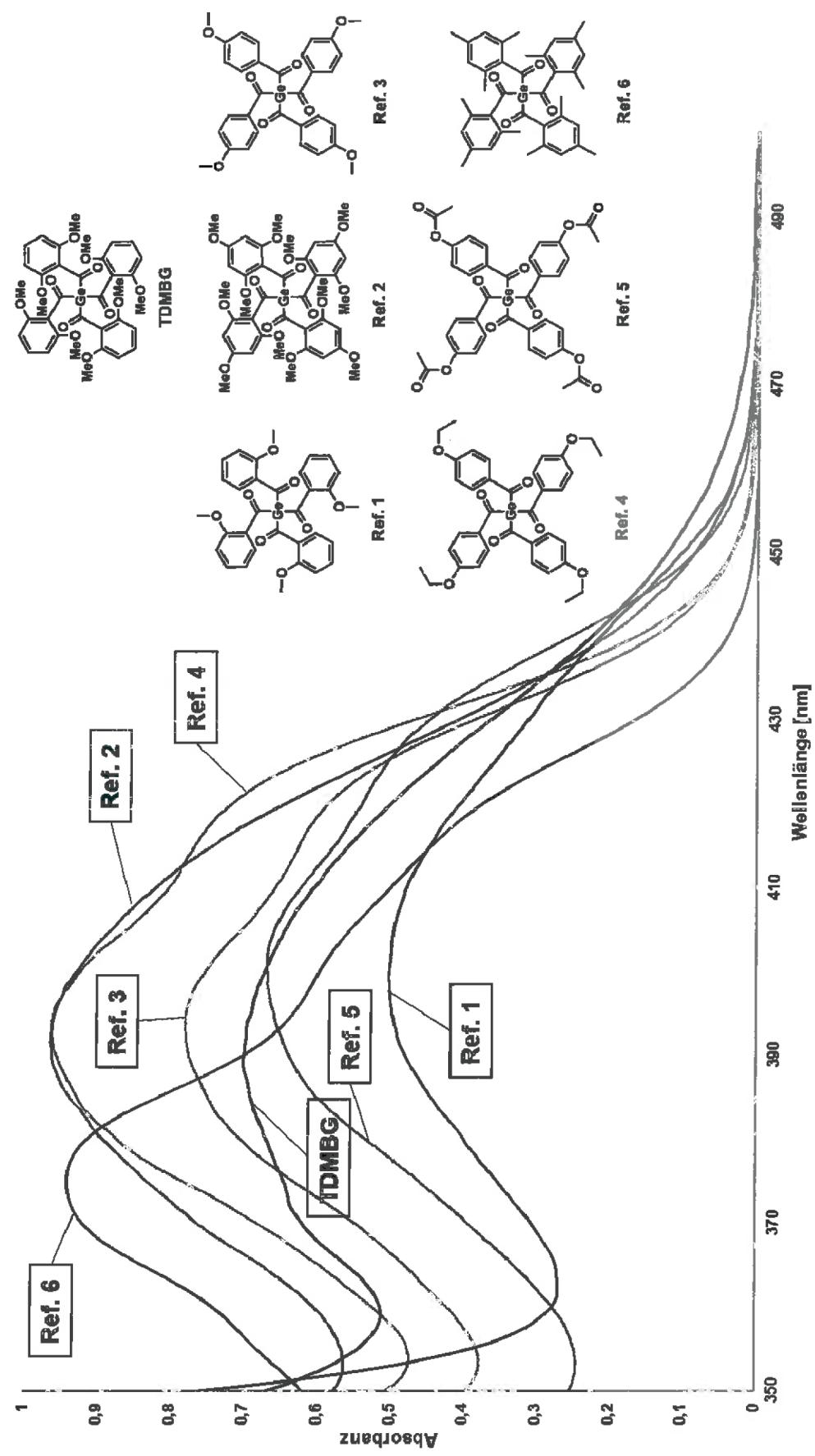
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german als Photoinitiator in der polymerisierbaren Zusammensetzung in einer Konzentration von zumindest 0,5 mmol/l eingesetzt wird.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german in der polymerisierbaren Zusammensetzung in einer Konzentration von etwa 1 mmol/l eingesetzt wird.

5. Polymer, das durch Polymerisation einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung unter Verwendung von Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german als Photoinitiator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 erhalten wurde.

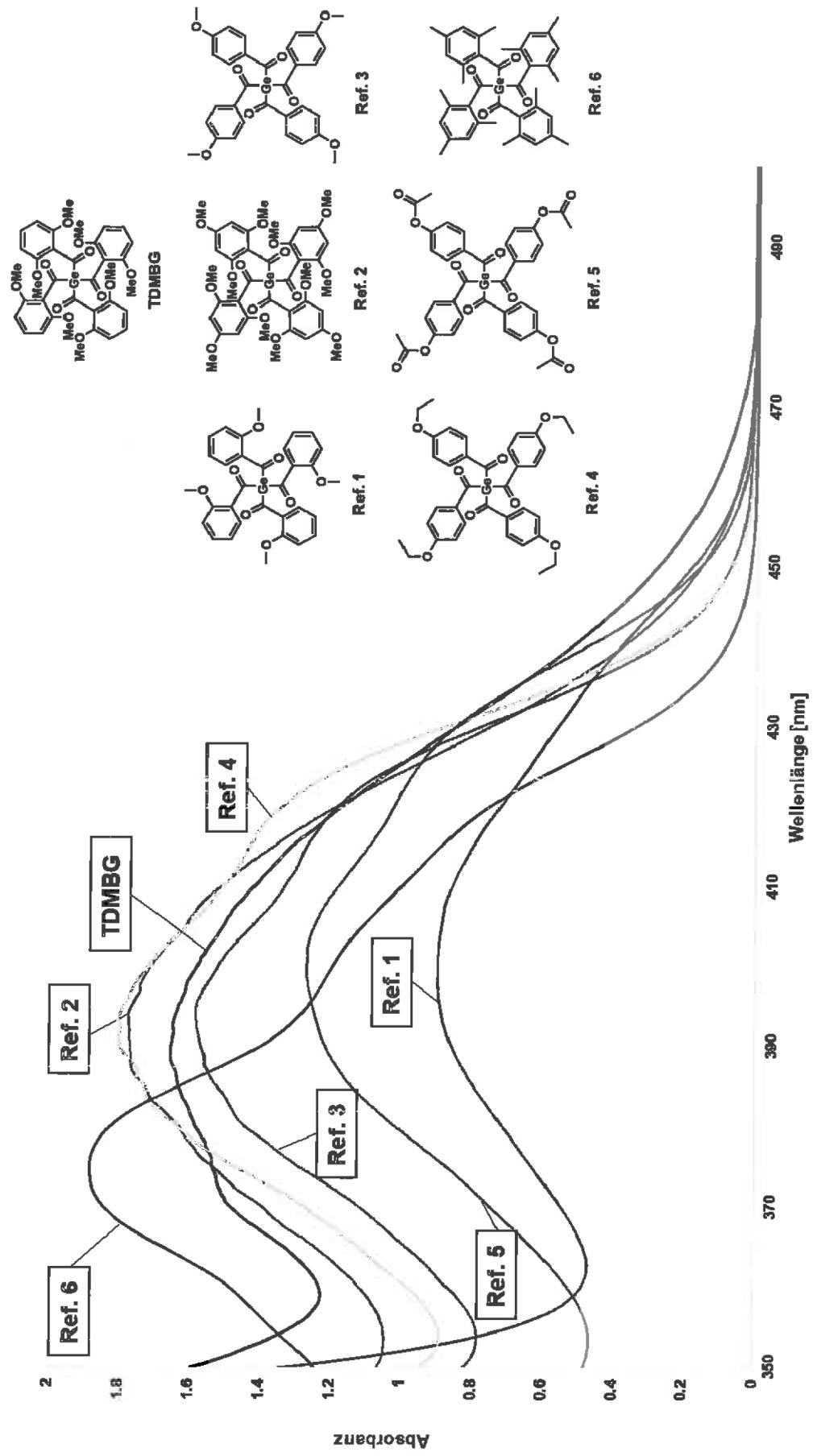
Wien, am 29. MRZ. 2022

1/4



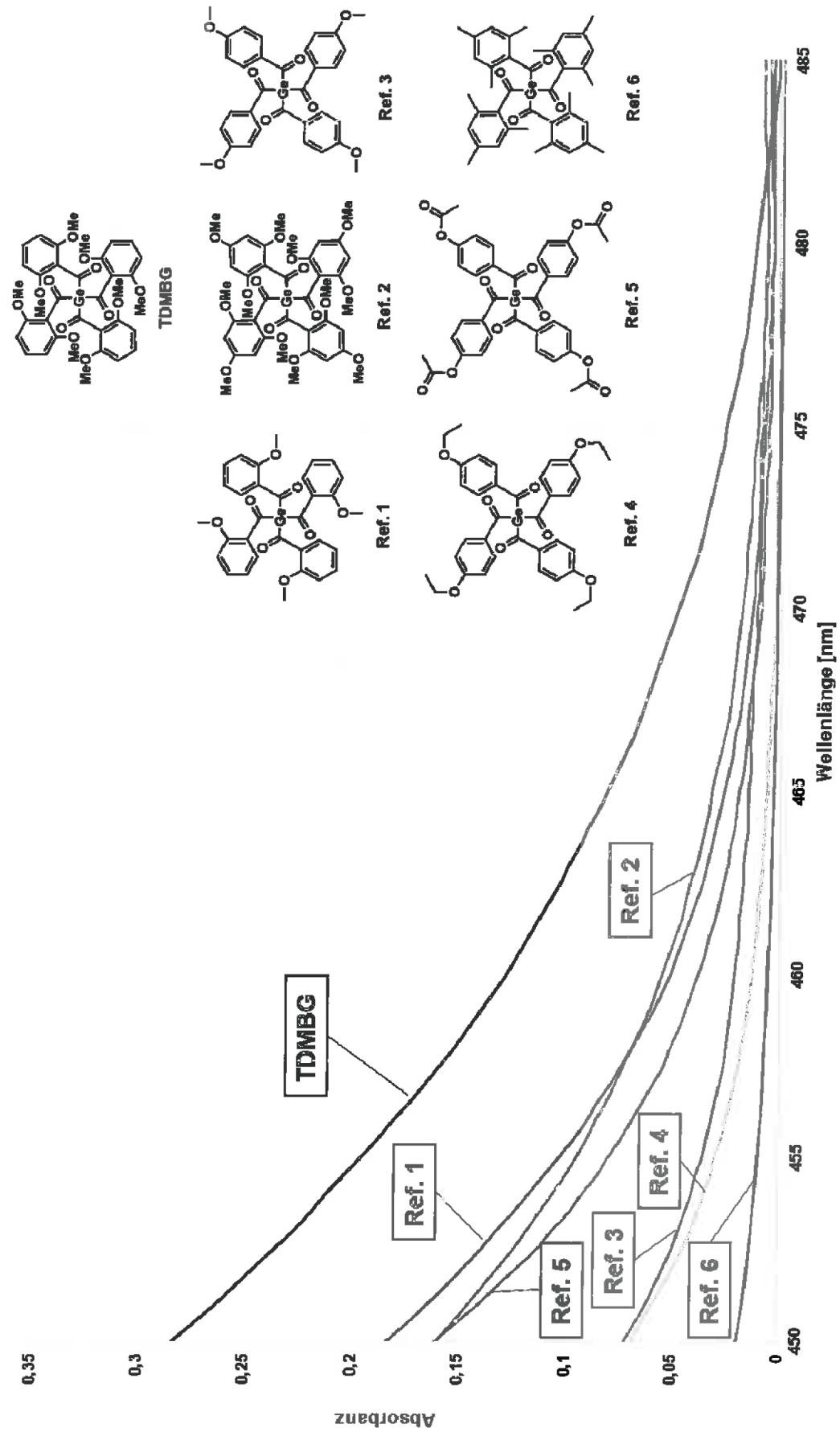
Figur 1

2/4

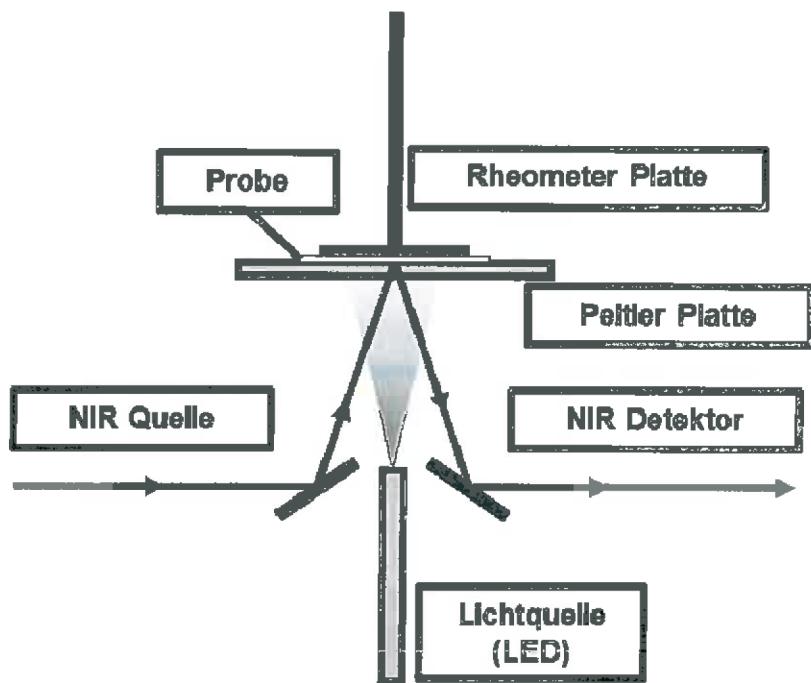


Figur 2

3/4



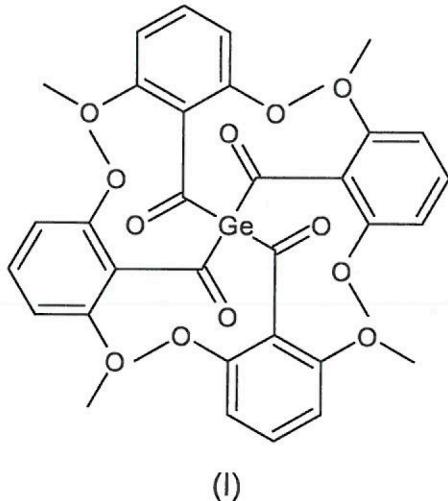
Figur 3



**Figur 4**

## Geänderte PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung von Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german der nachstehenden Formel (I) als radikalischer Photoinitiator in photopolymerisierbaren Monomer- oder Präpolymer-Zusammensetzungen:



(I)

dadurch gekennzeichnet, dass

die Polymerisation der Zusammensetzungen durch Belichtung mit einer Wellenlänge von zumindest 440 nm initiiert wird.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Belichtung mit einer Wellenlänge von 450 bis 480 nm erfolgt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german als Photoinitiator in der polymerisierbaren Zusammensetzung in einer Konzentration von zumindest 0,5 mmol/l eingesetzt wird.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Tetrakis(2,6-dimethoxybenzoyl)german in der polymerisierbaren Zusammensetzung in einer Konzentration von etwa 1 mmol/l eingesetzt wird.

Wien am 27.01.2023

PATENTANWALTSKANZLEI  
**HÄUPL & ELLMEYER KG**  
MARIAHILFERSTRASSE 50 (KIRCHENGASSE 1)  
A-1070 WIEN                                   TEL. 523 16 01