

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG
 (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
 9. März 2017 (09.03.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/035551 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08G 59/68 (2006.01) *C08G 65/10* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/AT2016/060047
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
 2. September 2016 (02.09.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
 A576/2015 2. September 2015 (02.09.2015) AT
- (71) **Anmelder:** TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN [AT/AT]; Karlsplatz 13, 1040 Wien (AT). POLYMER COMPETENCE CENTER GMBH [AT/AT]; Roseggerstraße 12, 8700 Leoben (AT).
- (72) **Erfinder:** LISKA, Robert; Mühlratzstraße 26, 2123 Schleinbach (AT). BOMZE, Daniel; Friedlgasse 40/20, 1190 Wien (AT). KERN, Wolfgang; Otto-Glöckel-Straße 2, 8700 Leoben (AT).
- (74) **Anwalt:** ELLMEYER, Wolfgang; Mariahilfer Straße 50, Häupl & Ellmeyer KG, Patentanwaltskanzlei, 1070 Wien (AT).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

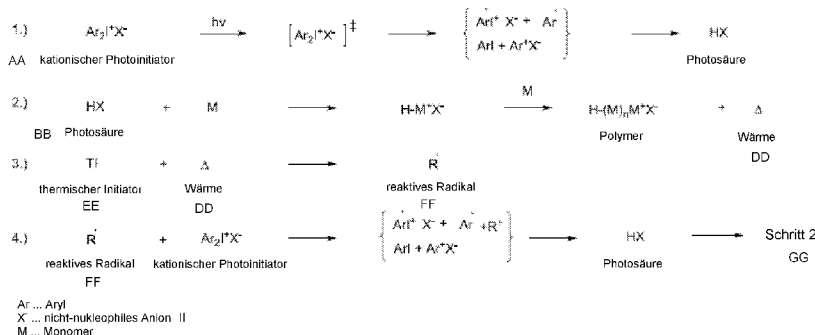
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) **Title:** METHOD FOR FRONTAL POLYMERIZATION OF CATIONICALLY POLYMERIZABLE MONOMERS

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR FRONTALPOLYMERISATION KATIONISCH POLYMERISIERBARER MONOMERE



Figur 1

AA Cationic photoinitiator
 BB Photoacid
 DD Heat
 EE Thermal initiator
 FF Reactive radical
 GG Step 2
 II Non-nucleophilic anion

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the radical induced cationic frontal polymerization of cationically polymerizable monomers by a combination of at least one cationic polymerization initiator and at least one activator for the at least one initiator, characterized in that benzopinacol is used as the activator.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur radikalisch induzierten kationischen Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren mittels einer Kombination aus zumindest einem kationischen Polymerisationsinitiator und zumindest einem Aktivator für den zumindest einen Initiator, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Aktivator Benzopinacol eingesetzt wird.

WO 2017/035551 A1

Verfahren zur Frontalpolymerisation kationisch polymerisierbarer Monomere

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren.

5

STAND DER TECHNIK

Unter Frontalpolymerisation wird eine Variante von Polymerisationsreaktionen verstanden, bei der die Reaktionszone durch das polymerisierbare Material wandert. Wie bei klassischen Polymerisationsreaktionen wird in Abhängigkeit von der Art der Initiierung zwischen thermischer Frontalpolymerisation (TFP) und Photofrontalpolymerisation (PFP) unterschieden. Bei TFP kommt es theoretisch zu einer unbegrenzt lange andauernden Reaktion, solange unverbrauchtes reaktionsfähiges Monomer vorhanden ist. Bei PFP wird hingegen der Initiator durch die Initiierung ausgebleicht, wodurch die Eindringtiefe des Lichtes allmählich ansteigt und somit quasi eine Front entsteht. Diese ist aber stark in ihrer Reichweite eingeschränkt, und weiters muss die initiierende Strahlungsquelle während des gesamten Polymerisationsvorgangs aktiv sein.

10
15

Ein Beispiel für PFP offenbart Crivello et al., J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 42(7), 1630-1646 (2003). Dabei wird ein kationischer Photoinitiator eingesetzt, auch als Photosäurebildner oder -generator bezeichnet, der bei Bestrahlung mit (üblicherweise ultraviolettem) Licht in einen angeregten Zustand übergeht, in dem sodann eine Bindung homo- oder heterolytisch gespalten wird, woraufhin von anderen Molekülen im Reaktionsgemisch, vorzugsweise von den kationisch zu polymerisierenden Monomeren, ein Wasserstoffatom abstrahiert wird, um mit dem Anion eine sog. Photosäure zu bilden. Bei Letzterer handelt es sich vorzugsweise um eine sehr starke Säure, wie z.B. eine Supersäure, die ihrerseits ein Monomer protoniert und so die kationische Polymerisation initiiert. In diesem speziellen Fall der Frontalpolymerisation wird durch Licht im gesamten Probekörper die Photosäure aktiviert und später durch einen externen thermischen Stimulus die Frontalpolymerisation ausgelöst. Nachteilig ist dabei, dass zuerst durch Licht der vollständige Probekörper durchstrahlt werden muss, was bei dickeren Teilen oder komplizierten Geometrien oft nur sehr schwer oder gar nicht möglich ist.

20
25
30

Ein Spezialfall von kationischer Polymerisation ist die Reaktionsführung als radikalisch induzierte kationische Polymerisation (RICP), bei der eine Kombination aus radikalischem Initiator und kationischem Initiator zum Einsatz kommt, seit einigen Jahren auch eine Kombination aus kationischem Photoinitiator und thermischem radikalischem Initiator: Nach wie oben beschriebener Initiierung der kationischen Polymerisation durch den kationischen Photoinitiator nach Bestrahlung an der Oberfläche des Formkörpers führt die bei der exotherm verlaufenden Polymerisationsreaktion frei werdende Reaktionswärme zur Zersetzung des thermischen Initiators unter Bildung von reaktiven Radikalen, die ebenfalls zur Spaltung des kationischen Initiators führen, wodurch weitere kationische Polymerisationsreaktionen in tieferen Schichten, und somit eine tatsächliche Frontalpolymerisation ausgelöst werden.

Bei Verwendung eines thermischen kationischen Initiators anstelle eines Photoinitiators wird eine analoge Kaskade durch anfängliche thermische Aktivierung mittels einer äußeren Wärmequelle in Gang gesetzt. Entsprechende Reaktionssysteme, die sowohl einen thermischen kationischen als auch einen als Co-Katalysator bezeichneten thermisch-radikalischen Initiator umfassen, werden beispielsweise in US-Patent 4.336.366 und in der darin zitierten Literatur offenbart. Als Co-Katalysatoren werden unter anderem Benzpinakol-Derivate offenbart und sind auch Gegenstand der dortigen Erfindung. Allerdings wird dort keine Frontalpolymerisation beschrieben.

Den vorliegenden Erfindern ist derzeit überhaupt nur eine einzige Arbeit bekannt, in der die Konzepte der radikalisch induzierten kationischen Polymerisation (RICP) und der Frontalpolymerisation (FP) zu radikalisch induzierter kationischer Frontalpolymerisation (RICFP) kombiniert werden, nämlich Mariani et al., "UV-ignited Frontal Polymerization of an Epoxy Resin", J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 42(9), 2066-2072 (2004).

Bei derartiger Reaktionsführung unter Verwendung der oben erwähnten Kombination aus kationischem Photoinitiator und thermisch-radikalischem Initiator entsteht nach anfänglicher Bestrahlung mit UV-Licht und die dadurch bewirkte Auslösung der obigen Reaktionskaskade an der Grenzfläche zwischen bereits gebildeten Polymeren

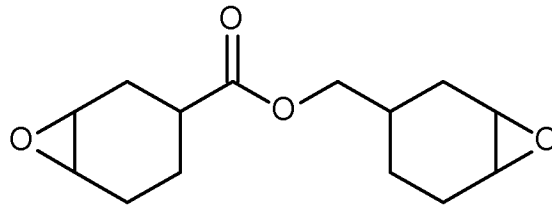
und noch nicht umgesetzten Monomeren eine Front, in der kontinuierlich neue kationische Polymerisationsreaktionen ausgelöst werden, solange deren Wärmeentwicklung ausreicht, um den thermischen Initiator zu zersetzen, und dieser seinerseits den kationischen Initiator aktiviert und daher mitunter auch als "Aktivator" für den Photo-
5 initiator bezeichnet wird. Ausreichende Mengen der beiden Initiatoren vorausgesetzt, wandert diese Front durch das gesamte zu polymerisierende Gemisch, bis die Polymerisation in Ermangelung weiterer nichtumgesetzter Monomere abbricht.

Wie dies dem Fachmann bekannt ist, sind gängige kationische Photoinitiatoren in
10 erster Linie Oniumsalze, wie z.B. Aryliodonium-, -sulfonium- oder -diazoniumsalze, sowie (etwas weniger reaktive) Ferroceniumsalze, die mit nicht-nukleophilen Basen als Anionen gepaart sind, die den erwähnten starken Säuren entsprechen. Dafür kommen seit einigen Jahren zumeist Hexafluorophosphate, PF_6^- , Hexafluoroantimonat, SbF_6^- , oder verschiedene Borate, wie z.B. Tetrakis(perfluorphenyl)borat, zum
15 Einsatz.

In Fig. 1 ist daher zur Veranschaulichung die Reaktionsabfolge der radikalisch induzierten kationischen Photopolymerisation am Beispiel eines Diaryliodoniumsalzes dargestellt.

20 Als thermisch-radikalische Initiatoren oder "Aktivatoren" wurden in den RICP-Verfahren in Kombination mit den kationischen Photoinitiatoren gängige thermolabile Radikalbildner eingesetzt, wie etwa Azoverbindungen, z.B. Azobis(isobutyronitril) (AIBN), Peroxide, z.B. (Di-)Benzoylperoxid (BPO), usw.

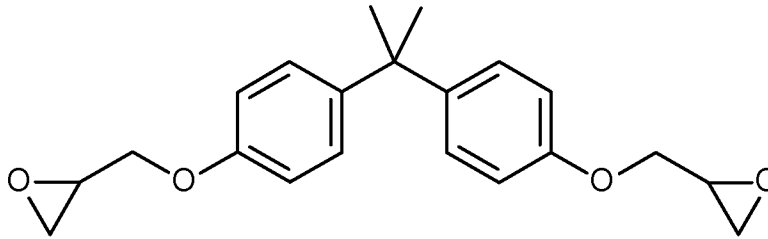
25 Im bisher einzigen bekannten als Frontalpolymerisation durchgeführten RICP-Verfahren gemäß Mariani et al. (s.o.) wurde Diaryliodoniumhexafluoroantimonat als kationischer Photoinitiator in Kombination mit Benzoylperoxid (BPO) als thermischem Initiator eingesetzt. Als kationisch polymerisierbares Monomer diente der hochreaktive
30 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure-3',4'-epoxycyclohexylmethylester (CE) der nachstehenden Formel:



CE

- 5 Ganz allgemein sind die für die Frontalpolymerisation verwendeten Reaktionsgemische üblicherweise frei von Lösungsmitteln, zumal die frei werdende Reaktionswärme nicht abgeführt zu werden braucht, sondern im Reaktionssystem verbraucht wird, sind daher inhärent äußerst energieeffizient und zeichnen sich durch hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten und Reaktionsumsätze aus.
- 10 Nachteilig ist jedoch die faktische Unmöglichkeit einer Durchmischung der Reaktionsgemische während der Polymerisationsreaktion, die ja zu einer Zerstörung der Front führen würde, weswegen nicht selten Inhomogenitäten des Polymerisats auftreten, wie z.B. durch Blasenbildung aufgrund von lokaler Überhitzung oder Gaseinschlüssen.
- 15 Für Letztere ist unter anderem der thermische Initiator verantwortlich, während dessen thermischer Zersetzung es in der Regel zur Entstehung von gasförmigen Nebenprodukten wie etwa CO_2 (bei BPO) bzw. N_2 (bei AIBN) kommt. Die mitunter hohen Temperaturen von über $100\text{ }^\circ\text{C}$, nicht selten sogar über $150\text{ }^\circ\text{C}$, in der wandernden
- 20 Front bewirken zudem – speziell wenn es aufgrund von inhomogener Verteilung des Initiators im Gemisch zu lokaler Überhitzung kommt – häufig ein Verdampfen bzw. eine thermische Zersetzung mancher Monomere, was wiederum zu Blasenbildung im Polymerisat führt, wie dies von den Erfindern des vorliegenden Anmeldungsgegenstandes auch für das von Mariani et al. (s.o.) eingesetzte CE-Monomer beobachtet
- 25 wurde. Es wird davon ausgegangen dass bei dieser Temperatur die Supersäure die Esterbindung des Monomers spaltet und es sodann zu einer Decarboxylierungsreaktion unter Freisetzung von CO_2 kommt.

Dazu kommt, dass diese klassischen thermischen Initiatoren nicht in der Lage sind, mit etwas weniger reaktiven, aber dennoch weit verbreiteten Monomeren, wie z.B. dem nachstehend dargestellten Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) oder Oligomeren davon, Frontalpolymerisation auszulösen.



5

BADGE

Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Entwicklung eines Verfahrens der radikalisch induzierten kationischen Frontalpolymerisation (RICFP), in dem auch weniger reaktive Monomere polymerisiert und generell Inhomogenitäten des Polymerisats weitestgehend vermieden werden können.

10

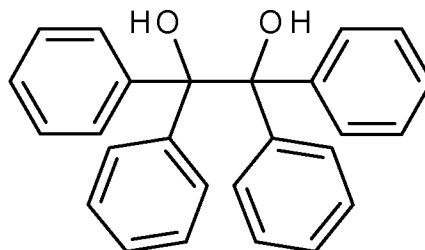
OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

15

Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung durch Bereitstellung eines Verfahrens zur radikalisch induzierten kationischen Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren mittels einer Kombination aus zumindest einem kationischen Polymerisationsinitiator und zumindest einem Aktivator für den zumindest einen Initiator, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als Aktivator Benzpinakol eingesetzt wird, bzw. durch Bereitstellung der Verwendung von Benzpinakol als Aktivator für

20

kationische Polymerisationsinitiatoren bei der radikalisch induzierten kationischen Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren.



Benzpinakol

Die Erfinder haben im Rahmen ihrer Forschungsarbeiten eine Reihe von bekannten thermisch-radikalischen Initiatoren als Aktivatoren für verschiedene kationische Photoinitiatoren untersucht, darunter neben anderen C-C-labilen Verbindungen auch verschiedene Peroxide, Acylperoxide, Percarbonate, Sulfonylperoxide und Azoverbindungen, und überraschenderweise festgestellt, dass davon Benzpinakol nicht nur der
5 einzige thermische Initiator war, der mit allen getesteten Monomeren im Wesentlichen blasenfreie Polymerisate lieferte, sondern auch als einziger Initiator bei gängigen, aber wenig reaktiven Monomeren wie BADGE überhaupt eine Frontalpolymerisation zu initiieren imstande war, wie die späteren Beispiele belegen.

10

Dies war aus folgenden Gründen umso überraschender:

- Einerseits haben D. Braun und K. Becker bereits in den späten 1960er-Jahren (Braun und Becker, "Aromatische Pinakole als Polymerisationsinitiatoren", Angew.
15 Makromol. Chem. 6(1), 186-189 (1968)) Benzpinakol und mehrere in para-Stellung der Aromaten halogenierte Derivate davon als wirksame thermische Polymerisationsinitiatoren (wenn auch nur für die klassische radikalische Polymerisation olefinischer Monomere) offenbart. Und im eingangs erwähnten US-Patent 4.336.366 aus 1981 werden ebenfalls Benzpinakol-Derivate als "Co-Katalysatoren" für (allerdings thermi-
20 sche) kationische Initiatoren offenbart.

- Andererseits werden allerdings in diesem US-Patent ausdrücklich nur Derivate von Benzpinakol "ohne freie OH-Gruppen" als geeignet beschrieben und beansprucht, d.h. konkret an beiden Sauerstoffatomen alkylierte, acylierte oder silylierte Derivate,
25 da diese sich bereits bei niedrigeren Temperaturen zersetzen sollen – und das, obwohl dort bei Temperaturen von 60-200 °C, vorzugsweise 100-160 °C, polymerisiert wird. Und auch Braun und Becker hatten bereits davor festgestellt, dass Benzpinakol und dessen halogenierte Derivate "erst bei relativ hohen Temperaturen zerfallen", obwohl eine "merkliche Zersetzung" bereits ab 40 °C zu beobachten sein soll (Braun
30 und Becker; s.o.).

Entgegen der Offenbarung von US-Patent 4.336.366 haben die Erfinder somit herausgefunden, dass Benzpinakol für die speziellen Zwecke der vorliegenden Erfin-

5 dung, d.h. für die Verwendung als thermisch-radikalischer Initiator in Kombination mit einem kationischen Photoinitiator bei radikalisch induzierter kationischer Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren, hervorragend geeignet ist, da es nicht nur bei manchen Monomeren *de facto* als einziger Initiator in der Lage ist, überhaupt eine durch das Reaktionsgemisch wandernde Front auszubilden, sondern darüber hinaus auch noch im Wesentlichen blasenfreie Polymerisate liefert.

10 Der oder die in Kombination mit Benzpinakol eingesetzten kationische(n) Polymerisationsinitiator(en) ist/sind zwar nicht speziell eingeschränkt, vorzugsweise jedoch aus den üblichen Iodonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Diazonium- und Ferrocenium- oder auch aus Thiopyrylium-, Pyrylium- und Selenoniumsalzen, noch bevorzugter aus arylsubstituierten Vertretern davon, noch bevorzugter aus Salzen mit nicht-nukleophilen Basen sehr starker Säuren, wie z.B. $B(C_6F_5)_4^-$, SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- oder BF_4^- , ausgewählt. Insbesondere wird hierfür gemäß vorliegender Erfindung ein Diaryliodoniumsalz eingesetzt, da diese Salze einerseits die gängigsten Vertreter kationischer
15 Initiatoren darstellen und kostengünstig erhältlich sind und sich andererseits die Reaktivität von Iodoniumsalzen durch Zusatz von Sensitizern, wie z.B. Isopropylthioxanthon oder Dibutylanthracen (vgl. J. Crivello, K. Dietliker, "Chemistry and Technology of UV and EB Formulations", 2. Aufl., Bd. III, S. 349, Wiley) in deutlich stärkerem
20 Ausmaß erhöhen lässt als jene anderer Oniumsalze.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen wird als kationischer Polymerisationsinitiator (4-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluoroantimonat oder (4-Isopropylphenyl)(4'-methylphenyl)iodonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und noch bevorzugter Diphenyliodonium-tetrakis(perfluor-t-butyloxy)aluminat eingesetzt, mit denen
25 ausgezeichnete Ergebnisse erzielt wurden.

Die kationische Polymerisation wird in bevorzugten Ausführungsformen als ringöffnende Polymerisation durchgeführt (vgl. J. Crivello, K. Dietliker, "Chemistry and
30 Technology of UV and EB Formulations", 2. Aufl., Bd. III, S. 334, Wiley), wengleich auch nicht-zyklische Monomere, wie z.B. Vinylether, eingesetzt werden können. In besonders bevorzugten Ausführungsformen werden als kationisch polymerisierbare

Monomere ein- oder mehrwertige Epoxide (Oxirane), Thiirane (Episulfide), Oxetane, Lactame, Lactone, Lactid, Glykolid, Tetrahydrofuran oder Gemische davon eingesetzt, insbesondere ein oder mehrere mehrwertige Epoxide oder auch Vinylether oder Isobutylen-Derivate.

5

Die Frontalpolymerisationsreaktion unter erfindungsgemäßer Verwendung von Benzpinakol als thermischem Initiator kann allerdings auch in Gegenwart von Sensitizern und/oder zusätzlichen Photoinitiatoren gestartet werden, um so die Lichtausbeute zu erhöhen und den Start der Polymerisation zu beschleunigen bzw. überhaupt in Gang zu setzen, z.B. in Gegenwart von im Wellenlängenbereich des kationischen Photoinitiators (üblicherweise unter 400 nm, oft sogar unter 300 nm) lichtabsorbierenden Füllstoffen. Außerdem kann die Reaktionskaskade des Paares aus kationischem und thermischem Initiator auch thermisch initiiert werden, indem durch anfängliche Zufuhr von Wärmeenergie zunächst das Benzpinakol in Radikale zerfällt, die in der Folge die Zersetzung des kationischen Initiators auslösen, wonach die Kaskade wieder in der oben beschriebenen Weise abläuft.

10
15

Auch solche Ausführungsformen der Erfindung werden in der Folge anhand von Beispielen dokumentiert.

20

Darüber hinaus kann in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung nicht nur, wie zuvor erwähnt, ein Gemisch verschiedener kationisch polymerisierbarer Monomere, z.B. Epoxide, eingesetzt werden, sondern auch ein Monomerengemisch aus kationisch und radikalisch polymerisierbaren Monomeren, um so ein "Hybridmaterial" aus kationischen und radikalischen Polymerisaten zu erhalten. Dabei kann das Benzpinakol als thermisch-radikalischer Initiator sowohl die Zersetzung des kationischen Photoinitiators als auch die radikalische Polymerisation der entsprechenden Monomere auslösen, und/oder es wird ein zusätzlicher radikalischer (thermischer oder Photo-) Initiator zugesetzt.

25
30

Weiters können gemäß vorliegender Erfindung neben den oben erwähnten auch weitere Komponenten, die beispielsweise aus üblichen Stabilisatoren, Modifikatoren,

Reglern, Lösungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten und Gemischen davon ausgewählt sein können, eingesetzt werden, solange sie die Frontalpolymerisation nicht behindern oder gar unterbinden.

5 KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

Fig. 1 zeigt, wie erwähnt, die Reaktionskaskade bei radikalisch induzierter kationischer Photopolymerisation, wie durch das "hv" in der ersten Reaktion angedeutet wird.

- 10 Alternativ dazu kann die Kaskade aber auch durch Wärmeenergie ausgelöst werden, in welchem Fall zunächst der thermische Initiator gespalten wird und seinerseits den kationischen Initiator aktiviert. Dabei entfällt gleichsam Reaktion 1, und die Kaskade wird durch wiederholte Abfolge der Reaktionen 3 – 4 – 2 wiedergegeben. Bei Einsatz eines Sensitizer absorbiert dieser das oft längerwellige Licht und überträgt die
- 15 Energie auf den kationischen Initiator der dann analog zu Reaktion 1 zerfällt und die weitere Kaskade auslöst. Bei Einsatz eines radikalischen Photoinitiators, der oft auch zur Absorption bei höheren Wellenlängen als gängige kationische Initiatoren in der Lage ist, wird durch Spaltung des radikalischen Initiators ein Radikal generiert, das analog zu Reaktion 4 den kationischen Initiator zersetzt, der seinerseits wieder die
- 20 Reaktionskaskade nach obigen Schema, startend mit Reaktion 2 auslösen kann. Erfindungsgemäße Beispiele dafür folgen nachstehend.

BEISPIELE

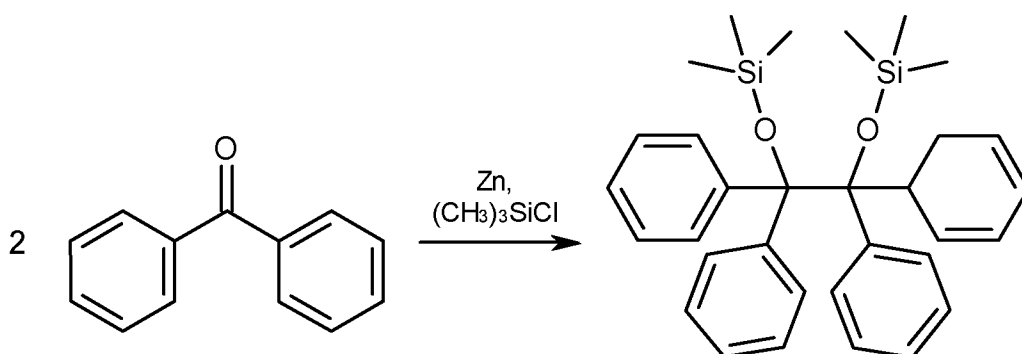
- Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele konkret beschrieben,
- 25 die allerdings nur zur Illustration der Ausführbarkeit der Erfindung angeführt werden und nicht als Einschränkung zu verstehen sind.

- Benzpinakol, im Folgenden auch Tetraphenylethylendiol genannt und mit TPED abgekürzt, wurde genau wie die übrigen Initiatoren (mit Ausnahme von Benzpinakol-
- 30 bis(trimethylsilylether)) und Monomere im Handel bezogen und ohne weitere Reinigung in den Reaktionen eingesetzt.

Um nach ersten erfolgreichen Versuchen mit Benzpinakol zu untersuchen, ob dessen freie OH-Gruppe entscheidend für die Reaktivität ist, wurde der ebenfalls im US-Patent 4.336.366 offenbarte Benzpinakol-bis(trimethylsilylether) synthetisiert und seine Reaktivität bei der Frontalpolymerisation getestet. Mehrere Versuche, dort ebenfalls erwähnte alkylierte und acylierte Derivate (Benzpinakoldimethylether, Benzpinakoldiacetat) nach den wenigen bekannten Synthesewegen herzustellen, scheiterten jedoch aus bisher unbekanntem Gründen.

Synthesebeispiel 1

10 Herstellung von Benzpinakol-bis(trimethylsilylether) (TPED-Si)



In einem Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Tropftrichter und Septum wurden 50 mmol Zink in 10 ml Dioxan vorgelegt, und 10 mmol Trimethylchlorsilan wurden über das Septum zugesetzt. 10 mmol Benzophenon wurden in 10 ml Dioxan gelöst und langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Der Reaktionskolben wurde in einem Ultraschallbad platziert und unter Rühren 3 h lang im Ultraschallbad beschallt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit n-Hexan versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Das Gemisch wurde am Rotationsverdampfer eingedampft und anschließend mit Petrolether versetzt, bis der gebildete Niederschlag wieder teilweise in Lösung ging. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft, wobei 0,63 g eines weißen Feststoffs erhalten wurden, der mit PE:DCM als Laufmittel durch Kieselgel filtriert wurde.

Die Charakterisierung mittels ATR-IR, ^{13}C - sowie ^1H -NMR bestätigte das Vorliegen der Titelverbindung.

Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 bis 8

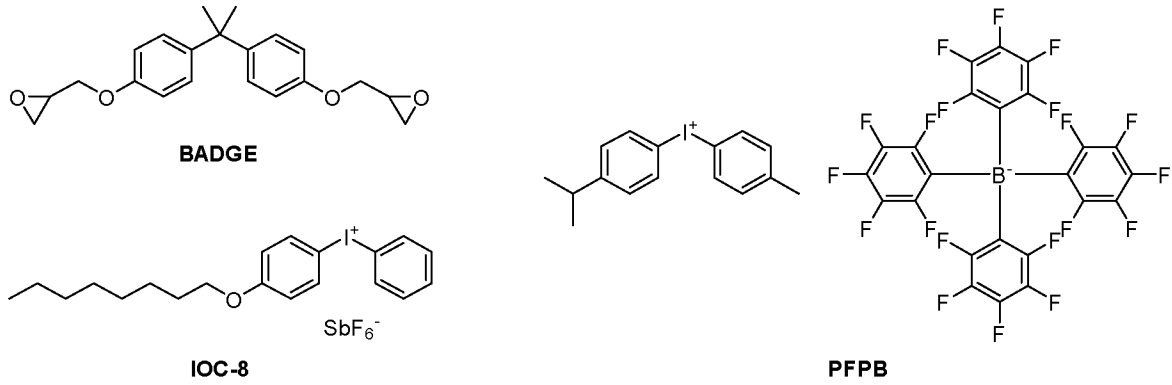
Frontalpolymerisation unter Verwendung unterschiedlicher Initiatoren

5 Als repräsentatives Monomer wurde eines der derzeit gängigsten Epoxid-Monomere, nämlich das bereits erwähnte BADGE eingesetzt, das mittels unterschiedlicher Paare aus kationischem Photoinitiator und thermischem Aktivator zu polymerisieren versucht wurde.

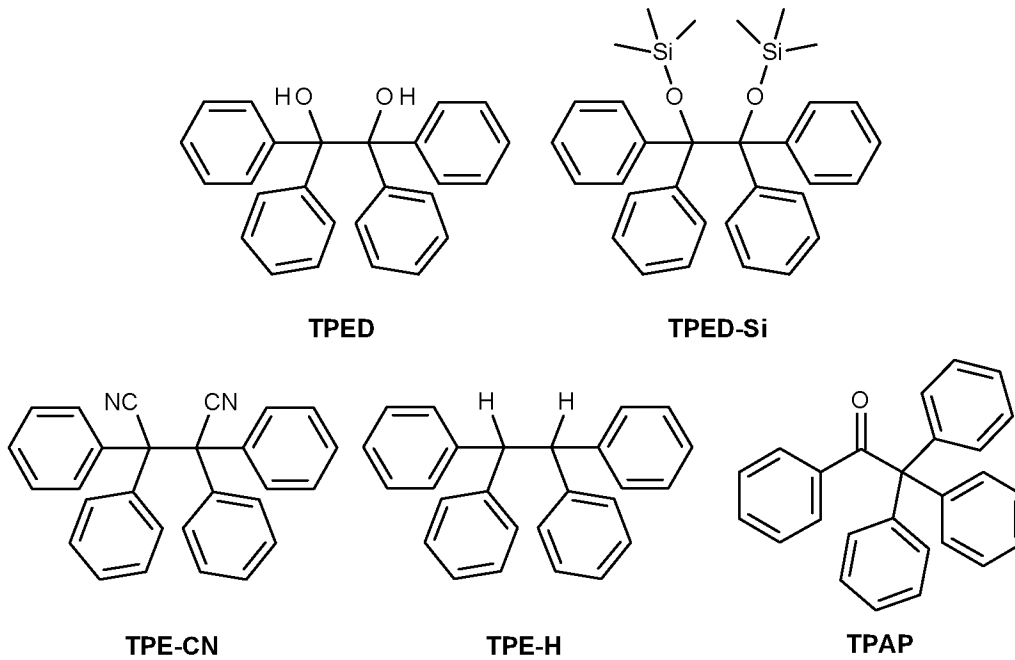
10 Die Initiatoren wurden in den in nachstehender Tabelle 1 angegebenen Mengen in 3 ml Dichlormethan gelöst. Die jeweilige klare Lösung wurde danach mit 15 g BADGE-Monomer vermischt und bei 50 °C im Ölbad gerührt. Das Dichlormethan wurde anschließend im Vakuum entfernt und die Formulierung gleichzeitig entgast. Nach 3 h wurden je 3,7 g der Proben in eine Polymerisationsform aus Polytetrafluorethylen übergeführt, die an der Seite zylindrische Aussparungen aufwies, die mit Thermofüh-
15 lern bestückt waren, um die Fronttemperatur während der Polymerisation zu bestimmen, deren Maximalwert ($T_{F,max}$) zu Vergleichen herangezogen wird.

Die Bestrahlung der Formulierung erfolgte senkrecht an einem Ende der Polymerisationsform über einen Lichtwellenleiter, der mit einer Omnicure 2000 Quecksilber-
20 dampflampe mit einem Wellenlängenfilter von 320-500 nm gekoppelt war. Die Intensität des UV-Lichts wurde auf 3 W/cm² am Ausgang des Wellenleiters eingestellt. Der Verlauf der Polymerisation wurde mit einer handelsüblichen Digitalkamera aufgenommen und im Anschluss an die Reaktion ausgewertet. Zur Bestimmung der Frontgeschwindigkeit (V_F) erfolgte mittels eines seitlich an der Polymerisationsform ange-
25 brachten Lineals.

Die beiden getesteten kationischen Photoinitiatoren waren (4-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluoroantimonat (IOC-8) und (4-Isopropylphenyl)(4'-methylphenyl)iodonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (PFPB).

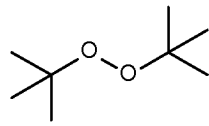


Als Aktivatoren, d.h. thermische Initiatoren, wurden insgesamt neun unterschiedliche Verbindungen untersucht. Dabei wurden neben Benzpinakol (TPED) und dessen Disilylether (TPED-Si) mit dem Dinitril TPE-CN, Tetrafluorethan (TPE-H) sowie Triphenylacetophenon (TPAP) noch drei weitere C-C-labile thermisch-radikalische Initiatoren getestet, die keine gasförmigen Nebenprodukte bilden:

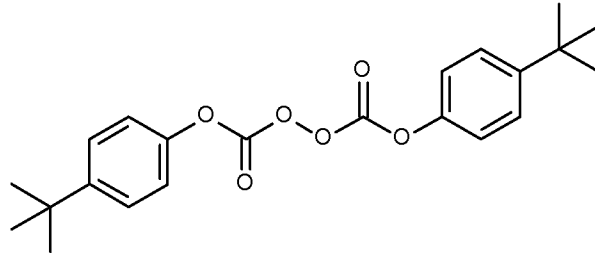


10

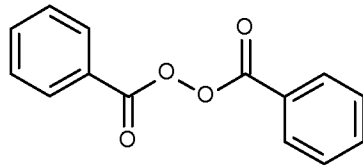
Zusätzlich wurden mit tert-Butylperoxid (TBPO), tert-Butylcyclohexylperoxodicarbonat (TBC-PDC) und Benzoylperoxid (BPO) drei klassische thermische Peroxidinitiatoren sowie Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) untersucht:



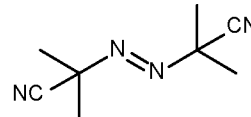
TBPO



TBC-PDC

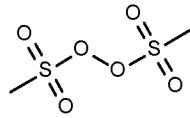


BPO



AIBN

Weiters wurde Dimethylsulfonylperoxid (DMSP) als weiterer thermischer Initiator getestet, der jedoch im Gegensatz zu den vier obigen Vertretern keine Gasentwicklung verursacht.



DMSP

5

Zunächst wurden in einer ersten Versuchsreihe die verschiedenen thermischen Initiatoren in einer molaren Konzentration von durchwegs 2 Mol-% mit jeweils der gleichen molaren Menge an kationischem Initiator (IOC-8) untersucht.

10

In einer zweiten Versuchsreihe wurde Benzpinakol (TPED) unter Variation seiner Konzentration sowie des kationischen Initiators getestet.

In der umseitigen Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen für erfindungsgemäße Beispiele (B1 bis B5) und Vergleichsbeispiele (V1 bis V8) angeführt.

15

Tabelle 1: Frontalpolymerisation von BADGE

Beispiel	kat. Initiator	c(kat. Init.) [mol%]	therm. Initiator	c(therm. Init.) [mol%]	V _F [cm/min]	T _{F,max} [°C]	Front ausgebildet
B1	IOC-8	2,0	TPED	2,0	8,6	189	+
B2	IOC-8	2,0	TPED-Si	2,0	3,5	139	+
V1	IOC-8	2,0	TPE-CN	2,0	-*)	-*)	-
V2	IOC-8	2,0	TPE-H	2,0	-*)	-*)	-
V3	IOC-8	2,0	TPAP	2,0	-*)	-*)	-
V4	IOC-8	2,0	TBPO	2,0	-*)	-*)	-
V5	IOC-8	2,0	TBC-PDC	2,0	-*)	-*)	-
V6	IOC-8	2,0	BPO	2,0	-*)	-*)	-
V7	IOC-8	2,0	AIBN	2,0	-*)	-*)	-
V8	IOC-8	2,0	DMSP	2,0	-*)	-*)	-
B1	IOC-8	2,0	TPED	2,0	8,6	189	+
B3	IOC-8	0,75	TPED	2,0	2,3	172	+
B4	IOC-8	2,0	TPED	1,0	5,8	217	+
B5	PFPB	2,0	TPED	2,0	11,4	209	+

*) keine Frontalpolymerisation

Aus Tabelle 1 geht klar hervor, dass von den neun getesteten thermischen Initiatoren ausschließlich Benzpinakol TPED sowie dessen Silylether TPED-Si überhaupt in der Lage waren, eine Frontalpolymerisation auszulösen.

- 5 In allen anderen Fällen, d.h. den Vergleichsbeispielen 1 bis 8, kam es zwar im Bestrahlungsbereich lokal zu Polymerisation, aber es begann keine Front durch das Reaktionsgemisch zu wandern.

Ohne sich auf eine bestimmte Theorie einschränken zu wollen, nehmen die Erfinder
10 an, dass die Ursache für die Reaktivität des Silylethers TPED-Si eine (zumindest partielle) Hydrolyse der O-Si-Bindungen in Gegenwart der starken Photosäure war, wodurch *in situ* das reaktive Diol TPED gebildet wurde. Dafür sprechen die – bei gleicher Initiator-Konzentration – deutlich niedrigere Wanderungsgeschwindigkeit der Front, die für TPED etwa das 2,5fache jener von TPED-Si betrug (Δv_F : 5,1 cm/min),
15 sowie die deutlich niedrigere Fronttemperatur ($\Delta T_{F,max}$: 50 °C).

Es ist davon auszugehen, dass sich strukturell ähnliche Verbindungen wie TPED-Si, d.h. solche, in denen eine oder beide der OH-Gruppen von TPED mit "Schutzgruppen" versehen sind, die unter den bei der Frontalpolymerisation in Gegenwart von
20 Photosäuren herrschenden, stark sauren Bedingungen leicht abspaltbar sind, um so das freie Diol TPED auszubilden. Als Beispiele für Ether als Schutzgruppe kommen neben anderen Silylethern etwa wie t-Butyldimethylsilylether, oder t-Butyldiphenylsilylether beispielsweise auch tert-Butylether, Methoxymethylether, Allylether, Benzylether oder Tetrahydropyranylether in Frage. Zusätzlich sind unter den Reaktions-
25 bedingungen während der Frontalpolymerisation auch 1,2-Acetalgruppen auf Basis von Aceton oder Benzaldehyd sowie Acetylester oder Pivaloylester leicht spaltbar.

Derartige geschützte Formen von TPED, die während der Frontalpolymerisation Benzpinakol freisetzen, sollen daher ebenfalls im Schutzzumfang der vorliegenden
30 Erfindung liegen.

Aus den Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe mit ausschließlich Benzpinakol als thermischem Initiator, d.h. der Beispiele 3 bis 5 im Vergleich mit Beispiel 1, geht weiters hervor, dass:

- 5 a) sich selbst bei Reduktion der Menge an kationischem Photoinitiator von 2 auf 0,75 Mol-% eine stabile Front ausbildet (Beispiel 3); und
- b) Benzpinakol bereits in der halben Konzentration von nur 1 Mol-% eine rasch wandernde Front erzeugt (die immer noch um rund 50 % rascher wandert als jene mit der doppelten Menge an TPED-Si) (Beispiel 4);
- 10 c) bei Verwendung der gleichen Menge an PFPB anstelle von IOC-8 als kationischer Photoinitiator die Wanderungsgeschwindigkeit der Front sogar um etwa ein Drittel erhöht werden kann.

15 Dazu kommt, dass in allen erfindungsgemäßen Beispielen praktisch blasenfreie Polymerisate erhalten wurden, wie eine Sichtprüfung der durchpolymerisierten Harze ergab.

Benzpinakol stellt somit einen ausgezeichneten thermischen Initiator für derartige Frontalpolymerisationsreaktionen dar.

20 **Beispiele 6 bis 13**

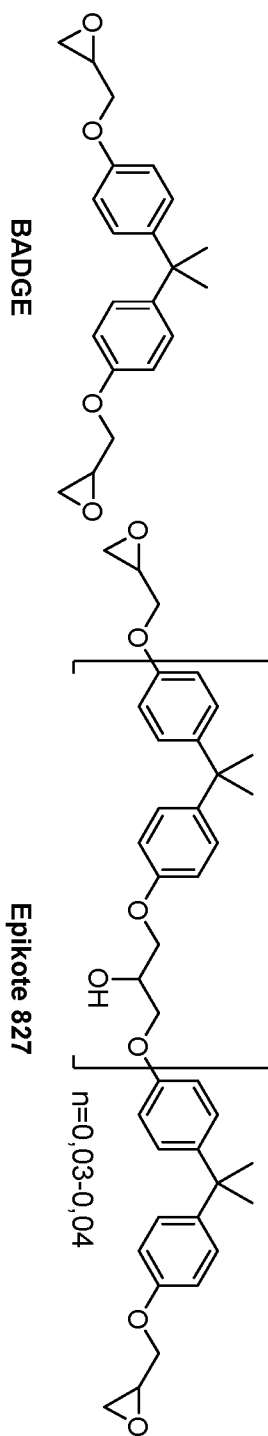
Variation der kationisch polymerisierbaren Monomere

25 Zur Untersuchung der Verhältnisse unter Verwendung anderer kationisch polymerisierbarer Monomere in den Reaktionsgemischen wurden Experimente bei gleicher Versuchsanordnung wie in den obigen Beispielen mit dem Initiatorpaar aus IOC-8 als kationischem Photoinitiator und Benzpinakol (TEPD) als thermischem Initiator eingesetzt, wobei die in umseitiger Tabelle 2 angegebenen Bedingungen gewählt wurden.

Tabelle 2: Variation der kationisch polymerisierbaren Monomere

Beispiel	Monomer	c(IOC-8) [mol%]	c(TPED) [mol%]	V _F [cm/min]	T _{F,max} [°C]	Front ausgebildet
B6	CE	1,0	1,0	26,2	176	+
B7	CE	1,0	2,0	23,2	169	+
B8	CE	1,0	3,0	27,5	166	+
B9	Epikote 827	1,0	1,0	2,6	182	+
B10	CHDGE	2,0	2,0	37,9	140	+
B11	HDDGE	1,0	1,0	28,6	181	+
B12	NPDGE	1,0	1,0	19,9	169	+
B13	BADGE	1,0	1,0	4,9	184	+

Die Struktur der dazu eingesetzten Monomere ist umseitig angegeben.



Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, kann neben dem derzeit gebräuchlichsten Harz BADGE auch eine Vielzahl anderer kationisch polymerisierbarer Harze nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch radikalisch induzierte kationische Frontalpolymerisation ausgehärtet werden. Auch eine Variation der Initiatorkonzentration ist problemlos möglich, ohne die Fronteigenschaften signifikant zu verändern (siehe vor allem die Beispiele 6 bis 8).

Ebenfalls zu erkennen ist die gegenüber den Bisphenol-A-basierten Epoxidharzformulierungen der Beispiele 9 und 13 noch deutlich gesteigerte Reaktivität des Initiatorsystems bei Verwendung für cycloaliphatische oder aliphatische Epoxidharze in den übrigen Beispielen dieser Gruppe.

Beispiele 14 bis 19

Reaktionsgemische mit Füllstoff

15

Durch den Einsatz von Füllstoffen wie etwa Silikaten können neue Kompositwerkstoffe hergestellt werden. Im Bereich der Stromerzeugung werden beispielsweise um Kupferstäbe gewickelte Glimmerfolien als elektrisches Isolationsmaterial verwendet. Die Stabilisierung dieser Folien erfolgt herkömmlicherweise mittels Epoxidharzsystemen durch Vakuumimprägnierung.

20

In dieser Beispielsgruppe wurden daher die Frontalpolymerisation von mit Glimmerpulver gefüllten Epoxidharzformulierungen zweier verschiedener Monomere unter Verwendung des Initiatorpaares IOC-8/TPED untersucht.

25

Da Glimmer im Wellenlängenbereich des kationischen Photoinitiators, IOC-8, absorbiert, ist die in den obigen Beispielen angewandte Initiierung der Reaktionskaskade durch Zersetzung des IOC-8 mittels Bestrahlung nicht möglich. Daher kamen drei unterschiedliche alternative Mechanismen zur Anwendung.

30

a) Initiierung mittels thermischer Energie

Durch lokales Erhitzen des Reaktionsgemischs (z.B. mit einem LötKolben oder Heißluftföhn) wurde in diesem Fall zunächst der thermische Initiator TPED in Radikale gespalten, die wiederum die Zersetzung des kationischen Initiators bewirken, wonach

5 die übliche Kaskade abläuft (Beispiele 14-16).

b) Photochemische Initiierung mittels eines Sensitizers

Die Kaskade wurde durch Zusatz eines Photosensibilisators ("Sensitizer") mit einem Absorptionsmaximum bei anderen (üblicherweise höheren) Wellenlängen als der kationische Photoinitiator sowie Glimmer (im Idealfall genau beim Emissionsmaximum der Lampe) und Übertragung der von diesem aufgenommenen Lichtenergie auf den Photoinitiator zur Aktivierung desselben ausgelöst. Als exemplarischer Sensitizer wurde Perylen eingesetzt (Beispiele 18-19).

10

15 c) Photochemische Initiierung mittels eines zusätzlichen Photoinitiators

In diesem Fall wurde die Kaskade unter Verwendung eines zusätzlichen Photoinitiators ausgelöst, der ebenfalls in einem anderen (zumeist höheren) Bereich als IOC-8 und Glimmer absorbiert und Radikale bildet, die den kationischen Initiator aktivieren. Hierfür wurde der von Ivoclar Vivadent im Handel erhältliche Germanium-Initiator Ivocerin[®] eingesetzt (Beispiel 17).

20

In der umseitigen Tabelle 3 sind die Formulierungen und Ergebnisse dieser Beispiele angeführt.

Tabelle 3: Gefüllte Formulierungen

Beispiel	Monomer	c(IOC-8) [mol%]	c(TPED) [mol%]	c(Perylen) [mol%]	c(Ivocerin) [mol%]	c(Glimmer) [%]	V _F [cm/min]	T _{F,max} [°C]	Front ausgebildet
B14	BADGE	1,0	8,0			15	3,7	183	+
B15	BADGE	1,0	8,0			10	3,8	176	+
B16	BADGE	1,0	8,0			5	4,0	187	+
B17	BADGE	1,0	8,0		2,0	5	3,1	157	+
B18	BADGE	2,0	2,0	0,5		10	8,1	190	+
B19	CHDGE	2,0	2,0	0,2		10	16,9	126	+

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, wurde in allen Fällen eine stabile, durch das Reaktionsgemisch wandernde Front ausgebildet.

5 In weiteren (hierin nicht im Detail beschriebenen) Experimenten mit Photosensibilisator haben sich auch Anthracen und 3-ITX (3-Isopropyl-9H-thioxanthen-9-on) als Sensitizer für IOC-8 in Gegenwart von TPED als thermischem Initiator bewährt, während sich bei Verwendung von Kombinationen aus IOC-8 und verschiedenen thermischen Initiatoren (TBPO, TBC-PDC, BPO, AIBN und DMSP) als Initiatorpaare erneut keine Front ausbilden konnte.

10

Beispiele 20 bis 24, Vergleichsbeispiel 9

Physikalische Eigenschaften von Formulierungen und daraus gebildeten Produkten

15 Die Eigenschaften von mittels radikalinduzierter kationischer Frontalpolymerisation (RICFP) hergestellten Polymeren sind ähnlich und übertreffen teilweise sogar jene von mittels herkömmlicher thermischer Aushärtung hergestellten Polymeren. Das soll in den folgenden Beispielen veranschaulicht werden, in denen die Lagerstabilität, thermomechanischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften von mittels RICFP hergestellten BADGE-Polymeren wurden mit BADGE-Polymeren verglichen
20 werden, die mittels Anhydridhärtung unter Verwendung von Methylhexahydrophthal säureanhydrid hergestellt wurden. Als Photosäurebildner (PAG) wurde dabei stets IOC-8-SbF₆ eingesetzt und als radikalisch-thermischer Initiator (RTI) Benzpinakol (TPED). Die genauen Zusammensetzungen der Formulierungen sind in den jeweiligen Beispielen angeführt.

25

Beispiele 20 und 21, Vergleichsbeispiel 9 – Lagerstabilität

Die Lagerstabilität von Formulierungen ist ein entscheidender Parameter für die Reproduzierbarkeit der damit durchgeführten Polymerisationsreaktionen. Zur Untersuchung desselben wurden Gemische aus Bisphenol-A-diglycidylether zusammen mit
30 dem radikalisch-thermischen Initiator und dem Photosäurebildner in zwei verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Auf der Basis vorbereitender Experimente wurden Konzentrationen von jeweils 1 bzw. 2 Mol-% von Initiator und Photosäurebildner ge-

- wählt. Als Vergleichsbeispiel wurde zudem ein im Handel erhältliches System aus BADGE und einem Härter auf Anhydridbasis, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA), zusammen mit einem organischen Zn-Salz als Beschleuniger getestet (siehe das technische Datenblatt für Araldite Impregnating Resin System MY 790-1, CH / HY 1102; 2008). Da BADGE-Formulierungen während der Lagerung bei Temperaturen unter 50 °C zur Kristallisation neigen, wurden alle Formulierungen bei 50 °C und unter Lichtausschluss gelagert, um unerwünschte Aktivierung des Photoinitiators zu vermeiden.
- Um einen Einblick in die Lagerstabilität der Formulierungen im Hinblick auf vorzeitige Gelierung zu erhalten, wurden deren Viskosität direkt nach dem Vermischen und danach in bestimmten Zeitabständen mittels Rheometrie gemessen. Diese Viskositätsmessungen wurden auf einem Anton Paar MCR 300-Rheometer mit Peltierofen und einem CP-50-Messsystem durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Rotation mit einer Scherrate von 100 s⁻¹ für eine Dauer von 100 s bei einer konstanten Temperatur von 50 °C (zur Verhinderung von scherungsinduzierter Kristallisation bei Temperatur in der Nähe der Schmelzpunkts). Für die Analyse wurde der letzte Viskositätswert dieser 100-Sekunden-Zeitspanne herangezogen. Alle Messungen wurden dreifach durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt.

Tabelle 4 - dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Lagerzeit

Tag	FORMULIERUNGEN		
	IOC/TPED je 1 Mol-%	IOC/TPED je 2 Mol-%	MHHPA + Zn-Beschleuniger
	[Pa.s]	[Pa.s]	[Pa.s]
0	0,327	0,374	0,072
1	0,364	0,415	0,088
2	0,371	0,512	0,276
3	0,372	0,623	1,117
4	0,393	0,662	5,005
7	0,439	0,772	- ¹⁾
11	0,489	1,120	- ¹⁾
18	0,527	1,387	- ¹⁾
28	0,575	1,770	- ¹⁾

¹⁾ Probe nicht messbar, da geliert.

Die Formulierung mit jeweils 1 Mol-% IOC und TPED ist bei 50 °C unter Lichtausschluss über 4 Wochen äußerst stabil. Bei Erhöhung der Konzentrationen auf jeweils 2 Mol-% nimmt die Viskosität nach etwa 1 Woche zwar leicht zu, die Formulierung ist aber dennoch für die Verarbeitung geeignet. Im Vergleichsbeispiel mit Anhydrid zeigt sich hingegen bereits nach 3 Tagen eine enorme Zunahme der Viskosität, und nach nur 5 Tagen wurde die Formulierung inhomogen, so dass keine Viskositätsbestimmung mehr möglich war. Formulierungen mit Benzpinakol als Aktivator weisen demnach sehr gute Lagerbeständigkeit auf.

10 Beispiele 22 bis 24 – thermomechanische Eigenschaften

Als aussagekräftiger Parameter wurde die Glasübergangstemperatur T_g herangezogen, die mittels DSC bestimmt wurde. Dazu wurden Proben aus dem zentralen Abschnitt von mittels RICFP gehärteten Polymerstäben genommen und in einer Retsch Kryomühle gemahlen, um feine Polymerpulver zu erhalten. Diese wurden in Aluminiumtiegel genau eingewogen, und die DSC-Signale wurden auf einem Netsch STA 449 F1 in zwei Zyklen von 25 °C bis 250 °C mit einer Heizrate von 30 K/min, 5 min Haltezeit bei 250 °C und Abkühlung auf 25 °C mit 20 K/min aufgenommen. Die T_g wurde im zweiten Zyklus bestimmt. Alle Messungen wurden dreifach durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt.

20

Tabelle 5 – Glasübergangstemperatur, T_g

c(PAG) [Mol-%]	c(RTI) [Mol-%]	T_g [°C]
1	1	168 ± 2
2	1	160 ± 3
2	2	156 ± 4

Die T_g des Anhydrid-gehärteten BADGE-Systems wurde mit 154 ± 4 °C angegeben. Man erkennt aus Tabelle 5, dass RICFP-gehärtete Systeme durchwegs zwischen 5 und 10 °C über dem herkömmlichen Material liegen, was ihnen verbesserte Stabilität bei höheren Temperaturen verleiht. Der Umstand, dass die T_g mit zunehmender Initiatorkonzentration sowohl des kationischen als auch des thermischen Initiators abnimmt, kann auf die kürzere kinetische Kettenlängen zurückzuführen sein: Bei höhe-

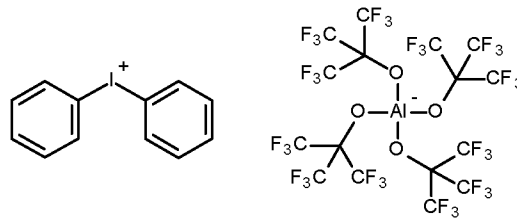
25

ren Initiatorkonzentrationen werden gleichzeitig mehr Ketten gestartet, was insgesamt zu geringeren Kettenlängen führt.

Beispiele 25 bis 37, Vergleichsbeispiele 10 bis 21

5 Konzentrationsvergleiche

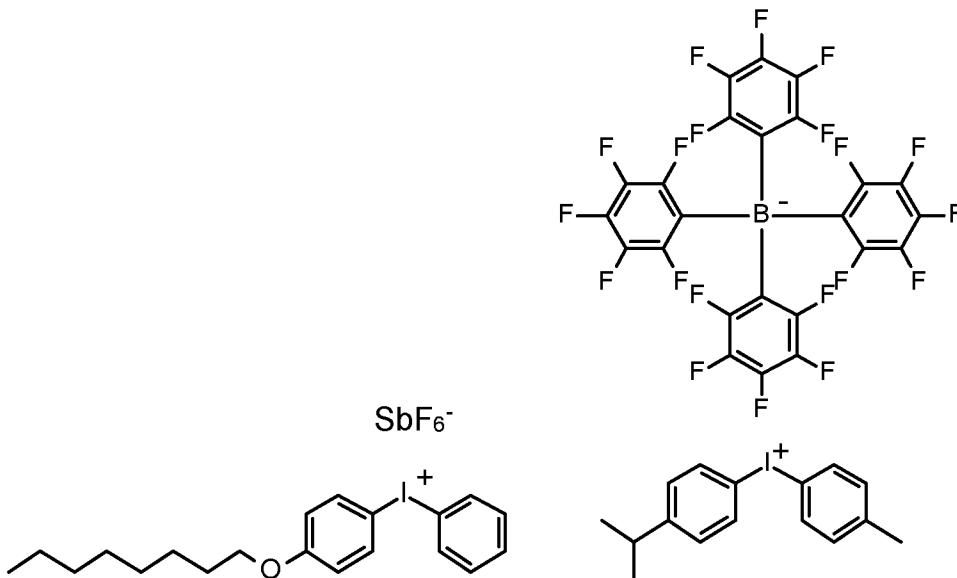
Diphenyliodonium-tetrakis(perfluor-t-butyloxy)aluminat, DPI-TTA, stellt einen erfindungsgemäß besonders bevorzugten Aluminium-basierten kationischen Initiator dar:



DPI-TTA

10

Dieser wurde im Vergleich zu dem bisher verwendeten, kommerziell erhältlichen Hexafluoroantimonat-basierten IOC-8 SbF₆ und dem ebenfalls kommerziell erhältlichen, aber deutlich teureren Tetraarylborat-basierten DAI-PFPB getestet.



IOC-8 SbF₆

DAI-PFPB

15

Dazu wurden Formulierungen mit jeweils 1 Mol-% des radikalisch-thermischen Initiators (RTI) Benzpinakol (TPED) und unterschiedlichen Konzentrationen der drei kationischen Initiatoren in BADGE als Epoxidharz hergestellt. Anschließend wurde versucht, diese Formulierungen mittels Frontalpolymerisation auszuhärten. Bei erfolgreichen Frontalpolymerisationsreaktionen wurden die Frontparameter ermittelt. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 6 angegeben. Darin steht v_F für die Frontgeschwindigkeit, d.h. die Geschwindigkeit mit der sich die lokale Polymerisationszone ausbreitet, und $T_{F,max}$ steht für die maximale Temperatur der Front. "- 1)" bedeutet, dass mit dieser Formulierung keine Frontalpolymerisation erreicht werden konnte.

Tabelle 6 – Frontparameter von RICFP-Formulierungen

Beispiel	RTI, 1 Mol-%	kat. Initiator	c(kat. Init.) [Mol-%]	v_F [cm/min]	$T_{F,max}$ [°C]
V10	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,010	- 1)	- 1)
V11	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,015	- 1)	- 1)
V12	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,025	- 1)	- 1)
V13	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,050	- 1)	- 1)
V14	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,100	- 1)	- 1)
V15	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,250	- 1)	- 1)
V16	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,500	- 1)	- 1)
B25	TPED	IOC-8 SbF ₆	1,000	3,8	192
B26	TPED	IOC-8 SbF ₆	2,000	5,8	217
V17	TPED	DAI-PFPB	0,010	- 1)	- 1)
V18	TPED	DAI-PFPB	0,015	- 1)	- 1)
V19	TPED	DAI-PFPB	0,025	- 1)	- 1)
B27	TPED	DAI-PFPB	0,050	3,3	191
B28	TPED	DAI-PFPB	0,100	3,9	205
B29	TPED	DAI-PFPB	0,250	6,2	215
B30	TPED	DAI-PFPB	0,500	7,8	200
B31	TPED	DAI-PFPB	1,000	9,4	215
V20	TPED	DPI-TTA	0,010	- 1)	- 1)
V21	TPED	DPI-TTA	0,015	- 1)	- 1)
B32	TPED	DPI-TTA	0,025	3,1	183
B33	TPED	DPI-TTA	0,050	3,6	193
B34	TPED	DPI-TTA	0,100	4,6	206
B35	TPED	DPI-TTA	0,250	6,6	203
B36	TPED	DPI-TTA	0,500	8,9	210
B37	TPED	DPI-TTA	1,000	9,9	202

Wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, kann bereits mit dem Tetraarylborat-basierten DAI-PFPB eine deutliche Verringerung der Konzentration des kationischen Initiators erreicht werden. Bei IOC-8 SbF₆ ist bereits bei einer Konzentration von 0,5 Mol-% keine stabile Frontalpolymerisation mit BADGE erreichbar. Im Falle des neuen Aluminium-basierten DPI-TTA ist sogar noch eine weitere Reduktion der Konzentration auf 0,025 Mol-% unter Beibehaltung der Fähigkeit zur Frontalpolymerisation möglich. Weiters ist aus der Tabelle ersichtlich, dass im Vergleich zum hexafluoroantimonat-basierten IOC-8 SbF₆ mit DPI-TTA als kationischem Initiator die Frontgeschwindigkeit deutlich gesteigert werden kann.

10

Beispiele 38 bis 44, Vergleichsbeispiel 22

Frontalpolymerisation in dünnen Schichten

Frontalpolymerisation basiert auf Ausnutzung der freigesetzten Polymerisationswärme zur Spaltung von thermischen Initiatoren, die die Front aufrechterhalten. Frontalpolymerisationen sind daher stark abhängig von der freigesetzten Energiemenge. Diese wiederum hängt von der Masse der Formulierung, dem Gehalt an reaktiven Gruppen und der Wärmekapazität der angrenzenden Materialien ab. Daher ist eine Frontalpolymerisation stets in ihrer Schichtdicke begrenzt, weil das Volumen und damit die Masse als die Oberfläche und daher die Wärmeverluste mit abnehmender Schichtdicke immer gravierender werden. Um die minimal mögliche Schichtdicke dieses Systems zu ermitteln wurde ein Setup entwickelt, das nachstehend näher erklärt wird.

25 *Methode und Versuchsaufbau*

Die fertige Formulierung wurde jeweils in eine Polymerisationsform eingebracht, die zu Beginn eine Höhe von 5 mm aufweist. Die Höhe der Form nimmt über eine Strecke von 9,7 cm konstant ab. Damit es zu keiner Deformation des Polymers kommt, wurde auf die Polymerisationsstrecke ein Deckel aus PTFE geschraubt. Die Formulierungen wurden so lange bestrahlt, bis in einem kleinen Sichtspalt die Front zu erkennen war. Nach dem Abkühlen des Polymers wurde dieses entformt und vermessen. Die Dicke am dünnsten Ende des Polymers wurden mit einem Mess-

30

schieber ermittelt, und die Werte aus jeweils drei Polymerisationsversuchen wurden gemittelt.

Für einen Vergleich der kationischen Initiatoren IOC-8 SbF₆ und DPI-TTA wurden 5 Formulierungen mit 0,1 und 1 Mol-% eines der kationischen Intitiatoren sowie 1 oder 8 Mol-% des thermischen Initiators TPED in BADGE-Harz eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 7 angegeben.

10 Tabelle 7 - Vergleich der zu erreichenden Schichtdicken bei verschiedenen Initiator-
konzentrationen

Beispiel	kationischer Initiator	c(kat. Init.) [Mol-%]	Schichtdicke [mm]	
			1 Mol-% TPED	8 Mol-% TPED
V22	IOC-8 SBF ₆	0,1%	- ¹⁾	- ¹⁾
B38	IOC-8 SBF ₆	1,0%	4,4 ± 0,28	2,53 ± 0,06
B39	DPI-TTA	0,1%	2,52 ± 0,08	- ²⁾
B40	DPI-TTA	1,0%	1,32 ± 0,04	0,75 ± 0

¹⁾ keine Frontalpolymerisation möglich ²⁾ nicht untersucht

Aus Tabelle 7 ist deutlich zu erkennen, dass die zu erreichenden Schichtdicken bei DPI-TTA signifikant geringer sind als bei Verwendung von IOC-8 SbF₆. So ist im Falle 15 von IOC-8 SbF₆ bei einer Konzentration von 0,1 Mol-% überhaupt keine Frontalpolymerisation erreicht worden, bei einer Konzentration von 1 Mol-% allerdings schon. Bei Erhöhung der Konzentration des thermischen Initiators TPED von 1 auf 8 Mol-% konnte die Schichtdicke um knapp 50 % gesenkt werden, erreichte aber noch immer nicht die gleiche Dicke, die mit DPI-TTA mit nur einem Zehntel der Konzentration des 20 kationischen und einem Achtel der Konzentration des thermischen Initiators erreicht werden konnte.

Aufgrund der herausragend guten Ergebnisse von DPI-TTA als kationischer Initiator für die Frontalpolymerisation in dünnen Schichten wurde eine detaillierte Studie mit 25 dem Ziel, die Einflüsse der Konzentration von thermischem und kationischem Intiator auf die minimale Schichtdicke zu untersuchen, durchgeführt. Hierzu wurden die Konzentrationen von DPI-TTA und TPED weiter variiert.

Tabelle 8 – Variation der Initiatorkonzentrationen

Beispiel	c(DPI-TTA) [Mol-%]	Schichtdicke [mm]			
		c(TPED)			
		1 Mol-%	2 Mol-%	4 Mol-%	8 Mol-%
B41	0,10	2,52	2,05	1,65	- ¹⁾
B42	0,25	1,79	1,50	1,12	- ¹⁾
B43	0,50	1,38	1,25	0,93	- ¹⁾
B44	1,00	1,32	1,10	0,83	0,75

¹⁾ nicht bestimmt

Wie Tabelle 8 zu entnehmen ist, sinkt die minimale Schichtdicke sowohl mit steigender Konzentration an thermischem Initiator (TPED) als auch mit steigender Konzentration an kationischem Initiator (DPI-TTA). Der Verlauf der Abhängigkeit lässt vermuten, dass die minimale Schichtdicke, die mit diesem System erreichbar ist, nicht viel niedriger als 0,75 mm liegt.

10 **Beispiel 45 – Anwendungsbeispiel "chemischer Dübel"**

Chemische Dübel sind Formulierungen, die die Fixierung von Schrauben, Bolzen, Gewindestangen und dergleichen in Bohrlöchern erlauben. Dabei kann man entweder zwischen schneller Reaktionsgeschwindigkeit und kurzer Topfzeit oder langer Topfzeit gepaart mit dem Nachteil einer sehr langen Reaktionszeit wählen. Der Einsatz von Formulierungen, die mittels radikalinduzierter, kationischer Frontalpolymerisation (RICFP) ausgehärtet werden können, als Masse für chemische Dübel ist daher vorteilhaft, da er lange Topfzeit mit sehr schneller Aushärtung kombiniert. Die Initiierung der Reaktion kann dabei entweder durch Bestrahlung mit (UV-)Licht oder durch lokale Applikation von Hitze (beispielsweise durch einen LötKolben oder eine Heißluftpistole) möglich.

Formulierung

Eine typische Formulierung dafür besteht aus einem Epoxidharz, wie z.B. Bisphenol-A-diglycidylether, einem kationischen Photoinitiator, wie z.B. dem erfindungsgemäßen Initiator DPITTA, und einem radikalischen thermischen Initiator, wie z.B. Benz-

pinakol. Für die Herstellung der Formulierung werden die Initiatoren in einer möglichst geringen Menge an Dichlormethan gelöst und anschließend mit dem Harz vermischt. Unter Rühren bei 50 °C wird das Dichlormethan anschließend im Vakuum restlos entfernt.

5

Tabelle 9: Typische Formulierung für ein nicht vorbehandeltes Bohrloch

Komponente	Konzentration [Mol-%]	Masse [g]	Anmerkung
Bisphenol-A-diglycidylether	-	27,23	BADGE
Diphenyliodonium-tetrakis(perfluor-tert-butyl)-aluminat	0,5	0,50	DPI TTA
1,1,2,2-Tetraphenyl-ethandiol	4,0	1,17	TPED, Benzpinakol
3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan	7,2	1,36	GPTMS Primer

Vorbereitung der Bohrlöcher

Mit einer Schlagbohrmaschine wurden Löcher mit einem Durchmesser von 14 mm in
 10 Granit, Beton und Ziegel gebohrt. Anschließend wurden die Bohrlöcher mit Druckluft
 ausgeblasen, um sie von anhaftendem Staub zu befreien. Da die Haftung zwischen
 Stein und Epoxidformulierung unter Umständen unzureichend ist, besteht die Mög-
 lichkeit, diese durch Einsatz eines Primers zu verbessern. Dabei kann der Primer
 entweder der Formulierung beigemischt oder vorab in die Bohrlöcher appliziert wer-
 15 den. Als Primer diente im vorliegenden Fall 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan.

Methode A: Direktes Vorbehandeln der Bohrlöcher

Als Vorbehandlung wurde eine Formulierung, umfassend 50 ml Ethanol (96 %), 0,23
 ml 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan sowie 1,5 ml verdünnte Essigsäure (Eisessig-
 20 Wasser, 1:10) hergestellt. Mit dieser Lösung wurden die Bohrlöcher zur Gänze
 gefüllt, und sie wurde darin rund eine Stunde lang bei Raumtemperatur einwirken ge-
 lassen. Anschließend wurden die Steine (jeweils Beton, Granit und Ziegel) über
 Nacht in einem Ofen bei 60 °C gehalten. Die Lösung war am nächsten Tag vollstän-

dig aufgetrocknet. Bohrlöcher, die einer solchen Vorbehandlung unterzogen wurden, werden nachstehend als "geprimed" bezeichnet.

Methode B: Zugabe des Primers zur Reaktionsformulierung

- 5 Zu der oben beschriebenen Harzformulierung wurden gemeinsam mit den Initiatoren zusätzlich 5 Gew.-% 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan hinzugefügt. Nach Zugabe des Harzes wurde das Lösungsmittel abgezogen und die Formulierung entgast.

Gewindestangen

- 10 Für die Befestigung von Gewindestangen in den Gesteinen wurden die Gewindestangen (12 mm Durchmesser) auf 11 cm abgelängt und die Kanten entgratet. Aus der Größe des Bohrlochs (14 mm) und dem Durchmesser der Gewindestangen ergibt sich ein Ringspalt von 1 mm.

Polymerisation

- 15 Etwa die Hälfte des Volumens der Bohrlöcher wurde mit der Reaktionsformulierung gefüllt und anschließend die Gewindestange mittig platziert. Danach wurde die Reaktion durch Bestrahlung der sichtbaren Fläche der Formulierung gestartet. Dabei wurde mit einer UV-Vis-Lichtquelle, ausgestattet mit einem 320-500 nm Filter, über einen
20 flüssigkeitsgefüllten Lichtwellenleiter mit 8 mm Durchmesser bestrahlt. Die Bestrahlungsintensität am Ausgang des Lichtwellenleiters wurde auf 3 W/cm² eingestellt.

Zugfestigkeitsversuche

- 25 Um die Haftung des Polymers zwischen Gewindestange und Gestein zu testen, wurden die erhaltenen Proben anschließend mittels einer Zugprüfmaschine (Zwick Z250) untersucht. Dazu wurde an den Gewindestangen eine weitere Gewindestange mittels zweier Muttern befestigt, die anschließend in die Zugprüfmaschine eingespannt wurde. Das Gestein wurde durch über ein Widerlager darunter befestigt.

- 30 Die Prüfung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min. Die dabei typischerweise maximal notwendigen Kräfte sind in Tabelle 10 aufgelistet. Es ist dabei festzuhalten, dass zwischen der Zugabe des Primers in die Formulierung und der Vorbe-

handlung der Bohrlöcher kein signifikanter Unterschied zu erkennen war. Weiters wurden stets Teile des Ziegels beim Versuch des Herausreißens zerstört.

Tabelle 14: zum Entfernen der Gewindestangen aus dem Bohrloch erforderliche

5 Kraft

Material	Maximale Kraft [N]
Beton	1100
Ziegel	1050
Granit	500

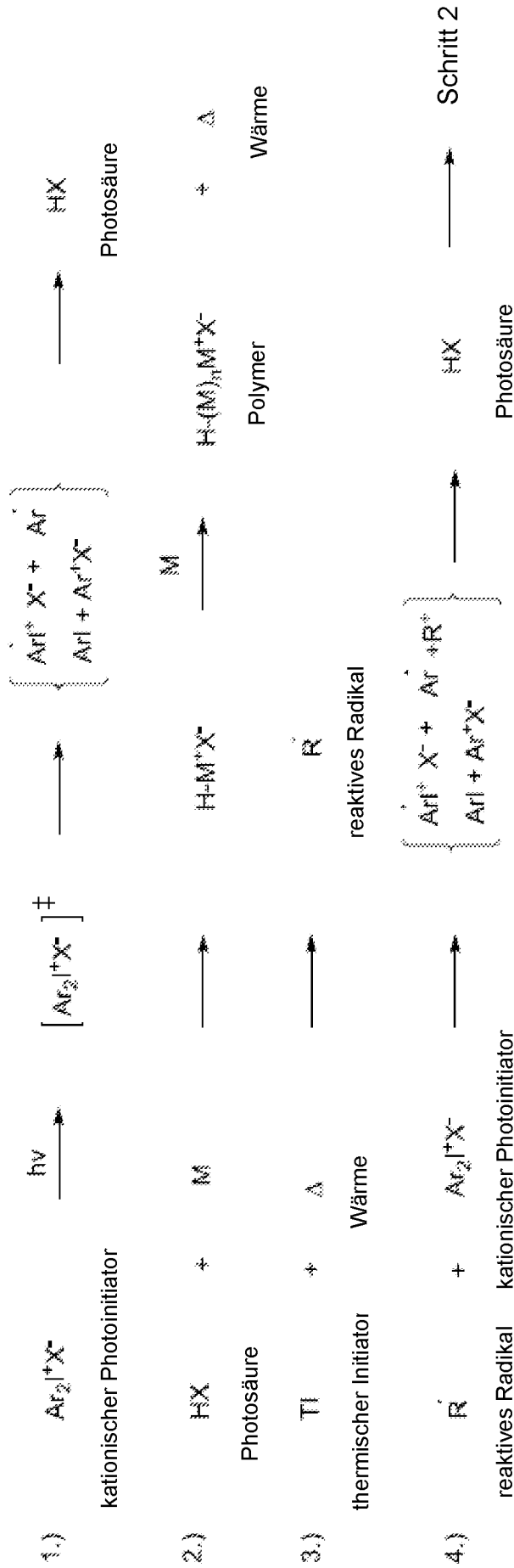
Zusammenfassend wurde hinreichend belegt, dass Benzpinakol einen hervorragend für die radikalisch induzierte kationische Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren geeigneten Initiator darstellt.

10

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur radikalisch induzierten kationischen Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren mittels einer Kombination aus zumindest einem kationischen Polymerisationsinitiator und zumindest einem Aktivator für den
5 zumindest einen Initiator,
dadurch gekennzeichnet, dass als Aktivator Benzpinakol eingesetzt wird.
2. Verwendung von Benzpinakol als Aktivator für kationische Polymerisations-
10 initiatoren bei der radikalisch induzierten kationischen Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die kationische(n) Polymerisationsinitiator(en) aus Iodonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Ferrocenium- und Diazoniumsalzen, insbesondere
15 arylsubstituierten Vertretern davon, ausgewählt ist/sind.
4. Verfahren oder Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als kationischer Polymerisationsinitiator ein Diaryliodoniumsalz eingesetzt wird.
20
5. Verfahren oder Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als kationischer Polymerisationsinitiator (4-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluoroantimonat, (4-Isopropylphenyl)(4'-methylphenyl)iodonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Diphenyliodonium-tetrakis(perfluor-t-butyloxy)aluminat eingesetzt
25 wird.
6. Verfahren oder Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als kationischer Polymerisationsinitiator Diphenyliodonium-tetrakis(perfluor-t-butyl-
oxy)aluminat eingesetzt wird.
30

7. Verfahren oder Verwendung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische Polymerisation als ringöffnende Polymerisation durchgeführt wird.
- 5 8. Verfahren oder Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als kationisch polymerisierbare Monomere ein- oder mehrwertige Epoxide (Oxirane), Thiirane (Episulfide), Oxetane, Lactame, Lactone, Lactid, Glykolid, Tetrahydrofuran oder Gemische davon eingesetzt werden.
- 10 9. Verfahren oder Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als kationisch polymerisierbare Monomere ein oder mehrere mehrwertige Epoxide eingesetzt wird/werden.
- 15 10. Verfahren oder Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als kationisch polymerisierbare Monomere ein oder mehrere mehrwertige Vinylether eingesetzt wird/werden.
- 20 11. Verfahren oder Verwendung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch aus kationisch und radikalisch polymerisierbaren Monomeren, gegebenenfalls unter Zusatz eines weiteren radikalischen Initiators, polymerisiert wird.
- 25 12. Verfahren oder Verwendung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere zusätzliche Komponenten, ausgewählt aus weiteren Photoinitiatoren, Sensibilisatoren, Stabilisatoren, Modifikatoren, Reglern, Lösungsmitteln, Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten und Gemischen davon eingesetzt werden.



Ar ... Aryl
 X ... nicht-nukleophiles Anion
 M ... Monomer

Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2016/060047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G59/68 C08G65/10
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	D. BOMZE ET AL: "Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C-C labile compounds", POLYMER CHEMISTRY, vol. 6, no. 47, 1 October 2015 (2015-10-01), pages 8161-8167, XP055331234, GB ISSN: 1759-9954, DOI: 10.1039/C5PY01451D the whole document ----- -/--	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 9 January 2017	Date of mailing of the international search report 16/01/2017
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hoffmann, M
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/AT2016/060047

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALBERTO MARIANI ET AL: "UV-ignited frontal polymerization of an epoxy resin", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 42, no. 9, 26 March 2004 (2004-03-26), pages 2066-2072, XP055331240, US ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/pola.20051 the whole document	1-12
A	----- DE 32 30 960 A1 (GRACE W R & CO [US]) 21 July 1983 (1983-07-21) page 5, line 1 - line 8	1-12
A	----- WO 2007/005280 A2 (GEN ELECTRIC [US]; LU QIWEI [US]; O'BRIEN MICHAEL [US]; VALLANCE MICHA) 11 January 2007 (2007-01-11) claim 33	1-12
A	----- EP 0 066 543 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 8 December 1982 (1982-12-08) page 2, line 1 - line 10 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2016/060047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3230960	A1	21-07-1983	DE 3230960 A1
			FR 2515661 A1
			GB 2108509 A
			IT 1152359 B

WO 2007005280	A2	11-01-2007	CN 101111530 A
			EP 1943287 A2
			JP 2008528769 A
			KR 20070100339 A
			US 2007004819 A1
			WO 2007005280 A2

EP 0066543	A2	08-12-1982	CA 1179091 A
			DE 3267665 D1
			EP 0066543 A2
			JP S57209930 A
			US 4393185 A

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G59/68 C08G65/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	D. BOMZE ET AL: "Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C-C labile compounds", POLYMER CHEMISTRY, Bd. 6, Nr. 47, 1. Oktober 2015 (2015-10-01), Seiten 8161-8167, XP055331234, GB ISSN: 1759-9954, DOI: 10.1039/C5PY01451D das ganze Dokument ----- -/--	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
9. Januar 2017	16/01/2017	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hoffmann, M	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ALBERTO MARIANI ET AL: "UV-ignited frontal polymerization of an epoxy resin", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, Bd. 42, Nr. 9, 26. März 2004 (2004-03-26), Seiten 2066-2072, XP055331240, US ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/pola.20051 das ganze Dokument	1-12
A	DE 32 30 960 A1 (GRACE W R & CO [US]) 21. Juli 1983 (1983-07-21) Seite 5, Zeile 1 - Zeile 8	1-12
A	WO 2007/005280 A2 (GEN ELECTRIC [US]; LU QIWEI [US]; O'BRIEN MICHAEL [US]; VALLANCE MICHA) 11. Januar 2007 (2007-01-11) Anspruch 33	1-12
A	EP 0 066 543 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 8. Dezember 1982 (1982-12-08) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 10	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2016/060047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3230960	A1	21-07-1983	DE 3230960 A1 21-07-1983
			FR 2515661 A1 06-05-1983
			GB 2108509 A 18-05-1983
			IT 1152359 B 31-12-1986

WO 2007005280	A2	11-01-2007	CN 101111530 A 23-01-2008
			EP 1943287 A2 16-07-2008
			JP 2008528769 A 31-07-2008
			KR 20070100339 A 10-10-2007
			US 2007004819 A1 04-01-2007
			WO 2007005280 A2 11-01-2007

EP 0066543	A2	08-12-1982	CA 1179091 A 04-12-1984
			DE 3267665 D1 09-01-1986
			EP 0066543 A2 08-12-1982
			JP S57209930 A 23-12-1982
			US 4393185 A 12-07-1983
