



(10) **AT 517640 A2 2017-03-15**

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 576/2015
(22) Anmeldetag: 02.09.2015
(43) Veröffentlicht am: 15.03.2017

(51) Int. Cl.: **C08G/00 (2006.01)**

(71) Patentanmelder:
Technische Universität Wien
1040 Wien (AT)
Polymer Competence Center Leoben GmbH
8700 Leoben (AT)

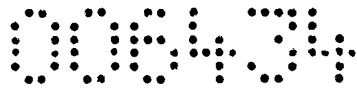
(72) Erfinder:
Liska Robert
2123 Schleinbach (AT)
Bomze Daniel
1190 Wien (AT)
Kern Wolfgang
8700 Leoben (AT)

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

(54) **Verfahren zur Frontalpolymerisation**

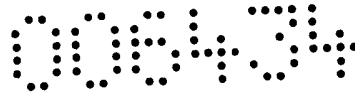
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur radikalisch induzierten kationischen Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren mittels einer Kombination aus zumindest einem kationischen Polymerisationsinitiator und zumindest einem Aktivator für den zumindest einen Initiator, das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

AT 517640 A2 2017-03-15



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 Benzpinakol eingesetzt wird.

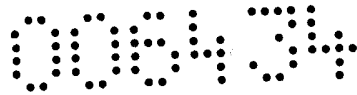


Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren.

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.

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 im 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.

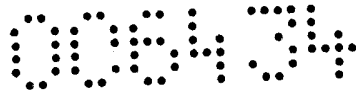


Ein Spezialfall von kationischer Polymerisation ist die Reaktionsführung als radikalisch induzierte kationische Polymerisation (RICP), bei der eine Kombination aus radikalischem Initiator und kationischem Initiator zum Einsatz kommt, seit einigen Jahren auch eine Kombination aus kationischem Photoinitiator 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



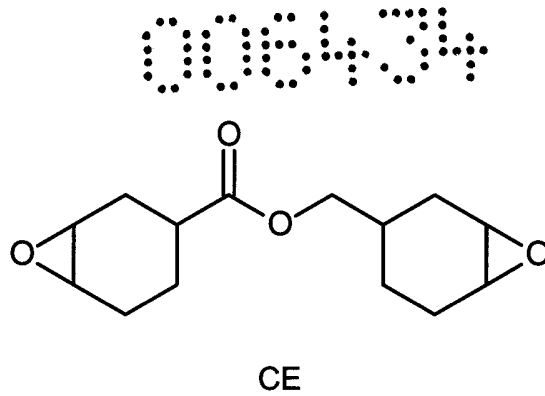
Polymerisationsreaktionen ausgelöst werden, solange deren Wärmeentwicklung ausreicht, um den thermischen Initiator zu zersetzen, und dieser seinerseits den kationischen Initiator aktiviert und daher mitunter auch als "Aktivator" für den Photoinitiator bezeichnet wird. Ausreichende Mengen der beiden Initiatoren 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 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 Einsatz.

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

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.

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 3,4-Epoxy-cyclohexancarbonsäure-3',4'-epoxy-cyclohexylmethylester (CE) der nachstehenden Formel:

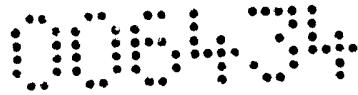


Ganz allgemein sind die für die Frontalpolymerisation verwendeten Reaktionsgemische üblicherweise frei von Lösungsmitteln, zumal die frei werdende Reaktionswärme nicht abgeführt zu werden braucht, sondern im Reaktionssystem verbraucht wird, sind daher inhärent äußerst energieeffizient und zeichnen sich durch hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten und Reaktionsumsätze aus.

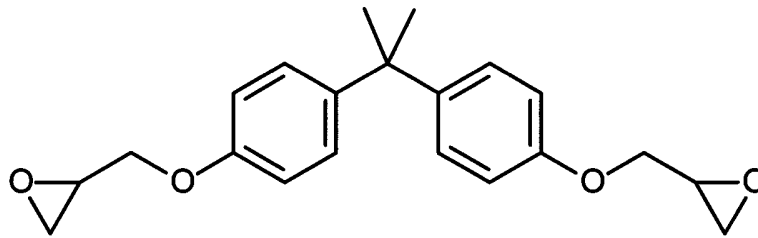
Nachteilig ist jedoch die faktische Unmöglichkeit einer Durchmischung der Reaktionsgemische während der Polymerisationsreaktion, die ja zu einer Zerstörung der Front führen würde, weswegen nicht selten Inhomogenitäten des Polymerisats auftreten, wie z.B. durch Blasenbildung aufgrund von lokaler Überhitzung oder Gaseinschlüssen.

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 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 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.

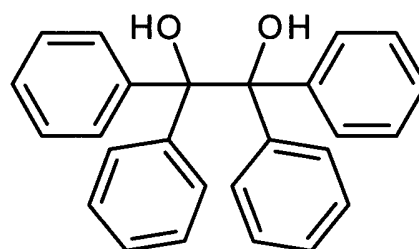


BADGE

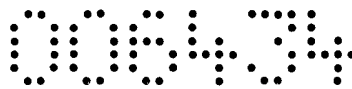
Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Entwicklung eines Verfahrens der radikalisch induzierten kationischen Frontalpolymerisation (RICFP), in dem auch weniger reaktive Monomere polymerisiert und generell Inhomogenitäten des Polymerisats weitestgehend vermieden werden können.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

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



Benzpinakol



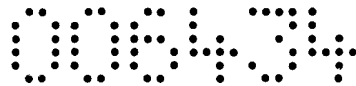
Die Erfinder haben im Rahmen ihrer Forschungsarbeiten eine Reihe von bekannten thermisch-radikalischen Initiatoren als Aktivatoren für verschiedene kationische Photoinitiatoren untersucht, darunter neben anderen C-C-labilen Verbindungen auch verschiedene Peroxide, Acylperoxide, Percarbonate, Sulfonylperoxide und Azoverbindungen, und überraschenderweise festgestellt, dass davon Benzpinakol nicht nur der 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.

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. 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 thermische) 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, 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 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 Erfindung,

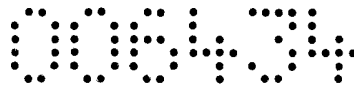


d.h. für die Verwendung als thermisch-radikalischer Initiator in Kombination mit einem kationischen Photoinitiator bei radikalisch induzierter kationischer Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren, hervorragend geeignet ist, da es nicht nur bei manchen Monomeren *de facto* als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

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- und Diazoniumsalzen, 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 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 Ausmaß erhöhen lässt als jene anderer Oniumsalze.

Die kationische Polymerisation wird in bevorzugten Ausführungsformen als ringöffnende Polymerisation durchgeführt (vgl. J. Crivello, K. Dietliker, "Chemistry and 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.

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.

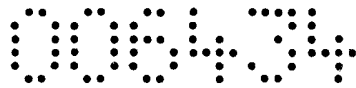
Auch solche Ausführungsformen der Erfindung werden in der Folge anhand von Beispielen dokumentiert.

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 Monomergemisch 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.

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.

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.



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 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 Reaktionskaskade nach obigen Schema, startend mit Reaktion 2 auslösen kann. Erfindungsgemäße Beispiele dafür folgen nachstehend.

BEISPIELE

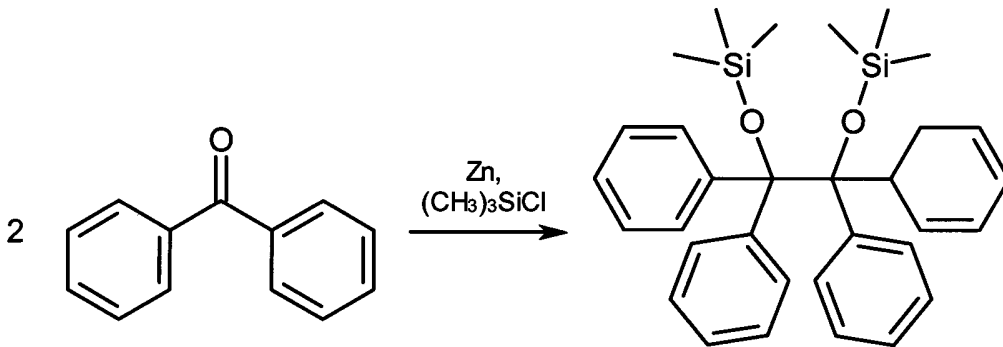
Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele konkret beschrieben, die allerdings nur zur Illustration der Ausführbarkeit der Erfindung angeführt werden und nicht als Einschränkung zu verstehen sind.

Benzpinakol, im Folgenden auch Tetraphenylethylendiol genannt und mit TEPD abgekürzt, wurde genau wie die übrigen Initiatoren (mit Ausnahme von Benzpinakol-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

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 eingeeengt 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, ¹³C- sowie ¹H-NMR bestätigte das Vorliegen der Titelverbindung.

Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 bis 7

Frontalpolymerisation unter Verwendung unterschiedlicher Initiatoren

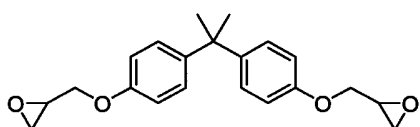
Als repräsentatives Monomer wurde eines der derzeit gängigsten Epoxid-Monomere, nämlich das bereits erwähnte BADGE eingesetzt, das mittels unterschiedlicher Paare aus kationischem Photoinitiator und thermischem Aktivator zu polymerisieren versucht wurde.



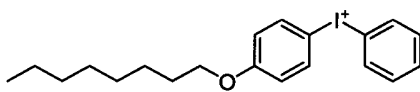
Die Initiatoren wurden in den in nachstehender Tabelle 1 angegebenen Mengen in 3 ml Dichlormethan gelöst. Die jeweilige klare Lösung wurde danach mit 15 g BADGE-Monomer vermischt und bei 50 °C im Ölbad gerührt. Das Dichlormethan wurde anschließend im Vakuum entfernt und die Formulierung gleichzeitig 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 Thermofühlern 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 ersten Ende der Polymerisationsform über einen Lichtwellenleiter, der mit einer Omnicure 2000 Quecksilber-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 angebrachten Lineals.

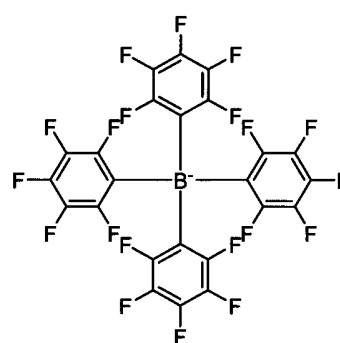
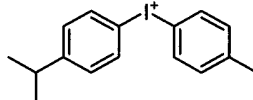
Die beiden getesteten kationischen Photoinitiatoren waren (4-Octyloxyphenyl)(phenyl)iodonium-hexafluoroantimonat (IOC-8) und (4-Isopropylphenyl)(4'-methylphenyl)iodonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (PFPB).



BADGE

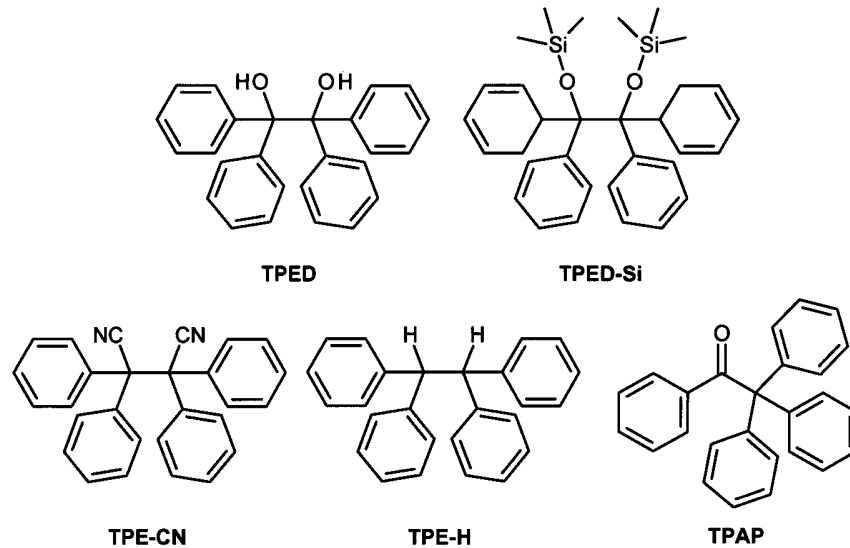


IOC-8

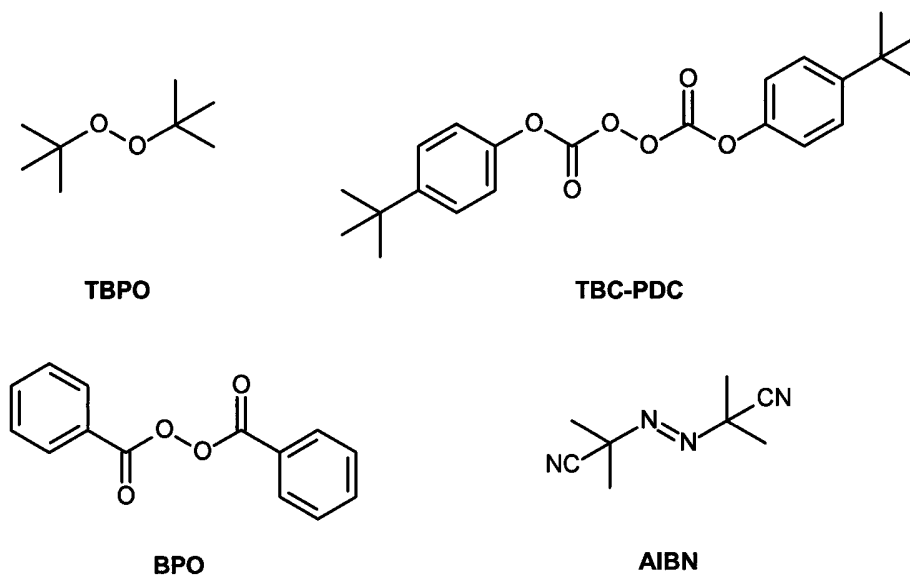


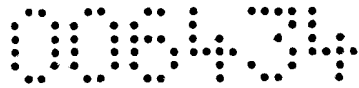
PFPB

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:

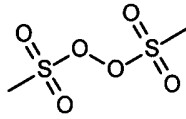


Zusätzlich wurden mit tert-Butylperoxid (TBPO), tert-Butylcyclohexylperoxodicarbonat (TBC-PDC) und Benzoylperoxid (BPO) drei klassische thermische Peroxidinitiatoren sowie Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) untersucht:





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



DMSP

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.

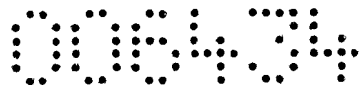
In einer zweiten Versuchsreihe wurde Benzpinakol (TPED) unter Variation seiner Konzentration sowie des kationischen Initiators getestet.

In der umseitigen Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen für erfindungsgemäße Beispiele (B1 bis B5) und Vergleichsbeispiele (V1 bis V7) angeführt.

Table 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



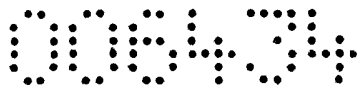
Aus Tabelle 1 geht klar hervor, dass von den neun getesteten thermischen Initiatoren ausschließlich Benzpinakol TPED sowie dessen Silylether TPED-Si überhaupt in der Lage waren, eine Frontalpolymerisation auszulösen.

In allen anderen Fällen, d.h. den Vergleichsbeispielen 1 bis 7, 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 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), 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 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 Reaktionsbedingungen 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 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:

- 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);
- 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.

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.

Beispiele 6 bis 13

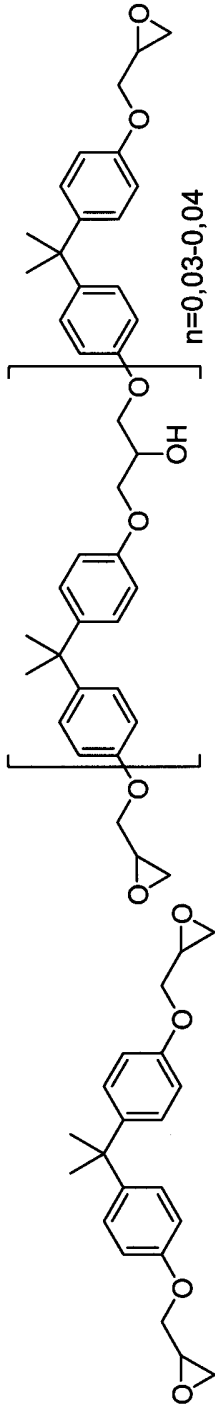
Variation der kationisch polymerisierbaren Monomere

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.

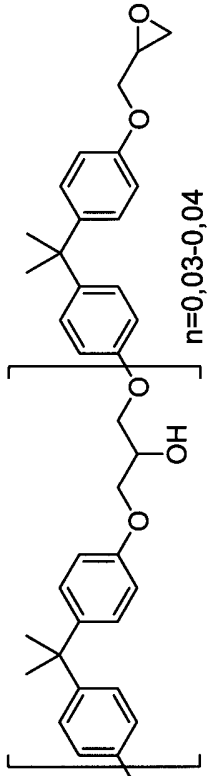
Tabelle 2: Variation der kationisch polymerisierbaren Monomere

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	CHDG	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	+

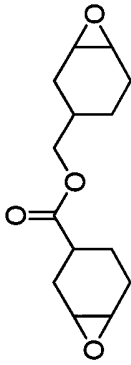
Die Struktur der dazu eingesetzten Monomere ist umseitig angegeben.



BADGE



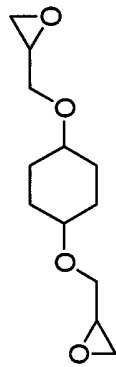
Epikote 827



CE



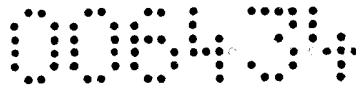
HDDGE



CHDGE



NPDGE



Wie aus **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** 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.

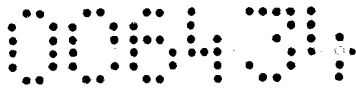
Beispiele 14 bis 19

Reaktionsgemische mit Füllstoff

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.

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

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.



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 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).

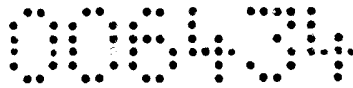
c) Photochemische Initiierung mittels eines zusätzlichen Photoinitiators

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).

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

Tabelle 3: Gefüllte Formulierungen

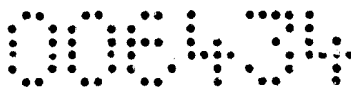
Beispiel	Monomer	c(IOC-8) [mol%]	c(TPED) [mol%]	c(Perylen) [mol%]	c(Ivocerin) [mol%]	c(Glimmer) [%]	V _F [cm/min]	T _{F,max} [°C]	Front ausgebildet
B14	BADGE	1,0	8,0			15	3,7	183	+
B15	BADGE	1,0	8,0			10	3,8	176	+
B16	BADGE	1,0	8,0			5	4,0	187	+
B17	BADGE	1,0	8,0		2,0	5	3,1	157	+
B18	BADGE	2,0	2,0	0,5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

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.

Somit stellt Benzpinakol einen hervorragend für die radikalisch induzierte kationische Frontalpolymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren geeigneten thermischen Initiator dar.



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 zumindest einen Initiator,
dadurch gekennzeichnet, dass als Aktivator Benzpinakol eingesetzt wird.
2. Verwendung von Benzpinakol als Aktivator für kationische Polymerisationsinitiatoren 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- und Diazoniumsalzen, insbesondere arylsubstituierten Vertretern davon, ausgewählt ist/sind.
4. Verfahren oder Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als kationischer Polymerisationsinitiator ein Diaryliodoniumsalz eingesetzt wird.
5. Verfahren oder Verwendung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische Polymerisation als ringöffnende Polymerisation durchgeführt wird.
6. Verfahren oder Verwendung nach Anspruch 5, 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.
7. Verfahren oder Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als kationisch polymerisierbare Monomere ein oder mehrere mehrwertige Epoxide eingesetzt wird/werden.



8. 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.

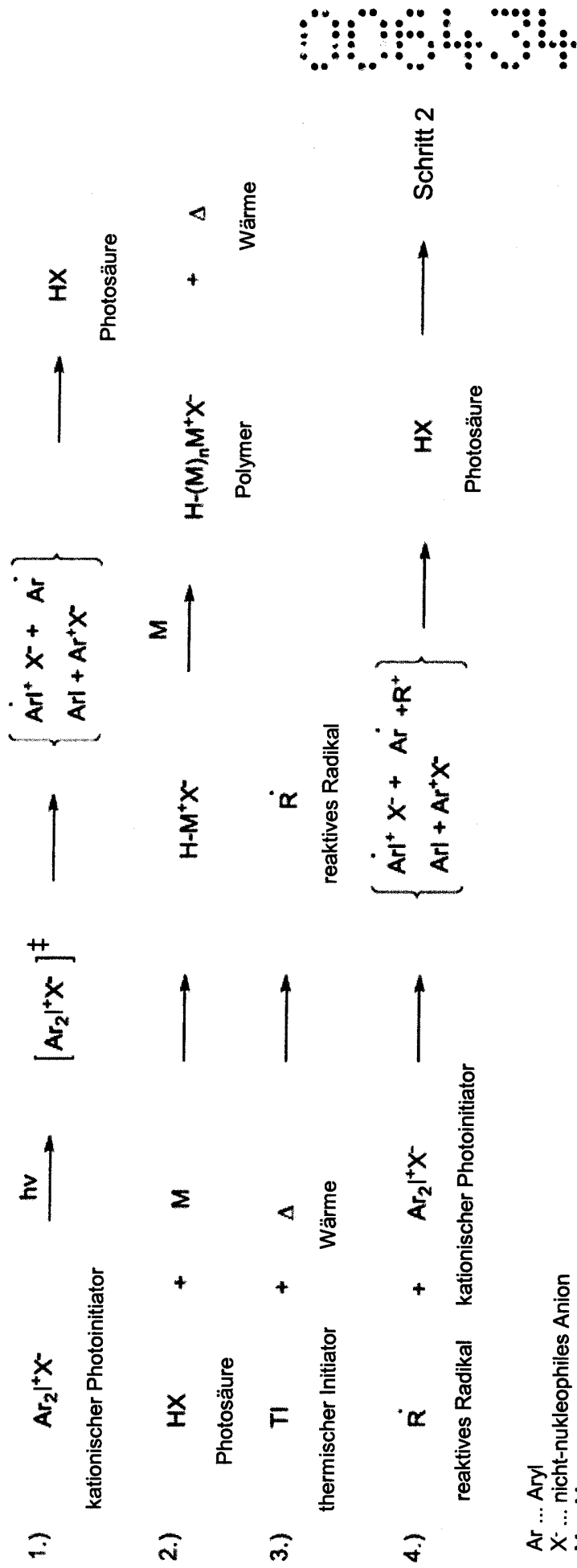
9. Verfahren oder Verwendung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere zusätzliche Komponenten, ausgewählt aus weiteren Photoinitiatoren, Sensibilisatoren, Stabilisatoren, Modifikatoren, Reglern, Lösungsmitteln, Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten und Gemischen davon eingesetzt werden.

Wien, am 2. September 2015

Technische Universität Wien
Polymer Competence Center Leoben GmbH
vertreten durch:



Häupl & Ellmeyer KG
Patentanwaltskanzlei



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

Figur 1