

(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

3. Januar 2014 (03.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/001007 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 2/38 (2006.01) C08F 4/00 (2006.01)

C08F 2/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/060916

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Mai 2013 (28.05.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 210 774.6 25. Juni 2012 (25.06.2012) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **SCHMIDT, Friedrich, Georg** [DE/DE]; Brukterer Straße 46, 45721 Haltern am See (DE). **BUCHMEISER, Michael** [AT/DE]; Fliederweg 7, 73630 Remshalden (DE). **NAUMANN, Stefan** [DE/DE]; Rieslingstr. 4, 73733 Esslingen (DE).

(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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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)

— mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1

(54) Title: POLYMERIZATION USING LATENT INITIATORS

(54) Bezeichnung : POLYMERISATION MIT LATENTEN INITIATOREN

(57) Abstract: The present invention relates to a novel and rapid initiating mechanism for the polymerization of (meth)acrylates by means of latent initiators based on thermally activatable N-heterocyclic carbene compounds, such as, more particularly, N-heterocyclic carbene-CO₂, carbene-CS₂ and/or carbene-metal compounds (NHCs). Molecular weights of 10 000 to more than 500 000 g/mol and narrow polydispersities can thus be achieved in the polymerization of MMA using the novel initiating mechanism. The polymerizations can be carried out either in bulk or in solution.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuartigen, schnellen Initiierungsmechanismus zur Polymerisation von (Meth)acrylaten mittels latenter Initiatoren auf der Basis von thermisch aktivierbaren N-heterozyklischen Carben-Verbindungen, wie insbesondere N-heterozyklischen Carben-CO₂, Carben-CS₂- bzw. Carben-Metall-Verbindungen (NHC). So können mit dem neuen Initiierungsmechanismus bei der Polymerisation von MMA Molekulargewichte von 10 000 bis über 500 000 g/mol und enge Polydispersitäten realisiert werden. Die Polymerisationen können sowohl in Substanz als auch in Lösung durchgeführt werden.



WO 2014/001007 A1

Polymerisation mit latenten Initiatoren

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuartigen, schnellen Initiierungsmechanismus zur Polymerisation von (Meth)acrylaten mittels latenter Initiatoren auf der Basis von thermisch
5 aktivierbaren N-heterozyklischen Carben-Verbindungen, wie insbesondere N-heterozyklischen Carben-CO₂-, Carben-CS₂- bzw. Carben-Metall-Verbindungen (NHC). So können mit dem neuen Initiierungsmechanismus bei der Polymerisation von MMA Molekulargewichte von 10 000 bis über 500 000 g/mol und enge Polydispersitäten realisiert werden. Die Polymerisationen können sowohl in Substanz als auch in Lösung durchgeführt
10 werden.

Stand der Technik

Zur Polymerisation von (Meth)acrylaten ist eine Reihe von Polymerisationsmethoden bekannt. Vor allem die freie radikalische Polymerisation ist großtechnisch von
15 entscheidender Bedeutung. Sie wird als Substanz-, Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation vielfach zur Synthese von Poly(meth)acrylaten für unterschiedlichste Anwendungen eingesetzt. Dazu zählen Formmassen, Plexiglas, Lackbindemittel, Additive oder Komponenten in Kleb- oder Dichtstoffen, um nur einige aufzuzählen. Nachteil der freien radikalischen Polymerisation ist jedoch, dass keinerlei
20 Einfluss auf die Polymerarchitektur genommen werden kann, dass nur sehr unspezifisch funktionalisiert werden kann, und dass die Polymere mit breiten Molekulargewichtsverteilungen anfallen.

Hochmolekulare und/oder eng verteilte Poly(meth)acrylate sind dagegen mittels einer anionischen Polymerisation verfügbar. Nachteile dieser Polymerisationsmethode sind
25 dagegen die hohen Ansprüche an die Prozessführung z.B. bezüglich Feuchtigkeitsausschluss oder Temperatur, und die Unmöglichkeit, funktionelle Gruppen an der Polymerkette zu realisieren. Ähnliches gilt für die Gruppentransferpolymerisation von Methacrylaten, die bis heute von nur sehr geringer Bedeutung ist.

2

Als lebende bzw. kontrollierte Polymerisationsmethoden eignen sich neben der anionischen auch moderne Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation. Sowohl das Molekulargewicht als auch die Molekulargewichtsverteilung sind regelbar. Als lebende Polymerisation gestatten sie ferner den gezielten Aufbau von Polymerarchitekturen wie
5 beispielsweise statistische Copolymere oder auch Block-Copolymer-Strukturen.

Ein Beispiel ist die RAFT-Polymerisation (reversible addition fragmentation chain transfer polymerization). Der Mechanismus der RAFT-Polymerisation wird in EP 0 910 587 näher beschrieben. Nachteile der RAFT-Polymerisation sind vor allem die eingeschränkte Synthesemöglichkeit von kurzkettigen Poly(meth)acrylaten oder von Hybridsystemen und der
10 Verbleib von Schwefelgruppen im Polymer.

Die NMP-Methode (nitroxide mediated polymerization) dagegen ist nur sehr eingeschränkt für die Synthese von Poly(meth)acrylaten einsetzbar. Diese Methode hat bezüglich diversen funktionellen Gruppen und der gezielten Einstellung des Molekulargewichts große Nachteile.

Die ATRP-Methode (atom transfer radical polymerization) wurde in den 1990-er Jahren maßgeblich von Prof. Matyjaszewski entwickelt (Matyjaszewski et al., J.Am.Chem.Soc.,
15 1995, 117, S.5614; WO 97/18247; Science, 1996, 272, S.866). Die ATRP liefert engverteilte Polymere im Molmassenbereich von $M_n=10.000-120.000$ g/mol. Nachteil ist vor allem die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren, vor allem von Kupferkatalysatoren, die nur sehr aufwendig bzw. nur unvollständig aus dem Produkt entfernt werden können. Darüber
20 hinaus sind Säuregruppen bei der Polymerisation störend, so dass solche Funktionalitäten nicht direkt mittels ATRP realisierbar sind.

In WO 2011/085856 ist ein Verfahren zur Initiierung der (Meth)acrylatpolymerisation offenbart, bei dem die Initiierung mittels der Kombination aus Isocyanaten oder Carbodiimiden einerseits und einer organischen Base andererseits erfolgt. Eine solche
25 Initiierung ist dazu geeignet, hohe Molekulargewichte zu realisieren, ist insgesamt jedoch relativ langsam.

N-Heterocyclische Carbene (NHC) sind schon lange als Katalysatoren zu den Silylinitiatoren in einer Group Transfer Polymerization (GTP) bekannt (vgl. Raynaud et al., Angew.Chem.Int.Ed., 2008, 47, S.5390, bzw. Scholten et al., Macromolecules, 2008, 41,
30 S.7399). Genauso sind N-heterocyclische Carbene als Katalysatoren in einer Step-Growth Polymerization von Terephthalaldehyd bekannt (vgl. Pionaud et al., Macromolecules, 2009, 42, S.4932). Zhang et al. (Angew.Chem.Int.Ed., 2010, 49, S.10158) offenbart NHC auch als

Lewis-Base in Kombination mit Lewis-Säuren, wie z.B. $\text{NHC}\cdot\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder $\text{NHC}\cdot\text{BF}_3$. Diese Kombination ist als Initiator für MMA geeignet. In Zhang et al. (Angew.Chem., 2012, 124, S.2515) wird 1,3-di-tert-Butylimidazolin-2-yliden auch allein als Initiator zur Polymerisation von MMA oder von Furfurylmethacrylat offenbart. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass
5 andere NHC keine initiiierende Wirkung für MMA, sondern nur für die cyclischen Monomere wie α -Methylen- γ -butyrolacton (MBL) oder γ -Methyl- α -methylen- γ -butyrolacton (MMBL) haben. Zudem sind die hier eingesetzten Carbene an sich sehr reaktiv, so dass zum einen der Umgang damit schwierig ist und zum anderen die Polymerisation schnell und relativ schwer kontrollierbar gestartet wird.

10

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung vor dem Hintergrund des diskutierten Standes der Technik war es, neue latente Initiatoren zur Polymerisation von (Meth)acrylaten zur Verfügung zu stellen, das einerseits kontrolliert gestartet werden kann und gleichzeitig
15 schnell, einfach und ohne besonders großen Energieaufwand zur Darstellung von latenten 1K-Systemen durchführbar ist.

Darüber hinaus war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Verbindung als latenten Initiator zur Verfügung zu stellen, die in Gegenwart von Monomeren bei Temperaturen von bis zu 25 °C für mindestens 8 h stabil ist, d.h. maximal zu einem 5%igen Monomerumsatz
20 führen, und gleichzeitig nach der Aktivierung zu einem mindestens 90%igen Umsatz der Monomere zu Polymeren führen.

Darüber hinaus sollen die als latente Initiatoren eingesetzten Verbindungen an sich lagerstabil und leicht, sowie sicher handelbar sein.

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben können sich aus der Beschreibung, den Beispielen
25 sowie den Ansprüchen ergeben, auch ohne an dieser Stelle explizit aufgeführt zu sein.

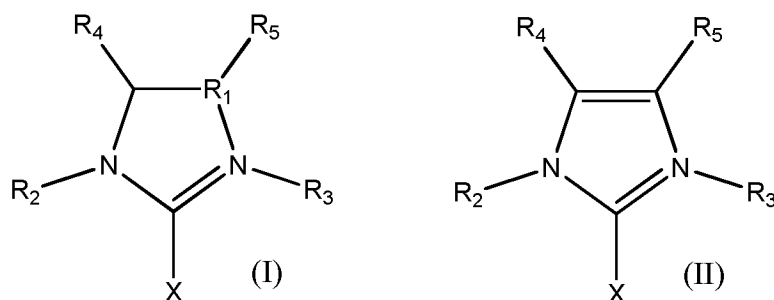
Lösung

Gelöst werden die Aufgaben durch ein neuartiges Verfahren zur Initiierung einer Polymerisation eines vinylichen Monomeren. Bei diesem Verfahren wird die

- 5 Monomermischung oder Monomerlösung mit einem geschützten N-heterozyklischen Carben versetzt und die Polymerisation durch die Erhöhung der Temperatur auf eine Starttemperatur, die mindestens 40 °C, bevorzugt mindestens 50 °C beträgt, gestartet. Besonders bevorzugt wird die Polymerisation bei einer Temperatur zwischen 50 °C und 100 °C gestartet.

- 10 Dieses Verfahren ist geeignet zur Polymerisation von vinylichen Monomeren wie Acrylaten, Methacrylaten, Styrol oder von Styrol abgeleitete Monomere. Auch Mischungen dieser Monomere können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisiert werden.

Insbesondere handelt es sich bei dem geschützten N-heterozyklischen Carben um eine Verbindung mit einer der beiden Formeln (I) oder (II)



Dabei steht R_1 für einen CH_2 -, C_2H_4 -, C_3H_6 - oder einen entsprechenden substituierten Rest. R_2 und R_3 können identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander sein. Bevorzugt handelt es sich bei R_2 bzw. bei R_3 um einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen

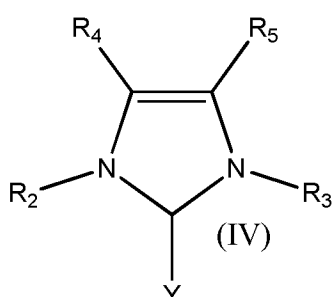
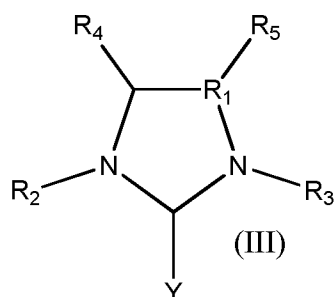
20 substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest. R_4 und R_5 können identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander sein. Bevorzugt handelt es sich bei R_4 bzw. bei R_5 um Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest. X steht für CO_2 , CS_2 , Zn, Bi, Sn oder Mg. Carbene mit

25 einer dieser Gruppe X sind lagerstabil und einfach sowie sicher zu verwenden. Bevorzugt

sind Carboxylate (CO_2 -Schutzgruppe) oder Dithionate (CS_2 -Schutzgruppe), da mit diesen Verbindungen die Polymerisation metallfrei erfolgen kann.

Beispiele für das N-heterocyclische Grundgerüst der erfindungsgemäß verwendeten Initiatoren sind insbesondere Imidazol, Imidazolin, Tetrahydropyrimidin und Diazepin.

- 5 Alternativ kann es sich bei dem geschützten N-heterozyklischen Carben um eine metallfreie Verbindung mit einer der beiden Formeln (III) oder (IV)

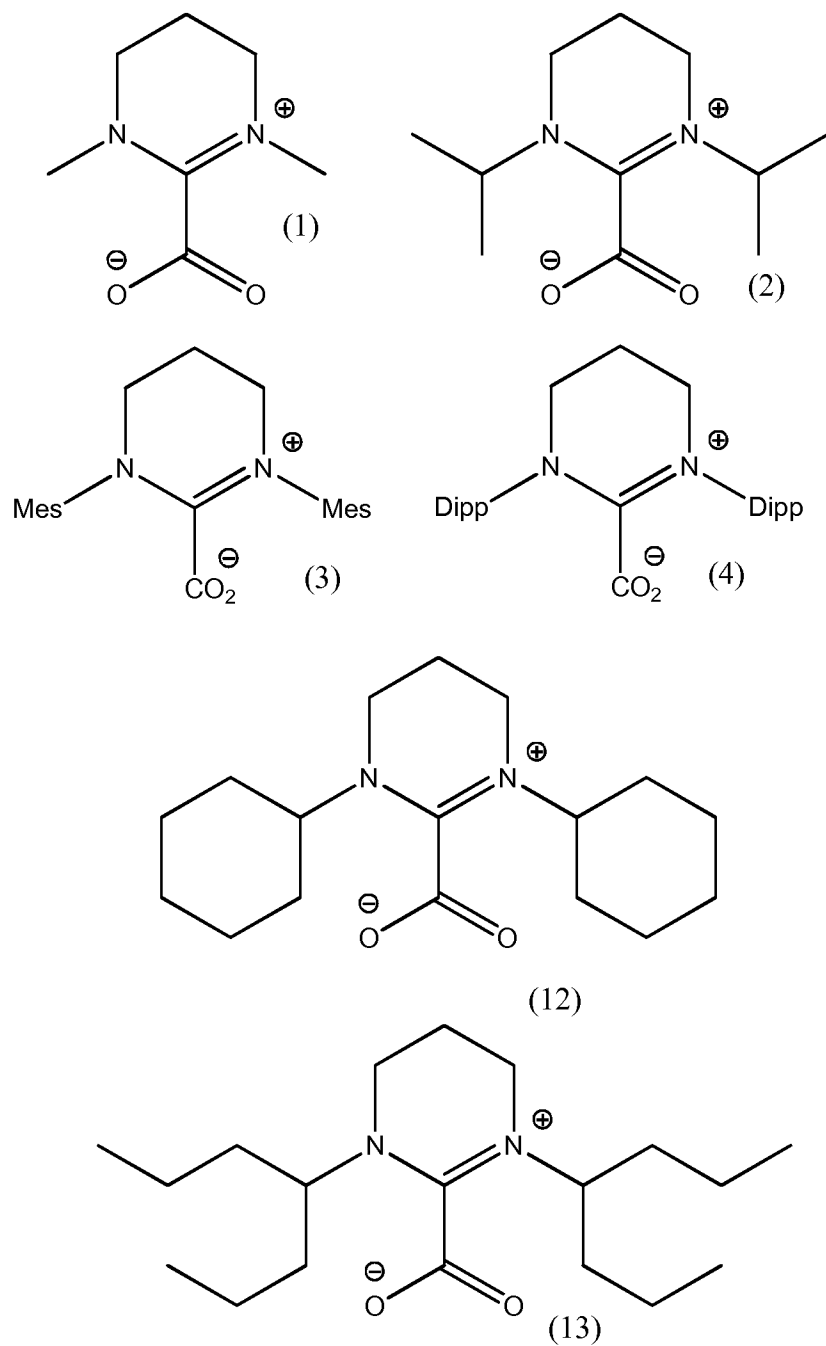


handelt.

- Dabei steht R_1 wiederum für eine CH_2 -, C_2H_4 -, C_3H_6 - oder einen entsprechenden substituierten Rest. R_2 und R_3 können gleichfalls wieder identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander sein. Bevorzugt handelt es sich auch in diesen Fällen um einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest. R_4 und R_5 können identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander sein. Bevorzugt handelt es sich bei R_4 bzw. bei R_5 um Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest. Bei der Schutzgruppe Y dagegen kann es sich um einen CF_3 -, C_6F_4 -, C_6F_5 -, CCl_3 - oder OR_4 -Rest, mit R_4 als einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, handeln.

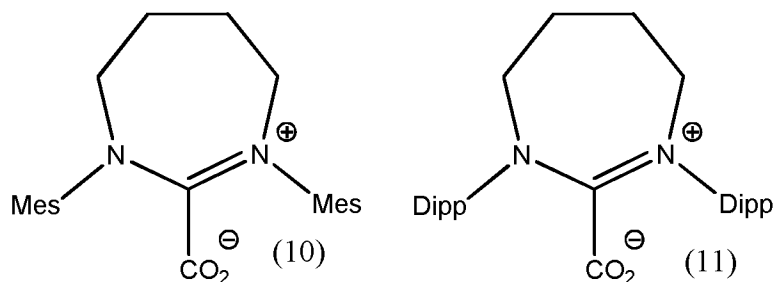
- Nachfolgend werden einige CO_2 -geschützte N-heterozyklischen Carbene aufgezeigt, ohne, dass diese Auflistung in irgendeiner Form einschränkend zu verstehen ist. Dabei ist vor allem auch die Schutzgruppe durch eine der anderen aufgezählten Schutzgruppen ersetzbar. Beispiele für N-heterozyklischen Carbene der Formel (I) mit einem Sechsring – d.h. bei R_1 handelt es sich um eine $(\text{CH}_2)_2$ -Gruppe – sind 1,3-Dimethyl-tetrahydropyrimidin-2-carboxylat (1), 1,3-Diisopropyltetrahydropyrimidin-2-carboxylat (2), 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)tetrahydropyrimidin-2-carboxylat (3), 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)tetrahydropyrimidin-2-carboxylat (4), 1,3-

Biscyclohexyltetrahydropyrimidinium-2-carboxylat (12) und 1,3-Bis(4-heptyl)tetrahydropyrimidinium-2-carboxylat (13):



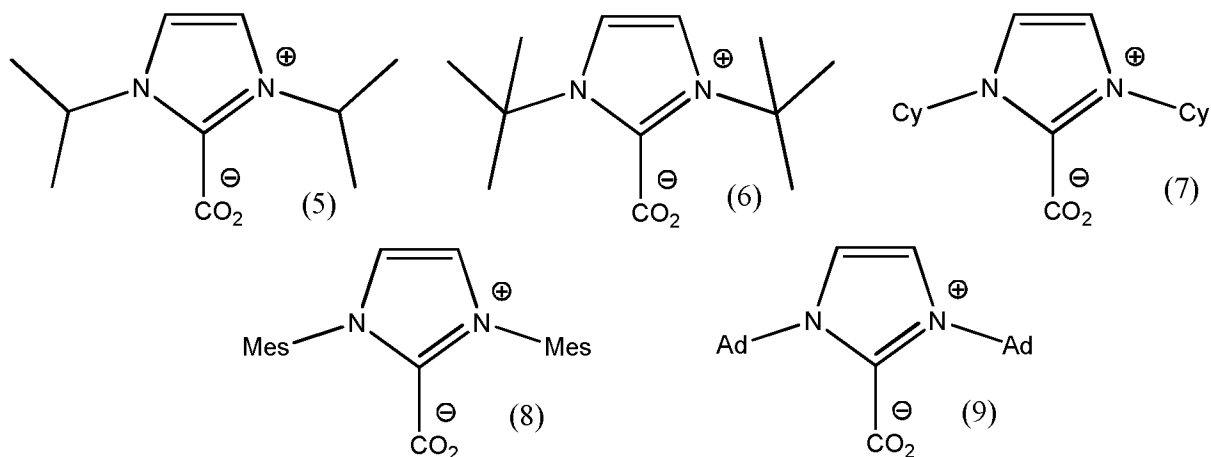
Dabei steht Mes für eine 2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppe und Dipp für eine 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe.

Beispiele für Formel (I) mit einem Siebenring, d.h. bei R_1 handelt es sich um eine $(CH_2)_3$ -Gruppe, sind 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)tetrahydro-[1,3]-diazepinium-2-carboxylat (10) und 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)tetrahydro-[1,3]-diazepinium-2-carboxylat (11):



5

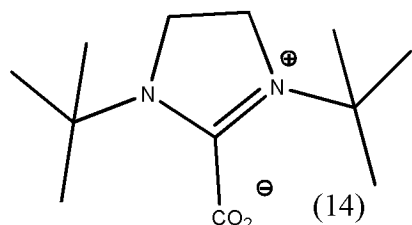
Beispiele für Verbindungen nach Formel (II) sind 1,3-Diisopropylimidazolium-2-carboxylat (5), 1,3-Ditertbutylimidazolium-2-carboxylat (6), 1,3-Dicyclohexylimidazolium-2-carboxylat (7), 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium-2-carboxylat (8) und 1,3-Adamantylimidazolium-2-carboxylat (9):



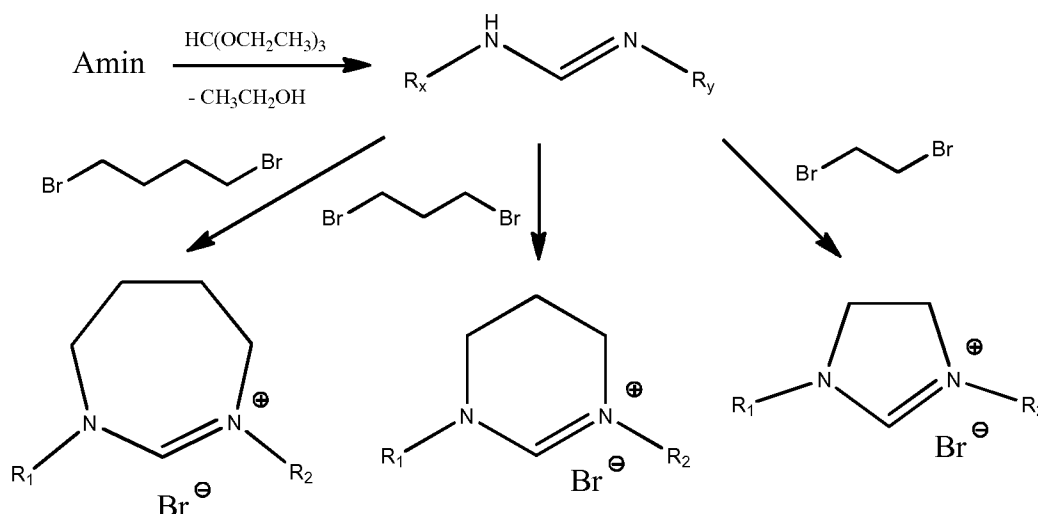
10

Dabei steht Cy für eine Cyclohexyl-Gruppe und Ad für eine Adamantyl-Gruppe.

Ein Beispiel für Initiatoren der Formel (I) mit R_1 gleich CH_2 ist 1,3-Ditertbutyl-imidazolinium-2-carboxylat (14):



Die Herstellung dieser Verbindungen ist allgemein literaturbekannt. Insbesondere die Cyclisierung von Amidinen, welche aus Aminen und Orthoestern leicht verfügbar sind, ermöglicht einen einfachen Zugang zu unterschiedlichen Ringgrößen.



- 5 Bevorzugt erfolgt darauf die Deprotonierung mit einer starken, sterisch gehinderten Base, wie z.B. Kaliumhexamethyldisilazan (KHMDs) in einem Lösungsmittel wie z.B. THF. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand z. Bsp. mit Et_2O aufgeschlämmt. Nach Filtration wird CO_2 oder eine andere Schutzgruppe wie beispielsweise SnCl_2 zugegeben. Eine weitere anschließende Filtration in z.B. Diethylether und Trocknung im Vakuum erlaubt
- 10 die Synthese sauberer Zielverbindungen, so dass oft nicht einmal mehr umkristallisiert werden muss. Zusammen mit der einfachen Bildung von Amidinen und ihrer Zyklisierung mit Dihalogeniden liegt ein attraktiver Syntheseweg mit einer minimalen Stufenanzahl bereit, bei dem keine Chromatographien oder andere Aufreinigungen nötig sind. Diese beiden Reaktionen können zum Beispiel auch in Luftatmosphäre erfolgen. Lediglich die Bildung des
- 15 freien Carbens durch Umsetzung mit der starken Base muss unter Luftausschluss erfolgen. Die Synthese kann beispielsweise in Iglesias et al., *Organometallics* 2008, 27, 3279-3289 nachgelesen werden. Die Synthese entsprechender CS_2 -Komplexe beispielsweise in Delaude, Eur. J.Inorg.Chem. 2009, 1681-1699 oder in Delaude et al. , Eur. J.Inorg.Chem. 2009, 1882-1891 nachgelesen werden.
- 20 Überraschend wurde gefunden, dass die Polymerisation bei verhältnismäßig geringen Temperaturen von z.B. 80°C je nach Auswahl des geschützten N-heterozyklischen Carbens sehr schnell erfolgen kann. So ist bei 80°C ein 50%iger Umsatz der Monomere bereits bei $t_{50} < 50$ min möglich. Gleichzeitig sind die Polymerisationslösungen oder auch eine reine Monomermischung, das N-heterozyklischen Carben enthaltend, derart kombinierbar, dass

diese bei Raumtemperatur für mehrere Stunden zu keiner Polymerisation führen. Ein großer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist somit die Latenz der Polymerisation.

Dieser Zusammenhang bringt große Vorteile in großtechnischen Verfahren. So können Reaktionsmischungen hergestellt werden und kontrolliert zu einem beliebigen Zeitpunkt durch eine simple Temperaturerhöhung gestartet werden. Damit können die Mischungen zum Beispiel außerhalb eines Reaktionsgefäßes Gemischt werden und nur für die reine Polymerisation in einen Reaktionskessel überführt werden. Darüber hinaus kann auf Basis eines solchen Initiatorsystems eine kontinuierliche Polymerisation, unter kontinuierlicher Zugabe der Reaktionsmischung in einen Rohr- oder Schlaufenreaktor bzw. einen Extruder oder Kneeter erfolgen.

Weiterhin kann die Polymerisation so optimiert werden, dass ein nahezu quantitativer Umsatz der Monomere erfolgt. Dies ist sowohl in Lösungs- als auch in einer Substanzpolymerisation möglich. In der Tendenz wurde dabei beobachtet, dass Reaktionen in Substanz und unpolaren Reaktionsmedien eher zu hohem Molekulargewichten führen, während polare Lösungsmittel Polymere mit geringerem Molekulargewicht bewirken. Bevorzugt ist eine Polymerisation, bei der zumindest kleine Mengen eines polaren, aprotischen Lösungsmittels wie DMSO (Dimethylsulfoxid), DMF (Dimethylformamid) oder DMAC (Dimethylacetamid) verwendet werden. Daher können die geschützten N-heterozyklischen Carbene zunächst in einem solchen Lösungsmittel gelöst werden, bevor sie zu einem anderen Lösungsmittel oder einer ansonst reinen Monomermischung gegeben werden.

Darüber hinaus können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Molekulargewichte der Polymere in einem breiten Spektrum eingestellt werden. So sind Polymere mit einem mittels einer GPC-Messung gegen einen Polystyrol-Standard bestimmten gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 5000 und 10 000 000 g/mol herstellbar.

Beispiele

Allgemeine Polymerisationsvorschrift

5 Zur Polymerisation wurden die Monomere, der Initiator und ggf. Lösungsmittel, z.B. DMSO, DMF oder Toluol, in einer Glove-Box unter Argon-Atmosphäre zusammen abgewogen und in ein Überdruckglasgefäß oder einen Schlenkkolben überführt. Im Falle einer Lösungspolymerisation wurde getrocknetes DMSO als Lösungsmittel verwendet.

10 Das Überdruckglasgefäß bzw. der Schlenkkolben wurde in einem auf die gewünschte Temperatur vorgeizten Ölbad für die Zeit der Polymerisation erwärmt. Abbruch erfolgte durch Tropfen der Reaktionsmischung in ein Methanol-Fällungsbad. Nach Zentrifugieren wurde die überstehende Lösung abgetrennt und das Polymer im Vakuum getrocknet. Die angegebenen Ausbeuten sind die isolierten Mengen an Polymer nach der Trocknung.

In Tabelle 1 finden sich erste Ergebnisse einer Lösungspolymerisation. Dabei wurde der Initiator in einem Molverhältnis von 1 zu 280 zu MMA als Monomer eingesetzt.

Tabelle 1

Beispiel	Initiator	Temperatur [°C]	Zeit [h]	MMA:DMSO [Vol]	Ausbeute [%]	M _n (PDI) [g/mol]
1	(1)	50	91	1:0.7	12	n.b.
2	(2)	60	72	1:0.4	75	80 000 (1.82)
3	(2)	60	69	1:0.6	72	91 000 (2.0)
4	(2)	60	45	1:0.5	95	19 000 (4.0)
5	(3)	50	19	1:1	30	85 000 (1.61)
6	(4)	50	20	1:0.4	15	13 000 (2.83)
7	(4)	75	24	1:0.4	29	n.b.
8	(6)	85	19	1:1	40	12 000 (1.66)
9	(6)	85	20	1:0	61	>2 000 000
10	(8)	50	21	1:0.9	18	n.b.

In einer zweiten Versuchsreihe (Tabelle 2) kann gezeigt werden, dass unter Verwendung der N-heterocyclischen Carbene (2) bzw. (3) bei Raumtemperatur kein nennenswerter Umsatz erfolgt (siehe VB1 und VB2), während schon nach unter 20 h bei 50 °C bzw. bei 60 °C eine Polymerisation festzustellen ist.

Tabelle 2

Beispiel	Initiator	Temperatur [°C]	Zeit [h]	MMA:DMSO [Vol]	Ausbeute [%]	M _n (PDI) [g/mol]
VB1	(3)	RT	23	1:1	<<1	40 000 (1.74)
11	(3)	50	19	1:1	30	85 000 (1.61)
12	(3)	60	20	1:1	30	48 000 (1.78)
VB2	(2)	RT	45	1:0,2	<2	26 000 (2.60)
13	(2)	50	43	1:0,2	14	56 000 (1.78)
14	(2)	60	72	1:0,4	75	80 000 (1.82)

Wie bereits ausgeführt ist die Lösung des geschützten N-heterozyklischen Carbens in einem polaren, nicht reaktiven Lösungsmittel bevorzugt. Dabei reichen in der Regel sehr kleine

- 5 Mengen eines solchen Lösungsmittels wie z.B. DMSO aus (Tabelle 3):

Tabelle 3

Beispiel	Initiator	Temperatur [°C]	Zeit [h]	MMA:DMSO [Vol]	Ausbeute [%]	M _n (PDI) [g/mol]
15	5-tBu-CO ₂	60	18	1:0.3	32	23 000 (1.64)
16	5-tBu-CO ₂	85	18	1:0.3	39	13 000 (1.66)
17	5-tBu-CO ₂	85	18	1:0.2	35	18 000 (1.70)
18a	5-tBu-CO ₂	85	18	1:1	45	12 000 (1.67)
18b	5-tBu-CO ₂	85	68	1:1	44	14 000 (1.61)

- Sehr gute Ergebnisse konnten mit dem Initiator (6) erzielt werden (Tabelle 4). Diese
- 5 Ergebnisse konnten sowohl in Substanz als auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol, oder Dimethoxyethan (DME) erreicht werden. Dabei erfolgte aufgrund der guten Löslichkeit der Verbindung (6) keine DMSO-Zugabe. Auch wurde hier festgestellt, dass in Substanz oder polaren Lösungsmitteln deutlich höhere Molekulargewichte erreicht werden können. Beispiele 26 bis 28 zeigen entsprechend geringe Molekulargewichte in einem polaren
- 10 Lösungsmittel wie DMF (Dimethylformamid). Auch diese erfolgen bei sehr hohen Umsätzen. Der Vergleichsversuch VB3 führte dagegen zu keinem Umsatz. Es liegt hier offensichtlich eine „echte“ Latenz vor. Die beschriebene Polymerisation bei RT läuft bei Verwendung des Carboxylats anstelle des freien Carbens nicht ab, d.h. die Latenz beruht auf einer thermisch schaltbaren Blockierung der aktiven Spezies, nicht auf einer bei RT sehr langsamen
- 15 Reaktion.

Tabelle 4

Beispiel	Initiator	Temperatur [°C]	Zeit [h]	MMA:Lsm. [Vol]	Ausbeute [%]	M _n (PDI) [g/mol]
19	(6)	85	20	In Substanz	61	ca. 2 000 000
20	(6)	85	21	Toluol, 1:1	56	420 000 (1.33)
21	(6)	85	68	Toluol, 1:2	64	350 000 (1.46)
22	(6)	85	69	Toluol, 1:3	68	240 000 (1.60)
23a	(6)	85	43	Toluol, 1:4	70	210 000 (1.64)
23b	(6)	85	71	Toluol, 1:4	91	150 000 (1.85)
24	(6)	85	22	DME, 1:1	32	490 000 (1.25)
25	(6)	85	24	DME, 1:4	29	200 000 (1.84)
26b	(6)	85	20	DMF, 1:0,5	96	12 000 (2.7)
26a	(6)	85	4	DMF, 1:0,5	78	10 000 (2.6)
27	(6)	100	3,5	DMF, 1:0,5	46	8 000 (2.7)
28	(6)	85	21	DMF, 1:4	49	25 000 (2.7)
VB3	(6)	RT	48	DMF, 1:4	0	-

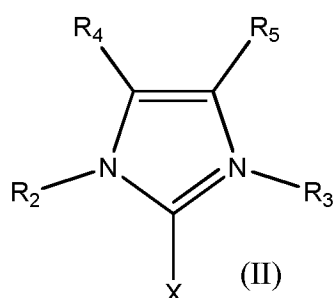
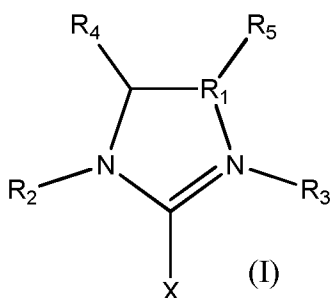
Die Initiatoren (12), (13) und (14) sind alle in MMA ohne Zusatz polarer Lösungsmittel löslich. Insbesondere (13) erweist sich als aktiv: es sind hohe Ausbeuten in kurzen Reaktionszeiten von 5h möglich, wobei Molmassen um 20 000 g/mol erreicht werden. Schnelle Polymerisation treten insbesondere bei Zusatz von DMSO ein, während Polymerisationen in Substanz langsamer verlaufen (siehe Tabelle 5). Ein Temperaturoptimum scheint hier um 70°C herum vorzuliegen. Eine Erhöhung des Lösungsmittel-Anteils führt bei gleicher Polymerisationszeit zu etwas niedrigeren Ausbeuten, aber höherem Molgewicht.

Tabelle 5

Beispiel	Initiator	Temperatur [°C]	Zeit [h]	MMA:DMSO [Vol]	Ausbeute [%]	M _n (PDI) [g/mol]
VB4	(12)	RT	21	1:0,5	1	-
29	(12)	50	5	1:0,5	28	18 000 (4.2)
30	(12)	70	5	1:0,5	78	28 000 (3.2)
31	(12)	85	5	1:0,5	73	18 000 (3.5)
32	(12)	85	5	1:2	51	28 000 (3.2)
33	(12)	85	72	Substanz- polymerisation	85	18 000 (4.4)
34	(12)	70	16	1:0,1	93	17 000 (4.0)
35	(13)	85	20	1:0,5	37	11 000 (3.2)
36	(14)	85	25	1:0,5	22	12 000 (2.1)

Ansprüche

1. Verfahren zur Initiierung einer Polymerisation von vinylischen Monomeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomermischung oder Monomerlösung mit einem geschützten N-heterozyklischen Carben versetzt wird und die Polymerisation durch die Erhöhung der Temperatur auf eine Starttemperatur, die mindestens 40 °C beträgt, gestartet wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den vinylischen Monomeren um Acrylate, Methacrylate, Styrol, von Styrol abgeleitete Monomere oder Mischungen aus diesen Monomeren handelt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem geschützten N-heterozyklischen Carben um eine Verbindung mit einer der beiden Formeln (I) oder (II)

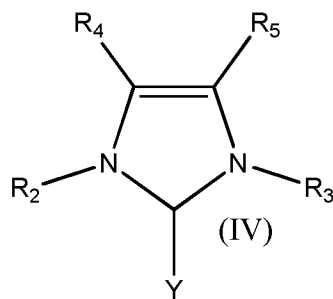
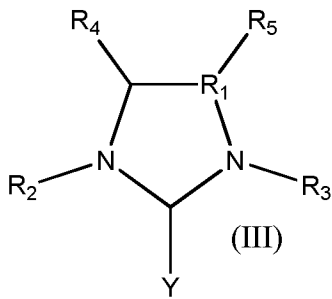


handelt, wobei es sich bei

R_1 um einen CH_2 -, C_2H_4 -, C_3H_6 - oder einen entsprechenden substituierten Rest handelt, bei R_2 und R_3 identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest, bei R_4 und R_5 identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest und bei X um CO_2 , CS_2 , Zn, Bi, Sn oder Mg handelt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem geschützten N-heterozyklischen Carben um eine Verbindung mit einer der beiden Formeln (III) oder (IV)

17



handelt, wobei es sich bei

R₁ um einen CH₂-, C₂H₄-, C₃H₆- oder einen entsprechenden substituierten Rest handelt, bei R₂ und R₃ identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest, bei R₄ und R₅ identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest und bei Y um einen CF₃-, C₆F₄-, C₆F₅-, CCl₃- oder OR₄,-Rest, mit R₄ als einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, handelt.

5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Verfahren erhaltene Polymer in einer GPC-Messung gegen einen Polystyrol-Standard ein gewichtsmittleres Molekulargewicht zwischen 5000 und 10 000 000 g/mol aufweist.

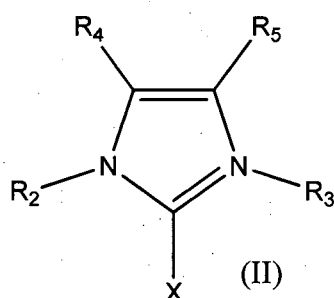
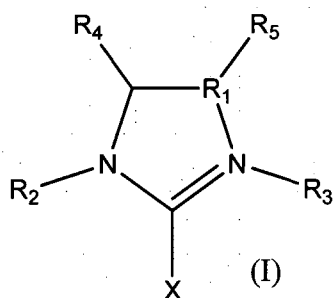
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Starttemperatur zwischen 50 °C und 100 °C liegt.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

beim Internationalen Büro eingegangen am 18. September 2013 (18.09.2013)

1. Verfahren zur Initiierung einer Polymerisation von vinylischen Monomeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomermischung oder Monomerlösung mit einem geschützten N-heterozyklischen Carben versetzt wird und die Polymerisation durch die Erhöhung der Temperatur auf eine Starttemperatur, die mindestens 40 °C beträgt, gestartet wird, und dass es sich bei den vinylischen Monomeren um Acrylate, Methacrylate, Styrol, von Styrol abgeleitete Monomere oder Mischungen aus diesen Monomeren handelt.

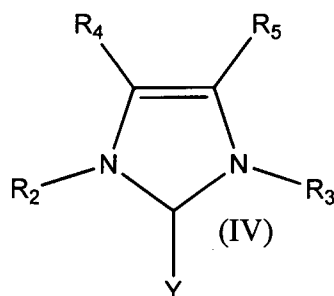
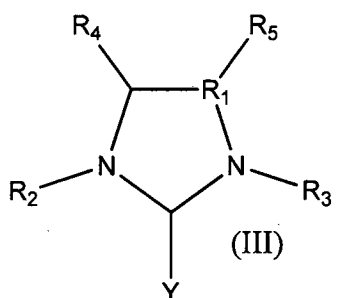
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem geschützten N-heterozyklischen Carben um eine Verbindung mit einer der beiden Formeln (I) oder (II)



handelt, wobei es sich bei

R₁ um einen CH₂-, C₂H₄-, C₃H₆- oder einen entsprechenden substituierten Rest handelt, bei R₂ und R₃ identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest, bei R₄ und R₅ identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest und bei X um CO₂, CS₂, Zn, Bi, Sn oder Mg handelt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem geschützten N-heterozyklischen Carben um eine Verbindung mit einer der beiden Formeln (III) oder (IV)



handelt, wobei es sich bei

R_1 um einen CH_2 -, C_2H_4 -, C_3H_6 - oder einen entsprechenden substituierten Rest handelt, bei R_2 und R_3 identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest, bei R_4 und R_5 identisch oder jeweils unterschiedlich zueinander um Wasserstoff, einen cyclischen, verzweigten oder linearen, optional Heteroatome aufweisenden Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten aromatischen Rest und bei Y um einen CF_3 -, C_6F_4 -, C_6F_5 -, CCl_3 - oder OR_4 ,-Rest, mit R_4 als einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, handelt.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Verfahren erhaltene Polymer in einer GPC-Messung gegen einen Polystyrol-Standard ein gewichtsmittleres Molekulargewicht zwischen 5000 und 10 000 000 g/mol aufweist.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Starttemperatur zwischen 50 °C und 100 °C liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/060916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F2/38 C08F2/40 C08F4/00 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) C08F											
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											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2003/144437 A1 (BELL ANDREW [US] ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraph [0072]; claims</td> <td>1,3-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td> ----- ATSUSHI GOTO ET AL: "Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization (RCMP) Using Organic Catalysts", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC; US, vol. 44, no. 22, 22 November 2011 (2011-11-22), pages 8709-8715, XP001570718, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA2014589 [retrieved on 2011-10-19] the whole document ----- -/-- </td> <td>1,2,5,6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2003/144437 A1 (BELL ANDREW [US] ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraph [0072]; claims	1,3-6	X	----- ATSUSHI GOTO ET AL: "Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization (RCMP) Using Organic Catalysts", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC; US, vol. 44, no. 22, 22 November 2011 (2011-11-22), pages 8709-8715, XP001570718, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA2014589 [retrieved on 2011-10-19] the whole document ----- -/--	1,2,5,6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	US 2003/144437 A1 (BELL ANDREW [US] ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraph [0072]; claims	1,3-6									
X	----- ATSUSHI GOTO ET AL: "Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization (RCMP) Using Organic Catalysts", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC; US, vol. 44, no. 22, 22 November 2011 (2011-11-22), pages 8709-8715, XP001570718, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA2014589 [retrieved on 2011-10-19] the whole document ----- -/--	1,2,5,6									
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.											
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family							
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family										
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report									
13 August 2013		21/08/2013									
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 Kaumann, Edgar									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/060916

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 28 144 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 12 December 2002 (2002-12-12) the whole document	1,5,6
Y	----- MARC D SCHOLTEN ET AL: "Group Transfer Polymerization of Acrylates Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes", MACROMOLECULES, vol. 41, 25 September 2008 (2008-09-25), pages 7399-7404, XP007922161, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA801281Q [retrieved on 2008-09-25] the whole document	1-6
Y	----- WO 2009/155170 A2 (BRIDGESTONE CORP [JP]; QIN ZENGQUAN [US]; POULTON JASON T [US]) 23 December 2009 (2009-12-23) claims; examples	1-6
A	----- LIONEL DELAUDE: "Betaine Adducts of N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Properties, and Reactivity", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, 1 April 2009 (2009-04-01), pages 1681-1699, XP007922159, ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/EJIC.200801227 [retrieved on 2009-04-01] the whole document	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/060916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003144437	A1	31-07-2003	AU 2002367891 A1 02-12-2003
			US 2003144437 A1 31-07-2003
			WO 03097562 A2 27-11-2003

DE 10128144	A1	12-12-2002	AR 034709 A1 17-03-2004
			AT 282017 T 15-11-2004
			AU 2002312879 B2 23-11-2006
			BR 0210253 A 22-06-2004
			CA 2449994 A1 19-12-2002
			CN 1541197 A 27-10-2004
			CZ 20040033 A3 15-12-2004
			DE 10128144 A1 12-12-2002
			EG 23330 A 29-12-2004
			EP 1406852 A2 14-04-2004
			ES 2230498 T3 01-05-2005
			HU 0400235 A2 28-12-2004
			JP 4090052 B2 28-05-2008
			JP 2004534059 A 11-11-2004
			MX PA03011204 A 26-02-2004
			NO 329033 B1 02-08-2010
			PL 364370 A1 13-12-2004
			TW 591011 B 11-06-2004
			US 2005038273 A1 17-02-2005
			WO 02100803 A2 19-12-2002

WO 2009155170	A2	23-12-2009	CN 102124037 A 13-07-2011
			EP 2291415 A2 09-03-2011
			JP 2011524939 A 08-09-2011
			KR 20110031464 A 28-03-2011
			RU 2011102000 A 27-07-2012
			US 2011184137 A1 28-07-2011
			WO 2009155170 A2 23-12-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F2/38 C08F2/40 C08F4/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/144437 A1 (BELL ANDREW [US] ET AL) 31. Juli 2003 (2003-07-31) Absatz [0072]; Ansprüche -----	1,3-6
X	ATSUSHI GOTO ET AL: "Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization (RCMP) Using Organic Catalysts", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC; US, Bd. 44, Nr. 22, 22. November 2011 (2011-11-22), Seiten 8709-8715, XP001570718, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA2014589 [gefunden am 2011-10-19] das ganze Dokument ----- -/-	1,2,5,6
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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 13. August 2013		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21/08/2013
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 Kaumann, Edgar

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 28 144 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) das ganze Dokument -----	1,5,6
Y	MARC D SCHOLTEN ET AL: "Group Transfer Polymerization of Acrylates Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes", MACROMOLECULES, Bd. 41, 25. September 2008 (2008-09-25), Seiten 7399-7404, XP007922161, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA801281Q [gefunden am 2008-09-25] das ganze Dokument -----	1-6
Y	WO 2009/155170 A2 (BRIDGESTONE CORP [JP]; QIN ZENGQUAN [US]; POULTON JASON T [US]) 23. Dezember 2009 (2009-12-23) Ansprüche; Beispiele -----	1-6
A	LIONEL DELAUDE: "Betaine Adducts of N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Properties, and Reactivity", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, 1. April 2009 (2009-04-01), Seiten 1681-1699, XP007922159, ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/EJIC.200801227 [gefunden am 2009-04-01] das ganze Dokument -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/060916

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US 2003144437	A1	31-07-2003	AU	2002367891	A1		02-12-2003	
			US	2003144437	A1		31-07-2003	
			WO	03097562	A2		27-11-2003	

DE 10128144	A1	12-12-2002	AR	034709	A1		17-03-2004	
			AT	282017	T		15-11-2004	
			AU	2002312879	B2		23-11-2006	
			BR	0210253	A		22-06-2004	
			CA	2449994	A1		19-12-2002	
			CN	1541197	A		27-10-2004	
			CZ	20040033	A3		15-12-2004	
			DE	10128144	A1		12-12-2002	
			EG	23330	A		29-12-2004	
			EP	1406852	A2		14-04-2004	
			ES	2230498	T3		01-05-2005	
			HU	0400235	A2		28-12-2004	
			JP	4090052	B2		28-05-2008	
			JP	2004534059	A		11-11-2004	
			MX	PA03011204	A		26-02-2004	
			NO	329033	B1		02-08-2010	
			PL	364370	A1		13-12-2004	
			TW	591011	B		11-06-2004	
			US	2005038273	A1		17-02-2005	
			WO	02100803	A2		19-12-2002	

WO 2009155170	A2	23-12-2009	CN	102124037	A		13-07-2011	
			EP	2291415	A2		09-03-2011	
			JP	2011524939	A		08-09-2011	
			KR	20110031464	A		28-03-2011	
			RU	2011102000	A		27-07-2012	
			US	2011184137	A1		28-07-2011	
			WO	2009155170	A2		23-12-2009	
