

# Einzigartige Härtungseigenschaften durch lebende Polymerisation in vernetzenden Materialien: Polyurethan-Photopolymere aus Vinylether-Synthesebausteinen\*\*

Stefan Kirschbaum, Katharina Landfester und Andreas Taden\*

**Abstract:** Photopolymere mit einzigartigen Härtungseigenschaften können durch die Kombination von lebender kationischer Polymerisation mit engmaschiger Vernetzung und Einschränkung der molekularen Beweglichkeit hergestellt werden. Ein Vinyletherdiol wurde als funktioneller Baustein synthetisiert und mit Isophorondiisocyanat umgesetzt, um ein hochfunktionalisiertes Vinyletherpolyurethan als Modellsystem mit ausgeprägter Vernetzungsfähigkeit zu erhalten. Unter Verwendung eines kationischen Photoinitiators konnte nach kurzer Bestrahlung eine schnelle Polymerisation beobachtet werden. Die Aushärtung erfolgt ohne Sauerstoffinhibierung und läuft unter Lichtausschluss weiter. Aktive kationische Kettenenden werden bei fortschreitender Vernetzung eingeschlossen und verbleiben im Glaszustand untätig bzw. schlafend, wobei der lebende Charakter über Tage erhalten bleibt. Der Polymerisationsprozess kann durch weitere UV-Bestrahlung und/oder thermische Behandlung wiedererweckt werden. Das Härtungsverhalten wurde mittels UV- und NIR-gekoppelter Rheologie sowie Photo-DSC im Detail untersucht, um simultan spektroskopische und mechanische Informationen zu beobachten und thermische Effekte zu erfassen.

Die Nachfrage nach neuen Photopolymeren mit robusten Härtungsbedingungen und anpassungsfähigen mechanischen Eigenschaften wird durch die weitreichende Verfügbarkeit von energieeffizienten Leuchtdioden<sup>[1]</sup> (LEDs) und jüngste technologische Errungenschaften wie Stereolithographie,<sup>[2]</sup> 3D-Tintenstrahldruck<sup>[3]</sup> oder Nanoprägelithographie<sup>[4]</sup> angetrieben. Zu den wichtigsten Photopolymeren zählen radikalisch härtende Polyurethane mit terminalen Acrylatgruppen.<sup>[5]</sup> Diese vereinen diverse attraktive Eigenschaften wie chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit, schnelle Polymerisation und einstellbare Festigkeit bei Abwesenheit flüchtiger organischer Bestandteile. Die große Bandbreite an verfügbaren Materialeigenschaften ist ein herausragendes Merkmal der Polyurethanchemie und ermöglicht deren Ein-

satz in diversen Anwendungen. Allerdings ist der radikalische Polymerisationsmechanismus empfindlich gegenüber Sauerstoffinhibierung. Insbesondere dünne Filme mit großer Oberfläche sind anfällig für Abbruchreaktionen und die Bildung von Fehlstellen.<sup>[6]</sup>

Um diese Problematik zu umgehen, muss ein alternativer Härtungsmechanismus angewendet werden. Seit der Entwicklung von Onium-Salzen hat die kationische Polymerisation von Epoxiden und Vinylethern große Aufmerksamkeit erlangt.<sup>[7]</sup> Diese ist zwar empfindlich gegenüber einigen funktionellen Gruppen, hat allerdings viele Vorteile gegenüber der freien, radikalischen Polymerisation, wie das abbruchfreie Kettenwachstum. Aus diesem Grund verläuft die Reaktion nach Initiierung auch unter Lichtausschluss weiter. Diese Dunkelhärtung ist insbesondere relevant für das Fügen nicht-transparenter Substrate. Die Abwesenheit von Sauerstoffinhibierung ermöglicht zudem das Härten ohne Stickstoffatmosphäre.<sup>[8]</sup> Unglücklicherweise verläuft die kationische Polymerisation von Epoxiden ziemlich langsam<sup>[9]</sup> und ist aufgrund unerwünschter Übertragungsreaktionen nicht mit der Anwesenheit von Urethanen vereinbar.<sup>[10]</sup> Zudem ist die Bandbreite an erhältlichen mechanischen Eigenschaften reiner Epoxide im Vergleich zu polyurethanbasierten Photopolymeren eher gering.

Demgegenüber ist die kationische Polymerisation von Vinylethern deutlich unempfindlicher gegenüber nukleophilen funktionellen Gruppen und verläuft auch in Anwesenheit von Urethanen. Aufgrund der mesomeren Stabilisierung der polymerisationsaktiven Kettenenden ist es sogar möglich, die Polymerisation unter lebenden Bedingungen durchzuführen.<sup>[11]</sup> Des Weiteren ermöglicht die hohe Elektronendichte Reaktionsgeschwindigkeiten ähnlich denen der freien radikalischen Polymerisation von Acrylaten.<sup>[12]</sup> Allerdings hindert die heftige Wärmeentwicklung der exothermen Reaktion bisher die Verwendung niedermolekularer Vinylether in vielen technischen Anwendungen. Deshalb wurden bereits urethanfunktionalisierte Vinylether oder Mischungen aus Urethanen und Vinylethern untersucht.<sup>[10,13]</sup> Dabei wurde festgestellt, dass Übertragungsreaktionen nicht vollkommen vermieden werden können und die Anwesenheit von Urethangruppen teilweise zu reduzierten Polymerisationsgeschwindigkeiten oder Produkten mit vermindertem Molekulargewicht und breiteren Molekulargewichtsverteilungen führt. Auch endständig vinyletherfunktionalisierte Urethanpräpolymere wurden hergestellt,<sup>[9,14]</sup> benötigen aber multifunktionelle Reaktivverdünner, um hohe Vernetzungsdichten und einen deutlicheren Anstieg des mechanischen Moduls durch kationische Polymerisation hervorzurufen. Kürzlich wurden erstmals Polymere mit Vinylethern entlang des Po-

[\*] S. Kirschbaum, Prof. Dr. K. Landfester, Dr. A. Taden  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Germany)  
E-Mail: taden@mpip-mainz.mpg.de

S. Kirschbaum, Dr. A. Taden  
Henkel AG & Co. KGaA, Adhesive Research  
Henkelstraße 67, 40191 Düsseldorf (Germany)  
E-Mail: andreas.taden@henkel.com

[\*\*] Wir danken Elke Veit für die Unterstützung im Labor und Dr. John Woods für die inspirierenden Gespräche und das Korrekturlesen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201412218> zu finden.

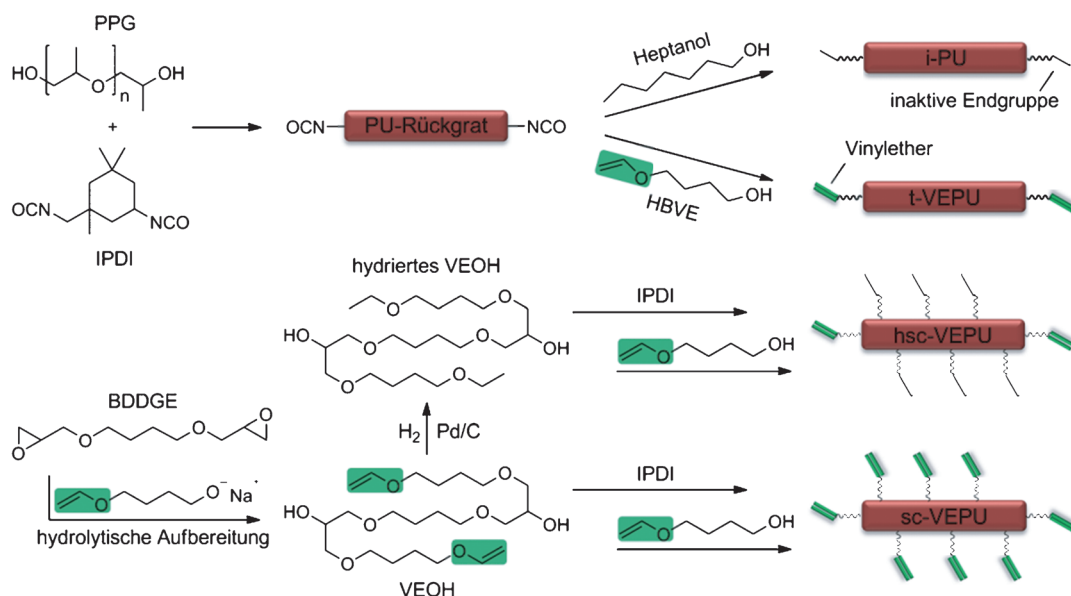


Abbildung 1. Synthese von Polyurethanen mit unterschiedlicher Vinylether-Funktionalität.

lymerrückgrats beschrieben. Diese biokompatiblen Polyether<sup>[15]</sup> und Polyphosphorester<sup>[16]</sup> dienten als Ausgangsverbindung für polymeranaloge Umsetzungen mittels Thiol-En-„Klick“-Reaktion, wurden aber weder in Bezug auf Vernetzung durch kationische Polymerisation noch ihre mechanischen Materialeigenschaften untersucht.

Hier beschreiben wir die erste Synthese eines hochfunktionalisierten Polyurethans mit Vinylether-Seitengruppen. Im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten liegt das Hauptaugenmerk auf der Photohärtung, den mechanischen Eigenschaften und der Beschreibung des einzigartigen Nachhärtungsvermögens. Dazu wurde ein Vinyletherdiol (VEOH) synthetisiert, welches als Baustein in herkömmlichen Polyurethansynthesen dient (Abbildung 1, Details in den Hintergrundinformationen (SI)). Das Diol, VEOH, wurde anschließend mit einem Überschuss an Isophorondiisocyanat (IPDI) umgesetzt, um ein Präpolymer mit Isocyanatendgruppen aufzubauen. Diese wurden anschließend mit 4-Hydroxybutylvinylether (HBVE) abreagiert. Das resultierende seitenfunktionalisierte Polyurethanpräpolymer (sc-VEPU) weist eine Vinylether-Funktionalität von etwa 16,5 und ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) von etwa 5000 g mol<sup>-1</sup> auf. Zum Vergleich wurde das VEOH hydriert, um ein Polyurethan mit ähnlicher, inaktiver Struktur, aber endständigen Vinylethern aufzubauen (hsc-VEPU). Zusätzlich wurden auch endständig vinylether- oder alkylfunktionelle Polyurethane (t-VEPU und i-PU) aus IPDI und Polypropylen-glycol mit HBVE und 1-Heptanol als Funktionalisierungsreagentien synthetisiert. Die Polyurethane wurden anschließend mit 1 Gew.-% Di(4-methylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat als kationischem Photoinitiator formuliert. Um die Entwicklung der mechanischen Eigenschaften

und den Umsatz der Vinylether bei UV-Bestrahlung simultan zu verfolgen, wurde UV/NIR-Rheologie<sup>[17]</sup> eingesetzt. Abbildung 2a stellt den Messaufbau schematisch dar (Details in den SI). Abbildung 2b zeigt ein Bild des gehärteten, transparenten sc-VEPU auf einer Glasplatte. In Abbildung 2c sind mechanische Härtungsprofile dargestellt. Die 10-sekündige Belichtung der Proben ist durch einen violetten Hintergrund im Diagramm markiert.

Wie erwartet, zeigt das i-PU keinen Anstieg des Speichermoduls, stattdessen verursacht die hohe Bestrahlungsintensität einen vorübergehenden, thermischen Abfall. Das t-VEPU zeigt bei Bestrahlung eine Inhibierungsphase von 9 s bevor der Speichermodul schlagartig ansteigt. Dieses Ver-

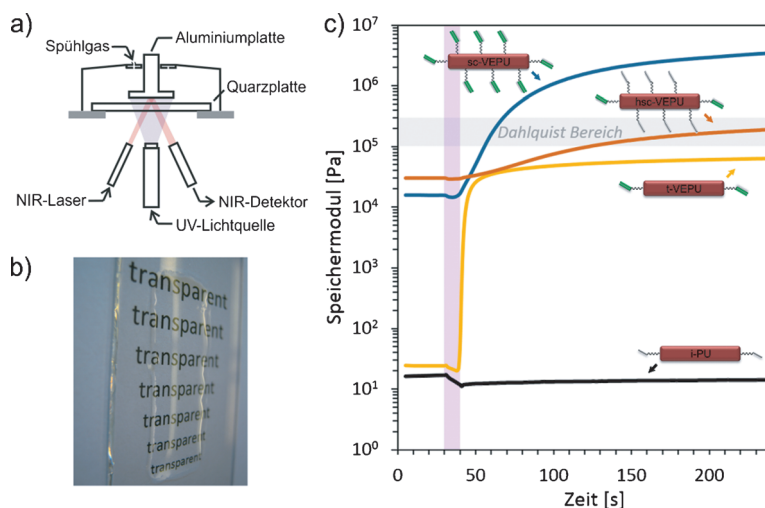


Abbildung 2. a) Prinzip des rheologischen Messaufbaus. b) Foto von sc-VEPU appliziert auf einer Glasplatte und ausgehärtet. c) Mechanische Härtungsprofile der Polyurethane durch 10-sekündige Bestrahlung (violetter Hintergrund) bei Raumtemperatur. Der Dahlquist-Bereich muss überschritten werden, um klebefreie Filme zu erhalten.

halten kann durch die Anwesenheit von eingeschleppten Stabilisatoren wie KOH aus dem HBVE erklärt werden und wurde ebenfalls unter trockener Stickstoffatmosphäre beobachtet (Abbildung S7 in den SI). Beide polypropylyglycol-basierten Polyurethane (i-PU und t-VEPU) bestehen zu 82 Gew.-% aus Weichsegmenten und weisen daher einen relativ niedrigen Anfangsmodul auf. Demzufolge kann der Speichermodul des t-VEPU bei der Härtung über mehrere Größenordnungen hinweg ansteigen, ohne jedoch den Dahlquist-Bereich zu überwinden. Dieser stellt den Grenzbereich dar, oberhalb dessen ein Film seine Klebrigkeit verliert.<sup>[18]</sup> Die Klebrigkeit des Films zeigt, dass die Reaktion endständiger Vinylethergruppen alleine nicht genügt, um die flexiblen Polymerketten ausreichend engmaschig zu vernetzen und eine Verfestigung herbeizuführen.

Das hsc-VEPU zeigt im Vergleich den Einfluss des veränderten Polyurethanrückgrats. Es hat aufgrund der kurzen Polyolstruktur einen höheren Hartsegmentanteil, der zu stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen und einer erhöhten Anfangsviskosität führt. Die komplexen Viskositäten sind in Tabelle S2 (SI) zusammengestellt. Demzufolge ist auch der Anfangsmodul deutlich erhöht und entwickelt sich bei Bestrahlung langsamer. Die verlangsamte Polymerisationskinetik kann auf die eingeschränkte Beweglichkeit der funktionellen Gruppen in viskosen Medien zurückgeführt werden, wie es auch bei Makromonomeren beobachtet wird.<sup>[19]</sup> Der Kurvenverlauf verdeutlicht zugleich die fortschreitende Härtung bei Dunkelheit. Auch wenn das gehärtete hsc-VEPU einen höheren Speichermodul erreicht als das t-VEPU bleibt es dennoch weich und klebrig. Dagegen härtet das hochfunktionalisierte sc-VEPU mit ähnlicher Struktur aufgrund der erheblich verbesserten Vernetzungsfähigkeit zu einem klebfreien Film mit deutlich höherem Speichermodul.

Abbildung 3 zeigt die Speichermoduln und den Vinyl-etherumsatz für das sc-VEPU bei 25°C, 40°C und 60°C. Mit steigender Temperatur wurden steigende Polymerisationsgeschwindigkeiten und sinkende Anfangsmoduln beobachtet. Die erhöhten Polymerisationsgeschwindigkeiten resultieren aus der zunehmenden Mobilität der reaktiven Gruppen. Die Härtung bei 25°C und 40°C führt zu unvollständigen Um-

sätzen von etwa 45 % bzw. 75 % nach einmaliger UV-Bestrahlung. Eine erneute Bestrahlung der Proben führt zu gesteigerten Umsätzen von 70 % und 90 %. Ergänzend wurden isotherme und temperaturmodulierte Photo-DSC-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst (siehe auch Abbildungen S9 und S10).

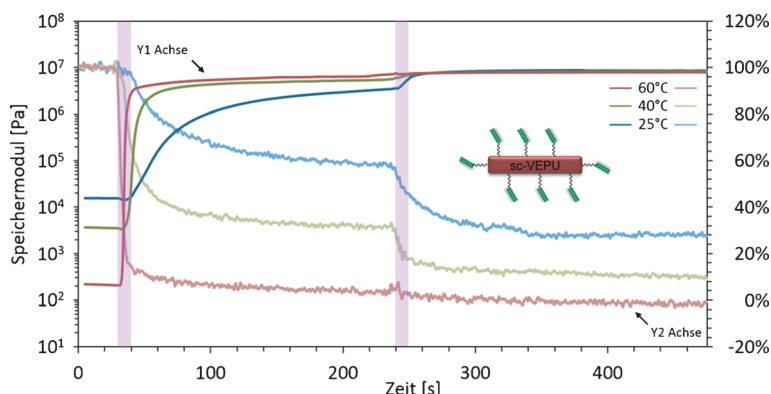
**Tabelle 1:** Thermische Eigenschaften.

	$T_{g0}^{[a]}$ [°C]	$T_c^{[b]}$ [°C]	$\Sigma\Delta H^{[c]}$ [J g <sup>-1</sup> ]	$T_{g1}^{[a]}$ [°C]	$T_{pc}^{[d]}$ [°C]	$\Delta H_{pc}^{[d]}$ [J g <sup>-1</sup> ]	$T_{g2}^{[a]}$ [°C]
i-PU	-57.9	25	–	-58.0	–	–	-58.1
t-VEPU	-58.5	25	n.d.	-58.7	–	–	-58.3
hsc-VEPU	-12.1	25	n.d.	-5.0	–	–	-4.6
sc-VEPU	-12.0	25	-65	36.9	39.8	-17	64.2
sc-VEPU	-11.1	40	-89	55.0	59.8	-5	77.1
sc-VEPU	-10.9	60	-110	74.7	–	–	85.6

[a]  $T_{g0}$ ,  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  sind die Glasübergangstemperaturen, bestimmt vor Bestrahlung und während zwei aufeinander folgender Heizrampen nach Bestrahlung. [b]  $T_c$  ist die Härtungstemperatur. [c]  $\Sigma\Delta H$  ist die gesamte Reaktionsenthalpie über mehrere Bestrahlungszyklen. [d]  $T_{pc}$  ist die Anfangstemperatur der Nachhärtungsreaktion,  $\Delta H_{pc}$  ist die entsprechende Reaktionsenthalpie.

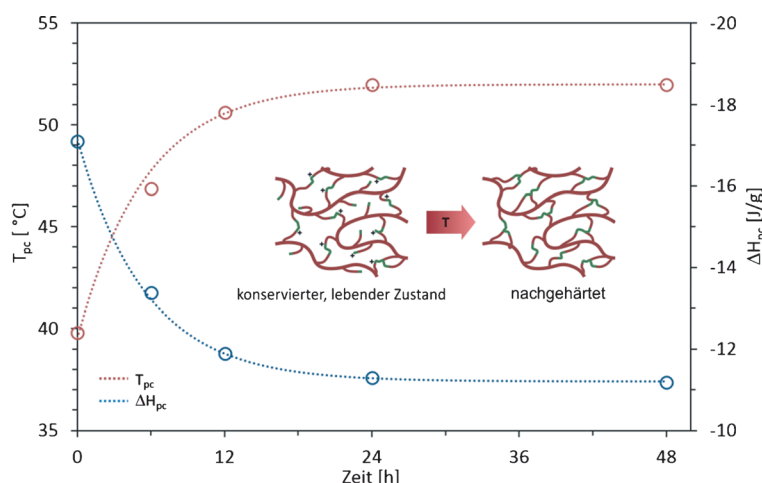
Die Glasübergangstemperatur nach der Polymerisation ( $T_{g1}$ ) zeigt, dass das Polymer erstarrt wenn die steigende  $T_g$  die Härtungstemperatur ( $T_c$ ) überschreitet. Mechanistisch betrachtet werden die aktiven Kettenenden in vernetzten, erstarrten Bereichen eingeschlossen und sind somit unzugänglich für verbleibende Vinylethergruppen. Eine weitere Bestrahlung erzeugt neue, mobile, polymerisationsaktive Zentren (sowie Wärme), welche den Umsatz weiter erhöhen. Die Konzentration der Carbokationen ist jedoch sehr gering und nur schwer zu quantifizieren. Das Erstarren der lebenden Polymerisation ist ein Resultat der Bildung einer engen Netzwerkstruktur und deshalb nur möglich für Materialien, die ausreichend viele Vernetzungsstellen aufweisen. Die Reaktivierung der lebenden, aber inaktiven kationischen Zentren durch Erwärmen des Materials stellt einen neuen, einzigartigen Nachhärtungsmechanismus dar. Anfangstemperaturen und Enthalpie der thermisch induzierten Nachhärtung sind als Funktion der Zeit, zwischen ursprünglicher Härtung und thermischer Behandlung, in Abbildung 4 dargestellt. Die Ergebnisse belegen, dass die eingeschlossenen kationischen Zentren über Tage hinweg aktiv bleiben.

Bei 60°C härtet das sc-VEPU nach nur einer Bestrahlung sehr schnell und nahezu vollständig aus und zeigt keine thermisch induzierte Nachhärtung mehr. Unter diesen Bedingungen werden die höchsten finalen Glasübergangstemperaturen ( $T_{g2}$ ) erreicht. Bei niedrigeren Härtungstemperaturen hingegen, wenn die Proben zur Erhöhung des Umsatzes weiteren Bestrahlungen unterzogen werden, zerfällt eine größere Menge an Photoinitiator. Die sich daraus ergebenden, zusätzlich erzeugten propagierenden Kettenenden führen zu einer kürzeren kinetischen Kettenlänge und demzufolge zu einer geringeren Netzwerkdicke. Dieser Prozess erklärt die Abweichungen im  $T_{g2}$

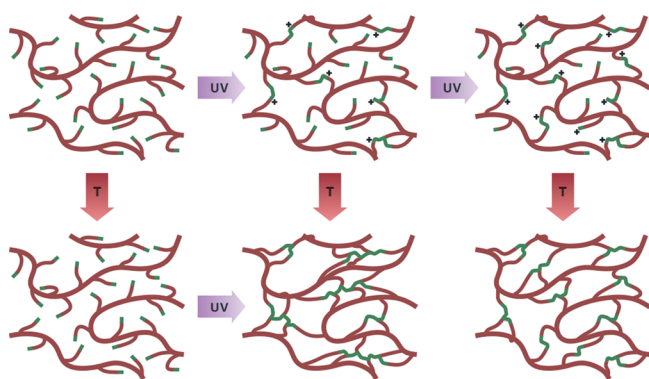


**Abbildung 3.** Photoinitiation (violetter Hintergrund) und Dunkelhärtung des seitenfunktionalisierten Polyurethans (sc-VEPU) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Entwicklung der mechanischen Eigenschaften (intensive Linien) und der Vinyl-ethergehalt (blasse Linien) wurden simultan gemessen.





**Abbildung 4.** Haltbarkeit der eingeschlossenen, aktiven Zentren im sc-VEPU nach ursprünglicher Härtung bei 25°C.



**Abbildung 5.** Schematische Härtungs- und Nachhärtungsmöglichkeiten.

anhand der veränderten Netzwerkstruktur und ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

Die für diese Studie ausgewählten Polyurethanmodellverbindungen haben eine sehr hohe Viskosität und einen hohen Modul. Aufgrund der modularen Polyurethansynthese lässt sich unter Verwendung des VEOH-Bausteins jedoch eine Vielzahl verschiedener Photopolymere mit einstellbaren Eigenschaften aufbauen. Zudem sind Vinylether aufgrund ihrer hohen Elektronendichte und der Abwesenheit der radikalischen Homopolymerisation besonders für Thiol-En-, „Klick“-Reaktionen geeignet.<sup>[20]</sup> Diese Reaktion könnte als alternativer Härtungsmechanismus für VEPUs genutzt werden.

Zusammenfassend wurde erstmals die Synthese von Vinyletherpolyolen und hochfunktionalisierten Vinyletherpolyurethanen sowie deren Eignung als neue Photopolymerklasse mit einzigartigen und einstellbaren Härtungsfähigkeiten beschrieben. Der synthetische Ansatz ist dabei kompatibel mit üblichen Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen und eröffnet den Zugang zu einer großen Vielfalt an Photopolymeren mit einstellbaren Eigenschaften. Die lebende, kationische Polymerisation läuft nach Initiierung auch im Dunkeln fort und wird nicht durch Sauerstoff inhibiert. In

Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen lassen sich aktive Zentren durch engmaschige Vernetzung in einer erstarrten Matrix einschließen und verbleiben aufgrund ihrer eingeschränkten Beweglichkeit inaktiv, aber dennoch lebend. Die Polymerisation kann durch Erwärmen und/oder erneute Bestrahlung wiedererweckt werden und ermöglicht somit vielfältige neue technische Prozesse. Zusätzlich lassen sich die Material- und Härtungseigenschaften, einschließlich der thermischen und/oder UV-induzierten Nachhärtung, spezifisch abstimmen und sollten daher die Erschließung neuer Anwendungsfelder und Technologien ermöglichen.

**Stichwörter:** Lebende Vernetzung · Nachhärtung · Photochemie · Polymerisation · Vinylether

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5789–5792  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5881–5885

- [1] a) M.-H. Chang, D. Das, P. V. Varde, M. Pecht, *Microelectron. Reliab.* **2012**, *52*, 762–782; b) K. D. Jandt, R. W. Mills, *Dent. Mater.* **2013**, *29*, 605–617.
- [2] B. Wendel, D. Rietzel, F. Kühnlein, R. Feulner, G. Hülde, E. Schmachtenberg, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 799–809.
- [3] J. V. Crivello, E. Reichmanis, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 533–548.
- [4] a) D.-Y. Khang, H. Kang, T.-I. Kim, H. H. Lee, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 633–637; b) S. H. Ahn, L. J. Guo, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2304–2310; c) F. Hua, Y. Sun, A. Gaur, M. A. Meitl, L. Bilhaut, L. Rotkina, J. Wang, P. Geil, M. Shim, J. A. Rogers, A. Shim, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2467–2471.
- [5] a) S.-J. Choi, P. J. Yoo, S. J. Baek, T. W. Kim, H. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7744–7745; b) P. J. Yoo, S.-J. Choi, J. H. Kim, D. Suh, S. J. Baek, T. W. Kim, H. H. Lee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5000–5005; c) S.-J. Choi, H. N. Kim, W. G. Bae, K.-Y. Suh, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14325–14335.
- [6] a) E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118; b) D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 352–418.
- [7] a) J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 4241–4254; b) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *Macromolecules* **1977**, *10*, 1307–1315.
- [8] a) J. V. Crivello, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1983**, *13*, 173–190; b) L. J. Guo, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 495–513; c) X. Cheng, L. J. Guo, P. F. Fu, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1419–1424.
- [9] S. Lapin, *ACS Symp. Ser.* **1990**, *417*, 363–381.
- [10] S. Lapin, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1989**, *61*, 302–306.
- [11] a) M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1984**, *17*, 265–268; b) M. Sawamoto, T. Higashimura, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, *3*, 83–97.
- [12] M. Sangermano, N. Razza, J. V. Crivello, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, *299*, 775–793.
- [13] T. Namikoshi, T. Hashimoto, T. Kodaira, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 2960–2972.
- [14] P. Feng, W. Li, Y. Zou, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40501.
- [15] C. Mangold, C. Dingels, B. Obermeier, H. Frey, F. Wurm, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6326–6334.
- [16] Y. H. Lim, G. S. Heo, Y. H. Rezenom, S. Pollack, J. E. Raymond, M. Elsabahy, K. L. Wooley, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4634–4644.
- [17] T. Scherzer, M. W. Schröder, *Proceedings of the RadTech Europe*, Nizza, France, Oct 14–15, **2009**, S. 946–954.
- [18] a) C. A. Dahlquist, *Tack, Adhesion Fundamentals and Practice*, MacLaren and Sons, London, **1969**, S. 143–151; b) „Pressure-Sensitive Adhesives (PSAs)“: C. W. Paul in *Handbook of Ad-*

- hesion Technology* (Hrsg.: L. Da Silva, A. Öchsner, R. Adams), Springer, Berlin, **2011**, S. 341–372.
- [19] a) W. Radke, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *54*, 583–594; b) S. G. Roos, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8331–8335.
- [20] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1540–1573; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1584–1617.
- Eingegangen am 19. Dezember 2014,  
veränderte Fassung am 1. Februar 2015  
Online veröffentlicht am 16. März 2015
-