



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 297/02, C08L 71/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/46602 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Dezember 1997 (11.12.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/01118 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 1997 (30.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 22 614.7 5. Juni 1996 (05.06.96) DE 196 34 477.8 27. August 1996 (27.08.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALLGAIER, Jürgen [DE/DE]; Alte Vaalser Strasse 10, D-52074 Aachen (DE). WILLNER, Lutz [DE/DE]; Krefelder Strasse 29, D-52070 Aachen (DE). RICHTER, Dieter [DE/DE]; Lanckenstrasse 55, D-52428 Jülich (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Rechts- und Patentabteilung, D-52425 Jülich (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF HYDROPHOBIC/ HYDROPHILE AB BLOCK COPOLYMERS</p>		
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HYDROPHOB-HYDROPHILEN AB-BLOCKCOPOLYMEREN</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention relates to a process for the preparation of hydrophobic/ hydrophile AB block copolymers in which block A comprises a monomeric unit, a being a conjugated diene and block B comprises a monomeric unit, b being an epoxide. It also relates to the AB block polymer synthesised by the production process, and micellar systems which are produced from the AB block polymer. According to the invention, synthesis of the AB block polymer occurs in two stages, the first stage being preparation of the block A in an apolar solvent, and the second stage being preparation of the block B in a polar solvent.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrophob-hydrophilen AB-Blockpolymeren, bei denen der Block A aus der Monomereinheit a = konjugiertes Dien und der Block B aus der Monomereinheit b = Epoxid besteht, sowie das durch das Herstellungsverfahren synthetisierte AB-Blockpolymer und Mycellare Systeme, welche aus dem AB-Blockpolymer gebildet werden. Erfindungsgemäß erfolgt die Synthese des AB-Blockpolymers in zwei Schritten, bei dem der erste Schritt die Herstellung des Blockes A in einem unpolaren Lösungsmittel und der zweite Schritt die Herstellung des Blockes B in einem polaren Lösungsmittel ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

B e s c h r e i b u n g

Verfahren zur Herstellung von hydrophob-hydrophilen AB-Blockcopolymeren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrophob-hydrophilen AB-Blockcopolymeren nach Anspruch 1 sowie das nach dem Herstellungsverfahren synthetisierte AB-Blockcopolymer und aus dem AB-Blockcopolymer hergestellte mycellare Strukturen.

Nach dem Stand der Technik sind bereits AB-Blockpolymere bei denen der Block A Monomereinheiten enthält, die konjugierte Diene, wie 1,3-Diene sind, und der Block B Monomereinheiten b enthält, die Epoxide sind, bekannt. Solche Polymere bilden aufgrund der Inkompabilität der Blöcke A und B als Feststoff mikrophasenseparierte Systeme und in den meisten Lösungsmitteln mycellare Strukturen (= entgegengesetztes Löslichkeitsverhalten der Blöcke A und B in polaren und unpolaren Lösungsmitteln).

So wird durch die Veröffentlichung von M. Gervais, B. Gallot in Makromol. Chem **178**, 1577, (1977) und das niederländische Patent Nr.7.308.061 eine Synthese von Blockcopolymeren der Struktur AB beziehungsweise ABA beschrieben, bei denen A Polybutadien oder Polyisopren

und B Polyethylenoxyd ist. Die Synthese erfolgt dabei in einer Eintopfreaktion durch sukzessive Zugabe des Dienomeren und des Ethylenoxides zu mono- oder bifunktionellen Organonatrium- oder Organokaliuminitiatoren in Tetrahydrofuran (THF) als polarem Lösungsmittel.

5

Das deutsche Patent Nr. 23 22 079 beschreibt die Synthese eines AB-Blockcopolymeren, wobei A Polybutadien und B Polyethylenoxid ist. Auch hier erfolgt die Synthese in einer Eintopfreaktion durch sukzessive Zugabe der Monomere Butadien und Epoxid zum Initiator sec.

10

Butyllithium in Benzol. Da dieser Initiator Ethylenoxid nicht zu polymerisieren vermag, wird nach der Zugabe des Epoxids Kalium-tert.-butanolat zugegeben. Dadurch werden 20% des Epoxids polymerisiert. Mit Hilfe eines Nickelkatalysators werden anschließend 95% der olefinischen Doppelbindungen hydriert.

15

Das US-Patent Nr. 4.254.238 beschreibt die Synthese von Pfropfpolymeren. Ausgangspolymere sind hierbei Polydiene, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

20

Durch Reaktion der Polydiene mit Diaminen und Organolithiumverbindungen werden polymerisationsaktive Zentren auf dem Ausgangspolymer geschaffen. Die Zugabe von Epoxid und anschließendes Ansäuern führt zur Bildung funktioneller OH-Gruppen am Polymerrückgrat. Durch Umsatz mit Kaliumorganischen Reagenzien werden OH-Gruppen deprotoniert und durch Zugabe von Ethylenoxid Polyethylenoxidblöcke aufpolymerisiert.

25

Die von M.Gervais, B.Gallot in Makromol. Chem.
178,1577,(1977) und in dem niederländischen Patent mit
der Nummer 7.308.061 beschriebenen Synthesen zeigen ei-
ne sehr hohe Reaktivität der Agenzien, mit dem Ergeb-
5 nis, daß es während der Reaktion zu Kettenabbrüchen
oder zur Ausbildung von Seitenketten kommt. Das Ergeb-
nis ist ein uneinheitliches Reaktionsprodukt, welches
Moleküle mit Molekülblöcken A und/oder B aufweist, die
eine uneinheitliche Länge haben oder nicht linear, son-
10 dern verzweigt sind. Entsprechend lassen diese Synthe-
sen keine Steuerung der Reaktion im Hinblick auf die
genaue molekulare Zusammensetzung der Zielverbindung
zu.

Die im deutschen Patent Nr. 23 22 079 beschriebene Syn-
15 these führt zu einem Reaktionsgemisch, welches sowohl
Lithium- als auch Kaliumionen aufweist. In diesem Ge-
misch findet eine Aufpolymerisation des Epoxids auf das
Polydien nur zu 20% statt, wodurch zum einen ein hoher
Grad an nicht reagierten Edukt im Polymerisat verbleibt
20 und eine aufwendige Nachreinigung erfolgen muß. Diese
20% enthalten jedoch noch Homopolymeranteile, also Po-
lymeranteile, die nur aus Epoxidmonomeranteilen gebil-
det sind, so daß zum einen eine Verunreinigung durch
das Homopolymer zu verzeichnen ist und zum anderen we-
25 niger als 20% auf den Block A aufpolymerisiert werden.
Es muß erheblich mehr Ausgangsstoff eingesetzt werden,
als tatsächlich zum erwünschten Produkt umgesetzt wird,
so daß dieses Verfahren zu seinem hohen Aufarbeitungsaufwand
auch noch hohe Kosten verursacht. Zusätzlich
30 kommen Entsorgungsprobleme zum Tragen.

Die in der US-4.254.238 beschriebene Reaktion läuft unter sehr aggressiven Bedingungen ab und verläuft daher ebenfalls sehr unkontrolliert. So werden zum Beispiel Ketten gespalten. Zusätzlich verbleibt in der Lösung lithiiertes Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und unreaktiertes Butyllithium. Unter den Reaktionsprodukten befindet sich auch ein Anteil von Homopolyethylenoxid, also ein Polymerisat, welches lediglich aus Epoxid-Einheiten gebildet ist. Wie jedoch die Veröffentlichung „Synthesis and properties of uniform polyisoprene networks. I. synthesis and characterization of α,ω -dihydroxypolyisoprene“ aus der Zeitschrift Rubber chemistry and technology Vol.49, S.303 (1976) zeigt, fallen die Reaktionsintermediäre, die nur zwei $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^-$ -Seitenketten aufweisen, unter Bildung von Komplexen mit den Metallionen aus der Lösung aus. Das Ergebnis ist ein uneinheitliches Produkt, welches einen hohen Anteil an unreaktierten Komponenten und Nebenprodukten enthält.

20

Keines der angegebenen Verfahren ist dazu in der Lage, ein AB-Blockcopolymer bereitzustellen, welches in seiner chemischen Beschaffenheit bezüglich der Linearität und Kettenlänge klar definiert und frei von Nebenprodukten ist. Die Blöcke A, die sich aus dem monomeren Dien zusammensetzen, weisen in dem Niederländischen Patent Nr. 7.308.061 eine Mischstruktur aus 1-4- und 1-2- bzw. 3-4-Polymerisat auf.

25

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von AB-Blockcopolymeren mit den Monomereinheiten a = konjugiertes Dien und den Monomereinheiten b = Epoxid zu schaffen, das sowohl zu einem strukturell klar definierten Produkt führt, bei dem die Kettenlängen der Blöcke A und B frei wählbar und durch die Reaktionsbedingungen einstellbar sind, bei dem keine Verzweigung des Produkts in Form von Seitenketten erfolgt und bei dem keine Nebenprodukte, wie Homopolymere A oder B, gebildet werden. Außerdem sollen die Blöcke A einen sehr hohen Anteil an 1,4-Polymerisat aufweisen. Der Aufwand für Nachreinigung soll so gering wie möglich gehalten werden. Das Verfahren soll kostengünstig sein.

Es soll ein Polymerisat zur Verfügung gestellt werden, das eine niedrige Glasübergangstemperatur des Blockes A hat und es soll ein AB-Blockcopolymer geschaffen werden, welches in Lösungsmitteln mycellare Strukturen bilden kann.

Ausgehend vom Oberbegriff des Anspruchs 1 wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst, mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nunmehr möglich, ein AB-Blockcopolymer zur Verfügung zu stellen, das in den Kettenlängen der Blöcke A und B sowie in deren Längen zueinander klar definiert ist. Das Produkt weist keine Verzweigung durch Seitenketten auf. Es las-

sen sich nunmehr je nach Wunsch Moleküle maßschneidern, die den jeweiligen Erfordernissen an Kettenlänge Molekulargewicht, Polaritätsanteil oder Viskosität gerecht werden. Der Umsatz der Ausgangsstoffe ist quantitativ und es läßt sich ein Produkt herstellen, dessen Block A einen ca.95%-igen Anteil an 1,4-Additionsprodukt aufweist. Je nach Anforderungen ist man nicht mehr darauf angewiesen, äquivalente Mengen an Natrium- oder Kaliumorganyl für die Polymerisation des Epoxides, entsprechend den OH-Gruppen, die durch Zugabe einer Einheit Epoxid in den Block A entstanden ist, zuzugeben. Trotzdem erhält man ein homogenes Wachstum.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Im Folgenden soll das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für AB-Blockcopolymeren beschrieben werden.

Die Zeichnungen veranschaulichen beispielhaft die aus den AB-Blockcopolymeren hergestellten mycellaren Strukturen.

Es zeigt:

Fig.1: eine sphärische mycellare Struktur des AB-Blockcopolymeren in einem Lösungsmittel (auch ellypsoid möglich)

Fig.2: eine zylinderförmige mycellare
Struktur des AB-Blockcopolymer in
einem Lösungsmittel

5 Fig.3: eine lamellare mycellare Struktur des
AB-Blockcopolymer in einem Lösungs-
mittel

10 Alle in den Figuren 1 bis 3 gezeigten Strukturen sind
sowohl in unpolaren Lösungsmitteln (hier wird der Block
A gelöst) als auch in polaren Lösungsmitteln (hier wird
der Block B gelöst) möglich.

Tabelle 1 zeigt die in den Beispielen angegebenen Ver-
suchsergebnisse.

15

In ihr sind:

PI = OH-endfunktionalisiertes Polyisopren

PEP = OH-endfunktionalisiertes Poly(ethylenpropylen)

PEO = Polyethylenoxidblock im Copolymer

20 ^a mittels GPC bestimmt

^b aus M_n PEP und der Zusammensetzung mittels NMR be-
stimmt

M_n = Zahlenmittleres Molekulargewicht

M_w = Gewichtsmittleres Molekulargewicht

25 GPC = Gelpermeationschromatographie

Die Herstellung der erfindungsgemäßen AB-Blockcopolymeren erfolgt in einer zweistufigen Synthese, bei der im ersten Schritt ein konjugiertes Dien in einem unpolaren Lösungsmittel unter Verwendung eines Initiators mit bekannten Methoden anionisch polymerisiert wird. Als Initiator wird ein Lithiumorganyl eingesetzt. Unter einem AB-Blockcopolymer im Sinne der Erfindung ist ein Polymer mit mindestens einem Block A und mindestens einem weiteren Block B zu verstehen. Neben der Struktur AB ist auch die Struktur BAB erfindungsgemäß. Der Block A setzt sich dabei aus einer Monomereinheit a oder aus einem Gemisch der Monomereinheiten a, a', a'' usw. zusammen. In Analogie enthält der Block B Monomereinheiten b oder ein Gemisch b, b', b'' usw. Die Monomere a sind im allgemeinen konjugierte Diene jedoch insbesondere 1,3-Diene. Bevorzugt sind 1,3-Diene, die lediglich kurze Seitenketten tragen, jedoch können je nach gewünschtem Produkt auch Diene eingesetzt werden, die entweder längere Seitenketten haben oder in denen die Dienstruktur nicht terminal sondern in einer Kette angeordnet ist. Weiterhin können auch isolierte Doppelbindungen in das Molekül eingebaut sein. Beispielhaft können folgende Verbindungen genannt werden.

1,3 Butadien, Isopren, 2,3 Dimethylbutadien, 1,3Pentadien, 1,3 Dimethylbutadien, 2,4 Hexadien: Anstelle der Methylgruppen können auch Phenylgruppen oder deren Alkylderivate stehen. Entscheidend für die Auswahl der Monomere a ist, daß sie einen unpolaren Polymerblock A bilden.

Das Monomer b des Blockes B ist ein Epoxid. In der einfachsten Ausführungsform kann das Epoxid Ethylenoxid sein, jedoch können auch mit Substituenten versehene Epoxide zur Synthese herangezogen werden. Die Substituenten können Alkyl- oder Arylsubstituenten sein.

Entscheidend für die Auswahl der Monomere b ist, daß sie einen Polymerblock B bilden, der wasserlöslich ist. Es können somit auch andere Monomere herangezogen werden, die dieses Resultat gewährleisten.

Für die Monomere a, a', a'' und b, b', b'' usw. ist die Erfindung jedoch nicht auf die angegebenen Beispiele beschränkt.

Als Initiatoren für die anionische Polymerisation des Blockes A werden Lithiumorganyle, wie sec. Butyllithium oder tert.-Butyllithium eingesetzt. Dabei findet das Lithium-Ion als Gegenion aus Gründen der Löslichkeit des Organyls bevorzugte Anwendung. Jedoch ist entscheidend, daß das Organylanion in dem unpolaren Lösungsmittel, welches in dem ersten Reaktionsschritt eingesetzt wird, eine Löslichkeit des reaktiven Agens in dem Lösungsmittel ermöglicht. Der Einsatz von bifunktionellen Lithiumorganylen, wie einem 2:1 Addukt aus sec Butyllithium und 1,3-bis(1-phenylethenyl)benzol (MDDPE), führt im weiteren Reaktionsverlauf zu AB-

Blockcopolymeren der Struktur BAB. Die Steuerung des Reaktionsverlaufes hinsichtlich der Linearität der Produkte ergibt sich aus der Unpolarität des Lösungsmittels.

Als unpolares Lösungsmittel im Sinne der Erfindung ist ein unpolarer aromatischer oder aliphatischer Kohlenwasserstoff zu verstehen.

5 Beispielhaft kann hier Benzol, *c*-Hexan, *iso*-Pentan, also verzweigte Alkane, und Alkan genannt werden.

Nachdem das Monomer a in dem unpolaren Lösungsmittel mittels des Organylanions zu einem Block A polymerisiert wurde, wird am Ende zu den noch aktiven Kettenenden eine Monomereinheit b aufpolymerisiert. Weiterpolymerisation findet aufgrund der Verwendung von Lithiuminitiatoren nicht statt. Nach Beenden der Reaktion mittels Säure wird das mit alkoholischen OH-Gruppen funktionalisierte Polymer A(OH) erhalten. Anschließend kann A-OH unter Verwendung gängiger Methoden zum Polyolefin A(H)-OH hydriert werden. Die endständigen OH-Gruppen werden dadurch nicht angegriffen.

10
15

Um Lithiumsalze aus dem Polymer A-OH bzw. A(H)-OH abzutrennen, kann A-OH oder A(H)-OH ausgefällt werden. Dies hat den Vorteil, daß Li^+ -Ionen die Folgereaktion nicht stören.

20

Nachdem das Zwischenprodukt A(H)-OH oder A-OH ausgefallen ist, kann es isoliert und erhitzt werden, um Verunreinigungen zu entfernen. Die für die Weiterverarbeitung störenden protischen Verunreinigungen, wie Wasser, Alkohole und Säure, werden durch mehrmaliges Auflösen der Polymere A-OH bzw. A(H)-OH in Benzol und anschließendem Abdestillieren bzw. Verdampfen des Benzols unter Vakuumbedingungen erricht. Anstelle des Benzols kann

25
30

auch ein anderes Lösungsmittel, wie THF oder Toluol

treten. Das Lösungsmittel soll dabei die Polymere A-OH bzw. A(H)-OH lösen und flüchtige protische Verunreinigungen entfernen. Das Polyolefin A(H)-OH kann aufgrund dessen hoher thermischer Stabilität zwischen den einzelnen Destillationscyclen unter Vakuumbedingungen auf 5 100 bis 120°C erhitzt werden, was die Effektivität des Reinigungsprozesses erhöht. Je nach Produkteigenschaft kann auch auf höhere Temperaturen, wie 150 bis 180°C erhitzt werden. Das Zwischenprodukt A(H)-OH kann alternativ durch anschließliches Erhitzen unter Vakuumbedin- 10 gungen von den störenden Verunreinigungen befreit werden. Das mehrmalige Auflösen des Polymers im Lösungsmittel und Abdestillieren des Lösungsmittels entfällt dadurch.

15 Im zweiten Schritt wird A-OH bzw. A(H)-OH ohne zwischenzeitlichen Luftkontakt zuzulassen unter den für die anionische Polymerisation üblichen Reinheitsbedingungen in trockenem THF oder einem anderen polaren Lösungsmittel gelöst. Als weitere polare Lösungsmittel 20 sind beispielsweise Ether wie Diethylether, oder tert. Amine geeignet. Jedoch ist die Wahl der Lösungsmittel nicht auf die hier angegebenen Beispiele beschränkt. Mittels Kalium- oder Natriumorganischer Reagenzien, wie Cumylkalium werden die entständigen OH-Gruppen der Verbindungen A(H)-OH bzw. A-OH deprotoniert und in die Ma- 25 kroinitiatoren A-OK, A-ONa bzw. A(H)-OK oder A(H)-ONa überführt. Jedoch werden Kaliumverbindungen bevorzugt. Durch Zugabe des Epoxids wird der Block B aufpolymerisiert und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 30 Säure beendet. Es können jedoch alle Metallorganyle

eingesetzt werden, die die Löslichkeit des Organyls und der Reaktionsintermediäre gewährleisten und die Polymerisation des Epoxides erlauben. Beispielfähig sind hier Benzylkalium, Fluorenylkalium und Naphthylkalium zu nennen. Als Initiatoren können auch Metallhydride, wie NaH oder KH oder die reinen Alkalimetalle, wie Natrium oder Kalium eingesetzt werden.

Alternativ zur Hydrierung nach dem ersten Schritt, kann die Hydrierung auch in Anschluß an die Aufpolymerisierung des Blockes B erfolgen.

Die Synthese der erfindungsgemäßen AB-Blockcopolymere kann unter Schutzgas oder im Vakuum, beispielsweise bei 10^{-4} mbar, durchgeführt werden.

15

B e i s p i e l e :

Beispiel 1

Polyisopren-Polyethylenoxid-Blockcopolymer: 22,00 g Isopren, welches zuvor 14 Stunden bei Raumtemperatur über lösungsmittelfreiem Dibutylmagnesium und 20 Minuten bei -10°C über lösungsmittelfreiem n-Butyllithium getrocknet wurde, werden unter Hochvakuumbedingungen in ein 500 mL Glasreaktor einkondensiert. 300 mL über n-Butyllithium getrocknetem Cyclohexan werden zukondensiert. Aus einer am Reaktor angebrachten Ampulle werden 1,00 mmol sec-Butyllithium als Lösung in Cyclohexan zugegeben. Nach 24 Stunden werden über eine weitere Ampulle 0,72 g entgastes und über Calciumhydridpulver getrocknetes Ethylenoxid zugegeben. Nach weiteren 14

Stunden wird die Polymerisation durch Zugabe von Essigsäure abgebrochen. Das OH-endfunktionalisierte Polyisopren wird durch Ausfällen in Methanol isoliert.

5 8,17 g des Polymers werden in 60 mL über n-Butyllithium getrocknetem Benzol gelöst. Das Lösungsmittel wird unter Hochvakuumbedingungen abdestilliert und das Polymer unter Hochvakuumbedingungen 20 Stunden gerührt. Der gesamte Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Anschließend wird das Polymer ohne Luftkontakt zuzulassen in 60
10 mL über einem Gemisch aus Natrium-Kaliumlegierung und Benzophenon getrocknetem THF gelöst. Unter Hochvakuumbedingungen wird zur Polymerlösung eine 0,05 molare Lösung von Cumylkalium in THF zugegeben, bis eine leichte Orangefärbung der Polymerlösung bestehen bleibt. Zur
15 Polymerlösung werden unter Hochvakuumbedingungen 5.89 g entgastes und über Calciumhydrid gereinigtes Ethylenoxid sowie 150 mL THF gegeben. Die Weiterpolymerisation wird drei Tage bei 50°C weitergeführt und danach durch Zugabe von Essigsäure beendet. Das Blockcopolymer wird
20 durch Ausfällen in -20°C kaltem Aceton gereinigt.

Das AB-Blockcopolymer bildet in Wasser lösliche Mycel-
len in der Größenordnung von μm .

Beispiel 2

25 Poly(ethylenpropylen) Polyethylenoxid Blockcopolymer:
7,2 g OH-endfunktionalisiertes Polyisopren aus
Beispiel 1 werden in 600 mL Heptan gelöst und unter
Zuhilfenahme eines Palladi-

um/Bariumsulfatkatalysators bei 90°C und 40 bar
Wasserstoffdruck hydriert. Das erhaltene OH-
endfunktionalisierte Poly(ethylenpropylen) wird
durch Fällen in Methanol gereinigt und unter Rüh-
5 ren drei Tage bei 100°C im Hochvakuum getrocknet.
Das Aufpolymerisieren des Polyethylenoxidblocks ge-
schieht wie in Beispiel 1 beschrieben unter Ver-
wendung von 5,51 g OH-endfunktionalisiertem Po-
ly(ethylenpropylen) und 2,75 g Ethylenoxid. Die
10 Reinigung des Produkts geschieht ebenso wie in
Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3

Poly(ethylenpropylen) Polyethylenoxid Blockcopoly-
15 mer: Unter Verwendung von 29,08 g Isopren, 800 mL
Benzol, 6,53 mmol t-Butyllithium und 2,38 g Ethy-
lenoxid wird wie in Beispiel 1 OH-
endfunktionalisiertes Polyisopren hergestellt. Die
Hydrierung des Polyisoprens erfolgt nach Beispiel
20 2. Die Umsetzung von 1,28 g OH-
endfunktionalisiertem Poly(ethylenpropylen) mit
4,04 g Ethylenoxid erfolgt ebenso wie in Beispiel
2.

Das AB-Blockcopolymer bildet Mycellen in Dekan.
25

Beispiel 4

Poly(ethylenpropylen) Polyethylenoxid Blockcopolymer:
3,64 g OH-endfunktionalisiertes Poly(ethylenpropylen) werden mit 1,18 g Ethylenoxid wie in Beispiel 2 umgesetzt. Die Reinigung des Produkts geschieht durch Ausfällen in Wasser.

Beispiel 5

Polyisopren-Polyethylenoxid-Blockcopolymer: Zu 2,14 g OH-endfunktionalisiertem Polyisopren aus Beispiel 3 werden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben 50 Mol% der Menge an Cumylkalium gegeben, die für eine vollständige Deprotonierung der polymeren OH-Gruppen nötig sind. Die Anzahl der OH-Gruppen wird aus der eingesetzten Menge und dem Molekulargewicht des OH-endfunktionalisierten Polyisoprens berechnet. Die Umsetzung mit 6,75 g Ethylenoxid erfolgt wie in Beispiel 1 mit Ausnahme der Reaktionszeit, die 7 Tage beträgt.

Die Blockcopolymeren aus den Beispielen 1 - 5 werden mittels GPC auf das Vorhandensein von Polyisopren-, Poly(ethylenpropylen)- und Polyethylenoxid-Homopolymeren hin untersucht. In keinem Fall können nachweisbare Mengen Homopolymer festgestellt werden (Nachweisgrenze kleiner 1%).

Die Charakterisierung der Molekulargewichte der Polymere aus Beispiel 1 - 5 ist in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

5 Zum erstenmal ist es möglich, AB-Blockcopolymere, umfassend einen Polydienblock A und mindestens einen Epoxid-Block B als chemisch und molekular definierte Materialien herzustellen. Durch den Wechsel der Reaktionsbedingungen zwischen den Polymerisationsschritten 1
10 und 2 können beide Monomere ohne Nebenreaktionen quantitativ polymerisiert werden. Im Produkt sind daher weder polymere Nebenprodukte noch unreakiertes Monomer vorhanden. Keines der im Stand der Technik angeführten Verfahren ist dazu in der Lage, diese Blockcopolymere
15 nebenproduktfrei herzustellen.

Durch das frei zu wählende Mengenverhältnis der Monomere a und b können über die Variation der Blockmolekulargewichte von A und B die Eigenschaften des AB-Blockcopolymers, beispielsweise bezüglich ihrer Anwend-
20 barkeit als Detergenzien, exakt eingestellt werden. Nach den Verfahren, die bisher bekannt waren ist dies nicht möglich.

Durch die Verwendung von aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bei der Polymerisation des Dienblockes A wird dieser mit maximalem Anteil an 1,4 Mikrostruktur erhalten; d.h. die
25 anionische Polymerisation läuft stark überwiegend, bis zu ca. 95% als 1,4-Addition ab. Dadurch wird eine tiefe Glasübergangstemperatur für Block A erreicht, was so-

wohl für die Verarbeitbarkeit, zum Beispiel beim Extrudieren, als auch für Anwendungen erwünscht oder sogar erforderlich ist. Die erreichten Glasübergangstemperaturen sind beim 1,3 Butadien-Polymerisat bei -80°C bei 95% 1,4-Polymerisat und im Falle des Isoprenpolymerisats -70°C bei 95% 1,4-polymerisat im Block A Die im Stand der Technik angegebenen Verfahren, die von polaren Lösungsmitteln, wie THF (Tetrahydrofuran), Gebrauch machen, führen zu Polymeren mit höheren Glasübergangstemperaturen für Block A.

Die hydrierten AB-Blockcopolymere sind widerstandsfähiger gegenüber Oxidation und thermisch belastbarer als die nicht oder weniger hydrierten Produkte.

Dies macht sich positiv bei der Herstellung, Verarbeitung und bei der Anwendung bemerkbar. Zusätzlich weisen die hydrierten AB-Blockcopolymere, sofern als Ausgangsprodukt für den zweiten Reaktionsschritt hydriertes Polybutadien mit einem hohen Anteil von 1,4-Polymerisat verwendet wurde, einen hohen Kristallisationsgrad auf und sind in den meisten Lösungsmitteln unlöslich oder nur bei hohen Temperaturen (zum Beispiel in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln) löslich. Die erfindungsgemäßen Produkte sind je nach relativer Kettenlänge der Blöcke A und B in Wasser oder in Alkanen löslich.

Die erfindungsgemäßen AB-Blockpolymere können für die Herstellung von Emulsionen und Mikroemulsionen eingesetzt werden. Sie weisen in aliphatischen Alkanen lös-

liche Blöcke A auf. Eine Ausnahme hierfür ist jedoch das hydrierte 1,3 Butadien mit hohem Anteil an 1,4-Polymerisat.

5 Die erfindungsgemäßen AB-Blockcopolymere bilden in Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen mycellare Strukturen, die unterschiedlich ausgebildet sein können. Die kritische Mycellkonzentration (CMC) von den polymeren Amphiphilen ist kleiner als von niedermolekularen Amphiphilen. Die mycellaren Strukturen bilden als
10 Feststoff mikrophasenseparierte Systeme.

Die in den Figuren 1 bis 3 angegebenen Beispiele stellen eine Auswahl aus möglichen mycellaren Strukturen dar und sind nicht beschränkend.

15 Die erfindungsgemäßen AB-Blockcopolymere und mycellaren Systeme können als Emulgatoren in der Medizin, Pharmazie und im Lebensmittelbereich Anwendung finden.

In Tabelle 1 bedeuten:

20 PI = OH-endfunktionalisiertes Polyisopren

PEP = OH-endfunktionalisiertes Poly(ethylenpropylen)

PEO = Polyethylenoxidblock im Copolymer

^a mittels GPC bestimmt

^b aus M_n PEP und der Zusammensetzung mittels NMR bestimmt
25

	M_n (PI bzw PEP) (Osmose)	M_w/M_n (PI bzw PEP) (GPC)	M_n (Copolymer) (Osmose)	M_w/M_n (Copolymer) (GPC)	Zusammen- setzung (NMR)
Beispiel 1	21500 ^a	1,02	40400	1,02	41% PEO
Beispiel 2	23000 ^a	1,02	33300	1,02	32% PEO
Beispiel 3	4480	1,03	19200	1,02	75% PEO
Beispiel 4	4480	1,03	5970 ^b	1,04	20% PEO
Beispiel 5	4280	1,03	20600	1,03	76% PEO

Tabelle 1:

P a t e n t a n s p r ü c h e

-
1. Verfahren zur Herstellung von Blockpolymeren mit mindestens zwei Blöcken welche aus verschiedenen Monomere bestehen
dadurch gekennzeichnet,
5 daß der erste Block in einem ersten Reaktionsschritt und der zweite Block in einem zweiten Reaktionsschritt hergestellt wird.

 - 10 2. Verfahren zur Herstellung von hydrophob-hydrophilen AB-Blockpolymeren nach Anspruch 1, bei denen die Monomere a einen in unpolaren Lösungsmitteln löslichen Block A und die Monomere b einen in polaren Lösungsmitteln löslichen Block B bilden,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß der Block A in einem ersten Reaktionsschritt in einem unpolaren Lösungsmittel und der Block B in einem zweiten Reaktionsschritt in einem polaren Lösungsmittel hergestellt wird.

 - 20 3. Verfahren zur Herstellung von hydrophob-hydrophilen AB-Blockcopolymeren durch anionische Polymerisation nach Anspruch 1 oder 2 bei denen die Monomereinheiten a des Blockes A ein konjugiertes

- Dien und die Monomereinheiten b des Blockes B ein Epoxid sind,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Block A in einem ersten Reaktionsschritt in
5 einem unpolaren Lösungsmittel hergestellt und der Block B in einem zweiten Reaktionsschritt in einem polaren Lösungsmittel hergestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß die Polymerisation des Blockes A mittels eines Lithiumorganyls als Initiator erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die Polymerisation des Blockes B mittels mindestens einer Komponente eines Alkalimetallinitiators ausgenommen eines Lithiuminitiators aus der Gruppe von Alkalimetallorganyl, Alkalimetallhydrid
20 und elementares Alkalimetall als Initiator erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Lithiuminitiator im ersten Reaktionsschritt
25 ein bifunktionaler Initiator ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,

daß zum Abschluß des ersten Reaktionsschrittes

1. das Epoxid und

2. ein Protonendonator zugegeben wird.

5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die in dem Block A auftretenden Doppelbindungen
mindestens teilweise hydriert werden.

10 9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Doppelbindungen vollständig hydriert werden.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die in Block A auftretenden Doppelbindungen in
Anschluß an die Säurezugabe hydriert werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß der Block A nach der Zugabe des Protonendonators
oder nach der Hydrierung mindestens einmal in einem
Lösungsmittel aufgelöst und das Lösungsmittel
abdestilliert wird.

25 12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,

daß das Lösungsmittel Benzol ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß die Destillation unter Vakuum durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß nach der Destillation bei einer Temperatur
10 zwischen Raumtemperatur und 120°C evakuiert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Destillation bei Raumtemperatur durchgeführt
15 wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
das der Block A nach der Zugabe des Protonendonators
20 oder nach der Hydrierung abgetrennt und evakuiert
wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und
120°C evakuiert wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Herstellung des Blockes A bei einer
Temperatur erfolgt, die Raumtemperatur nicht
5 unterschreitet.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Herstellung des Blockes B bei einer
10 Temperatur zwischen Raumtemperatur und 50°C erfolgt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Block A aus einer reinen Komponente a
15 hergestellt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß Block A aus mindestens 2 verschiedenen Monomeren
20 a und a' hergestellt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Monomer a in einer höheren Konzentration
25 eingesetzt wird als das Monomer a'.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,

daß Block B aus einem reinen Monomer b hergestellt wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 22,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß Block B aus mindestens zwei Komponenten b und b' hergestellt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß das Monomer b in einer höheren Konzentration eingesetzt wird, als das Monomer b'.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 25,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß ein Block A der Kettenlänge von 10 bis 2000 Monomereinheiten a hergestellt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß ein Block A der Kettenlänge von 20 bis 500 Monomereinheiten hergestellt wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 27,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß ein Block B einer Kettenlänge von 10 bis 2000 Monomereinheiten b hergestellt wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Block B einer Kettenlänge von 20 bis 500
Monomereinheiten b hergestellt wird.
- 5
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 29,
dadurch gekennzeichnet,
daß AB-Blockcopolymere mit einer niedrigen
Glasübergangstemperatur des Blockes A hergestellt
werden.
- 10
31. AB-Blockcopolymer,
dadurch gekennzeichnet,
daß es nach einem der Ansprüche 1 bis 30 hergestellt
wurde.
- 15
32. Mycellare Struktur,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie aus einem AB-Blockpolymer nach Anspruch 31
besteht.
- 20
33. Mycellare Struktur nach Anspruch 32,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie in einem Lösungsmittel enthalten ist, das
einen der Blöcke A oder B nicht löst.
- 25
34. Mycellare Struktur nach Anspruch 32 oder 33,
dadurch gekennzeichnet,

daß sie aus einem Gemisch von AB-Blockcopolymeren nach Anspruch 31 besteht.

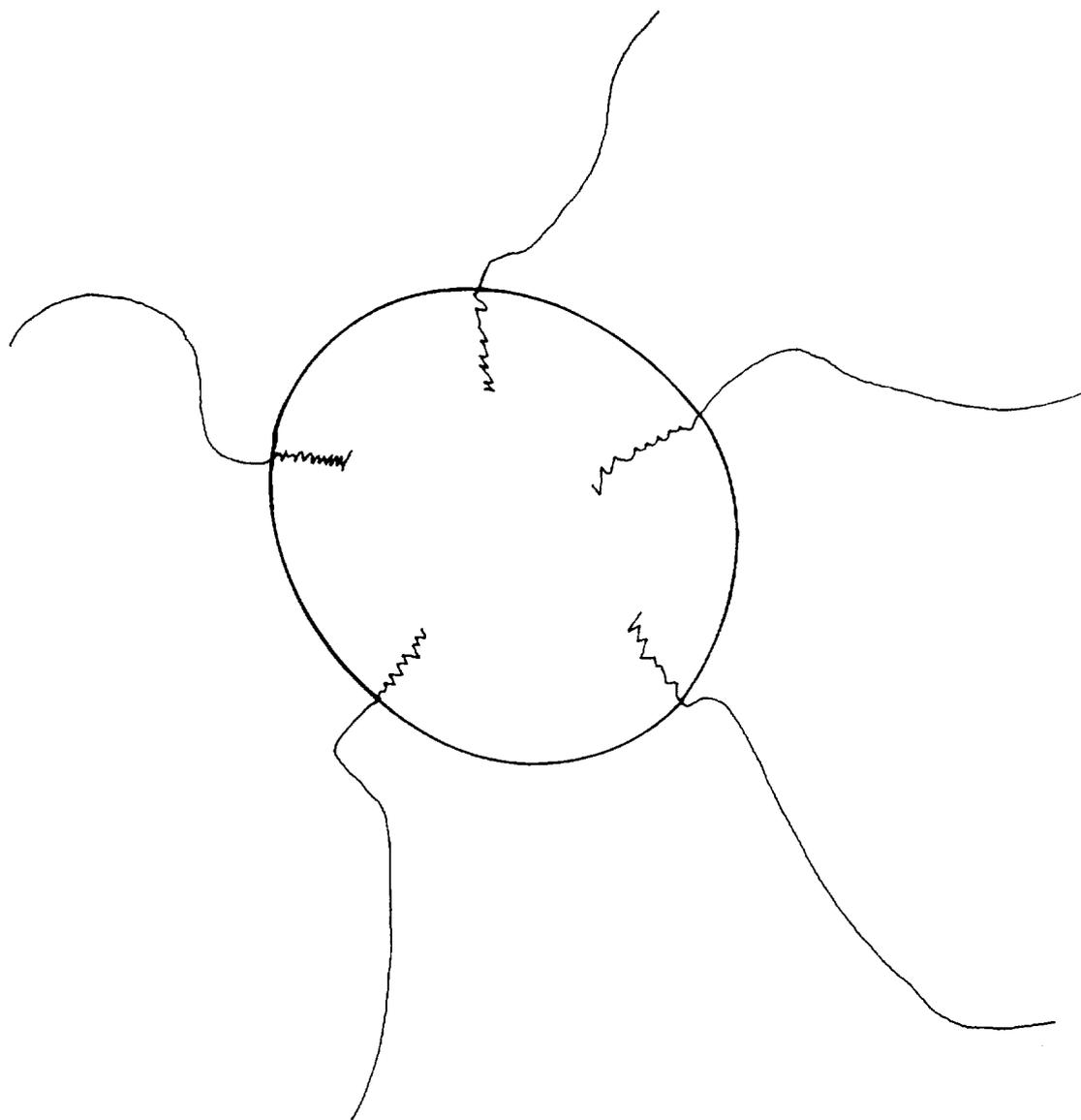


FIG. 1

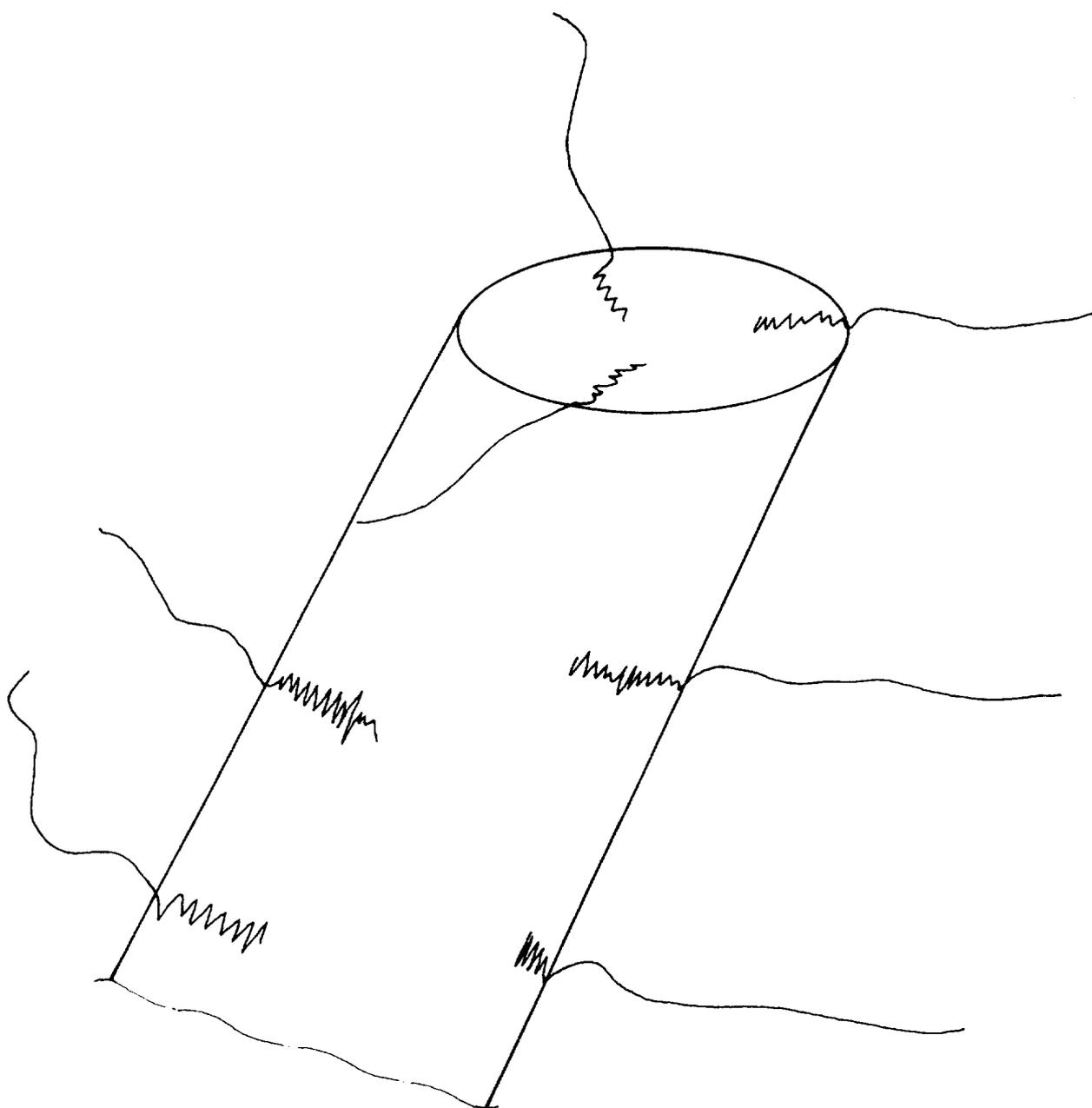


FIG. 2

3/3

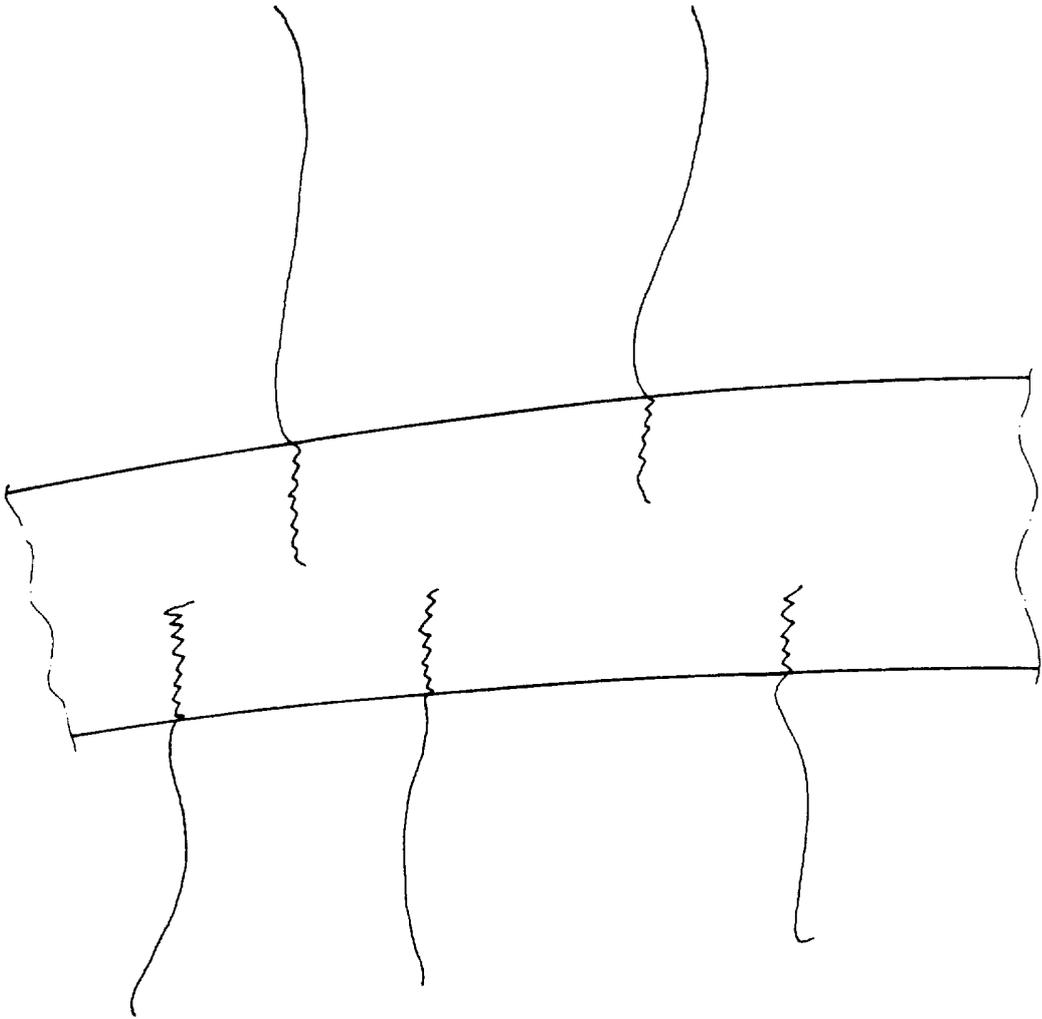


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: l Application No
PCT/DE 97/01118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F297/02 C08L71/02

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)
IPC 6 C08F C08L

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 18164 A (THE DOW CHEMICAL CO.) 6 July 1995 see claims 1-18; examples 1-4 ---	1-31
X	MACROMOLECULES, vol. 27, no. 21, 1994, USA, pages 5957-5963, XP000537437 Y.S. YU ET AL.: "Efficiency of the sec-butyllithium/m-diisopropenylbenzene diadduct as an anionic polymerization initiator in apolar solvents" see the whole document --- -/--	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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 | <ul style="list-style-type: none"> *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

16 September 1997

14.10.97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PCT/DE 97/01118
--

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EUR. POLYMER JOURNAL, vol. 27, no. 11, 1991, GB, pages 1297-1302, XP002040803 C. LE DEORE ET AL.: "Synthesis of poly(ethylene oxide-diene.ethylene oxide) triblock copolymers. characterization and use as solid polymer electrolytes" -----</p>	1-34

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/DE 97/01118

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9518164 A	06-07-95	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat es Aktenzeichen

PCT/DE 97/01118

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08F297/02 C08L71/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08F C08L

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 18164 A (THE DOW CHEMICAL CO.) 6. Juli 1995 siehe Ansprüche 1-18; Beispiele 1-4 ---	1-31
X	MACROMOLECULES, Bd. 27, Nr. 21, 1994, USA, Seiten 5957-5963, XP000537437 Y.S. YU ET AL.: "Efficiency of the sec-butyllithium/m-diisopropenylbenzene diadduct as an anionic polymerization initiator in apolar solvents" siehe das ganze Dokument --- -/--	1

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" älteres Dokument, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen 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

16. September 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14.10.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/DE 97/01118

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EUR. POLYMER JOURNAL, Bd. 27, Nr. 11, 1991, GB, Seiten 1297-1302, XP002040803 C. LE DEORE ET AL.: "Synthesis of poly(ethylene oxide-diene.ethylene oxide) triblock copolymers. characterization and use as solid polymer electrolytes" -----</p>	1-34

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat es Aktenzeichen

PCT/DE 97/01118

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9518164 A	06-07-95	KEINE	