

**(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

30. Mai 2013 (30.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/076023 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 73/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/072942

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. November 2012 (19.11.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11190837.2 25. November 2011 (25.11.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): STRAUTMANN, Julia [DE/DE]; Heinz-Haber-Strasse 3, 68163 Mannheim (DE). SCHAUB, Thomas [DE/DE]; Fröbelstraße 11, 67433 Neustadt (DE). HÜFFER, Stephan [DE/DE]; Bauernwiesenstraße 19, 67063 Ludwigshafen (DE). PACIELLO, Rocco [US/DE]; Seebacherstr.70, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (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, KM, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

(54) Title: INCREASE OF THE MOLAR MASS OF POLYALKYLENE POLYAMINES BY HOMOGENEOUSLY CATALYZED ALCOHOL AMINATION

(54) Bezeichnung : ERHÖHUNG DER MOLAREN MASSE VON POLYALKYLENPOLYAMINEN DURCH HOMOGEN-KATALYSIERTE ALKOHOL-AMINIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for increasing the molar mass of polyalkylene polyamines by homogeneously catalyzed alcohol amination, characterized in that the polyalkylene polyamines are reacted in a reactor in the presence of a homogeneous catalyst while eliminating water and the reaction water is removed from the reaction system. The invention further relates to polyalkylene polyamines, which can be obtained by said methods, and to polyalkylene polyamines which contain hydroxyl groups, secondary amines or tertiary amines. The invention finally relates to uses of said polyalkylene polyamines as adhesion promoters in inks, adhesion promoters in composite films, cohesion promoters in adhesives, cross-linkers/hardeners for resins, primers for paints, wet adhesion promoters for dispersion paints, complexing agents and flocculants, penetration auxiliaries for use in wood preservation, corrosion inhibitors, and immobilization agents of proteins and enzymes.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Erhöhung der Molmasse von Polyalkylenpolyaminen durch homogen katalysierte Alkohol-Aminierung, dadurch gekennzeichnet, dass eine Umsetzung der Polyalkylenpolyamine in einem Reaktor unter Wasserabspaltung in Gegenwart eines homogenen Katalysators erfolgt und das Reaktionswasser aus dem Reaktionssystem abgetrennt wird. Polyalkylenpolyamine, erhältlich nach solchen Verfahren und Polyalkylenpolyamine, enthaltend Hydroxygruppen, sekundäre Amine oder tertiäre Amine. Verwendungen solcher Polyalkylenpolyamine als Haftvermittler für Druckfarben, Adhäsionspromotor in Komposit-Folien, Kohäsionspromotor für Kleb-Stoffe, Vernetzer/Härter für Harze, Primer für Lacke, Nasshaftungspromotor für Dispersionsfarben, Komplexierungsmittel und Flockungsmittel, Penetrationshilfsmittel im Holzschutz, Korrosionsinhibitor, Immobilisierungsmittel von Proteinen und Enzymen.

WO 2013/076023 A1

Erhöhung der molaren Masse von Polyalkylenpolyaminen durch homogen-katalysierte Alkohol-Aminierung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Erhöhung der Molmasse von Polyalkylenpolyaminen durch homogen katalysierte Alkohol-Aminierung. Weiterhin betrifft die Erfindung auch Polyalkylenpolyamine, erhältlich nach diesen Verfahren und die Verwendung von Polyalkylenpolyaminen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind spezielle Polyalkylenpolyamine mit 10 Hydroxygruppen, sekundären Amingruppen oder tertiären Amingruppen.

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes nicht

15 nur in der jeweils konkret angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. Bevorzugt bzw. ganz bevorzugt sind die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung in denen alle Merkmale die bevorzugten bzw. ganz bevorzugten Bedeutungen haben.

20 Polyethylenimine sind wertvolle Produkte mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Verwendungen. Beispielsweise werden Polyethylenimine eingesetzt: a) als Haftvermittler für Druckfarben für Laminatfolien; b) als Hilfsmittel (Adhäsion) zur Herstellung von mehrlagigen Komposit-Folien, wobei nicht nur unterschiedliche Polymerschichten, sondern auch Metallfolien kompatibilisiert werden; c) als Haftvermittler für Klebstoffe, beispielsweise in Verbindung mit Polyvinylalkohol, -butyrat, und -acetat und Styrol-Copolymeren, oder als Kohäsionspromotor für Eti-kettenklebstoffe; d) niedermolekulare Polyethylenimine können zudem als Vernetzer/Härter in Epoxidharzen und Polyurethanklebstoffen verwendet werden; e) als Primer in Lackanwendungen zur Verbesserung der Haftung auf Substraten wie Glas, Holz, Kunststoff und Metall; f) zur Verbesserung der Nasshaftung in Standard-Dispersionsfarben sowie zur Verbesserung der 25 Instant-Regenbeständigkeit von Anstrichfarben beispielsweise für Fahrbahn-Markierungen; g) als Komplexierungsmittel mit hohem Bindevermögen für Schwermetalle wie Hg, Pb, Cu, Ni und Flockungsmittel in der Wasserbehandlung/Wasseraufbereitung; h) als Penetrationshilfsmittel für aktive Metallsalz-Formulierungen im Holzschutz; i) als Korrosionsinhibitoren für Eisen und Buntmetalle; j) zur Immobilisierung von Proteinen und Enzymen. Für diese Anwendungen lassen sich auch andere Polyalkylenpolyamine, welche nicht vom Ethylenimin abgeleitet sind, ein-setzen.

Polyethylenimine werden gegenwärtig durch die Homopolymerisation von Ethylenimin erhalten. Ethylenimin ist ein hochreaktives, korrosives und toxisches Zwischenprodukt, welches auf verschiedenen Wegen dargestellt werden kann (Aziridine, Ulrich Steuerle, Robert Feuerhake; in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2006, Wiley-VCH, Weinheim).

5

Für die Herstellung von nicht vom Aziridin abgeleiteten Polyalkylenpolyaminen $[(\text{CH}_2)_x\text{N}]$ - mit Alkylengruppen $> \text{C}_2$ ($x > 2$) gibt es keine der Aziridinroute analoge Verfahren, wodurch es bisher keinen kostengünstigen Prozess zu deren Herstellung gibt.

10 Die homogen-katalysierte Aminierung von Alkoholen ist aus der Literatur für die Synthese von primären, sekundären und tertiären Aminen ausgehend von Alkoholen und Aminen bekannt, wobei in allen beschriebenen Ausführungen monomere Produkte erhalten werden.

In US 3,708,539 ist die Synthese von primären, sekundären und tertiären Aminen unter Verwendung eines Ruthenium-Phosphan-Komplexes beschrieben. In Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi Tetrahedron Lett. 1981, 22, 2667-2670 wird über die Herstellung von Arylaminen durch die Aminierung von Alkoholen mit Anilin unter Verwendung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ als Katalysator berichtet.

20 In EP 0 034 480 A2 wird die Herstellung von N-Alkyl- oder N,N-Dialkylaminen durch die Reaktion von primären oder sekundären Aminen mit einem primären oder sekundären Alkohol unter Verwendung eines Iridium-, Rhodium-, Ruthenium-, Osmium-, Platin-, Palladium- oder Rheniumkatalysators offenbart.

25 In EP 0 239 934 A1 wird die Synthese von mono- und diaminierten Produkten ausgehend von Diolen wie Ethylenglykol und 1,3-Propandiol mit sekundären Aminen unter Verwendung von Ruthenium- und Iridiumphosphan-Komplexen beschrieben.

In K.I. Fujita, R. Yamaguchi Synlett, 2005, 4, 560-571 wird die Synthese von sekundären Aminen durch die Reaktion von Alkoholen mit primären Aminen sowie die Synthese cyclischer Amine durch die Reaktion von primären Aminen mit Diolen durch Ringschluß unter Verwendung von Iridiumkatalysatoren beschrieben.

In A. Tillack, D. Hollmann, K. Mevius, D. Michalik, S. Bähn, M. Beller Eur. J. Org. Chem. 2008, 35 4745-4750, in A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller Tetrahedron Lett. 2006, 47, 8881-8885, in D. Hollmann, S. Bähn, A. Tillack, M. Beller Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8291-8294

sowie in M. Haniti, S.A. Hamid, C.L. Allen, G.W. Lamb, A.C. Maxwell, H.C. Maytum, A.J.A. Watson, J.M.J. Williams J. Am. Chem. Soc, 2009, 131, 1766-1774 werden Synthesen von sekundären und tertiären Aminen ausgehend von Alkoholen und primären bzw. sekundären Aminen unter Verwendung von homogenen Rutheniumkatalysatoren beschrieben.

5

Über die Synthese von primären Aminen durch die Umsetzung von Alkoholen mit Ammoniak unter Verwendung eines homogenen Rutheniumkatalysators wird in C. Gunanathan, D. Milstein Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8661-8664 berichtet.

10 In unserer unveröffentlichten Anmeldung PCT/EP2011/058758 werden allgemeine Verfahren zur Herstellung von Polyalkylenpolyaminen durch katalytische Alkohol-Aminierung von Alkanolaminen oder von Di- oder Polyaminen mit Di- oder Polyolen beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Erhöhung der Molmasse von
15 Polyalkylenpolyaminen zu finden, bei dem kein Aziridin eingesetzt wird, keine unerwünschten Koppelprodukte gebildet werden und Produkte einer gewünschten Kettenlänge erhalten werden. Eine weitere Aufgabe war es, Verfahren bereitzustellen, die es ermöglichen, ausgehend von bereits vorhandenen Polyalkylenpolyamin-Edukten, Polalkylenpolyamine mit höherer Molmasse im Vergleich zu diesen Polyalkylenpolyamin-Edukten zu erhalten.

20

Diese und andere Aufgaben werden, wie aus dem Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung ersichtlich, durch die verschiedenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erhöhung der Molmasse von Polyalkylenpolyaminen durch katalysierte Alkohol-Aminierung gelöst, bei dem eine Umsetzung der Polyalkylenpolyamine in einem Reaktor unter
25 Wasserabspaltung in Gegenwart eines homogenen Katalysators erfolgt und das Reaktionswasser aus dem Reaktionssystem abgetrennt wird.

Unter Reaktionswasser ist das bei der Wasserabspaltung während der Umsetzung von Hydroxy- und Aminogruppen der Monomere entstehende Wasser zu verstehen.

30

Unter Raumtemperatur wird 21°C verstanden.

Ausdrücke der Form C_a-C_b bezeichnen im Rahmen dieser Erfindung chemische Verbindungen oder Substituenten mit einer bestimmten Anzahl von Kohlenstoffatomen. Die Anzahl an Kohlenstoffatomen kann aus dem gesamten Bereich von a bis b, einschließlich a und b gewählt werden, a ist mindestens 1 und b immer größer als a. Eine weitere Spezifizierung der chemischen

Verbindungen oder der Substituenten erfolgt durch Ausdrücke der Form C_a-C_b-V . V steht hierbei für eine chemische Verbindungsklasse oder Substituentenklasse, beispielsweise für Alkylverbindungen oder Alkylsubstituenten.

- 5 Im Einzelnen haben die für die verschiedenen Substituenten angegebenen Sammelbegriffe folgende Bedeutung:

C_1-C_{50} -Alkyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 50 Kohlenstoffatomen, beispielsweise C_1-C_{10} -Alkyl oder $C_{11}-C_{20}$ -Alkyl, bevorzugt C_1-C_{10} -Alkyl beispielsweise

- 10 C_1-C_3 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, oder C_4-C_6 -Alkyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methyl-pentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, oder C_7-C_{10} -Alkyl, wie Heptyl, Octyl, 2-Ethyl-hexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl oder Decyl sowie deren Isomere.

C_3-C_{15} -Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis zu

15 Kohlenstoffringgliedern, bevorzugt C_3-C_8 -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes cyclisches

- 20 System wie z. B. Norbornyl oder Norbenyl.

Aryl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem enthaltend 6 bis 14 Kohlenstoffringglieder, z. B. Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders

- 25 bevorzugt ein einkerniges aromatisches Ringsystem.

Das Symbol „*“ kennzeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei allen chemischen Verbindungen die Valenz über die eine chemische Gruppe an eine andere chemische Gruppe angebunden ist.

- 30 Polyalkylenpolyamine können beispielsweise durch Umsetzung von (i) aliphatischen Aminoalkoholen miteinander unter Wasserabspaltung oder von (ii) aliphatischen Diaminen oder Polyaminen mit aliphatischen Diolen oder Polyolen unter Wasserabspaltung, jeweils in Gegenwart eines Katalysators, erhalten werden. Solche Verfahren sind beispielsweise in unserer unveröffentlichten Anmeldung PCT/EP2011/058758 beschrieben.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erhöhung der Molmasse erfolgt die Abtrennung des Reaktionswassers während einer solchen Umsetzung bzw. Herstellung von Polyalkylenpolyaminen durch homogen katalysierte Alkohol-Aminierung. Dies bedeutet, dass während des Prozesses zur Herstellung der Polyalkylenpolyamine durch Umsetzung von (i) aliphatischen Aminoalkoholen miteinander unter Wasserabspaltung oder von (ii) aliphatischen Diaminen oder Polyaminen mit aliphatischen Diolen oder Polyoxylen unter Wasserabspaltung, jeweils in Gegenwart eines homogenen Katalysators, eine Abtrennung des Reaktionswassers erfolgt. Eine zusätzliche Abtrennung des Reaktionswassers kann hierbei auch nach der Herstellung der Polyalkylenpolyamine erfolgen.

10

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform (Nachvernetzung erster Art) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erhöhung der Molmasse werden Polyalkylenpolyamine geringerer Molmasse verwendet, die nach beliebigen, beispielsweise den oben erwähnten Verfahren hergestellt wurden. Diese Polyalkylenpolyamine geringerer Molmasse können direkt nach ihrer Herstellung oder gegebenenfalls nach Isolierung und/oder Reinigung, bevorzugt nach der Entfernung von vorhandenem Wasser, als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polyalkylenpolyaminen höherer Molmasse dienen. Erfindungsgemäß wird die Molmasse der Polyalkylenpolyamine geringerer Molmasse im Rahmen einer Nachvernetzung erster Art erhöht, indem die Polyalkylenpolyamine geringerer Molmasse in Gegenwart eines homogenen Katalysators unter Wasserabspaltung umgesetzt werden und das Reaktionswasser dem System entzogen wird. Bevorzugt enthalten hierbei die Polyalkylenpolyamine geringerer Molmasse freie Hydroxy- und Amino-Gruppen um die Nachvernetzung erster Art durch Alkohol-Aminierung zu ermöglichen. Weiterhin bevorzugt wird nach der Herstellung der Polyalkylenpolyamine höherer Molmasse vorhandenes Wasser entfernt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Sequenz aus a) Umsetzung des Polyalkylenpolyamins geringerer Molmasse in Anwesenheit eines Katalysators, b) Abtrennung des Reaktionswassers bis zu 30 Mal wiederholt, wobei die Molmasse des Polyalkylenpolyamins höherer Molmasse in jeder Schrittfolge zunimmt.

Selbstverständlich lassen sich die erste und die zweite bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kombinieren, um einen weiteren Aufbau der Molmasse zu gewährleisten.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Erhöhung der Molmasse eine sogenannte Nachvernetzung zweiter Art durchgeführt. Bei dieser Nachvernetzung zweiter Art werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung in einem ersten Schritt Polyalkylenpolyamine geringerer Molmasse bereitgestellt, die nach beliebigen, bei-

spielsweise den oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Diese Polyalkylenpolyamine geringerer Molmasse können direkt nach ihrer Herstellung oder gegebenenfalls nach Isolierung und/oder Reinigung, bevorzugt nach Entfernung von vorhandenem Wasser, als Ausgangsstoffe dienen. In einem zweiten Schritt wird die Nachvernetzung zweiter Art durchgeführt,

- 5 bei der ein Polyalkylenpolyamin geringerer Molmasse und (i) aliphatische Aminoalkohole oder (ii) aliphatische Diamine oder Polyamine mit aliphatischen Diolen oder Polyolen zugefügt werden. Dabei werden das Polyalkylenpolyamin geringerer Molmasse und (i) aliphatische Aminoalkohole oder (ii) aliphatische Diamine oder Polyamine mit aliphatischen Diolen oder Polyolen als Edukte verwendet und unter Wasserabspaltung und Abtrennung des Reaktionswassers aus
- 10 dem Reaktionssystem in Gegenwart eines homogenen Katalysators zu einem Polyalkylenpolyamin höherer Molmasse umgesetzt. Eine zusätzliche Abtrennung des Reaktionswassers kann hierbei auch nach der Herstellung der Polyalkylenpolyamine erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Sequenz a) Umsetzung des Polyalkylenpolyamins in Anwesenheit eines homogenen Katalysators und i) aliphatischer Aminoalkohole oder (ii) aliphatischer Diamine oder
- 15 Polyamine mit aliphatischen Diolen oder Polyolen, b) Abtrennung des Reaktionswassers bis zu 30 Mal wiederholt, wobei die Molmasse des Polyalkylenpolyamins höherer Molmasse in jeder Schrittfolge zunimmt. Bevorzugt wird als aliphatisches Diamin (ii) hierbei Ethylendiamin eingesetzt.
- 20 Selbstverständlich lassen sich die erste, zweite und dritte bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kombinieren, um einen weiteren Aufbau der Molmasse zu gewährleisten. Bevorzugt lassen sich, optional nach Anwendung der ersten bevorzugten Ausführungsform, die zweite und dritte bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ein oder mehrmals nachfolgend oder alternierend kombinieren um einen weiteren Aufbau
- 25 der Molmasse zu gewährleisten.

Zur Erhöhung der Molmasse kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das Wasser dem Reaktionssystem während der Umsetzung kontinuierlich entzogen werden.

- 30 Für die Vernetzung zweiter Art geeignete aliphatische Aminoalkohole enthalten mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe und mindestens eine OH-Gruppe. Beispiele sind lineare, verzweigte oder cyclische Alkanolamine wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Aminopropanol, beispielsweise 3-Aminopropan-1-ol oder 2-Aminopropan-1-ol, Aminobutanol, beispielsweise 4-Aminobutan-1-ol, 2-Aminobutan-1-ol oder 3-Aminobutan-1-ol, Aminopentanol,
- 35 beispielsweise 5-Aminopentan-1-ol oder 1-Aminopentan-2-ol, Aminodimethylpentanol, beispielsweise 5-Amino-2,2-dimethylpentanol, Aminohexanol, beispielsweise 2-Aminohexan-1-ol

oder 6-Aminohexan-1-ol, Aminoheptanol, beispielsweise 2-Aminoheptan-1-ol oder 7-Aminoheptan-1-ol, Aminoctanol, beispielsweise 2-Aminoctan-1-ol oder 8-Aminoctan-1-ol, Aminononanol, beispielsweise 2-Aminononan-1-ol oder 9-Aminononan-1-ol, Aminodecanol, beispielsweise 2-Aminodecan-1-ol oder 10-Aminodecan-1-ol, Aminoundecanol, beispielsweise 5 2-Aminoundecan-1-ol oder 11-Aminoundecan-1-ol, Aminododecanol, beispielsweise 2-Aminododecan-1-ol oder 12-Aminododecan-1-ol, Aminotridecanol, beispielsweise 2-Aminotridecan-1-ol, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, Alkylalkanolamine, beispielsweise Butylethanolamin, Propylethanolamin, Ethylethanolamin, Methylthanolamin.

- 10 Für die Vernetzung zweiter Art geeignete aliphatische Diamine enthalten mindestens zwei primäre oder mindestens eine primäre und eine sekundäre oder mindestens zwei sekundäre Aminogruppen, bevorzugt enthalten sie zwei primäre Aminogruppen. Beispiele sind lineare verzweigte oder cyclische aliphatische Diamine. Beispiele sind Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,2-Propylendiamin, Butylendiamin, beispielsweise 1,4-Butylendiamin oder 1,2-Butylendiamin, 15 Diaminopentan, beispielsweise 1,5-Diaminopentan oder 1,2-Diaminopentan, 1,5-Diamino-2-methylpentan, Diaminohexan, beispielsweise 1,6-Diaminohexan oder 1,2-Diaminohexan, Diaminoheptan, beispielsweise 1,7-Diaminoheptan oder 1,2-Diaminoheptan, Diaminoctan, beispielsweise 1,8-Diaminoctan oder 1,2-Diaminoctan, Diaminononan, beispielsweise 1,9-Diaminononan oder 1,2-Diaminononan, Diaminodecan, beispielsweise 1,10-Diaminodecan oder 20 1,2-Diaminodecan, Diaminoundecan, beispielsweise 1,11-Diaminoundecan oder 1,2-Diaminoundecan, Diaminododecan, beispielsweise 1,12-Diaminododecan oder 1,2-Diaminododecan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin, 4,7,10-Trioxatridecane-1,13-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, Polyetheramine, Piperazin, 3-25 (Cyclohexylamino)propylamin, 3-(Methylamino)propylamin, N,N-Bis(3-Aminopropyl)methylamin.

Geeignete aliphatische Diole sind lineare verzweigte oder cyclische aliphatische Diole.

- Für die Vernetzung zweiter Art geeignete aliphatische Diole sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butandiole, beispielsweise 1,4-30 Butylenglykol oder Butan-2,3-diol oder 1,2-Butylenglykol, Pentandiole, beispielsweise Neopen-tylglykol oder 1,5-Pentandiol oder 1,2-Pentandiol, Hexandiole, beispielsweise 1,6-Hexandiol oder 1,2-Hexandiol, Heptandiole, beispielsweise 1,7-Heptandiol oder 1,2-Heptandiol, Octandiole, beispielsweise 1,8-Octandiol oder 1,2-Octandiol, Nonandiole, beispielsweise 1,9-Nonandiol oder 1,2-Nonandiol, Decandiols, beispielsweise 1,10-Decandiol oder 1,2-Decandiol, Undecandiols, beispielsweise 1,11-Undecandiol oder 1,2-Undecandiol, Dodecandiols, beispielsweise 35 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, Tridecandiols, beispielsweise 1,13-Tridecandiol oder 1,2-

Tridecandiol, Tetradecandiole, beispielsweise 1,14-Tetradecandiol oder 1,2-Tetradecandiol, Pentdecandiole, beispielsweise 1,15-Pentadecandiol oder 1,2-Pentadecandiol, Hexadecandirole, beispielsweise 1,16-Hexadecandiol oder 1,2-Hexadecandiol, Heptadecandirole, beispielsweise 1,17-Heptadecandiol oder 1,2-Heptadecandiol, Octadecandirole, beispielsweise 1,18-5 Octadecandiol oder 1,2-Octadecandiol, 3,4-Dimethyl-2,5-hexandiol, PolyTHF, 1,4-Bis-(2-hydroxyethyl)piperazin, Diethanolamine, beispielsweise Butyldiethanolamin oder Methyldiethanolamin.

Bevorzugte erfindungsgemäß erhältliche Polyalkylenpolyamine enthalten C₂-C₅₀-10 Alkyleneinheiten, besonders bevorzugt C₂-C₂₀-Alkyleneinheiten. Diese können linear oder verzweigt sein, bevorzugt sind sie linear. Beispiele sind Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,2-Pentylen und 1,6-Hexylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen, 1,12-Dodecylen, 1,2-Octylen, 1,2-Nonylen, 1,2-Decylen, 1,2-Undecylen, 1,2-Dodecylen, 1,2-Tridecylen, 1,8-Octytylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Tridecylen, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 15 Dodecyl, Tridecyl, Neopentylen. Auch Cycloalkyleneinheiten sind möglich, beispielsweise 1,3- oder 1,4-Cyclohexylen.

Für die Vernetzung zweiter Art besonders geeignete Verbindungen sind solche bei denen mindestens eines der aliphatische Aminoalkohole, aliphatische Diamine oder Polyamine oder 20 aliphatische Diole oder Polyole eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält.

Für die Vernetzung zweiter Art besonders geeignete Verbindungen sind ebenfalls solche bei denen mindestens eines der aliphatische Aminoalkohole, aliphatische Diamine oder Polyamine 25 oder aliphatische Diole oder Polyole eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit fünf oder mehr, bevorzugt sieben oder mehr, besonders bevorzugt neun oder mehr, insbesondere zwölf oder mehr, Kohlenstoffatomen enthält.

Für die Vernetzung zweiter Art besonders geeignete Verbindungen sind ebenfalls solche bei 30 denen mindestens eines der Edukte aliphatische Aminoalkohole, aliphatische Diamine oder Polyamine oder aliphatische Diole oder Polyole eine Alkyl- oder Alkylengruppe mit von 5 bis 50, bevorzugt von 5 bis 20, besonders bevorzugt von 6 bis 18, ganz besonders bevorzugt von 7 bis 16, insbesondere bevorzugt von 8 bis 14 und insbesondere von 9 bis 12 Kohlenstoffatomen enthält.

Bevorzugt gewählt werden bei der Vernetzung zweiter Art mindestens (i) Monoethanolamin oder (ii) Ethylenglykol mit Ethylendiamin. Weiterhin bevorzugt gewählt werden hierbei mindestens Ethylendiamin oder 1,2-Propylendiamin oder 1,3-Propylendiamin und 1,2-Decandiol oder 1,2-Dodecandiol.

5

Es können auch Gemische von aliphatischen Aminoalkoholen oder Gemische von Alkandiolen oder Gemische von Diaminoalkanen in den jeweiligen Umsetzungen der Vernetzung zweiter Art eingesetzt werden. Die resultierenden Polyalkylenpolyamine können Alkyleneinheiten unterschiedlicher Länge enthalten.

10

Es können auch polyfunktionelle Aminoalkohole mit mehr als einer OH-Gruppe oder mehr als einer primären oder sekundären Aminogruppe miteinander umgesetzt werden. Dabei werden hochverzweigte Produkte erhalten. Beispiele für polyfunktionelle Aminoalkohole sind Diethanolamin, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, Diisopropanolamin, Diisononanolamin, Diisodecanolamin, Diisoundecanolamin, Diisododecanolamin, Diisotridecanolamin.

Es können auch Polyole oder Gemische von Diolen und Polyolen mit Diaminen umgesetzt werden. Es können auch Polyamine oder Gemische von Diaminen und Polyaminen mit Diolen umgesetzt werden. Es können auch Polyole oder Gemische von Diolen und Polyolen mit Polyaminen oder Gemischen von Diaminen und Polyaminen umgesetzt werden. Dabei werden hochverzweigte Produkte erhalten. Beispiele für Polyole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbitol, Triethanolamin, Triisopropanolamin. Beispiele für Polyamine sind Diethylentriamin, Tris-(aminoethyl)amin, Triazin, 3-(2-Aminoethylamino)propylamin, Dipropylentriamin, N,N'-Bis-(3-minopropyl)-ethylendiamin.

25

Hydroxy- und Aminogruppen in Diolen, Polyolen und Diaminen, Polyaminen werden, insbesondere bei der Nachvernetzung zweiter Art, bevorzugt in Molverhältnissen von 20 : 1 bis 1 : 20 eingesetzt, besonders bevorzugt in Verhältnissen von 8 : 1 bis 1 : 8, insbesondere von 3 : 1 bis 1 : 3.

30

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Abtrennung des Reaktionswassers unter Verwendung eines geeigneten Wasserabscheidens.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erhöhung der Molmasse erfolgt die Abtrennung des Reaktionswassers mit Hilfe einer Destillation, bei der das Wasser mit oder ohne Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels (Schlepper) dem Reaktionssys-

tem entzogen wird. Bevorzugt wird die Destillation hierbei kontinuierlich durchgeführt. Allgemein kann Wasser bei der Destillation die Komponente mit der niedrigsten Siedetemperatur im Reaktionsgemisch sein, und kann daher kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem System entfernt werden. Außerdem kann das Wasser, wie oben erwähnt, als Azeotrop unter Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels (Schleppers) destillativ abgetrennt werden.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Abtrennung des Reaktionswassers unter Verwendung einer Vorrichtung zur Phasentrennung. Bevorzugt wird hierbei während der Umsetzung kontinuierlich ein Teil der Reaktionsmischung aus dem Reaktor geführt, gegebenenfalls abgekühlt und in eine oder sequentiell in mehrere Vorrichtungen zur Phasentrennung gefahren, in denen sich das Reaktionswasser und der Rest der Reaktionsmischung trennen, und das Reaktionswasser aus dem System entfernt wird. Besonders bevorzugt werden beide Phasen getrennt aus der Vorrichtung zur Phasentrennung abgeführt. Ganz besonders bevorzugt wird der Rest der Reaktionsmischung hierbei in den Reaktor zurück geführt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Abtrennung des Wassers unter Verwendung einer Membran.

20 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Abtrennung des Reaktionswassers unter Verwendung eines geeigneten Absorbers, beispielsweise Polyacrylsäure und deren Salze, sulfonierte Polystyrole und deren Salze, Aktivkohlen, Montmorillonite, Bentonite sowie Zeolithe.

25 Die verschiedenen Maßnahmen zur Entfernung des Reaktionswassers lassen sich selbstverständlich auch mehrfach und auch kombiniert anwenden.

Unter einem homogenen Katalysator wird ein Katalysator verstanden, der während der Umsetzung homogen gelöst im Reaktionsmedium vorliegt.

30 Der homogene Katalysator, der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erhöhung der Molmasse eingesetzt wird, enthält im Allgemeinen mindestens ein Element der Nebengruppen des Periodensystems (Übergangsmetall). Die Alkohol-Aminierung kann in Gegenwart oder in Abwesenheit eines zusätzlichen Lösungsmittels durchgeführt werden. Die Alkohol-Aminierung kann in einem mehrphasigen, bevorzugt einphasigen oder zweiphasigen, flüssigen System bei Temperaturen von im Allgemeinen 20 bis 250 °C durchgeführt werden. Im Falle von

zweiphasigen Reaktionssystemen kann die Oberphase aus einem unpolaren Lösungsmittel, welches den Großteil des homogen gelösten Katalysators enthält, und die Unterphase aus den polaren Edukten, den gebildeten Polyaminen sowie Wasser bestehen. Weiterhin kann die Unterphase aus Wasser sowie dem Großteil des homogen gelösten Katalysators und die Ober-

- 5 phase aus einem unpolaren Lösungsmittel, welches den Großteil der gebildeten Polyamine und der unpolaren Edukte enthält, bestehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Monoethanolamin in Gegenwart eines Katalysators und unter Entfernung des bei der Reaktion entste-

- 10 henden Wassers durch Verwendung eines Wasserauskreisers, einer Vorrichtung zur destillativen Abtrennung von Wasser, eines oder mehreren Vorrichtungen zur Phasentrennung oder eines Absorptionsmittels umgesetzt.

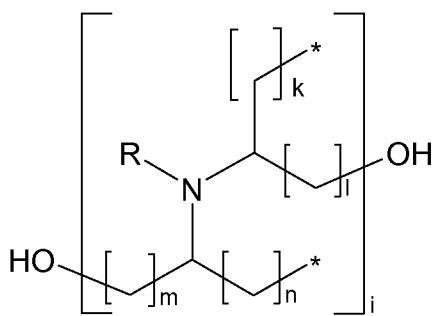
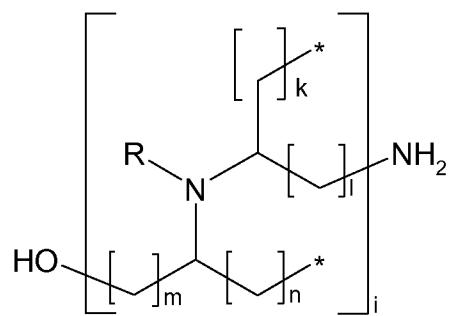
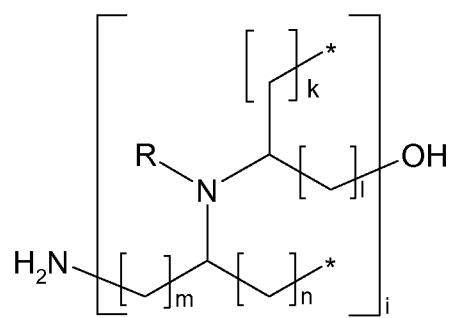
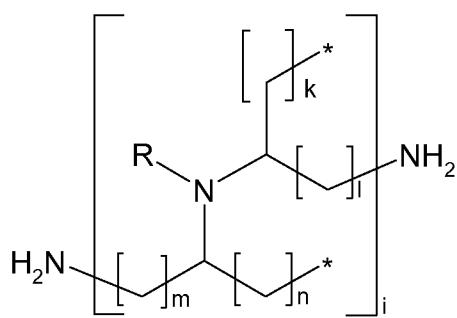
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden

- 15 Diamine gewählt aus Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin oder 1,2-Propylendiamin mit Diolen gewählt aus Ethylenglycol, 1,2-Decandiol oder 1,2-Dodecandiol in Gegenwart eines Katalysators und unter Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Wassers durch Verwendung eines Wasserauskreisers, einer Vorrichtung zur destillativen Abtrennung von Wasser, einer oder mehrerer Vorrichtungen zur Phasentrennung oder eines Absorptionsmittels umgesetzt.

- 20 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Polyalkylenpolyamin einer geringeren Molmasse in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyalkylenpolyamin einer höheren Molmasse umgesetzt, wobei das Polyalkylenpolyamin geringerer Molmasse in einem vorhergehenden Schritt aus Monoethanolamin oder durch Umsetzung von Ethylendiamin, 1,3-
25 Propylendiamin oder 1,2-Propylendiamin mit Ethylenglycol, 1,2-Decandiol oder 1,2-Dodecandiol wie vorstehend beschrieben hergestellt wurde und vom Reaktionswasser getrennt wurde.

Die Zahl der Alkylen-Einheiten in den Polyalkylenpolyaminen liegt im Allgemeinen im Bereich von 3 bis 50 000.

- 30 Die so erhaltenen Polyalkylenpolyamine können als Endgruppen an den Kettenenden sowohl NH₂- als auch OH-Gruppen tragen.



Mit bevorzugt

R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H, C₁-C₅₀-Alkyl,

1 I, m unabhängig voneinander, gleich oder verschieden

5 ganzen Zahl aus dem Bereich von 1 bis 50, bevorzugt von 1 bis 30, besonders bevorzugt von 1 bis 20,

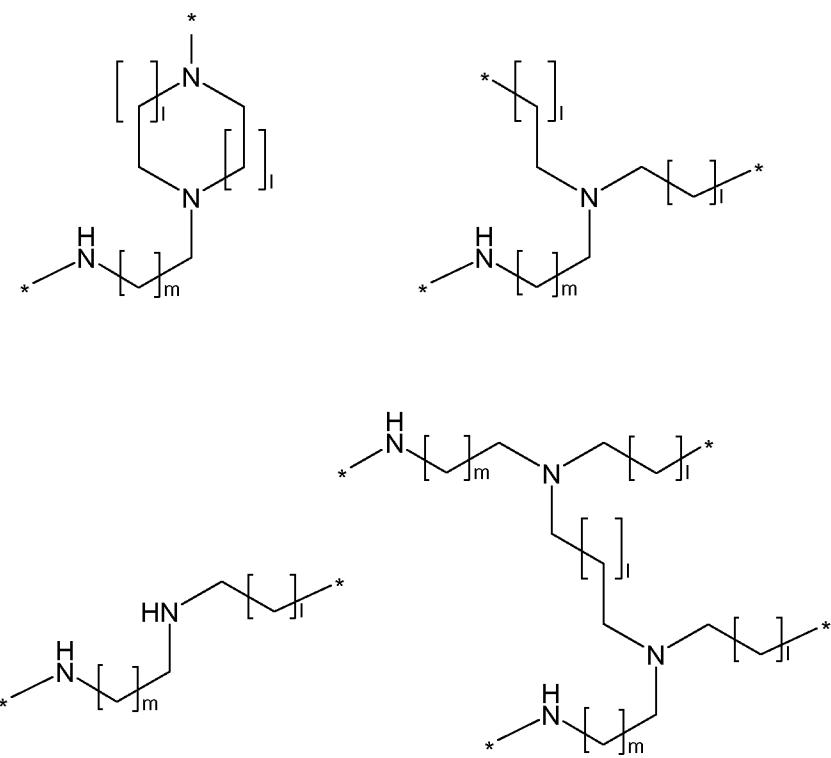
n, k unabhängig voneinander, gleich oder verschieden

ganze Zahl aus dem Bereich von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 30, besonders bevorzugt von 0 bis 20,

10 i ganze Zahl aus dem Bereich von 3 bis 50000.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht Mn der erhaltenen Polyalkylenpolyamine beträgt im Allgemeinen von 200 bis 2 000 000, bevorzugt von 400 bis 750 000 und besonders bevorzugt von 400 bis 100 000. Die Molmassenverteilung Mw/Mn liegt im Allgemeinen im Bereich von 1,2 bis 15 20, bevorzugt von 1,5-7,5. Die kationische Ladungsdichte (bei pH 4-5) liegt im Allgemeinen im Bereich von 4 bis 22 mequ/g Trockensubstanz, bevorzugt im Bereich von 6 bis 18 mequ/g.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyethylenimine können sowohl in linearer Form als auch in verzweigter bzw. mehrfach-verzweigter Form vorliegen, als auch ringförmige Struktureinheiten aufweisen.



Dabei ist die Verteilung der Struktureinheiten (linear, verzweigt bzw. cyclisch) statistisch. Die so erhaltenen Polyalkylenpolyamine unterscheiden sich von den aus Ethylenimin hergestellten

- 5 Polyethyleniminen durch die vorliegenden OH-Endgruppen sowie gegebenenfalls durch unterschiedliche Alkylengruppen.

Der Katalysator ist vorzugsweise ein Übergangsmetallkomplexkatalysator, der ein oder mehrere verschiedene Metalle der Nebengruppen des Periodensystems enthält, bevorzugt mindestens 10 ein Element der Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems, besonders bevorzugt Ruthenium oder Iridium. Die genannten Nebengruppenmetalle liegen in Form von Komplexverbindungen vor. Es kommen zahlreiche verschiedene Liganden in Frage.

Geeignete, in den Übergangsmetallkomplexverbindungen vorliegende Liganden sind beispielsweise mit Alkyl oder Aryl substituierte Phosphine, mehrzähnige, mit Alkyl oder Aryl substituierte Phosphine, welche über Arylen- oder Alkylengruppen verbrückt sind, Stickstoff-heterocyclische Carbene, Cyclopentadienyl und Pentamethylcyclopentadienyl, Aryl, Olefin-Liganden, Hydrid, Halogenid, Carboxylat, Alkoxyat, Carbonyl, Hydroxid, Trialkylamin, Dialkylamin, Monoalkylamin, Stickstoffaromaten wie Pyridin oder Pyrrolidin und mehrzähnige Amine. Der metallorganische 20 Komplex kann einen oder mehrere verschiedene der genannten Liganden enthalten.

- Bevorzugte Liganden sind (einzähnige) Phosphine oder (mehrzähnige) Polyphosphine, beispielsweise Diphosphine, mit mindestens einem unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen. Beispiele für verzweigte cycloaliphatische und araliphatische Resten sind –
- 5 CH₂-C₆H₁₁ und -CH₂-C₆H₅. Als geeignete Reste seien beispielsweise genannt: Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 1-(2-Methyl)propyl, 2-(2-Methyl)propyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, Cyclopentenyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, Methylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, 1-(2-Methyl)-pentyl, 1-(2-Ethyl)-hexyl, 1-(2-Propylheptyl), Adamantyl und Norbonyl, Phenyl, Tollyl und Xylyl sowie 1-10 Phenylpyrrol, 1-(2-Methoxyphenyl)-pyrrol, 1-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-imidazol und 1-Phenylindol. Die Phosphin-Gruppe kann einen, zwei oder drei der genannten unverzweigten oder verzweigten acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Reste enthalten. Diese können gleich oder verschieden sein.
- 15 Bevorzugt enthält der homogene Katalysator einen einzähnigen oder mehrzähnigen Phosphin-Liganden, enthaltend einen unverzweigten, acyclischen oder cyclischen aliphatischen Rest mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen aryliphatischen Rest oder Adamantyl oder 1-Phenylpyrrol als Rest.
- 20 In den genannten unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Resten können einzelne Kohlenstoffatome auch durch weitere Phosphingruppen substituiert sein. Somit sind auch mehrzähnige, beispielsweise zwei- oder dreizähnige Phosphinliganden umfasst, deren Phosphingruppen durch Alkylen- oder Arylengruppen verbrückt sind. Vorzugsweise sind die Phosphingruppen durch 1,2-Phenylen-, Methylen-, 1,2-Ethylen-, 1,2-Dimethyl-1,2-Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen- und 1,5-Propylen-Brücken verbrückt.
- 25 Besonders geeignete einzähnige Phosphinliganden sind Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-n-octylphosphin, Trimethylphosphin und Triethylphosphin sowie Di(1-adamantyl)-n-butylphosphin, Di(1-adamantyl)benzylphosphin, 2-(Dicyclohexylphosphino)-1-phenyl-1H-pyrrol, 2-(Dicyclohexylphosphino)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1H-imidazol, 2-(Dicyclohexylphosphino)-1-phenylindol, 2-(Di-tert-butylphosphino)-1-phenylindol, 2-(Dicyclohexylphosphino)-1-(2-methoxyphenyl)-1H-pyrrol, 2-(Di-tert-butylphosphino)-1-(2-methoxyphenyl)-1H-pyrrol und 2-(Di-tert-butyl-phosphino)-1-phenyl-1H-pyrrol. Ganz besonders bevorzugt sind Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-n-octylphosphin,

Trimethylphosphin und Triethylphosphin sowie Di(1-adamantyl)-n-butylphosphin, 2-(Dicyclohexylphosphino)-1-phenyl-1H-pyrrol und 2-(Di-tert-butyl-phosphino)-1-phenyl-1H-pyrrol.

Besonders geeignete mehrzähnige Phosphinliganden sind Bis(diphenylphosphino)methan 1,2-

- 5 Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,2-Dimethyl-1,2-bis(diphenylphosphino)ethan, 1,2-
 Bis(dicyclohexylphosphino)ethan, 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan, 1,3-
 Bis(diphenylphosphino)propan, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, 2,3-
 Bis(diphenylphosphino)butan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan 1,1,1-Tris(diphenyl-
 phosphinomethyl)ethan, 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen und 4,5-Bis(diphenylphosphino)-
 10 9,9-dimethylxanthen.

Weiterhin seien bevorzugt stickstoff-heterocyclische Carbene, insbesondere wenn, wie unten

- beschrieben, nach der Umsetzung ein polares Lösungsmittel zugesetzt wird, als besonders ge-
 eignete Liganden genannt. Hierbei sind diejenigen Liganden ganz bevorzugt, die mit Ru was-
 15 serlösliche Komplexe bilden. Besonders bevorzugt sind 1-Butyl-3-methylimidazolin-2-yliden, 1-
 Ethyl-3-methylimidazolin-2-yliden, 1-Methylimidazolin-2-yliden und Dipropylimidazolin-2-yliden.

Als besonders geeignete Liganden seien auch Cyclopentadienyl sowie dessen mit Alkyl, Aryl

- 20 und/oder Hydroxy ein- bis fünffach-substiuierte Derivate wie beispielsweise Methylcyclopenta-
 dienyl, Pentamethylcyclopentadienyl, Tetraphenylhydroxycyclopentadienyl und Pentaphenylcyc-
 lopentadienyl genannt. Weiterhin besonders geeignete Liganden sind Indenyl und dessen, wie
 für Cyclopentadienyl beschrieben, substituierte Derivate.

Ebenfalls besonders geeignete Liganden sind Hydroxid, Chlorid, Hydrid und Carbonyl.

- 25 Der Übergangsmetallkomplexkatalysator kann selbstverständlich mehrere verschiedene oder
 gleiche der obenstehenden beschriebenen Liganden enthalten.

Die homogenen Katalysatoren können sowohl direkt in ihrer aktiven Form eingesetzt werden als

- 30 auch ausgehend von üblichen Standardkomplexen wie beispielsweise $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$,
 $[\text{Ru}(\text{benzol})\text{Cl}_2]_n$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{allyl})]$, $[\text{RuCl}_3^*\text{H}_2\text{O}]$,
 $[\text{Ru}(\text{acetylacetonat})_3]$, $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{Cl}_2]$,
 $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})_2]$, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{cyclopentadienyl})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$,
 $[\text{Ru}(\text{cyclopentadienyl})(\text{CO})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{cyclopentadienyl})(\text{CO})_2\text{H}]$, $[\text{Ru}(\text{cyclopentadienyl})(\text{CO})_2]_2$,
35 $[\text{Ru}(\text{pentamethylcyclopentadienyl})(\text{CO})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{pentamethylcyclopentadienyl})(\text{CO})_2\text{H}]$,
 $[\text{Ru}(\text{pentamethylcyclopentadienyl})(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{indenyl})(\text{CO})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}(\text{indenyl})(\text{CO})_2\text{H}]$,

[Ru(indenyl)(CO)₂]₂, Ruthenocen, [Ru(binap)Cl₂], [Ru(bipyridin)₂Cl₂*2H₂O], [Ru(COD)Cl₂]₂, [Ru(pentamethylcyclopentadienyl)(COD)Cl], [Ru₃(CO)₁₂], [Ru(tetraphenylhydroxycyclopentadienyl)(CO)₂H], [Ru(PMe₃)₄(H)₂], [Ru(PEt₃)₄(H)₂], [Ru(PnPr₃)₄(H)₂], [Ru(PnBu₃)₄(H)₂], [Ru(PnOctyl₃)₄(H)₂], [IrCl₃*H₂O], KIrCl₄, K₃IrCl₆, [Ir(COD)Cl]₂, [Ir(cycloocten)₂Cl]₂, [Ir(ethen)₂Cl]₂,

5 [Ir(cyclopentadienyl)Cl]₂, [Ir(pentamethylcyclopentadienyl)Cl]₂, [Ir(cyclopentadienyl)(CO)₂], [Ir(pentamethylcyclopentadienyl)(CO)₂], [Ir(PPh₃)₂(CO)(H)], [Ir(PPh₃)₂(CO)(Cl)], [Ir(PPh₃)₃(Cl)] unter Zugabe der entsprechenden Liganden, bevorzugt der oben genannten ein- oder mehrzähnigen Phosphinliganden oder der oben genannten stickstoff-heterocyclischen Carbene, erst unter den Reaktionsbedingungen erzeugt werden.

10 Die Menge der Metallkomponente des Katalysators, bevorzugt Ruthenium oder Iridium, beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 5000 Gewichts-ppm, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Reaktionsgemisch.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in einem Lösungsmittel als auch ohne Lösungsmittel ausgeführt werden. Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in einem Lösungsmittelgemisch durchgeführt werden.

20 Wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Lösungsmittel durchgeführt, so wird die Menge an Lösungsmittel häufig so gewählt, dass sich die Polyalkylenpolyamine im Lösungsmittel gerade lösen. Im Allgemeinen beträgt das Gewichtsverhältnis der Menge an Lösungsmittel zu der Menge Polyalkylenpolyamine von 100 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt von 10 : 1 bis 0,1 : 1.

25 Eine Abtrennung des Reaktionswassers während der Umsetzung (Synthese des Polyalkylenpolyamins) kann mittels der bereits beschriebenen Maßnahmen, beispielsweise mit Hilfe eines Wasserabscheidens, mittels einer Vorrichtung zur Phasentrennung, mittels einer Vorrichtung zur Destillation oder mittel eines geeigneten Absorbers, sowohl erfolgen, wenn die Reaktion mit Lösungsmittel durchgeführt wird, als auch bei einer Durchführung der Reaktion ohne Lösungsmittel.

30 Eine Abtrennung des Reaktionswassers während der Nachvernetzung erster oder zweiter Art kann ebenfalls mittels der bereits beschriebenen Maßnahmen, beispielsweise mit Hilfe eines Wasserabscheidens, mittels einer Vorrichtung zur Phasentrennung, mittels einer Vorrichtung zur Destillation oder mittel eines geeigneten Absorbers, sowohl erfolgen, wenn die Reaktion mit Lösungsmittel durchgeführt wird, als auch bei einer Durchführung der Reaktion ohne Lösungsmittel.

Wird die Reaktion oder Nachvernetzung ohne Lösungsmittel durchgeführt, liegt nach der Reaktion oder Nachvernetzung im Allgemeinen eine Phase vor, welche das Produkt und den Katalysator enthält. Wenn die Reaktion oder Nachvernetzung mit einem Lösungsmittel durchgeführt wird, so weist dieses allgemein bei einer gleichzeitigen destillativen Abtrennung des Wassers

- 5 aus dem Reaktionssystem einen höheren Siedepunkt auf als Wasser. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Toluol oder Mesitylen. Wird während der Reaktion ein Lösungsmittel eingesetzt und zur Abtrennung des Wassers ein oder mehrere Vorrichtungen zur Phasentrennung verwendet, so kann der Siedepunkt des Lösungsmittels unter oder über dem Siedepunkt des Wassers liegen.

10

Eine Nachvernetzung erster oder zweiter Art eines Polyalkylenpolyamins kann sowohl mit als auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Wird die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt, so ist der homogene Katalysator nach der Reaktion in der Regel im Produkt gelöst.

- 15 Liegt der Katalysator im Produkt vor, so kann dieser im Produkt verbleiben oder durch eine geeignete Methode aus diesem abgetrennt werden. Möglichkeiten zur Abtrennung des Katalysators sind zum Beispiel das Auswaschen mit einem nicht mit dem Produkt mischbaren Lösungsmittel, in welchem sich der Katalysator durch geeignete Wahl der Liganden besser löst als im Produkt. Gegebenenfalls wird der Katalysator durch mehrstufige Extraktion aus dem Produkt
- 20 abgereichert. Als Extraktionsmittel wird bevorzugt ein auch für die Zielreaktion geeignetes Lösungsmittel eingesetzt, welches nach dem Einengen zusammen mit dem extrahierten Katalysator wieder für die Umsetzung eingesetzt werden kann. Ist das Produkt hydrophil, so eignen sich unpolare Lösungsmittel wie Toluol, Benzol, Xylole, Mesitylen, Alkane, wie Hexane, Heptane und Oktane, und acyclische oder cyclische Ether, wie Diethylether und Tetrahydrofuran. Auch Alko-
- 25 hole mit mehr als drei C-Atomen, bei denen die OH-Gruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, beispielsweise tert-Amylalkohol, sind geeignet. Ist das Produkt lipophil, so eignen sich polare Lösungsmittel wie Acetonitril, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Formamide wie Dimethylformamid, ionische Flüssigkeiten wie z.B. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Butyl-3-methylimidazoliummethansulfonat. Möglich ist auch die Entfernung des Katalysators mit ei-
- 30 nem geeigneten Absorbermaterial.

- Eine Abtrennung des Katalysators von einem hydrophilen Produkt nach der Nachvernetzung oder nach einer Reaktion, in der Wasser kontinuierlich abgetrennt wurde, kann auch durch Zufügen von Wasser oder einer ionischen Flüssigkeit zu der Produktphase erfolgen, falls die Reaktion in einem mit Wasser bzw. der ionischen Flüssigkeit nicht mischbaren Lösungsmittel durchgeführt wird. Löst sich der Katalysator dabei bevorzugt in dem für die Reaktion verwende-

ten Lösungsmittel, kann er mit dem Lösungsmittel von der hydrophilen Produktphase abgetrennt und gegebenenfalls erneut eingesetzt werden. Dies kann durch Wahl geeigneter Liganden bewirkt werden. Die resultierenden wässrigen Polyalkylenpolyamine können direkt als technische Polyalkylenpolyaminlösungen eingesetzt werden. Eine Abtrennung des Katalysators 5 von einem lipophilen Produkt nach der Nachvernetzung oder nach einer Reaktion, in der Wasser kontinuierlich abgetrennt wurde, kann auch durch Zufügen eines unpolaren Lösungsmittels zu der Produktphase erfolgen, falls die Reaktion in einem mit dem unpolaren Lösungsmittel nicht mischbaren Lösungsmittel, z.B. einer ionischen Flüssigkeit, durchgeführt wird. Löst sich der Katalysator dabei bevorzugt in dem polaren Lösungsmittel, kann er mit dem Lösungsmittel 10 von der unpolaren Produktphase abgetrennt und gegebenenfalls erneut eingesetzt werden. Dies kann durch Wahl geeigneter Liganden bewirkt werden.

Wird die Nachvernetzung oder Reaktion, bei der kontinuierlich Wasser abgetrennt wird, in einem Lösemittel durchgeführt, so kann dieses mit dem Produkt mischbar sein und nach der Reaktion 15 durch Destillation abgetrennt werden. Es können auch Lösungsmittel eingesetzt werden, welche eine Mischungslücke mit dem Produkt oder den Edukten aufweisen. Als geeignete Lösungsmittel hierfür seien im Fall von hydrophilen Produkten beispielsweise Toluol, Benzol, Xylole, Mesitylen, Alkane, wie Hexane, Heptane und Oktane, und acyclische oder cyclische Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF) und Dioxan oder Alkohole mit mehr als drei C-Atomen, 20 bei denen die OH-Gruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, genannt. Bevorzugt sind Toluol, Mesitylen und Tetrahydrofuran (THF) sowie tert-Amylalkohol. Ist das Produkt lipophil, so eignen sich polare Lösungsmittel wie Acetonitril, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Formamide wie Dimethylformamid, ionische Flüssigkeiten wie z.B. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Butyl-3-methylimidazoliummethansulfonat. Durch geeignete Wahl der Liganden löst sich der Katalysator bevorzugt in der polaren Lösungsmittelphase. 25

Das Lösungsmittel kann auch unter den Reaktionsbedingungen mit den Edukten und dem Produkt mischbar sein und erst nach dem Abkühlen, beispielsweise auf Raumtemperatur, eine zweite flüssige Phase ausbilden, welche den Großteil des Katalysators enthält. Als Lösungsmittel, 30 die diese Eigenschaft zeigen, seien im Fall von polaren Edukten und Produkten beispielsweise Toluol, Benzol, Xylole, Mesitylen, Alkane, wie Hexane, Heptane und Oktane, genannt. Im Fall von unpolaren Produkten und Edukten zeigen zum Beispiel ionische Flüssigkeiten diese Eigenschaften. Der Katalysator kann dann zusammen mit dem Lösungsmittel abgetrennt und wieder verwendet werden. Die Produktphase kann auch in dieser Variante mit Wasser oder 35 einem anderen Lösungsmittel versetzt werden. Der in dem Produkt enthaltene Teil des Katalysators kann anschließend durch geeignete Absorbermaterialien wie beispielsweise Polyacryl-

säure und deren Salze, sulfonierte Polystyrole und deren Salze, Aktivkohlen, Montmorillonite, Bentonite sowie Zeolithe abgetrennt werden oder aber in dem Produkt belassen werden.

Bei der Ausführungsform der zweiphasigen Reaktionsführung eignen sich als unpolare Lösungsmittel besonders Toluol, Benzol, Xyole, Mesitylen, Alkane, wie Hexane, Heptane und Oktane, in Kombination mit lipophilen Phosphinliganden am Übergangsmetallkatalysator wie Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-n-octylphosphin, Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Bis(diphenylphosphino)methan, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,2-Dimethyl-1,2-bis(diphenylphosphino)ethan, 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan, 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, 2,3-Bis(diphenylphosphino)butan und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan sowie Di(1-adamantyl)-n-butylphosphin, 2-(Dicyclohexylphosphino)-1-phenyl-1H-pyrrol und 2-(Di-tert-butyl-phosphino)-1-phenyl-1H-pyrrol, wodurch sich der Übergangsmetallkatalysator in der unpolaren Phase anreichert. Als polare Lösungsmittel eignen sich ionische Flüssigkeiten, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, in Kombination mit hydrophilen Liganden am Übergangsmetallkatalysator, z.B. stickstoffheterocyclischen Carbenen, wodurch sich der Übergangsmetallkatalysator in der polaren Phase anreichert. Bei dieser Ausführungsform, in welcher das Produkt und ggf. nicht umgesetzte Edukte eine mit diesen Verbindungen angereicherte Zweitphase bilden, kann der Großteil des Katalysators durch einfache Phasentrennung von der Produktphase abgetrennt und wiederverwendet werden.

Falls flüchtige Nebenprodukte oder nicht umgesetzte Edukte oder auch das bei der Reaktion entstandene oder nach der Reaktion zur besseren Extraktion zugesetzte Wasser unerwünscht sind, können diese problemlos von dem Produkt durch Destillation abgetrennt werden.

Die erfindungsgemäße Umsetzung erfolgt in der Flüssigphase bei einer Temperatur von im Allgemeinen 20 bis 250 °C. Bevorzugt beträgt die Temperatur mindestens 100 °C und bevorzugt höchstens 200 °C. Die Reaktion kann bei einem Gesamtdruck von 0,1 bis 25 MPa absolut, der sowohl der Eigendruck des Lösungsmittels bei der Reaktionstemperatur als auch der Druck eines Gases wie Stickstoff, Argon oder Wasserstoff sein kann, durchgeführt werden. Die mittlere Reaktionszeit beträgt im Allgemeinen 15 Minuten bis 100 Stunden.

Der Zusatz von Basen kann einen positiven Effekt auf die Produktbildung haben. Als geeignete Basen seien hier Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalialkoholate, Erdalkalialkoholate, Alka-

li-Carbonate und Erdalkalcarbonate genannt, von welchen 0,01 bis 100 Äquivalente in Bezug auf den verwendeten Metallkatalysator eingesetzt werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polyalkylenpolyamine, insbesondere Polyethyl-
5 enimine, die nach den beschriebenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polyalkylenpolyamine, die Hydroxygruppen, sekun-
10 däre Amine oder tertiäre Amine enthalten. Bevorzugt befinden sich die Hydroxygruppen, sekun-
däre Amine oder tertiäre Amine an einem terminalen Kohlenstoffatom einer Alkylengruppe und stellen somit eine Endgruppe dar. Bevorzugt enthalten diese Polyalkylenpolyamine Hydroxyg-
ruppen.

Beispielsweise sind diese Polyalkylenpolyamine, die Hydroxygruppen, sekundäre Amine oder
15 tertiäre Amine enthalten mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zugänglich. Insbesondere werden diese Polyalkylenpolyamine in einem Verfahren durch die Polymerisation von Monome-
ren in einem Schritt erhalten.

Bevorzugt beträgt das Verhältnis der Anzahl von Hydroxy-endgruppen zu Amin-endgruppen
20 (primär, sekundär, tertiär) von 10 : 1 zu 1 : 10, bevorzugt von von 5 : 1 zu 1 : 5, besonders bevorzugt von 2 : 1 zu 1 : 2.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen solche Polyalkylenpolyamine, die Hydroxygruppen, sekundäre Amine oder tertiäre Amine enthalten nur Hydroxy-endgruppen oder nur
25 Amin-endgruppen (primär, sekundär, tertiär) auf. Bevorzugt werden diese Polyalkylenpolyamine durch das erfindungsgemäße Verfahren mit Hilfe einer Nachvernetzung zweiter Art erhalten.

Die Erfindung betrifft weiterhin auch die Verwendungen dieser Polyalkylenpolyamine a) als
30 Haftvermittler für Druckfarben, b) als Hilfsmittel (Adhäsion) zur Herstellung von Komposit-Folien, c) als Kohäsionspromotor für Klebstoffe, d) als Vernetzer/Härter für Harze, e) als Primer in Lacken, f) als Nasshaftungspromotor in Dispersionsfarben, g) als Komplexierungsmittel und Flo-
ckungsmittel, h) als Penetrationshilfsmittel im Holzschutz, i) als Korrosionsinhibitor, j) als Immobi-
lisierungsmittel von Proteinen und Enzymen, k) als Härter für Epoxidarze.

Die vorliegende Erfindung stellt Verfahren zur Erhöhung der Molmasse von Polyalkylenpolyaminen zur Verfügung, bei dem kein Aziridin eingesetzt wird, keine unerwünschten Koppelprodukte gebildet werden und Produkte einer gewünschten Kettenlänge erhalten werden.

- 5 Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert ohne dass die Beispiele den Gegenstand der Erfindung einschränken.

Beispiele

- 10 Das mittlere Molekulargewicht der Oligomere wurde per Gel-Permeations-Chromatographie nach der Methode der Größenausschlusschromatographie bestimmt. Als Elutionsmittel wurde Hexafluorisopropanol mit 0,05 % Trifluoressigsäure-Kaliumsalz verwendet. Die Messung wurde bei 40 °C mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/min auf einer Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Säule (8 mm * 30 cm) mit einem RI-Differentialrefraktometer bzw. UV-Photometer 15 als Detektor durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit eng verteilten PMMA-Standards.

Zur Messung der Hazen-Farbzahl (nach APHA) wird die Probe 1:2500 mit einem Verdünnungsmittel, das im Bereich von 380 bis 720 nm nicht absorbiert, verdünnt. Die Hazen-Farbzahl wird dann in einem Bereich von 380 bis 720 nm in 10 nm-Schritten ermittelt.

- 20
- Beispiel 1
- In einem 250 ml Autoklaven mit Blattrührer wurden unter Inertbedingungen zum Ausschluß von Sauerstoff 0,20 g (0,71 mmol) $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, 0,50 g (2,9 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid, 12,1 g (0,06 mol) 1,2-Dodecandiol, 20,0 g (0,27 mol) 1,3-Propylendiamin, 0,50 g (4,46 mmol) Kalium-tert-butylat und 34 ml Toluol eingewogen. Das Reaktionsgemisch wurde im verschlossenen Autoklaven bei 150°C unter dem Eigendruck des Lösungsmittels für 20 h gerührt. Nach vollendeter Reaktion und Abkühlen wurden zum Reaktionsgemisch 5 mL Wasser gegeben und geschüttelt, wobei man eine Lösung (50,0 g) des Produktes in Toluol sowie eine wässrige Lösung (12,66 g) des Katalysators erhielt. Die Phasen wurden abgetrennt und die Katalysatorphase wurde für Beispiel 2 wieder verwendet. Aus der Produktphase wurde das nichtumgesetzte Edukt und flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer bei 20 mbar und 120°C entfernt, wobei 14,13 g des reinen Produktes erhalten wurden. Das Gewichtsmittel (RI) des erhaltenen Oligomers lag bei 1470 g/mol mit einer Dispersität (Mw/Mn) von 3,9. Dies entspricht einer mittleren Kettenlänge n des Oligomers $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ von 6. Die Farbzahl 30 35 betrug 74.

Beispiel 2 - Nachvernetzung erster Art

In einem 250 ml Autoklaven mit Blattrührer wurden unter Inertbedingungen 0,20 g (0,71 mmol) $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, 0,50 g (2,9 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid, 0,50 g (4,46 mmol) Kalium-tert-butylat, 9,71 g des Austrags aus Beispiel 1 und 34 ml Toluol eingewogen. Das Reaktionsgemisch wurde im verschlossenen Autoklaven bei 140°C unter dem Eigendruck des Lösungsmittels für 20 h gerührt. Nach vollendeter Reaktion und Abkühlen wurden zum Reaktionsgemisch 20 ml Wasser gegeben und geschüttelt, wobei man eine Lösung des Produktes in Toluol sowie eine wässrige Lösung des Katalysators erhielt. Die Phasen wurden abgetrennt. Aus der Produktphase wurde das nichtumgesetzte Edukt und flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer bei 20 mbar und 120°C entfernt, wobei 8,82 g des reinen Produktes erhalten wurden. Das Gewichtsmittel (RI) des erhaltenen Oligomers lag bei 1740 g/mol mit einer Dispersität (Mw/Mn) von 3,7. Dies entspricht einer mittleren Kettenlänge n des Oligomers $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ von 7,3. Zur Messung der Farbzahl wurde das Produkt 2500-fach in Toluol verdünnt. Die Farbzahl betrug 200.

5 Das Gewichtsmittel (RI) des erhaltenen Oligomers lag bei 1740 g/mol mit einer Dispersität (Mw/Mn) von 3,7. Dies entspricht einer mittleren Kettenlänge n des Oligomers $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ von 7,3. Zur Messung der Farbzahl wurde das Produkt 2500-fach in Toluol verdünnt. Die Farbzahl betrug 200.

10

15

Beispiel 3

In einem 250 mL Autoklav mit Blattrührer wurden unter Inertbedingungen 12,1 g (7,63 mmol) $[\text{Ru}(\text{PnOctyl}_3)_4(\text{H})_2]$, 450 g (7,37 mol) Ethanolamin, 10,05 g (89,56 mmol) Kalium-tert-butylat und 1620 mL Toluol eingewogen. Im verschlossenen Autoklaven wurde Wasserstoff auf 40 bar aufgepresst. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 140 °C erhitzt und für 20 h gerührt. Nach vollendeter Reaktion und Abkühlen bildeten sich zwei Phasen aus. Die obere Phase, die den Katalysator enthält, wurde von der unteren, das Produkt enthaltenden Phase getrennt. Die Produktphase wurde mit Toluol ausgeschüttelt. Anschließend wurde das Reaktionswasser, das nichtumgesetzte Edukt und flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer bei 12 mbar und 116°C entfernt, wobei 115,66 g des reinen Produktes erhalten wurden. Das Gewichtsmittel (RI) des erhaltenen Oligomers lag bei 1470 g/mol mit einer Dispersität (Mw/Mn) von 2,8. Dies entspricht einer mittleren Kettenlänge n des Oligomers $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ von 34. Die Farbzahl betrug 20.

30 Beispiel 4 - Nachvernetzung erster Art

In einem 250 mL Autoklav mit Blattrührer wurden unter Inertbedingungen 0,27 g (0,17 mmol) $[\text{Ru}(\text{PnOctyl}_3)_4(\text{H})_2]$, 10,5 g des Austrags aus Beispiel 3, 230 mg (2,05 mmol) Kalium-tert-butylat und 37 mL Toluol eingewogen. Das Reaktionsgemisch wurde im verschlossenen Autoklaven bei 140°C unter dem Eigendruck des Lösungsmittels für 10 h gerührt. Nach vollendeter Reaktion und Abkühlen war das Produkt als Feststoff ausgefallen. Der Ansatz wurde mit 200 mL Wasser gequencht, wobei sich das Produkt löste und sich zwei Phasen bilden. Die obere Phase, die

den Katalysator enthielt, wurde von der unteren, das Produkt enthaltenden Phase getrennt. Das Reaktionswasser, nichtumgesetzte Edukte und flüchtige Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer bei 12 mbar und 116°C entfernt, wobei 9,42 g des reinen Produktes erhalten wurden. Das Gewichtsmittel (RI) des erhaltenen Oligomers lag bei 1520 g/mol mit einer Dispersität (Mw/Mn) von 3,4. Dies entspricht einer mittleren Kettenlänge n des Oligomers $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ von 35. Die Farbzahl betrug 71.

Beispiel 5 - Nachvernetzung erster Art

In einem 250 mL Autoklav mit Blattrührer wurden unter Inertbedingungen 0,27 g (0,17 mmol) [Ru(PnOctyl₃)₄(H)₂], 10,5 g des Austrags aus Beispiel 3, 230 mg (2,05 mmol) Kalium-tert-butylat und 37 mL Toluol eingewogen Im verschlossenen Autoklaven wurde Wasserstoff auf 15 bar aufgepresst. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 140 °C erhitzt und für 10 h gerührt. Nach vollendeter Reaktion und Abkühlen war das Produkt als Feststoff ausgefallen. Der Ansatz wird mit 200 mL Wasser gequencht, wobei sich das Produkt löste und sich zwei Phasen bildeten. Die obere Phase, die den Katalysator enthielt, wurde von der unteren, das Produkt enthaltenden Phase getrennt. Das Reaktionswasser, das nichtumgesetzte Edukt und flüchtige Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer bei 12 mbar und 116°C entfernt, wobei das reine Produkt erhalten wurde. Das Gewichtsmittel (RI) des erhaltenen Oligomers lag bei 1170 g/mol mit einer Dispersität (Mw/Mn) von 3,4. Dies entspricht einer mittleren Kettenlänge n des Oligomers $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ von 27. Die Farbzahl betrug 54.

Beispiel 6 - Nachvernetzung erster Art

In einem 250 mL Autoklav mit Blattrührer wurden unter Inertbedingungen 0,27 g (0,17 mmol) [Ru(PnOctyl₃)₄(H)₂], 10 g des Austrags aus Beispiel 3, 230 mg (2,05 mmol) Kalium-tert-butylat und 37 mL Toluol eingewogen Im verschlossenen Autoklaven wurde Wasserstoff auf 20 bar aufgepresst. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 150 °C erhitzt und für 10 h gerührt. Nach vollendeter Reaktion und Abkühlen war das Produkt als Feststoff ausgefallen. Der Ansatz wurde mit 200 mL Wasser gequencht, wobei sich das Produkt löste und sich zwei Phasen bildeten. Die obere Phase, die den Katalysator enthielt, wurde von der unteren, das Produkt enthaltenden Phase getrennt. Das Reaktionswasser, nichtumgesetzte Edukte und flüchtige Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer bei 12 mbar und 116°C entfernt, wobei 8,14 g des reinen Produktes erhalten wurden. Das Gewichtsmittel (RI) des erhaltenen Oligomers lag bei 1550 g/mol mit einer Dispersität (Mw/Mn) von 3,3. Dies entspricht einer mittleren Kettenlänge n des Oligomers $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ von 36. Die Farbzahl betrug 112.

Beispiel 7 - Nachvernetzung erster Art

In einem 250 mL Autoklav mit Blattrührer wurden unter Inertbedingungen 0,27 g (0,17 mmol)

[Ru(PnOctyl₃)₄(H)₂], 10 g des Austrags aus Beispiel 3, 230 mg (2,05 mmol) Kalium-tert-butylat und 37 mL Toluol eingewogen. Im verschlossenen Autoklaven wurde Wasserstoff auf 40 bar

5 aufgepresst. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 160 °C erhitzt und für 5 h gerührt.

Nach vollendeter Reaktion und Abkühlen war das Produkt als Feststoff ausgefallen. Der Ansatz wurde mit 200 mL Wasser gequencht, wobei sich das Produkt löste und sich zwei Phasen bildeten. Die obere Phase, die den Katalysator enthielt, wurde von der unteren, das Produkt enthaltenden Phase getrennt. Das Reaktionswasser, nichtumgesetzte Edukte und flüchtige Bestand-

10 teile wurden am Rotationsverdampfer bei 12 mbar und 116 °C entfernt, wobei 8,73 g des reinen Produktes erhalten wurden. Das Gewichtsmittel (RI) des erhaltenen Oligomers lag bei 1460 g/mol mit einer Dispersität (Mw/Mn) von 3,3. Dies entspricht einer mittleren Kettenlänge n des Oligomers (CH₂CH₂NH)_n von 34. Die Farbzahl betrug 91.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Molmasse von Polyalkylenpolyaminen durch homogen katalysierte Alkohol-Aminierung, dadurch gekennzeichnet, dass eine Umsetzung der Polyalkylenpolyamine in einem Reaktor unter Wasserabspaltung in Gegenwart eines homogenen Katalysators erfolgt und das Reaktionswasser aus dem Reaktionssystem abgetrennt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass während der Umsetzung die Polyalkylenpolyamine weiterhin mit zusätzlichen
 - (i) aliphatischen Aminoalkoholen oder
 - (ii) aliphatischen Diaminen oder Polyaminen und aliphatischen Diolen oder Polyolenumgesetzt werden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens (i) Monoethanolamin oder (ii) Ethylenglykol mit Ethylen diamin gewählt wird.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Abtrennung des Reaktionswassers während der Umsetzung erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Abtrennung des Reaktionswassers nach der Umsetzung erfolgt.
- 30 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung des Reaktionswassers während der Umsetzung kontinuierlich erfolgt.
- 35 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Übergangsmetallkomplexkatalysator ist.
- 40 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator einen einzähnigen oder mehrzähnigen Phosphin-Liganden enthält.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator einen stickstoff-heterocyclischen Carbenliganden enthält.
- 5 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator einen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyclopentadienyl, substituiertem Cyclopentadienyl, Indenyl und substituiertem Indenyl, enthält.
- 10 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator einen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxid, Hydrid, Carbonyl und Chlorid, enthält.
- 15 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches durchgeführt wird.
- 20 13. Polyalkylenpolyamine, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 25 14. Polyethylenimin, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 3.
15. Polyalkylenpolyamine, enthaltend Hydroxygruppen, sekundäre Amine oder tertiäre Amine.
- 30 16. Verwendungen der Polyalkylenpolyamine nach den Ansprüchen 13 bis 15 als
 - a) Haftvermittler für Druckfarben,
 - b) Adhäsionspromotor in Komposit-Folien,
 - c) Kohäsionspromotor für Klebstoffe,
 - d) Vernetzer/Härter für Harze,
 - e) Primer für Lacke,
- 35 35.
 - f) Nasshaftungspromotor für Dispersionsfarben,
 - g) Komplexierungsmittel und Flockungsmittel,
 - h) Penetrationshilfsmittel im Holzschutz,
 - i) Korrosionsinhibitor,
 - j) Immobilisierungsmittel von Proteinen und Enzymen,
- 40 40.
 - k) Härter für Epoxidharze.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G73/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 888 425 A (HERDLE WILLIAM B [US]) 19 December 1989 (1989-12-19) claim 1 examples 1-10 column 1, line 39 - line 44 -----	1-16
X	WO 86/05501 A1 (LUBRIZOL CORP [US]) 25 September 1986 (1986-09-25) example VI page 1, lines 6-14 -----	1-15
A	----- -/-	16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"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
11 March 2013	19/03/2013
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 Barrère, Matthieu

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072942

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RYOKO KAWAHARA ET AL: "N-Alkylation of Amines with Alcohols Catalyzed by a Water-Soluble Cp*Iridium Complex: An Efficient Method for the Synthesis of Amines in Aqueous Media", ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS, vol. 353, no. 7, 9 May 2011 (2011-05-09), pages 1161-1168, XP55055911, ISSN: 1615-4150, DOI: 10.1002/adsc.201000962 page 1164; table 5 -----	1-16
A	JAKOB NORINDER ET AL: "Highly Efficient and Selective Catalytic N-Alkylation of Amines with Alcohols in Water", CHEMCATCHEM, vol. 3, no. 9, 11 July 2011 (2011-07-11), pages 1407-1409, XP55055913, ISSN: 1867-3880, DOI: 10.1002/cctc.201100197 Seite 1407, Schema 1 -----	1-16
A	NATALIA ANDRUSHKO ET AL: "Amination of Aliphatic Alcohols and Diols with an Iridium Pincer Catalyst", CHEMCATCHEM, vol. 2, no. 6, 7 June 2010 (2010-06-07), pages 640-643, XP055026530, ISSN: 1867-3880, DOI: 10.1002/cctc.201000046 Seite 641, Schema 3 -----	1-16
A	TILLACK A ET AL: "A novel ruthenium-catalyzed amination of primary and secondary alcohols", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 47, no. 50, 11 December 2006 (2006-12-11), pages 8881-8885, XP025003579, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2006.10.042 [retrieved on 2006-12-11] page 8883; table 4 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/072942

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4888425	A	19-12-1989	NONE	

WO 8605501	A1	25-09-1986	AR 242406 A1 31-03-1993 AT 117002 T 15-01-1995 AU 597248 B2 31-05-1990 AU 5548086 A 13-10-1986 BR 8606545 A 04-08-1987 CA 1274526 A1 25-09-1990 CN 1102668 A 17-05-1995 CN 86102498 A 21-01-1987 DE 3650201 D1 23-02-1995 DE 3650201 T2 27-07-1995 DK 542886 A 13-11-1986 EP 0215103 A1 25-03-1987 ES 8705498 A1 16-07-1987 ES 8801686 A1 16-04-1988 FI 864622 A 13-11-1986 HK 103795 A 07-07-1995 IL 78032 A 26-07-1990 IN 172191 A1 01-05-1993 JP 2542374 B2 09-10-1996 JP 2781730 B2 30-07-1998 JP 7163852 A 27-06-1995 JP S62502753 A 22-10-1987 MX 174384 B 12-05-1994 NO 864512 A 12-11-1986 WO 8605501 A1 25-09-1986 ZA 8601874 A 26-11-1986	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/072942

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G73/02
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 888 425 A (HERDLE WILLIAM B [US]) 19. Dezember 1989 (1989-12-19) Anspruch 1 Beispiele 1-10 Spalte 1, Zeile 39 - Zeile 44 -----	1-16
X	WO 86/05501 A1 (LUBRIZOL CORP [US]) 25. September 1986 (1986-09-25) Beispiel VI Seite 1, Zeilen 6-14 -----	1-15
A	----- -/-	16



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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. März 2013

19/03/2013

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

Barrère, Matthieu

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	RYOKO KAWAHARA ET AL: "N-Alkylation of Amines with Alcohols Catalyzed by a Water-Soluble Cp*Iridium Complex: An Efficient Method for the Synthesis of Amines in Aqueous Media", ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS, Bd. 353, Nr. 7, 9. Mai 2011 (2011-05-09), Seiten 1161-1168, XP55055911, ISSN: 1615-4150, DOI: 10.1002/adsc.201000962 Seite 1164; Tabelle 5 -----	1-16
A	JAKOB NORINDER ET AL: "Highly Efficient and Selective Catalytic N-Alkylation of Amines with Alcohols in Water", CHEMCATCHEM, Bd. 3, Nr. 9, 11. Juli 2011 (2011-07-11), Seiten 1407-1409, XP55055913, ISSN: 1867-3880, DOI: 10.1002/cctc.201100197 Seite 1407, Schema 1 -----	1-16
A	NATALIA ANDRUSHKO ET AL: "Amination of Aliphatic Alcohols and Diols with an Iridium Pincer Catalyst", CHEMCATCHEM, Bd. 2, Nr. 6, 7. Juni 2010 (2010-06-07), Seiten 640-643, XP055026530, ISSN: 1867-3880, DOI: 10.1002/cctc.201000046 Seite 641, Schema 3 -----	1-16
A	TILLACK A ET AL: "A novel ruthenium-catalyzed amination of primary and secondary alcohols", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 47, Nr. 50, 11. Dezember 2006 (2006-12-11), Seiten 8881-8885, XP025003579, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2006.10.042 [gefunden am 2006-12-11] Seite 8883; Tabelle 4 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/072942

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4888425	A	19-12-1989		KEINE		

WO 8605501	A1	25-09-1986	AR	242406 A1	31-03-1993	
			AT	117002 T	15-01-1995	
			AU	597248 B2	31-05-1990	
			AU	5548086 A	13-10-1986	
			BR	8606545 A	04-08-1987	
			CA	1274526 A1	25-09-1990	
			CN	1102668 A	17-05-1995	
			CN	86102498 A	21-01-1987	
			DE	3650201 D1	23-02-1995	
			DE	3650201 T2	27-07-1995	
			DK	542886 A	13-11-1986	
			EP	0215103 A1	25-03-1987	
			ES	8705498 A1	16-07-1987	
			ES	8801686 A1	16-04-1988	
			FI	864622 A	13-11-1986	
			HK	103795 A	07-07-1995	
			IL	78032 A	26-07-1990	
			IN	172191 A1	01-05-1993	
			JP	2542374 B2	09-10-1996	
			JP	2781730 B2	30-07-1998	
			JP	7163852 A	27-06-1995	
			JP	S62502753 A	22-10-1987	
			MX	174384 B	12-05-1994	
			NO	864512 A	12-11-1986	
			WO	8605501 A1	25-09-1986	
			ZA	8601874 A	26-11-1986	
