

(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
16. April 2009 (16.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/047148 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 65/333 (2006.01) C08G 73/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/062984

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. September 2008 (29.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

07117610.1 1. Oktober 2007 (01.10.2007) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FEUERHAKE,
Robert [DE/DE]; Rheindammstrasse 56, 68163 Mannheim
(DE). DIETSCHKE, Frank [DE/DE]; Bismarckstr. 81,
69198 Schriesheim (DE). HENNINGSEN, Michael
[DE/DE]; Tulpenstr.7, 67227 Frankenthal (DE). BERTL-
EFF, Werner [DE/DE]; Franz-Marc-Str.12, 68519
Viernheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Lud-
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, 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, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(54) Title: BLOCK COPOLYMERS COMPRISING A POLYALKYLENE OXIDE UNIT AND AT LEAST ONE TERMINAL POLYALKYLENEIMINE UNIT

(54) Bezeichnung: BLOCKCOPOLYMERE UMFASSEND EINE POLYALKYLENOXIDEINHEIT SOWIE MINDESTENS EINE TERMINALE POLYALKYLENIMINEINHEIT

(57) Abstract: Block copolymers which comprise a straight-chain or branched polyalkylene oxide block and at least one terminal polyalkyleneimine block, a process for preparation thereof, the use thereof as adhesion promoters and hardeners, and modified block copolymers of the type mentioned, in which the polyalkyleneimine blocks have additional functional groups.

(57) Zusammenfassung: Blockcopolymere, welche einen geradkettigen oder verzweigten Polyalkylenoxidblock sowie mindestens einen terminal angeordneten Polyalkyleniminblock umfassen, ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung als Haftvermittler und Härter sowie modifizierte Blockcopolymere der genannten Art, bei denen die Polyalkyleniminblöcke zusätzliche funktionelle Gruppen aufweisen.



WO 2009/047148 A1

Blockcopolymere umfassend eine Polyalkylenoxideinheit sowie mindestens eine terminale Polyalkylenimineinheit

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Blockcopolymere, welche einen zentralen, geradkettigen oder verzweigten Polyalkylenoxidblock sowie mindestens einen terminal angeordnete Polyalkyleniminblöcke umfassen, ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung als Haftvermittler und Härter sowie modifizierte Blockcopolymere der genannten Art, bei denen die Polyalkyleniminblöcke zusätzliche funktionelle Gruppen aufweisen.

10

Es ist bekannt, Polyethylenimin mit Alkylenoxiden zu alkoxylieren. Hierbei werden Blockcopolymere erhalten, bei denen ein zentrales Polyethylenimin-Molekül mit einer Vielzahl von terminalen Polyalkylenoxidseitenketten substituiert ist.

15

EP-A 0 541 018, EP-A 0 784 645 und WO 98/12235 offenbaren mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid alkoxylierte Polyethylenimine sowie Verwendung zum Spalten von Emulsionen. EP-A 221 774 und EP-A 222 557 offenbaren alkoxylierte Polyethylenimine sowie deren Verwendung für Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen.

20

Es ist weiterhin aus DE 34 04 538 bekannt, Polyethylenimin mit bifunktionellen Alkylierungsmitteln wie beispielsweise β,β -Dichlordiethylether umzusetzen, wobei teilweise vernetztes Polyethylenimin erhalten wird.

25

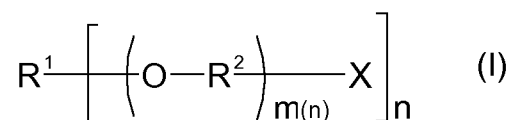
Copolymere mit einem inversen Aufbau zu den geschilderten Produkten, d.h. einem einzigen Polyalkylenoxidblock, welcher mit einem oder mehreren terminalen, unvernetzten Polyethyleniminblöcken verbunden ist, sind bislang nicht bekannt.

Aufgabe der Erfindung war es, neuartige Blockcopolymere zur Verfügung zu stellen.

30

Dementsprechend wurden Blockcopolymere gefunden, welche genau einen, geradkettigen oder verzweigten Polyalkylenoxidblock sowie mindestens einen terminal angeordneten Polyalkyleniminblock aufweisen, wobei die Blockcopolymere die allgemeine Formel (I)

35

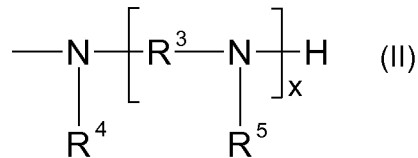


aufweisen, und die Reste R^1 , R^2 , X sowie n und m die folgende Bedeutung haben:

40

2

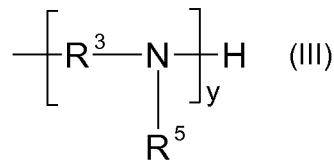
- n: eine natürliche Zahl von mindestens 1,
 R¹: ein n-wertiger Kohlenwasserstoffrest, welcher n bis 20 n Kohlenstoffatome aufweist,
 R²: unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 5 m(n): eine Zahl von mindestens 1, wobei die Summe m über alle Zahlen m(n) eines Blockcopolymers mindestens 2 ergibt,
 X: ein Polyalkyleniminrest der allgemeinen Formel (II)



10

wobei die R³, R⁴, R⁵ die folgende Bedeutung haben:

- R³: unabhängig voneinander 1,2-Alkylreste der allgemeinen Formel $\text{---CH}_2\text{---CH(R}^6\text{)---}$,
 wobei R⁶ für Wasserstoff oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest steht,
 15 R⁴: unabhängig voneinander ein Rest der Formel (III)



20

oder ein Rest R⁷, wobei R⁷ für Wasserstoff oder einen C₁- bis C₁₀-Alkylrest steht,

R⁵: unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Rest der Formel (III),

- wobei die Indices x und y jeweils mindestens den Wert von 1 aufweisen, und die Gesamtzahl z aller im Blockcopolymer vorhandenen Alkylenimineinheiten der Formeln (II) und (III) 2 n bis 30000 beträgt.

25

Weiterhin wurden ein Verfahren zur Herstellung derartiger Blockcopolymere durch Umsetzung von Polyetheraminen mit Alkylenimininen sowie die Verwendung derartiger Blockcopolymere als Haftvermittler, zum Beschichten von Oberflächen, als Benetzungshilfsmittel oder Härter in Epoxyharzen gefunden.

30

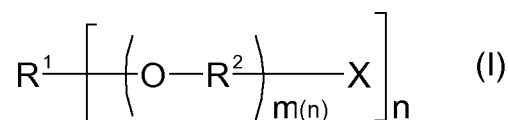
In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wurden modifizierte Blockcopolymere gefunden, bei denen die terminalen Polyalkyleniminblöcke zusätzliche funktionelle Gruppen aufweisen.

35

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere umfassen einen zentralen, geradkettigen oder verzweigten Polyalkylenoxiddblock sowie mindestens einen terminal angeordnete Polyalkyleniminblöcke. Die Struktur lässt sich in allgemeiner Form mit AX_n wiedergeben, wobei A den Polyalkylenoxiddblock, X die Polyalkyleniminblöcke und n deren Anzahl darstellt. Es kann sich beispielsweise um lineare Blockcopolymere der allgemeinen Formel A-X oder X-A-X handeln, oder um verzweigte Blockcopolymere der allgemeinen Formel AX_3 , AX_4 oder AX_5 . Je nach der Art des Blockes A können die Blockcopolymere beispielsweise sternförmig aufgebaut sein, eine langgestreckte Form haben oder kammartig aufgebaut sein.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere weisen die allgemeine Formel (I)



15

auf. Hierbei ist ein n-wertiger Kohlenwasserstoffrest R^1 mit n Resten der allgemeinen Formel $-(O-R^2)_{m(n)}-X$ verbunden, wobei n für eine natürliche Zahl von mindestens 1, insbesondere von 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5 und ganz besonders bevorzugt 2 oder 3 steht.

20

Der n-wertige Kohlenwasserstoffrest weist hierbei n bis 20 n, bevorzugt n bis 10 n und besonders bevorzugt n bis 5 n Kohlenstoffatome auf. Es kann sich um einen linearen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest handeln, wobei ein nichtcyclischer Rest bei $n > 2$ naturgemäß verzweigt sein muss.

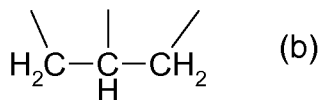
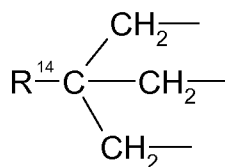
25

Beispiele einwertiger Reste umfassen Alkylreste wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylreste oder Phenylreste sowie die gesättigte und einfach oder mehrfach ungesättigte Reste von Fettalkoholen. Beispiele zweiwertiger Reste R^1 umfassen Alkylreste wie 1,2-Ethylen-, 1,2-Propylen-, 1,3-Propylen-, 1,2-Butylen-, 1,4-Butylen-, 1,6-Hexylen- oder 1,8-Octylenreste, aromatische Reste wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenyleneinheiten oder von Bisphenol A abgeleitete Reste $-(C_6H_4)-C(CH_3)_2-(C_6H_4)-$. Bei einem zweiwertigen Rest R^1 können in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der Alkylrest R^2 und der Rest R^1 identisch sein.

35

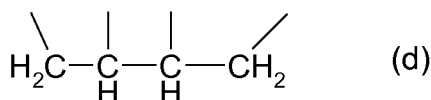
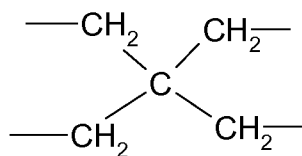
Beispiele dreiwertiger Reste umfassen insbesondere Reste Alkan-triyl-Reste, beispielsweise solche der Formeln (a) oder (b).

4



wobei R^{14} für eine Alkylgruppe, bevorzugt eine Ethylgruppe steht.

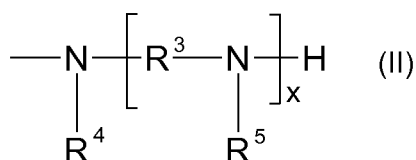
- 5 Beispiele vierwertiger Reste umfassen insbesondere Alkan-tetryl-Reste, beispielsweise solche der Formeln (c) oder (d).



- 10 Die Reste R^1 sind mit insgesamt m Alkoxyeinheiten $-\text{O}-\text{R}^2-$ verbunden, mit der Maßgabe, dass nicht mehr als eine Alkoxyeinheit mit einem Kohlenstoffatom des Restes R^1 verbunden ist. Bei den Resten R^2 handelt es sich jeweils unabhängig voneinander um Alkylenreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispiele derartiger Reste umfassen 1,2-Ethylen-, 1,2-Propylen-, 1,3-Propylen-, 1,2-Butylen- oder 1,4-Butylenreste. Bevorzugt handelt es sich um 1,2-Ethylen- und/oder 1,2-Propylenreste, besonders bevorzugt um 1,2-Propylenreste, d.h. Reste der allgemeinen Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
- 15

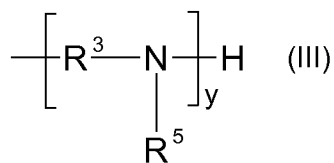
- Die Zahl $m(n)$ gibt jeweils die durchschnittliche Zahl von Alkylenoxideinheiten pro Gruppe $-(\text{O}-\text{R}^2-)_{m(n)}-\text{X}$ an, wobei $m(n)$ jeweils mindestens 1 beträgt und wobei die Summe m über alle Zahlen $m(n)$ eines Blockcopolymers, d.h. die Gesamtzahl aller Alkylenoxideinheiten $(\text{O}-\text{R}^2)-$ eines Blockcopolymers der Formel (I), mindestens 2 ergibt. Bei den Zahlen $m(n)$ bzw. m handelt es sich in bekannter Art und Weise um Durchschnittswerte für den jeweiligen Alkoxylierungsgrad.
- 20

- 25 Bei der terminalen Gruppe X handelt es sich um einen Polyalkyleniminrest der allgemeinen Formel (II)



- 30 Hierbei stehen die Reste R^3 jeweils unabhängig voneinander für 1,2-Alkylenreste der allgemeinen Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^6)-$, wobei R^6 für Wasserstoff oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest steht. Bevorzugt steht R^6 für Wasserstoff oder Methyl und besonders bevorzugt für Wasserstoff, d.h. bei R^3 handelt es sich bevorzugt um eine 1,2-Ethylengruppe.

Der Rest R⁴ steht hier jeweils für einen Rest der Formel (III)

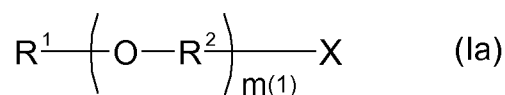


- 5 oder einen Rest R⁷, wobei R⁷ für Wasserstoff oder einen C₁- bis C₁₀-Alkylrest steht. Bevorzugt steht R⁷ für Wasserstoff, d.h. bevorzugt steht R⁴ für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (III).
- 10 Bei den Resten R⁵ in den Formeln (II) und (III) handelt es sich unabhängig voneinander jeweils um Wasserstoff oder einen Rest der Formel (III). Der Rest X kann also Verzweigungen aufweisen und die Reste (III) können wiederum selbst verzweigt sein. In der Regel handelt es sich bei X um einen verzweigten Rest, wobei es sich in der Regel bei mindestens 20% aller Stickstoffatome im Rest X um tertiäre Stickstoffatome handelt, also mit anderen Worten um Verzweigungen aufweisende Stickstoffatome.

Die Indices x und y in den Formeln weisen jeweils mindestens den Wert von 1 auf. Die Gesamtzahl z aller im Blockcopolymer vorhandenen Alkylenimineinheiten der Formeln (II) und (III) beträgt 2 n bis 30000, bevorzugt 3 n bis 10000, bevorzugt 4 n bis 5000, besonders bevorzugt 5 n bis 1000.

Bevorzugt wird bei den erfindungsgemäßen Blockcopolymeren die Gesamtzahl m der Alkylenoxideinheiten und die Gesamtzahl der Alkylenimineinheiten z so gewählt, dass das Verhältnis $z / m \geq 1$ ist, d.h. die Anzahl der Alkylenimineinheiten im Blockcopolymer ist gleich oder größer als die Zahl der Alkylenoxideinheiten $-(\text{O}-\text{R}^2)-$ im Blockcopolymer.

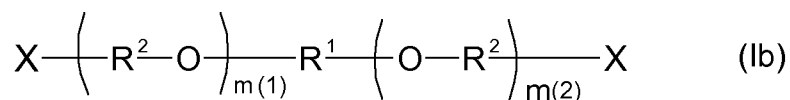
In einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um bei den Blockcopolymeren (I) um Blockcopolymeren der allgemeinen Formel (Ia)



wobei R¹ für einen C₁- bis C₁₀-Alkylrest, bevorzugt einen Methyl- oder Ethylrest steht, und R² für einen 1,2-Propylenrest. Die Gesamtzahl m(1) der Alkoxyeinheiten beträgt bei dieser bevorzugten Ausführungsform 2,5 bis 80, bevorzugt 2,5 bis 40 und besonders bevorzugt 2,5 bis 10. Die Reste X sind aus Ethylenimineinheiten aufgebaut, d.h.

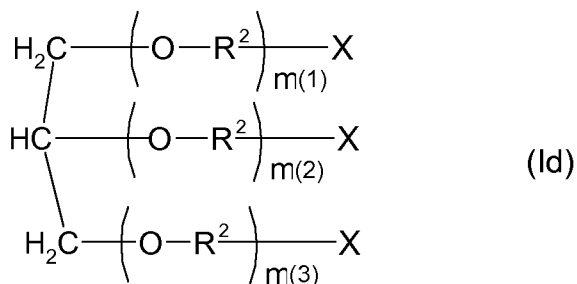
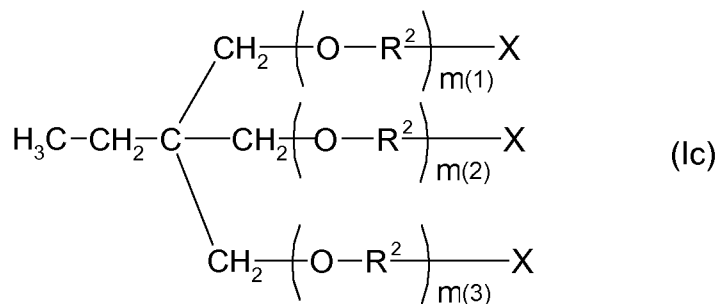
R³ ist 1,2-Ethylen. Die durchschnittliche Zahl der Ethylenimineinheiten in der Gruppe X (in diesem Falle identisch mit der Gesamtzahl z) beträgt 5 bis 50.

- In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um bei
5 den Blockcopolymeren (I) um Blockcopolymere der allgemeinen Formel (Ib)



- wobei R¹ und R² jeweils für 1,2-Propylenreste stehen. Die Gesamtzahl m der Alkoxy-
10 einheiten (d.h. die Summe aus m(1) und m(2)) beträgt bei dieser bevorzugten Ausführungsform 2,5 bis 80, bevorzugt 2,5 bis 40 und besonders bevorzugt 2,5 bis 10. Die Reste X sind aus Ethylenimineinheiten aufgebaut, d.h. R³ ist 1,2-Ethylen. Die durchschnittliche Zahl der Ethylenimineinheiten pro Gruppe X (d.h. die Summe aus x und y) beträgt 5 bis 50, und entsprechend beträgt im Blockcopolymer der Formel (Ib) die Gesamtzahl z aller Ethylenimineinheiten 10 bis 100.
15

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Blockcopolymeren (I) um Blockcopolymere der Formel (Ic) oder (Id).

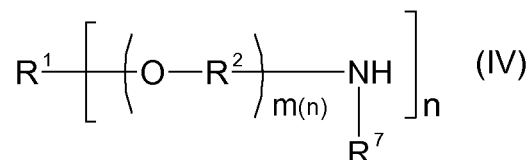


20

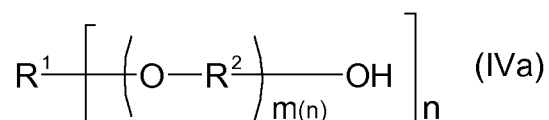
Die Gesamtzahl m der Alkoxyeinheiten (d.h. die Summe aus m(1), m(2) und m(3)) beträgt bei dieser dritten bevorzugten Ausführungsform 2,5 bis 100, bevorzugt 5 bis 100. Die Reste X sind aus Ethylenimineinheiten aufgebaut, d.h. R³ ist 1,2-Ethylen. Die

durchschnittliche Zahl der Ethylenimineinheiten pro Gruppe X (d.h. die Summe aus x und y)) beträgt 5 bis 50, und entsprechend sind im Blockcopolymer der Formeln (Ic) oder (Id) insgesamt 15 bis 150 Ethylenimineinheiten vorhanden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere sind ausgehend von Polyetheraminen der allgemeinen Formel (IV)



- 10 herstellbar, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^7 , m und n die oben definierte Bedeutung haben. Derartige Polyetheramine lassen sich in bekannter Art und Weise herstellen, indem man Mono-, Di- oder Polyalkohole der allgemeinen Formel $R^1(OH)_n$ zunächst mit Alkylenoxiden R^2O zu alkoxylierten Alkoholen der allgemeinen Formel (IVa)



15

umsetzt. Die terminalen OH-Gruppen können anschließend mittels einer reduktiven Aminierung in Aminogruppen übergeführt werden. Die Herstellung von Polyetheraminen der Formel (IV) ist dem Fachmann prinzipiell bekannt, und derartige Polyetheramine sind auch kommerziell erhältlich (z.B. Fa. Huntsman, Fa. BASF). In der obigen Formel (IV) steht R^7 bevorzugt für Wasserstoff, d.h. die Polyetheramine weisen primäre Aminogruppen auf. Es können aber auch Polyetheramine eingesetzt werden, welche als R^7 Alkylgruppen aufweisen.

20

- 25 In einem zweiten Syntheseschritt werden die Polyetheramine (IV) mit mindestens 2 n Einheiten Alkylenimin, bevorzugt Ethylenimin und/oder Propylenimin, besonders bevorzugt Ethylenimin eingesetzt. Hierdurch werden die terminalen Aminogruppen in Polyalkyleniminogruppen X übergeführt. Die Polymerisation von Alkylenimin, insbesondere Ethylenimin zu Polyalkylenimin ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Sie wird unter Säurekatalyse durchgeführt. Hierzu kann man beispielsweise das Polyetheramin gelöst in Wasser vorlegen, mit der Säure versetzen, auf Temperaturen $> 80^\circ\text{C}$ erwärmen und anschließend die gewünschte Menge einer wässrigen Lösung des Alkylenimins zutropfen. Die Zutropfgeschwindigkeit sollte hierbei so langsam sein, dass zugegebenes Alkylenimin jeweils möglichst vollständig mit den bereits vorhandenen
- 30
- 35 Aminfunktionen reagieren kann, um die Bildung von Polyethylenimin als Nebenprodukt möglichst zu unterdrücken. Der Endpunkt der Reaktion kann beispielsweise mithilfe

eines Preußmann-Tests bestimmt werden. Die erhaltene Lösung des Polymers kann direkt als solche verwendet werden. Es ist selbstverständlich möglich, das Polymer hieraus als Feststoff zu isolieren oder die Lösung zu reinigen, beispielsweise mittels Ultrafiltration.

5

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere können beispielsweise als Haftvermittler, zur Beschichtung von Oberflächen, als Benetzungshilfsmittel oder als Härter für Epoxyharze verwendet werden. Bei Blockcopolymeren, welche darüber hinaus im wesentlichen Polypropylenoxid- oder Polybutylenoxideinheiten umfassen, handelt es sich darüber

10

hinaus um amphiphile Moleküle.

Die Polyalkyleniminblöcke der erfindungsgemäßen Blockcopolymere können weiterhin modifiziert werden, indem man die unmodifizierten Blockcopolymere mit mindestens einem Funktionalisierungsreagenz, welches zur Reaktion mit Aminogruppen befähigt ist umgesetzt. Hierbei entstehen modifizierte Blockcopolymere, welche jeweils das gleiche Grundgerüst aufweisen, wie die als Ausgangsmaterial verwendeten Blockcopolymere, aber bei denen der Polyalkyleniminblock mit zusätzlichen Gruppen modifiziert ist. Die modifizierten Blockcopolymere weisen also genau einen geradkettigen oder verzweigten Polyalkylenoxidblock sowie mindestens einen terminal angeordneten modifizierten Polyalkyleniminblock auf. Durch eine derartige Modifizierung lassen sich die Eigenschaften der Polyalkyleniminblöcke verändern und somit an die Erfordernisse bestimmter Anwendungen anpassen.

15

20

25

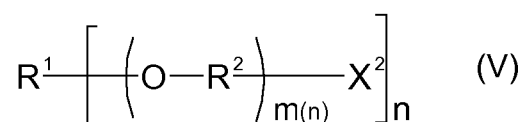
Als Funktionalisierungsreagenzien kommen grundsätzlich all diejenigen in Frage, welche auch zur Modifizierung von Polyalkylenimininen, insbesondere Polyethylenimin eingesetzt werden können.

30

Die unmodifizierten Blockcopolymere können beispielsweise mit üblichen Quaternisierungsreagenzien umgesetzt werden. Hierdurch entstehen modifizierte Blockcopolymere, deren Polyalkylenblöcke über quaternäre N-Atome verfügen, also ionischen Charakter aufweisen. Beispiele für Quaternisierungsreagenzien umfassen Alkylhalogenide oder Arylalkylhalogenide wie beispielsweise Methylhalogenide oder Benzylhalogenide sowie andere, insbesondere stark methylierend wirkende Reagenzien wie beispielsweise Dimethylsulfat.

35

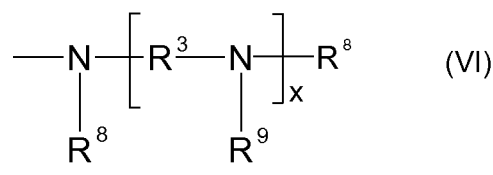
Bevorzugt handelt es sich um modifizierte Blockcopolymere der allgemeinen Formel (V)



die Reste R^1 , R^2 , m und n die oben definierte Bedeutung haben und X^2 für einen modifizierten Polyalkyleniminrest steht. Die modifizierten Reste X^2 können durch nachträgliche Funktionalisierung der Reste X eines Blockcopolymers (I) erhalten werden.

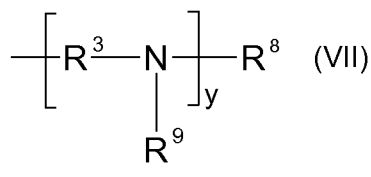
5

Die modifizierten Reste X^2 weisen die allgemeine Formel (VI) auf,



10 wobei R^3 die oben definierte Bedeutung hat.

Die Reste R^8 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, eine Gruppe R^{10} oder einen Rest der Formel (VII)



15

und die Reste R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Gruppe R^{10} oder einen Rest der Formel (VII). In den Formeln (VI) und (VII) haben jeweils x , y sowie die davon abgeleiteten Größen z und z/m die oben definierte Bedeutung.

20 Die modifizierten Gruppen X^2 unterscheiden sich von den unmodifizierten Gruppen X dadurch, dass im Rest X Wasserstoffatome der primären und sekundären Aminogruppen durch Reste R^{10} oder durch C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen ersetzt werden.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei wenigstens einer der in einem modifizierten Blockcopolymer (V) vorkommenden Gruppen R^8 und/oder R^9 um eine Gruppe R^{10} . In der Regel beträgt das Verhältnis der Anzahl der Substituenten R^{10} bezüglich der Gesamtzahl der aller vorhandenen Substituenten R^8 und R^9 1 bis 99 %, bevorzugt 10 bis 90 % und besonders bevorzugt 20 bis 80 %.

30 R^{10} steht hierbei für eine Gruppe ausgewählt aus einer Gruppe der allgemeinen Formel $-(CH_2)_l-R^{11}$, einer Gruppe der allgemeinen Formel $-C(O)NH-R^{14}$ oder einer Gruppe einer Gruppe der allgemeinen Formel $-C(O)-R^{14}$.

In obiger Formel steht I für 1 oder 2 steht und R¹¹ für eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von -COOH, -PO₃H₂, -SO₃H, -OH oder mindestens eine Ether-
einheit umfassenden Gruppen. Die funktionelle Gruppe R¹¹ ist also über eine oder zwei
Methylengruppen als Abstandshalter an das Stickstoffatom gebunden. Es kann sich
5 selbstverständlich auch um Salze der genannten Säuregruppen handeln.

Bei R¹⁴ handelt es sich um einen aliphatischen und/oder aromatischen, bevorzugt einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den funktionellen Gruppen R¹⁰ um funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe von -CH₂COOH, -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-PO₃H₂, -CH₂-CH₂-PO₃H₂ bzw. Salzen davon oder um Alkoxygruppen der allgemeinen Formel -(CH₂CH(R¹²)-O)_z-R¹³, wobei
15 es sich bei R¹² unabhängig voneinander um Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl, bei R¹³ um einen Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und bei z um eine Zahl von 1 bis 500 bevorzugt 2 bis 250 und besonders bevorzugt 5 bis 150 handelt.

20 Die bevorzugten modifizierten Blockcopolymere (V) in Analogie zu aus dem Gebiet der Polyethyleniminchemie bekannten Methoden hergestellt werden. Mit Alkoxygruppen modifizierte Blockcopolymere können beispielsweise hergestellt werden, indem die unmodifizierten Blockcopolymere vorlegt und mit Alkylenoxiden umgesetzt. Entsprechende Prozeduren sind beispielsweise von DE 22 27 546 oder EP 784 645 offenbart.

25 Gruppen der Formeln -CH₂-CH₂-COOH, -CH₂-CH₂-PO₃H₂ oder -CH₂-CH₂-SO₃H können durch Umsetzung der Blockcopolymers mit Acrylsäure, Vinylphosphonsäure oder Vinylsulfonsäure eingeführt werden. Gruppen der Formel -CH₂-COOH können beispielsweise durch Umsetzen mit Chloressigsäure, und Gruppen -CH₂-PO₃H₂ können durch Umsetzen mit Formaldehyd oder Derivaten davon sowie phosphoriger Säure
30 unter Säurekatalyse erhalten werden. Einzelheiten hierzu sind beispielsweise in WO 98/14621, Seite 10, Zeile 42 bis Seite 11, Zeile 19 dargestellt. C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen können in prinzipiell bekannter Art und Weise durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden erhalten werden.

35 Gruppen der allgemeinen Formel -C(O)NH-R¹⁴ lassen sich durch Umsetzung mit Isocyanaten OCN-R¹⁴ und Gruppen der allgemeinen Formel -C(O)-R¹⁴ durch Umsetzung mit entsprechenden Carbonsäuren R¹⁴-COOH, beziehungsweise reaktiven Derivaten davon, wie beispielsweise Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden erhalten.

40

Durch die Modifizierung mit Gruppen R¹⁰ lassen sich die Eigenschaften der Reste X² im Vergleich zu unmodifizierten Resten ändern. Durch eine einfache Alkylierung wird

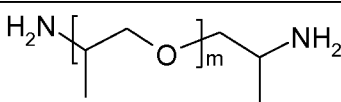
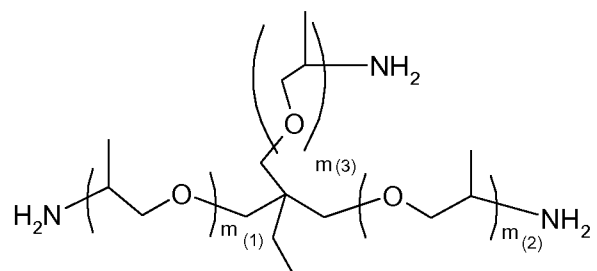
beispielsweise der Rest X^2 hydrophober als X, während die Einführung von Säuregruppen die Basizität des Restes herabsetzt.

- Die modifizierten Blockcopolymere können beispielsweise auch als Haftvermittler verwendet werden. Alkoxylierte Produkte eignen sich insbesondere als Emulsionsspalter, beispielsweise zum Spalten von Rohöl-Wasser-Emulsionen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

10 A) Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere

Eingesetzte Polyetheramine:

Polyetheramin	Formel	m	M_n [g/mol]
A1		~ 2,5	~ 230
A2		~ 5,5	~ 440

- 15 In den nachfolgenden Synthesevorschriften sind alle Prozentangaben Gewichtsprozent. Der vollständige Ethylenimin-Umsatz wurde durch Preußmann-Test (R. Preußmann, Arzneimittel-Forschung 1969, 19, 1059-1073.) bestimmt. Die Bestimmung der Aminzahl wurde durch potentiometrische Titration gemäß DIN 53176 vorgenommen.

20 Beispiel 1:

- In einem 1L-Vierhalskolben mit Tropftrichter, Intensivrührer und Rückflußkühler werden 64,1 g Polyetheramin A1 vorgelegt, mit 50 g vollentsalztem Wasser verdünnt und auf 0 °C gekühlt. Danach tropft man vorsichtig 54,8 g Schwefelsäure (25 %) hinzu. Die Vorlage wird auf 95 °C erwärmt. Ab einer Innentemperatur von 60 °C werden innerhalb von 1 h nach und nach 400 g Ethyleniminlösung (60 % Ethylenimin in Wasser) zuge-
- 25 tropft. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Die Reaktion wird nach negativem Preußmann-Test abgeschlossen.

Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 2:

- 5 In einem 1L-Vierhalskolben mit Tropftrichter, Intensivrührer und Rückflußkühler werden 64,2 g Polyetheramin A1 vorgelegt, mit 50 g vollentsalztem Wasser verdünnt und auf 0 °C gekühlt. Danach tropft man vorsichtig 54,8 g Schwefelsäure (25 %) hinzu. Die Vorlage wird auf 95 °C erwärmt. Ab einer Innentemperatur von 60 °C werden innerhalb von 1 h nach und nach 200 g Ethyleniminlösung (60 % Ethylenimin in Wasser) zuge-
- 10 tropft. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Die Reaktion wird nach negativem Preußmann-Test abgeschlossen.

Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 3:

- 15 In einem 1L-Vierhalskolben mit Tropftrichter, Intensivrührer und Rückflußkühler werden 32,1 g Polyetheramin A1 vorgelegt, mit 25 g vollentsalztem Wasser verdünnt und auf 0 °C gekühlt. Danach tropft man vorsichtig 27,4 g Schwefelsäure (25 %) hinzu. Die Vorlage wird auf 95 °C erwärmt. Ab einer Innentemperatur von 60 °C werden innerhalb von 1 h nach und nach 400 g Ethyleniminlösung (60 % Ethylenimin in Wasser) zuge-
- 20 tropft. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Die Reaktion wird nach negativem Preußmann-Test abgeschlossen.

Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 4:

- 25 In einem 1L-Vierhalskolben mit Tropftrichter, Intensivrührer und Rückflußkühler werden 81,8 g Polyetheramin A2 vorgelegt, mit 50 g vollentsalztem Wasser verdünnt und auf 0 °C gekühlt. Danach tropft man vorsichtig 54,8 g Schwefelsäure (25 %) hinzu. Die Vorlage wird auf 95 °C erwärmt. Ab einer Innentemperatur von 60 °C werden innerhalb von 1 h nach und nach 400 g Ethyleniminlösung (60 % Ethylenimin in Wasser) zuge-
- 30 tropft. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Die Reaktion wird nach negativem Preußmann-Test abgeschlossen.

Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

- 35 Beispiel 5:

- In einem 1L-Vierhalskolben mit Tropftrichter, Intensivrührer und Rückflußkühler werden 53,4 g Polyetheramin A2 vorgelegt, mit 40 g vollentsalztem Wasser verdünnt und auf 0 °C gekühlt. Danach tropft man vorsichtig 35,8 g Schwefelsäure (25 %) hinzu. Die
- 40 Vorlage wird auf 95 °C erwärmt. Ab einer Innentemperatur von 60 °C werden innerhalb von 1 h nach und nach 400 g Ethyleniminlösung (60 % Ethylenimin in Wasser) zuge-

tropft. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Die Reaktion wird nach negativem Preußmann-Test abgeschlossen.

Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel Nr.	Feststoffgehalt der Lösung [Gew. %]	Anzahl der terminalen Blöcke X	Anzahl der Ethylenimineinheiten pro Block X	Gesamtzahl z der Ethylenimineinheiten	Aminzahl [mg KOH/g]	M _n [g/mol] errechnet
1	55,8 %	2	~10	~20	700	~1100
2	53,6 %	2	~5	10	459	~660
3	57,6 %	2	~20	~40	751	~1950
4	57,8 %	3	~10	~30	740	~1730
5	57,1 %	3	~15	~45	721	~2165

5

Tabelle 1: Eigenschaften der erhaltenen Blockcopolymere

B) Anwendungstechnische Versuche

10 B1) Behandlung von Metalloberflächen

Polyethylenimin wird u.a. als Haftvermittler eingesetzt. Hierzu muss es auf Oberflächen, insbesondere Metalloberflächen in möglichst dünner Schicht (typischerweise 0,5 bis 1 µm) beschichtbar sein.

15

Allgemeine Arbeitsvorschrift

20

Für die Tests wurden Prüfbleche aus Baustahl St 1.0037 eingesetzt. Die Stahlbleche wurden in einer alkalischen Reinigungslösung (Ridoline® C72, Fa. Henkel) für 10-20 Sekunden getaucht, sofort mit vollentsalztem Wasser abgespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet.

25

Es wurde jeweils eine 5 %ige wässrige Lösung des betreffenden Blockcopolymers bzw. der zu Vergleichszwecken verwendeten Proben eingesetzt. Die wässrigen Lösungen wurden jeweils homogenisiert und in ein Tauchbad gefüllt.

30

Die Prüfbleche wurden einmalig für 10 Sekunden in das Tauchbad getaucht anschließend 60 Minuten bei Raumtemperatur und 60 Minuten bei 120°C getrocknet. Die Schichtdicke betrug jeweils etwa 0,5 - 1 µm. Die beschichteten Prüfbleche zeigten keine Veränderungen hinsichtlich der Farbe und des metallischen Glanzes im Vergleich mit dem unbehandelten Prüfblech.

Die Qualität der Beschichtung wurde weiterhin nach zwei Kriterien beurteilt.

5 Zur Beurteilung der Vollständigkeit der Beschichtung wurde visuell die Flächenbedeckung des Films abgeschätzt (% abgedeckte Fläche bzgl. der Gesamtoberfläche des Metalls).

10 Weiterhin wurde der Randabstand bestimmt. Diese Größe bezieht sich darauf, dass sich die auf eine Oberfläche eines Werkstückes aufgebrachte Beschichtung häufig nicht bis zur Kante des Werkstückes erstreckt, sondern ein mehr oder weniger großer Abstand zwischen der Kante und dem Beschichtungsfilm bestehen bleibt. Dieser Abstand wird als Randabstand bezeichnet. Dass ein Teil des Werkstückes unbedeckt bleibt, ist aus verständlichen Gründen höchst unerwünscht. Der Effekt ist umso bedeutender, je kleiner die aufgetragene Menge bzw. die Schichtdicke des eingesetzten Films ist. Zur Bestimmung des Randabstandes wurde der Abstand des Polymerfilms auf dem Blech von der Blechkante an insgesamt 20, jeweils 2 cm voneinander entfernten Messstellen ermittelt und daraus der Mittelwert errechnet.

20 Zu Vergleichszwecken wurden handelsübliches Polyethylenimin mit 800 g/mol und 25000 g/mol sowie Polypropylenglykol mit 300 g/mol eingesetzt.

Die Ergebnisse der Beschichtungsversuche sind in Tabelle 1 zusammen gestellt.

Polymer gemäß	Randabstand [mm]	Flächen- bedeckung [%]
Beispiel 1	<1	95
Beispiel 2	<2	95
Beispiel 3	3	90
Beispiel 4	<2	90
Beispiel 5	<1	> 95
Vergleich		
Polypropylenglykol ca. 300 g/mol	5 - 12	< 80
Polyethylenimin, ca. 25000 g/mol	<1	95
Polyethylenimin, ca. 800 g/mol	<1	95

Tabelle 1: Versuchsergebnisse, Netzverhalten auf Stahlblechen

25 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere ziehen gut auf Stahloberflächen auf und verhalten sich trotz der Polypropylenglykolblöcke ähnlich wie reine Polyethylenimine. Mit einem reinen Polypropylenglykol wurde hingegen ein sehr großer Randabstand und ein deutlich geringerer Flächenbedeckungsgrad erzielt.

B2) Verwendung als Benetzungshilfsmittel

Benetzungshilfsmittel sind Stoffe, die die Grenzflächenspannung von Wasser oder anderen Flüssigkeiten so weit herabsetzen, dass diese Flüssigkeiten in poröse Körper
 5 eindringen und diese unter Verdrängung der Luft benetzen und durchtränken können. Als Benetzungshilfsmittel werden üblicherweise Tenside verwendet.

In den folgenden Versuchen wurde die Verwendung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere als Benetzungshilfsmittel für Zement untersucht. Beim Anmischen von Zement
 10 ist eine möglichst schnelle Benetzung des Zements mit Wasser erwünscht. Gleichzeitig ist es aber unerwünscht, dass zugesetzte Benetzungshilfsmittel dazu führen, dass die Zementmasse schäumt.

Allgemeine Versuchsvorschrift:

15 In ein Reagenzglas (Durchmesser 1 cm) wurden 44 g Zement (Portlandzement PZ 35F) gefüllt (ergibt eine Füllhöhe von 14 cm) und mit jeweils 10 ml einer 0,1% igen Lösung der zu testenden Substanzen in Wasser überschichtet. Es wurde jeweils die Zeit bis zur vollständigen Aufnahme der 10 ml in der Zementschicht bestimmt. Mit einem
 20 Lineal wurde weiterhin die Eindringtiefe der Lösung in die Zementschicht in Abhängigkeit der Zeit vermessen.

Zum Vergleich wurden vollentsalztes Wasser ohne Zusatz von Hilfsmitteln sowie drei verschiedene Lösungen handelsüblicher Tenside verwendet.

25

Die Ergebnisse sind in Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Polymer gemäß	Zeit [min]
Beispiel 1	12
Beispiel 2	10
Beispiel 3	17
Beispiel 4	13
Beispiel 5	10
Vergleich	
Nur Wasser	17
Polyethylenglykol 300 g/mol	22
Fettalkoholalkoxylat	25
ethoxylierter C ₁₃ -Oxoalkohol (8 Ethoxyeinheiten)	25

Tabelle 2: Zeit bis zur vollständigen Aufnahme der 10 ml in der Zementschicht

Zeit [min]	Eindringtiefe [cm]							
	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	nur H ₂ O	Tensid 1	Tensid 2
0,5	1,9	2	2	2,5	2	0,5	2,5	1,5
1	2,3	2,7	2,9	2,8	3,3	2,5	2,8	2,3
1,5	2,7	3,4	3,3	3,2	3,7	3	3	2,5
2	3,3	4	3,7	3,7	4,3	3,5	3,1	2,7
10	7	8	6,7	5,5	8	6,3	5,3	4,7
11	7,3	8,8	6,9	5,8	8,3	6,5	5,5	5
12	7,5	9	7,2	6,9	8,7	6,8	5,8	5,2
13	7,7	9,3	7,5	6,9	8,9	7	5,9	5,4
14	7,9	9,4	7,9	7,1	9	7,3	6,1	5,6
15	8	9,5	8,1	7,1	9,2	7,7	6,3	5,8
16	8,2	9,5	8,3	7,3	9,3	8	6,5	6,1
17	8,5	9,7	8,5	7,3	9,5	8,3	6,7	6,3
18	8,7	9,9	8,8	7,7	9,5	8,5	6,8	6,5
19	8,9	9,9	9,3	8,5	9,5	8,8	6,8	6,8
20	8,9	10	9,3	8,5	9,6	9	7	6,9
25	9	10,3	9,5	9,2	9,9	9,3	7,8	8,5
30	9,5	10,5	10	9,8	10,1	9,5	8,5	8,8

Tabelle 3: Test des Benetzungsverhaltens von Zement Tensid 1: Fettsäurealkoxyolat Tensid 2: ethoxylierter C₁₃-Oxoalkohol (8 Ethoxyeinheiten)

B3) Bestimmung des Schäumvermögens

Die Bestimmung des Schäumvermögens wurde gemäß dem Lochscheiben - Schlagverfahren (DIN EN 12728) durchgeführt.

5

Als Maß für das Schäumvermögen gilt das Volumen des unter den Bedingungen dieser Prüfvorschrift erzeugten Schaumes.

Geräte:

10 Messzylinder (1000 ml)

Lochscheiben - Schaumstempel (Lochscheibendurchmesser: ca. 5,5 cm)

Durchführung:

15 Es wird eine Lösung aus 10 g/l der zu prüfenden Substanz in vollentsalztem Wasser hergestellt und 200 ml davon in den Messzylinder eingefüllt. Der Schaum wird durch 30- maliges (jeweils 1 s) Schlagen mit dem Schaumstempel erzeugt. Das Schaumvolumen wird sofort nach Beendigung des Versuchs sowie nochmals weitere 30 Sekunden nach Beendigung des Schlagens gemessen.

20 Auswertung:

1.) ml Schaum = [Gesamtvolumen (Schaum + Lösung)] - 200 ml (Probelösung)

2.) Schaumvolumen bezogen auf das Schaumvolumen einer Vergleichslösung:

$$V_2/V_1 \cdot 100 = V_s$$

25

V_s = Schaumvolumen in %, bezogen auf das Schaumvolumen der Vergleichslösung

V_1 = Schaumvolumen der Vergleichslösung in ml

V_2 = Schaumvolumen der Probelösung in ml

30 Zu Vergleichszwecken wurden 3 handelsübliche Tenside eingesetzt, sowie ein Gemisch aus einem erfindungsgemäßen Blockcopolymer und einem Tensid eingesetzt.

Die Testergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Polymer gemäß	Konzentration des Polymer [%]	Schaumvolumen [ml]	
		sofort	nach 30 s
Beispiel 1	5	60	20
Beispiel 2	5	50	30
Beispiel 3	5	50	15
Beispiel 4	5	60	10
Beispiel 5	5	20	0
Vergleich			
Fettalkoholalkoxylat	2	570	540
ethoxylierter C ₁₃ -Oxoalkohol (8 Ethoxyeinheiten)	2	1200	1200
Na-Salz von Dodecylbenzolsulfonat	2	600	600
Na-Salz von Dodecylbenzolsulfonat + Polymer aus Beispiel 5	2 1	600	600

Tabelle 4: Testergebnisse Schaumverhalten

5

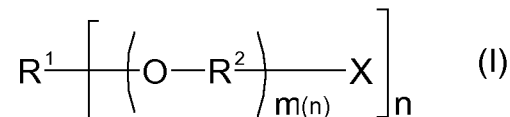
Bewertung der Versuchsreihen B2 und B3:

10 Alle Polymere und die oberflächenaktiven Tenside sind in der Anfangszeit von < 30sec signifikant schneller netzend als Wasser alleine. Die Polymere zeigen eine bessere Durchdringung über den ganzen Zeitkorridor. Die 10 ml Lösung werden bei den Polymeren gemäß den Beispielen 1, 2, 4 und 5 schneller aufgenommen.

15 Die Schäumversuche zeigen, dass die erfindungsgemäßen Blockcopolymere im Gegensatz zu Tensiden nicht schäumen. Unerwünschtes Schäumen von Zementmischungen wird somit vermieden. Sie sind aber keine Schaumdämpfer, wie man an dem Gemisch aus Tensid und Blockcopolymer sieht.

Patentansprüche

1. Blockcopolymere umfassend Polyalkylenimin- sowie Polyalkylenoxideinheiten, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um genau einen geradkettigen oder verzweigten Polyalkylenoxiddblock sowie mindestens einen terminal angeordneten Polyalkyleniminblock handelt, wobei die Blockcopolymere die allgemeine Formel (I)

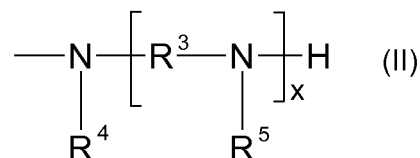


10

aufweisen, und die Reste R^1 , R^2 , X sowie n und m die folgende Bedeutung haben:

- n : eine natürliche Zahl von mindestens 1,
 R^1 : ein n -wertiger Kohlenwasserstoffrest, welcher n bis $20\ n$ Kohlenstoffatome aufweist,
 R^2 : unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 $m(n)$: eine Zahl von mindestens 1, wobei die Summe m über alle Zahlen $m(n)$ eines Blockcopolymers mindestens 2 ergibt,
 X : ein Polyalkyleniminrest der allgemeinen Formel (II)

20

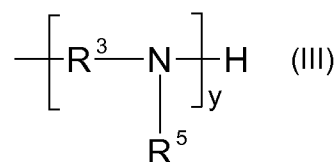


wobei die R^3 , R^4 , R^5 die folgende Bedeutung haben:

25

- R^3 : unabhängig voneinander 1,2-Alkylreste der allgemeinen Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^6)-$, wobei R^6 für Wasserstoff oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest steht,
 R^4 : unabhängig voneinander ein Rest der Formel (III)

30

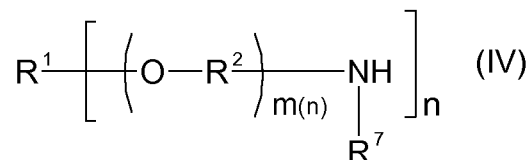


oder ein Rest R^7 , wobei R^7 für Wasserstoff oder einen C_1 - bis C_{10} -Alkylrest steht,

R⁵: unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Rest der Formel (III),

wobei die Indices x und y jeweils mindestens den Wert von 1 aufweisen, und die Gesamtzahl z aller im Blockcopolymer vorhandenen Alkylenimineinheiten der Formeln (II) und (III) 2 n bis 30000 beträgt.

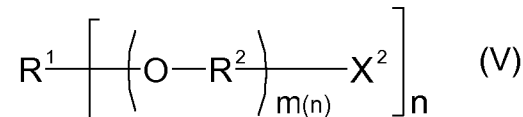
2. Blockcopolymere gemäß Anspruch 1 mit der Maßgabe, dass das Verhältnis $z / m \geq 1$ ist.
3. Blockcopolymere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R³ um einen 1,2-Ethylenrest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ handelt.
4. Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass n für 2 bis 6 steht.
5. Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R⁴ für H oder einen Rest der Formel (III) steht.
6. Blockcopolymer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R³ um einen 1,2-Propylenrest $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ handelt.
7. Blockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Summe aus x und y 5 bis 100 beträgt.
8. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyetheramin der allgemeinen Formel (IV)



mit mindestens 2n Einheiten Alkylenimin umgesetzt, wobei die R¹, R², R⁷, m(n) und n jeweils die oben definierte Bedeutung haben.

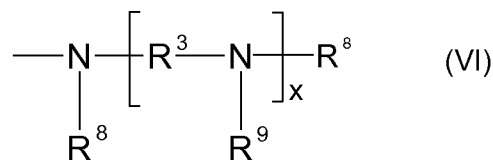
9. Verwendung von Blockcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Haftvermittler.
10. Verwendung von Blockcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Beschichten von Oberflächen.

11. Verwendung von Blockcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Härter in Epoxyharzen.
12. Verwendung von Blockcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Benetzungshilfsmittel.
13. Modifizierte Blockcopolymere umfassend modifizierte Polyalkylenimin- sowie Polyalkylenoxideinheiten, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um genau einen geradkettigen oder verzweigten Polyalkylenoxidblock sowie mindestens einen terminal angeordneten modifizierten Polyalkyleniminblock handelt, erhältlich durch Umsetzung von unmodifizierten Blockcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 mit mindestens einem Funktionalisierungsreagenz, welches zur Reaktion mit Aminogruppen befähigt ist.
14. Modifizierte Blockcopolymere gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Funktionalisierungsreagenz um ein Quaternisierungsreagenz handelt, und man die Polyalkylenimineinheiten ganz oder teilweise quaternisiert.
15. Blockcopolymere gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockcopolymere die allgemeine Formel (V)



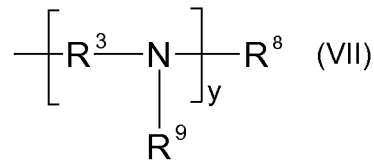
aufweisen,

- wobei R^1 , R^2 , $m(n)$ und n die oben definierte Bedeutung haben, und es sich ein X^2 um einen modifizierten Polyalkyleniminrest der allgemeinen Formel (VI)



- handelt, wobei R^3 die obige definierte Bedeutung hat und R^8 und R^9 die folgende Bedeutung haben:

R⁸: unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine Gruppe R¹⁰ oder ein Rest der Formel (VII)



5

R⁹: unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Gruppe R¹⁰ oder ein Rest der Formel (VII),

10

R¹⁰: eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von

- einer Gruppe der allgemeinen Formel $-(\text{CH}_2)_l\text{-R}^{11}$, wobei l für 1 oder 2 steht und R¹¹ für eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ bzw. jeweils deren Salzen, $-\text{OH}$ oder mindestens eine Ethereinheit umfassenden Gruppen,

15

- einer Gruppe der allgemeinen Formel $-\text{C}(\text{O})\text{NH-R}^{14}$, wobei es sich bei R¹⁴ um einen aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen handelt, oder

20

- einer Gruppe der allgemeinen Formel $-\text{C}(\text{O})\text{-R}^{14}$,

wobei x und y die oben definierte Bedeutung haben,

25

mit der Maßgabe, dass es sich bei wenigstens einer der in einem modifizierten Blockcopolymer (V) vorkommenden Gruppen R⁸ und/oder R⁹ um eine Gruppe R¹⁰ handelt.

30

16. Modifizierte Blockcopolymere gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den funktionellen Gruppen R¹⁰ um funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{CH}_2\text{-COOH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$ -bzw. Salze davon- oder um Alkoxygruppen der allgemeinen Formel $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^{12})\text{-O})_z\text{-R}^{13}$ handelt, wobei es sich bei R¹² unabhängig voneinander um Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl und bei R¹³ um einen Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen handelt.

35

17. Modifizierte Blockcopolymere gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Anzahl der Substituenten R¹⁰ bezüglich der Gesamtzahl der aller vorhandenen Substituenten R⁸ und R⁹ 10 bis 90 % beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/062984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G65/333 C08G73/02

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)
 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 practical, 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	DE 24 01 930 A1 (BP BENZIN UND PETROLEUM AG) 24 July 1975 (1975-07-24) page 9; claim 1	1,3,5,6, 12
X	US 3 236 895 A (MALCOLM LEE JOHN ET AL) 22 February 1966 (1966-02-22) claim 1; example 7	1-7,11
X	US 4 247 301 A (HONNEN LEWIS R) 27 January 1981 (1981-01-27) example 1 column 7, lines 7-9	1-3,5-7, 11
X	US 4 436 891 A (UMEDA ARIHIKO [JP] ET AL) 13 March 1984 (1984-03-13) claim 1	1-8,11
	-/--	

☒ 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 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

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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 Januar 2009

Date of mailing of the international search report

05/02/2009

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

Lanz, Sandra

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/062984

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/031264 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; SATO ISAO [JP]; INAOKA TORU [JP]; SUZU) 15 April 2004 (2004-04-15) examples 10,13 -----	1-12
X	EP 0 780 419 A (HOLLAND BIOMATERIALS GROUP B V [NL]) 25 June 1997 (1997-06-25) page 4, lines 50-57 -----	1-7,9-17
X	EP 0 434 223 A (ARCO CHEM TECH [US]) 26 June 1991 (1991-06-26) claim 1 -----	13-17
X	CAETER VAN P ET AL: "SYNTHESIS AND BULK PROPERTIES OF POLY(TETRAHYDROFURAN)-POLY(2-METHYL-2-OXAZOLINE) ABA TRIBLOCK COPOLYMERS" POLYMER BULLETIN, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, vol. 39, no. 5, 1 November 1997 (1997-11-01), pages 589-596, XP000724244 ISSN: 0170-0839 compound IV -----	13-17
X	EP 0 450 724 A (STAMICARBON [NL]) 9 October 1991 (1991-10-09) page 3, lines 2-10 -----	13-17
X	IONESCU-VASII ET AL: "Synthesis and characterization of new block copolymer electrolytes with solvating affinities for different cations" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 176, no. 37-38, 30 November 2005 (2005-11-30), pages 2769-2775, XP005122060 ISSN: 0167-2738 figure 2 -----	13-17
X	MIYAMOTO M ET AL: "Synthesis of poly[(N-acylethylenimine)-b-(ethylene oxide)] and its antielectrostatic property" EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD, OXFORD, GB, vol. 19, no. 10-11, 1 January 1983 (1983-01-01), pages 955-961, XP024051692 ISSN: 0014-3057 [retrieved on 1983-01-01] page 956 ----- -/--	13-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/062984

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	B. BRISSAULT ET AL.: "Synthesis, Characterization, and Gene Transfer Application of Poly(ethylene glycol-b-ethylenimine) with high molar mass polyamine block" BIOMACROMOLECULES, vol. 7, no. 10, 2006, pages 2863-2870, XP002509813 figure 1 -----	13-17
X	Z. ZHONG ET AL: "Low molecular weight linear polyethylenimine-b-poly(ethylene glycol)-b-polyethylenimine triblock copolymers: Synthesis, characterization, and in vitro gene transfer properties" BIOMACROMOLECULES, vol. 6, 2005, pages 3440-3448, XP002509814 Schema 1 -----	13-17
X	SANG CHEON LEE ET AL.: "Block-Selective Polypseudorotaxane Formation in PEI-b-PEG-b-PEI Copolymers via pH Variation" MACROMOLECULES, vol. 37, no. 20, 2004, pages 7464-7468, XP002509876 Schema 1 -----	1-7,9-17
X	HAK SOO CHOI ET AL.: "One-Pot Synthesis of a Polyrotaxane via Selective Threading of a PEI-b-PEG-b-PEI Copolymer" MACROMOLECULAR BIOSCIENCE, vol. 6, no. 6, 2006, pages 420-424, XP002509877 figure 1 -----	1-7,9-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/062984

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2401930	A1	24-07-1975	AT 349593 B 10-04-1979
		BE 824447 A1 16-07-1975	
		FR 2257623 A1 08-08-1975	
		GB 1464341 A 09-02-1977	
		IT 1028388 B 30-01-1979	
		NL 7500459 A 18-07-1975	
US 3236895	A	22-02-1966	NONE
US 4247301	A	27-01-1981	NONE
US 4436891	A	13-03-1984	EP 0074798 A1 23-03-1983
		JP 58047015 A 18-03-1983	
WO 2004031264	A	15-04-2004	AU 2003267822 A1 23-04-2004
		EP 1546241 A1 29-06-2005	
		JP 2004123916 A 22-04-2004	
		US 2008103270 A1 01-05-2008	
EP 0780419	A	25-06-1997	CA 2193562 A1 23-06-1997
EP 0434223	A	26-06-1991	CA 2030571 A1 23-05-1991
		JP 3177426 A 01-08-1991	
EP 0450724	A	09-10-1991	NL 9000762 A 16-10-1991

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G65/333 C08G73/02

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	DE 24 01 930 A1 (BP BENZIN UND PETROLEUM AG) 24. Juli 1975 (1975-07-24) Seite 9; Anspruch 1 -----	1,3,5,6, 12
X	US 3 236 895 A (MALCOLM LEE JOHN ET AL) 22. Februar 1966 (1966-02-22) Anspruch 1; Beispiel 7 -----	1-7,11
X	US 4 247 301 A (HONNEN LEWIS R) 27. Januar 1981 (1981-01-27) Beispiel 1 Spalte 7, Zeilen 7-9 -----	1-3,5-7, 11
X	US 4 436 891 A (UMEDA ARIHIKO [JP] ET AL) 13. März 1984 (1984-03-13) Anspruch 1 -----	1-8,11
	-/--	



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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/02/2009

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

Lanz, Sandra

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/031264 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]; SATO ISAO [JP]; INAOKA TORU [JP]; SUZU) 15. April 2004 (2004-04-15) Beispiele 10,13 -----	1-12
X	EP 0 780 419 A (HOLLAND BIOMATERIALS GROUP B V [NL]) 25. Juni 1997 (1997-06-25) Seite 4, Zeilen 50-57 -----	1-7,9-17
X	EP 0 434 223 A (ARCO CHEM TECH [US]) 26. Juni 1991 (1991-06-26) Anspruch 1 -----	13-17
X	CAETER VAN P ET AL: "SYNTHESIS AND BULK PROPERTIES OF POLY(TETRAHYDROFURAN)-POLY(2-METHYL-2-OXAZOLINE) ABA TRIBLOCK COPOLYMERS" POLYMER BULLETIN, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, Bd. 39, Nr. 5, 1. November 1997 (1997-11-01), Seiten 589-596, XP000724244 ISSN: 0170-0839 Verbindung IV -----	13-17
X	EP 0 450 724 A (STAMICARBON [NL]) 9. Oktober 1991 (1991-10-09) Seite 3, Zeilen 2-10 -----	13-17
X	IONESCU-VASII ET AL: "Synthesis and characterization of new block copolymer electrolytes with solvating affinities for different cations" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 176, Nr. 37-38, 30. November 2005 (2005-11-30), Seiten 2769-2775, XP005122060 ISSN: 0167-2738 Abbildung 2 -----	13-17
X	MIYAMOTO M ET AL: "Synthesis of poly[(N-acylethylenimine)-b-(ethylene oxide)] and its antielectrostatic property" EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, Bd. 19, Nr. 10-11, 1. Januar 1983 (1983-01-01), Seiten 955-961, XP024051692 ISSN: 0014-3057 [gefunden am 1983-01-01] Seite 956 -----	13-17
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	B. BRISSAULT ET AL.: "Synthesis, Characterization, and Gene Transfer Application of Poly(ethylene glycol)-b-ethylenimine) with high molar mass polyamine block" BIOMACROMOLECULES, Bd. 7, Nr. 10, 2006, Seiten 2863-2870, XP002509813 Abbildung 1 -----	13-17
X	Z. ZHONG ET AL: "Low molecular weight linear polyethylenimine-b-poly(ethylene glycol)-b-polyethylenimine triblock copolymers: Synthesis, characterization, and in vitro gene transfer properties" BIOMACROMOLECULES, Bd. 6, 2005, Seiten 3440-3448, XP002509814 Schema 1 -----	13-17
X	SANG CHEON LEE ET AL.: "Block-Selective Polypseudorotaxane Formation in PEI-b-PEG-b-PEI Copolymers via pH Variation" MACROMOLECULES, Bd. 37, Nr. 20, 2004, Seiten 7464-7468, XP002509876 Schema 1 -----	1-7,9-17
X	HAK SOO CHOI ET AL.: "One-Pot Synthesis of a Polyrotaxane via Selective Threading of a PEI-b-PEG-b-PEI Copolymer" MACROMOLECULAR BIOSCIENCE, Bd. 6, Nr. 6, 2006, Seiten 420-424, XP002509877 Abbildung 1 -----	1-7,9-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/062984

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2401930	A1	24-07-1975	AT	349593 B	10-04-1979
			BE	824447 A1	16-07-1975
			FR	2257623 A1	08-08-1975
			GB	1464341 A	09-02-1977
			IT	1028388 B	30-01-1979
			NL	7500459 A	18-07-1975
US 3236895	A	22-02-1966	KEINE		
US 4247301	A	27-01-1981	KEINE		
US 4436891	A	13-03-1984	EP	0074798 A1	23-03-1983
			JP	58047015 A	18-03-1983
WO 2004031264	A	15-04-2004	AU	2003267822 A1	23-04-2004
			EP	1546241 A1	29-06-2005
			JP	2004123916 A	22-04-2004
			US	2008103270 A1	01-05-2008
EP 0780419	A	25-06-1997	CA	2193562 A1	23-06-1997
EP 0434223	A	26-06-1991	CA	2030571 A1	23-05-1991
			JP	3177426 A	01-08-1991
EP 0450724	A	09-10-1991	NL	9000762 A	16-10-1991