

(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  
19. Juni 2008 (19.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/071622 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)  
C08G 18/40 (2006.01) C08G 18/63 (2006.01)  
C08G 18/42 (2006.01) C08G 18/66 (2006.01)  
C08G 18/44 (2006.01) C08G 83/00 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063445

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Dezember 2007 (06.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
06125824.0 11. Dezember 2006 (11.12.2006) EP

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). SCHÖNFELDER, Daniel [DE/DE]; R4, 9, 68161 Mannheim (DE). EISENHARDT, Andrea [DE/DE]; Pagenstertweg 6, 49377 Vechta (DE). SCHÜTTE, Markus [DE/DE]; Kiwittstrasse 34 d, 49080 Osnabrück (DE).

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: HIGHLY ELASTIC FLEXIBLE POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung: HOCHELASTISCHE POLYURETHANWEICHSCHAUMSTOFFE

(57) Abstract: The present invention relates to a highly elastic flexible polyurethane foam, which can be obtained by mixing a) polyisocyanate with b) at least one higher molecular compound comprising at least two reactive hydrogen atoms, c) hyper-branched polyester c1) of the type  $A_xB_y$ , wherein x is at least 1,1 and y is at least 2,1, and/or hyper-branched polycarbonate c2), d) low molecular chain lengthening agents if applicable and/or cross-linking agents, e) catalyst, f) propellant and g) additional additives if applicable. The present invention further relates to a method for producing said flexible polyurethane foam and to the use of the inventive flexible polyurethane foam in the production of furniture, mattresses, orthopedic products, car seats, and other upholstery in the automotive sector.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen hochelastischen Polyurethanweichschaumstoff, erhältlich durch Vermischen von a) Polyisocyanat mit b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, c) hypervernetztem Polyester c1) des Typs  $A_xB_y$ , mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1, und/oder hypervernetztem Polycarbonat c2), d) gegebenenfalls niedermolekulares Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel, e) Katalysator, f) Treibmittel und g) gegebenenfalls sonstige Zusatzstoffe. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyurethanweichschaums und die Verwendung des erfindungsgemäßen Polyurethanweichschaumstoffs zur Herstellung von Möbeln, Matratzen, orthopädischen Produkten, Autositzen und anderen Polsterungen im Automobilbereich.

WO 2008/071622 A1

## Hochelastische Polyurethanweichschaumstoffe

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft hochelastische Polyurethanweichschaumstoffe, erhältlich durch Vermischen von a) Polyisocyanat mit b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, c) hyperverzweigtem Polyester c1) des Typs  $A_xB_y$ , mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1, und/oder hyperverzweigtem Polycarbonat c2), d) gegebenenfalls niedermolekulares Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel, e) Katalysator, f) Treibmittel und g) gegebenenfalls sonstige Zusatzstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Möbeln, Matratzen, Autositzen und anderen Polsterungen im Automobilbereich.

15 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 nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

20 Polyurethanweichschaumstoffe werden überwiegend zur Herstellung von Möbeln und Matratzen sowie für Autositze und Autoteppiche eingesetzt. Wichtige Eigenschaften für diese Anwendungen sind mechanische und mechanisch-dynamische Kenngrößen, wie Härte, Elastizität, Dehnung, Zugfestigkeit, Verlustmodul und Speichermodul. In Bezug auf die Härte und die Elastizität der Polyurethan-Weichschäume verhält es sich so, dass in der Regel eine Erhöhung der Elastizität zu einer Verringerung der Härte führt.

30 Für die meisten Anwendungen, wie beispielsweise Polsterungen für Sitze oder Matratzen existieren feste Vorgaben für die Härte. Ein besonderes Komfortmerkmal von Polyurethanweichschaumstoffen ist aber eine möglichst hohe Elastizität.

35 Ein weiterer wichtiger Parameter für Polyurethanweichschaumstoffe ist deren Dichte. Dabei ist man bestrebt, die Dichte aus Kosten- und Gewichtsgründen zu verringern, um möglichst wenig Material einzusetzen. Allerdings führt eine Verringerung der Dichte bei gleichbleibender Härte zu einer Verringerung der Elastizität.

40 Ein weiteres Komfortmerkmal für Polyurethanschaumstoffe, insbesondere bei deren Verwendung als Automobilsitze, ist die Vibrationsdämpfung.

Aus WO 03/062297 ist bekannt, dass dendritische Polyether zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen eingesetzt werden können und zu einer verbesserten Schaumstabilität bei geringer Dichte und hoher Stauchhärte führen.

- Aus WO 02/10247 ist es bekannt, zur Erhöhung der Härte und der Druckstabilität von Isocyanat-basierten Polymerschäumen bei gleichbleibender Dichte einen dendritischen Polyester als Additiv einzusetzen. Dabei kann es sich bei dem dendritischen Polymer
- 5 um jede Art von dendritischem Polymer handeln, wobei der Gehalt an aktiven Wasserstoffatomen größer als 3,8 mmol/g, die OH-Funktionalität größer 8 und das Polymer zu zumindest 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des dendritischen Polymers, mit einem Polyetherol mit einer OH-Zahl von weniger als 40 mischbar ist.
- 10 Ein Nachteil der bekannten dendritischen und hyperverzweigten Zusätze aus dem Stand der Technik ist, dass diese Zusätze zu überwiegend geschlossenzelligen Polyurethanschaumstoffen führen. Geschlossenzellige Polyurethanschaumstoffe aber weisen eine gegenüber offenzelligen Schäumen verminderte Elastizität auf. Weiter ist die Verarbeitung von geschlossenzelligen Polyurethanweichschaumstoffen schwierig, da
- 15 sich die in den Zellen enthaltenen Zellgase durch die Abkühlung des Schaums nach der Reaktion zusammenziehen, was zu einem unerwünschten Schrumpfen der Polyurethanschaumstoffe führt. Es ist zwar möglich, durch weitere Zusätze, wie beispielsweise Tenside, die Zellen des entstehenden Polyurethanschaumstoffs offen zu halten, allerdings sind diese Zusätze teuer und führen zu verschlechterten mechanischen Eigenschaften des Schaumstoffs. Weiter können diese Polyurethanschaumstoffe nur mit
- 20 speziellen Isocyanaten und Additiven hergestellt werden, da ansonsten Unverträglichkeiten auftreten, die dazu führen, dass Schaumdefekte auftreten oder der Schaum nicht herstellbar ist.
- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Polyurethanschaumstoffe zu liefern, die eine hohe Härte und dennoch eine hohe Elastizität aufweisen.
- Weiter war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche Polyurethanschaumstoffe zu liefern, die einen breiten Verarbeitungsbereich zeigen und als Blockweichschaumstoffe oder Formschaumstoffe herstellbar sind.
- 30
- Schließlich war es Aufgabe der Erfindung, Polyurethanschaumstoffe mit hohen Komforteigenschaften in Form von Dämpfungseigenschaften zu liefern, beispielsweise eine niedrige Transmission (Vibrationsdämpfung) bei der Resonanzfrequenz.
- 35
- Polyurethanweichschaumstoff im Sinn der Erfindung umfasst alle bekannten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, die Schaumstoffe gemäß DIN 7726 darstellen und eine Druckspannung bei 10 % Stauchung bzw. Druckfestigkeit nach DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 von 15 kPa und kleiner, vorzugsweise 1 bis 14 kPa und insbesondere 4 bis 14
- 40 kPa aufweisen. Vorzugsweise weisen Polyurethanweichschaumstoffe im Sinn der Erfindung eine Offenzelligkeit nach DIN ISO 4590 von vorzugsweise größer 85 %, besonders bevorzugt größer 90 % auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen elastischen Polyurethanweichschaumstoffe werden a) Polyisocyanat mit b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, c) hyperverzweigtem Polyester c1) des Typs  $A_xB_y$ , mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1, und/oder hyperverzweigtem Polycarbonat c2), d) gegebenenfalls niedermolekulares Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel, e) Katalysator f) Treibmittel und g) gegebenenfalls sonstige Zusatzstoffe zu einer Reaktionsmischung vermischt und zum Polyurethanweichschaumstoff ausgehärtet.

10

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundstoffe verwendete Polyisocyanatkomponente (a) umfasst alle zur Herstellung von Polyurethanen bekannten Polyisocyanate. Diese umfassen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen zwei- oder mehrwertigen Isocyanate sowie beliebige Mischungen daraus. Beispiele sind 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (Polymer-MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) oder dessen Oligomere, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder deren Mischungen, Tetramethylendiisocyanat oder dessen Oligomere, Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder dessen Oligomere, Naphthylendiisocyanat (NDI) oder Mischungen daraus.

Bevorzugt wird 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und höherkernigen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (Polymer-MDI), 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder deren Mischungen, Isophorondiisocyanat (IPDI) oder dessen Oligomere, Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder dessen Oligomere oder Mischungen der genannten Isocyanate verwendet. Die bevorzugt verwendeten Isocyanate können auch Uretdion-, Allophanat-, Uretonimin-, Harnstoff-, Biuret-, Isocyanurat- oder Iminooxadiazintriengruppen enthalten. Weitere mögliche Isocyanate sind beispielsweise im "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.2 und 3.3.2 angegeben.

Das Polyisocyanat (a) wird alternativ in Form von Polyisocyanatprepolymeren eingesetzt. Diese Polyisocyanatprepolymere sind erhältlich, indem vorstehend beschriebene Polyisocyanate (a-1), beispielsweise bei Temperaturen von 30 bis 100 °C, bevorzugt bei etwa 80 °C, mit Polyolen (a-2), zum Prepolymer umgesetzt werden. Vorzugsweise werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Prepolymere Polyole auf Basis von Polyestern, beispielsweise ausgehend von Adipinsäure, oder Polyether, beispielsweise ausgehend von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, verwendet.

40

Polyole (a-2) sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben im "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3. Auflage 1993, Kapitel 3.1. Bevorzugt werden als Polyole (a-2) höhermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, wie unter (b) beschrieben, eingesetzt.

5

In einer Ausführungsform kann zur Herstellung des Prepolymers auch hyperverzweigter Polyester c1) des Typs  $A_xB_y$ , mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1, und/oder hyperverzweigtes Polycarbonat c2), mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen als Bestandteil (a2) eingesetzt werden.

10

Gegebenenfalls können der Umsetzung zum Polyisocyanatprepolymer noch Kettenverlängerungsmittel (a-3) zugegeben werden. Als Kettenverlängerungsmittel (a-3) für das Prepolymer sind zwei- oder dreiwertige Alkohole, beispielsweise Dipropylenglykol und/oder Tripropylenglykol, oder die Addukte von Dipropylenglykol und/oder Tripropylenglykol mit Alkylenoxiden, bevorzugt Propylenoxid, geeignet.

15

Als höhermolekulare Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b) kommen die zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen üblichen und bekannten Verbindungen zum Einsatz.

20

Als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen (b) kommen bevorzugt Polyesteralkohole und/oder Polyetheralkohole mit einer Funktionalität von 2 bis 8, insbesondere von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4 und einem mittleren Äquivalentmolekulargewicht im Bereich von 400 bis 3000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 2500 g/mol, in Betracht.

25

Die Polyetheralkohole können nach bekannten Verfahren, zumeist durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen, oder durch Kondensation von Tetrahydrofuran, hergestellt werden. Als H-funktionelle Startsubstanzen kommen insbesondere multifunktionelle Alkohole und/oder Amine zum Einsatz. Bevorzugt eingesetzt werden Wasser, zweiwertige Alkohole, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, oder Butandiole, dreiwertige Alkohole, beispielsweise Glycerin oder Trimethylolpropan, sowie höherwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Zuckeralkohole, beispielsweise Sucrose, Glucose oder Sorbit. Bevorzugt eingesetzte Amine sind aliphatische Amine mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Propylendiamin, sowie Aminoalkohole, wie Ethanolamin oder Diethanolamin. Als Alkylenoxide werden vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt, wobei bei Polyetheralkoholen, die für die Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen verwendet werden, häufig am Kettenende ein Ethylenoxidblock angelagert wird. Als Katalysatoren bei der Anlagerung der Alkylenoxide kommen insbesondere basische Verbindungen zum Einsatz, wobei hier das Kaliumhydroxid die größte technische Bedeutung hat. Wenn der Gehalt

30

35

40

an ungesättigten Bestandteilen in den Polyetheralkoholen gering sein soll, können als Katalysatoren auch Di- oder Multimetallcyanidverbindungen, sogenannte DMC-Katalysatoren, eingesetzt werden. Es ist möglich, auch den zur Herstellung des Prepolymeren eingesetzten Polyetheralkohol in der Komponente b) einzusetzen.

5

Zur Herstellung von Weichschäumen und Integralschäumen werden insbesondere zwei- und/oder dreifunktionelle Polyetheralkohole eingesetzt.

Weiter können als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen Polyesterpolyole, beispielsweise herstellbar aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren. Vorzugsweise wird Adipinsäure eingesetzt. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden.

Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diole, insbesondere Mischungen aus 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B.  $\omega$ -Hydroxycaprinsäure und Hydroxybenzoesäuren. Vorzugsweise eingesetzt wird Dipropylenglykol.

Die Hydroxylzahl der Polyesteralkohole liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 40 und 100 mg KOH/g.

35

Als Polyole eignen sich ferner polymermodifizierte Polyole, vorzugsweise polymermodifizierte Polyesterole oder Polyetherole, besonders bevorzugt Ppropf-Polyether- bzw. Ppropf-Polyesterole, insbesondere Ppropf-Polyetherole. Bei einem polymermodifizierten Polyol handelt es sich um ein sogenanntes Polymerpolyol, welches üblicherweise einen Gehalt an, bevorzugt thermoplastischen, Polymeren von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 55 Gew.-% und insbesondere 40 bis 50 Gew.-%, aufweist.

40

Polymerpolyole sind beispielsweise in EP-A-250 351, DE 1 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 und DE 1 152 537 beschrieben und werden üblicherweise durch radikalische Polymerisation von geeigneten olefinischen Monomeren, beispielsweise Styrol, Acrylnitril, (Meth)Acrylaten, (Meth)Acrylsäure und/oder Acrylamid, in einem als Pfropfgrundlage dienenden Polyol, bevorzugt Polyesterol oder Polyetherol, hergestellt. Die Seitenketten entstehen im allgemeinen durch Übertragung der Radikale von wachsenden Polymerketten auf Polyole. Das Polymer-Polyol enthält neben den Propfcopolymerisaten überwiegend die Homopolymere der Olefine, dispergiert in unverändertem Polyol.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere Acrylnitril, Styrol, insbesondere ausschließlich Styrol verwendet. Die Monomere werden gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Monomere, eines Makromers, eines Moderators und unter Einsatz eines Radikal-Initiators, meist Azo- oder Peroxidverbindungen, in einem Polyesterol oder Polyetherol als kontinuierlicher Phase polymerisiert.

Ist in der höhermolekularen Verbindung b) Polymerpolyol enthalten, liegt dies vorzugsweise zusammen mit weiteren Polyolen vor, beispielsweise Polyetherolen, Polyesterolen oder Mischungen aus Polyetherolen und Polyesterolen. Besonders bevorzugt ist der Anteil an Polymerpolyol größer als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b). Die Polymerpolyole können beispielsweise, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente (b) in einer Menge von 7 bis 90 Gew.-%, oder von 11 bis 80 Gew.-% enthalten sein. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Polymerpolyol um Polymerpolyesterol oder Polymerpolyetherol.

Als hyperverzweigter Polyester c1) des Typs  $A_xB_y$ , wird im Sinn der Erfindung ein hyperverzweigter Polyester c1) des Typs  $A_xB_y$  eingesetzt, wobei

x mindestens 1,1 vorzugsweise mindestens 1,3, insbesondere mindestens 2  
y mindestens 2,1, vorzugsweise mindestens 2,5, insbesondere mindestens 3

beträgt. Solche hyperverzweigten Polyester sind beispielsweise in WO 2005/75563 offenbart.

Unter „hyperverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), von 10 bis 100 % vorzugsweise 10 bis 99.9 %, besonders bevorzugt 20 bis 99 %, insbesondere 20 – 95 % beträgt. Damit wird auch ein Dendrimer mit einem Verzweigungsgrad von 100% umfasst. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

Unter einem Polyester des Typs  $A_xB_y$  versteht man ein Kondensat der Moleküle A und B, wobei die Moleküle A funktionelle Gruppen funkt1) und die Moleküle B funktionelle Gruppen funkt2) aufweisen, die in der Lage sind, miteinander zu kondensieren. Dabei ist die Funktionalität der Moleküle A gleich x und die Funktionalität der Moleküle B gleich y. Beispielsweise sei ein Polyester aus Adipinsäure als Molekül A (funkt1 = COOH, x = 2) und Glycerin als Molekül B (funkt2 = OH; y = 3) genannt.

Selbstverständlich können als Einheiten A bzw. B auch Mischungen von verschiedenen Molekülen A mit gleicher funktioneller Gruppe und gleichen und / oder unterschiedlichen Funktionalitäten und verschiedenen Molekülen B mit gleicher funktioneller Gruppe und gleichen und/oder unterschiedlichen Funktionalitäten eingesetzt werden. Die Funktionalitäten x und y der Mischung ergeben sich dann durch Mittelung.

Insbesondere durch die nachfolgend beschriebenen Verfahren sind die erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polyester c1) erhältlich, indem man

(u) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen

oder

(v) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines anorganischen, metallorganischen oder niedermolekularen organischen Katalysators oder eines Enzyms umgesetzt. Die Umsetzung im Lösungsmittel ist das bevorzugte Herstellungsverfahren.

Hyperverzweigte Polyester c1) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise molekular und strukturell uneinheitlich. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.

Zu den nach Variante (u) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäure, Dodecan- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure, wobei die oben genannten Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus



C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl,  
5 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;  
10

Alkylengruppen wie Methylen oder Ethyliden oder

C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und  
15 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

Als beispielhafte Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure,  
20 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

Weiterhin gehören zu den nach Variante (u) umsetzbaren Dicarbonsäuren ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.  
25

Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen.

30 Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form ihrer Derivate einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- 35 - die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,  
40
- ferner Mono- und Divinylester sowie

- gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

5 Im Rahmen der bevorzugten Herstellung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

10 Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein.

15 Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise umsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerine oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit.

20 Nach Variante (v) umsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure sowie Mellitsäure.

25 Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich in der erfindungsgemäßen Reaktion entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- 30 - die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder die entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono-, Di- und Triester, ferner Mono-, Di- oder Trivinylester
- 35 - sowie gemischte Methylethylester.

40 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer ver-

schiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen, um den hyperverzweigten Polyester c1) zu erhalten.

Als Diöle für Variante (v) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise  
5 Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiole, Cyclohexandiole, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pina-  
10 col, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  oder Polypropylenglykole  $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und  $n = 4$  bis 25. Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in den vorstehend genannten Diölen auch durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

20

Die Molverhältnis der Moleküle A zu Molekülen B im  $\text{A}_x\text{B}_y$ -Polyester bei den Varianten (u) und (v) beträgt 4:1 bis 1:4, insbesondere 2:1 bis 1:2.

Die nach Variante (u) des Verfahrens umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können Hydroxylgruppen jeweils gleicher Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind hier auch mindestens trifunktionelle Alkohole, deren OH-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Reaktion mit mindestens einer Säuregruppe ein Reaktivitätsabfall, bedingt durch sterische oder elektronische Einflüsse, bei den restlichen OH-Gruppen induzieren lässt. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Tri-  
25 methylolpropan oder Pentaerythrit der Fall.

30

Die nach Variante (u) umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können aber auch Hydroxylgruppen mit mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten aufweisen.

35

Die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen kann dabei entweder auf chemischen (z.B. primäre/sekundäre/tertiäre OH Gruppe) oder auf sterischen Ursachen beruhen.

40

Beispielsweise kann es sich bei dem Triol um einen Alkohol handeln, welcher primäre und sekundäre Hydroxylgruppen aufweist, bevorzugtes Beispiel ist Glycerin.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (u) kann man Triol oder Mischungen von Triolen einsetzen, welche bis zu 50 mol-% (bezogen auf die Polyol-Mischung) difunktionelle oder monofunktionelle Alkohole enthalten können, jedoch wird bevorzugt in Abwesenheit von Diolen und monofunktionellen Alkoholen gearbeitet.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (v) kann man die Tricarbonsäuren oder deren Mischungen einsetzen, welche bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Säuremischung, difunktionelle oder monofunktionelle Carbonsäuren enthalten können, jedoch wird bevorzugt in Abwesenheit von Mono- oder Dicarbonsäuren gearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise lösemittelfrei oder in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind als Lösemittel in Abwesenheit von sauren Katalysatoren ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methylethylketon und Methylisobutylketon.

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt erfindungsgemäß mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%. Man kann auch Überschüsse an Lösemittel, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, einsetzen, beispielsweise das 1,01- bis 10-fache. Lösemittel-Mengen von mehr als dem 100-fachen, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, sind nicht vorteilhaft, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen der Reaktionspartner die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlich langen Umsetzungsdauern führt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens kann man in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv arbeiten, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å,  $MgSO_4$  und  $Na_2SO_4$ . Man kann auch während der Reaktion weiteres Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen. Man kann auch während der Reaktion gebildetes Wasser bzw. Alkohol abdestillieren und beispielsweise einen Wasserabscheider einsetzen.

Man kann das Verfahren in Abwesenheit von sauren Katalysatoren durchführen. Vorzugsweise arbeitet man in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder Gemischen aus mehreren sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysatoren.

5

Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH = 6, insbesondere = 5) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Al}(\text{OR})_3$  und Titanate der allgemeinen Formel  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  als saure anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus

10

$\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

15

$\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

20

Bevorzugt sind die Reste R in  $\text{Al}(\text{OR})_3$  bzw.  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

25

Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden  $\text{R}_2\text{SnO}$ , wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist, oder Di-n-butylzinn-dilaurat.

30

Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.

35

Man kann auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren einsetzen. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen.

40

Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Katalysator ein.

- 5 Das Verfahren zur Herstellung der hyperverzweigten Polyester c1) wird unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das heißt beispielsweise unter Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgas, unter denen insbesondere Argon zu nennen ist.

- 10 Das Verfahren zur Herstellung der hyperverzweigten Polyester c1) wird bei Temperaturen von 60 bis 200 °C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 130 bis 180 °C, insbesondere bis 150 °C oder darunter. Besonders bevorzugt sind maximale Temperaturen bis 145 °C, ganz besonders bevorzugt bis 135 °C.

- 15 Die Druckbedingungen des Verfahrens zur Herstellung der hyperverzweigten Polyester c1) sind an sich unkritisch. Man kann bei deutlich verringertem Druck arbeiten, beispielsweise bei 10 bis 500 mbar. Das Verfahren zur Herstellung der hyperverzweigten Polyester c1) kann auch bei Drücken oberhalb von 500 mbar durchgeführt werden. Bevorzugt ist aus Gründen der Einfachheit die Umsetzung bei Atmosphärendruck; möglich ist aber auch eine Durchführung bei leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis  
20 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drücken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

- 25 Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 10 Minuten bis 25 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden und besonders bevorzugt eine bis 8 Stunden.

- 30 Nach beendeter Reaktion zur Herstellung der hyperverzweigten Polyester c1) lassen sich die hyperverzweigten Polyester c1) leicht isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Katalysators und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

- 35 Weiterhin kann der hyperverzweigte Polyester c1) in Gegenwart von Enzymen oder Zersetzungsprodukten von Enzymen hergestellt gemäß DE-A 101 63163 werden.

- Es gehören die zur Herstellung der hyperverzweigten Polyester umgesetzten Dicarbonsäuren nicht zu den sauren organischen Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung.

- 40 Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geolrichum viscosum*, *Geotrichum*

candidum, Mucor javanicus, Mucor mihei, pig pancreas, pseudomonas spp., pseudomonas fluorescens, Pseudomonas cepacia, Rhizopus arrhizus, Rhizopus delemar, Rhizopus niveus, Rhizopus oryzae, Aspergillus niger, Penicillium roquefortii, Penicillium camembertii oder Esterase von Bacillus spp. und Bacillus thermoglucosidasius.

- 5 Besonders bevorzugt ist Candida antarctica Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

Bevorzugt setzt man das Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, 10 beispielsweise aus Kurt Faber, „Biotransformations in organic chemistry“, 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 „Immobilization“, Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

- 15 Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien.

Das Verfahren zur Herstellung des hyperverzweigten Polyesters c1) unter Verwendung 20 eines Enzyms oder Zersetzungsprodukten von Enzymen wird bei Temperaturen über 60°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100°C oder darunter. Bevorzugt sind Temperaturen bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 62 bis 75°C und noch mehr bevorzugt von 65 bis 75°C.

25 Das Verfahren zur Herstellung des hyperverzweigten Polyesters c1) unter Verwendung eines Enzyms oder Zersetzungsprodukten von Enzymen wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als 30 Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methylethylketon und Methylisobutylketon.

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt mindestens 5 Gew.-Teile, bezogen auf 35 die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 50 Gew.-Teile und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-Teile. Mengen von über 10 000 Gew.-Teile Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

40

Das Verfahren zur Herstellung des hyperverzweigten Polyesters c1) unter Verwendung eines Enzyms oder Zersetzungsprodukten von Enzymen wird bei Drücken oberhalb

von 500 mbar durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drücken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

5

Die Umsetzungsdauer des Verfahrens zur Herstellung des hyperverzweigten Polyesters c1) unter Verwendung eines Enzyms oder Zersetzungsprodukten von Enzymen beträgt üblicherweise 4 Stunden bis 6 Tage, bevorzugt 5 Stunden bis 5 Tage und besonders bevorzugt 8 Stunden bis 4 Tage.

10

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hyperverzweigten Polyester c1) isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Enzyms und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

15

Als hyperverzweigter Polyester c1) wird vorzugsweise ein hyperverzweigter Polyester c1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 100 bis 15000, vorzugsweise von 200 bis 12000 und insbesondere von 500 bis 10000 g/mol auf, gemessen mit GPC, kalibriert mit Polymethacrylmethacrylat (PMMA) Standard.

20

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße hyperverzweigte Polyester c1) eine OH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise 1 bis 500, insbesondere von 20 bis 500 mg KOH/g Polyester gemäß DIN 53240 auf sowie bevorzugt eine COOH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise von 1 bis 500 und insbesondere von 2 bis 500 mg KOH/g Polyester.

25

Die Glastemperatur  $T_g$  des hyperverzweigten Polyesters c1) beträgt vorzugsweise von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $140^\circ\text{C}$  und insbesondere von  $-50$  bis  $100^\circ\text{C}$  (mittels DSC, nach DIN 53765).

30

Insbesondere solche hyperverzweigten Polyester c1) sind bevorzugt, in denen mindestens eine OH- bzw. COOH-Zahl größer 0, vorzugsweise größer 0,1 und insbesondere größer 0,5 ist.

Als hyperverzweigtes Polycarbonat c2) können alle bekannten Polycarbonate, die den oben definierten Verzweigungsgrad aufweisen, eingesetzt werden. Hyperverzweigte Polycarbonate c2) weisen vorzugsweise eine OH-Zahl von 0 bis 600, besonders bevorzugt von 10 bis 550 und insbesondere von 50 bis 550 mg KOH/g Polycarbonat gemäß DIN 53240, Teil 2, auf. Solche hyperverzweigten Polycarbonate sind beispielsweise in WO 2005/075565 beschrieben.

40



Vorzugsweise weisen hyperverzweigte Polycarbonate c2) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes  $M_n$  von 100 bis 15000, vorzugsweise von 200 bis 12000 und insbesondere von 500 bis 10000 g/mol auf, gemessen mit GPC, geeicht mit PMMA-Standard.

- 5 Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  von hyperverzweigten Polycarbonaten c2) beträgt bevorzugt von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $+140$ , besonders bevorzugt von  $-60$  bis  $120^\circ\text{C}$  (gemäß DSC, DIN 53765).

- 10 Insbesondere beträgt die Viskosität bei  $23^\circ\text{C}$  gemäß DIN 53019 von 50 bis 200000, insbesondere von 100 bis 150000 und ganz besonders bevorzugt von 200 bis 100000 mPas.

Das hyperverzweigte Polycarbonat c2) ist vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

15

- aa) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (A) der allgemeinen Formel  $R[\text{O}(\text{CO})]_n\text{OR}$  mit mindestens einem aliphatischen, aliphatisch/aromatischen oder aromatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (K), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, und wobei die Reste R auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein können und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 darstellt, oder

25

- ab) Umsetzung von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit o.g. Alkohol (B) unter Chlorwasserstoffeliminierung

30

sowie

- b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hyperverzweigten Polycarbonat,

35

wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.

40

Als Ausgangsmaterial kann Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen eingesetzt werden, wobei organische Carbonate bevorzugt sind.

Bei den Resten R der als Ausgangsmaterial eingesetzten organischen Carbonate (A) der allgemeinen Formel  $RO(CO)_nOR$  handelt es sich jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen-. Die beiden Reste R können auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt um einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, oder um einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest.

Insbesondere werden einfache Carbonate der Formel  $RO(CO)_nOR$  eingesetzt; n beträgt vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1.

Dialkyl- oder Diarylcarbonate können zum Beispiel hergestellt werden aus der Reaktion von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkoholen, vorzugsweise Monoalkoholen mit Phosgen. Weiterhin können sie auch über oxidative Carbonylierung der Alkohole oder Phenole mittels CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder  $NO_x$  hergestellt werden. Zu Herstellmethoden von Diaryl- oder Dialkylcarbonaten siehe auch „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische, aromatisch/aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dixylylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat oder Didodecylcarbonat.

Beispiele für Carbonate, bei denen n größer 1 ist, umfassen Dialkyldicarbonat, wie Di(-t-butyl)dicarbonat oder Dialkyltricarbonat wie Di(-t-butyl)tricarbonat).

Bevorzugt werden aliphatische Carbonate eingesetzt, insbesondere solche, bei denen die Reste 1 bis 5 C-Atome umfassen, wie zum Beispiel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat oder Diisobutylcarbonat.

Die organischen Carbonate werden mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist oder Gemischen zweier oder mehrerer verschiedener Alkohole umgesetzt.

Beispiele für Verbindungen mit mindestens drei OH-Gruppen umfassen Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerine, Bis(tri-methylolpropan), Tris(hydroxymethyl)isocyanurat,

- Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Phloroglucinol, Trihydroxytoluol, Trihydroxydimethylbenzol, Phloroglucide, Hexahydroxybenzol, 1,3,5-Benzoltrimethanol, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)methan, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)ethan, Bis(tri-methylolpropan) oder Zucker, wie zum Beispiel Glucose, tri- oder höherfunktionelle Polyetherole auf Basis tri- oder höherfunktioneller Alkohole und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Polyesterole. Dabei sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid oder Propylenoxid besonders bevorzugt.
- 10 Diese multifunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen (B') eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)methan, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)ethan, 2,2-Bis(4-Hydroxycyclohexyl)propan, 1,1'-Bis(4-Hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxyphenyl, Bis-(4-Bis(hydroxyphenyl)sulfid, Bis(4-Hydroxyphenyl)sulfon, Bis(hydroxymethyl)benzol, Bis(hydroxymethyl)toluol, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, Bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexan, Dihydroxybenzophenon, difunktionelle Polyetherpolyole auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemische, Polytetrahydrofuran, Polycaprolacton oder Polyesterole auf Basis von Diolen und Dicarbonsäuren.
- 25 Die Diolen dienen zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polycarbonates. Falls difunktionelle Alkohole eingesetzt werden, wird das Verhältnis von difunktionellen Alkoholen (B') zu den mindestens trifunktionellen Alkoholen (B) vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polycarbonates festgelegt. Im Regelfalle beträgt die Menge des oder der Alkohole (B') 0 bis 50 mol-% bezüglich der Gesamtmenge aller Alkohole (B) und (B') zusammen. Bevorzugt beträgt die Menge 0 bis 45 mol-%, besonders bevorzugt 0 bis 35 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0 bis 30 mol-%.
- 30 Die Reaktion von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch erfolgt in der Regel unter Eliminierung von Chlorwasserstoff, die Reaktion der Carbonate mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polycarbonat c2) erfolgt unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder Phenols aus dem Carbonat-Molekül.
- 40 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten hyperverzweigten Polycarbonate c2) sind nach der Reaktion, also ohne weitere Modifikation, mit Hydroxylgruppen und/oder mit Carbonatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in verschiedenen Lösemit-

teln, zum Beispiel in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Aceton, 2-Butanon, Essigester, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

5

Unter einem hyperverzweigten Polycarbonat c2) ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Carbonatgruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder seitenständig weiterhin mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, mehr bevorzugt mindestens zehn funktionelle Gruppen aufweist. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Carbonatgruppen und/oder um OH-Gruppen. Die Anzahl der end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht beschränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen unerwünschte Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslichkeit, aufweisen. Die hyperverzweigten Polycarbonate c2) weisen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht mehr als 100 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen auf.

Bei der Herstellung der hyperverzweigten Polycarbonate c2) ist es notwendig, das Verhältnis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu Phosgen oder Carbonat so einzustellen, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt, im weiteren als Kondensationsprodukt (K) bezeichnet, im Mittel entweder eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe enthält. Die einfachste Struktur des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat (A) und einem Di- oder Polyalkohol (B) ergibt dabei die Anordnung  $XY_n$  oder  $X_nY$ , wobei X eine Carbonatgruppe, Y eine Hydroxyl-Gruppe und n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. Die reaktive Gruppe, die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im folgenden generell als „fokale Gruppe“ bezeichnet.

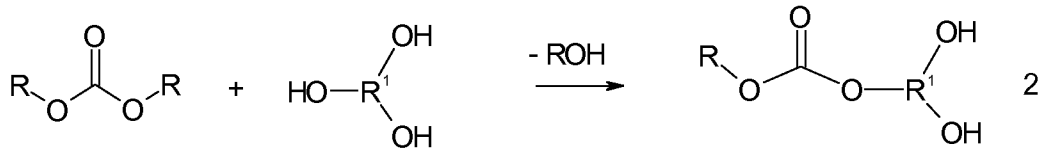
30

Liegt beispielsweise bei der Herstellung des einfachsten Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem zweiwertigen Alkohol das Umsetzungsverhältnis bei 1:1, so resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 1.

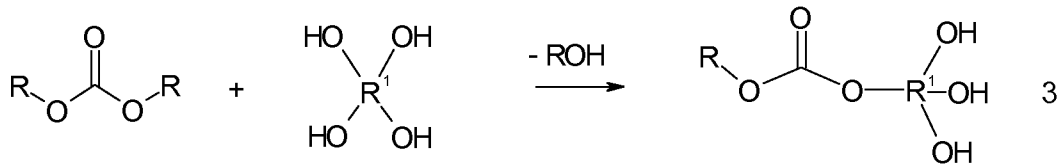


35

Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs  $XY_2$ , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.



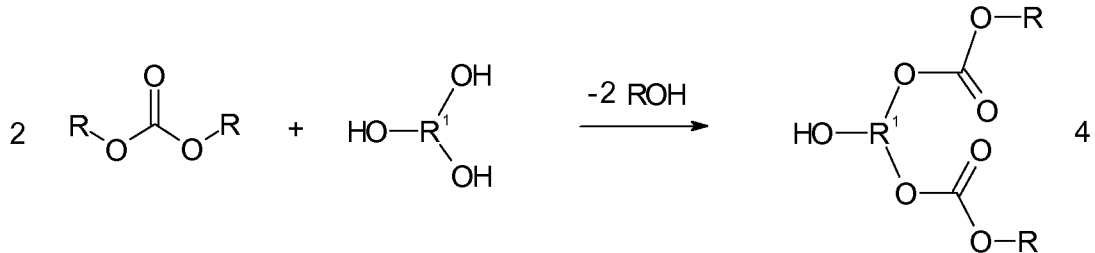
Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY<sub>3</sub>, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 3. Fokale



5 Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

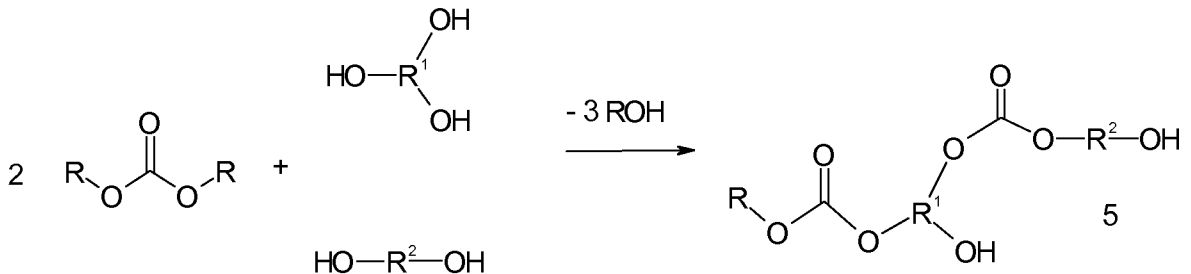
In den Formeln 1 bis 3 hat R die eingangs definierte Bedeutung und R<sup>1</sup> steht für einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

10 Weiterhin kann die Herstellung des Kondensationsprodukts (K) zum Beispiel auch aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 4, erfolgen, wobei das Umsetzungsverhältnis bei molar 2:1 liegt. Hier resultiert im Mittel ein Molekül des Typs X<sub>2</sub>Y, fokale Gruppe ist hier eine OH-Gruppe. In der



Formel 4 haben R und R<sup>1</sup> die gleiche Bedeutung wie in den Formeln 1 bis 3.

15 Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z.B. ein Dicarbonat oder ein Diol gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie beispielsweise in der allgemeinen Formel 5 veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mittel



ein Molekül des Typs XY<sub>2</sub>, fokale Gruppe ist eine Carbonatgruppe.

In Formel 5 bedeutet R<sup>2</sup> einen organischen, bevorzugt aliphatischen Rest, R und R<sup>1</sup> sind wie vorstehend beschrieben definiert.

Es können auch mehrere Kondensationsprodukte (K) zur Synthese eingesetzt werden. Hierbei können einerseits mehrere Alkohole beziehungsweise mehrere Carbonate eingesetzt werden. Weiterhin lassen sich durch die Wahl des Verhältnisses der eingesetzten Alkohole und der Carbonate bzw. der Phosgene Mischungen verschiedener Kondensationsprodukte unterschiedlicher Struktur erhalten. Dies sei am Beispiel der Umsetzung eines Carbonates mit einem dreiwertigen Alkohol beispielhaft erläutert. Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 1:1 ein, wie in (II) dargestellt, so erhält man ein Molekül  $XY_2$ . Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 2:1 ein, wie in (IV) dargestellt, so erhält man ein Molekül  $X_2Y$ . Bei einem Verhältnis zwischen 1:1 und 2:1 erhält man eine Mischung von Molekülen  $XY_2$  und  $X_2Y$ .

Die beispielhaft in den Formeln 1 – 5 beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (K) reagieren erfindungsgemäß bevorzugt intermolekular unter Bildung von hochfunktionellen Polykondensationsprodukten, im folgenden Polykondensationsprodukte (P) genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (K) und zum Polykondensationsprodukt (P) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, bevorzugt bei 60 bis 160 °C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt. Der bei der Reaktion freiwerdende monofunktionelle Alkohol ROH oder das Phenol, kann zur Beschleunigung der Reaktion destillativ, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden.

Falls Abdestillieren vorgesehen ist, ist es regelmäßig empfehlenswert, solche Carbonate einzusetzen, welche bei der Umsetzung Alkohole ROH mit einem Siedepunkt von weniger als 140°C freisetzen.

Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren oder Katalysatormischungen zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind Verbindungen, die zum Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen katalysieren, zum Beispiel Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, vorzugsweise des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, tertiäre Amine, Guanidine, Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen, weiterhin sogenannte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, wie zum Beispiel in der DE 10138216 oder in der DE 10147712 beschrieben.

Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titan-tetrabutylat,

Titantetraisopropylat, Dibutylzinnnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt.

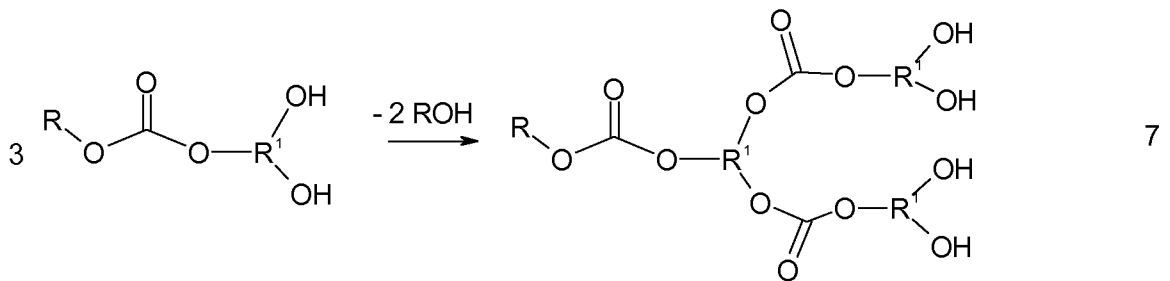
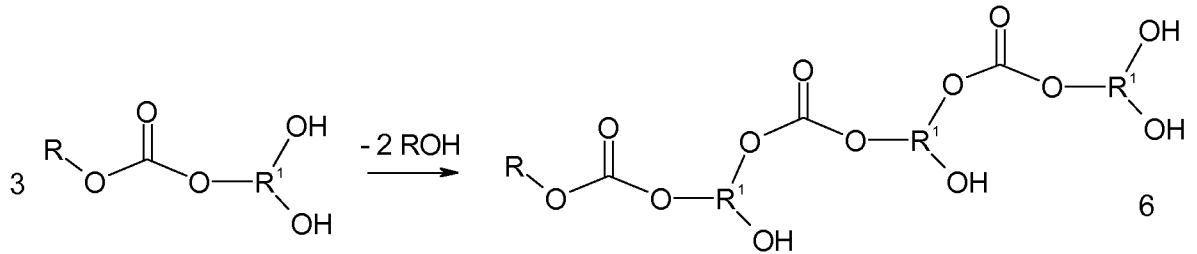
Die Zugabe des Katalysators erfolgt im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches.

Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen.

Die Kondensationsprodukte (K) bzw. die Polykondensationsprodukte (P), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.

Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (K) ist es möglich, dass aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) im Idealfall entweder eine Carbonatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (K) und dem Polykondensationsgrad.

Beispielsweise kann ein Kondensationsprodukt (K) gemäß der allgemeinen Formel 2 durch dreifache intermolekulare Kondensation zu zwei verschiedenen Polykondensationsprodukten (P), die in den allgemeinen Formeln 6 und 7 wiedergegeben werden, reagieren.



In Formel 6 und 7 sind R und R<sup>1</sup> wie vorstehend definiert.

5 Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (K) oder das Polykondensationsprodukt (P) lagerstabil ist.

10 Weiterhin kann man den Katalysator deaktivieren, bei basischen z.B. durch Zugabe von Lewissäuren oder Protonensäuren.

15 In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (K) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünschtem Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (P) zum Abbruch der Reaktion ein Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (P) reaktiven Gruppen zugesetzt werden. So kann bei einer Carbonatgruppe als fokaler Gruppe zum Beispiel ein Mono-, Di- oder Polyamin zugegeben werden. Bei einer Hydroxylgruppe als fokaler Gruppe kann dem Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxydgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.

20 Die Herstellung der hyperverzweigten Polycarbonate c2) erfolgt zumeist in einem Druckbereich von 0,1 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei 1 mbar bis 5 bar, in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

25



Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Produkt gestrippt, das heißt, von niedermolekularen, flüchtigen Verbindungen befreit. Dazu kann nach Erreichen des gewünschten Umsatzgrades der Katalysator optional deaktiviert und die niedermolekularen flüchtigen Bestandteile, z.B. Monoalkohole, Phenole, Carbonate, Chlorwasserstoff oder leichtflüchtige oligomere oder cyclische Verbindungen destillativ, gegebenenfalls unter Einleitung eines Gases, vorzugsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder Luft, 10 gegebenenfalls bei vermindertem Druck, entfernt werden.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Polyester c1) und/oder Polycarbonate c2) neben den bereits durch die Reaktion erhaltenen 15 funktionellen Gruppen weitere funktionelle Gruppen erhalten. Die Funktionalisierung kann dabei während des Molekulargewichtsaufbaus oder auch nachträglich, d.h. nach Beendigung der eigentlichen Polykondensation erfolgen.

- Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Hydroxyl- oder Carboxyl- oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder 20 funktionelle Elemente besitzen, so erhält man ein Polyester- oder Polycarbonat-Polymer mit statistisch verteilten von den Hydroxylgruppen oder Carboxyl- oder Carbonatgruppen verschiedenen Funktionalitäten.

- 25 Derartige Effekte lassen sich zum Beispiel durch Zusatz von Verbindungen während der Polykondensation erzielen, die neben Hydroxylgruppen, Carboxyl- oder Carbonatgruppen oder Carbamoylgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente, wie Mercaptogruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Ethergruppen, Derivate von Carbonsäuren, Derivate von Sulfonsäuren, Derivate von 30 Phosphonsäuren, Silangruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder langkettige Alkylreste tragen. Zur Modifikation mittels Carbamat-Gruppen lassen sich beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Amino-ethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxy-piperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, 35 Tris(hydroxyethyl)amino-methan, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin oder Isophorondiamin verwenden.

- Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich zum Beispiel Mercaptoethanol 40 einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Einbau von N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen. Ethergruppen können zum Beispiel durch Einkondensation von di- oder höherfunktio-

nellen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryldiisocyanaten generiert Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen oder Harnstoffgruppen aufweisende Polyester c1) oder Polycarbonate c2).

5

Durch Zugabe von Dicarbonsäuren oder deren Derivaten, wie z. B. Terephthalsäure-dimethylester, oder Tricarbonsäuren oder deren Derivaten, zum Beispiel Tricarbonsäureester, oder Hydroxycarbonsäuren oder deren Derivaten, zum Beispiel deren Ester oder cyclische Ester, wie Caprolacton, lassen sich Estergruppen erzeugen.

10

Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem der erhaltene hyperverzweigte Polyester c1) oder das erhaltene hyperverzweigte Polycarbonat c2) in einem zusätzlichen Verfahrensschritt mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH- und/oder Carboxyl- oder Carbonat-Gruppen oder Carbamoylgruppen des Polyesters c1) oder des Polycarbonates c2) reagieren kann, umgesetzt.

15

Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Polyester c1) oder Polycarbonate c2) können zum Beispiel durch Zugabe von Säuregruppen- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Molekülen modifiziert werden. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Polyester c1) oder Polycarbonate c2) durch Umsetzung mit Anhydridgruppen enthaltenden Verbindungen erhalten.

20

Weiterhin können Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Polyester c1) oder Polycarbonate c2) auch durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hyperverzweigte Polyester-Polyetherole oder Polycarbonat-Polyetherpolyole überführt werden.

25

Der Anteil an Komponente c) beträgt vorzugsweise 0,01 bis 80, besonders bevorzugt 0,5 bis 50 und insbesondere 0,7 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis g). Dabei ist es gegebenenfalls möglich, dass auch der gesamte Gehalt an hyperverzweigtem Polymer zur Herstellung von Polyisocyanatprepolymeren eingesetzt wird. Bevorzugt wird dabei die Komponente c) einem Diphenylmethandiisocyanat oder dessen Derivaten und/oder Toluoldiisocyanat oder dessen Derivaten zugegeben.

30

35

Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßer Polyurethanweichschaum, bei dem Polyisocyanat a) Diphenylmethandiisocyanat oder dessen Derivate und Komponente c) hyperverzweigtes Polycarbonat c2) enthält, insbesondere ein erfindungsgemäßer Polyurethanweichschaum, bei dem als Polyisocyanat a) ausschließlich Diphenylmethandiisocyanat oder dessen Derivate und als Komponente c) hyperverzweigtes Polycarbonat c2) eingesetzt wird.

40

Als Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel (d) werden Substanzen mit einem Molekulargewicht von vorzugsweise kleiner 500 g/mol, besonders bevorzugt von 60 bis 400 g/mol eingesetzt, wobei Kettenverlängerer 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome und Vernetzungsmittel 3 gegenüber Isocyanat reaktive Wasserstoffatome aufweisen. Diese können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, besonders bevorzugt von 60 bis 300 und insbesondere 60 bis 150 eingesetzt. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,10-Decandiol, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle. Besonders bevorzugt werden als Kettenverlängerer (d) Monoethylenglycol, 1,4-Butandiol und/oder Glycerin eingesetzt.

Sofern Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in Mengen von 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (b) und (d) zum Einsatz.

Als Katalysatoren (e) zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe werden bevorzugt Verbindungen verwendet, welche die Reaktion der Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen der Komponente (b), (c) und gegebenenfalls (d) mit den Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexandiamin, Pentamethyl-diethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin. Ebenso kommen in Betracht organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat, sowie Bismutcarboxylate, wie Bismut(III)-neodecanoat, Bismut-2-ethylhexanoat und Bismut-octanoat oder Mischungen davon. Die organischen Metallverbindungen können allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt werden.

Handelt es sich bei der Komponente (b) um einen Ester, werden vorzugsweise ausschließlich Aminkatalysatoren eingesetzt.

Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.%  
5 Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b).

Ferner sind bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen Treibmittel (f) zugegen. Als Treibmittel (f) können chemisch wirkende Treibmittel und/oder physikalisch wirkende Verbindungen eingesetzt werden. Unter chemischen Treibmitteln versteht man Verbindungen, die durch Reaktion mit Isocyanat gasförmige Produkte bilden, wie beispielsweise Wasser oder Ameisensäure. Unter physikalischen Treibmitteln versteht man Verbindungen, die in den Einsatzstoffen der Polyurethan-Herstellung gelöst oder emulgiert sind und unter den Bedingungen der Polyurethanbildung verdampfen. Dabei  
10 handelt es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, und andere Verbindungen, wie zum Beispiel perfluorierte Alkane, wie Perfluorhexan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe, und Ether, Ester, Ketone und/oder Acetale, beispielsweise (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Fluorkohlenwasserstoffe, wie Solkane<sup>®</sup> 365 mfc, oder Gase, wie Kohlendioxid. In einer  
15 bevorzugten Ausführungsform wird als Treibmittel eine Mischung dieser Treibmittel, enthaltend Wasser, eingesetzt. Wird kein Wasser als Treibmittel eingesetzt, werden vorzugsweise ausschließlich physikalische Treibmittel verwendet.

Der Gehalt an physikalischen Treibmitteln (f) liegt in einer bevorzugten Ausführungsform im Bereich zwischen 1 und 20 Gew.-%, insbesondere 5 und 20 Gew.-%, die Menge an Wasser vorzugsweise im Bereich zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, insbesondere 1 und 5 Gew.-%. Bevorzugt wird Kohlendioxid als Treibmittel (f) eingesetzt, das entweder  
20 online, das heißt direkt am Mischkopf, oder über den Vorratstank bei Batch-Fahrweise zugeführt wird.

30 Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (g) werden beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, äußere und innere Trennmittel, Füllstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel sowie fungistatisch und bakteristatisch wirkende Substanzen eingesetzt.

35 Bei der technischen Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen ist es üblich, die Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen b) und ein oder mehrere der Einsatzstoffe c) bis g), soweit nicht bereits zur Herstellung von Polyisocyanatprepolymeren verwendet, vor der Umsetzung mit dem Polyisocyanat a) zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vereinigen.  
40

Weitere Angaben über die verwendeten Ausgangsstoffe finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, herausgegeben von Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage 1993.

- 5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die organischen Polyisocyanate mit den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen im Beisein der genannten Treibmittel, Katalysatoren und Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (Polyolkomponente) zur Reaktion gebracht.
- 10 Im allgemeinen werden bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials die Polyisocyanate (a), die höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b), hyperverzweigter Polyester c1) des Typs  $A_xB_y$ , mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1, und/oder hyperverzweigtes Polycarbonat c2), und gegebenenfalls die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (d) in solchen
- 15 Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenz-Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (d) und (f) 0,7 bis 1,25:1, vorzugsweise 0,80 bis 1,15:1 beträgt. Ein Verhältnis von 1:1 entspricht dabei einem Isocyanatindex von 100.
- 20 Die Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe erfolgt vorzugsweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdrucktechnik. Die Schaumstoffe können in offenen oder geschlossenen metallischen Formwerkzeugen oder durch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf Bandstraßen zur Erzeugung von Schaumblöcken hergestellt werden.
- 25 Besonders vorteilhaft ist es, nach dem sogenannten Zweikomponentenverfahren zu verfahren, bei dem, wie oben ausgeführt, eine Polyolkomponente hergestellt und mit Polyisocyanat a) verschäumt wird. Die Komponenten werden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 15 bis 120 °C, vorzugsweise 20 bis 80 °C vermischt
- 30 und in das Formwerkzeug beziehungsweise auf die Bandstraße gebracht. Die Temperatur im Formwerkzeug liegt zumeist im Bereich zwischen 15 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 30 und 80 °C.
- 35 Erfindungsgemäße Polyurethanweichschäume werden vorzugsweise als Polsterungen für Möbel und Matratzen, orthopädische Produkte, wie beispielsweise Kissen, für Polsterungen im Automobilbereich, wie Armlehnen, Kopfstützen und insbesondere Autositze verwendet und weisen bei gleichbleibenden Härten verbesserte Werte für die Elastizität auf. Weiter weisen erfindungsgemäße Polyurethanweichschaumstoffe vor allem bei Verwendung von Polycarbonaten als hyperverzweigtes Polymer c) besonders vorteilhafte Brandeigenschaften auf.
- 40

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polyurethane ist ein ausgeprägtes Dämpfungsverhalten. Dabei wird das Dämpfungsverhalten bestimmt, indem der Probefoamstoff mit einer Dicke von 10 cm bei Normklima mit 50 kg in einem Frequenzbereich von 2-20 Hz mit einer Anregungsamplitude von +/- 1 mm angeregt wird. Das Verhältnis der gemessenen Auslenkung der Schaumstoffoberseite zu der Anregung, jeweils in mm, ergibt die Transmission. Die Frequenz, bei der maximale Auslenkung gemessen wird, wird als Resonanzfrequenz bezeichnet. Da der menschliche Körper in einem Frequenzbereich von 2-20 Hz besonders sensibel auf Schwingungen reagiert, sollte in diesem Bereich die Transmission, besonders im Bereich der Resonanzfrequenz, möglichst gering sein.

Im Folgenden soll die Erfindung im Rahmen von Beispielen für den Einsatz von hyperverzweigten Polyolen in Weichschäumen verdeutlicht werden.

Im Rahmen der Beispiele wurde die Rohdichte gemäß DIN EN ISO 845 bestimmt. Weiter wurde die Stauchhärte gemäß DIN EN ISO 3386 und die Rückprallelastizität gemäß DIN 53573 bestimmt.

Im Rahmen der Beispiele wurden folgende Einsatzstoffe verwendet:

Polyol 1: Graftpolyol auf der Basis von Styrol-Acrylnitril mit einem Feststoffgehalt von 45 % in einem Polyoxypropylen-Polyoxyethylen-Polyol mit einer OH-Zahl von 20 mg KOH/g und einer mittleren Funktionalität von 2,7.

Polyol 2: Polyoxypropylen-Polyoxyethylen-Polyol mit einer OH-Zahl von 35 mg KOH/g und einer mittleren Funktionalität von 2,7.

Polyol 3: Polyoxypropylen-Polyoxyethylen-Polyol mit einer OH-Zahl von 42 mg KOH/g und einer mittleren Funktionalität von 2,6.

Polyol 4: Polyoxyethylen-Polyol mit einer OH-Zahl von 525 mg KOH/g und einer mittleren Funktionalität von 3.

DEOA: Diethanolamin

HB Polyol 1: Hyperverzweigtes Polycarbonat aus Diethylcarbonat, Polypropylenoxyd-Triol und teilweise Benzoesäure-Cap mit einer OH-Zahl von 75 mg KOH/g.

HB Polyol 2: Hyperverzweigter Polyester aus Adipinsäure und Glycerin mit einer OH-Zahl von 360 mg KOH/g.

HB Polyol 3: Hyperverzweigtes Polycarbonat aus Diethylcarbonat und Polyoxyethylen-Triol mit einer OH-Zahl von 266 mg KOH/g.

5 HB Polyol 4: Boltorn P500, Fa. Perstorp, dendritisches Polyesterpolyol auf Basis 2,2-Dimethylol-propionsäure mit einer OH-Zahl von 602 mg KOH/g.

Katalyse: Amin-Katalyse

10 Isocyanat 1: Toluylendiisocyanat (Lupranat T 80, BASF AG) mit einem NCO-Gehalt von 48,3 Gew.-%.

15 Isocyanat 2: Mischung aus 20 Gew.-% Polymerdiphenylmethandiisocyanat (Lupranat M20), 45 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 35 Gew.-% 2,4-Diphenylmethandiisocyanat mit einem mittleren NCO-Gehalt von 33,3 Gew.-%.

Dabei wurden die hyperverzweigten Polyole HB Polyol 1, HB Polyol 2 und HB Polyol 3 wie folgt erhalten:

20 HB Polyol 1:

In einem 4-l-Kolben, der mit Rührer, Innenthermometer und Rückflußkühler versehen war, wurde Diethylcarbonat (879 g, 7,44 mol) mit einem Triol (2000 g, 4,65 mol), das zuvor durch Propoxylierung von Trimethylolpropan mit 5,2 Propylenoxideinheiten gewonnen wurde, in Gegenwart von Kaliumhydroxid (0,4 g) bei Normaldruck unter leichter Stickstoffbegasung bei ca. 140 °C miteinander umgesetzt. Hierbei hat sich im Laufe der Reaktion in der Reaktionsmischung stetig Ethanol als Kondensationsnebenprodukt gebildet, so dass sich der Siedepunkt der Reaktionsmischung innerhalb von 1,5 h bis auf 115 °C absenkte. Anschließend wurde die Mischung kurzzeitig bis auf unter 100 °C abgekühlt und Ethylbenzoat hinzugegeben (233 g, 1,55 mol). Danach wurde die Reaktionsmischung wiederum bei ca. 115 °C unter Rückfluss erhitzt, wobei sich – wie zuvor beschrieben – die Siedetemperatur im Laufe der Reaktion weiter verringerte. Nach weiteren 4 h Reaktionszeit hat die Siedetemperatur ca. 105 °C betragen und blieb hierbei konstant. Anschließend wurde der Rückflusskühler durch eine Destillationsvorrichtung, bestehend aus einer 20 cm Füllkörperkolonne, einem absteigendem Kühler und einer Vorlage, ausgetauscht und das bei der Reaktion gebildete Ethanol kontinuierlich abdestilliert. Nachdem insgesamt etwa 665 g Ethanol entfernt wurden, was einem Gesamtumsatz bezüglich Ethanol von ca. 90 % entspricht, wurde die Reaktionsmischung auf 100 °C abgekühlt und zur Neutralisation des Kaliumhydroxids 85 %-ige Phosphorsäure (0,4 g) hinzugegeben bis sich ein pH-Wert von weniger als 7 eingestellt

hat. Die Mischung wurde 1 h lang bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur mit einem Gaseinleitungsrohr versehen und die Mischung ca. 3 h mit Stickstoff gestrippt. Hierbei wurden weitere Reste von Ethanol bzw. niedermolekulare Komponenten (insg. ca. 25 g) entfernt.

5    Anschließend wurde das Produkt abgekühlt und analysiert.

Die OH-Zahl wurde zu 75 mg KOH/g bestimmt, die Molgewichte wurden mittels GPC (Eluent = Dimethylacetamid (DMAC), Kalibrierung = PMMA) zu  $M_n = 1800$  g/mol,  $M_w = 15400$  g/mol bestimmt.

10   HB Polyol 2:

In einem 2-l-Kolben, der mit Rührer, Innenthermometer, einer Kapillare zum Einleiten von Stickstoff und einem absteigenden Kühler mit Vakuumanschluß versehen war, wurden Adipinsäure (877 g, 6,0 mol) mit Glycerin (461 g, 5,0 mol) in Gegenwart von Di-n-butylzinnoxid (Fascat®) (3 g) bei Normaldruck unter leichter Stickstoffbegasung

15   bei 140°C miteinander umgesetzt, wobei entstehendes Kondensationswasser abgeschieden wurde. Nach 4 h Reaktionszeit wurde der Druck auf 50 mbar verringert und weiter kondensiert, bis eine Säurezahl von 100 mg KOH/g erreicht war. Dann wurde mittels Stickstoffeinleitung Normaldruck hergestellt, 382 g Glycerin zugesetzt, und nochmals bei 140°C und vermindertem Druck polykondensiert, bis eine Säurezahl von  
20   19 mg KOH/g erreicht war. Anschließend wurde das Produkt abgekühlt und analysiert. Die Viskosität betrug 5000 mPas bei 75°C, die OH-Zahl wurde mit 360 mg KOH/g bestimmt.

HB Polyol 3:

25   In einem 4-l-Kolben, der mit Rührer, Innenthermometer und Rückfluskkühler versehen war, wurde Diethylcarbonat (762 g, 6,45 mol) mit einem Triol (2000 g, 6,45 mol), das zuvor durch Ethoxylierung von Glycerin mit 4,9 Ethylenoxideinheiten gewonnen wurde, in Gegenwart von Kaliumhydroxid (0,4 g) bei Normaldruck unter leichter Stickstoffbegasung bei ca. 120°C miteinander umgesetzt. Hierbei hat sich im Laufe der Reaktion in  
30   der Reaktionsmischung stetig Ethanol als Kondensationsnebenprodukt gebildet, so dass sich der Siedepunkt der Reaktionsmischung innerhalb von 1 h bis auf 105 °C absenkte. Nachdem die Siedetemperatur konstant blieb, wurde der Rückfluskkühler durch eine Destillationsvorrichtung, bestehend aus einer 20 cm Füllkörperkolonne, einem absteigendem Kühler und einer Vorlage, ausgetauscht und das bei der Reaktion gebil-  
35   dete Ethanol kontinuierlich abdestilliert. Nachdem insgesamt etwa 480 g Ethanol entfernt wurden, was einem Gesamtumsatz bezüglich Ethanol von ca. 80 % entspricht, wurde die Reaktionsmischung auf 100 °C abgekühlt und zur Neutralisation des Kali-



umhydroxids 85 %-ige Phosphorsäure (1,2 g) hinzugegeben bis sich ein pH-Wert von weniger als 7 eingestellt hat. Die Mischung wurde 1 h lang bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur mit einem Gaseinleitungsrohr versehen und die Mischung ca. 3 h mit Stickstoff gestrippt. Hierbei wurden weitere Reste von Ethanol  
5 bzw. niedermolekulare Komponenten (insg. ca. 8 g) entfernt.

Anschließend wurde das Produkt abgekühlt und analysiert.

Die OH-Zahl wurde zu 266 mg KOH/g bestimmt, die Molgewichte wurden mittels GPC (Eluent = DMAC, Kalibrierung = PMMA) zu  $M_n = 1500$  g/mol,  $M_w = 2800$  g/mol be-  
10 stimmt.

Gemäß Tabelle 1 wurden TDI-Blockschaumstoffe hergestellt und auf ihre Härte und Elastizität untersucht.

MT steht für Masseteile, mit Index ist der Isocyanatindex angegeben.

15

Als Brandtest wurde der Test nach Cal TB 117 A , ein Brandtest für Möbel/Matratzen durchgeführt.

Tabelle 1:

| Formulierung         |                   | Vergleichs-<br>beispiel 1 | Beispiel<br>1 | Vergleichs-<br>beispiel 2 | Beispiel<br>2 | Vergleichs-<br>beispiel 3 |
|----------------------|-------------------|---------------------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
| Polyol 1             | MT                | 33,3                      | 16,3          | 16,3                      | 33,3          | 33,3                      |
| Polyol 2             | MT                | 66,7                      | 66,7          | 66,7                      | 66,7          | 66,7                      |
| Diethanolamin        | MT                | 1,49                      | 1,49          | 1,49                      | 1,49          | 1,49                      |
| HB Polyol 1          | MT                | -                         | 17            | -                         | -             | -                         |
| HB Polyol 2          | MT                | -                         | -             | -                         | 4             | -                         |
| HB Polyol 4          |                   | -                         | -             | 17                        | -             | 4                         |
| Wasser               | MT                | 1,63                      | 1,63          | 1,63                      | 1,63          | 1,63                      |
| Stabilisator         | MT                | 0,5                       | 0,5           | 0,5                       | 0,5           | 0,5                       |
| Katalyse             | MT                | 0,42                      | 0,42          | 0,42                      | 0,42          | 0,42                      |
| Isocyanat 1          |                   |                           |               |                           |               |                           |
|                      | Index             | 105                       | 105           | 105                       | 105           | 105                       |
| Eigenschaften        |                   |                           |               |                           |               |                           |
| Rohdichte, Kern      | kg/m <sup>3</sup> | 39,2                      | 39,3          | kein                      | 40,8          | 37,6                      |
| Stauchhärte 40 %     | kPa               | 4,4                       | 5,2           | stabiler                  | 4,7           | 5,1                       |
| Rückprallelastizität | %                 | 58                        | 64            | Schaum                    | 63            | 42                        |
| Brandtest            |                   | nicht best.               | -             | -                         | bestanden     | -                         |

20

Aus Tabelle 1 ist zu erkennen, dass durch Zusatz von erfindungsgemäßen Polyestern als auch von erfindungsgemäßen Polycarbonaten sowohl eine Verbesserung der Stauchhärte bei 40 % Kompression als auch der Rückprallelastizität erreicht wird. Dagegen führt der Einsatz von HB Polyol 4 bei geringeren Konzentrationen sogar zu einer Verschlechterung der Rückprallelastizität gegenüber dem Vergleichsbeispiel 1 ohne Zugabe von hyperverzweigtem Polymer, bei höherer Konzentration an HB Polyol 4 wird kein stabiler Schaum erhalten. Der Brandtest wird von einem Schaum nach Beispiel 2 bestanden, während ein Schaum ohne hyperverzweigtes Polyol gemäß Vergleichsbeispiel 1 diesen nicht besteht.

10

Gemäß Tabelle 2 wurden MDI-Formschaumstoffe hergestellt und auf ihre Härte und Elastizität untersucht.

Tabelle 2:

| Formulierung              |                   | Vergleichsbeispiel 4 | Beispiel 3 | Beispiel 4 | Vergleichsbeispiel 5 |
|---------------------------|-------------------|----------------------|------------|------------|----------------------|
| Polyol 2                  | MT                | 76,05                | 72,05      | 72,05      | 72,05                |
| Polyol 1                  | MT                | 15                   | 15         | 15         | 15                   |
| Polyol 3                  | MT                | 4                    | 4          | 4          | 4                    |
| DEOA                      | MT                | 0,85                 | 0,85       | 0,85       | 0,85                 |
| HB Polyol 3               | MT                | -                    | 4          | -          | -                    |
| HB Polyol 2               | MT                | -                    | -          | 4          | -                    |
| HB Polyol 4               |                   | -                    | -          | -          | 4                    |
| Wasser                    | MT                | 2,6                  | 2,6        | 2,6        | 2,6                  |
| Stabilisator              | MT                | 0,5                  | 0,5        | 0,5        | 0,5                  |
| Katalysatorsystem 2       | MT                | 1,0                  | 1,0        | 1,0        | 1,0                  |
| Isocyanat 2               |                   |                      |            |            |                      |
|                           | Index             | 95                   | 95         | 95         | 95                   |
| Eigenschaften             |                   |                      |            |            |                      |
| Rohdichte, Kern           | kg/m <sup>3</sup> | 60,0                 | 59,5       | 60,6       | 60,9                 |
| Stauchhärte 40 %          | kPa               | 5,4                  | 6,3        | 7,3        | 6,5                  |
| Rückprallelastizität      | %                 | 64                   | 66         | 64         | 64                   |
| Oberflächenbeschaffenheit |                   | +                    | +          | +          | -                    |

15

Die Oberflächenbeschaffenheit wurde mit bloßem Auge begutachtet. + steht dabei für eine fehlerfreie Oberfläche, - für eine Oberfläche mit Defekten

20

Dabei führt der Einsatz von hyperverzweigtem Polymer zu einer Verbesserung der Stauchhärte bei konstanter Rückprallelastizität, wobei aber bei Verwendung von HB Polyol 4 Oberflächendefekte auftreten. Eine besonders ausgeprägte Härteverbesserung erfolgt durch Zusatz von HB Polyol 2.

Gemäß Tabelle 3 wurden MDI-Formschaumstoffe hergestellt und auf ihre Dämpfungseigenschaften untersucht. Hier wurde als Vergleich Polyol 4 eingesetzt, das üblicherweise zur Elastizitätsverbesserung verwendet wird.

## 5 Tabelle 3

| Formulierung         |                   | Vergleichs-<br>Beispiel 6 | Beispiel<br>5 |
|----------------------|-------------------|---------------------------|---------------|
| Polyol 2             | MT                | 66,05                     | 76,05         |
| Polyol 1             | MT                | 15                        | 7,5           |
| Polyol 3             | MT                | 4,00                      | 4,00          |
| DEOA                 | MT                | 0,85                      | 0,85          |
| Polyol 4             | MT                | 10                        | -             |
| HB Polyol 1          | MT                | -                         | 7,5           |
|                      |                   |                           |               |
| Wasser               | MT                | 2,6                       | 2,6           |
| Stabilisator         | MT                | 0,5                       | 0,5           |
| Katalysatorsystem 2  | MT                | 1,0                       | 1,0           |
| Isocyanat 2          |                   |                           |               |
|                      | Index             | 95                        | 95            |
| Eigenschaften        |                   |                           |               |
| Rohdichte, Kern      | kg/m <sup>3</sup> | 60,6                      | 61,2          |
| Stauchhärte 40 %     | kPa               | 5,9                       | 5,7           |
| Rückprallelastizität | %                 | 64                        | 61            |
| Resonanzfrequenz     | Hz                | 4,44                      | 4,36          |
| Transmission         |                   | 6,24                      | 4,74          |

Erfindungsgemäße Formschaumstoffe zeigen wesentlich geringere Werte für die Transmission bei gleicher Resonanzfrequenz und damit eine verbesserte Dämpfung.

## Patentansprüche

1. Polyurethanweichschaumstoff, erhältlich durch Vermischen von
- 5 a) Polyisocyanat mit  
b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,  
c) einem hyperverzweigten Polyester c1) des Typs  $A_xB_y$ , mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1, und/oder hyperverzweigtem Polycarbonat c2)
- 10 d) gegebenenfalls niedermolekulares Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel,  
e) Katalysator  
f) Treibmittel und  
g) gegebenenfalls sonstige Zusatzstoffe.
- 15
2. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ein polymermodifiziertes Polyol umfasst.
3. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- 20 das polymermodifizierte Polyol ein Pfropf-Polyetherol oder ein Pfropf-Polyesterol mit einem Gehalt an thermoplastischem Polymeren von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des polymermodifizierten Polyols ist.
4. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) zu größer 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), polymermodifiziertes Polyol enthält.
- 25
5. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der hyperverzweigte Polyester c1) und das hyperverzweigte Polycarbonat c2) einen mittleren Verzweigungsgrad von jeweils 10 bis 100% aufweisen.
- 30
6. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des hyperverzweigten Polyesters c1) und des hyperverzweigten Polycarbonats c2) zusammen 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis g), beträgt.
- 35
7. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der hyperverzweigte Polyester c1) und das hyperverzweigte Polycarbonat c2) eine OH-Zahl von jeweils 0 bis 600 mg KOH/g aufweisen.
- 40

8. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der hyperverzweigte Polyester c1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichts  $M_n$  von 100 bis 15000 g/mol aufweist.
- 5 9. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der hyperverzweigte Polyester c1) eine COOH-Zahl gemäß DIN 53240 von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.
- 10 10. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der hyperverzweigte Polyester c1) erhältlich ist, indem man
- a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder ein oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen
- oder
- 15 b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder ein oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen,
- jeweils gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder eines Enzyms, umsetzt.
- 20
11. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der hyperverzweigte Polyester c1) erhältlich ist, indem man gemäß Variante a) von Anspruch 10 vorgeht und einen mindestens trifunktionellen Alkohol einsetzt, der Hydroxylgruppen von mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten aufweist.
- 25
12. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der hyperverzweigte Polyester c1) erhältlich ist, indem man gemäß Variante a) von Anspruch 10 vorgeht und einen mindestens trifunktionellen Alkohol einsetzt, der Hydroxylgruppen von jeweils chemisch gleicher Reaktivität aufweist.
- 30
13. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der hyperverzweigte Polyester c1) erhältlich ist, indem man gemäß Variante b) von Anspruch 10 vorgeht und einen mindestens trifunktionellen Alkohol einsetzt, der Hydroxylgruppen von jeweils chemisch gleicher Reaktivität aufweist.
- 35
- 40 14. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der hyperverzweigte Polyester c1) erhältlich ist, indem man gemäß Variante b) von Anspruch 6 vorgeht und mindestens eine Tricarbonsäure oder Po-

lycarbonsäure einsetzt, die Carboxylgruppen von mindestens zwei unterschiedlichen Reaktivitäten aufweist.

- 5 15. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das hyperverzweigte Polycarbonat c2) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes  $M_n$  von 100 bis 15000 g/mol aufweist.
- 10 16. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das hyperverzweigte Polycarbonat c2) erhältlich ist durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:
- 15 aa) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (A) der allgemeinen Formel  $R[O(CO)]_nOR$  mit mindestens einem aliphatischen, aliphatisch/aromatisch oder aromatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (K), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt und wobei die Reste R auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein können, und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 darstellt, oder
- 20 ab) Umsetzung von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit o.g. Alkohol (B) unter Chlorwasserstoffeliminierung sowie
- 25 b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hyperverzweigten Polycarbonat c2),
- wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel
- 30 entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.
- 35 17. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch nach Anspruch 16 zusätzlich mindestens einen zwei OH-Gruppen aufweisenden Alkohol (B') umfasst, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller zur Herstellung des hyperverzweigten Polycarbonats c2) eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist.
- 40 18. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man den erhaltenen hyperverzweigten Polyester c1) und/oder das erhaltene hyperverzweigte Polycarbonat in einem zusätzlichen Verfahrensschritt c mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH-, Car-

boxyl- und/oder Carbonat-Gruppen des Polyesters und/oder Polycarbonates reagieren kann, umgesetzt.

- 5 19. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man den erhaltenen hyperverzweigten Polyester c1) oder das erhaltene hyperverzweigte Polycarbonat c2) in einem zusätzlichen Verfahrensschritt mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches neben OH-Gruppen, Carboxylgruppen oder Carbonatgruppen noch weitere funktionale Gruppen oder funktionale Elemente aufweist und mit den OH- und/oder Carboxyl- oder Carbonat-Gruppen oder Carbamoylgruppen des Polyesters c1) oder des Polycarbonates c2) reagieren kann, umgesetzt.
- 10
20. Polyurethanweichschaumstoff nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der hyperverzweigte Polyester c1) und / oder das hyperverzweigte Polycarbonat c2) vor der Herstellung des Polyurethanweichschaumstoffs ganz oder teilweise mit Isocyanat a) zum Isocyanatprepolymer umgesetzt wird.
- 15
21. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen bei dem man
- 20 a) Polyisocyanat mit
- b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
- c) hyperverzweigtem Polyester c1) des Typs  $A_xB_y$  mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 und/oder hyperverzweigtem Polycarbonat c2)
- d) gegebenenfalls niedermolekularem Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel
- 25 e) Katalysator
- f) Treibmittel und
- g) gegebenenfalls sonstigen Zusatzstoffen
- vermischt und zum Polyurethanweichschaumstoff umgesetzt.
- 30
22. Verwendung von Polyurethanweichschaumstoffen nach Anspruch 1 bis 20 zur Herstellung von Möbeln, Matratzen, Kissen, orthopädischen Produkten, Autositzen, Kopfstützen, Armlehnen sowie Autoteppichen.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2007/063445

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08G18/32 C08G18/40 C08G18/42 C08G18/44 C08G18/48  
 C08G18/63 C08G18/66 C08G83/00

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         | US 2006/122286 A1 (O'CONNOR JAMES [US] ET AL) 8 June 2006 (2006-06-08)<br>example 1<br>paragraph [0043] | 1-22                  |
| X         | US 2002/061936 A1 (VAN HEUMEN JEFFREY D [CA] ET AL) 23 May 2002 (2002-05-23)<br>example 1               | 1-22                  |

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  | *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   |
| *E* earlier document but published on or after the international filing date  | *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  |
| *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) | *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. |
| *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  | * & * document member of the same patent family   |
| *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |   |

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br><br>14 Februar 2008 | Date of mailing of the International search report<br><br>26/02/2008 |
|--|--|

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



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063445

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 2006122286 A1                       | 08-06-2006       | US 2006241199 A1        | 26-10-2006       |
| US 2002061936 A1                       | 23-05-2002       | NONE                    |                  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063445

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/32 C08G18/40 C08G18/42 C08G18/44 C08G18/48  
 C08G18/63 C08G18/66 C08G83/00

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 2006/122286 A1 (O'CONNOR JAMES [US] ET AL) 8. Juni 2006 (2006-06-08)<br>Beispiel 1<br>Absatz [0043] | 1-22               |
| X          | US 2002/061936 A1 (VAN HEUMEN JEFFREY D [CA] ET AL) 23. Mai 2002 (2002-05-23)<br>Beispiel 1            | 1-22               |

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
- \* & \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

|   |   |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 14. Februar 2008  | 26/02/2008  |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Müller, Marcus |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063445

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 2006122286 A1                                   | 08-06-2006                    | US 2006241199 A1                  | 26-10-2006                    |
| US 2002061936 A1                                   | 23-05-2002                    | KEINE                             |                               |