



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102753198 B

(45) 授权公告日 2014.08.27

(21) 申请号 201080063618.2

C08G 18/42 (2006.01)

(22) 申请日 2010.12.15

C08G 63/20 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 63/668 (2006.01)

09179901.5 2009.12.18 EP

C08G 63/91 (2006.01)

10160526.9 2010.04.21 EP

C08G 83/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012.08.06

CN 1163626 A, 1997.10.29, 权利要求 1-29.

(86) PCT国际申请的申请数据

WO 2005/037893 A1, 2005.04.28, 权利要求

PCT/EP2010/069683 2010.12.15

13-15、说明书第 24 页及实施例.

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101431985 A, 2009.05.13, 权利要求

W02011/073222 DE 2011.06.23

1-16 及说明书实施例.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

Axel R. Brenner et al.. Hyperbranched Polymer: End Group Modification and

地址 德国路德维希港

Properties. 《Macromolecular Symposia》. 1996, 第 102 卷 47-54 页.

(72) 发明人 H·图尔克 M·哈贝雷希特

审查员 湛侃

山田广江 B·布鲁赫曼

D·舍恩菲尔德 M·伊沙克

J·克劳斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

A61K 47/34 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

用于加溶低溶解性活性成分的具有疏水性核的超支化聚酯

(57) 摘要

本发明涉及一种包含在 20° C 下以不超过 10g/l 可溶于水的活性成分以及连接于包含缩聚物或包含烯属不饱和单体的聚合物的极性聚合物的超支化聚酯的组合物。本发明进一步涉及所述超支化聚酯及其制备方法。本发明进一步涉及超支化聚酯在含水组合物中加溶活性成分的用途。

1. 一种包含在 20℃ 下在水中的最大溶解度为 10g/l 的活性成分以及连接于包含缩聚物或包含烯属不饱和单体的聚合物的极性聚合物的超支化聚酯的组合物, 其中所述聚酯基于为脂族 C₁₀-C₃₂ 二羧酸、具有聚异丁烯基的二羧酸和 / 或具有 C₃-C₄₀ 基团的琥珀酸单元的疏水性二羧酸且所述聚酯基于为甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇或其烷氧基化衍生物的三官能醇。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述缩聚物为包含 a) 聚酯或聚氨酯以及 b) 聚乙二醇的嵌段聚合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其中所述聚合物为无规共聚物或嵌段聚合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其中所述聚合物为以聚合形式包含聚乙二醇单甲醚(甲基)丙烯酸酯或烯丙醇烷氧基化物的无规共聚物或包含基于极性烯属不饱和单体的嵌段的嵌段聚合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其包含至少 10 重量 % 的水。

6. 根据权利要求 1 或 2 的组合物, 其中所述活性成分为农业化学活性成分。

7. 一种连接于包含缩聚物或包含烯属不饱和单体的聚合物的极性聚合物的超支化聚酯, 其中所述聚酯基于为脂族 C₁₀-C₃₂ 二羧酸、具有聚异丁烯基的二羧酸和 / 或具有 C₃-C₄₀ 基团的琥珀酸单元的疏水性二羧酸, 且所述聚酯基于为甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇或其烷氧基化衍生物的三官能醇。

8. 根据权利要求 7 的聚酯, 其中所述缩聚物为包含 a) 聚酯或聚氨酯以及 b) 聚乙二醇的嵌段聚合物。

9. 根据权利要求 7 或 8 的聚酯, 其中所述聚合物为无规共聚物或嵌段聚合物。

10. 根据权利要求 7 或 8 的聚酯, 其中所述聚合物为以聚合形式包含聚乙二醇单甲醚(甲基)丙烯酸酯或烯丙醇烷氧基化物的无规共聚物或包含基于极性烯属不饱和单体的嵌段的嵌段聚合物。

11. 一种制备根据权利要求 1 或 2 的超支化聚酯的方法, 其中使所述聚酯、所述极性聚合物和连接剂反应。

12. 根据权利要求 1 或 2 的超支化聚酯在含水组合物中加溶在 20℃ 下在水中的最大溶解度为 10g/l 的活性成分的用途。

13. 根据权利要求 1 或 2 的组合物在防治植物病原性真菌和 / 或不希望的植物生长和 / 或不希望的昆虫或螨虫侵染和 / 或调节植物生长中的用途, 其中使所述组合物作用于特定害虫、其栖息地或要防止所述特定害虫的植物、土壤和 / 或不希望的植物和 / 或农作物和 / 或其生长场所, 其中所述活性成分为至少一种选自杀真菌剂、杀虫剂、杀线虫剂、除草剂、安全剂和 / 或生长调节剂的活性成分。

用于加溶低溶解性活性成分的具有疏水性核的超支化聚酯

[0001] 本发明提供了一种包含在 20° C 下在水中的最大溶解度为 10g/1 的活性成分以及连接于包含缩聚物或包含烯属不饱和单体的聚合物的极性聚合物的超支化聚酯的组合物。本发明进一步涉及所述超支化聚酯及其制备方法。进一步涉及超支化聚酯在含水组合物中加溶活性成分的用途。本发明包括优选特征与其他优选特征的组合。

[0002] 在许多情况下需要在水中加溶疏水性活性成分而不化学改性相关活性成分本身。为此,例如可以制备乳液,其中相关活性成分在该乳液的油相中。然而,对于许多药物活性成分或尤其是作物保护组合物,尤其是在要随体液输送或在植物汁液中输送的那些的情况下,这类方法是不可能的。在高剪切力的作用下,乳液可能破乳。此外,在维持该乳液的同时灭菌在许多情况下是不可能的。

[0003] 包含活性成分和超支化聚酯的组合物是公知常识:

[0004] WO 2007/125028 公开了一种在含水介质中加溶疏水性活性成分的方法,其中使用已经任选与带有异氰酸酯基团的聚氧化烯单元反应的超支化聚酯。为了制备聚酯,描述了宽范围的不同二羧酸,如癸二酸,以及宽范围的不同三官能醇,如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇及其烷氧基化衍生物。该聚酯可以与具有封闭聚亚烷基二醇的二异氰酸酯的反应产物反应。

[0005] 超支化聚酯是公知常识:

[0006] WO 2009/047210 公开了包含二羧酸单元和三官能醇的超支化聚酯,所述二羧酸单元为被 C₃-C₄₀ 烷基或链烯基取代的琥珀酸单元。提到了宽范围的不同三官能醇,如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇及其烷氧基化衍生物。

[0007] WO 2007/068632 公开了可以通过使具有聚异丁烯基团的二羧酸与三官能醇如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇及其烷氧基化衍生物反应而得到的超支化聚酯。该聚酯可以随后官能化。

[0008] 已知超支化聚酯的缺点是它们仅能加溶少量微溶性活性成分,因为它们通常不具有显著的两亲性结构。此外,聚酯本身通常不是水溶性的或者不是水分散性的,从而使得它们不适合在含水介质中加溶。甚至中和存在的羧酸基团也不能实现水溶性,因为酸值通常非常低,例如小于 50mgKOH/g 聚合物或甚至小于 20mg KOH/g 聚合物。

[0009] 本发明的目的是找到一种适合加溶微溶性活性成分,尤其是在含水介质中加溶微溶性活性成分的替代超支化聚酯。另一目的是找到一种可以加溶最大量的活性成分,尤其是农业化学活性成分并且应具有最大稳定性,尤其是水解稳定性的聚酯。此外,该聚酯本身应为水溶性的或水分散性的,这或者是由于借助聚氧化烯基团和 / 或包含一个酸基或两个醇基的 C₁-C₂₄ 官能端基的官能化和 / 或由于存在许多任选可(部分)中和的羧酸基团。最后,本发明的目的还在于找到一种可以容易地由市售化学品以工业可靠方式制备的超支化聚酯。

[0010] 该目的通过一种包含在 20° C 下在水中的最大溶解度为 10g/1 的活性成分以及连接于包含缩聚物或包含烯属不饱和单体的聚合物的极性聚合物的超支化聚酯的组合物实现。

[0011] 该活性成分在 20° C 下在水中的最大溶解度为 10g/1, 优选 2g/1, 更优选 0.5g/1, 尤其是 0.1g/1。该组合物可以包含一种或多种不同的活性成分。活性成分的实例是农业化学活性成分、化妆品活性成分、药物活性成分或营养增补剂(如维生素和类胡萝卜素)。优选的活性成分为农业化学活性成分。

[0012] 化妆品活性成分的实例是化妆品用油、香料和增味剂、维生素或 UV 吸收剂。化妆品用油包括花生油、霍霍巴油、椰子油、杏仁油、橄榄油、棕榈油、蓖麻油、大豆油、小麦胚芽油或精油如山松油、薰衣草油、迷迭香油、云杉针叶油、松针油、桉树油、薄荷油、鼠尾草油、香柠檬油、松节油、蜂花油、刺柏油、柠檬油、茴香油、小豆蔻油、樟脑油等, 或它们的混合物。UV 吸收剂包括 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2'-乙基己基酯、2,4,6-三苯胺基-对-(2'-乙基己基-1'-氧羰基)-1,3,5-三嗪、3-(4-甲氧基亚苄基)樟脑、N,N-二甲基-4-氨基苯甲酸 2-乙基己基酯、水杨酸 3,3,5-三甲基环己基酯、4-异丙基二苯甲酰基甲烷、对甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯和对甲氧基肉桂酸 2-异戊基酯, 以及它们的混合物。

[0013] 香料和增味剂的实例如在明确参考的 WO 01/49817 或“Flavors and Fragrances”, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002 中所述。

[0014] 维生素的实例是 A、C、E 和 F 组维生素、维生素原和维生素前体, 尤其是 3,4-脱氢维生素 A, β -胡萝卜素(维生素 A 的维生素原)、抗坏血酸(维生素 C), 以及抗坏血酸的棕榈酸酯、葡萄糖苷或磷酸酯, 生育酚, 尤其是 α -生育酚及其酯, 如乙酸酯、烟酸酯、磷酸酯和琥珀酸酯; 额外还有维生素 F, 其应理解为指必需脂肪酸, 特别是亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸。

[0015] 药物活性成分的实例包括苯并二氮杂~~葑~~类, 抗高血压药, 维生素, 细胞抑制剂, 尤其是紫杉酚, 麻醉药, 抗精神病药, 抗抑郁药, 抗病毒药, 如抗 HIV 药, 抗生素, 抗真菌药, 抗痴呆药, 杀真菌剂, 化疗药, 泌尿用药, 血小板聚集抑制剂, 磺酰胺类, 解痉药, 激素, 免疫球蛋白, 血清, 甲状腺治疗药, 精神活性药物, 抗帕金森药和其他抗运动机能亢进药, 眼科用药, 神经病变制剂, 钙代谢调节剂, 肌肉松弛剂, 降脂药, 肝病治疗药, 冠心病药, 强心药, 免疫治疗药, 调节肽及其抑制剂, 催眠药, 镇静药, 妇科用药, 痛风治疗药, 纤维蛋白溶解药, 酶制剂和转运蛋白, 酶抑制剂, 催吐药, 血流刺激药, 利尿药, 诊断助剂, 皮质激素类, 胆碱能药, 胆道治疗药, 抗哮喘药, 支气管扩张药, β 受体阻断剂, 钙拮抗剂, ACE 抑制剂, 动脉硬化治疗药, 抗炎药, 抗凝血药, 抗低血压药, 抗低血糖药, 抗高血压药, 抗纤溶药, 抗癫痫药, 止吐药, 解毒药, 抗糖尿病药, 抗心律失常药, 抗贫血药, 抗过敏药, 驱肠虫药, 镇痛药, 回苏剂, 醛固酮拮抗剂, 减肥药。

[0016] 术语“农业化学活性成分”(下文也称为农药)是指至少一种选自杀真菌剂、杀虫剂、杀线虫剂、除草剂、安全剂和/或生长调节剂的活性成分。优选的农药是杀真菌剂、杀虫剂和除草剂, 尤其是杀虫剂。还可以使用两种或更多种上述种类农药的混合物。本领域熟练技术人员熟知该类农药, 例如可以在 Pesticide Manual, 第 14 版(2006), The British Crop Protection Council, London 中找到。合适的杀虫剂是选自如下类别的杀虫剂: 氨基甲酸酯类、有机磷酸酯类、有机氯杀虫剂、苯基吡唑类、合成除虫菊酯类、新类烟

碱类、斯皮诺素类 (spinosins)、阿维菌素类 (avermectins)、米尔霉素类 (milbemycins)、保幼激素类似物、烷基卤、有机锡化合物、沙蚕毒素类似物、苯甲酰脲类、二酰基胍类、METI 杀螨剂以及杀虫剂如氯化苦 (chloropicrin)、拒嗪酮 (pymetrozine)、氟啉虫酰胺 (flonicamid)、四螨嗪 (clofentezine)、噻螨酮 (hexythiazox)、特苯噁唑 (etoxazole)、杀螨硫隆 (diafenthiuron)、克螨特 (propargite)、三氯杀螨砜 (tetradifon)、氟啉虫清 (chlorfenapyr)、二硝酚 (DNOC)、噻嗪酮 (buprofezine)、灭蝇胺 (cyromazine)、双甲脒 (amitraz)、灭蚁腓 (hydramethylnon)、灭螨醌 (acequinocyl)、fluacrypyrim、鱼藤酮 (rotenone) 或其衍生物。合适的杀真菌剂是选自如下类别的杀真菌剂：二硝基苯胺类、烯丙基胺类、苯胺基嘧啶类、抗生素类、芳族炔类、苯磺酰胺类、苯并咪唑类、苯并异噻唑类、二苯甲酮类、苯并噻二唑类、苯并三嗪类、苄基氨基甲酸酯类、氨基甲酸酯类、羧酰胺类、羧酸酰胺类、氯代腈类、氰基乙酰胺脲类、氰基咪唑类、环丙烷羧酰胺类、二羧酰亚胺类、二氢二噁嗪类、二硝基苯基巴豆酸酯类、二硫代氨基甲酸酯类、二硫戊环类、乙基膦酸酯类、乙基氨基噻唑羧酰胺类、胍类、羟基-(2-氨基-)嘧啶类、羟基酰替苯胺类、咪唑类、咪唑啉酮类、无机化合物、异苯并呋喃酮类、甲氧基丙烯酸酯类、甲氧基氨基甲酸酯类、吗啉类、N-苄基氨基甲酸酯类、噁唑烷二酮类、脲基乙酸酯类、脲基乙酰胺类、肽基嘧啶核苷、苄基乙酰胺类、苄基酰胺类、苄基吡咯类、苄基脲类、膦酸酯类、硫代磷酸酯类、邻氨甲酰苯甲酸类、苄邻二甲酰亚胺类、哌嗪类、哌啶类、丙酰胺类、哒嗪酮类、吡啶类、吡啶基甲基苯甲酰胺类、嘧啶胺类、嘧啶类、嘧啶酮脲类、吡咯并喹啉酮类、喹啉酮类、喹啉类、醌类、磺酰胺类、氨磺酰三唑类、噻唑羧酰胺类、硫代氨基甲酸酯类、托布津类 (thiophanates)、噻吩羧酰胺类、甲苯甲酰胺类、三苄基锡化合物、三嗪类、三唑类。合适的除草剂是选自如下类别的除草剂：乙酰胺类、酰胺类、芳氧基苯氧基丙酸酯类、苯甲酰胺类、苯并呋喃、苯甲酸类、苯并噻二嗪酮类、联吡啶酮、氨基甲酸酯类、氯代乙酰胺类、氯代羧酸、环己烷二酮类、二硝基苯胺类、二硝基苯酚类、二苄基醚类、甘氨酸类、咪唑啉酮类、异噁唑类、异噁唑烷酮类、腈类、N-苄基苄邻二甲酰亚胺类、噁二唑类、噁唑烷二酮类、羟乙酰胺类、苯氧基羧酸类、苄基氨基甲酸酯类、苄基吡唑类、苄基吡唑啉类、苄基哒嗪类、次膦酸类、氨基磷酸酯类、二硫代磷酸酯类、邻氨甲酰苯甲酸酯类、吡唑类、哒嗪酮类、吡啶类、吡啶羧酸类、吡啶羧酰胺类、嘧啶二酮类、嘧啶基(硫代)苯甲酸酯类、喹啉羧酸类、缩氨基脲类、磺酰氨基羰基三唑啉酮类、磺酰脲类、四唑啉酮类、噻二唑类、硫代氨基甲酸酯类、三嗪类、三嗪酮类、三唑类、三唑啉酮类、三唑并羧酰胺类、三唑并嘧啶类、三酮类、尿嘧啶类、脲类。

[0017] 在一个实施方案中, 该农药包括杀虫剂; 该农药更优选由至少一种杀虫剂构成。优选的杀虫剂是锐劲特 (fipronil)、丙烯除虫菊 (allethrin)、甲体氯氰菊酯 (α -cypermethrin)、高效氟氯氰菊酯 (β -cyfluthrin)、氟氯菊酯 (bifenthrin)、生物烯丙菊酯 (bioallethrin)、4-氯-2-(2-氯-2-甲基丙基)-5-[(6-碘-3-吡啶基)甲氧基]-3(2H)-哒嗪酮 (CAS RN:120955-77-3)、氟啉虫清、毒死蜱 (chlorpyrifos)、氟氯氰菊酯 (cyfluthrin)、(RS) 氯氟氰菊酯 (cyhalothrin)、氯氰菊酯 (cypermethrin)、溴氰菊酯 (deltamethrin)、醚菊酯 (etofenprox)、双氧威 (fenoxycarb)、氟虫脲 (flufenoxuron)、灭蚁腓、氰氟虫胺 (metaflumizone)、氯菊酯 (permethrin)、吡丙醚 (pyriproxifen)、灭虫硅醚 (silaflluofen)、虫酰肼 (tebufenocide) 和四溴菊酯 (tralomethrin)。特别优选的

杀虫剂是锐劲特、甲体氯氰菊酯、氟氯菊酯、氟唑虫清、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、醚菊酯、灭蚁腓、氰氟虫胺、氯菊酯。非常特别优选的杀虫剂是锐劲特、甲体氯氰菊酯、溴氰菊酯、氟唑虫清、灭蚁腓和氰氟虫胺。尤其优选的杀虫剂是锐劲特。在另一实施方案中,该农药包括杀真菌剂;该农药优选由至少一种杀真菌剂构成。优选的杀真菌剂是唑菌胺酯(pyraclostrobin)、环戊唑菌(metconazol)和氧唑菌(epoxiconazol)。在另一实施方案中,该农药包括除草剂;该农药优选由至少一种除草剂构成。在另一实施方案中,该农药包括生长调节剂;该农药优选由至少一种生长调节剂构成。

[0018] 本发明组合物基于该组合物通常包含 0.1-70 重量%, 优选 1-60 重量%, 尤其是 3-50 重量% 的活性成分。本发明组合物通常包含 0.01-40 重量%, 优选 0.05-30 重量%, 更优选 0.1-20 重量% 超支化聚酯。超支化聚酯与活性成分的重量比通常为 1:2-25:1。

[0019] 树枝状和超支化聚合物是用于以高度支化结构和高官能度著称的聚合物的术语。然而,在树枝状聚合物和超支化聚合物之间存在结构上的显著不同。树枝状聚合物是具有高度对称结构的分子上均匀的大分子。树枝状聚合物可以由中心分子开始通过在每种情况下两个或更多个二-或多官能单体在各个已经键合的单体上的受控逐步连接而制备。各连接步骤使单体端基数(以及因此链接数)增加到 2 倍或更多倍,并且得到逐批组合并具有树状结构,理想的是呈球形的单分散聚合物,其支链各自准确包含相同数目的单体单元。由于该支化结构,聚合物性能是有利的:例如由于在球表面上官能基团的数目大而观察到惊人地低的粘度和高反应性。然而,该单分散树枝状聚合物的制备因需要在各连接步骤中引入保护基团并将它们再次除去以及在各个新的生长阶段开始之前要求充分提纯操作而复杂化,这就是为什么树枝状聚合物通常仅在实验室规模上制备的原因。

[0020] 相反,超支化聚合物在分子和结构上均为不均匀的,即该聚合物的分子在分子量和分子结构上均存在分布。它们通过以非分批方式组合而得到。因此,也不必分离和提纯中间体。超支化聚合物可以通过将形成它们所要求的各组分简单混合并以所谓的单釜反应进行反应而得到。超支化聚合物可以具有树枝状子结构。但是此外它们也具有线性聚合物链和不均匀聚合物支链。

[0021] 尤其适合合成超支化聚合物的是所谓的 AB_x 单体。这些单体在一个分子中具有两个不同的官能基团 A 和 B,它们可以以分子间方式相互反应形成键。每个分子仅存在一个官能基团 A 并且存在两个或两个以上官能基团 B。所述 AB_x 单体相互间的反应形成具有高支化位置数目的非交联聚合物。这些聚合物在链端几乎仅具有基团 B。

[0022] 此外,超支化聚合物可以经由 A_x+B_y 合成途径制备。此时, A_x 和 B_y 表示具有官能基团 A 和 B 的两种不同单体并且指数 x 和 y 表示每个单体的官能基团数目。在本文以 A_2+B_3 合成的实例说明的 A_x+B_y 合成中,使二官能单体 A_2 与三官能单体 B_3 反应。这首先形成 A 和 B 的 1:1 加合物,该加合物平均具有一个官能基团 A 和两个官能基团 B,该加合物随后同样可以反应而得到超支化聚合物。如此得到的超支化聚合物也主要具有基团 B 作为端基。

[0023] 按照本发明使用的非树枝状超支化聚合物与树枝状聚合物的显著不同在于支化度。所述聚合物的支化度 DB 定义为 $DB=100 * (T+Z)/(T+Z+L)$,其中 T 为端部键合的单体单元平均数, Z 为形成支链的单体单元平均数且 L 为特定聚合物的大分子中线性键合的单体单元平均数。对于“支化度”的定义,还参见 H. Frey 等, Acta Polym. 1997, 48, 30。就本发明而言,与聚合物相关的特征“超支化”是指支化度 DB 为 10-95%, 优选 25-90%, 更优选 30-80%。

相反,树枝状聚合物具有最大可能数目的支化位置,这可以仅由高度对称的结构实现。相反,就本发明而言,当这些聚合物的支化度 $DB=99-100\%$ 时,它们为“树枝状聚合物”。

[0024] 聚酯以已知方式具有酯键接。这些聚合物在每种情况下包含至少一个疏水性二羧酸单元和至少一个三官能醇作为结构单元。它们可以额外包含其他结构单元。该超支化聚酯通常可溶于或可分散于水中,这意味着可以制备透明(即没有肉眼可分辨颗粒)水溶液或水分散体。

[0025] 该聚酯优选基于为脂族 $C_{10}-C_{32}$ 二羧酸、具有聚异丁烯基的二羧酸和/或具有 C_3-C_{40} 基团的琥珀酸单元的疏水性二羧酸。在优选实施方案中,该疏水性二羧酸为脂族 $C_{10}-C_{32}$ 二羧酸。在另一优选实施方案中,该疏水性二羧酸为具有聚异丁烯基的二羧酸。在另一优选实施方案中,该疏水性二羧酸为具有 C_3-C_{40} 基团的琥珀酸单元。在另一优选实施方案中,该疏水性二羧酸为具有聚异丁烯基的二羧酸和/或具有 C_3-C_{40} 基团的琥珀酸单元。

[0026] 合适的疏水性二羧酸是脂族 $C_{10}-C_{32}$ 二羧酸。优选癸二酸、 α, ω -十一烷二甲酸、 α, ω -十二烷二甲酸、十三烷二甲酸(巴西基酸),尤其是癸二酸。

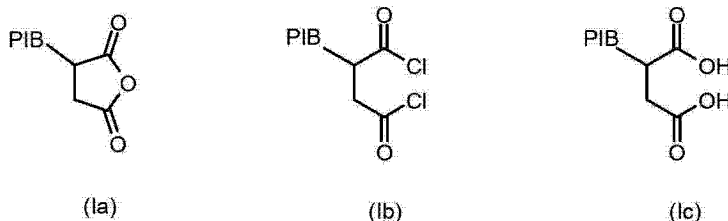
[0027] 另一合适的疏水性二羧酸为具有聚异丁烯基的二羧酸(下文也称为“PIB二酸”)。就此而言,“具有聚异丁烯基的二羧酸”具有至少两个二羧酸基团、至少两个二羧酸酯基团或至少一个二羧酸酐基团(优选具有一个二羧酸酐基团)。该类 PIB 二酸可以通过使聚异丁烯与亲烯体(enophile)反应而得到。在优选实施方案中,产物为聚异丁烯和亲烯体的烯反应的 1:1(mol/mol) 反应产物。该 PIB 二酸通过本领域熟练技术人员已知且优选如德国公开说明书 DE-A 195 19 042, 优选第 2 页第 39 行至第 4 页第 2 行,更优选第 3 页第 35-58 行, DE-A 43 19 671, 优选第 2 页第 30-68 行以及 DE-A 43 19 672, 优选第 2 页第 44 行至第 3 页第 19 行所述的方法制备,这些文献描述了使聚异丁烯与亲烯体反应的方法。聚异丁烯优选为具有至少 60mol% 由乙烯基异构体和/或亚乙烯基异构体形成的端基的那些。

[0028] 合适的亲烯体是富马酰氯、富马酸、衣康酸、衣康酰氯、马来酰氯、马来酸酐和/或马来酸,优选马来酸酐或马来酰氯,更优选马来酸酐。

[0029] 该 PIB 酸的数均分子量 M_n 优选为至少 100g/mol,更优选至少 200g/mol。数均摩尔质量 M_n 通常至多为 5000g/mol,更优选至多 2000g/mol。在特别优选的实施方案中,PIB 酸具有的数均分子量 M_n 为 1000+/-500g/mol。

[0030] PIB 二酸优选具有通式 (Ia)、(Ib) 或 (Ic) 的结构,其中 PIB 可以为通过任何聚合得到且数均分子量 M_n 为 100-100000 道尔顿的聚异丁烯基。优选式 (Ia),即 PIB-琥珀酸酐。

[0031]

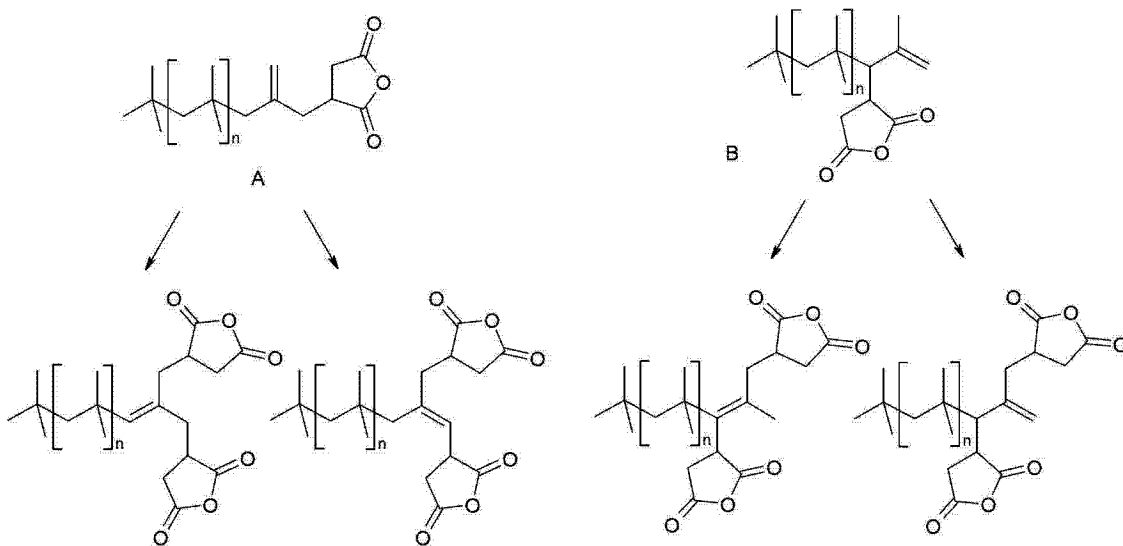


[0032] 可以如此得到且优选的被聚异丁烯基取代的琥珀酸酐衍生物(已知为“PIBSA”)的数均分子量 M_n 可以借助根据 DIN 53401 的水解值(单位为 mg KOH/g 物质)表征。PIBSA 合成在文献中已知为马来酸酐和聚异丁烯之间的烯反应(例如参见 DE-A 43 19 672, EP-A 156 310)。

[0033] 在烯反应过程中,在链端得到新的 α -烯炔基团,其又再次呈反应性。本领域熟练技术人员已知与进一步的马来酸酐反应得到因此在聚异丁烯的每个反应性链端可以带有两个琥珀酸酐基团的产物。这意味着来自 BF_3 催化的聚异丁烯取决于烯反应的进行可以每个链带有一个或甚至两个琥珀酸酐基团。因此,在与马来酸酐的反应中来自活性阳离子聚合的聚异丁烯同样可以在每个反应性链端呈单分布或二分布。因此,聚异丁烯不仅可以每分子具有一个琥珀酸酐基团,而且可以每分子具有两个和更多个琥珀酸酐基团。

[0034] 因为与马来酸酐的反应形成新的双键,该双键同样可以与马来酸酐反应,被聚异丁烯基取代且可以如此得到的琥珀酸酐通常每个聚异丁烯链具有比例为 0.9-1.5,优选 0.9-1.1 的琥珀酸酐基团。更优选各聚异丁烯链仅带有一个琥珀酸酐基团。

[0035]



[0036] 上面所示为具有单一反应性链端的理想聚异丁烯的单一烯反应和双重烯反应的产物异构体的示例性说明。所示异构体在一个链端具有一个 (α -烯炔 PIBSA,“A”; β -烯炔 PIBSA,“B”) 或两个琥珀酸酐基团。然而,类似地,具有两个和更多个链端的 PIBSA 因此可以以单分布和二分布的不同异构方式每个链端具有一个或两个琥珀酸酐基团。因此,可能异构体的数目随着链端的数目陡然增加。本领域熟练技术人员知道取决于该反应可以获得具有不同 PIBSA 异构体含量的不同取代方式。

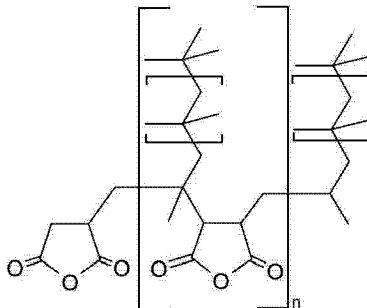
[0037] 用琥珀酸酐端基改性的聚异丁烯衍生物的官能化程度,即与聚异丁烯中的亲烯体反应的 α -或 β -烯属端基比例,总共为至少 65mol%, 优选至少 75mol%, 最优选至少 85mol%。在仅具有一个反应性链端的聚合物情况下,官能化程度仅涉及该具有两种可能异构体 α -和 β -烯炔 PIBSA 的一个官能基团。在二取代和多取代的 PIBSA 衍生物中,官能化程度的数据基于一个分子链内所有官能基团的总数。取决于在一个链端是存在单取代还是二取代,上面所示异构体以不同比例存在。

[0038] 未官能化链端可以是根本没有反应性基团(即没有 α -或 β -烯炔基团)的那些或具有反应性基团(α -或 β -烯炔基团)但在烯反应过程中尚未与马来酸酐反应的那些。总之,官能化程度因此仅涉及一个聚合物链中存在的所有官能基团数目,而不是其可能的异构体。

[0039] 此外,马来酸酐和聚异丁烯的共聚例如也描述于 WO 90/03359、EP B1 644 208、EP B1 744 413 中。如此制备的产物以名称聚 PIBSA 已知。然而,与烯反应相比,共聚起的作用

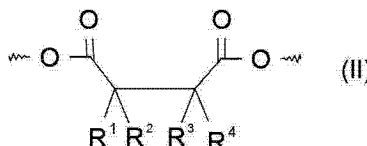
比较小。马来酸酐和聚异丁烯使用自由基引发剂的共聚形成具有梳状结构的交替共聚物。马来酸酐或具有烯属端基的聚异丁烯的均聚物是未知的。因此可以假定聚 PIBSA 具有严格交替的结构。对于具有来自烯反应的端琥珀酸酐单元的 PIBSA 不能描述官能化程度。聚 PIBSA 的结构如下所示。

[0040]



[0041] 合适的疏水性二羧酸还为具有 C_3-C_{40} 基团的琥珀酸, 优选式 (II) 的取代琥珀酸单元:

[0042]



[0043] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、 C_3-C_{40} 烷基或 C_3-C_{40} 链烯基, 条件是 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 基团中至少一个不为 H。这些基团优选为链烯基。优选 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 基团中两个或三个为 H, 更优选这些基团中三个为 H, 即琥珀酸单元仅具有一个烷基或链烯基。该一个取代基可以位于 R^1 或 R^3 位置。

[0044] 烷基可以是线性或支化的。它们优选为 C_4-C_{30} 基团, 更优选 C_6-C_{28} 基团, 甚至更优选 C_8-C_{26} 基团, 例如 $C_{10}-C_{20}$ 基团。烷基链更优选为线性的。例如, 它们可以是丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基或异十八烷基, 优选癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基或异十八烷基。若这些基团是支化的, 则优选该基团的每三个碳原子存在不超过一个支链, 更优选该基团的每四个碳原子存在不超过一个支链。

[0045] 链烯基具有一个或不止一个双键。它们优选为具有一个双键的链烯基。链烯基可以是线性或支化的。若这些基团为支化的, 则优选该基团的每三个碳原子存在不超过一个支链, 优选该基团的每四个碳原子存在不超过一个支链。它们优选为 C_4-C_{30} 基团, 更优选 C_6-C_{28} 基团, 甚至更优选 C_8-C_{26} 基团, 例如 $C_{10}-C_{20}$ 基团。链烯基可以优选为正 - 或异己烯基、正 - 或异庚烯基、正 - 或异辛烯基、正 - 或异辛二烯基、正 - 或异壬烯基、正 - 或异癸烯基、正 - 或异十二碳烯基、正 - 或异十四碳烯基、正 - 或异十六碳烯基、正 - 或异十八碳烯基或四丙烯基 (tetrapropenyl)。链烯基更优选为正 - 或异辛烯基、正 - 或异十二碳烯基、正 - 或异十四碳烯基、正 - 或异十六碳烯基、正 - 或异十八碳烯基或四丙烯基。

[0046] 为了合成超支化聚酯, 可以使用以所述方式取代的琥珀酸。然而, 该琥珀酸可以优选以活化衍生物形式, 尤其是卤化物、酯或酸酐形式使用。

[0047] 衍生物尤其是单体或聚合形式的相关酸酐, 单 - 或二烷基酯, 优选单 - 或二 - C_1-C_4

烷基酯,更优选单-或二甲基酯或相应的单-或二乙基酯,以及还有单-和二乙基酯及混合酯,优选具有不同 C_1-C_4 烷基组分的混合酯,更优选混合甲基乙基酯。

[0048] 特别优选使用琥珀酸酐作为原料。除了酸酐的高反应性外,使用酸酐的优点在于链烯基琥珀酸酐可以以特别简单和廉价的方式通过使马来酸酐与在烯丙基位置具有氢原子的烯烃反应(所谓的烯反应)而制备。线性 α -烯烃的反应可以提供具有正链烯基的链烯基琥珀酸酐;具有非末端双键的异构化烯烃得到被异链烯基取代的琥珀酸酐。所用烯烃还可以是反应性低聚-或聚烯烃,但优选不使用反应性聚异丁烯。链烯基琥珀酸酐(也已知为ASA)借助烯反应的制备例如详细描述于WO 97/23474或DE 195 19 042以及其中引用的文献中。

[0049] 优选使用的被链烯基取代的琥珀酸酐是正-或异己烯基琥珀酸酐、正-或异庚烯基琥珀酸酐、正-或异辛烯基琥珀酸酐、正-或异辛二烯基琥珀酸酐、正-或异壬烯基琥珀酸酐、正-或异癸烯基琥珀酸酐、正-或异十二碳烯基琥珀酸酐(DDSA)、正-或异十四碳烯基琥珀酸酐、正-或异十六碳烯基琥珀酸酐、正-或异十八碳烯基琥珀酸酐、四丙烯基琥珀酸酐、2-十二碳烯基-3-十四碳烯基琥珀酸酐。应理解的是还可以使用不同的取代酸酐的混合物。

[0050] 特别优选的产物是正-或异辛烯基琥珀酸酐、正-或异十二碳烯基琥珀酸酐(DDSA)、正-或异十四碳烯基琥珀酸酐、正-或异十六碳烯基琥珀酸酐、正-或异十八碳烯基琥珀酸酐、四丙烯基琥珀酸酐或所述产物的混合物。非常特别优选正-或异十六碳烯基琥珀酸酐、正-或异十八碳烯基琥珀酸酐或其混合物。

[0051] 链烯基琥珀酸或其衍生物或混合物也可以与烷基琥珀酸或其衍生物的混合物使用。

[0052] 为了制备超支化聚酯,使至少一种疏水性二羧酸与至少一种三官能醇反应,选择反应混合物中的反应性基团比例以使得OH基团与羧基或其衍生物的摩尔比为5:1-1:5,优选4:1-1:4,更优选3:1-1:3,最优选2:1-1:2。当使用疏水性脂族 $C_{10}-C_{32}$ 二羧酸和/或具有聚异丁烯基的二羧酸和/或具有 C_3-C_{40} 基团的琥珀酸单元的混合物时,通常如上所述维持OH基团与羧基的化学计量比。

[0053] 三官能醇应理解为指具有至少三个醇基的醇。合适的三官能醇是甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇或其烷氧基化衍生物,优选乙氧基化或丙氧基化衍生物。应理解的是还可以使用多种不同三官能醇的混合物。优选的三官能醇是甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。非常特别优选甘油和三羟甲基丙烷。

[0054] 甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇的烷氧基化衍生物可以以原则上已知的方式通过用氧化烯如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和/或氧化戊烯烷氧基化醇而得到。混合的烷氧基化聚醚醇可以是其中例如不同氧化烯单元无规分布在链中的共聚物,或者它们可以为嵌段共聚物。

[0055] 甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基丙烷)或季戊四醇的烷氧基化衍生物优选1.1-20个氧化烯单元,优选氧化乙烯和/或氧化丙烯单元烷氧基化。甘油、三羟甲基丙烷或季戊四醇的烷氧基化衍生物最优选1.1-20个氧化丙烯单元烷氧基化。

[0056] 除了所述组分外,还可以任选使用其他组分来合成按照本发明使用的超支化聚合物。该类组分可以用于影响聚合物的性能并最佳地调节它们以用于所需目的。

[0057] 例如,可以使用其他二-或多官能羧酸。其他羧酸的实例包括丙二酸,琥珀酸,戊二酸,己二酸,1,2-、1,3-或1,4-环己烷二甲酸(六氢邻苯二甲酸),邻苯二甲酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸或其衍生物,尤其是其酸酐或酯。然而,该类其他羧酸的量基于所有羧酸一起的用量(即疏水性二羧酸和其他二-或多官能羧酸的总和)通常不应超过50mol%。

[0058] 此外,除了三官能醇外,还可以使用二官能脂族、脂环族、芳脂族或芳族二醇。二元醇的合适选择可以影响聚酯的性能。合适二醇的实例是乙二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,1,6-己二醇,1,8-辛二醇,1,2-、1,3-和1,4-环己二醇,1,3-和1,4-二(羟基甲基)环己烷,还有二甘醇,三甘醇,二丙二醇,三丙二醇,聚乙二醇 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 或聚丙二醇 $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$,其中n为整数且 $n \geq 4$,聚乙二醇-聚丙二醇,其中氧化乙烯或氧化丙烯单元的序列可以是嵌段或无规的,或聚四亚甲基二醇,优选摩尔质量至多为5000g/mol。二元醇还可以任选包含其他官能团,例如羰基、羧基、烷氧羰基或磺酰基官能团,例如二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸,及其 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯,甘油单硬脂酸酯或甘油单油酸酯。然而,该类其他二元醇的量基于所有醇的用量(即三官能醇和二官能醇的总和)通常不超过50mol%。二元醇的量优选不超过30mol%,更优选不超过20mol%。最优选仅使用三官能醇。

[0059] 该超支化聚酯的所有组分的转化可以在溶剂存在或不存在下进行。合适的溶剂例如为烃类如石蜡、芳烃、醚类和酮类。然而,优选该反应在无溶剂下进行。

[0060] 该反应通常在升高的温度下,例如在30-250°C,尤其是80-220°C,更优选80-180°C下进行。

[0061] 在聚合(缩聚)过程中形成的水或醇应借助合适的措施从反应介质除去。该反应例如可以在反应开始加入的除水剂作为添加剂存在下进行。合适的实例是分子筛,尤其是4Å分子筛,无水 MgSO_4 或无水 Na_2SO_4 。此外,可以蒸除在反应过程中形成的水或醇。这还可以借助合适的夹带剂使用分水器进行。蒸馏优选可以在减压下,例如在1-500毫巴的压力下进行。

[0062] 该反应可以在不存在催化剂下进行。然而,优选在至少一种催化剂存在下操作。催化剂优选为酸性无机催化剂、有机金属催化剂或有机催化剂,或者多种酸性无机催化剂、有机金属催化剂或有机催化剂的混合物。还可以使用酶作为催化剂,但其使用不太优选。

[0063] 对本发明的目的而言,酸性无机催化剂例如为硫酸、硫酸盐和硫酸氢盐,如硫酸氢钠,磷酸,麟酸,次磷酸,水合硫酸铝,明矾,酸性硅胶($\text{pH} \leq 6$,尤其 ≤ 5)和酸性氧化铝。可以使用的其他酸性无机催化剂例如包括通式 $\text{Al}(\text{OR}^1)_3$ 的铝化合物和通式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ 的钛酸酯,其中基团 R^1 在每种情况下可以相同或不同且相互独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,如甲基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基(isopentyl)、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基(isoamyl)、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十二烷基、正十六烷基或正十八烷基; $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基;优选环戊基、环己基和环庚基。 $\text{Al}(\text{OR}^1)_3$ 和/或 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ 中的基团 R^1 优选各自相同且选自正丁基、异丙基和2-乙基己基。

[0064] 优选的酸性有机金属催化剂例如选自氧化二烷基锡 R^1_2SnO 或二烷基锡二酯 $\text{R}^1_2\text{Sn}(\text{OR}^2)_2$,其中 R^1 如上所定义且可以相同或不同。 R^2 可以具有与 R^1 相同的定义且额外可

以例如为 C₆-C₁₂ 芳基：苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、二甲苯基或萘基。R² 在每种情况下可以相同或不同。有机锡催化剂的实例是正辛酸锡 (II)、2-乙基己酸锡 (II)、月桂酸锡 (II)、氧化二丁基锡、氧化二苯基锡、二氯化二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡或二乙酸二辛基锡。有机铈、有机铋或有机铝催化剂也合适。酸性有机金属催化剂的特别优选代表是氧化二丁基锡、氧化二苯基锡和二月桂酸二丁基锡。

[0065] 优选的酸性有机催化剂是例如含有磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基或膦酸基的酸性有机化合物。特别优选磺酸如对甲苯磺酸。还可以将酸性离子交换剂用作酸性有机催化剂，其中实例是含有磺酸基团且已经用约 2mol% 二乙烯基苯交联的聚苯乙烯树脂。

[0066] 也可以使用两种或更多种上述催化剂的组合。另一可能性是使用例如以固定形式在硅胶或沸石上呈分散分子形式的有机或有机金属或无机催化剂。若需要使用酸性无机、有机金属或有机催化剂，则催化剂的用量按照本发明为 0.001-10 重量%，优选 0.01-1 重量%。

[0067] 反应时间通常为 5 分钟至 48 小时，优选 30 分钟至 24 小时，更优选 1-10 小时。反应的结束通常可以通过反应混合物的粘度陡然开始快速上升这一事实确认。当粘度开始上升时，该反应例如可以通过冷却停止。然后可以对混合物样品测定（预）聚合物中的羧基值，例如通过根据 DIN 53402-2 滴定酸值。

[0068] 所述单体的反应通常形成酯键。所得超支化聚酯基本未交联。就本发明而言，基本未交联是指存在的经由聚合物的不溶物含量测定的交联度小于 15 重量%，优选小于 10 重量%。聚合物的不溶物含量通过用凝胶渗透色谱法所用相同溶剂，即四氢呋喃、二甲基乙酰胺或六氟异丙醇根据该聚合物在其中具有更好溶解性的溶剂而在 Soxhlet 设备中萃取 4 小时并在将残余物干燥至恒重之后称量剩余的残余物而测定。

[0069] 当无溶剂操作时，终产物通常直接得到且需要的话可以通过常规提纯操作提纯。当还使用溶剂时，通常可以在反应之后将其从反应混合物中除去，例如通过真空蒸馏。

[0070] 该制备以其高简单性著称。它能够以简单的单釜反应制备超支化聚酯。不要求分离或提纯中间体或中间体的保护基团。制备超支化聚酯的其他细节例如在 WO 01/46296, DE 101 63 163, DE 102 19 508, DE 102 40 817 或 WO 99/16810 中给出。超支化聚酯通常在 2 毫巴至 20 巴的压力范围内，优选在标准压力下，在分批、半连续或连续操作的反应器或反应器级联中制备。通过反应条件的上述设置以及任选通过选择合适的溶剂，本发明产物可以在制备之后没有进一步提纯地进一步加工。

[0071] 优选重均分子量为约 500-100000，更优选 1000-50000 的超支化聚酯。在连接于一个聚氧化烯基团的超支化聚酯情况下，分子量仅涉及没有聚氧化烯基团的那部分超支化聚酯。该测定通常通过以折射计作为检测器的凝胶渗透色谱法进行。优选如实施例所述进行测定。

[0072] 按照本发明使用的聚酯的多分散性通常为 1.2-50，优选 1.4-40，更优选 1.5-30，最优选 2-30。多分散性数据以及数均和重均分子量数据 M_n 和 M_w 在本文中基于凝胶渗透色谱分析，其使用聚甲基丙烯酸甲酯作为标准物且使用四氢呋喃、二甲基乙酰胺或六氟异丙醇作为洗脱剂。该方法描述于 Analytiker Taschenbuch [分析家手册]，第 4 卷，第 433-442 页，Berlin 1984 中。

[0073] 端基的类型可以通过所用单体的比例影响。若要主要得到 OH 封端的聚合物，则应

过量使用醇。若要主要得到 COOH 封端的聚合物,则应过量使用羧酸。

[0074] 超支化聚酯的游离 OH 基团数目(羟值)通常为 10-500mg KOH/g 聚合物,优选 20-450mg KOH/g 聚合物并且例如可以通过根据 DIN 53240-2 的滴定而测定。

[0075] 该超支化聚酯的游离 COOH 基团数(酸值)通常为 0-400mg KOH/g 聚合物,优选 25-300mg KOH/g 聚合物,甚至更优选 50-250mg KOH/g 聚合物,尤其是 120-250mg KOH/g 聚合物并且同样可以通过根据 DIN 53402 的滴定而测定。

[0076] 按照本发明使用的超支化聚酯通常具有至少 4 个官能基团。对于官能基团数目原则上没有上限。然而,官能基团数目太高的产物通常具有不希望的性能,例如不良溶解性或非常高的粘度。因此,按照本发明使用的超支化聚合物通常具有不超过 100 个官能基团。该超支化聚合物优选具有 6-50 个,更优选 6-30 个官能基团。

[0077] 超支化聚酯优选连接于包含缩聚物或包含烯属不饱和单体的聚合物的极性聚合物。

[0078] 超支化聚酯优选借助多异氰酸酯连接剂连接于极性聚合物。所用连接剂反应性基团可以是在极性聚合物链端的羟基。优选在链端正好具有一个连接剂反应性基团的极性聚合物。合适的多异氰酸酯连接剂是基于异氰酸酯基团的官能度为至少 1.5,特别是 1.5-4.5,尤其是 1.8-3.5 的多异氰酸酯,包括脂族、脂环族和芳族二-和多异氰酸酯以及脂族、脂环族和芳族二异氰酸酯的异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、二氮杂环丁二酮(uretdione)和缩二脲类。多异氰酸酯优选每分子平均具有 1.8-3.5 个异氰酸酯基团。合适的多异氰酸酯实例是芳族二异氰酸酯如甲苯-2,4-二异氰酸酯,甲苯-2,6-二异氰酸酯,甲苯-2,4-和 2,6-二异氰酸酯的市售混合物(TDI),*n*-苯二异氰酸酯,3,3'-二苯基-4,4'-联苯二异氰酸酯,4,4'-联苯二异氰酸酯,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,3,3'-二氯-4,4'-联苯二异氰酸酯,枯烯-2,4-二异氰酸酯,1,5-萘二异氰酸酯,对苯二亚甲基二异氰酸酯,对苯二异氰酸酯,4-甲氧基-1,3-苯二异氰酸酯,4-氯-1,3-苯二异氰酸酯,4-乙氧基-1,3-苯二异氰酸酯,2,4-二亚甲基-1,3-苯二异氰酸酯,5,6-二甲基-1,3-苯二异氰酸酯,2,4-二异氰酸酯基二苯基醚,脂族二异氰酸酯如亚乙基二异氰酸酯,乙叉二异氰酸酯,亚丙基-1,2-二异氰酸酯,1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI),1,4-四亚甲基二异氰酸酯,1,10-十亚甲基二异氰酸酯以及脂环族二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),环己烷-1,2-二异氰酸酯,环己烷-1,4-二异氰酸酯和二(4,4'-异氰酸酯基环己基)甲烷。在多异氰酸酯中优选其异氰酸酯基团就反应性而言不同的那些,如甲苯-2,4-二异氰酸酯,甲苯-2,6-二异氰酸酯,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,顺式-和反式-异佛尔酮二异氰酸酯,或这些化合物的混合物。

[0079] 与多异氰酸酯连接剂的反应在熔体中或者在有机溶剂中,优选在非质子极性有机溶剂或该类溶剂的混合物中进行。实例是酮类(例如丙酮),乙酸丁酯,四氢呋喃(THF),二甲苯,氯苯,二甲亚砜(DMSO)或二甲基甲酰胺(DMF)。优选的溶剂是乙酸丁酯、二甲苯和丙酮。该反应通常在升高的温度下进行,其中温度也由所选溶剂的沸腾温度控制。多异氰酸酯连接剂与第一组分的反应可以在 20-80°C 下进行,但需要的话也可以高达 100°C。其他异氰酸酯基团的反应可以在 50-100°C 的温度下进行。然后通过蒸馏除去溶剂。

[0080] 该反应可以以等摩尔方式进行,这意味着选择定量比以使得每摩尔官能化试剂的羟基或待转化的线性聚氧化烯使用 1mol 二异氰酸酯。优选使用轻微(例如 0-15mol%)过

量的羟基操作,以降低未转化二异氰酸酯的量。在对称二异氰酸酯(如 HDI)的情况下,还可能合适的是使用过量的二异氰酸酯并随后通过蒸馏除去该过量的二异氰酸酯。

[0081] 优选在催化剂存在下进行该反应。合适的催化剂例如为叔胺,例如三乙胺,三正丙胺, N-甲基吡咯烷, N-甲基哌啶和二氮杂双环辛烷(DABCO),羧酸锌,羧酸铋,烷氧基钛,有机锡化合物,尤其是脂族羧酸的二烷基锡(IV)盐如二月桂酸二丁基锡和二辛酸二丁基锡,二烷氧基锡(II)如二辛酸锡,以及铯盐如乙酸铯。在一个实施方案中,羧酸锡、羧酸铋、烷氧基钛是特别合适的,其中羧酸盐优选为 C₁-C₂₀ 羧酸盐(如甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、己酸盐、辛酸盐或新癸酸盐)。该催化剂基于所有固体可以以 50-50000ppm,优选 100-5000ppm 的量使用。

[0082] 该反应通常以使得待用异氰酸酯基团官能化的组分(例如极性聚合物)首先与二异氰酸酯在催化剂和溶剂存在下反应直到反应混合物中的异氰酸酯值降低一半的方式进行。当使用轻微过量的羟基时,转化继续到理论端基值(end value)对应于羟基的完全转化。这可以以已知方式,例如通过滴定措施测定。然后在此之后加入超支化聚酯。超支化聚酯与聚氧化烯或者与包含一个酸基或两个醇基的 C₁-C₂₄ 官能端基的摩尔比为 1:1-1:25,优选 1:2-1:15。该反应继续到异氰酸酯值降至 0。

[0083] 该缩聚物优选为包含 a) 聚酯或聚氨酯嵌段和 b) 聚乙二醇嵌段的嵌段聚合物。

[0084] 对嵌段合适的聚乙二醇是摩尔质量 Mn 为 200-10000g/mol 的聚乙二醇或聚乙二醇单烷基醚。

[0085] 对嵌段合适的聚酯是基于羟基羧酸化合物、二醇化合物或二酸化合物,特别是羟基羧酸化合物的那些。优选的羟基羧酸化合物是内酯,尤其是 C₄-C₁₈ 烷基内酯,最优选 ε-己内酯。

[0086] 对嵌段合适的聚氨酯基于至少一种二异氰酸酯和至少一种二醇。合适的二异氰酸酯是具有至少两个异氰酸酯基团的化合物。有用的二异氰酸酯包括所有在现有技术中已知且在下文举例提到的脂族、脂环族、芳脂族和芳族二-或多异氰酸酯。在本文应优选提到 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,单体型二苯基甲烷二异氰酸酯和低聚型二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物(聚合物 MDI),四亚甲基二异氰酸酯,四亚甲基二异氰酸酯三聚体,六亚甲基二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯三聚体,异佛尔酮二异氰酸酯三聚体,4,4'-亚甲基二(环己基)二异氰酸酯,苯二亚甲基二异氰酸酯,四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯,十二烷基二异氰酸酯,赖氨酸烷基酯二异氰酸酯,其中烷基表示 C1-C10,1,4-二异氰酸酯基环己烷或 4-异氰酸酯基甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯。所用二醇可以是包含至少两个醇基的具有 2-18 个碳原子,优选 4-14 个碳原子的支化或线性链烷烃,具有 5-20 个碳原子的环烷烃或芳族化合物,以及这些二醇的混合物。优选支化或线性链烷烃,如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、2,4-二甲基-2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇),2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇或 2,2,4-三甲基-1,6-己二醇。尤其合适的是乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇或 1,12-十二烷二醇。

[0087] 包含烯属不饱和单体的聚合物优选为无规共聚物或嵌段聚合物。该聚合物更优选

为以聚合形式包含聚乙二醇单甲醚（甲基）丙烯酸酯或烯丙醇烷氧基化物的无规共聚物，或包含基于极性烯属不饱和单体的嵌段的嵌段聚合物。

[0088] 无规共聚物的实例是极性烯属不饱和单体，优选乙烯基吡咯烷酮、（甲基）丙烯酸、聚乙二醇单甲醚（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯或烯丙醇烷氧基化物，尤其是聚乙二醇单甲醚（甲基）丙烯酸酯或烯丙醇烷氧基化物的无规共聚物。作为其他单体，该无规共聚物可以包含丙烯酸与 C_1-C_{10} 链烷醇的酯，如丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己基酯和丙烯酸 3-丙基庚基酯，甲基丙烯酸与 C_1-C_{10} 链烷醇的酯，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯和甲基丙烯酸正己酯，丙烯酸和甲基丙烯酸的 $N-(C_2-C_{10})$ 烷基）酰胺，以及丙烯酸和甲基丙烯酸的 $N-(C_1-C_2)$ 烷基）- $N-(C_2-C_{10})$ 烷基）酰胺，例如 N -乙基丙烯酰胺、 N,N -二乙基丙烯酰胺、 N -丁基丙烯酰胺、 N -甲基- N -丙基丙烯酰胺、 N -正己基丙烯酰胺、 N -正辛基丙烯酰胺以及对应的甲基丙烯酰胺，乙烯基芳族单体如苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯，具有 2-10 个碳原子的烯烃，优选具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃，如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯，脂族羧酸的乙烯基酯，如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯，不饱和腈类如丙烯腈和甲基丙烯腈，卤代烯烃如氯乙烯，优选具有 3-6 个碳原子的单烯属不饱和单羧酸的 $C_{11}-C_{20}$ 烷基酯，例如丙烯酸 $C_{11}-C_{20}$ 烷基酯和甲基丙烯酸 $C_{11}-C_{20}$ 烷基酯，如丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸月桂基酯、丙烯酸异十三烷基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯，优选具有 4-8 个碳原子的烯属不饱和二羧酸的二- C_1-C_{20} 烷基酯，例如富马酸和马来酸的二- C_1-C_{20} 烷基酯，如富马酸二甲酯、马来酸二甲酯、富马酸二丁酯和马来酸二丁酯，优选具有 3-6 个碳原子的单烯属不饱和单羧酸的缩水甘油酯，如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。优选的其他单体是丙烯酸和甲基丙烯酸与 C_1-C_{10} 链烷醇的酯。

[0089] 包含烯属不饱和单体的聚合物在优选实施方案中为包含至少一种极性烯属不饱和单体的嵌段的嵌段聚合物。摩尔质量 M_n 通常为 200-10000g/mol，优选 300-2000g/mol 且可以由 GPC 测定。该嵌段聚合物可以呈 A-B 或 A-B-A 类型，优选呈 A-B 类型。这些类型嵌段聚合物的制备是公知常识。合适且优选的极性烯属不饱和单体是乙烯基吡咯烷酮、（甲基）丙烯酸、含磺基的烯属不饱和单体、氨基官能的烯属不饱和单体或聚乙二醇衍生物的（甲基）丙烯酸酯。

[0090] 至少一种极性烯属不饱和单体的嵌段实例是聚乙烯基吡咯烷酮或聚（甲基）丙烯酸或聚乙二醇单甲醚（甲基）丙烯酸酯。其他嵌段在每种情况下可以由现有技术的聚合物嵌段形成。其他嵌段优选为非极性的，例如由己内酯或氧化丙烯形成。在另一实施方案中，其他嵌段包括聚酯（例如基于二羧酸和二醇），聚酰胺（例如基于二羧酸和二胺），聚碳酸酯，聚氨酯或聚脲。优选的嵌段聚合物是聚乙二醇-嵌段-聚己内酯和聚乙二醇单甲醚-嵌段-聚己内酯和聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇。

[0091] 本发明组合物可以通过使超支化聚酯和在 20° C 下在水中的最大溶解度为 10g/l 的活性成分接触而得到。各组分可以通过通常已知的方法如混合、乳化或悬浮接触。

[0092] 超支化聚酯与活性成分的重量比通常为 1:50-100:1，优选 1:5-50:1，更优选 1:2-25:1。活性成分可以以溶解形式或固体颗粒形式存在。活性成分颗粒可以是结晶或无

定形的。粒度可以为 1nm 至 10 μm。

[0093] 该组合物可以呈活性成分的固体、溶液、乳液、悬浮液或悬浮乳液形式。本发明组合物优选为含水组合物。在另一优选实施方案中,本发明组合物为固体,更优选为固溶液。在固溶液的情况下,该活性成分通常呈分散在聚合物基体中的无定形形式。它优选包含至少 40 重量%,更优选至少 60 重量%,尤其是至少 80 重量%的水。该组合物通常包含至多 99 重量%的水。

[0094] 本发明组合物可以包含配制助剂,其中助剂的选择通常由特定施用形式和活性成分决定。合适的配制助剂实例是溶剂、固体载体、表面活性剂(包括保护性胶体、润湿剂和粘着剂)、有机和无机增稠剂、杀菌剂、防冻剂、消泡剂、任选还有染料和粘合剂(例如用于种子处理)。

[0095] 有用的表面活性剂(辅助剂、润湿剂、粘着剂、分散剂或乳化剂)包括芳族磺酸,例如木素磺酸(**Borresperse**[®]产品,挪威 Borregaard)、苯酚磺酸、萘磺酸(**Morwet**[®]产品, Akzo Nobel, USA)和二丁基萘磺酸(**Nekal**[®]产品,德国 BASF)的碱金属、碱土金属和铵盐,以及还有脂肪酸、烷基-和烷基芳基磺酸、烷基醚、月桂基醚和脂肪醇硫酸的碱金属、碱土金属和铵盐,还有硫酸化十六、十七和十八烷醇的盐以及脂肪醇二醇醚的盐,磺化萘及其衍生物与甲醛的缩合产物,萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合产物,聚氧乙烯辛基酚醚,乙氧基化异辛基酚、辛基酚或壬基酚,烷基苯基和三丁基苯基聚乙二醇醚,烷基芳基聚醚醇,异十三烷醇,脂肪醇氧化乙烯缩合物,乙氧基化蓖麻油,聚氧乙烯或聚氧丙烯烷基醚,月桂醇聚乙二醇醚乙酸酯,山梨醇酯,木素亚硫酸盐废液,还有蛋白质,变性蛋白,多糖(例如甲基纤维素),疏水改性淀粉,聚乙烯醇(**Mowiol**[®]产品,瑞士 Clariant),聚羧酸酯(**Sokalan**[®]产品,德国 BASF),聚烷氧基化物,聚乙烯基胺(**Lupamin**[®]产品,德国 BASF),聚乙烯亚胺(**Lupasol**[®]产品,德国 BASF),聚乙烯基吡咯烷酮及其共聚物。

[0096] 在优选实施方案中,活性成分为农药且本发明组合物呈农业化学配制剂形式。合适的农业化学配制剂是水溶性浓缩物(SL、LS),可再分散浓缩物(DC),可乳化浓缩物(EC),乳液(EW、EO、ES、ME)、悬浮液(SC、OD、FS)或悬浮乳液(SE)。该组合物优选呈可乳化浓缩物(EC)、悬浮浓缩物(SC)、水溶性浓缩物(SL)、种子处理用溶液(LS)或可再分散浓缩物(DC)形式。

[0097] 通常在施用前稀释农业化学配制剂,以生产所谓的桶混物。对稀释有用的物质包括中至高沸点的矿物油馏分,如煤油或柴油,还有煤焦油以及植物或动物来源的油,脂族、环状和芳族烃类,例如甲苯、二甲苯、石蜡、四氢化萘、烷基化萘或其衍生物,甲醇,乙醇,丙醇,丁醇,环己醇,环己酮,异佛尔酮,强极性溶剂,例如二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或水。优选使用水。还可以直到桶混物阶段才加入该两亲分子。在该实施方案中,本发明组合物呈桶混物形式。

[0098] 稀释的组合物通常通过喷雾或雾化施用。可以在紧临施用之前向桶混物中加入各种类型的油、润湿剂、辅助剂、除草剂、杀菌剂、杀真菌剂(桶混)。这些试剂可以以 1:100-100:1,优选 1:10-10:1 的重量比混入本发明组合物中。农药在桶混物中的浓度可以在较宽范围内变化。浓度通常为 0.0001-10%,优选 0.01-1%。在作物保护中施用的情况下,施用率根据所需效果类型为 0.01-2.0kg 活性成分/ha。

[0099] 农业化学配制剂可以用于防治植物病原性真菌和 / 或不希望的植物生长和 / 或不希望的昆虫或螨虫侵染和 / 或调节植物生长, 其中使该组合物作用于特定害虫、其栖息地或要防止特定害虫的植物、土壤和 / 或不希望的植物和 / 或农作物和 / 或其生长场所。此外, 可以使用农业化学配制剂在植物上防治不希望的昆虫或螨虫侵染和 / 或防治植物病原性真菌和 / 或防止不希望的植物生长, 其中用该组合物处理农作物的种子。

[0100] 本发明还涉及一种连接于包含缩聚物或包含烯属不饱和单体的聚合物的极性聚合物的超支化聚酯。超支化聚酯和极性聚合物的合适且优选实施方案如上所述。

[0101] 本发明进一步涉及一种制备本发明超支化聚酯的方法, 其中使聚酯、极性聚合物和连接剂反应。该方法的合适且优选实施方案如上所述。

[0102] 本发明进一步涉及本发明超支化聚酯在水溶液中加溶在 20° C 下在水中的最大溶解度为 10g/1 的活性成分的用途。“加溶”是指在该超支化聚酯存在下与在其他方面相同的条件下不存在该超支化聚酯相比可以使更多活性成分制成溶液。优选可以使至少 2 倍于该量, 更优选至少 5 倍于该量, 尤其是 10 倍于该量制成溶液。

[0103] 本发明的优点是可以将高浓度的活性成分制成溶液; 可以非常简单的方式以工业规模制备该超支化聚酯; 以及该两亲分子本身为水溶性或水分散性的。本发明的另一优点是超支化聚酯由于使用疏水性二羧酸和 / 或使用稳定的连接剂分子形成例如氨基甲酸酯键而特别水解稳定。因此, 本发明聚酯可以特别有效地用于生产储存稳定的农业化学配制剂。

[0104] 其他优点是活性成分的生物利用率增加, 农业化学活性成分的内吸效果在叶面吸收情况下提高, 甚至微溶性农业化学活性成分现在可以以溶解形式配制, 例如作为 SL (水溶性浓缩物) 或 LS (种子处理用溶液), 农业化学活性成分在喷雾溶液中的分布得到改善以及可以更有效地用水清洁活性成分的可重复利用包装和施用设备 (例如农药用喷雾设备)。

[0105] 下列实施例说明但不限制本发明。

实施例

[0106] DBTL : 二月桂酸二丁基锡

[0107] PEGMEMA 475 : 聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯 (M=475g/mol)

[0108] PEGMEMA 1100 : 聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯 (M=1100g/mol)

[0109] AIBN : 偶氮二 (异丁腈)

[0110] 新癸酸锌 : 以 Tegokat 616 市购, TIB Chemicals.

[0111] TMP×15.7P0 : 三羟甲基丙烷与 15.7 摩尔过量的氧化丙烯的反应产物。

[0112] ASA 12 : 市售链烯基琥珀酸酐 (Trigon Chemie), 链烯基为不饱和 C₁₂ 单元。

[0113] 超支化聚合物通过使用折射计作为检测器的凝胶渗透色谱法分析。所用移动相为 THF, 而用于测定分子量的标准物为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。酸值在每种情况下按照 DIN 53402 测定。OH 值 (mg KOH/g) 以基于 DIN 53240 第 2 部分的方法测定。胺值通过用盐酸滴定使用 pH 指示计 (indicator) 测定。

[0114] 线性 - 树枝状共聚物的摩尔质量在算术上由母体超支化核的数均分子量、其胺值和选择的官能化程度 (官能线性聚合物的 NCO 基团与核分子的可用胺基的化学计量比) 确

定（假定连接剂反应性基团与连接剂发生定量加成反应）。

[0115] 实施例 1:制备基于疏水性超支化聚酯核 (A. 1a) 和梳状 PMMA-co-PS-co-PEGMEMA 共聚物壳的线性-树枝状共聚物,官能化程度 40%, A. 1

[0116] 步骤 1:具有 OH 端基的超支化聚酯, A. 1a

[0117] 在干氮气充气下引入 200.0g 三官能醇三羟甲基丙烷 (TMP) 和 300.7g 癸二酸,加入 0.09g DBTL 催化剂,并在搅拌下将反应混合物加热至 160-190° C。在反应 105 分钟并沉积 39ml 水量 (转化率 72%) 之后,通过冷却至室温终止该反应。以高粘度黄色液体形式得到聚合物 A. 1a (Mn=1400g/mol ;Mw=34500g/mol ;OH 值 :210mg KOH/g 聚合物 ;酸值 :40mg KOH/g 聚合物),其不为水溶性的。

[0118] 步骤 2 (A. 1b):在氮气下引入 250.0g 四氢呋喃 (THF),然后在回流下加热。在 2 小时内借助两个计量泵向该批料中缓慢加入 180.2g 甲基丙烯酸甲酯、70.3g 苯乙烯和 214.0g PEGMEMA 475 的混合物 1 以及还同时在 4 小时内缓慢加入溶于 250.0g THF 中的 8.6g AIBN 和 27.0g 巯基乙醇的混合物 2。在混合物 2 的加料结束之后,将反应混合物在回流下再加热 16 小时。随后借助 GC 对残留单体的监测显示 MMA 比例 <1%,因此将该批料冷却并将产物 A. 1b (Mn=1030g/mol) 直接进一步用于步骤 3。

[0119] 步骤 3 (A. 1c):引入 250.0g 反应混合物 A. 1b 并在减压下除去 THF 溶剂。在冷却至室温之后,将该批料置于氮气下并将残余物溶于 126.5g 乙酸丁酯中。然后加入 17.45g 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 并将该混合物加热至 50° C。通过加入溶于 1ml 乙酸丁酯中的 30mg 新癸酸锌使反应开始,并在 50° C 下在约 5 小时内继续直至 NCO 含量为 1.07%。然后通过冷却至 -20° C 终止该反应。将反应产物 A. 1c 不经进一步后处理而直接用于步骤 4 中。

[0120] 步骤 4 (A. 1):引入 19.0g 疏水性超支化聚酯核 A. 1a 并在氮气下溶于 13.0g 乙酸丁酯中。然后将该批料与 119.2g 反应混合物 A. 1c 混合,然后将其加热至 80° C 并通过加入溶于 1ml 乙酸丁酯中的 80mg DBTL 使该反应开始。在所有 NCO 基团完全转化之后 (NCO 含量为 0%),将该批料冷却并减压除去溶剂。最后以高粘度黄色液体形式得到线性-树枝状共聚物 A. 1 (Mn=4000g/mol),其为完全水溶性的。

[0121] 实施例 2:制备基于疏水性超支化聚酯核 (A. 1a) 和梳状 PVP-co-聚丙烯酸月桂基酯-co-PEGMEMA 共聚物壳的线性-树枝状共聚物,官能化程度 100%, A. 2

[0122] 步骤 1:具有 OH 端基的超支化聚酯, A. 1a

[0123] 见实施例 1,步骤 1。

[0124] 步骤 2 (A. 2b):在氮气下引入 100.0g 四氢呋喃 (THF),然后在回流下加热。在 3 小时内借助两个计量泵向该批料中缓慢加入溶于 200.0g THF 中的 155.9g 丙烯酸月桂基酯、144.2g N-乙烯基吡咯烷酮和 163.3g PEGMEMA475 的混合物 1 以及还同时在 4 小时内缓慢加入溶于 200.0g THF 中的 8.8g AIBN 和 27.8g 巯基乙醇的混合物 2。在混合物 2 的加料结束之后,将反应混合物在回流下再加热 18 小时。随后借助 GC 对残留单体的监测显示丙烯酸月桂基酯比例 <1%,因此将该批料冷却并将产物 A. 2b (Mn=1000g/mol) 直接进一步用于步骤 3。

[0125] 步骤 3 (A. 2c):引入 278.4g 反应混合物 A. 2b 并在减压下除去 THF 溶剂。在冷却至室温之后,将该批料置于氮气下并将残余物溶于 140.0g 乙酸丁酯中。然后加入 20.0g IPDI

并将该混合物加热至 50° C。通过加入溶于 1ml 乙酸丁酯中的 21mg 新癸酸锌使反应开始,并在 60° C 下在约 6 小时内以及还在室温下总共约 16 小时内继续直至 NCO 含量为 1.16%。然后通过冷却至 -20° C 终止该反应。将反应产物 A. 2c 不经进一步后处理而直接用于步骤 4 中。

[0126] 步骤 4(A. 2):引入 1.0g 疏水性超支化聚酯核 A. 1a 并在氮气下溶于 1g 乙酸丁酯中。然后将该批料与 15.7g 反应混合物 A. 2c 混合,然后将其加热至 80° C 并通过加热至 80° C 而使该反应开始。在所有 NCO 基团完全转化之后 (NCO 含量为 0%),将该批料冷却并减压除去溶剂。最后以高粘度黄色液体形式得到线性-树枝状共聚物 A. 2 (Mn=7750g/mol),其为完全水溶性的。

[0127] 实施例 3:制备基于疏水性超支化聚酯核 (A. 3a) 和梳状 PVP-co-聚丙烯酸月桂基酯-co-PEGMEMA 共聚物壳的线性-树枝状共聚物,官能化程度 100%, A. 3

[0128] 步骤 1:具有 OH 端基的超支化聚酯, A. 3a

[0129] 在干氮气充气下引入 432.0g 三官能醇 TMP×15.7P0 和 168.0g 癸二酸,加入 0.1g DBTL 催化剂,并在搅拌下将反应混合物加热至 160-180° C。在反应 12 小时并沉积 11.1ml 水量 (转化率 50%) 之后,通过冷却至室温终止该反应。以高粘度黄色液体形式得到聚合物 A. 3a (Mn=1700g/mol ;Mw=15000g/mol ;OH 值 :73mg KOH/g 聚合物 ;酸值 :67mg KOH/g 聚合物),其不为水溶性的。

[0130] 步骤 2 (A. 3b):在氮气下引入 100.0g 四氢呋喃 (THF),然后在回流下加热。在 3 小时内借助两个计量泵向该批料中缓慢加入溶于 200.0g THF 中的 155.9g 丙烯酸月桂基酯、144.2g N-乙烯基吡咯烷酮和 163.3g PEGMEMA475 的混合物 1 以及还同时在 4 小时内缓慢加入溶于 200.0g THF 中的 8.8g AIBN 和 27.8g 巯基乙醇的混合物 2。在混合物 2 的加料结束之后,将反应混合物在回流下再加热 18 小时。随后借助 GC 对残留单体的监测显示丙烯酸月桂基酯比例 <1%,因此将该批料冷却并将产物 A. 3b (Mn=1000g/mol) 直接进一步用于步骤 3。

[0131] 步骤 3 (A. 3c):引入 278.4g 反应混合物 A. 3b 并在减压下除去 THF 溶剂。在冷却至室温之后,将该批料置于氮气下并将残余物溶于 140.0g 乙酸丁酯中。然后加入 20.0g IPDI 并将该混合物加热至 50° C。通过加入溶于 1ml 乙酸丁酯中的 21mg 新癸酸锌使反应开始,并在 60° C 下在 12 小时内以及还在室温下总共 16 小时内继续直至 NCO 含量为 1.14%。然后通过冷却至 -20° C 终止该反应。将反应产物 A. 3c 不经进一步后处理而直接用于步骤 4 中。

[0132] 步骤 4 (A. 3):引入 2.0g 疏水性超支化聚酯核 A. 3a 并在氮气下溶于 2.0g 乙酸丁酯中。然后将该批料与 11.0g 反应混合物 A. 3c 混合并通过加热至 80° C 而使该反应开始。在所有 NCO 基团完全转化之后 (NCO 含量为 0%),将该批料冷却并减压除去溶剂。最后以高粘度黄色液体形式得到线性-树枝状共聚物 A. 3 (Mn=4450g/mol),其为完全水溶性的。

[0133] 实施例 4:制备基于疏水性超支化聚酯核 (A. 1a) 和线性 PEG-b-聚己内酯嵌段共聚物壳的线性-树枝状共聚物,官能化程度 100%, A. 4

[0134] 步骤 1:具有 OH 端基的超支化聚酯, A. 1a

[0135] 见合成实施例 1,步骤 1。

[0136] 步骤 2 (A. 4b):在氮气下引入 150.0g 聚乙二醇单甲醚 (Mn=500g/mol) 并在 90° C

下减压除去水残余物。在冷却至室温之后,将该批料置于氮气下并将该聚合物与 205.0g ϵ -己内酯混合。将该混合物加热至 90° C 并通过加入 355mg 三(2-乙基己酸)丁基锡而开始己内酯的开环聚合。将该批料在 90° C 下再加热 18 小时并在反应结束之后冷却至室温。所得 OH 封端的嵌段共聚物 A. 4b(Mn=1180g/mol) 不经进一步提纯而直接用于步骤 3。

[0137] 步骤 3(A. 4c): 引入 200.0g 嵌段共聚物 A. 4b, 置于氮气下并与 34.1g IPDI 混合。将该混合物加热至 50° C。通过加入溶于 1ml 乙酸丁酯中的 30mg 新癸酸锌使该反应开始, 并在 50° C 下在 4 小时内运行至 NCO 含量为 2.23%。然后通过冷却至 -20° C 终止该反应。将反应产物 A. 4c 不经进一步后处理而直接用于步骤 4 中。

[0138] 步骤 4(A. 4): 引入 1.8g 疏水性超支化聚酯核 A. 1a 并在氮气下溶于 10.0g 乙酸丁酯中。然后将该批料与 12.6g 反应混合物 A. 4c 混合, 然后将其加热至 80° C 并通过加入溶于 1ml 乙酸丁酯中的 14mg DBTL 使该反应开始。在所有 NCO 基团完全转化之后(NCO 含量为 0%), 将该批料冷却并减压除去溶剂。最后以高粘度黄色液体形式得到线性-树枝状共聚物 A. 4(Mn=8690g/mol), 其为完全水溶性的。

[0139] 实施例 5: 制备基于疏水性超支化聚酯核 (A. 1a) 和线性 PEG-b-PUR 嵌段共聚物壳的线性-树枝状共聚物, 官能化程度 100%, A. 5

[0140] 步骤 1: 具有 OH 端基的超支化聚酯, A. 1a

[0141] 见合成实施例 1, 步骤 1。

[0142] 步骤 2(A. 5b): 将 23.4g 新戊二醇和 20.3g 1,3-丁二醇溶于 100.0g THF 中。将该批料置于氮气下并与溶于 44.5g THF 中的 100.8g 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 混合。通过加入溶于 1ml THF 中的 140mg 新癸酸锌开始放热反应, 其由温度升至约 50° C 可见。随后借助油浴维持内部温度为 50° C, 并将该批料在 50° C 下在 7.5 小时内运行至 NCO 含量为 4.40%。然后向反应混合物中加入 300.0g 聚乙二醇单甲醚 (Mn=2000g/mol) 在 300.0g THF 中的溶液, 在 50° C 下再加热约 4 小时。当 NCO 含量达到 0.79% 时, 通过冷却至 -20° C 终止该反应。反应产物 A. 5b(Mn=2960g/mol) 不经进一步后处理而直接用于步骤 3。

[0143] 步骤 3(A. 5): 引入 4.0g 疏水性超支化聚酯核 A. 1a 并在氮气下与 76.6g 反应产物 A. 5b 混合, 得到透明溶液。然后将该批料加热至 50° C 并通过加入溶于 1ml 乙酸丁酯中的 4mg DBTL 使该反应开始。在所有 NCO 基团完全转化之后(NCO 含量为 0%), 将该批料冷却并减压除去溶剂 THF。最后以高粘度黄色液体形式得到线性-树枝状共聚物 A. 5(Mn=16790g/mol), 其为完全水溶性的。

[0144] 实施例 6: 制备基于疏水性超支化聚酯核 (A. 6a) 和梳状 PMMA-co-PS-co-PEGMEMA 共聚物壳的线性-树枝状共聚物, 官能化程度 100%, A. 6

[0145] 步骤 1: 具有 OH 端基的超支化聚酯, A. 6a

[0146] 在干氮气充气下引入 357.7g 三官能醇 TMP×12.2EO 和 142.2g 链烯基琥珀酸酐 (ASA 12), 加入 0.21g DBTL 催化剂, 并在搅拌下将反应混合物加热至 180-200° C。在反应 23 小时之后, 通过冷却至室温终止该反应。以高粘度黄色液体形式得到聚合物 A. 6a(Mn=3880g/mol; Mw=32560g/mol; OH 值: 94mg KOH/g 聚合物; 酸值: 9mg KOH/g 聚合物), 其不为水溶性的。

[0147] 步骤 2(A. 6b): 在氮气下引入 250.0g THF, 然后在回流下加热。在 2 小时内借助两个计量泵向该批料中缓慢加入 117.1g 甲基丙烯酸甲酯、44.8g 苯乙烯和 315.7g PEGMEMA

1100 的混合物 1 以及还同时在 4 小时内缓慢加入溶于 250.0g THF 中的 5.4g AIBN 和 17.0g 巯基乙醇的混合物 2。在混合物 2 的加料结束之后,将反应混合物在回流下再加热 20 小时。随后借助 GC 对残留单体的监测显示 MMA 比例 <1%,因此将该批料冷却并将产物 A. 6b(Mn=1690g/mol) 直接进一步用于步骤 3。

[0148] 步骤 3(A. 6c) :引入 235.0g 反应混合物 A. 6b 并在减压下除去 THF 溶剂。在冷却至室温之后,将该批料置于氮气下并将残余物溶于 114.5g 乙酸丁酯中。然后加入 10.0g IPDI 并将该混合物加热至 50° C。通过加入溶于 1ml 乙酸丁酯中的 42mg 新癸酸锌使反应开始,并在 50° C 下在约 16 小时内继续直至 NCO 含量为 0.76%。然后通过冷却至 -20° C 终止该反应。将反应产物 A. 6c 不经进一步后处理而直接用于步骤 4 中。

[0149] 步骤 4(A. 6) :

[0150] 引入 10.0g 疏水性超支化聚酯核 A. 6a 并在氮气下溶于 10.0g 乙酸丁酯中。然后将该批料与 95.2g 反应混合物 A. 6c 混合,然后将其加热至 80° C 并通过加入 60mg DBTL 使该反应开始。在所有 NCO 基团完全转化之后 (NCO 含量为 0%),将该批料冷却并减压除去溶剂。最后以高粘度黄色液体形式得到线性 - 树枝状共聚物 A. 6(Mn=16310g/mol),其为完全水溶性的。

[0151] 实施例 7A—加溶吡罗昔康、卡马西平、雌二醇和克霉唑

[0152] 将 2g 聚合物称入 50ml 玻璃烧杯。然后将 0.2g 各活性成分称入该批料中以得到过饱和溶液。然后以使得聚合物 : 磷酸盐缓冲液质量比为 1:9 的量加入 pH 7.0 磷酸盐缓冲液。然后使用磁力搅拌器将该混合物在室温下搅拌 72 小时。在静置 1 小时之后,通过过滤除去过量 (即未加溶) 的活性成分。然后借助 UV 光谱法或 HPLC 分析所得透明或不透明溶液的活性成分含量。

[0153] 实施例 7B—加溶茚、唑菌胺酯和锐劲特

[0154] 将 100mg 聚合物称入 50ml 玻璃烧杯中并溶于 9.900g 蒸馏水中。然后将 100mg 各活性成分称入该批料中以得到过饱和溶液。然后使用磁力搅拌器将该混合物在室温下搅拌 24 小时。在静置 1 小时之后,通过离心除去过量 (即未加溶) 的活性成分。然后借助 UV 光谱法分析所得透明或不透明溶液的活性成分含量。UV 光谱测量 (若适用) 的波长汇编在表 1 中。

[0155] 表 1

[0156]

活性成分	UV 测量的波长 [nm]
吡罗昔康	356
卡马西平	286
雌二醇	282
克霉唑	HPLC
茚	334

唑菌胺酯	277
锐劲特	280

[0157] 实施例 8—借助超支化聚酯加溶

[0158] 按照实施例 7 的程序得到数据。结果汇编在表 2 和 3 中。

[0159] 表 2 :使用超支化聚酯下活性成分的溶解度 [mg/l]

[0160]

聚合物	吡罗昔康	卡马西平	雌二醇	克霉唑
无	420	140	<100	<100
A. 1	2150	1300	1270	2510
A. 2	2880	1880	1840	1910

[0161] 表 3 :使用超支化聚酯下活性成分的溶解度 [mg/l]

[0162]

聚合物	茚	唑菌胺酯	锐劲特
无	0.1	22.5	3
A. 1	300	1155	493
A. 2	235	n. d.	525
A. 3	291	n. d.	615
A. 4	290	n. d.	547
A. 5	52	258	n. d.
A. 6	121	n. d.	180

[0163] n. d. = 未测定

[0164] 表 4 :使用超支化聚酯下活性成分的溶解度 [mg/l]

[0165]

聚合物	茚	锐劲特	水溶性
A.2	235	525	是
A1a(仅核)^{a)}	-	-	否
A.2b(仅壳)^{a)}	171	366	是
A.2 和 A.1a 的混合物^{a)}	-	-	仅部分

[0167] a) 非本发明

[0168] A. 2 与 A. 2b 的直接对比显示线性树枝状嵌段共聚物比相关壳组分本身具有显著更高的加溶能力。

[0169] 实施例 9—使用非本发明超支化聚酯加溶的对比测试

[0170] 将基于三羟甲基丙烷和癸二酸的超支化聚酯相互比较。不同在于聚合物外壳, 其由聚乙二醇构成 (A. 12) 或为本发明的 (A. 1、A. 2 和 A. 4)。

[0171] 超支化聚酯 A. 12 如 2009 年 12 月 18 日的欧洲专利申请 EP 09179828.0 合成实施例 12 制备。聚合物 A. 1、A. 2 和 A. 4 已经如上所述。按照上面所述的程序测试所有聚合物的加溶性能。结果汇编在表 5 中。其显示本发明聚合物具有显著更高的加溶能力。

[0172] 表 5 : 使用非本发明超支化聚酯加溶

[0173]

聚合物	核 + 壳	芘	唑菌胺酯	锐劲特
A. 12 ^{a)}	癸二酸 /TMP+MPEG500	180	554	290
A. 1	癸二酸 /TMP+P(MMA/S/PEGMA)	300	1155	493
A. 2	癸二酸 /TMP+P(LA/VP/PEGMA)	235	n. d.	525
A. 4	癸二酸 /TMP+P(PEG-b-PCL)	290	n. d.	547

[0174] a) 非本发明 ; n. d. = 未测定。TMP : 三羟甲基丙烷 ; MPEG500 : 单甲基聚乙二醇, 摩尔质量 500g/mol。