

(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  
1. November 2007 (01.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/121867 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 9/00 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)  
C08G 18/08 (2006.01) A23G 4/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/003244

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. April 2007 (12.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 018 826.8 22. April 2006 (22.04.2006) DE  
10 2006 019 742.9 26. April 2006 (26.04.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NIESTEN, Meike  
[NL/DE]; Morgengraben 2, 51061 Köln (DE). HO-  
FACKER, Steffen [DE/DE]; Auf dem Heidchen 31 a,  
51519 Odenthal (DE). RISCHE, Thorsten [DE/DE];  
Am Südfriedhof 3, 59423 Unna (DE). DÖRR, Sebastian  
[DE/DE]; Weststr. 6, 40597 Düsseldorf (DE). FELLER,  
Thomas [DE/DE]; Thalesweg 30, 42659 Solingen (DE).  
MICHAELIS, Thomas [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirch-  
ner-Str. 20, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER MATERI-  
ALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and  
Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(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, 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, 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.

(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
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2007/121867 A1

(54) Title: POLYMERIC MASTICATORY MASSES FOR COSMETIC PRODUCTS

(54) Bezeichnung: POLYMERE KAUMASSEN FÜR KOSMETISCHE PRODUKTE

(57) Abstract: The invention relates to novel masticatory masses for oral hygiene, made from foamed synthetic polymers, a method for production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Kaumassen für den Mundpflegebereich auf Basis geschäumter synthetischer Polymere, ein Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung.

### **Polymere Kaumassen für kosmetische Produkte**

Die Erfindung betrifft neue Kaumassen für den Mundpflegebereich auf Basis geschäumter synthetischer Polymere, ein Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung.

Organische Polymere sind als Rohstoffe in kosmetischen Produkten weit verbreitet. Sie sind in vielerlei kosmetischer Erzeugnisse wie z.B. in Haarsprays, Haargels, Mascara, Lippenstifte, Cremes etc. zu finden. Im Bereich der Mundpflege (Oral Care) sind Polymere z.B. in Form von Zahnbürsten, Zahnseiden etc. zu finden.

Aufgrund des aufkommenden Bedürfnisses der Gesellschaft zur Mundpflege für die Zeiträume zwischen den Mahlzeiten bzw. nach Genuss z.B. einer Zwischenmahlzeit oder anderer Genussmittel (wie. z.B. Süßigkeiten, Nikotin, Alkohol, etc.) oder aber auch aufgrund der erhöhten Mobilität (z.B. auf Flug- oder Bahnreisen) in denen eine gewöhnliche Zahnreinigung mit Wasser, Zahncreme und Zahnbürste nicht möglich ist, sind in der Vergangenheit Produkte wie Zahnpflegekaugummi oder auch Zahnpflegetücher entwickelt worden.

Zahnpflegekaugummi bestehen im Wesentlichen aus sog. Kaugummi-Base. Diese wiederum besteht aus natürlichen oder künstlichen Polymeren wie z.B. Latex, Polyvinylether, Polyisobutylvinylether, Polyisobuten, etc.. Derartige Zahnpflegekaugummi enthalten als zahnpflegende Mittel in der Regel pH-Wert kontrollierende Substanzen, die somit der Entstehung von Zahnfäule (Karies) entgegenwirken. Aufgrund ihres plastischen Verhaltens, tragen derartige Zahnpflegekaugummi jedoch kaum zu Reinigung der Kauflächen bzw. Zahnseiten bei. Ferner weisen Kaugummi generell den Nachteil auf, dass sie oftmals von öffentlichen Straßen und Plätzen mechanisch entfernt und entsorgt werden müssen, was zu erheblichen Reinigungsaufwand - aufgrund ihrer klebenden Eigenschaften - der Boden- und Straßenbeläge führt.

Zahnpflegetücher (z.B. Oral-B Brush Aways™, Gillette GmbH & Co. OHG, Deutschland) zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch Aufbringung des Zahnpflegetuches auf einen Finger und durch Abreiben der Zähne eine gute Reinigungswirkung der Zahnseiten erreichen. Allerdings ist die Art der Anwendung derartiger Zahnreinigungstücher in der Öffentlichkeit aus ästhetischen Gründen wenig akzeptiert und stellt somit keine Alternative zur Benutzung einer herkömmlichen Zahnbürste dar.

Es wurde nun gefunden, dass sich aus synthetischen oder chemisch modifizierten natürlichen Polymeren geschäumte Materialien herstellen lassen, welche sich unter anderem aufgrund ihrer

besonders vorteilhaften mechanischen Eigenschaften als Kaumassen für den Mundpflegebereich eignen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Kaumassen aus geschäumten synthetischen oder natürlichen chemisch modifizierten Polymeren.

- 5 Eine erfindungswesentliche Eigenschaft der Kaumassen besteht darin, dass sie während des Kauens eine Formstabilität aufweisen, d.h. keine plastische Verformung wie beispielsweise Kaugummis aus dem Stand der Technik erleiden, sondern vielmehr nach Belastung in einem Kauvorgang in ihre ursprüngliche Form aufgrund der vorhandenn polymeren Rückstellkräfte zurückkehren. Erst dann ist gewährleistet, dass auch eine zahnreinigende Wirkung (vor allem auch  
10 der Zahnseiten) eintreten kann.

Bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäßen Kaumassen ein Zugmodul bei 100 % Dehnung von 0,1 bis 8,0 MPa, bei einer Zugfestigkeit von 0,5 bis 80 MPa und einer Dehnbarkeit von 100 bis 3000 % aufweisen.

- Besonders bevorzugt sind solche, die ein Zugmodul bei 100% Dehnung von 0,3 bis 3,5 MPa, bei  
15 einer Zugfestigkeit von 0,5 bis 40 MPa und einer Dehnbarkeit von 200 bis 2000 % aufweisen.

Die Zugversuche wurde durchgeführt gemäß DIN 53504 mit einem Probekörper Schulterstab S2 gemäß DIN 53504. Die Zugmodule wurden gemäß DIN EN ISO 527 ermittelt. Die Schichtdicke der Probekörper betrug 2,5 mm +/- 1 mm).

- Ferner ist es vorteilhaft, wenn das Verhältnis aus Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul der  
20 erfindungsgemäßen polymeren Kaumasse größer gleich 1, bevorzugt größer 1,5 und besonders bevorzugt größer 2 ist und das Verhältnis aus dem Produkt der Weiterreissfestigkeit (gemäß DIN ISO 34-1 (2004)) und Elastizitätsmodul zum Quadrat der Zugfestigkeit kleiner als 4 mm, bevorzugt kleiner als 1,5 mm ist.

- Darüber hinaus sollte die Stabilität der polymeren Kaumasse unter Kompression größer als 50  
25 MPa, bevorzugt größer 75 MPa sein.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kaumassen, in dem die synthetischen oder chemisch modifizierten natürlichen Polymeren oder die zu ihrer Bildung notwendigen Ausgangsstoffe gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen der Kaumassen aufgeschäumt und gleichzeitig oder anschließend unter  
30 Erhalt der Schaumstruktur gehärtet werden.

Als synthetische Polymere kommen grundsätzlich alle dem Fachmann an sich bekannten synthetischen oder chemisch modifizierten natürlichen polymeren Materialien in Frage, welche sich gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Treibgasen oder mechanischer Energie aufschäumen lassen. Dabei kann es von Vorteil sein, wenn man Schaumhilfsmittel zusetzt, um eine stabile  
5 Schaumstruktur zu erhalten.

Solche schäumbaren synthetischen Polymere können Polyurethanweichschäume erhältlich aus einem oder mehreren(Poly)Isocyanaten und einer oder mehreren Polyolkomponenten, aber auch auf Basis thermoplastischer Polyurethane oder basierend auf wässrigen Polyurethan-Dispersionen sein.

10 Ebenfalls geeignet sind z.B. Polyvinylchlorid-Plastisole, Low-Density-Polyethylen (LDPE), Ethylenvinylacetate-Copolymere (EVA), Synthese- oder Naturkautschuke, Silikon-Kautschuke sowie Mischungen daraus.

Grundsätze zur Herstellung von Schäumen sind beispielsweise in „*Fundamentals of Foam Formation*“ (J.H. Saunders, Chapter 2, Polymer Foams, Editors Klempner, Frisch, Carl Hanser  
15 Verlag Munich, 1991) beschrieben.

Um die synthetischen Polymere erfindungsgemäß schäumen zu können, werden diese bevorzugt zunächst als Flüssigphase bereitgestellt. Falls die Bestandteile der Schäume nicht per se als Flüssigkeit vorliegen, kann dies durch Lösen nicht flüssiger Bestandteile in einer flüssigen Komponente erfolgen. Ebenfalls möglich ist hierzu der Einsatz von organischen Lösungsmitteln,  
20 Weichmachern, Wasser oder das Aufschmelzen, um die Bestandteile in bei Schäumungsbedingungen flüssiger Phase beispielsweise als Lösung, Dispersion oder Schmelze bereitzustellen.

Das eigentliche Aufschäumen erfolgt durch Eintrag von Luft, Stickstoff-Gas, niedrig siedender Flüssigkeiten wie Pentan, Fluorkohlenwasserstoffe, Methylenchlorid oder durch eine chemische  
25 Reaktion wie die Freisetzung von CO<sub>2</sub> durch chemische Reaktion von Isocyanat mit Wasser.

Die Aushärtung unter Erhalt der Schaumstruktur kann bereits während dem Schritt des Schäumens einsetzen. Dies ist beispielsweise bei Einsatz von Isocyanat/Polyol-Mischungen zur Bildung des synthetischen Polymers der Fall.

Eine Aushärtung im Anschluss an die Schaumbildung erfolgt beispielsweise bei Verwendung  
30 wässriger Polyurethandispersionen, die zunächst aufgeschäumt und danach erst getrocknet werden.

Aushärtung kann neben chemischer Vernetzung oder physikalischer Trocknung auch durch Temperaturabsenkung einer Schmelze, Gelieren von Plastisolen oder Koagulation beispielsweise von Latices erfolgen.

5 „Aushärtung unter Erhalt der Schaumstruktur“ meint im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die aufgeschäumte Mischung so in den festen Zustand überführt wird, dass es nicht zu einem Kollabieren des Schaumes unter Verlust der zelligen Struktur des Schaumes kommt. Hierbei werden dann Schäume erhalten, die in einer bevorzugten Ausführungsform die weiter unten genannten Schaumdichten aufweisen.

10 Aushärtung durch physikalische Trocknung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur von 25 bis 150°C, bevorzugt 30°C bis 120°C, besonders bevorzugt bei 40 bis 100°C. Die Trocknung kann in einem konventionellen Trockner erfolgen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kaumassen können neben synthetischen oder chemisch modifizierten natürlichen Polymeren oder den zu ihrer Bildung notwendigen Ausgangsstoffe (I) auch Schaumhilfsmittel (II), Vernetzer (III), Verdicker (IV), Hilfsmittel (V) und  
15 kosmetische Zusatzstoffe (VI) mitverwendet werden.

Als Schaumhilfsmittel (II) sind handelsübliche Schaumgeneratoren und/oder -stabilisatoren geeignet, wie wasserlösliche Fettsäureamide, Sulfosuccinamide, Kohlenwasserstoffsulfonate, -sulfate oder Fettsäuresalze, wobei der lipophile Rest bevorzugt 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthält.

20 Bevorzugte Schaumhilfsmittel (II) sind Alkansulfonate oder -sulfate mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Kohlenwasserstoffrest, Alkylbenzosulfonate oder -sulfate mit 14 bis 24 Kohlenstoffatomen im Kohlenwasserstoffrest oder Fettsäureamide oder Fettsäuresalze mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen.

Bei vorgenannten Fettsäureamiden handelt es sich vorzugsweise um Fettsäureamide von Mono- oder Di-(C2-3-alkanol)-aminen. Fettsäuresalze können beispielsweise Alkalimetallsalze, Aminsalze oder unsubstituierte Ammoniumsalze sein.

Solche Fettsäurederivate basieren typischerweise auf Fettsäuren wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Stearinsäure, Ricinolsäure, Behensäure oder Arachidinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Sojafettsäure und deren Hydrierungsprodukten.

30 Besonders bevorzugte Schaumhilfsmittel (II) sind Natriumlaurylsulfat, Sulfosuccinamide und Ammoniumstearate, sowie Mischungen daraus.

Geeignete Vernetzer (III) sind beispielsweise unblockierte Polyisocyanat-Vernetzer, Amid- und Amin-Formaldehydharze, Phenolharze, Aldehyd- und Ketonharze, wie z.B. Phenol-Formaldehydharze, Resole, Furanharze, Harnstoffharze, Carbamidsäureesterharze, Triazinharze, Melaminharze, Benzoguanaminharze, Cyanamidharze oder Anilinharze.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird auf den Einsatz von Vernetzern (III) vollständig verzichtet.

Verdicker (IV) im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die es ermöglichen, die Viskosität der Bestandteile bzw. ihrer Mischungen so einzustellen, dass die Erzeugung und Verarbeitung des erfindungsgemäßen Schaumes begünstigt. Als Verdicker sind handelsübliche Verdicker geeignet, wie beispielsweise natürliche organische Verdicker, z.B. Dex-trine oder Stärke, organisch abgewandelte Naturstoffe, z.B. Celluloseether oder Hydroxy-ethylcellulose, organisch vollsynthetische, z.B. Polyacrylsäuren, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylverbindungen oder Polyurethane (assoziative Verdicker) sowie anorganische Verdicker, z.B. Betonite oder Kieselsäuren. Bevorzugt werden organisch vollsynthetische Verdicker eingesetzt. Besonders bevorzugt werden  
15 Acrylatverdicker verwendet, die vor der Zugabe gegebenenfalls weiter mit Wasser verdünnt werden. Bevorzugte handelsübliche Verdicker sind beispielsweise Mirox<sup>®</sup> AM (BGB Stockhausen GmbH, Krefeld, Deutschland), Walocel<sup>®</sup> MT 6000 PV (Wolff Cellulosics GmbH & Co KG, Walsrode, Deutschland), Rheolate<sup>®</sup> 255 (Elementies Specialities, Gent, Belgien), Collacral<sup>®</sup> VL (BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland) und Aristoflex<sup>®</sup> AVL (Clariant GmbH Sulzbach, DE).

- 20 Hilfsmittel (V) im Sinne der Erfindung sind z.B. Antioxidantien und/oder Lichtschutzmittel und/oder andere Zusatzmittel wie beispielsweise Emulgatoren, Füllstoffe, Weichmacher, Pigmente, Kieselsäuresole, Aluminium-, Ton-, Dispersionen, Verlaufsmittel oder Thixotropiemittel, etc..

Kosmetische Zusatzstoffe (VI) im Sinne der Erfindung sind z.B. Geschmack- und Aromastoffe,  
25 Abrasivstoffe, Farbstoffe, Süßmittel, etc. sowie aktive Ingredienzien, wie Fluorid-Verbindungen, Zahnweißmacher etc.

Schaumhilfsmittel (II), Vernetzer (III), Verdicker (IV) und Hilfsmittel (V) können jeweils bis zu 20 Gew.-% und kosmetische Zusatzstoffe (VI) bis zu 80 Gew.-% bezogen auf die geschäumte und getrocknete Kaumasse ausmachen.

- 30 Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren 80 bis 99,5 Gew.-% der synthetischen oder chemisch modifizierten natürlichen Polymeren oder der zu ihrer Bildung notwendigen Ausgangsstoffe (I), 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (II), 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (III),

0 bis 10 Gew.-% der Komponente (IV), 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (V) und 0,1 bis 20 Gew.-% der Komponente (VI) eingesetzt, wobei sich die Summe auf die nichtflüchtigen Anteile der Komponenten (I) bis (VI) bezieht und sich die Summe der Einzelkomponenten (I) bis (VI) zu 100 Gew.-% addiert.

- 5 Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren 80 bis 99,5 Gew.-% der synthetischen oder chemisch modifizierten natürlichen Polymeren oder der zu ihrer Bildung notwendigen Ausgangsstoffe (I), 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (II), 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (IV), 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (V) und 0,1 bis 15 Gew.-% der Komponente (VI) eingesetzt, wobei sich die Summe auf die nichtflüchtigen Anteile der Komponenten (I) bis  
10 (VI) bezieht und sich die Summe der Einzelkomponenten (I) bis (VI) zu 100 Gew.-% addiert.

Ganz besonders bevorzugt sind 80 bis 99,5 Gew.-% der synthetischen oder chemisch modifizierten natürlichen Polymeren oder der zu ihrer Bildung notwendigen Ausgangsstoffe (I), 0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente (II), 0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente (IV), 0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente (V) und 0,1 bis 15 Gew.-% der Komponente (VI), wobei sich die Summe auf die  
15 nichtflüchtigen Anteile der Komponenten (I) bis (VI) bezieht und sich die Summe der Einzelkomponenten (I) bis (VI) zu 100 Gew.-% addiert.

Die geschäumte Zusammensetzung kann auf verschiedenste Arten und Weisen auf verschiedenste Oberflächen oder in Formen appliziert werden. Bevorzugt ist jedoch Gießen, Rakeln, Walzen, Streichen, Spritzen oder Sprühen.

- 20 Zur Formgebung kann die aufzuschäumende oder bereits aufgeschäumte Mischung zunächst auf eine Oberfläche oder in eine Form gegeben werden, bevor sie weiterverarbeitet wird.

Während das geschäumte Material vor Aushärtung eine bevorzugte Schaumdichte von 200 bis 800 g/l, besonders bevorzugt 200 bis 700 g/l, ganz besonders bevorzugt 300 bis 600 g/l aufweist, beträgt die Dichte der resultierenden erfindungsgemäßen Kaumasse nach der Trocknung  
25 vorzugsweise 50 bis 600 g/l, besonders bevorzugt 100 bis 500 g/l.

Die erfindungsgemäßen Kaumassen haben nach dem Trocknungsschritt typischerweise eine Dicke von 1 mm bis 100 mm, 1 mm bis 50 mm, bevorzugt 1 mm bis 30 mm.

- Die erfindungsgemäßen Kaumassen können auch in mehreren Schichten beispielsweise zur Erzeugung besonders hoher Schaumauflagen, auf die verschiedensten Substrate aufgetragen  
30 werden oder in Formen gegossen werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen geschäumten Zusammensetzungen auch in Kombination mit anderen Trägermaterialien wie z.B. textile Träger, Papier etc. eingesetzt werden, beispielsweise durch vorheriges Auftragen (z.B. Beschichten).

Die erfindungsgemäßen Kaumassen besitzen exzellente mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Dehnbarkeit bei hoher Zugfestigkeit; Kehren somit nach dem Kauvorgang in ihre Ursprungsform zurück, besitzen die Fähigkeit die Kauflächen und Zahnseiten zu reinigen und kleben nicht auf Bodenbelägen.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden als synthetische Polymere Polyurethane in Form wässriger Dispersionen (I) eingesetzt.

10 Solche Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen (I) sind erhältlich, in dem

A) isocyanatfunktionelle Prepolymere aus

a1) organischen Polyisocyanaten

a2) polymeren Polyolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 400 bis 8000 g/mol und OH-Funktionalitäten von 1,5 bis 6,

15 a3) gegebenenfalls hydroxyfunktionellen Verbindungen mit Molekulargewichten von 62 bis 399 g/mol und

a4) gegebenenfalls hydroxyfunktionellen, ionischen oder potentiell ionischen und/oder nichtionischen Hydrophilierungsmitteln,

hergestellt werden,

20 B) deren freie NCO-Gruppen dann ganz oder teilweise mit

b1) aminofunktionellen Verbindungen mit Molekulargewichten von 32 bis 400 g/mol und/oder

b2) aminofunktionellen, ionischen oder potentiell ionischen Hydrophilierungsmitteln

unter Kettenverlängerung umgesetzt werden und die Prepolymere vor während oder nach Schritt B) in Wasser dispergiert werden, wobei gegebenenfalls enthaltene potentiell ionische Gruppen durch teilweise oder vollständige Umsetzung mit einem Neutralisationsmittel in die ionische Form überführt werden können.

Isocyanatreaktive Gruppen sind beispielsweise Amino-, Hydroxy- oder Thiolgruppen.

- Beispiele solcher in Komponente a1) einsetzbaren organischen Polyisocyanate sind 1,4-Butylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomergehalts, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'-und/oder 2,4'-und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis(isocyanato-methyl)benzol (XDI), (S)-alkyl 2,6-diisocyanatohexanoate, (L)-alkyl 2,6-diisocyanatohexanoate, mit verzweigten, cyclischen oder acyclischen Alkylgruppen mit bis zu 8 C-Atomen.
- 5
- 10 Neben den vorstehend genannten Polyisocyanaten können anteilig auch modifizierte Diisocyanate mit Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur sowie nicht-modifiziertes Polyisocyanat mit mehr als 2 NCO-Gruppen pro Molekül sei z.B. 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat) oder Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat mit eingesetzt werden.
- 15 Bevorzugt handelt es sich um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der vorstehend genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen und einer mittleren NCO-Funktionalität der Mischung von 2 bis 4, bevorzugt 2 bis 2,6 und besonders bevorzugt 2 bis 2,4.
- Besonders bevorzugt werden in a1) 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, die isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane sowie deren Mischungen eingesetzt.
- 20 Bevorzugt werden in a2) polymere Polyole mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 400 bis 6000 g/mol, besonders bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol eingesetzt.
- Diese weisen bevorzugt OH-Funktionalitäten von 1,8 bis 3, besonders bevorzugt von 1,9 bis 2,1 auf.
- 25 Solche polymeren Polyole sind die in der Polyurethanlacktechnologie an sich bekannten Polyesterpolyole, Polyacrylatpolyole, Polyurethanpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyetherpolyole, Polyesterpolyacrylatpolyole, Polyurethanpolyacrylatpolyole, Polyurethanpolyesterpolyole, Polyurethanpolyetherpolyole, Polyurethanpolycarbonatpolyole und Polyesterpolycarbonatpolyole. Diese können in a2) einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.
- 30 Solche Polyesterpolyole sind die an sich bekannten Polykondensate aus Di- sowie gegebenenfalls Tri-, und Tetraolen und Di- sowie gegebenenfalls Tri- und Tetracarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entspre-

chenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung der Polyester verwendet werden.

Beispiele für geeignete Dirole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, weiterhin 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Butandiol(1,3), Butandiol(1,4), Hexandiol(1,6) und Isomere, Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, wobei Hexandiol(1,6) und Isomere, Neopentylglykol und Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester bevorzugt sind. Daneben können auch Polyole wie Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Triethylolbenzol oder Trishydroxyethylisocyanurat eingesetzt werden.

10 Als Dicarbonsäuren können Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, 2-Methylbernsteinsäure, 3,3-Diethylglutarsäure und/oder 2,2-Dimethylbernsteinsäure eingesetzt werden. Als Säurequelle können auch die entsprechenden Anhydride verwendet werden.

15 Sofern die mittlere Funktionalität des zu veresternden Polyols  $>$  als 2 ist, können zusätzlich auch Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure und Hexancarbonsäure mit verwendet werden.

Bevorzugte Säuren sind aliphatische oder aromatische Säuren der vorstehend genannten Art. Besonders bevorzugt sind Adipinsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure.

Hydroxycarbonsäuren, die als Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständigen Hydroxylgruppen mitverwendet werden können, sind beispielsweise Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxystearinsäure und dergleichen. Geeignete Lactone sind Caprolacton, Butyrolacton und Homologe. Bevorzugt ist Caprolacton.

25 Ebenfalls können in a2) hydroxylgruppenaufweisende Polycarbonate, bevorzugt Polycarbonatdirole, mit zahlenmittleren Molekulargewichten  $M_n$  von 400 bis 8000 g/mol, bevorzugt 600 bis 3000 g/mol eingesetzt werden. Diese sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, wie Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen, mit Polyolen, bevorzugt Diolen, erhältlich.

Beispiele derartiger Dirole sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A und lactonmodifizierte Dirole der vorstehend genannten Art in Frage. Es können auch Mischungen von verschiedenen Diolen eingesetzt werden.

Bevorzugt enthält die Diolkomponente 40 bis 100 Gew.-% Hexandiol, bevorzugt sind 1,6-Hexandiol und/oder Hexandiolderivate. Solche Hexandiolderivate basieren auf Hexandiol und weisen neben endständigen OH-Gruppen Ester- oder Ethergruppen auf. Solche Derivate sind durch Reaktion von Hexandiol mit überschüssigem Caprolacton oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhältlich.

Statt oder zusätzlich zu reinen Polycarbonatdiolen können auch Polyether-Polycarbonatdiole, welche als Diolkomponente neben den beschriebenen Diolen auch Polyetherdiole enthalten, in a2) eingesetzt werden.

Hydroxylgruppenaufweisende Polycarbonate sind bevorzugt linear gebaut, können aber auch durch den Einbau polyfunktioneller Komponenten, insbesondere niedermolekularer Polyole, Verzweigungen enthalten. Hierzu eignen sich beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglykosid oder 1,3,4,6-Dianhydrohexite.

Als Polyetherpolyole sind beispielsweise die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polytetramethylenglykolpolyether geeignet, wie sie durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mittels kationischer Ringöffnung erhältlich sind.

Ebenfalls geeignete Polyetherpolyole sind die an sich bekannten Additionsprodukte von Styrol-oxid, Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxide und/oder Epichlorhydrins an di- oder polyfunktionelle Startermoleküle.

Als geeignete Startermoleküle können alle dem Stand der Technik nach bekannten Verbindungen eingesetzt werden, wie zum Beispiel Wasser, Butyldiglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Propylenglykol, Sorbit, Ethylendiamin, Triethanolamin, 1,4-Butandiol.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Polyurethan Dispersionen (I) enthalten als Komponente a2) eine Mischung aus Polycarbonatpolyolen und Polytetramethylenglykolpolyolen. Der Anteil der Polycarbonatpolyole in der Mischung beträgt 20 bis 80 Gew.-% und 80 bis 20 Gew.-% an Polytetramethylenglykolpolyolen. Bevorzugt ist ein Anteil von 30 bis 75 Gew.-% an Polytetramethylenglykolpolyolen und 25 bis 70 Gew.-% an Polycarbonatpolyolen. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 35 bis 70 Gew.-% an Polytetramethylenglykolpolyolen und 30 bis 65 Gew.-% an Polycarbonatpolyolen, jeweils mit der Maßgabe, dass die Summe der Gewichtsprozent der Polycarbonat- und Polytetramethylenglykolpolyole 100 Gew.-% ergibt und der Anteil der Summe der Polycarbonat- und Polytetramethylenglykolpolyetherpolyole an der Komponente

a2) mindestens 50 Gew.-% bevorzugt 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% beträgt.

In a3) können Polyole des genannten Molekulargewichtsbereichs mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Hydrochinondihydroxyethylether, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A, (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit sowie deren beliebige Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Geeignet sind auch Esterdiole des genannten Molekulargewichtsbereichs wie  $\alpha$ -Hydroxybutyl- $\epsilon$ -hydroxy-capronsäureester,  $\omega$ -Hydroxyhexyl- $\gamma$ -hydroxybuttersäure-ester, Adipinsäure-( $\beta$ -hydroxyethyl)ester oder Terephthalsäurebis( $\beta$ -hydroxyethyl)-ester.

Ferner können in a3) auch monofunktionelle hydroxygruppenhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele solcher monofunktionellen Verbindungen sind Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmono-propylether, Propylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonobutylether, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol.

Unter hydroxyfunktionellen, ionischen oder potentiell ionischen Hydrophilierungsmitteln a4) werden sämtliche Verbindungen verstanden, die mindestens eine isocyanatreaktive Hydroxylgruppe sowie mindestens eine Funktionalität, wie z.B.  $-\text{COOY}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Y}$ ,  $-\text{PO}(\text{OY})_2$  ( $\text{Y}^+$  beispielsweise =  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Metallkation),  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NR}_3^+$  ( $\text{R} = \text{H}$ , Alkyl, Aryl), aufweisen, die bei Wechselwirkung mit wässrigen Medien ein pH-Wert-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingeht und auf diese Weise negativ, positiv oder neutral geladen sein kann.

Geeignete ionisch oder potentiell ionisch hydrophilierende Verbindungen entsprechend der Definition der Komponente a4) sind z.B. Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren, sowie Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren und ihre Salze wie Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und  $\text{NaHSO}_3$ , z.B. beschrieben in der DE-A 2 446 440 (Seite 5-9, Formel I-III) sowie Verbindungen, die in kationische Gruppen überführbare, z.B. Amin-basierende, Bausteine wie N-Methyl-diethanolamin als hydrophile Aufbaukomponenten enthalten.

Bevorzugte ionische oder potentiell ionische Hydrophilierungsmittel der Komponente a4) sind solche der vorstehend genannten Art, die anionisch, bevorzugt über Carboxy- oder Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen hydrophilierend wirken.

- 5 Besonders bevorzugte ionische oder potentiell ionische Hydrophilierungsmittel sind solche, die Carboxyl- und/oder Sulfonatgruppen als anionische oder potentiell anionische Gruppen enthalten, wie die Salze von der Dimethylolpropionsäure oder Dimethylolbuttersäure.

Geeignete nichtionisch hydrophilierende Verbindungen der Komponente a4) sind z.B. Polyoxyalkylenether, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe als isocyanatreaktive Gruppe enthalten.

- 10 Beispiele sind die monohydroxyfunktionellen, im statistischen Mittel 5 bis 70, bevorzugt 7 bis 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisenden Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind (z.B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31-38).

- 15 Diese sind entweder reine Polyethylenoxidether oder gemischte Polyalkylenoxidether, wobei sie mindestens 30 mol-%, bevorzugt mindestens 40 mol-% bezogen auf alle enthaltenen Alkylenoxideinheiten an Ethylenoxideinheiten enthalten.

- 20 Besonders bevorzugte nichtionische Verbindungen sind monofunktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die 40 bis 100 mol-% Ethylenoxid- und 0 bis 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

- Geeignete Startermoleküle für solche nichtionischen Hydrophilierungsmittel sind gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole  
25 oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykol-monoalkylether, wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin,  
30 Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morphin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte

Monoalkohole der vorstehend genannten Art. Besonders bevorzugt werden Diethylenglykolmonobutylether oder n-Butanol als Startermoleküle verwendet.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion  
5 eingesetzt werden können.

Als Komponente b1) können Di- oder Polyamine wie 1,2-Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Isomergemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2-Methylpentamethyldiamin, Diethylentriamin, 1,3- und 1,4-Xylyldiamin,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylyldiamin und 4,4-Diaminodicyclohexylmethan und/oder Dimethylethylendiamin eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist die  
10 Verwendung von Hydrazin oder sowie Hydraziden wie Adipinsäuredihydrazid.

Darüber hinaus können als Komponente b1) auch Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind primäre/sekundäre Amine, wie Diethanolamin, 3-Amino-1-Methylaminopropan, 3-Amino-1-Ethylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-Methylaminobutan, Alkanolamine wie N-Aminoethylethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin.  
15

Ferner können als Komponente b1) auch monofunktionelle Aminverbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin, bzw. geeignete substituierte Derivate davon, Amidamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, Monoketime von diprimären Aminen, primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin.  
20

Bevorzugt werden 1,2-Ethylendiamin, Hydrazinhydrat, 1,4-Diaminobutan, Isophorondiamin und  
25 Diethylentriamin eingesetzt.

Unter ionisch bzw. potentiell ionisch hydrophilisierenden Verbindungen der Komponente b2) werden sämtliche Verbindungen verstanden, die mindestens eine isocyanatreaktive Amino-Gruppe sowie mindestens eine Funktionalität, wie z.B.  $-\text{COOY}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Y}$ ,  $-\text{PO}(\text{OY})_2$  (Y beispielsweise =  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Metallkation),  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NR}_3^+$  (R = H, Alkyl, Aryl), aufweisen, die bei Wechselwirkung mit wässrigen Medien ein pH-Wert-abhängiges Dissoziationsgleichgewicht eingeht und auf diese  
30 Weise positiv, negativ oder neutral geladen sein kann.

Geeignete ionisch oder potentiell ionisch hydrophilierende Verbindungen sind zum Beispiel Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren sowie Mono- und Diaminophosphonsäuren und ihre Salze. Beispiele solcher ionischen bzw. potentiell ionischen Hydrophilierungsmittel sind N-(2-Aminoethyl)- $\beta$ -alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, Ethylen-  
5 diamin-propyl- oder -butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin- $\beta$ -ethylsulfonsäure, Glycin, Alanin, Taurin, Lysin, 3,5-Diaminobenzoesäure und das Additionsprodukt von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1). Weiterhin kann Cyclohexylaminopropansulfonsäure (CAPS) aus WO-A 01/88006 als anionisches oder potentiell anionisches Hydrophilierungsmittel verwendet werden.

10 Bevorzugte ionische oder potentiell ionische Hydrophilierungsmittel der Komponente b2) sind solche der vorstehend genannten Art, die über anionische, bevorzugt Carboxy- oder Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen hydrophilierend wirken.

Besonders bevorzugte ionische oder potentiell ionische Hydrophilierungsmittel b2) sind solche, die Carboxyl- und/oder Sulfonatgruppen als anionische oder potentiell anionische Gruppen  
15 enthalten, wie die Salze von N-(2-Aminoethyl)- $\beta$ -alanin, der 2-(2-Amino-ethylamino-)ethansulfonsäure oder des Additionsproduktes von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1).

Zur Hydrophilierung wird bevorzugt eine Mischung aus anionischen bzw. potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln und nichtionischen Hydrophilierungsmitteln verwendet.

Das Verhältnis von NCO-Gruppen der Verbindungen aus Komponente a1) zu NCO-reaktiven  
20 Gruppen der Komponenten a2) bis a4) beträgt bei der Herstellung des NCO-funktionellen Prepolymers 1,05 bis 3,5, bevorzugt 1,2 bis 3,0 besonders bevorzugt 1,3 bis 2,5.

Die aminofunktionellen Verbindungen in Stufe B) werden in solch einer Menge eingesetzt, dass das Äquivalentverhältnis von isocyanatreaktiven Aminogruppen dieser Verbindungen zu den freien Isocyanatgruppen des Prepolymers 40 bis 150 %, bevorzugt zwischen 50 bis 125 %,   
25 besonders bevorzugt zwischen 60 bis 120 % beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden anionisch und nichtionisch hydrophilierte Polyurethandispersionen eingesetzt, wobei zu deren Herstellung die Komponenten a1) bis a4) und b1) bis b2) in den folgenden Mengen eingesetzt werden, wobei sich die Einzelmengen zu 100 Gew.-% aufaddieren:

30 5 bis 40 Gew.-% Komponente a1),  
55 bis 90 Gew.-% a2),

- 0,5 bis 20 Gew.-% Summe der Komponenten a3) und b1)
- 0,1 bis 25 Gew.-% Summe der Komponenten Komponente a4) und b2), wobei bezogen auf die Gesamtmengen der Komponenten a1) bis a4) und b1) bis b2) 0,1 bis 5 Gew.-% an anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln a4) und b2) verwendet werden.
- 5 Besonders bevorzugt betragen die Mengen der Komponente a1) bis a4) und b1) und b2):
- 5 bis 35 Gew.-% Komponente a1),
- 60 bis 90 Gew.-% a2),
- 0,5 bis 15 Gew.-% Summe der Komponenten a3) und b1)
- 0,1 bis 15 Gew.-% Summe der Komponenten Komponente a4) und b2), wobei bezogen auf die Gesamtmengen der Komponenten a1) bis a4) und b1) bis b2) 0,2 bis 4 Gew.-% an anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln a4) und b2) verwendet werden.
- 10 Ganz besonders bevorzugt betragen die Mengen der Komponente a1) bis a4) und b1) und b2):
- 10 bis 30 Gew.-% Komponente a1),
- 65 bis 85 Gew.-% a2),
- 15 0,5 bis 14 Gew.-% Summe der Komponenten a3) und b1)
- 0,1 bis 13,5 Gew.-% Summe der Komponenten a4) und b2), wobei bezogen auf die Gesamtmengen der Komponenten a1) bis a4) 0,5 bis 3,0 Gew.-% an anionischen oder potentiell anionischen Hydrophilierungsmitteln verwendet werden.
- Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Polyurethan Dispersionen (I) enthalten als
- 20 Komponente als Komponente a1) Isophorondiisocyanat und/oder 1,6-Hexamthylendiisocyanat und/oder die isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane in Kombination mit a2) einer Mischung aus Polycarbonatpolyolen und Polytetramethylenglykolpolyolen.
- Der Anteil der Polycarbonatpolyole in der Mischung a2) beträgt 20 bis 80 Gew.-% und 80 bis 20 Gew.-% an Polytetramethylenglykolpolyolen. Bevorzugt ist ein Anteil von 30 bis 75 Gew.-% an
- 25 Polytetramethylenglykolpolyolen und 25 bis 70 Gew.-% an Polycarbonatpolyolen. Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 35 bis 70 Gew.-% an Polytetramethylenglykolpolyolen und 30 bis 65 Gew.-% an Polycarbonatpolyolen, jeweils mit der Maßgabe, dass die Summe der Gewichtsprozent der Polycarbonat- und Polytetramethylenglykolpolyole 100 Gew.-% ergibt und der Anteil der Summe der Polycarbonat- und Polytetramethylenglykolpolyetherpolyole an der Komponente

a2) mindestens 50 Gew.-% bevorzugt 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% beträgt.

Die Herstellung solcher Polyurethandispersionen kann in einer oder mehreren Stufe/-n in homogener oder bei mehrstufiger Umsetzung, teilweise in disperser Phase durchgeführt werden.

5 Nach vollständig oder teilweise durchgeführter Polyaddition aus a1) bis a4) erfolgt ein Dispergier-, Emulgier- oder Lösungsschritt. Im Anschluss erfolgt gegebenenfalls eine weitere Polyaddition oder Modifikation in disperser Phase.

Dabei können alle aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren wie z. B. Prepolymer-Mischverfahren, Acetonverfahren oder Schmelzdispergiervverfahren verwendet werden. Bevorzugt  
10 wird nach dem Aceton-Verfahren verfahren.

Für die Herstellung nach dem Aceton-Verfahren werden üblicherweise die Bestandteile a2) bis a4), die keine primären oder sekundären Aminogruppen aufweisen dürfen und die Polyisocyanatkomponente a1) zur Herstellung eines isocyanatfunktionellen Polyurethan-Prepolymers ganz oder teilweise vorgelegt und gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren aber gegenüber  
15 Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittel verdünnt und auf Temperaturen im Bereich von 50 bis 120°C aufgeheizt. Zur Beschleunigung der Isocyanatadditionsreaktion können die in der Polyurethan-Chemie bekannten Katalysatoren eingesetzt werden.

Geeignete Lösungsmittel sind die üblichen aliphatischen, ketofunktionellen Lösemittel wie Aceton, 2-Butanon, die nicht nur zu Beginn der Herstellung, sondern gegebenenfalls in Teilen  
20 auch später zugegeben werden können. Bevorzugt sind Aceton und 2-Butanon.

Andere Lösemittel (Colösemittel) wie Xylol, Toluol, Cyclohexan, Butylacetat, Methoxypropylacetat, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Lösemittel mit Ether- oder Estereinheiten können zusätzlich eingesetzt und ganz oder teilweise abdestilliert werden oder vollständig im Falle von, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon in der Dispersion verbleiben.

25 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf Colösemittel vollständig verzichtet.

Anschließend werden die gegebenenfalls zu Beginn der Reaktion noch nicht zugegebenen Bestandteile von a1) bis a4) zudosiert.

Die Umsetzung der Komponenten a1) bis a4) zum Prepolymer erfolgt teilweise oder vollständig, bevorzugt aber vollständig. Es werden so Polyurethan-Prepolymere, die freie Isocyanatgruppen  
30 enthalten, in Substanz oder in Lösung erhalten.

Im Neutralisationsschritt zur teilweisen oder vollständigen Überführung potentiell anionischer Gruppen in anionische Gruppen werden Basen wie tertiäre Amine, z.B. Trialkylamine mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen in jedem Alkylrest oder Alkalimetallbasen wie die entsprechenden Hydroxide eingesetzt.

- 5 Beispiele hierfür sind Trimethylamin, Triethylamin, Methyldiethylamin, Tripropylamin, N-methylmorpholin, Methyldiisopropylamin, Ethyldiisopropylamin und Diisopropylethylamin. Die Alkylreste können beispielsweise auch Hydroxylgruppen tragen, wie bei den Dialkylmonoalkanol-, Alkyldialkanol- und Trialkanolaminen. Als Neutralisationsmittel sind gegebenenfalls auch anorganische Basen, wie wässrige Ammoniaklösung oder Natrium- bzw. Kaliumhydroxid  
10 einsetzbar.

Bevorzugt sind Ammoniak, Triethylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder Diisopropylethylamin sowie Natriumhydroxid.

Im Falle kationischer Gruppen werden Schwefelsäuredimethylester oder Bernsteinsäure oder Phosphorsäure eingesetzt.

- 15 Die Stoffmenge der Basen beträgt 50 und 125 mol-%, bevorzugt zwischen 70 und 100 mol-% der Stoffmenge der zu neutralisierenden Säuregruppen. Die Neutralisation kann auch gleichzeitig mit der Dispergierung erfolgen, in dem das Dispergierwasser bereits das Neutralisationsmittel enthält.

- Im Anschluss wird in einem weiteren Verfahrensschritt, falls noch nicht oder nur teilweise geschehen das erhaltene Prepolymer mit Hilfe von aliphatischen Ketonen wie Aceton oder 2-  
20 Butanon gelöst.

Die aminischen Komponenten b1), b2), können gegebenenfalls in wasser- oder lösemittelverdünnter Form im erfindungsgemäßen Verfahren einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden, wobei grundsätzlich jede Reihenfolge der Zugabe möglich ist.

- Wenn Wasser oder organische Lösemittel als Verdünnungsmittel mitverwendet werden, so beträgt  
25 der Verdünnungsmittelgehalt in der in b) eingesetzten Komponente zur Kettenverlängerung bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%.

- Die Dispergierung erfolgt bevorzugt im Anschluss an die Kettenverlängerung. Dazu wird das gelöste und kettenverlängerte Polyurethanpolymer gegebenenfalls unter starker Scherung, wie z.B. starkem Rühren, entweder in das Dispergierwasser eingetragen oder es wird umgekehrt das  
30 Dispergierwasser zu den kettenverlängerte Polyurethanpolymerlösungen gerührt. Bevorzugt wird das Wasser in das gelöste kettenverlängerte Polyurethanpolymer gegeben.

Das in den Dispersionen nach dem Dispergierschritt noch enthaltene Lösemittel wird üblicherweise anschließend destillativ entfernt. Eine Entfernung bereits während der Dispergierung ist ebenfalls möglich.

Der Restgehalt an organischen Lösemitteln in den erfindungswesentlichen Dispersionen beträgt  
5 typischerweise weniger als 1,0 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,05 Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion.

Der pH-Wert der erfindungswesentlichen Dispersionen beträgt typischerweise weniger als 9,0, bevorzugt weniger als 8,5, besonders bevorzugt weniger als 8,0.

10 Der Feststoffgehalt der Polyurethandispersion beträgt typischerweise 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 63 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 50 bis 63 Gew.-%.

Weiterhin ist es möglich, die erfindungswesentlichen Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen (I) durch Polyacrylate zu modifizieren. Hierzu wird in Gegenwart der Polyurethan-Dispersion eine  
15 Emulsionspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren, z. B. Estern aus (Meth)acrylsäure und Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen, Styrol, Vinylestern oder Butadien durchgeführt, wie es z.B. in der DE-A-1 953 348, EP-A-0 167 188, EP-A-0 189 945 und EP-A-0 308 115 beschrieben ist. Die Monomere enthalten eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen. Daneben können die Monomere funktionelle Gruppen wie Hydroxyl-, Epoxy-, Methylol- oder Acetoacetoxygruppen  
20 enthalten.

In einer besonderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird auf diese Modifizierung verzichtet.

Grundsätzlich ist es möglich, die erfindungswesentlichen Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen (I) mit anderen wässrigen Bindemitteln zu mischen. Solche wässrigen Bindemittel können z. B. aus  
25 Polyester-, Polyacrylat, Polyepoxid- oder Polyurethanpolymeren aufgebaut sein. Auch die Kombination mit strahlenhärtbaren Bindemitteln, wie sie z. B. in der EP-A-0 753 531 beschrieben sind, ist möglich. Es ist ebenfalls möglich die Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen (I) mit anderen anionischen oder nicht-ionischen Dispersionen, wie z.B. Polyvinylacetat, Polyethylen-, Polystyrol-, Polybutadien-, Polyvinylchlorid-, Polyacrylat- und Copolymerisat-Dispersionen, zu  
30 verschneiden.

In einer besonderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird auf diese Modifizierung verzichtet.

**Beispiele:**

Sofern nicht abweichend gekennzeichnet, beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

Die Bestimmung der Festkörpergehalte erfolgte nach DIN-EN ISO 3251.

NCO-Gehalte wurden, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, volumetrisch gemäß DIN-EN  
5 ISO 11909 bestimmt.

**Verwendete Substanzen und Abkürzungen:**

	Diaminosulfonat:	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (45 %ig in Wasser)
	Desmophen <sup>®</sup> C2200:	Polycarbonatpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (Bayer Materialscience AG, Leverkusen, DE)
10	PolyTHF <sup>®</sup> 2000:	Polytetramethylenglykolpolyol, OH-Zahl 56 mg KOH/g, zahlenmittleres Molekulargewicht 2000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)
	PolyTHF <sup>®</sup> 1000:	Polytetramethylenglykolpolyol, OH-Zahl 112 mg KOH/g, zahlenmittleres zahlenmittleres Molekulargewicht 1000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)
15	Polyether LB 25:	(monofunktionaler Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis zahlenmittleres Molekulargewicht 2250 g/mol, OH-Zahl 25 mg KOH/g (Bayer Materialscience AG, Leverkusen, DE)
	Stokal <sup>®</sup> STA:	Schaumhilfsmittel auf Ammoniumstearat-Basis, Wirkstoffgehalt: 30 % (Bozzetto GmbH, Krefeld, DE)
20	Stokal <sup>®</sup> SR:	Schaumhilfsmittel auf Succinamat-Basis, Wirkstoffgehalt: ca. 34 % (Bozzetto GmbH, Krefeld, DE)
	Mirox AM:	wässrige Acrylsäure-Copolymer Dispersion (BGB Stockhausen GmbH, Krefeld, DE)
25	Borchigel ALA:	wässrige, anionische Acrylpolymer-Lösung (Borchers GmbH, Langenfeld, DE)
	Octosol SLS:	wässrige Natriumlaurylsulfat-Lösung (Tiarco Chemical Europe GmbH, Nürnberg, DE)

Octosol 845. Natriumlaurylsulfatether (Tiarco Chemical Europe GmbH, Nürnberg, DE)

Die Bestimmung der mittleren Teilchengrößen (angegeben ist das Zahlenmittel) der PUR-Dispersionen erfolgte mittels Laserkorrelations-Spektroskopie (Gerät: Malvern Zetasizer 1000, Malvern  
5 Inst. Limited).

#### **Beispiel 1: PUR-Dispersion (Komponente I)**

144,5 g Desmophen<sup>®</sup> C2200, 188,3 g PolyTHF<sup>®</sup> 2000, 71,3 g PolyTHF<sup>®</sup> 1000 und 13,5 g Polyether LB 25 wurden auf 70°C aufgeheizt. Anschließend wurde bei 70°C innerhalb von 5 min ein Gemisch aus 45,2 g Hexamethylendiisocyanat und 59,8 g Isophorondiisocyanat zugegeben und  
10 solange unter Rückfluss gerührt bis der theoretische NCO-Wert erreicht war. Das fertige Prepolymer wurde mit 1040 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend eine Lösung aus 1,8 g Hydrazinhydrat, 9,18 g Diaminosulfonat und 41,9 g Wasser innerhalb von 10 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 10 min. Nach Zugabe einer Lösung aus 21,3 g Isophorondiamin und 106,8 g Wasser wurde innerhalb von 10 min durch Zugabe von 254 g Wasser dispergiert. Es folgte die  
15 Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 60,0 % erhalten.

#### **Beispiel 2: PUR-Dispersion (Komponente I)**

2159,6 g eines difunktionellen Polyesterpolyols auf Basis Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol (mittleres Molgewicht 1700 g/mol, OHZ = 66), 72,9 g eines monofunktionellen  
20 Polyethers auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis (70/30) (mittlerem Molekulargewicht 2250 g/mol, OH-Zahl 25 mg KOH/g) wurden auf 65°C aufgeheizt. Anschließend wurde bei 65°C innerhalb von 5 min ein Gemisch aus 241,8 g Hexamethylendiisocyanat und 320,1 g Isophorondiisocyanat zugegeben und solange bei 100°C gerührt bis der theoretische NCO-Wert von 4,79 % erreicht wurde. Das fertige Prepolymer wurde mit 4990 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend eine  
25 Lösung aus 187,1 g Isophorondiamin und 322,7 g Aceton innerhalb von 2 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 5 min. Anschließend wurde innerhalb von 5 min eine Lösung aus 63,6 g Diaminosulfonat, 6,5 Hydrazinhydrat und 331,7 g Wasser zudosiert. Die Dispergierung erfolgte durch Zugabe von 1640,4 g Wasser. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile PUR-Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 58,9 %  
30 erhalten.

**Beispiel 3: PUR-Dispersion (Komponente I)**

2210,0 g eines difunktionellen Polyesterpolyols auf Basis Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol (mittleres Molgewicht 1700 g/mol, OHZ = 66) wurde auf 65°C aufgeheizt. Anschließend wurde bei 65°C innerhalb von 5 min ein Gemisch aus 195,5 g Hexamethylen-  
5 diisocyanat und 258,3 g Isophorondiisocyanat zugegeben und solange bei 100°C gerührt bis der theoretische NCO-Wert von 3,24% erreicht wurde. Das fertige Prepolymer wurde mit 4800 g Aceton bei 50°C gelöst und anschließend eine Lösung aus 29,7 g Ethylendiamin, 95,7 g Diaminosulfonat und 602 g Wasser innerhalb von 5 min zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Anschließend wurde innerhalb von 20 min durch Zugabe von 1169 g Wasser dispergiert. Es  
10 folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum und es wurde eine lagerstabile PUR-Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 60 % erhalten.

**Beispiel 4: Herstellung einer erfindungsgemäßen Kaumasse**

1000 g einer kommerziell verfügbaren Polyurethandispersion (I) (Impranil DLU, Bayer MaterialScience AG, Deutschland) wurden mit 15 g Stokal STA (II), 20 g Stokal SR (II) und 30 g  
15 Borchigel ALA (IV) gemischt und anschließend durch Eintragen von Luft mit Hilfe eines Handmixgerätes aufgeschäumt. Die erhaltene Schaumdichte betrug 400 g/l. Danach wurde die geschäumte Paste mit einem Filmziehgerät, bestehend aus zwei polierten Walzen, die auf einen exakten Abstand eingestellt werden können und wobei vor die hintere Walze ein Trennpapier eingelegt wurde, aufgebracht. Mit einer Fühlerblattlehre wurde der Abstand zwischen Papier und  
20 vorderer Walze eingestellt. Dieser Abstand entsprach der Filmdicke (nass) der resultierenden Beschichtung, die so gewählt wurde, dass eine Trockenschichtdicke > 100 µm erzielt wurde. Abschließend wurde das Material in einem Trockenschrank bei 80°C 15 Minuten getrocknet. Nach Abzug des Trennpapieres erhielt man die erfindungsgemäße Kaumasse. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

**25 Beispiel 5: Herstellung einer erfindungsgemäßen Kaumasse**

1000 g der aus Beispiel 1 erhaltenen Dispersion (I) wurden mit 30 g Octosol SLS (II), 20 g Stokal SR (II), 20 g Octosol 845 (II), 5 g 5%iger Ammoniak-Lösung und 15g Mirox AM (IV) gemischt und anschließend durch Eintragen von Luft mit Hilfe eines Handmixgerätes aufgeschäumt. Die erhaltene Schaumdichte betrug 400 g/l. Danach wurde die geschäumte Paste mit einem  
30 Filmziehgerät, bestehend aus zwei polierten Walzen, die auf einen exakten Abstand eingestellt werden können und wobei vor die hintere Walze ein Trennpapier eingelegt wurde, aufgebracht. Mit einer Fühlerblattlehre wurde der Abstand zwischen Papier und vorderer Walze eingestellt. Dieser Abstand entsprach der Filmdicke (nass) der resultierenden Beschichtung, die so gewählt

wurde, dass eine Trockenschichtdicke  $> 100 \mu\text{m}$  erzielt wurde. Abschließend wurde das Material in einem Trockenschrank bei  $80^\circ\text{C}$  15 Minuten getrocknet. Nach Abzug des Trennpapieres erhielt man die erfindungsgemäße Kaumasse. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

5 Tabelle 1: Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kaumassen

Kaumasse aus:	100% Modul [MPa]	Dehnung [%]	Zugfestigkeit [MPa]
Beispiel 4	0,6	570	2,4
Beispiel 5	0,8	710	5,2

Die Bestimmung des Moduls bei 100 % Dehnung erfolgte an Filmen mit einer Schichtdicke  $> 100 \mu\text{m}$ .

Kaumasse aus:	$\sigma_f/E$	$R \times E / \sigma_f^2$
Beispiel 4	1,4	1,5
Beispiel 5	1,6	1,3

$\sigma_f$ : Zugfestigkeit

E: Elastizitätsmodul

10 R: Weiterreißfestigkeit

**Patentansprüche**

1. Kaumassen aus geschäumten synthetischen oder natürlichen chemisch modifizierten Polymeren.
2. Kaumassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese nicht plastisch  
5 verformbar sind.
3. Kaumassen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein Zugmodul bei 100% Dehnung von 0,3 bis 3,5 MPa, bei einer Zugfestigkeit von 0,5 bis 40 MPa und einer Dehnbarkeit von 200 bis 2000 % aufweisen.
4. Kaumassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein  
10 Verhältnis von Zugfestigkeit zu Elastizitätsmodul von größer gleich 1 und ein Verhältnis aus dem Produkt der Weiterreissfestigkeit (gemäß DIN ISO 34-1 (2004)) und Elastizitätsmodul zum Quadrat der Zugfestigkeit kleiner als 4 mm aufweisen.
5. Verfahren zur Herstellung von Kaumassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, in dem  
15 synthetische oder chemisch modifizierte natürliche Polymere oder die zu ihrer Bildung notwendigen Ausgangsstoffe gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen der Kaumassen aufgeschäumt und gleichzeitig oder anschließend unter Erhalt der Schaumstruktur gehärtet werden.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das geschäumte Material vor Aushärtung eine Schaumdichte von 200 bis 800 g/l aufweist.
- 20 7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die nach der Aushärtung erhaltene Kaumasse eine Schaumdichte von 50 bis 600 g/l aufweist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die synthetischen Polymere gegebenenfalls thermoplastische Polyurethane, Polyvinylchlorid-Plastisole, Low-Density-Polyethylen (LDPE), Ethylenvinylacetate-Copolymere (EVA),  
25 Synthese oder Naturkautschuk oder Silicon-Kautschuk sind.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass neben den synthetischen oder chemisch modifizierten natürlichen Polymere oder den zu ihrer Bildung notwendigen Ausgangsstoffe (I) auch Schaumhilfsmittel (II), Vernetzer (III), Verdicker (IV), Hilfsmittel (V) und/oder kosmetische Zusatzstoffe (VI) mitverwendet werden.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2007/003244

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. A61K9/00 C08G18/08 C08G18/12 A23G4/00

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)  
 A61K C08G A23G

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 4 149 815 A (KAWAM ANTOINE) 17 April 1979 (1979-04-17) column 2, line 1 - column 2, line 69 column 3, line 11 - column 3, line 40 claims 1,4	1-4
X	WO 98/31297 A (BOEHM BERND [DE]) 23 July 1998 (1998-07-23) page 2, line 30 - page 3, line 16 figures 1,2 claims 1,2	1-4

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  10 September 2007	Date of mailing of the international search report  17/09/2007
--	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/003244

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/090413 A (BAYER AG [DE]; SCHUETZE DETLEV-INGO [DE]; KUREK GERALD [DE]; RISCHE TH) 14 November 2002 (2002-11-14) page 2, line 13 - page 4, line 5 page 15, line 5 - page 15, line 10 page 18, line 6 - page 18, line 21 example 9 claims 1-3,10	1-9
A	----- WO 2004/096886 A (BASF AG [DE]; YAMAMOTO MOTONORI [DE]; MACH HELMUT [DE]; HILLER MARGIT) 11 November 2004 (2004-11-11) page 5, line 11 - page 5, line 34 claim 1 -----	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/003244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4149815	A 17-04-1979	CA 1078739 A1	03-06-1980
WO 9831297	A 23-07-1998	CA 2277918 C EP 0961593 A2 JP 2001510371 T US 6168434 B1	16-05-2000 08-12-1999 31-07-2001 02-01-2001
WO 02090413	A 14-11-2002	BR 0209529 A CA 2446280 A1 CN 1524098 A DE 10122444 A1 EP 1387859 A1 JP 2004534119 T MX PA03010118 A US 2003105219 A1	09-03-2004 14-11-2002 25-08-2004 14-11-2002 11-02-2004 11-11-2004 19-03-2004 05-06-2003
WO 2004096886	A 11-11-2004	CA 2523510 A1 CN 1798788 A DE 10319315 A1 EP 1639028 A1 JP 2006524723 T KR 20050120811 A US 2007043200 A1	11-11-2004 05-07-2006 18-11-2004 29-03-2006 02-11-2006 23-12-2005 22-02-2007

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/003244

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. A61K9/00 C08G18/08 C08G18/12 A23G4/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
A61K C08G A23G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 149 815 A (KAWAM ANTOINE) 17. April 1979 (1979-04-17) Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 2, Zeile 69 Spalte 3, Zeile 11 - Spalte 3, Zeile 40 Ansprüche 1,4	1-4
X	WO 98/31297 A (BOEHM BERND [DE]) 23. Juli 1998 (1998-07-23) Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 16 Abbildungen 1,2 Ansprüche 1,2	1-4
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*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</li> <li>*g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. September 2007	17/09/2007

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/003244

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 02/090413 A (BAYER AG [DE]; SCHUETZE DETLEV-INGO [DE]; KUREK GERALD [DE]; RISCHE TH) 14. November 2002 (2002-11-14) Seite 2, Zeile 13 - Seite 4, Zeile 5 Seite 15, Zeile 5 - Seite 15, Zeile 10 Seite 18, Zeile 6 - Seite 18, Zeile 21 Beispiel 9 Ansprüche 1-3,10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9
A	<p>WO 2004/096886 A (BASF AG [DE]; YAMAMOTO MOTONORI [DE]; MACH HELMUT [DE]; HILLER MARGIT) 11. November 2004 (2004-11-11) Seite 5, Zeile 11 - Seite 5, Zeile 34 Anspruch 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/003244

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4149815	A	17-04-1979	CA 1078739 A1	03-06-1980
WO 9831297	A	23-07-1998	CA 2277918 C	16-05-2000
			EP 0961593 A2	08-12-1999
			JP 2001510371 T	31-07-2001
			US 6168434 B1	02-01-2001
WO 02090413	A	14-11-2002	BR 0209529 A	09-03-2004
			CA 2446280 A1	14-11-2002
			CN 1524098 A	25-08-2004
			DE 10122444 A1	14-11-2002
			EP 1387859 A1	11-02-2004
			JP 2004534119 T	11-11-2004
			MX PA03010118 A	19-03-2004
			US 2003105219 A1	05-06-2003
WO 2004096886	A	11-11-2004	CA 2523510 A1	11-11-2004
			CN 1798788 A	05-07-2006
			DE 10319315 A1	18-11-2004
			EP 1639028 A1	29-03-2006
			JP 2006524723 T	02-11-2006
			KR 20050120811 A	23-12-2005
			US 2007043200 A1	22-02-2007