

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Juni 2011 (16.06.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/069895 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 64/02 (2006.01) **A01N 25/30** (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/068791

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Dezember 2010 (03.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09178507.1 9. Dezember 2009 (09.12.2009) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TÜRK, Holger** [DE/DE]; L 2, 1, 68161 Mannheim (DE). **HABE-RECHT, Monika** [DE/DE]; Kreuzstr. 12, 67063 Ludwigshafen (DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). **KUNST, Andreas** [DE/DE]; Kanalstr. 101, 67063 Ludwigshafen (DE). **SCHÖNFELDER, Daniel** [DE/BE]; Rue Paul Emile Janson 3a, B-1000 Bruxelles (BE). **ISHAQUE, Michael** [DE/DE]; Mollstrasse 30, 68165 Mannheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: ALKOXYLATED HYPERBRANCHED POLYCARBONATES FOR SOLUBILIZING POORLY SOLUBLE ACTIVE INGREDIENTS

(54) Bezeichnung : ALKOXYLIERTE HYPERVERZWEIGTE POLYCARBONATE ZUR SOLUBILISIERUNG SCHWERLÖSLICHER WIRKSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to a compound, containing an active ingredient that is soluble in water at 20°C by no more than 10 g/l and an amphiphile comprising an alkoxyated hyperbranched polycarbonate, wherein the polycarbonate contains alcohol that is a trifunctional or higher polyetherol on the basis of a C₃-C₁₂ alkylene oxide and an alcohol having at least three OH groups. The invention further relates to an amphiphile containing the polycarbonate and to a method for producing the amphiphile. The invention further relates to the use of the amphiphile for solubilizing an active ingredient that is soluble in water at 20°C by no more than 10 g/l in aqueous solutions, and to a method for combating phytopathogenic fungi and/or undesirable plant growth and/or undesirable insect or mite infestation and/or for regulating the growth of plants.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend einen Wirkstoff, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, und ein Amphiphil umfassend ein alkoxyliertes, hyperverzweigtes Polycarbonat, wobei das Polycarbonat einen Alkohol enthält, der ein tri- oder höherfunktionelles Polyetherol ist auf Basis von einem C₃-C₁₂ Alkylenoxid und einem Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen aufweist. Weiterer Gegenstand ist ein Amphiphil enthaltend das Polycarbonat, und ein Verfahren zur Herstellung des Amphiphils. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung des Amphiphils zur Solubilisierung eines Wirkstoffs, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, in wässrigen Lösungen sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen und/oder unerwünschtem Pflanzenwuchs und/oder unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen.

WO 2011/069895 A1

Alkoxylierte hypervverzweigte Polycarbonate zur Solubilisierung schwerlöslicher Wirkstoffe

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend einen
5 Wirkstoff, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, und ein Amphiphil
umfassend ein alkoxyliertes, hypervverzweigtes Polycarbonat, wobei das Polycarbonat
einen Alkohol (B1) enthält, der ein tri- oder höherfunktionelles Polyetherol ist auf Basis
von einem C₃-C₁₂ Alkylenoxid und einem Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen
aufweist. Weiterer Gegenstand ist ein Amphiphil enthaltend das Polycarbonat, und ein
10 Verfahren zur Herstellung des Amphiphils. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwen-
dung des Amphiphils zur Solubilisierung eines Wirkstoffs, der in Wasser bei 20 °C zu
höchstens 10 g/L löslich ist, in wässrigen Lösungen sowie ein Verfahren zur Bekämp-
fung von phytopathogenen Pilzen und/oder unerwünschtem Pflanzenwuchs und/oder
unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums
15 von Pflanzen. Kombinationen bevorzugter Merkmale mit anderen bevorzugten Merk-
malen werden von der vorliegenden Erfindung umfasst.

In vielen Fällen ist es erforderlich, hydrophobe Wirkstoffe in Wasser zu solubilisieren,
ohne den betreffenden Wirkstoff als solchen chemisch zu verändern. Dazu ist es bei-
20 spielsweise möglich, eine Emulsion herzustellen, wobei sich der betreffende Wirkstoff
in der Ölphase der Emulsion befindet. Bei vielen pharmazeutischen Wirkstoffen oder
Pflanzenschutzmitteln, insbesondere bei solchen, die mit einer Körperflüssigkeit oder in
einem Pflanzensaft transportiert werden sollen, ist ein derartiges Vorgehen jedoch
nicht möglich. Unter der Einwirkung von hohen Scherkräften können Emulsionen bre-
25 chen. Außerdem ist eine Sterilisierung unter Erhalt der Emulsion in vielen Fällen nicht
möglich.

Zusammensetzungen enthaltend ein Amphiphil und einen schwerlöslichen Wirkstoff
sind allgemein bekannt:

30 WO 2007/125028 offenbart ein Verfahren zur Solubilisierung von hydrophoben Wirk-
stoffen in wässrigem Medium, wobei man als Hilfsmittel ein hypervverzweigtes Polymer
einsetzt, erhältlich durch Herstellung eines hypervverzweigten Polyesters auf Basis ei-
ner Dicarbonsäure, Tri- oder Tetracarbonsäure und einem Diol oder Triol, und Umset-
35 zung des Polyesters mit einer Polyalkylenoxideinheit.

WO 2009/021986 offenbart eine Saatgutbeize umfassend einen Wirkstoff und ein hy-
pervverzweigtes Polymer, welches beispielsweise ein hypervverzweigtes Polycarbonat
sein kann.

40 Nachteilig an den bekannten Amphiphilen zur Solubilisierung von hydrophoben Wirk-
stoffen in wässrigen Medien ist, dass sie nur kleine Mengen an Wirkstoff solubilisieren

können. Außerdem sind die Amphiphile oft selbst nicht wasserlöslich oder nicht wasserdispergierbar, so dass sie zur Solubilisierung in wässrigen Medien nicht geeignet sind. Weiterhin haben Polyester-haltige Amphiphile den Nachteil, dass sie selbst teilweise hydrolyseempfindlich sind, insbesondere durch die vorhandenen terminalen
5 Säuregruppen.

Polycarbonate werden üblicherweise aus der Reaktion von Alkoholen oder Phenolen mit Phosgen oder aus der Reaktion von Alkoholen oder Phenolen mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten erhalten. Technisch bedeutend sind aromatische Polycarbonate, die
10 zum Beispiel aus Bisphenolen hergestellt werden; aliphatische Polycarbonate spielen vom Marktvolumen her gesehen bisher eine untergeordnete Rolle. Die in der Literatur beschriebenen aromatischen oder aliphatischen Polycarbonate sind in der Regel linear oder mit einem lediglich geringen Verzweigungsgrad aufgebaut. Jedoch sind auch hypervverzweigte Polycarbonate allgemein bekannt: WO 2006/089940 offenbart wasser-
15 emulgierbare hypervverzweigte Polycarbonate, die zumindest teilweise direkt mit einem monofunktionellen Polyalkylenoxidpolyetheralkohol umgesetzt sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein alternatives Amphiphil zu finden, das zur Solubilisierung von schwerlöslichen Wirkstoffen in wässrigem Medium geeignet ist.
20 Weitere Aufgabe war es, ein Amphiphil zu finden, das möglichst hohe Mengen an Wirkstoff, insbesondere agrochemischen Wirkstoff, solubilisieren kann. Des Weiteren sollte das Amphiphil selbst wasserlöslich oder wasserdispergierbar sein. Schließlich war es auch Aufgabe, ein Amphiphil zu finden, das weniger hydrolyseempfindlich ist als Polyester.

25 Die Aufgabe wurde gelöst durch eine Zusammensetzung enthaltend einen Wirkstoff, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, und ein Amphiphil umfassend ein alkoxyliertes, hypervverzweigtes Polycarbonat, wobei das Polycarbonat einen Alkohol (B1) enthält, der ein tri- oder höherfunktionelles Polyetherol ist auf Basis von einem
30 C₃-C₁₂ Alkylenoxid und einem Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen aufweist.

Der **Wirkstoff** ist in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L, bevorzugt zu höchstens 2 g/L, besonders bevorzugt zu höchstens 0,5 g/L und speziell zu höchstens 0,1 g/L löslich. Die Zusammensetzung kann einen oder mehrere verschiedene Wirkstoffe enthalten.
35 Beispiele für Wirkstoffe sind agrochemische Wirkstoffe, kosmetische Wirkstoffe, pharmazeutische Wirkstoffe oder Nahrungsergänzungsmittel (wie Vitamine und Carotinoide). Bevorzugte Wirkstoffe sind agrochemische Wirkstoffe.

Beispiele für **kosmetische Wirkstoffe** sind kosmetische Öle, Riech- und Aromastoffe,
40 Vitamine oder UV-Absorber. Kosmetische Öle sind unter anderem Erdnussöl, Jojobaöl, Kokosnussöl, Mandelöl, Olivenöl, Palmöl, Ricinusöl, Sojaöl, Weizenkeimöl oder etherische Öle wie Latschenkiefernöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Fichtennadelöl, Kiefernadel-

öl, Eukalyptusöl, Pfefferminzöl, Salbeiöl, Bergamotteöl, Terpentinöl, Melissenöl, Wacholderöl, Zitronenöl, Anisöl, Kardamomöl, Campheröl etc. oder deren Mischungen. UV-Absorber sind unter anderem 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester, 2,4,6-Trianilino-p-(carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-(4-Methoxybenzyliden)-campher, N,N-Dimethyl-4-aminobenzoessäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-3,3,5-trimethylcyclohexylester, 4-Isopropyl-dibenzoylmethan, p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester und p-Methoxyzimtsäure-2-isoamylester sowie deren Mischungen.

10

Beispiele für **Riech- und Aromastoffe** sind wie in der WO 01/49817, oder in „Flavors and Fragrances“, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 15 Beispiele für **Vitamine** sind Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, C, E und F, insbesondere 3,4-Didehydroretinol, beta-Carotin (Provitamin des Vitamin A), Ascorbinsäure (Vitamin C), sowie die Palmitinsäureester, Glucoside oder Phosphate der Ascorbinsäure, Tocopherole, insbesondere alpha-Tocopherol sowie seine Ester, z.B. das Acetat, das Nicotinat, das Phosphat und das Succinat; weiterhin
- 20 Vitamin F, worunter essentielle Fettsäuren, besonders Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden werden.

- Als Beispiele für **pharmazeutische Wirkstoffe** seien hier genannt: Benzodiazepine, Antihypertensiva, Vitamine, Cytostatika, insbesondere Taxol, Anästhetika, Neuroleptika,
- 25 Antidepressiva, antiviral wirksame Mittel wie beispielsweise Anti-HIV wirksame Mittel, Antibiotika, Antimykotika, Antidementiva, Fungizide, Chemotherapeutika, Urologika, Thrombozytenaggregationshemmer, Sulfonamide, Spasmolytika, Hormone, Immunglobuline, Sera, Schilddrüsentherapeutika, Psychopharmaka, Parkinsonmittel und andere Antihyperkinetika, Ophthalmika, Neuropathiepräparate, Calciumstoffwechselregulatoren, Muskelrelaxantia, Narkosemittel, Lipidsenker, Lebertherapeutika, Koronarmittel,
- 30 Kardiaka, Immuntherapeutika, regulatorische Peptide und ihre Hemmstoffe, Hypnotika, Sedativa, Gynäkologika, Gichtmittel, Fibrinolytika, Enzympräparate und Transportproteine, Enzyminhibitoren, Emetika, Durchblutungsfördernde Mittel, Diuretika, Diagnostika, Corticoide, Cholinergika, Gallenwegstherapeutika, Antiasthmatica, Broncholytika,
- 35 Betarezeptorenblocker, Calciumantagonisten, ACE-Hemmer, Arteriosklerosemittel, Antiphlogistika, Antikoagulantia, Antihypotonika, Antihypoglykämika, Antihypertonika, Antifibrinolytika, Antiepileptika, Antiemetika, Antidota, Antidiabetika, Antiarrhythmika, Antianämika, Antiallergika, Anthelmintika, Analgetika, Analeptika, Aldosteronantagonisten, Abmagerungsmittel.

40

Der Begriff **agrochemische Wirkstoffe** (im folgenden auch Pestizide genannt) bezeichnet mindestens einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe der Fungizide, Insektizide,

Nematizide, Herbizide, Safener und/oder Wachstumsregulatoren. Bevorzugte Pestizide sind Fungizide, Insektizide und Herbizide, insbesondere Insektizide. Auch Mischungen von Pestiziden aus zwei oder mehr der vorgenannten Klassen können verwendet werden. Der Fachmann ist vertraut mit solchen Pestiziden, die beispielsweise in Pesticide Manual, 14th Ed. (2006), The British Crop Protection Council, London, gefunden werden können. Geeignete Insektizide sind Insektizide der Klasse der Carbamate, Organophosphate, Organochlor-Insektizide, Phenylpyrazole, Pyrethroide, Neonicotinoide, Spinosine, Avermectine, Milbemycine, Juvenil Hormon Analoga, Alkylhalide, Organozinn-Verbindungen, Nereistoxin-Analoga, Benzoylharnstoffe, Diacylhydrazine, METI Akarizide, sowie Insektizide wie Chloropicrin, Pymetrozin, Flonicamid, Clofentezin, Hexythiazox, Etoxazol, Diafenthiuron, Propargit, Tetradifon, Chlorfenapyr, DNOC, Buprofezin, Cyromazin, Amitraz, Hydramethylnon, Acequinocyl, Fluacrypyrim, Rotenon, oder deren Derivate. Geeignete Fungizide sind Fungizide der Klassen Dinitroaniline, Allylamine, Anilinopyrimidine, Antibiotica, aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzenesulfonamide, Benzimidazole, Benzisothiazole, Benzophenone, Benzothiadiazole, Benzotriazine, Benzylcarbamate, Carbamates, Carboxamide, Carbonsäureamide, Chloronitrile, Cyanoacetamideoxime, Cyanoimidazole, Cyclopropanecarboxamide, Dicarboximide, Dihydrodioxazine, Dinitrophenylcrotonate, Dithiocarbamate, Dithiolane, Ethylphosphonate, Ethylaminothiazolcarboxamide, Guanidines, Hydroxy-(2-amino-)pyrimidine, Hydroxylanilides, Imidazole, Imidazolinone, Anorganika, Isobenzofuranone, Methoxyacrylate, Methoxycarbamates, Morpholine, N-Phenylcarbamate, Oxazolidinedione, Oximinoacetate, Oximinoacetamide, Peptidylpyrimidinucleoside, Phenylacetamide, Phenylamide, Phenylpyrrole, Phenylharnstoffe, Phosphonate, Phosphorothiolate, Phthalamsäuren, Phthalimide, Piperazine, Piperidine, Propionamide, Pyridazinone, Pyridine, Pyridinylmethylbenzamide, Pyrimidinamine, Pyrimidine, Pyrimidinonehydrazone, Pyrroloquinolinone, Quinazolinone, Chinoline, Chinone, Sulfamide, Sulfamoyltriazole, Thiazolecarboxamide, Thiocarbamate, Thiophanate, Thiophenecarboxamide, Toluamide, Triphenylzinn Verbindungen, Triazine, Triazole. Geeignete Herbizide sind Herbizide der Klassen der Acetamide, Amide, Aryloxyphenoxypropionate, Benzamide, Benzofuran, Benzoessäuren, Benzothiadiazinone, Bipyridylum, Carbamate, Chloroacetamide, Chlorcarbonsäuren, Cyclohexanedione, Dinitroaniline, Dinitrophenol, Diphenylether, Glycine, Imidazolinone, Isoxazole, Isoxazolidinone, Nitrile, N-Phenylphthalimide, Oxadiazole, Oxazolidinedione, Oxyacetamide, Phenoxy-carbonsäuren, Phenylcarbamate, Phenylpyrazole, Phenylpyrazoline, Phenylpyridazine, Phosphinsäuren, Phosphoroamide, Phosphorodithioate, Phthalamate, Pyrazole, Pyridazinone, Pyridine, Pyridincarbonsäuren, Pyridinecarboxamide, Pyrimidindione, Pyrimidinyl(thio)benzoate, Chinolincarbonsäuren, Semicarbazone, Sulfonylaminocarbonyltriazolinone, Sulfonylharnstoffe, Tetrazolinone, Thiadiazole, Thiocarbamate, Triazine, Triazinone, Triazole, Triazolinone, Triazolocarboxamide, Triazolopyrimidine, Triketone, Uracile, Harnstoffe.

40

In einer Ausführungsform enthält das Pestizid ein **Insektizid**, bevorzugt besteht das Pestizid aus mindestens einem Insektizid. Bevorzugte Insektizide sind Fipronil, Al-

lethrin, Alpha-Cypermethrin, Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinone (CAS-RN: 120955-77-3), Chlorfenapyr, Chlorpyrifos, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Etofenprox, Fenoxycarb, Flufenoxuron, Hydramethylnon, Metaflumizone, Permethrin, Pyriproxifen, Silafluofen, Tebufenozide und Tralomethrin. Besonders bevorzugte Insektizide sind Fipronil, Alpha-Cypermethrin, Bifenthrin, Chlorfenapyr, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Etofenprox, Hydramethylnon, Metaflumizone, Permethrin. Ganz besonders bevorzugte Insektizide sind Fipronil, Alpha-Cypermethrin, Deltamethrin, Chlorfenapyr, Hydramethylnon und Metaflumizone. Insbesondere bevorzugtes Insektizid ist Fipronil. In einer weiteren Ausführungsform enthält das Pestizid ein **Fungizid**, bevorzugt besteht das Pestizid aus mindestens einem Fungizid. Bevorzugte Fungizide sind Pyraclostrobin, Metconazol und Epoxiconazol. In einer weiteren Ausführungsform enthält das Pestizid ein **Herbizid**, bevorzugt besteht das Pestizid aus mindestens einem Herbizid. In einer weiteren Ausführungsform enthält das Pestizid ein **Wachstumsregulator**, bevorzugt besteht das Pestizid aus mindestens einem Wachstumsregulator.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst üblicherweise 0.1 bis 70 Gew.% Wirkstoff, bevorzugt 1 bis 50 Gew.%, insbesondere 3 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Zusammensetzung.

Amphiphile enthalten üblicherweise mindestens einen polaren (hydrophilen) und mindestens einen apolaren (hydrophoben) Teil. Typische Amphiphile sind Fettsäuren, Tenside und Phospholipide. Die Zusammensetzung kann ein oder mehrere verschiedene Amphiphile enthalten. Bevorzugt ist das Amphiphil ein alkoxyliertes, hypervverzweigtes Polycarbonat, wobei das Polycarbonat einen Alkohol (B1) enthält, der ein tri- oder höherfunktionelles Polyetherol ist auf Basis von einem C₃-C₁₂ Alkylendioxyd und einem Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen aufweist.

Unter **hypervverzweigten Polycarbonaten** werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carbonat- oder Carbamoylchloridgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralkmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch im Unterschied zu diesen mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Hypervverzweigte Polymere sind daher zu unterscheiden von Dendrimeren (US 6,399,048). Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen hypervverzweigte Polymere keine Dendrimere. Die hypervverzweigten Polymere können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen, verzweigten Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von Dendrimeren und hypervverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, 2499.

Unter "**hyperverzweigt**" wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), das heißt der Quotient aus der Summe der mittleren Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen und der Summe der mittleren Anzahl dendritischer und linearer Verknüpfungen plus der mittleren Anzahl der Endgruppen pro Molekül multipliziert mit 100, 10 bis 99,9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 bis 95 % beträgt. Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, daß der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

10

Es stellt einen Vorteil der vorliegenden Erfindung dar, daß die erfindungsgemäßen Polycarbonate unvernetzt sind. "**Unvernetzt**" im Rahmen dieser Schrift bedeutet, daß ein Vernetzungsgrad von weniger als 15 Gew.%, bevorzugt von weniger als 10 Gew.%, bestimmt über den unlöslichen Anteil des Polymeren, vorhanden ist. Der unlösliche Anteil des Polymeren wurde bestimmt durch vierstündige Extraktion mit dem gleichen Lösungsmittel, wie es für die Gelpermeationschromatographie zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der Polymere verwendet wird, also Tetrahydrofuran, Dimethylacetamid oder Hexafluorisopropanol, je nachdem, in welchem Lösungsmittel das Polymer besser löslich ist, in einer Soxhlet-Apparatur und nach Trocknung des Rückstandes bis zur Gewichtskonstanz Wägung des verbliebenen Rückstandes.

20

Das **hyperverzweigte Polycarbonat** ist üblicherweise **erhältlich durch**

- a) Herstellung eines Kondensationsproduktes (K) durch Umsetzung eines organischen Carbonats (A) oder eines Phosgenderivates mit einem Alkohol (B1), der mindestens drei Hydroxygruppen aufweist, und
- b) intermolekularer Umsetzung von K zu dem hyperverzweigten Polycarbonat, wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonat- oder Phosgengruppen so gewählt wird, dass K im Mittel entweder i) eine Carbonat- oder Carbamoylchloridgruppe und mehr als eine OH-Gruppe, oder ii) eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonat- oder Carbamoylgruppe aufweisen. Bevorzugt wird das Polycarbonat auf diese Weise erhalten.

25

30

Zur Herstellung des Kondensationsproduktes (K) kann ein organisches Carbonat (A) oder ein Phosgenderivat verwendet werden. Geeignete **Phosgenderivate** sind beispielsweise Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen, bevorzugt Phosgen. Bevorzugt wird ein organisches Carbonat eingesetzt.

35

Bei den Resten R der als Ausgangsmaterial eingesetzten **organischen Carbonate** (A) der allgemeinen Formel $RO[(CO)O]_nR$ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatischen (araliphatischen) oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen. Die beiden Reste R können auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein.

40

Die beiden Reste R können gleich oder unterschiedlich sein, bevorzugt sind sie gleich. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt um einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, oder um einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest. R steht dabei

5 für einen geradkettigen oder verzweigten, bevorzugt geradkettigen, (cyclo)aliphatischen, aromatisch/aliphatischen oder aromatischen, bevorzugt (cyclo)aliphatischen oder aromatischen, besonders bevorzugt aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1 bis 6 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispiele dafür sind Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-

10 Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl, 2-Ethylhexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Phenyl, o- oder p-Tolyl oder Naphthyl. Bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n-Butyl und Phenyl. Die Reste R können dabei gleich oder verschieden sind, bevorzugt sind sie gleich. Die Reste R können auch unter Bildung eines

15 Ringes miteinander verbunden sein. Beispiele für derartige zweibindige Reste R sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen und 1,3-Propylen. Generell handelt es sich bei n um eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt von 1 bis 3, besonders bevorzugt von 1 bis 2. Bei den Carbonaten kann es sich bevorzugt um einfache Carbonate der allgemeinen Formel $RO(CO)OR$ handeln, d.h. in diesem Falle steht n für 1.

20

Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische, aromatisch/aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dixylylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Di-n-propylcarbonat, Di-n-

25 butylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat oder Didodecylcarbonat. Beispiele für Carbonate, bei denen n größer als 1 ist, umfassen Dialkyldicarbonate, wie Di(tert.butyl)dicarbonat oder Dialkyltricarbonate wie Di(tert.butyl)tricarbonat. Ein bevorzugtes aromatisches Carbonat ist Diphenylcarbonat. Bevorzugt werden aliphatische

30 Carbonate eingesetzt, insbesondere solche, bei denen die Reste 1 bis 5 C-Atome umfassen, wie zum Beispiel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Di-n-propylcarbonat, Di-n-butylcarbonat oder Diisobutylcarbonat. Speziell bevorzugt wird Diethylcarbonat.

Üblicherweise enthält das hyperverzweigte Polycarbonat einen **Alkohol (B1)**, der ein tri- oder höherfunktionelles Polyetherol ist auf Basis von einem C_3 - C_{12} Alkylenoxid und einem Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen aufweist. Geeignete Alkohole, die mindestens drei OH-Gruppen aufweisen, können verzweigt oder unverzweigt, substituiert oder unsubstituiert sein und 3 bis 26 Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Alkohol. Beispiele für Verbindungen mit mindestens

35 drei OH-Gruppen umfassen Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan (TMP), Di-TMP, Trimethylolbutan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,3-Hexantriol, 1,2,4-Hexantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin,

40

- Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerine, Tris(hydroxymethyl)isocyanurat, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Phloroglucinol, Trihydroxytoluol, Trihydroxydimethylbenzol, Phloroglucide, Hexahydroxybenzol, 1,3,5-Benzoltrimethanol, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)methan, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)ethan, Zucker, wie zum Beispiel Glucose, Zuckerderivate, wie z.B. Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit, Isomalt, oder Polyesterol. Bevorzugte Alkohole, die mindestens drei OH-Gruppen aufweisen, sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,3-Hexantriol, 1,2,4-Hexantriol, Pentaerythrit, besonders bevorzugt Glycerin oder Trimethylolpropan.
- 10 Bevorzugte **C₃-C₁₂ Alkylenoxide** sind unter anderem Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und deren Mischungen, besonders bevorzugt Propylenoxid. Die tri- oder höherfunktionellen Polyetherole enthalten meist mindestens drei, bevorzugt drei bis 30, besonders bevorzugt 3 bis 20 Moleküle C₃-C₁₂ Alkylenoxid in polymerisierter Form. Besonders bevorzugter Alkohol (B1) ist ein trifunktionelles Polyetherol auf Basis von Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol und/oder Pentaerythrit, und
- 15 Propylenoxid, wobei das Polyetherol mindestens drei, bevorzugt drei bis 30, besonders bevorzugt drei bis 20 Moleküle Propylenoxid in polymerisierter Form enthält. Die C₃-C₁₂ Alkylenoxid Moleküle, die in polymerisierter Form in dem Polyetherol enthalten sind, können über eine oder mehrere der Alkoholgruppen des Polyetherols mit dem Polyetherol verknüpft sein. Die C₃-C₁₂ Alkylenoxid Moleküle können eine oder mehrere Ketten von polymerisierten C₃-C₁₂ Alkylenoxid Molekülen bilden. Üblicherweise ist der Alkohol (B1) erhältlich durch Polymerisation der C₃-C₁₂ Alkylenoxid Moleküle an das Polyetherol. Dadurch werden die C₃-C₁₂ Alkylenoxid Moleküle meist statistisch verteilt an das Polyethermolekül anpolymerisiert.
- 20 Zusätzlich zu dem Alkohol (B1) kann das Polycarbonat einen **difunktionellen Alkohol (B2)** als Aufbaukomponente aufweisen, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller eingesetzten Alkohole B zusammen größer als 2 ist. Die Alkohole (B1) und (B2) werden hier zusammen als (B) bezeichnet. Geeignete difunktionelle Alkohole B2 sind unter anderem Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-
- 30 Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2- oder 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)methan, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)ethan, 2,2- Bis(4-Hydroxycyclohexyl)propan, 1,1'-Bis(4-Hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-Hydroxyphenyl)sulfid, Bis(4-Hydroxyphenyl)sulfon, Bis(hydroxymethyl)benzol, Bis(Hydroxymethyl)toluol, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, Bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexan, Dihydroxybenzophenon, difunktionelle Polyetherpolyole auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid oder deren
- 40 Gemische, Polytetrahydrofuran mit einem Molgewicht von 162 bis 2000, Polycaprolacton oder Polyesterole auf Basis von Diolen und Dicarbonsäuren. Bevorzugter difunktioneller Alkohol (B2) sind difunktionelle Polyetherpolyole auf Basis Ethylenoxid, Propyle-

noxid, Butylenoxid, Pentylenoxid oder deren Gemische, und Polyesterole auf Basis von Diolen und Dicarbonsäuren.

Die Dirole dienen zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polycarbonates. Falls di-
5 funktionelle Alkohole eingesetzt werden, wird das Verhältnis von difunktionellen Alko-
holen (B2) zu den mindestens trifunktionellen Alkoholen (B1) vom Fachmann je nach
den gewünschten Eigenschaften des Polycarbonates festgelegt. Im Regelfalle beträgt
die Menge des oder der Alkohole (B2) 0 bis 50 mol % bezüglich der Gesamtmenge
aller Alkohole (B1) und (B2) zusammen. Bevorzugt beträgt die Menge 0 bis 35 mol %,
10 besonders bevorzugt 0 bis 25 mol % und ganz besonders bevorzugt 0 bis 10 mol %.

Die Reaktion von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit dem Alkohol oder Alkohol-
gemisch erfolgt in der Regel unter Eliminierung von Chlorwasserstoff, die Reaktion der
Carbonate mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum hochfunktionellen hyperv-
15 zweigten Polycarbonat erfolgt unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder
Phenols aus dem Carbonat-Molekül.

Das hypervverzweigte Polycarbonat ist nach dieser Reaktion, also ohne weitere Modifi-
kation, hochfunktionell mit Hydroxylgruppen und mit Carbonatgruppen beziehungswei-
20 se Carbamoylchloridgruppen terminiert. Unter einem **hochfunktionellen Polycarbonat**
ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Carbonat-
gruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder seitenständig weiterhin mindestens
drei, bevorzugt mindestens vier, mehr bevorzugt mindestens sechs funktionelle Grup-
pen aufweist. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Carbonatgruppen be-
25 beziehungsweise Carbamoylchloridgruppen und/oder um OH-Gruppen. Die Anzahl der
end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht be-
schränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen uner-
wünschte Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslich-
keit, aufweisen. Die hochfunktionellen Polycarbonate der vorliegenden Erfindung wei-
30 sen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevor-
zugt nicht mehr als 100 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen auf.

Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polycarbonate ist es notwendig, das Verhält-
nis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu Phosgen oder Carbonat (A)
35 so einzustellen, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt (im Weiteren
Kondensationsprodukt (K) genannt) im Mittel entweder i) eine Carbonat- oder Carba-
moylchloridgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder ii) eine OH-Gruppe und mehr
als eine Carbonat- oder Carbamoylchloridgruppe, bevorzugt im Mittel entweder i) eine
Carbonat- oder Carbamoylchloridgruppe und mindestens zwei OH-Gruppen oder ii)
40 eine OH-Gruppe und mindestens zwei Carbonat- oder Carbamoylchloridgruppen ent-
hält.

Es kann ferner sinnvoll sein, zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polycarbonates mindestens eine **zweiwertige carbonylreaktive Verbindung (A1)** einzusetzen. Darunter werden solche Verbindungen verstanden, die zwei Carbonat- und/oder Carboxylgruppen aufweisen. Carboxylgruppen können dabei Carbonsäuren, Carbonsäurechloride, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester sein, bevorzugt Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester und besonders bevorzugt Carbonsäureester. Falls solche zweiwertigen Verbindungen (A1) eingesetzt werden, so wird das Verhältnis von (A1) zu den Carbonaten bzw. Phosgenen (A) vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polycarbonates festgelegt. Im Regelfalle beträgt die Menge des oder der zweiwertigen Verbindung (A1) 0 bis 40 mol % bezüglich der Gesamtmenge aller Carbonate/Phosgene (A) und Verbindungen (A1) zusammen. Bevorzugt beträgt die Menge 0 bis 35 mol %, besonders bevorzugt 0 bis 25 mol % und ganz besonders bevorzugt 0 bis 10 mol %. Beispiele für Verbindungen (A1) sind Dicarbonate oder Dicarbamoylchloride von Diolen, beispielsweise Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,1-Dimethylethan-1,2-diol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Dekandiol, Bis-(4-hydroxycyclohexan)-isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol, Norbornandiol, Pinandiol, Decalindiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyloktan-1,3-diol, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol. Diese können beispielsweise hergestellt werden, indem man diese Diole mit einem Überschuß an beispielsweise den oben aufgeführten Carbonaten RO(CO)OR oder Chlorkohlensäureestern umsetzt, so dass die so erhaltenen Dicarbonate beidseitig mit Gruppen RO(CO) substituiert sind. Eine weitere Möglichkeit ist die, die Diole zunächst mit Phosgen zu den korrespondierenden Chlorkohlensäureestern der Diole umzusetzen und anschließend mit Alkoholen umzusetzen.

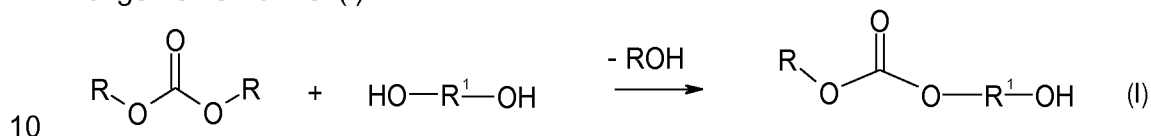
Weitere Verbindungen (A1) sind Dicarbonsäuren, Ester von Dicarbonsäuren, bevorzugt die Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, sek-Butyl- oder tert-Butylester, besonders bevorzugt die Methyl-, Ethyl- oder n-Butylester. Beispiele für derartige Dicarbonsäuren sind Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure oder Tetrahydrophthalsäure, Korksäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, dimere Fettsäuren, deren Isomere und Hydrierungsprodukte.

Die einfachste Struktur des Kondensationsproduktes (K), dargestellt am Beispiel der Umsetzung eines Carbonats (A) mit einem Di- oder Polyalkohol (B) ergibt dabei die Anordnung XY_m oder Y_mX , wobei X eine Carbonat- oder Carbamoylgruppe, Y eine

Hydroxyl-Gruppe und m in der Regel eine ganze Zahl größer 1 bis 6, vorzugsweise größer 1 bis 4, besonders bevorzugt größer 1 bis 3 darstellt. Die reaktive Gruppe, die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im folgenden generell „fokale Gruppe“ genannt.

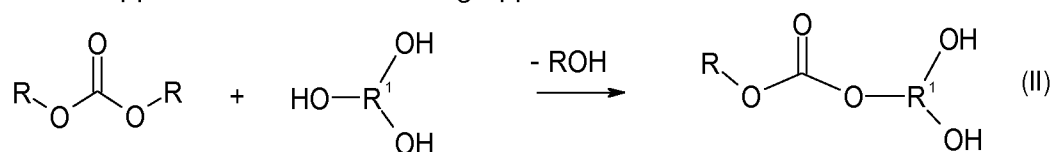
5

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



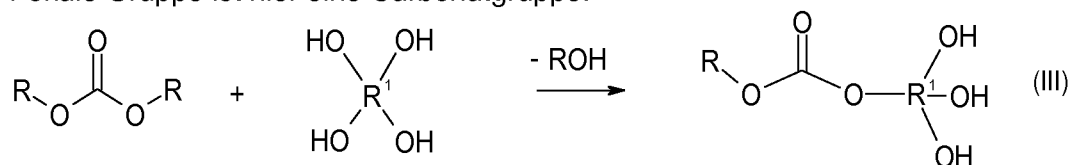
Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem molaren Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY₂, veranschaulicht durch die allgemeine Formel (II). Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

15



Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem molaren Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY₃, veranschaulicht durch die allgemeine Formel (III). Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

20

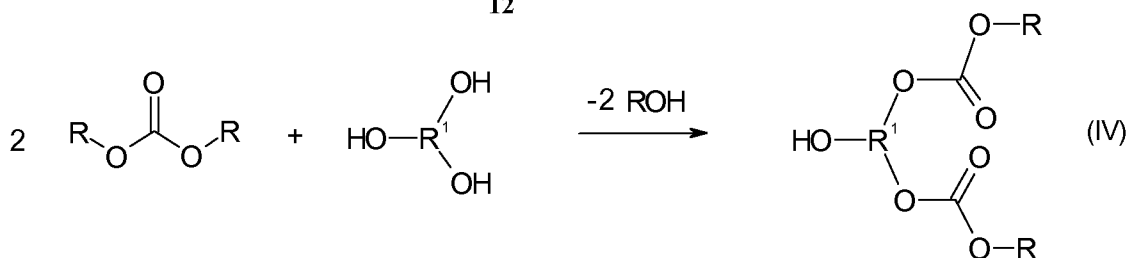


In den Formeln (I) bis (III) hat R die eingangs definierte Bedeutung und R¹ steht für einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

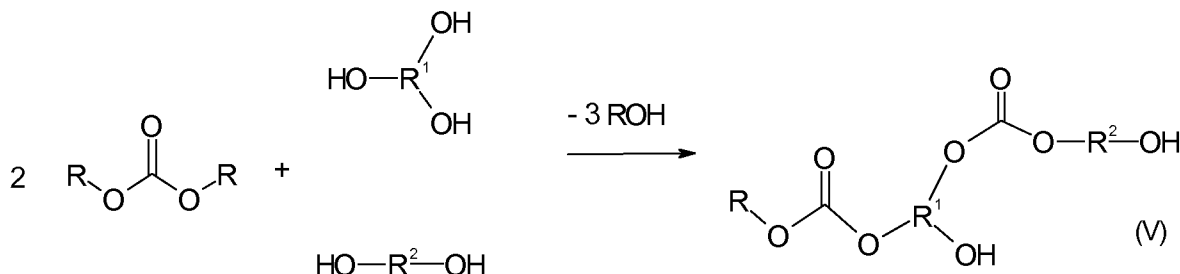
25 Weiterhin kann die Herstellung des Kondensationsprodukts (K) zum Beispiel auch aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol, veranschaulicht durch die allgemeine Formel (IV), erfolgen, wobei das Umsetzungsverhältnis bei molar 2:1 liegt. Hier resultiert im Mittel ein Molekül des Typs X₂Y, fokale Gruppe ist hier eine OH-Gruppe. In der Formel (IV) haben R und R¹ die gleiche Bedeutung wie oben in den Formeln (I) bis (III).

30

12



Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z.B. ein Dicarbo-
nat oder ein Diol gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie bei-
spielsweise in der allgemeinen Formel (V) veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mit-
tel ein Molekül des Typs XY_2 , fokale Gruppe ist eine Carbonatgruppe.



5

In Formel (V) bedeutet R^2 einen aliphatischen oder aromatischen Rest, R und R^1 sind
wie vorstehend beschrieben definiert.

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

- 20 Typische **Reaktionsbedingungen** der Umsetzung von (A) mit (B) zum Kondensations-
produkt (K) sind im folgenden dargestellt:

- Die **Stöchiometrie** der Komponenten (A) und (B) wird generell so gewählt, daß das
resultierende Kondensationsprodukt (K) entweder eine Carbonat- oder Carbamoyl-
25 chloridgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine
Carbonat- oder Carbamoylchloridgruppe aufweist. Dies wird im ersten Fall erreicht
durch eine Stöchiometrie von 1 mol Carbonatgruppen : >2 mol OH-Gruppen, bei-
spielsweise eine Stöchiometrie von 1 : 2,1 bis 8, bevorzugt 1 : 2,2 bis 6, besonders
bevorzugt 1 : 2,5 bis 4 und ganz besonders bevorzugt 1 : 2,8 bis 3,5. Im zweiten Fall
30 wird dies erreicht durch eine Stöchiometrie von mehr als 1 mol Carbonatgruppen : <1

mol OH-Gruppen, beispielsweise eine Stöchiometrie von 1 : 0,1 bis 0,48, bevorzugt 1 : 0,15 bis 0,45, besonders bevorzugt 1 : 0,25 bis 0,4 und ganz besonders bevorzugt 1 : 0,28 bis 0,35.

- 5 Die **Temperatur** sollte ausreichend für die Umsetzung des Alkohols mit der entsprechenden Carbonylkomponente sein. In der Regel ist für die Umsetzung mit einem Phosgen eine Temperatur von -20 °C bis 120 °C, bevorzugt 0 bis 100 und besonders bevorzugt 20 bis 80 °C ausreichend. Bei Einsatz eines Carbonats sollte die Temperatur 60 bis 280 °C, bevorzugt 80 bis 250 °C, besonders bevorzugt 100 bis 250 °C und ganz
10 besonders bevorzugt 120 bis 250 °C betragen.

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

15

- Als **Lösungsmittel** kommen aromatische und/oder (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe und deren Gemische, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ester und Ether in Frage, bevorzugt Butylacetat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Methoxypropylacetat, iso-Butylmethylketon, 2-Butanon, aromatische Kohlenwasserstoffe (wie Solvesso®-Marken), Cyclohexan, Chlorbenzol und Xylol. Es stellt eine
20 bevorzugte Ausführungsform dar, die Reaktion ohne Lösungsmittel durchzuführen.

- Die **Reihenfolge** der Zugabe der einzelnen Komponenten spielt zumeist eine untergeordnete Rolle. In der Regel ist es sinnvoll die Überschußkomponente der beiden Reaktionspartner vorzulegen und die Unterschlußkomponente zuzugeben. Alternativ ist es
25 ebenfalls möglich, die beiden Komponenten vor Reaktionsbeginn miteinander zu vermischen und diese Gemisch anschließend auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufzuheizen.

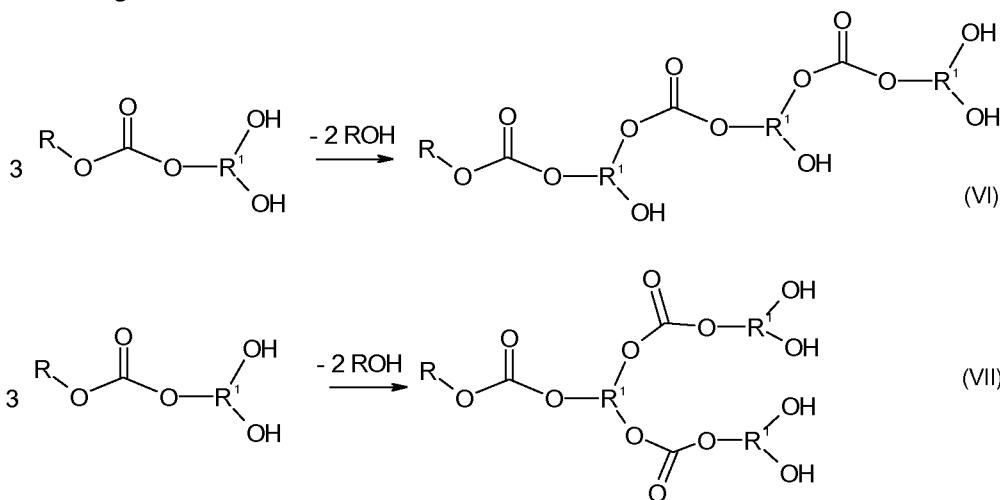
- 30 Die beispielhaft in den Formeln (I) – (V) beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (K) reagieren erfindungsgemäß bevorzugt sofort intermolekular weiter unter Bildung von hochfunktionellen Polykondensationsprodukten, im folgenden **Polykondensationsprodukte (P)** genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (K) und zum Polykondensationsprodukt (P) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 300
35 °C, bevorzugt 0 bis 250°C, besonders bevorzugt bei 60 bis 250°C und ganz besonders bevorzugt bei 80 bis 250°C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel die oben genannten und besonders bevorzugt Decan, Dodecan, Cyclohexan, Benzol, Toluol,
40 Chlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid oder Solventnaphtha. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt. Der bei der Reaktion freiwerdende monofunktionelle Alkohol

oder das Phenol ROH kann zur Beschleunigung der Reaktion aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden, zum Beispiel destillativ, gegebenenfalls bei vermindertem Druck.

- 5 Die Abtrennung des Alkohols oder Phenols kann auch durch Durchleiten eines unter den Reaktionsbedingungen im wesentlichen inerten Gasstromes (Strippen), wie z.B. Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid oder auch eines sauerstoffhaltigen Gases, wie z.B. Luft oder Magerluft, unterstützt werden. Falls Abdestillieren vorgesehen ist, ist es regelmäßig empfehlenswert, solche Carbonate einzusetzen, welche bei der Umsetzung
10 zung Alkohole oder Phenole ROH mit einem Siedepunkt von weniger als 140°C bei dem vorliegenden Druck freisetzen. Alternativ können die freigesetzten Alkohole durch azeotrope Destillation mittels Schleppmittel (z.B. Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Cyclohexan) oder durch Anlegen eines Vakuums entfernt und damit die Bildung des Polykondensats unterstützt werden.
- 15 Zur Beschleunigung der Reaktion können auch **Katalysatoren** oder Katalysatorgemische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind Verbindungen, die Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen katalysieren, zum Beispiel Alkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, vorzugsweise des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, tertiäre Amine, Guanidine, Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen,
20 Aluminium-, Zinn-, Zink, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen, weiterhin sogenannte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, wie zum Beispiel in der DE 10138216 oder in der DE 10147712 beschrieben. Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titan-tetrabutylat, Titan-tetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt. Die Zugabe des Katalysators erfolgt im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm bezogen auf die Menge des
25 eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches. Gegebenenfalls kann es erforderlich sein, den Katalysator in geringen Mengen eines geeigneten Lösungsmittels vorzulösen.
- 35 Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen.
- 40 Die **Kondensationsprodukte (K) bzw. die Polykondensationsprodukte (P)**, die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum, beispielsweise über mindestens 6 Wochen, stabil, ohne Trü-

bungen, Ausfällungen und/oder einen Viskositätsanstieg zu zeigen. Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (K) ist es möglich, daß aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) im Idealfall entweder eine Carbonat- oder Carbamoylchloridgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonat- oder Carbamoylchloridgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (K) und dem Polykondensationsgrad.

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



In Formel (VI) und (VII) sind R und R¹ wie vorstehend definiert.

Zum **Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion** gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (K) oder das Polykondensationsprodukt (P) lagerstabil ist. Dies ist in der Regel unterhalb von 60 °C, bevorzugt unter 50 °C, besonders bevorzugt unterhalb von 40 °C und ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur der Fall. Weiterhin kann man den Katalysator deaktivieren, bei basischen Katalysatoren zum Beispiel durch Zugabe einer sauren Komponente, zum Beispiel einer Lewis-Säure oder einer organischen oder anorganischen Protensäure. Ferner ist es möglich, die Reaktion durch Verdünnen mit einem vorgekühlten Lösungsmittel zu stoppen. Dies ist insbesondere dann bevorzugt, wenn man die Viskosität des Reaktionsgemischs durch Zugabe von Lösungsmittel anpassen muß.

In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (K) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünsch-

ten Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (P) zum **Abbruch der Reaktion** ein Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (P) reaktiven Gruppen zugesetzt werden. So kann bei einer Carbonatgruppe bzw. Carbamoylgruppe als fokaler Gruppe zum Beispiel ein Mono-, Di- oder Polyamin zugegeben werden. Bei einer Hydro-

5 xylgruppe als fokaler Gruppe kann dem Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxydgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.

Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls

10 durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte nach der Herstellung **ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet** werden. Falls erforderlich kann das Reaktionsgemisch einer **Entfärbung**, beispielsweise durch Behandlung mit Aktivkohle oder Metalloxiden, wie z.B. Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Boroxid oder Gemischen davon, in Mengen von beispielsweise 0,1 –

15 50 Gew%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew%, besonders bevorzugt 1 – 10 Gew% bei Temperaturen von beispielsweise 10 bis 100 °C, bevorzugt 20 bis 80 °C und besonders bevorzugt 30 bis 60 °C unterworfen werden. Gegebenenfalls kann das Reaktionsgemisch auch zur Entfernung von eventuell vorhandenen Ausfällungen filtriert werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Produkt **gestrippt**, das heißt von nie-

20 dermolekularen, flüchtigen Verbindungen befreit. Dazu kann nach Erreichen des gewünschten Umsatzgrades der Katalysator optional deaktiviert und die niedermolekularen flüchtigen Bestandteile, zum Beispiel Monoalkohole, Phenole, Carbonate, Chlorwasserstoff oder leichtflüchtige oligomere oder cyclische Verbindungen destillativ, gegebenenfalls unter Einleitung eines Gases, vorzugsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder

25 Luft, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, entfernt werden.

Die hyperververzweigten Polycarbonate, die wie vorstehend beschrieben erhältlich sind, weisen in der Regel eine **Glasübergangstemperatur** von weniger als 50 °C, bevorzugt weniger als 30 °C und besonders bevorzugt weniger als 10 °C auf. Die **OH-Zahl** beträgt meist mindestens 30 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 50 und 250 mg/g. Das gewichtsmittlere **Molgewicht** M_w liegt zumeist zwischen 1.000 und 150.000, bevorzugt von

30 1500 bis 100.000 g/mol, das zahlenmittlere Molgewicht M_n zwischen 500 und 50.000, bevorzugt zwischen 1.000 und 40.000 g/mol. Das hyperververzweigte Polycarbonat ist meist nicht löslich oder dispergierbar in Wasser, das heißt, dass es nicht möglich ist

35 eine klare (d.h. ohne Partikel, die mit dem blossen Auge erkennbar sind) wässrige Lösung oder Dispersion herzustellen.

Das Amphiphil enthält bevorzugt ein **alkoxyliertes**, hyperververzweigtes Polycarbonat. Der Begriff "alkoxyliert" bedeutet, dass das hyperververzweigte Polycarbonat mit einem Alky-

40 lenoxid umgesetzt wurde. Dadurch enthält das Polycarbonat mindestens eine lineare Polyalkylenoxid-Gruppe. Dabei können statistische Mischungen oder Blöcke der Monomere auftreten, bevorzugt Blöcke. Bevorzugt ist das alkoxylierte Polycarbonat ent-

weder ausschließlich mit Ethylenoxid oder aber mit einer Mischung aus Ethylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid alkoxyliert. Besonders bevorzugt ist es ausschließlich mit Ethylenoxid alkoxyliert. Geeignete C₃-C₅ Alkylenoxide sind Propylenoxid, Butylenoxid oder Pentylenoxid, sowie deren Mischungen. Bevorzugtes C₃-C₅ Alkylenoxid ist Propylenoxid. Mischungen aus Ethylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid enthalten bevorzugt mindestens 40 Mol% Ethylenoxid, besonders bevorzugt mindestens 60 Mol%, und insbesondere mindestens 80 Mol%, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl von Ethylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid in der Mischung. Besonders bevorzugt ist das alkoxylierte Polycarbonat mit einer Mischung aus Ethylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid alkoxyliert, wobei Blöcke von Ethylenoxid und von C₃-C₅ Alkylenoxid erzeugt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Polycarbonat mindestens eine durch Alkoxylierung hergestellte Polyalkylenoxid-Gruppe. Die Polyalkylenoxid-Gruppe umfasst besonders bevorzugt mindestens einen **Block** Polyethylenoxid und mindestens einen Block Poly(C₃-C₅ alkylenoxid), wobei letzterer bevorzugt Polypropylenoxid ist. Der Block Poly(C₃-C₅ alkylenoxid) ist speziell bevorzugt direkt mit dem hypervverzweigten Polycarbonat verbunden. Der Block Polyethylenoxid ist speziell bevorzugt nicht direkt mit dem Polycarbonat verbunden, sondern ausschließlich mit dem Poly(C₃-C₅ alkylenoxid). Geeignete C₃-C₅ Alkylenoxide für das Poly(C₃-C₅ alkylenoxid) sind wie oben beschrieben. Die Blockstrukturen sind erhältlich, indem das hypervverzweigte Polycarbonat zunächst mit C₃-C₅ Alkylenoxid und das so erhaltene Reaktionsprodukt nachfolgend mit Ethylenoxid alkoxyliert wird.

Das **Gewichtsverhältnis** der Summe aus C₃-C₁₂ Alkylenoxid (resultierend aus dem mindestens tri- oder höherfunktionellen Polyetherol) und C₃-C₅ Alkylenoxid (resultierend aus der Alkoxylierung des hypervverzweigten Polycarbonats) zu Ethylenoxid liegt meist im Bereich von 3 zu 1 bis 1 zu 3, bevorzugt liegt es im Bereich von 2,5 zu 1 bis 1 zu 2,5, und insbesondere von 2 zu 1 bis 1 zu 2. Die Alkoxylierung des Polycarbonats kann durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des Amphiphils erfolgen.

Das alkoxylierte, hypervverzweigte Polycarbonat ist bevorzugt **wasserlöslich**. Das heißt, es ist zu mindestens 2 Gew.%, bevorzugt 8 Gew.% und insbesondere zu mindestens 15 Gew.% in Wasser bei 20 °C löslich.

In einer weiteren Ausführungsform ist das alkoxylierte, hypervverzweigte Polycarbonat ist meist **wasserdispersierbar**. Das heißt, es ist zu mindestens 2 Gew.%, bevorzugt 8 Gew.% und insbesondere zu mindestens 15 Gew.% in Wasser bei 20 °C dispersierbar.

Das alkoxylierte, hypervverzweigte Polycarbonat hat meist eine **OH-Zahl** von 1 bis 150 mg KOH pro g Polymer, bevorzugt 10 bis 120 mg KOH/g, insbesondere 20 bis 100 mg KOH/g.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält meist 0,01 bis 40 Gew.%, bevorzugt 0,05 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.% Amphiphil.

5 Die erfindungsgemäße **Zusammensetzung ist erhältlich** indem man das Amphiphil und den Wirkstoff, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, in Kontakt bringt. Die Komponenten können durch allgemein bekannte Methoden, wie Mischen, Emulgieren oder Suspendieren, in Kontakt gebracht werden.

10 Das **Gewichtsverhältnis** von Wirkstoff zu Amphiphil liegt meist im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 50, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 25. Der Wirkstoff kann in gelöster Form oder in fester, partikulärer Form vorliegen. Die Wirkstoffpartikel können kristallin oder amorph sein. Die Partikelgröße kann 1 nm bis 10 µm betragen. Die Zusammensetzung kann eine Lösung, Emulsion, Suspension oder Suspoe-

15 eine wässrige Zusammensetzung. Bevorzugt enthält sie mindestens 40 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.%, und insbesondere mindestens 80 Gew.% Wasser. Üblicherweise enthält die Zusammensetzung höchstens 99 Gew.% Wasser.

20 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann **Formulierungshilfsmittel** enthalten, wobei sich die Wahl der Hilfsmittel üblicherweise nach der konkreten Anwendungsform bzw. dem Wirkstoff richtet. Beispiele für geeignete Formulierungshilfsmittel sind Lösungsmittel, feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Stoffe (wie Tenside, Schutzkolloide, Netzmittel und Haftmittel), organische und anorganische Verdicker, Bakterizide, Frostschutzmittel, Entschäumer, ggf. Farbstoffe und Kleber (z. B. für Saatgutbehandlung).

25 Als **oberflächenaktive Stoffe** (Adjuvantien, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel) kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. von Lignin-(Borresperse®-Typen, Borregaard, Norwegen), Phenol-, Naphthalin-(Morwet®-Typen, Akzo Nobel, USA) und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure (Nekal®-Typen, BASF, Deutschland), sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole sowie von Fettalkoholglykolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-

30 noctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen sowie Proteine, denaturierte Proteine, Polysaccharide (z.B. Methylcellulose), hydrophob modifizierte Stärken, Polyvinylalkohol (Mowiol®-Typen, Clariant, Schweiz), Polycarboxylate (Sokalan®-Typen, BASF, Deutschland), Polyalkoxylate, Polyvinylamin (Lupamin®-

40 Typen, BASF, Deutschland), Polyethylenimin (Lupasol®-Typen, BASF, Deutschland),

Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere in Betracht.

Als **Tenside** kommen insbesondere anionische, kationische, nicht-ionische und amphotere Tenside, Blockpolymere und Polyelektrolyte in Betracht. Geeignete **anionische**

5 Tenside sind Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonaten, Sulfaten, Phosphaten oder Carboxylaten. Beispiele für Sulfonate sind Alkylarylsulfonate, Diphenylsulfonate, alpha-Olefinsulfonate, Sulfonate von Fettsäuren und Ölen, Sulfonate von ethoxylierten Alkylphenolen, Sulfonate von kondensierten Naphthalinen, Sulfonate von Dodecyl und Tridecylbenzolen, Sulfonate von Naphthalinen und Alkyl-naphthalinen,
10 Sulfosuccinate oder Sulfosuccinamate. Beispiele für Sulfate sind Sulfate von Fettsäuren und Ölen, von ethoxylierten Alkylphenolen, von Alkoholen, von ethoxylierten Alkoholen, oder von Fettsäureestern. Beispiele für Phosphate sind Phosphatester. Beispiele für Carboxylate sind Alkylcarboxylate und carboxylierte Alkohol- oder Alkylphenolethoxylate.

15 Geeignete **nicht-ionische** Tenside sind Alkoxylate, N-alkylierte Fettsäureamide, Aminoxide, Ester oder Zucker-basierte Tenside. Beispiele für Alkoxylate sind Verbindungen, wie Alkohole, Alkylphenole, Amine, Amide, Arylphenole, Fettsäuren oder Fettsäureester, die alkoxyliert wurden. Zur Alkoxylierung kann Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt werden, bevorzugt Ethylenoxid. Beispiele für N-alkylierte Fettsäureamide sind Fettsäureglucamide oder Fettsäurealkanolamide. Beispiele für Ester sind Fettsäureester, Glycerinester oder Monoglyceride. Beispiele für Zucker-basierte Tenside sind Sorbitane, ethoxilierte Sorbitane, Saccharose- und Glucoseester oder Alkylpolyglucoside. Geeignete **kationische** Tenside sind quarternäre Tenside, beispielsweise quartäre Ammonium-Verbindungen mit einer oder zwei hydrophoben Gruppen, oder Salze langkettiger primärer Amine. Geeignete **amphotere** Tenside sind Alkylbetaine und Imidazoline. Geeignete **Blockpolymere** sind Blockpolymere vom A-B oder A-B-A Typ umfassend Blöcke aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid oder vom A-B-C Typ umfassend Alkanol, Polyethylenoxid und Polypropylenoxid. Geeignete **Polyelektro-**
20 **lyte** sind Polysäuren oder Polybasen. Beispiele für Polysäuren sind Alkalisalze von Polyacrylsäure. Beispiele für Polybasen sind Polyvinylamine oder Polyethylenamine.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann hohe Mengen oberflächenaktiver Stoffe und Tensid umfassen. Sie kann 0,1 bis 40 Gew.%, bevorzugt 1 bis 30 und insbesondere 2 bis 20 Gew.% Gesamtmenge von oberflächenaktiven Stoffe und Tensiden umfassen bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung.
35

Beispiele für **Adjuvantien** sind organisch modifizierte Polysiloxane, wie BreakThruS 240®; Alkoholalkoxylate, wie Atplus®245, Atplus®MBA 1303, Plurafac®LF und Lutensol®
40 ON ; EO-PO-Blockpolymerisate, z. B. Pluronic® RPE 2035 und Genapol® B; Alkoholethoxylate, z. B. Lutensol® XP 80; und Natriumdioctylsulfosuccinat, z. B. Leophen® RA.

Beispiele für **Verdicker** (d. h. Verbindungen, die der Zusammensetzung ein modifiziertes Fließverhalten verleihen, d. h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand) sind Polysaccharide sowie organische und anorganische Schichtminerale wie Xanthan Gum (Kelzan®, CP Kelco), Rhodopol® 23 (Rhodia) oder
5 Veegum® (R.T. Vanderbilt) oder Attaclay® (Engelhard Corp.).

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Wirkstoff ein Pestizid und die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegen in Form einer **agrochemischen Formulierung** vor. Geeignete agrochemische Formulierungen sind wasserlösliche Konzentrate (SL, LS),
10 redispersierbare Konzentrate (DC), emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW, EO, ES, ME), Suspensionen (SC, OD, FS) oder Suspoemulsionen (SE). Bevorzugt liegt die Zusammensetzung vor in Form eines emulgierbaren Konzentrates (EC), eines Suspensionskonzentrates (SC), eines wasserlöslichen Konzentrates (SL), einer Lösung für Saatgutbehandlung (LS), oder eines redispersierbaren Konzentrates (DC).

15 Die agrochemische Formulierung wird meist vor der Anwendung verdünnt, um den sogenannten **Tankmix** herzustellen. Zur Verdünnung kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeöle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische
20 Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht. Bevorzugt wird Wasser verwendet. Es ist auch möglich, das Amphiphil erst dem Tankmix zuzusetzen. In dieser Ausführungsform liegt
25 die erfindungsgemäße Zusammensetzung in Form eines Tankmixes vor.

Die verdünnte Zusammensetzung wird üblicherweise durch Versprühen oder Vernebeln angewendet. Zu dem Tankmix können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Bakterizide, Fungizide unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix)
30 zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Gewichtsverhältnis 1:100 bis 100:1, bevorzugt 1:10 bis 10:1 zugemischt werden. Die Pestizidkonzentration im Tankmix kann in größeren Bereichen variiert werden. Im Allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%. Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des
35 gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Die **Verwendung** der agrochemischen Formulierungen ist möglich zur **Bekämpfung** von phytopathogenen Pilzen und/oder unerwünschtem Pflanzenwuchs und/oder unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von
40 Pflanzen, wobei man die Zusammensetzung auf die jeweiligen Schädlinge, deren Lebensraum oder die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Pflanzen, den Boden und/oder auf unerwünschte Pflanzen und/oder die Nutzpflanzen und/oder deren Le-

bensraum einwirken lässt. Weiterhin ist die Verwendung der agrochemischen Formulierungen möglich zur Bekämpfung von unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall auf Pflanzen und/oder zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen und/oder zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchs, wobei man Saatgüter von Nutzpflanzen mit
5 der Zusammensetzung behandelt.

Die Erfindung betrifft auch ein **Amphiphil** enthaltend ein alkoxyliertes, hypervverzweigtes Polycarbonat, wobei das Polycarbonat einen Alkohol (B1) enthält, der ein tri- oder höherfunktionelles Polyetherol ist auf Basis von einem C₃-C₁₂ Alkylenoxid und einem Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen aufweist. Das Amphiphil ist erhältlich, bevorzugt wird es erhalten, durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung wie nachfolgend beschrieben. Bevorzugt enthält das Polyetherol mindestens drei Moleküle C₃-C₁₂ Alkylenoxid in polymerisierter Form. Das alkoxylierte Polycarbonat ist bevorzugt mit Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid alkoxyliert.
10 15 Weitere geeignete und bevorzugte Ausführungsformen sind wie vorstehend beschrieben.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur **Herstellung** des erfindungsgemäßen **Amphiphils**, indem man ein hypervverzweigtes Polycarbonat alkoxyliert, wobei das Polycarbonat einen Alkohol (B1) enthält, der ein tri- oder höherfunktionelles Polyetherol ist auf Basis von einem C₃-C₁₂ Alkylenoxid und einem Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen aufweist. Zur Alkoxylierung des Polycarbonats setzt man bevorzugt Ethylenoxid oder eine Mischung aus Ethylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid ein. Das Gewichtsverhältnis der Summe aus C₃-C₁₂ Alkylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid zu Ethylenoxid
20 25 liegt meist im Bereich von 3 zu 1 bis 1 zu 3. Besonders bevorzugt wird das Polycarbonat zuerst mit C₃-C₅ Alkylenoxid alkoxyliert und danach mit Ethylenoxid.

Die **Alkoxylierung** kann nach den üblichen Reaktionsverfahren, beispielsweise in einem Druckautoklaven, durchgeführt werden. Die Alkoxylierung kann durch starke Basen, wie Alkalihydroxide und Erdalkalihydroxide, Brönstedsäuren oder Lewissäuren, wie AlCl₃, BF₃ etc. katalysiert werden. Für eng verteilte Alkoholalkoxylate können Katalysatoren wie Hydrotalcit oder DMC verwendet werden. Die Alkoxylierung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt etwa 100 bis 220 °C. Der Druck liegt vorzugsweise zwischen Umgebungsdruck und 600 bar. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid eine Inertgasbeimischung, z. B. von etwa 5 bis 60 %, enthalten. Das Rohprodukt der Alkoxylierung kann ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Optional kann es filtiert werden, z.B. zur Abtrennung von Katalysatorresten.
30 35

Die Erfindung betrifft weiterhin eine **Verwendung des erfindungsgemäßen Amphiphils** zur Solubilisierung eines Wirkstoffs, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, in wässrigen Lösungen.
40

Die Erfindung betrifft weiterhin ein **Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen** Pilzen und/oder unerwünschtem Pflanzenwuchs und/oder unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen, wobei man
5 die erfindungsgemäße Zusammensetzung auf die jeweiligen Schädlinge, deren Lebensraum oder die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Pflanzen, den Boden und/oder auf unerwünschte Pflanzen und/oder die Nutzpflanzen und/oder deren Lebensraum einwirken lässt. Die Erfindung betrifft auch eine Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen
10 und/oder unerwünschtem Pflanzenwuchs und/oder unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen.

Vorteile der vorliegenden Erfindung sind, dass eine hohe Konzentration von Wirkstoff in Lösung gebracht werden kann; dass die Herstellung des Amphiphils aus kommerziell gut verfügbaren Monomeren sehr einfach und großtechnisch möglich ist, ggf. sogar
15 in einem Eintopfverfahren. Weiterer Vorteil ist, dass das Amphiphil selbst wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist und dass es weniger hydrolyseempfindlich ist als viele Polyester. Weitere Vorteile sind, dass die Bioverfügbarkeit der Wirkstoffe erhöht wird, dass der systemische Effekt der agrochemischen Wirkstoffe bei foliarer Aufnahme erhöht wird, dass sogar schwerlösliche agrochemische Wirkstoffe nun gelöst formuliert
20 werden können, beispielsweise als SL (wasserlösliches Konzentrat) oder LS (Lösung für Saatgutbehandlung), dass die Verteilung der agrochemischen Wirkstoffe in der Sprühlösung verbessert ist, und dass die Mehrwegverpackungen der Wirkstoffe und die Applikationsgeräte (z.B. die Sprühgeräte für Pestizide) besser mit Wasser gereinigt
25 werden können.

Nachfolgende Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie einzuschränken.

30 Beispiele

Sowohl die unmodifizierten hypervverzweigten Polycarbonate als auch die alkoxylierten Polycarbonate wurden per Gelpermeationschromatographie mit einem Refraktometer als Detektor analysiert. Als mobile Phase wurde Dimethylacetamid verwendet, als
Standard zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde Polymethylmetacrylat
35 (PMMA) eingesetzt. Die Bestimmung der OH-Zahl erfolgte nach DIN 53240, Teil 2.

Beispiel 1A: Synthese hypervverzweigter Polycarbonat-Kern mit terminalen Hydroxylgruppen

Es wurden 2000 g TMP x 15,7 PO (Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan mit
40 15,7 molarem Überschuß Propylenoxid), 247 g Diethylcarbonat sowie 1,7 g Katalysator n-Dibutylzinn-dilaurat vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde auf 165 °C erhitzt und unter Rühren für 13 Stunden am Sieden gehalten, bis die Temperatur des Reaktions-

gemisches durch die Siedekühlung des freiwerdenden Ethanols auf eine konstante Temperatur von 143 °C gefallen war. Nun wurde der Rückflussskühler durch eine absteigenden Kühler mit Auffanggefäß ersetzt und das bei der Reaktion entstandene Ethanol abdestilliert, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bis auf 230 °C erhöht wurde. Das Ethanol wurde in einem gekühlten Rundkolben gesammelt, ausgewogen und der Umsatz so gegenüber dem theoretisch möglichen Vollumsatz prozentual ermittelt. Nach dem Erreichen eines Umsatzes von 89% wurde bei einer Temperatur von 160 °C für 3 Stunden trockener Stickstoff durch die Reaktionsmischung geleitet, um noch vorhandene Restmengen an Monomeren zu entfernen. Danach wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer ($M_n = 3000$ g/mol; $M_w = 6200$ g/mol; OH-Zahl: 87 mg KOH/g Polymer) wurde in Form einer gelb gefärbten, hoch viskosen Flüssigkeit erhalten, welche nicht wasserlöslich war.

15 Beispiel 1B: Synthese hypervverzweigter Polycarbonat-Kern mit terminalen Hydroxylgruppen

Es wurden 4010 g TMP x 15,7 PO (Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan mit 15,7 molarem Überschuß Propylenoxid) und 502 g Diethylcarbonat vorgelegt und mit einer frisch angesetzten Lösung von 2 g Kaliumhydroxid in 10 g Ethanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 155 °C erhitzt und unter Rühren für 3,5 Stunden am Sieden gehalten, bis die Temperatur des Reaktionsgemisches durch die Siedekühlung des freiwerdenden Ethanols auf eine konstante Temperatur von 130 °C gefallen war. Nun wurde der Rückflussskühler durch eine absteigenden Kühler mit Auffanggefäß ersetzt und das bei der Reaktion entstandene Ethanol abdestilliert, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bis auf 200 °C erhöht wurde. Das Ethanol wurde in einem gekühlten Rundkolben gesammelt, ausgewogen und der Umsatz so gegenüber dem theoretisch möglichen Vollumsatz prozentual ermittelt. Nach dem Erreichen eines Umsatzes von 80% wurde die Reaktion auf 100 °C abgekühlt und mit 4 g 80%iger Phosphorsäure als Stopper versetzt. Nachfolgend wurde unter Rühren auf 135 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden trockener Stickstoff durch die Reaktionsmischung geleitet, um noch vorhandene Restmengen an Monomeren zu entfernen. Danach wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer ($M_n = 2450$ g/mol; $M_w = 5330$ g/mol; OH-Zahl: 92 mg KOH/g Polymer) wurde in Form einer gelb gefärbten, hoch viskosen Flüssigkeit erhalten, welche nicht wasserlöslich war.

35 Beispiel 1C: Ethoxylierung von hypervverzweigtem Polycarbonat-Kern aus Beispiel 1A
100 g Polymer aus Beispiel 1A wurden in einem Druckautoklaven vorgelegt und mit 1,35 g einer 50 %igen wässrigen KOH-Lösung versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung mit Stickstoff inertisiert worden war, wurde der Ansatz unter Vakuum bei 120 °C von Wasserresten befreit. Anschließend wurden der Reaktionsmischung 100 g Ethylenoxid mit einer Dosierate von 0,5 mL/min bei 120 °C zugefügt. Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung und Erreichen eines konstanten Reaktordrucks wurden nicht umgesetztes Ethylenoxid und andere flüchtige Bestandteile im Vakuum abdestilliert

und das ethoxylierte Polymer aus dem Polymerisationsreaktor entnommen. Anschließend wurde das Rohprodukt in einer separaten Reaktionsapparatur mit 5 % Makrosorb® (PQ Corp.; Magnesiumsilikat zur Entfernung von Alkaliresten) und 2 % Wasser versetzt, für 1 Stunde auf 80 °C erwärmt und das zugesetzte Wasser nachfolgend unter Vakuum von der Reaktionsmischung wieder abdestilliert. Die Filtration des Rohprodukts lieferte 190 g ethoxylierten Polymers ($M_n = 4860$ g/mol; $M_w = 12980$ g/mol; OH-Zahl: 47 mg KOH/g Polymer) in Form einer schwach gelb gefärbten, hoch viskosen Flüssigkeit, welche vollständig wasserlöslich war.

10 Beispiel 2:

Solubilisierung von Wirkstoffen

In einem 50 mL Becherglas wurden 100 mg Polymer eingewogen und in 9,900 g dest. Wasser gelöst. Anschließend wurde dem Ansatz jeweils 100 mg Wirkstoff zugewogen, um eine übersättigte Lösung zu erhalten. Das Gemisch wurde nun 24 h bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Taumelmischers gerührt. Nach einstündiger Ruhezeit wurde nicht solubilisierter Wirkstoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Die so erhaltene, klare Lösung wurde anschließend auf ihren Wirkstoffgehalt mittels UV-Spektroskopie untersucht. Die Wirkstoffe wurden bei folgenden Wellenlängen analysiert: Pyren bei 334 nm, Pyraclostrobin bei 277 nm, Fipronil bei 280 nm.

20

Tabelle 1:

Löslichkeit [mg/l] in Gegenwart von	Pyren	Pyraclostrobin	Fipronil
Ohne Polymer ^{a)}	0,1	22,5	3
Polymer aus Beispiel 1A ^{a)}	– ^{b)}	– ^{b)}	– ^{b)}
Polymer aus Beispiel 1C	22	95	8

a) nicht erfindungsgemäß; b) 100 mg Polymer löste sich nicht auf in 9,9 g Wasser.

Ansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend einen Wirkstoff, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, und ein Amphiphil umfassend ein alkoxyliertes, hyperververzweigtes Polycarbonat, wobei das Polycarbonat einen Alkohol (B1) enthält, der ein tri- oder höherfunktionelles Polyetherol ist auf Basis von einem C₃-C₁₂ Alkylenoxid und einem Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen aufweist.
5
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyetherol mindestens drei Moleküle C₃-C₁₂ Alkylenoxid in polymerisierter Form enthält.
10
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das C₃-C₁₂ Alkylenoxid Propylenoxid ist.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen aufweist, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,3-Hexantriol, 1,2,4-Hexantriol oder Pentaerythrit ist.
15
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das alkoxylierte Polycarbonat mit Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid alkoxyliert ist.
20
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei das Gewichtsverhältnis der Summe aus C₃-C₁₂ Alkylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid zu Ethylenoxid im Bereich von 3 zu 1 bis 1 zu 3 liegt.
25
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Wirkstoff ein agrochemischer Wirkstoff ist.
30
8. Amphiphil enthaltend ein alkoxyliertes, hyperververzweigtes Polycarbonat, wobei das Polycarbonat einen Alkohol (B1) enthält, der ein tri- oder höherfunktionelles Polyetherol ist auf Basis von einem C₃-C₁₂ Alkylenoxid und einem Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen aufweist.
35
9. Amphiphil nach Anspruch 8, wobei das Polyetherol mindestens drei Moleküle C₃-C₁₂ Alkylenoxid in polymerisierter Form enthält.
10. Amphiphil nach Anspruch 8 oder 9, wobei das alkoxylierte Polycarbonat mit Ethylenoxid oder einer Mischung aus Ethylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid alkoxyliert ist.
40

11. Verfahren zur Herstellung des Amphiphils gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, indem man ein hyperverzweigtes Polycarbonat alkoxyliert, wobei das Polycarbonat einen Alkohol (B1) enthält, der ein tri- oder höherfunktionelles Polyetherol ist auf Basis von einem C₃-C₁₂ Alkylenoxid und einem Alkohol, der mindestens drei OH-Gruppen aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei man zur Alkoxylierung des Polycarbonats Ethylenoxid oder eine Mischung aus Ethylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid einsetzt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Gewichtsverhältnis der Summe aus C₃-C₁₂ Alkylenoxid und C₃-C₅ Alkylenoxid zu Ethylenoxid im Bereich von 3 zu 1 bis 1 zu 3 liegt.
14. Verwendung des Amphiphils gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10 zur Solubilisierung eines Wirkstoffs, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, in wässrigen Lösungen.
15. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen und/oder unerwünschtem Pflanzenwuchs und/oder unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen, wobei man die Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 auf die jeweiligen Schädlinge, deren Lebensraum oder die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Pflanzen, den Boden und/oder auf unerwünschte Pflanzen und/oder die Nutzpflanzen und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/068791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G64/02 A01N25/30
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G A01N

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)

EP0-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,P	WO 2010/130599 A1 (BASF SE [DE]; TUEK HOLGER [DE]; HABERECHT MONIKA [DE]; ISHAQUE MICHAEL) 18 November 2010 (2010-11-18) example 13 claims 1-3,8,13	1-15
Y	WO 2009/021986 A1 (BASF SE [DE]; ISRAELS RAFEL [DE]; LANDES ANDREAS [DE]; VOESTE DIRK [DE]) 19 February 2009 (2009-02-19) cited in the application example 3	1-15
Y	DE 10 2005 009166 A1 (BASF AG [DE]) 31 August 2006 (2006-08-31) paragraph [0120] - paragraph [0122]	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2011

Date of mailing of the international search report

25/02/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaul-Buchberger, Eva

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/068791

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010130599 A1	18-11-2010	NONE	

WO 2009021986 A1	19-02-2009	AR 068195 A1	11-11-2009
		AU 2008288386 A1	19-02-2009
		CA 2695553 A1	19-02-2009
		CN 101835372 A	15-09-2010
		EP 2175709 A1	21-04-2010

DE 102005009166 A1	31-08-2006	AT 474028 T	15-07-2010
		BR PI0608303 A2	16-11-2010
		CA 2598033 A1	31-08-2006
		CN 101128554 A	20-02-2008
		EP 1856220 A1	21-11-2007
		EP 2204424 A1	07-07-2010
		WO 2006089940 A1	31-08-2006
		ES 2348286 T3	02-12-2010
		JP 2008531781 T	14-08-2008
		KR 20070114180 A	29-11-2007
		US 2008167430 A1	10-07-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/068791

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G64/02 A01N25/30
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G A01N

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

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

EP0-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,P	WO 2010/130599 A1 (BASF SE [DE]; TUEK HOLGER [DE]; HABERECHT MONIKA [DE]; ISHAQUE MICHAEL) 18. November 2010 (2010-11-18) Beispiel 13 Ansprüche 1-3,8,13	1-15
Y	WO 2009/021986 A1 (BASF SE [DE]; ISRAELS RAFEL [DE]; LANDES ANDREAS [DE]; VOESTE DIRK [DE] 19. Februar 2009 (2009-02-19) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3	1-15
Y	DE 10 2005 009166 A1 (BASF AG [DE]) 31. August 2006 (2006-08-31) Absatz [0120] - Absatz [0122]	1-15

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/02/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaul-Buchberger, Eva

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/068791

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010130599 A1	18-11-2010	KEINE	

WO 2009021986 A1	19-02-2009	AR 068195 A1	11-11-2009
		AU 2008288386 A1	19-02-2009
		CA 2695553 A1	19-02-2009
		CN 101835372 A	15-09-2010
		EP 2175709 A1	21-04-2010

DE 102005009166 A1	31-08-2006	AT 474028 T	15-07-2010
		BR PI0608303 A2	16-11-2010
		CA 2598033 A1	31-08-2006
		CN 101128554 A	20-02-2008
		EP 1856220 A1	21-11-2007
		EP 2204424 A1	07-07-2010
		WO 2006089940 A1	31-08-2006
		ES 2348286 T3	02-12-2010
		JP 2008531781 T	14-08-2008
		KR 20070114180 A	29-11-2007
		US 2008167430 A1	10-07-2008
