

(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
23. Juni 2011 (23.06.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/073222 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2010/069683
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
15. Dezember 2010 (15.12.2010)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
09179901.5 18. Dezember 2009 (18.12.2009) EP
10160526.9 21. April 2010 (21.04.2010) 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). **HABERECHT, Monika** [DE/DE]; Kreuzstr. 12, 67063 Ludwigshafen (DE). **YAMADA, Hiroe** [JP/DE]; Mozartstr. 3, 66111 Saarbrücken (DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). **SCHÖNFELDER, Daniel** [DE/BE]; Rue Paul Emile Janson 3a, B-1000 Bruxelles (BE). **ISHAQUE, Michael** [DE/DE]; Mollstrasse 30, 68165 Mannheim (DE). **CLAUSS, Joachim** [DE/DE]; Schloßstraße 74, 64297 Darmstadt (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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.
- (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:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) **Title:** HYPERBRANCHED POLYESTER HAVING A HYDROPHOBIC CORE FOR SOLUBILIZING ACTIVE INGREDIENTS OF LOW SOLUBILITY

(54) **Bezeichnung :** HYPERVERZWEIGTE POLYESTER MIT HYDROPHOBEM KERN ZUR SOLUBILISIERUNG SCHWERLÖSLICHER WIRKSTOFFE

(57) **Abstract:** The present invention relates to a composition comprising an active ingredient soluble in water at 20°C at no greater than 10 g/L, and a hyperbranched polyester linked to a polar polymer comprising a polycondensate or a polymer comprising ethylene unsaturated monomers. The invention further relates to said hyperbranched polyester and to a method for the production thereof. The invention further relates to the use of the hyperbranched polyester for solubilizing the active ingredient in aqueous compositions.

(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 einen hypervverzweigten Polyester, der verknüpft ist mit einem polaren Polymer, das ein Polykondensat oder ein Polymerisat enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere umfasst. Die Erfindung betrifft weiterhin den genannten hypervverzweigten Polyester und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Weiterhin betrifft sie die Verwendung des hypervverzweigten Polyesters zur Solubilisierung von dem Wirkstoff in wässrigen Zusammensetzungen.



WO 2011/073222 A2

Hyperverzweigte Polyester mit hydrophobem Kern zur Solubilisierung schwerlöslicher Wirkstoffe

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend einen Wirkstoff, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, und einen hyperverzweigten Polyester, der verknüpft ist mit einem polaren Polymer, das ein Polykondensat oder ein Polymerisat enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere umfasst. Die Erfindung betrifft weiterhin den genannten hyperverzweigten Polyester und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Weiterhin betrifft sie die Verwendung des hyperverzweigten
10 Polyesters zur Solubilisierung von dem Wirkstoff in wässrigen Zusammensetzungen. Kombinationen bevorzugter Merkmale mit anderen bevorzugten Merkmalen werden von der vorliegenden Erfindung umfasst.

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

Zusammensetzungen enthaltend einen Wirkstoff und einen hyperverzweigten Polyester sind allgemein bekannt:
25

WO 2007/125028 offenbart ein Verfahren zur Solubilisierung von hydrophoben Wirkstoffen in wässrigem Medium, wobei man einen hyperverzweigten Polyester einsetzt, der optional mit einer Polyalkylenoxideinheit, die eine Isocyanatgruppe trägt, umgesetzt
30 worden ist. Zur Herstellung des Polyester werden verschiedenste Dicarbonsäuren beschrieben, wie Sebacinsäure, und verschiedenste trifunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und deren alkoxylierte Derivate. Der Polyester kann mit einem Reaktionsprodukt von Diisocyanat mit einem verkapteten Polyalkylenglykol umgesetzt werden.

35 Hyperverzweigte Polyester sind allgemein bekannt:

WO 2009/047210 offenbart hyperverzweigte Polyester umfassend Dicarbonsäureeinheiten und trifunktionelle Alkohole, wobei als Dicarbonsäureeinheiten mit C₃-C₄₀ Alkylresten oder Alkenylresten substituierte Bernsteinsäureeinheiten beschrieben werden.
40 Verschiedenste trifunktionelle Alkohole werden genannt, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und deren alkoxylierte Derivate.

WO 2007/068632 offenbart hyperverzweigte Polyester erhältlich durch Umsetzung von Polyisobutengruppen aufweisenden Dicarbonsäuren und trifunktionellen Alkoholen, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und deren alkoxylierte Derivate. Der Polyester kann nachträglich funktionalisiert werden.

5

Nachteilig an den bekannten hyperverzweigten Polyestern ist, dass sie nur kleine Mengen an schwerlöslichen Wirkstoffen solubilisieren können, da sie zumeist über eine gering ausgeprägte amphiphile Struktur verfügen. Außerdem sind die Polyester oft selbst nicht wasserlöslich oder nicht wasserdispergierbar, so dass sie zur Solubilisierung in wässrigen Medien nicht geeignet sind. Selbst durch eine Neutralisierung der vorhandenen Carbonsäuregruppen könnte keine Wasserlöslichkeit erzielt werden, da die Säurezahl meist sehr gering ist, z.B. unter 50 oder sogar unter 20 mg KOH pro g Polymer.

10
15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen alternativen hyperverzweigten Polyester zu finden, der zur Solubilisierung von schwerlöslichen Wirkstoffen geeignet ist, vor allem im wässrigen Medium. Weitere Aufgabe war ein Polyester zu finden, der möglichst hohe Mengen an Wirkstoff, insbesondere agrochemischen Wirkstoff, solubilisieren kann und der möglichst stabil, insbesondere hydrolytisch stabil sein sollte. Des Weiteren sollte der Polyester selbst wasserlöslich oder wasserdispergierbar sein, entweder durch Funktionalisierung mittels einer Polyalkylenoxidgruppe und/oder einer funktionalen C₁-C₂₄ Endgruppe enthaltend eine Säuregruppe oder zwei Alkoholgruppen, und/oder durch die Existenz zahlreicher, ggf. (teil)neutralisierbarer Carbonsäuregruppen. Schließlich war es auch Aufgabe, einen hyperverzweigten Polyester zu finden, der leicht aus kommerziell erhältlichen Chemikalien und industriell zuverlässig herstellbar ist.

Die Aufgabe wurde gelöst durch eine Zusammensetzung enthaltend einen Wirkstoff, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, und einen hyperverzweigten Polyester, der verknüpft ist mit einem polaren Polymer, das ein Polykondensat oder ein Polymerisat enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere umfasst.

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. Beispiele für Wirkstoffe sind agrochemische Wirkstoffe, kosmetische Wirkstoffe, pharmazeutische Wirkstoffe oder Nahrungsergänzungsmittel (wie Vitamine und Carotinoide). Bevorzugte Wirkstoffe sind agrochemische Wirkstoffe.

35
40

Beispiele für kosmetische Wirkstoffe sind kosmetische Öle, Riech- und Aromastoffe, 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, Kiefernadelöl, Eukalyptusöl, Pfefferminzöl, Salbeiöl, Bergamotteöl, Terpentinöl, Melissenöl, Wacholderöl, Zitronenöl, Anisöl, Kardamomöl, Campheröl etc. oder deren Mischungen.

5 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-Trianylino-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 Vitamin F, worunter essentielle Fettsäuren, besonders Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden werden.

20

Als Beispiele für pharmazeutische Wirkstoffe seien hier genannt: Benzodiazepine, Antihypertensiva, Vitamine, Cytostatika insbesondere Taxol, Anästhetika, Neuroleptika, 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, Kardiaka, Immuntherapeutika, regulatorische Peptide und ihre Hemmstoffe, Hypnotika, Sedativa, Gynäkologika, Gichtmittel, Fibrinolytika, Enzympräparate und Transportproteine, Enzyminhibitoren, Emetika, Durchblutungsfördernde Mittel, Diuretika, Diagnostika, Corticoide, Cholinergika, Gallenwegstherapeutika, Antiasthmatika, Broncholytika, Betarezeptorenblocker, Calciumantagonisten, ACE-Hemmer, Arteriosklerosemittel, Antiphlogistika, Antikoagulantia, Antihypotonika, Antihypoglykämika, Antihypertonika, Antifibrinolytika, Antiepileptika, Antiemetika, Antidota, Antidiabetika, Antiarrhythmika, Antianämika, Antiallergika, Anthelmintika, Analgetika, Analeptika, Aldosteronantagonisten, Abmagerungsmittel.

25

30

35

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, Hydroxyanilides, Imidazole, Imidazolinone, Anorganika, Isobenzofuranone, Methoxyacrylate, Methoxycarbamates, Morpholines, N-Phenylcarbamate, Oxazolidinedione, Oximinoacetate, Oximinoacetamide, Peptidylpyrimidinnucleoside, 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, Bipyridylium, Carbamate, Chloroacetamide, Chlorcarbonsäuren, Cyclohexanedione, Dinitroaniline, Dinitrophenol, Diphenylether, Glycine, Imidazolinone, Isoxazole, Isoxazolidinone, Nitrile, N-phenylphthalimide, Oxadiazole, Oxazolidinedione, Oxyacetamide, Phenoxycarbonsäuren, Phenylcarbamate, Phenylpyrazole, Phenylpyrazoline, Phenylpyridazine, Phosphinsäuren, Phosphoroamidate, Phosphorodithioate, Phthalamate, Pyrazole, Pyridazinone, Pyridine, Pyridincarbonsäuren, Pyridinecarboxamide, Pyrimidindione, Pyrimidinyl(thio)benzoate, Chinolincarbonsäuren, Semicarbazone, Sulfonylaminocarbonyltriazolinone, Sulfonylharnstoffe, Tetrazolinone, Thiadiazole, Thiocarbamate, Triazine, Triazinone, Triazole, Triazolone, Triazolocarboxamide, Triazolopyrimidine, Triketone, Uracile, Harnstoffe.

In einer Ausführungsform enthält das Pestizid ein Insektizid, bevorzugt besteht das Pestizid aus mindestens einem Insektizid. Bevorzugte Insektizide sind Fipronil, Allethrin, Alpha-Cypermethrin, Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, 4-Chlor-2-(2-chlor-2methylpropyl)-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 60 Gew. %, insbesondere 3 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Zusammensetzung. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält meist 0,01 bis 40 Gew. %, bevorzugt 0,05 bis 30 Gew. %, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew. % hyperverzweigter Polyester. Das Gewichtsverhältnis von dem hyperverzweigtem Polyester zu dem Wirkstoff liegt meist im Bereich 1 : 2 bis 25 : 1.

Dendrimere und hyperverzweigte Polymere sind Bezeichnungen für Polymere, die sich durch eine stark verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen. Zwischen Dendrimern und hyperverzweigten Polymeren bestehen aber dennoch deutliche Unterschiede im Aufbau: Dendrimere sind molekular einheitliche Makromoleküle mit einem hoch symmetrischen Aufbau. Dendrimere lassen sich, ausgehend von einem zentralen Molekül, durch kontrollierte, schrittweise Verknüpfung von jeweils zwei oder mehr di- oder mehrfach funktionellen Monomeren mit jedem bereits gebundenen Monomer herstellen. Dabei vervielfacht sich mit jedem Verknüpfungsschritt die Zahl der Monomerendgruppen (und damit der Verknüpfungen) um den Faktor 2 oder höher, und man erhält generationenweise aufgebaute, monodisperse Polymere mit baumartigen Strukturen, im Idealfall kugelförmig, deren Äste jeweils exakt dieselbe Anzahl von Monomereinheiten enthalten. Aufgrund der verzweigten Struktur sind die Polymereigenschaften vorteilhaft, beispielsweise beobachtet man eine überraschend geringe Viskosität und eine hohe Reaktivität aufgrund der hohen Anzahl funktioneller Gruppen an der Kugeloberfläche. Allerdings wird die Herstellung der monodispersen Dendrimere dadurch verkompliziert, dass bei jedem Verknüpfungsschritt Schutzgruppen eingeführt und wieder entfernt werden müssen und vor Beginn jeder neuen Wachstumsstufe in-

tensive Reinigungsoperationen erforderlich sind, weshalb man Dendrimere üblicherweise nur im Labormaßstab herstellt.

5 Im Gegensatz dazu sind hyperverzweigte Polymere sowohl molekular wie strukturell uneinheitlich, d.h. die Moleküle des Polymers weisen sowohl eine Verteilung hinsichtlich des Molekulargewichtes wie hinsichtlich der Struktur der Moleküle auf. Sie werden durch einen nicht-generationenweisen Aufbau erhalten. Es ist daher auch nicht notwendig, Zwischenprodukte zu isolieren und zu reinigen. Hyperverzweigte Polymere können durch einfaches Vermischen der zum Aufbau erforderlichen Komponenten und
10 deren Reaktion in einer sogenannten Ein-Topf-Reaktion erhalten werden. Hyperverzweigte Polymere können dendrimere Substrukturen aufweisen. Daneben weisen sie aber auch lineare Polymerketten und ungleiche Polymeräste auf.

Zur Synthese von hyperverzweigten Polymeren eignen sich insbesondere so genannte
15 AB_x -Monomere. Diese weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B in einem Molekül auf, die unter Bildung einer Verknüpfung intermolekular miteinander reagieren können. Die funktionelle Gruppe A ist dabei nur einmal pro Molekül enthalten und die funktionelle Gruppe B zweifach oder mehrfach. Durch die Reaktion der besagten AB_x -Monomere miteinander entstehen unvernetzte Polymere mit einer hohen Anzahl an Verzweigungstellen. Die Polymere weisen an den Kettenenden fast ausschließlich B-Gruppen auf.
20

Weiterhin lassen sich hyperverzweigte Polymere über die $A_x + B_y$ – Syntheseroute herstellen. Darin stehen A_x und B_y für zwei unterschiedliche Monomere mit den funktionellen Gruppen A und B und die Indices x und y für die Anzahl der funktionellen Gruppen pro Monomer. Bei der $A_x + B_y$ -Synthese, dargestellt hier am Beispiel einer $A_2 + B_3$ -Synthese, setzt man ein difunktionelles Monomer A_2 mit einem trifunktionellen Monomer B_3 um. Dabei entsteht zunächst ein 1:1-Addukt aus A und B mit im Mittel einer funktionellen Gruppe A und zwei funktionellen Gruppen B, das dann ebenfalls zu einem hyperverzweigten Polymer reagieren kann. Auch die so erhaltenen hyperverzweigten
25 Polymere weisen überwiegend B-Gruppen als Endgruppen auf.
30

Die erfindungsgemäß verwendeten, nicht-dendrimeren, hyperverzweigten Polymere unterscheiden sich von Dendrimeren deutlich im Verzweigungsgrad. Der Verzweigungsgrad DB (degree of branching) der betreffenden Polymere ist definiert als
35 $DB = 100 * (T + Z) / (T + Z + L)$, wobei T die mittlere Anzahl der terminal gebundenen Monomereinheiten, Z die mittlere Anzahl der Verzweigungen bildenden Monomereinheiten und L die mittlere Anzahl der linear gebundenen Monomereinheiten in den Makromolekülen der jeweiligen Polymere bedeuten. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe auch H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30. Das Merkmal „hyperverzweigt“ im Zusammenhang mit den Polymeren bedeutet im Sinne der Erfindung, dass der Verzweigungsgrad DB 10 bis 95 %, bevorzugt 25 bis 90 % und besonders bevor-
40

zugt 30 bis 80 % beträgt. Ein Dendrimer hingegen weist die maximal mögliche Anzahl an Verzweigungsstellen auf, welche nur durch einen hochsymmetrischen Aufbau erreicht werden kann. „Dendrimer“ sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die Polymere hingegen dann, wenn ihr Verzweigungsgrad $DB = 99$ bis 100 % beträgt.

Die Polyester weisen in bekannter Art und Weise Ester-Verknüpfungen auf. Die Polymere umfassen als Bausteine jeweils mindestens eine hydrophobe Dicarbonsäureeinheit sowie mindestens einen trifunktionellen Alkohol. Sie können darüber hinaus weitere Bausteine umfassen. Der hyperverzweigte Polyester ist meist löslich oder dispergierbar in Wasser, das heißt, dass es möglich ist eine klare (d.h. ohne Partikel, die mit dem blossen Auge erkennbar sind) wässrige Lösung oder Dispersion herzustellen.

Der Polyester basiert bevorzugt auf einer hydrophoben Dicarbonsäure, die eine aliphatische C_{10} - C_{32} Dicarbonsäure, eine Polyisobutylengruppe aufweisende Dicarbonsäure und/oder eine C_3 - C_{40} Gruppe aufweisend Bernsteinsäureeinheit ist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die hydrophobe Dicarbonsäure eine aliphatische C_{10} - C_{32} Dicarbonsäure. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die hydrophobe Dicarbonsäure eine Polyisobutylengruppe aufweisende Dicarbonsäure. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die hydrophobe Dicarbonsäure eine C_3 - C_{40} Gruppe aufweisend Bernsteinsäureeinheit. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die hydrophobe Dicarbonsäure eine Polyisobutylengruppe aufweisende Dicarbonsäure und/oder eine C_3 - C_{40} Gruppe aufweisend Bernsteinsäureeinheit ist.

Als hydrophobe Dicarbonsäure ist eine aliphatische C_{10} - C_{32} Dicarbonsäure geeignet. Bevorzugt sind Sebacinsäure, α, ω -Undecan-dicarbonsäure, α, ω -Dodecan-dicarbonsäure, Tridecan-dicarbonsäure (Brassylsäure), insbesondere Sebacinsäure.

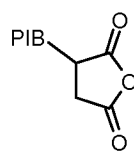
Als hydrophobe Dicarbonsäure ist auch eine Polyisobutylengruppe aufweisende Dicarbonsäure (im folgenden auch "PIB-disäure" genannt) geeignet. In diesem Zusammenhang hat eine "Polyisobutylengruppe aufweisende Dicarbonsäure" mindestens zwei Dicarbonsäuregruppen, mindestens zwei Dicarbonsäureestergruppen oder mindestens eine Dicarbonsäureanhydridgruppe (bevorzugt hat sie eine Dicarbonsäureanhydridgruppe). Solche PIB-disäuren sind erhältlich durch Umsetzung von Polyisobutylen mit einem Enophil. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um 1:1 (mol/mol) Reaktionsprodukte einer En-Reaktion eines Polyisobutens und des Enophils. Die Herstellung der PIB-disäure erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Verfahren und bevorzugt wie beschrieben in den deutschen Offenlegungsschriften DE-A 195 19 042, dort bevorzugt von S. 2, Z. 39 bis S. 4, Z. 2 und besonders bevorzugt von S. 3, Z. 35 bis 58, und DE-A 43 19 671, dort bevorzugt von S. 2, Z. 30 bis Z. 68, und DE-A 43 19 672, dort bevorzugt von S. 2, Z. 44 bis S. 3, Z. 19, beschriebenen Verfahren zur Umsetzung von Polyisobutylenen mit Enophilen. Bevorzugt handelt es sich bei den Poly-

sobutenen um solche, die zu mindestens 60 mol-% Endgruppen aus Vinyl-Isomer und / oder Vinyliden-Isomer aufweisen.

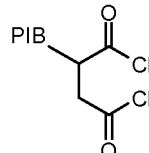
- 5 Geeignete Enophile sind Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Itaconsäure, Itaconsäuredichlorid, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäuredichlorid, besonders bevorzugt mit Maleinsäureanhydrid.

- 10 Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der PIB-säure beträgt bevorzugt mindestens 100 g/mol, besonders bevorzugt mindestens 200 g/mol. In der Regel beträgt das zahlenmittlere Molgewicht M_n bis zu 5000, besonders bevorzugt bis zu 2000 g/mol. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die PIB-säuren ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1000 +/- 500 g/mol auf.

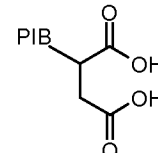
- 15 Die PIB-disäure weist bevorzugt eine Struktur der allgemeinen Formel (Ia), (Ib) oder (Ic) auf, worin PIB eine durch eine beliebige Polymerisation erhaltene Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 100 bis 100000 Dalton sein kann. Bevorzugt ist Formel (Ia), also das PIB-Bernsteinsäureanhydrid.



(Ia)



(Ib)

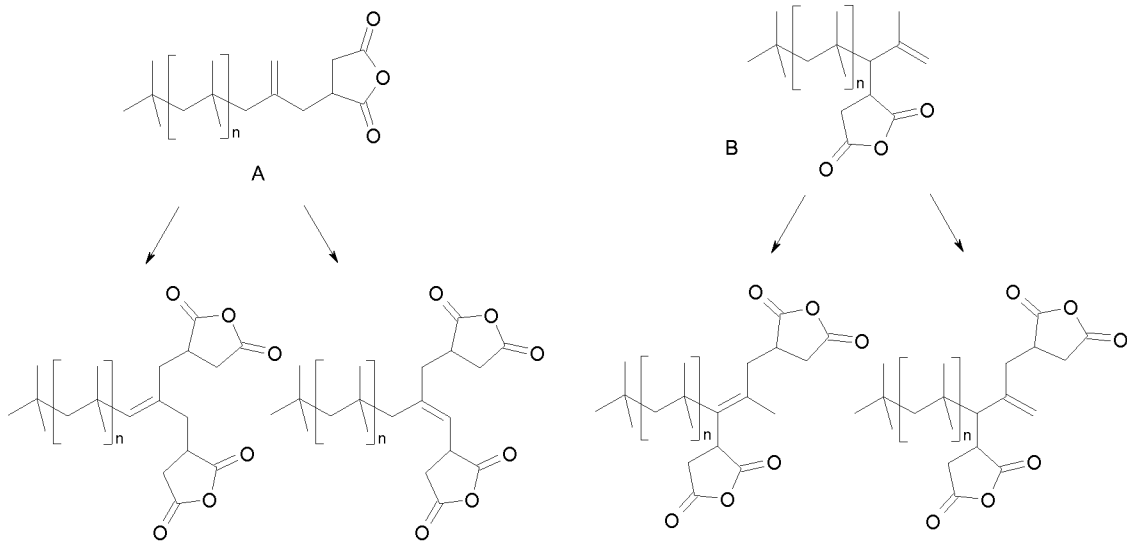


(Ic)

- 20 Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des so erhältlichen und bevorzugten, mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydridderivats, sogenannter "PIBSA", kann über die Verseifungszahl gem. DIN 53401 in der Einheit mg KOH/g Substanz charakterisiert werden. Die Synthese von PIBSA ist in der Literatur als En-
- 25 A 43 19 672, EP-A 156 310).

- 30 Während der En-Reaktion wird eine neue α -Olefingruppe am Kettenende erzeugt, die ihrerseits wieder reaktiv ist. Es ist dem Fachmann bekannt, dass eine Umsetzung mit weiterem Maleinsäureanhydrid ein Produkt liefert, das pro reaktivem Kettenende des Polyisobutens somit zwei Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen tragen kann. Das bedeutet, dass ein Polyisobuten aus der BF_3 -Katalyse je nach Reaktionsführung der En-Reaktion eine oder auch zwei Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen pro Kette tragen kann. Folglich können Polyisobutene aus der lebenden kationischen Polymerisation bei der Um-
- 35 setzung mit Maleinsäureanhydrid ebenfalls einfach oder zweifach pro reaktivem Kettenende substituiert sein. So sind Polyisobutene nicht nur mit einem, sondern auch mit zwei und mehr Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen pro Molekül möglich.

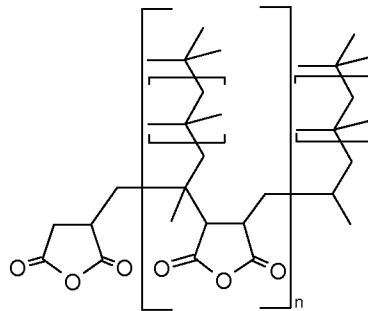
- Da bei der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid eine neue Doppelbindung entsteht, die ebenfalls mit Maleinsäureanhydrid reagieren kann, weisen die so erhältlichen mit einer Polyisobutylengruppe substituierten Bernsteinsäureanhydride im Allgemeinen ein Verhältnis von 0,9 bis 1,5, bevorzugt von 0,9 bis 1,1 Bernsteinsäureanhydridgruppen pro
- 5 Polyisobutylenkette auf. Besonders bevorzugt trägt jede Polyisobutylenkette nur eine Bernsteinsäureanhydridgruppe.



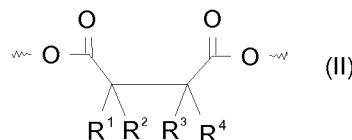
- Oben ist eine beispielhafte Darstellung der Produktisomeren der einfachen En-
- 10 Reaktion und zweifachen En-Reaktion eines idealen Polyisobutens mit einem einzigen reaktivem Kettenende dargestellt. Abgebildet sind Isomere mit einer (α -Olefin PIBSA, "A"; β -Olefin PIBSA, "B") oder zwei Bernsteinsäureanhydrid-Gruppe(n) an einem Kettenende. Analog sind aber PIBSA mit zwei und mehr Kettenenden entsprechend mit einem oder zwei Bernsteinsäureanhydrid-Resten pro Kettenende in den ver-
- 15 schiedenen isomeren Varianten der Mono- und Disubstitution möglich. Die Anzahl an möglichen Isomeren steigt somit mit der Zahl der Kettenenden stark an. Dem Fachmann ist bekannt, dass je nach Reaktionsführung unterschiedliche Substitutionsmuster mit unterschiedlichen Isomerengehalten der PIBSA realisiert werden können.
- 20 Der Funktionalisierungsgrad, d.h. der Anteil der mit dem Enophil umgesetzten α - oder β -olefinischen Endgruppen im Polyisobuten, der mit terminalen Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen modifizierten Polyisobutylen-Derivate beträgt in Summe mindestens 65 mol-%, bevorzugt mindestens 75 mol-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 85 mol-%. Bei den Polymeren mit lediglich einem reaktiven Kettenende bezieht sich
- 25 der Funktionalisierungsgrad nur auf diese eine funktionale Gruppe mit den beiden möglichen Isomeren α - und β -Olefin PIBSA. Bei den zweifach und mehrfach substituierten PIBSA-Derivaten beziehen sich die Angaben der Funktionalisierungsgrade auf die Gesamtzahl aller funktionaler Gruppen innerhalb einer Molekülkette. Dabei sind je nachdem ob Mono- oder Di-Substitution an einem Kettenende vorliegt, oben abgebil-
- 30 dete Isomere in wechselnden Anteilen vorhanden.

Bei den nicht funktionalisierten Kettenenden kann es sich sowohl um solche handeln, die überhaupt keine reaktive Gruppe (d.h. keinen α - oder β -Olefinrest) aufweisen, wie um solche, die zwar eine reaktive Gruppe (α - oder β -Olefinrest) aufweisen, diese aber im Zuge der En-Reaktion nicht mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt wurden. Zusammenfassend bezieht sich somit der Funktionalisierungsgrad nur auf die Anzahl aller in einer Polymerkette vorhandenen funktionalen Gruppen, nicht aber auf deren mögliche Isomere.

Daneben ist auch die Co-Polymerisation von Maleinsäureanhydrid und Polyisobutenen beschrieben, beispielsweise in WO 90/03359, EP B1 644 208, EP B1 744 413. Die so hergestellten Produkte sind unter dem Namen polyPIBSA bekannt. Im Vergleich zur En-Reaktion spielt aber die Co-Polymerisation eine eher untergeordnete Rolle. Bei dieser Co-Polymerisation von Maleinsäureanhydrid und Polyisobutenen entstehen unter Einsatz von Radikalstartern alternierende Co-Polymere mit Kammstruktur. Sowohl von Maleinsäureanhydrid als auch von Polyisobutenen mit olefinischen Endgruppen sind keine Homopolymere bekannt. Somit kann angenommen werden, dass polyPIBSAs eine streng alternierende Struktur aufweisen. Ein Funktionalisierungsgrad wie bei den PIBSAs mit endständigen Succinanhydrideinheiten aus der En-Reaktion kann nicht angegeben werden. Nachfolgend ist die Struktur von polyPIBSAs abgebildet.



Als hydrophobe Dicarbonsäure geeignet sind auch C_3 - C_{40} Gruppe aufweisende Bernsteinsäureeinheiten, bevorzugt substituierte Bernsteinsäureeinheiten der Formel (II)



wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H, einen C_3 bis C_{40} -Alkylrest oder einen C_3 bis C_{40} -Alkenylrest stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 nicht für H steht. Bevorzugt handelt es sich um Alkenylreste. Bevorzugt stehen zwei oder drei der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 für H und besonders bevorzugt stehen drei der Reste für H, d.h. die Bernsteinsäureeinheit weist nur eine Alkyl- oder Alkenylgruppe auf. Der eine Substituent kann sich in Position R^1 oder R^3 befinden.

Die Alkylreste können linear oder verzweigt sein. Bevorzugt handelt es sich um C_4 bis C_{30} -Reste, besonders bevorzugt C_6 bis C_{28} -Reste, ganz besonders bevorzugt C_8 bis

C₂₆-Reste und beispielsweise um C₁₀ bis C₂₀-Reste. Besonders bevorzugt sind die Alkylketten linear. Beispielsweise kann es sich um Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- oder Isooctadecylreste handeln. bevorzugt handelt es sich um Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- oder Isooctadecylreste. Falls die Reste verzweigt sind, sollte bevorzugt nicht mehr als eine Verzweigung pro 3 C-Atome des Restes vorhanden sein, besonders bevorzugt nicht mehr als eine Verzweigung pro 4 C-Atome des Restes.

Alkenylreste weisen eine oder auch mehrere Doppelbindungen auf. Bevorzugt handelt es sich um Alkenylreste mit einer Doppelbindung. Die Alkenylreste können linear oder verzweigt sein. Falls die Reste verzweigt sind, sollte bevorzugt nicht mehr als eine Verzweigung pro 3 C-Atome des Restes vorhanden sein, bevorzugt nicht mehr als eine Verzweigung pro 4 C-Atome des Restes. Bevorzugt handelt es sich um C₄ bis C₃₀-Reste, besonders bevorzugt C₆ bis C₂₈-Reste, ganz besonders bevorzugt C₈-bis C₂₆-Reste und beispielsweise um C₁₀ bis C₂₀-Reste. Bevorzugt kann es sich bei den Alkenylresten um n- oder iso-Hexenyl-, n- oder iso-Heptenyl-, n- oder iso-Octenyl-, n- oder iso-Octadienyl-, n- oder iso-Nonenyl-, n- oder iso-Decenyl-, n- oder iso-Dodecenyl-, n- oder iso-Tetradecenyl-, n- oder iso-Hexadecenyl-, n- oder iso-Octadecenyl- oder Tetrapropenylreste handeln. Besonders bevorzugte handelt es sich bei den Alkenylresten um n- oder iso-Octenyl-, n- oder iso-Dodecenyl-, n- oder iso-Tetradecenyl-, n- oder iso-Hexadecenyl-, n- oder iso-Octadecenyl oder Tetrapropenylreste.

Zur Synthese der hypervverzweigten Polyester kann in der beschriebenen Art und Weise substituierte Bernsteinsäure eingesetzt werden. Bevorzugt kann die Bernsteinsäure aber in Form aktivierter Derivate, insbesondere in Form von Halogeniden, Estern oder Anhydriden eingesetzt werden.

Derivate sind insbesondere die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form, Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Di-C₁-C₄-Alkylester, besonders bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, ferner Mono- und Divinylester sowie gemischte Ester, bevorzugt gemischte Ester mit unterschiedlichen C₁-C₄-Alkylkomponenten, besonders bevorzugt gemischte Methylethylester.

Besonders bevorzugt werden Bernsteinsäureanhydride als Ausgangsmaterial eingesetzt. Neben der hohen Reaktivität der Anhydride hat der Einsatz der Anhydride den Vorteil, dass Alkenylbernsteinsäureanhydride durch Umsetzen von Maleinsäureanhydrid mit Olefinen, welche in der Allylstellung ein H-Atom aufweisen (die sogenannte En-Reaktion), besonders einfach und kostengünstig hergestellt werden können. Durch Umsetzung von linearen α -Olefinen können Alkenylbernsteinsäureanhydride mit n-Alkenylresten erhalten werden, isomerisierte Olefine mit nicht endständigen Doppelbin-

dungen ergeben mit iso-Alkenylresten substituierte Bernsteinsäureanhydride. Als Olefine können auch reaktive Oligo- oder Polyolefine eingesetzt werden, wobei bevorzugt keine reaktiven Polyisobutene eingesetzt werden. Die Herstellung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden (auch als ASA bekannt) mittels der en-Reaktion ist beispielsweise in WO 97/23474 oder DE 195 19 042 sowie der darin zitierten Literatur ausführlich dargestellt.

Bevorzugt eingesetzte, mit Alkenylgruppen substituierte Bernsteinsäureanhydride sind n- oder iso-Hexenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Heptenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Octenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Octadienylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Nonenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Decenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Dodecenylbernsteinsäureanhydrid (DDSA), n- oder iso-Tetradecenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid, Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid, 2-Dodecenyl-3-tetradecenylbernsteinsäureanhydrid. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener substituierter Anhydride eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Produkte sind n- oder iso-Octenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Dodecenylbernsteinsäureanhydrid (DDSA), n- oder iso-Tetradecenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid, Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid oder Gemische der genannten Produkte. Ganz besonders bevorzugt sind n- oder iso-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid, n- oder iso-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid, oder deren Gemische.

Die Alkenylbernsteinsäuren oder Derivate oder deren Gemische können auch in Mischung mit Alkylbernsteinsäuren oder deren Derivaten eingesetzt werden.

Zur Herstellung der hyperverzweigten Polyester werden mindestens eine hydrophobe Dicarbonsäure mit mindestens einem trifunktionellen Alkohol umgesetzt, wobei man das Verhältnis der reaktiven Gruppen im Reaktionsgemisch so wählt, dass sich ein molares Verhältnis von OH-Gruppen zu Carboxylgruppen bzw. deren Derivaten von 5:1 bis 1:5, vorzugsweise von 4:1 bis 1:4, besonders bevorzugt von 3:1 bis 1:3 und ganz besonders bevorzugt von 2:1 bis 1:2 einstellt. Wenn Mischungen aus hydrophoben aliphatischen C₁₀-C₃₂ Dicarbonsäuren und/oder Polyisobutylengruppen aufweisenden Dicarbonsäuren und/oder eine C₃-C₄₀ Gruppe aufweisende Bernsteinsäureeinheiten verwendet werden, wird meist die Stöchiometrie von OH-Gruppen zu Carboxylgruppen wie oben beschrieben eingehalten.

Unter trifunktionelle Alkohole werden Alkohole mit mindestens drei Alkoholgruppen verstanden. Als trifunktioneller Alkohol sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Bis(trimethylolpropan), Pentaerythrit, oder ein alkoxyliertes (bevorzugt ethoxylier-

tes oder propoxyliertes) Derivat davon geeignet. Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer verschiedener trifunktioneller Alkohole eingesetzt werden. Bevorzugt als trifunktionelle Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Ganz besonders bevorzugt sind Glycerin und Trimethylolpropan.

5

Alkoxylierte Derivate von Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Bis(trimethylolpropan), Pentaerythrit können in prinzipiell bekannter Art und Weise durch Alkoxylierung der Alkohole mit Alkylenoxid, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, und/oder Pentylenoxid, erhalten werden. Bei den gemischt alkoxylierten Polyetherolen kann es sich um Copolymere handeln, bei denen beispielweise verschiedene Alkylenoxideinheiten statistisch in der Kette verteilt sind oder es kann sich um Blockcopolymere handeln.

10

Bevorzugt ist das alkoxylierte Derivat von Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Bis(trimethylolpropan) oder Pentaerythrit mit 1,1 bis 20 Alkylenoxideinheiten, bevorzugt Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten, alkoxyliert. Ganz besonders bevorzugt ist das alkoxylierte Derivat von Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit 1,1 bis 20 Propylenoxideinheiten alkoxyliert.

15

Neben den genannten Komponenten können optional noch weitere Komponenten zur Synthese der erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polymere eingesetzt werden. Mit solchen Komponenten lassen sich die Eigenschaften der Polymere beeinflussen und optimal für den gewünschten Zweck anpassen.

20

So können weitere di- oder polyfunktionelle Carbonsäuren eingesetzt werden. Beispiele weiterer Carbonsäure umfassen Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure (Hexahydrophthalsäuren), Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure bzw. Derivate davon, insbesondere deren Anhydride oder Ester. Die Menge derartiger weiterer Carbonsäuren sollte aber im Regelfalle 50 mol % bzgl. der Menge aller eingesetzten Carbonsäuren (d.h. Summe aus hydrophoben Dicarbonsäuren und weiteren di- oder polyfunktionellen Carbonsäuren) zusammen nicht überschreiten.

25

30

Weiterhin können neben den trifunktionellen Alkoholen auch noch difunktionelle aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Dirole eingesetzt werden. Durch die geeignete Auswahl zweiwertiger Alkohole können die Eigenschaften der Polyester beeinflusst werden. Beispiele von geeigneten Diolen sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,3- und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, wobei n eine ganze Zahl und $n \geq 4$ ist, Polyethylen-polypropylenglykole, wobei die Abfolge der

35

40

Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten blockweise oder statistisch sein kann, oder Polytetramethylenglykole, vorzugsweise bis zu einem Molgewicht von 5000 g/mol. Die zweiwertigen Alkohole können optional noch weitere Funktionalitäten wie beispielsweise Carbonyl-, Carboxy-, Alkoxy-carbonyl- oder Sulfonyl-Funktionen enthalten, wie beispielsweise Dimethylolpropionsäure oder Dimethylolbuttersäure, sowie deren C₁-C₄-Alkylester, Glycerinmonostearat oder Glycerinmonooleat. Die Menge derartiger weiterer zweiwertiger Alkohole sollte aber im Regelfalle 50 mol % bzgl. der Menge aller eingesetzten Alkohole (d.h. Summe aus trifunktionellem Alkohol und difunktionellem Diol) nicht überschreiten. Bevorzugt beträgt die Menge an zweiwertigen Alkoholen maximal 30 mol %, besonders bevorzugt maximal 20 mol %. Ganz besonders bevorzugt werden nur die trifunktionellen Alkohole eingesetzt.

Die Umsetzung aller Komponenten des hyperverzweigten Polyesters kann in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösemittels durchgeführt werden. Als Lösemittel geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine, Aromaten, Ether und Ketone. Vorzugsweise wird die Reaktion aber frei von Lösungsmittel durchgeführt.

Die Umsetzung erfolgt in der Regel bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise 30 bis 250°C, insbesondere 80 bis 220°C und besonders bevorzugt 80 bis 180°C.

Das während der Polymerisation (Polykondensation) gebildete Wasser bzw. die Alkohole sollten mittels geeigneter Maßnahmen aus dem Reaktionsmedium entfernt werden. Die Umsetzung kann beispielsweise in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv erfolgen, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å, wasserfreies MgSO₄ oder wasserfreies Na₂SO₄. Weiterhin können während der Reaktion gebildetes Wasser bzw. Alkohole abdestilliert werden. Dies kann auch mittels eines geeigneten Schlepptmittels unter Verwendung eines Wasserabscheiders erfolgen. Bevorzugt kann das Abdestillieren unter vermindertem Druck erfolgen, beispielsweise bei einem Druck von 1mbar bis 500 mbar.

Man kann die Umsetzung in Abwesenheit von Katalysatoren durchführen. Vorzugsweise arbeitet man jedoch in Gegenwart von mindestens einem Katalysator. Hierbei handelt es sich bevorzugt um saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren oder um Gemische aus mehreren sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysatoren. Es ist auch möglich, als Katalysatoren Enzyme einzusetzen, wenn deren Einsatz auch weniger bevorzugt ist.

Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Sulfate und Hydrogensulfate, wie Natriumhydrogensulfat, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH ≤ 6, insbesondere ≤ 5) und saures Aluminiumoxid zu nen-

nen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $\text{Al}(\text{OR}^1)_3$ und Titanate der allgemeinen Formel $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ als saure anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R^1 jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus C_1 - C_{20} -Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl; C_3 - C_{12} -Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl. Bevorzugt sind die Reste R^1 in $\text{Al}(\text{OR}^1)_3$ bzw. $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ jeweils gleich und gewählt aus n-Butyl, Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R^1_2SnO oder Dialkylzinndiestern $\text{R}^1_2\text{Sn}(\text{OR}^2)_2$ wobei R^1 wie oben stehend definiert ist und gleich oder verschieden sein kann. R^2 kann die gleichen Bedeutungen haben wie R^1 und zusätzlich C_6 - C_{12} -Aryl sein, beispielsweise Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, Xylyl oder Naphthyl. R^2 kann jeweils gleich oder verschieden sein. Beispiele sind für zinnorganische Katalysatoren sind Zinn(II)-n-octanoat, Zinn-(II)-2-ethylhexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Diphenylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat oder Dioctylzinndiacetat. Denkbar sind auch Antimon-, Wismut- oder Aluminiumorganische Katalysatoren. Besonders bevorzugte Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren sind Dibutylzinnoxid, Diphenylzinnoxid und Dibutylzinndilaurat.

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

Man kann auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren einsetzen. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form, zum Beispiel an Kieselgel oder an Zeolithen, einzusetzen. Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-% Katalysator ein.

Die Reaktionsdauer beträgt üblicherweise 5 Minuten bis 48 Stunden, bevorzugt 30 min bis 24 Stunden und besonders bevorzugt 1 Stunde bis 10 Stunden. Das Ende der Um-

setzung kann man oftmals daran erkennen, dass die Viskosität der Reaktionsmischung plötzlich schnell anzusteigen beginnt. Beim beginnenden Viskositätsanstieg kann man die Reaktion abstoppen, beispielsweise durch Abkühlen. Danach kann man an einer Probe der Mischung die Carboxylgruppenanzahl im (Prä)polymer bestimmen, beispielsweise durch Titration der Säurezahl nach DIN 53402-2.

Bei der Umsetzung der beschriebenen Monomere bilden sich üblicherweise Esterbindungen aus. Die erhaltenen hyperverzweigten Polyester sind im Wesentlichen unvernetzt. Im Wesentlichen unvernetzt im Rahmen dieser Erfindung 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 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.

Beim Arbeiten ohne Lösungsmittel erhält man in der Regel unmittelbar das Endprodukt, das erforderlichenfalls durch übliche Reinigungsoperationen gereinigt werden kann. Sofern ein Lösungsmittel mitverwendet wurde, kann dieses nach der Umsetzung in üblicher Weise aus der Reaktionsmischung entfernt werden, etwa durch Vakuumdestillation.

Die Herstellung zeichnet sich durch ihre große Einfachheit aus. Es ermöglicht die Herstellung von hyperverzweigten Polyestern in einer einfachen Ein-Topf-Reaktion. Die Isolierung oder Reinigung von Zwischenstufen oder Schutzgruppen für Zwischenstufen sind nicht erforderlich. Weitere Einzelheiten zur Herstellung von hyperverzweigten Polyestern sind beispielsweise in WO 01/46296, DE 101 63 163, DE 102 19 508, DE 102 40 817 oder WO 99/16810 dargestellt. Die Herstellung der hyperverzweigten Polyester erfolgt zumeist in einem Druckbereich von 2 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei Normaldruck, in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemässen Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

Bevorzugt sind hyperverzweigte Polyester, die ein gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis 100000, besonders bevorzugt von 1000 bis 50000, aufweisen. Bei einem hyperverzweigten Polyester, der verknüpft ist mit einer Polyalkylenoxidgruppe bezieht sich das Molekulargewicht nur auf den Teil des hyperverzweigten Polyesters ohne die Polyalkylenoxidgruppe. Die Bestimmung erfolgt meist per Gelper-

meationschromatographie mit einem Refraktometer als Detektor. Bevorzugt wird die Bestimmung wie in den Beispielen beschrieben durchgeführt.

5 Die Polydispersität der erfindungsgemäß verwendeten Polyester beträgt im Allgemeinen 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 30. Die Angaben zur Polydispersität sowie zum zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewicht M_n und M_w beziehen sich hier auf gelpermeationschromatographische Messungen, wobei Polymethylmethacrylat als Standard und Tetrahydrofuran, Dimethylacetamid oder Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel verwendet wurden. Die Methode ist im Analytiker Taschenbuch Bd. 4, Seiten 433 bis 442, 10 Berlin 1984 beschrieben.

Die Art der terminalen Gruppen kann durch das Verhältnis der eingesetzten Monomere beeinflusst werden. Sollen überwiegend OH-terminierte Polymere erhalten werden, so 15 sollten die Alkohole im Überschuss eingesetzt werden. Sollen überwiegend COOH-terminierte Polymere erhalten werden, so sollten die Carbonsäuren im Überschuss eingesetzt werden.

Die Zahl freier OH-Gruppen (Hydroxylzahl) des hyperverzweigten Polyesters beträgt in der Regel 10 bis 500, bevorzugt 20 bis 450 mg KOH pro Gramm Polymer und kann 20 z.B. durch Titration nach DIN 53240-2 bestimmt werden.

Die Zahl freier COOH-Gruppen (Säurezahl) des hyperverzweigten Polyesters beträgt in der Regel 0 bis 400, bevorzugt 25 bis 300, ganz besonders bevorzugt 50 bis 250, und 25 insbesondere 120 bis 250 mg KOH pro Gramm Polymer und kann ebenfalls durch Titration nach DIN 53402 bestimmt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polyester weisen im Regelfalle mindestens 4 funktionelle Gruppen auf. Die Zahl der funktionellen Gruppen ist prinzipiell 30 nicht nach oben beschränkt. Allerdings weisen Produkte mit einer zu hohen Anzahl von funktionellen Gruppen häufig unerwünschte Eigenschaften auf, wie beispielsweise schlechte Löslichkeit oder eine sehr hohe Viskosität. Daher weisen die erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polymere im Regelfalle nicht mehr als 100 funktionelle Gruppen auf. Bevorzugt weisen die hyperverzweigten Polymere 6 bis 35 50 und besonders bevorzugt 6 bis 30 funktionelle Gruppen auf.

Der hyperverzweigte Polyester ist bevorzugt verknüpft mit einem polaren Polymer, das ein Polykondensat oder ein Polymerisat enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere umfasst. 40

Der hyperverzweigte Polyester ist bevorzugt mit dem polaren Polymer mittels eines Polyisocyanat-Linkers verknüpft. Als Linker-reaktive Gruppe kann eine Hydroxy-

Gruppe am Kettenende des polaren Polymers verwendet werden. Bevorzugt werden polare Polymere, die genau eine Linker-reaktive Gruppe am Kettenende haben. Geeignete Polyisocyanat-Linker sind Polyisocyanate mit einer Funktionalität bezüglich der Isocyanatgruppen von wenigstens 1,5, insbesondere 1,5 bis 4,5 und speziell 1,8 bis 3,5 umfassend aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Di- und Polyisocyanate sowie die Isocyanurate, Allophanate, Uretidione und Biurete von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Diisocyanaten. Vorzugsweise weisen die Polyisocyanate im Mittel 1,8 bis 3,5 Isocyanatgruppen pro Molekül auf. Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind aromatische Diisocyanate wie Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, kommerziell erhältliche Mischungen von Toluol-2,4- und -2,6-diisocyanat (TDI), n-Phenylendiisocyanat, 3,3'-Diphenyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dichlor-4,4'-biphenylendiisocyanat, Cumen-2,4-diisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, p-Xylylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 4-Methoxy-1,3-phenylendiisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenylendiisocyanat, 4-Ethoxy-1,3-phenylendiisocyanat, 2,4-Dimethylen-1,3-phenylendiisocyanat, 5,6-Dimethyl-1,3-phenylendiisocyanat, 2,4-Diisocyanatodiphenylether, aliphatische Diisocyanate wie Ethylendiisocyanat, Ethylidendiisocyanat, Propylen-1,2-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 1,4-Tetramethylenendiisocyanat, 1,10-Decamethylenendiisocyanat und cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophorondiisocyanat (IPDI), Cyclohexylen-1,2-diisocyanat, Cyclohexylen-1,4-diisocyanat und Bis(4,4'-Isocyanatocyclohexyl)methan. Unter den Polyisocyanaten sind solche bevorzugt, deren Isocyanatgruppen sich in ihrer Reaktivität unterscheiden, wie Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, 4'-Diphenylmethandiisocyanat, cis- und trans-Isophorondiisocyanat, oder Mischungen dieser Verbindungen.

Die Umsetzung mit dem Polyisocyanat-Linker erfolgt in Schmelze oder in einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt in einem aprotisch-polaren organischen Lösungsmittel oder Gemischen solcher Lösungsmittel. Beispiele sind Ketone (beispielsweise Aceton), Butylacetat, Tetrahydrofuran (THF), Xylol, Chlorbenzol, Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Dimethylformamid (DMF). Bevorzugte Lösungsmittel sind Butylacetat, Xylol und Aceton. Die Umsetzung erfolgt üblicherweise bei erhöhten Temperaturen, wobei sich die Temperatur auch nach der Siedetemperatur des gewählten Lösungsmittels richtet. Die Umsetzung des Polyisocyanat-Linker mit der ersten Komponente kann bei 20 bis 80 °C, gewünschtenfalls aber auch bis 100 °C erfolgen. Die Umsetzung der weiteren Isocyanatgruppe kann bei Temperaturen von 50 bis 100 °C erfolgen. Das Lösungsmittel kann anschliessend durch Destillation entfernt werden.

Die Umsetzung kann äquimolar erfolgen, was bedeutet, dass das Mengenverhältnis so gewählt wird, dass pro Mol umzusetzender Hydroxyl-Gruppen des Funktionalisierungsreagens oder des linearen Polyalkylenoxids 1 Mol Diisocyanat eingesetzt wird. Bevorzugt wird mit leichtem (z.B. 0 bis 15 mol%) Überschuss der Hydroxyl-Gruppen gearbeitet.

tet, um die Menge an nicht umgesetztem Diisocyanat zu verringern. Im Falle symmetrischer Diisocyanate (wie HDI) kann es sich auch empfehlen, einen Überschuss an Diisocyanat einzusetzen und den Überschuss anschliessend destillativ zu entfernen.

- 5 Vorzugsweise wird die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren eignen sich beispielsweise tertiäre Amine, z. B. Triethylamin, Tri-n-propylamin, N-Methylpyrrolidin, N-Methylpiperidin und Diazabicyclooctan (DABCO), Zink-Carboxylate, Wismut-Carboxylate, Titan-Alkoholate, zinnorganische Verbindungen, insbesondere Dialkylzinn(IV)salze von aliphatischen Carbonsäuren wie Dibutyl-
- 10 zinndilaurat und Dibutylzinndioctoat, Zinn(II)dialkanoate wie Zinndioctoat, sowie Cäsiumsalze wie Cäsiumacetat. In einer Ausführungsform sind Zink-Carboxylate, Wismut-Carboxylate, Titan-Alkoholate besonders geeignet, wobei die Carboxylate bevorzugt C₁-C₂₀ Carboxylate (wie Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat, Octanoat oder Neodecanoat) sind. Der Katalysator kann in Mengen von 50 bis 50000 ppm, vorzugsweise
- 15 100 bis 5000 ppm, bezogen auf gesamten Feststoff, eingesetzt werden.

Üblicherweise wird man die Umsetzung so durchführen, dass zunächst die Komponente, die Isocyanatgruppen-funktionalisiert werden soll (beispielsweise das polare Polymer), mit dem Diisocyanat in Gegenwart des Katalysators und eines Lösungsmittels

20 solange umgesetzt wird, bis der Isocyanat-Wert im Reaktionsgemisch auf die Hälfte gesunken ist. Bei Verwendung eines leichten Hydroxygruppen-Überschusses wird solange umgesetzt, bis der theoretische Endwert dem vollständigen Umsatz der Hydroxyl-Gruppen entspricht. Dies lässt sich auf bekannte Weise beispielsweise titrimetrisch

25 ermitteln. Danach erfolgt dann die Zugabe des hyperverzweigten Polyesters. Das molare Verhältnis von hyperverzweigtem Polyester zum Polyalkylenoxid bzw. zur funktionalen C₁-C₂₄ Endgruppe enthaltend eine Säuregruppe oder zwei Alkoholgruppen liegt dabei bei 1 : 1 bis 1 : 25, bevorzugt bei 1 : 2 bis 1 : 15. Die Reaktion wird fortgeführt, bis der Isocyanatwert auf Null gesunken ist.

- 30 Das Polykondensat ist bevorzugt ein Blockpolymer enthaltend a) einen Block Polyester oder Polyurethan, und b) einen Block Polyethylenglykol.

Geeignete Polyethylenglykole für einen Block sind Polyethylenglykol oder Polyethylenglykolmonoalkylether mit einer Molmasse Mn von 200 bis 10000 g/mol.

35

Geeignete Polyester für einen Block sind solche auf Basis von Hydroxycarbonsäureverbindungen, Dialkoholverbindungen oder Disäureverbindungen, besonders Hydroxycarbonsäureverbindungen. Bevorzugte Hydroxycarbonsäureverbindungen sind Lactone, insbesondere C₄ bis C₁₈-Alkylactone, ganz besonders bevorzugt ε-Caprolacton.

40

Geeignete Polyurethane für einen Block basieren auf mindestens einem Diisocyanat und mindestens einem Diol. Geeignete Diisocyanate sind Verbindungen mit mindes-

tens zwei Isocyanatgruppen. Als Diisocyanate kommen alle nach dem Stand der Technik bekannten und nachfolgend beispielhaft genannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Di- oder Polyisocyanate in Frage. Zu nennen sind hier vorzugsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und oligomeren Diphenylmethandiisocyanaten (Polymer-MDI), Tetramethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat-Trimere, Hexamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat-Trimere, Isophorondiisocyanat-Trimer, 4, 4'-Methylenbis (cyclohexyl)diisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat Dodecyldiisocyanat, Lysinalkylester-diisocyanat, wobei Alkyl für C1 bis C10 steht, 1,4-Diisocyanatocyclohexan oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat. Als Diol können verzweigte oder lineare Alkane mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, Cycloalkane mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen oder aromatische Verbindungen verwendet werden, die mindestens zwei Alkoholgruppen enthalten, sowie Mischungen dieser Diole. Bevorzugt sind verzweigte oder lineare Alkane, wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,13-Tridecandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethyl-1,3-hexandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol), 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol oder 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol. Insbesondere geeignet sind Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6-Hexandiol oder 1,12-Dodecandiol.

Das Polymerisat enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere ist bevorzugt ein statistisches Copolymer oder ein Blockpolymer. Besonders bevorzugt ist das Polymerisat ein statistisches Copolymer, Polyethylenglykolmonomethylether(meth)acrylat oder Allylalkoholalkoxylat in polymerisierter Form enthält, oder ein Blockpolymer enthaltend einen Block auf Basis eines polaren, ethylenisch ungesättigten Monomers.

Beispiele für statistische Copolymere sind statistische Copolymere von polaren, ethylenisch ungesättigten Monomere, bevorzugt von Vinylpyrrolidon, (Meth)Acrylsäure, Polyethylenglykolmonomethylether(meth)acrylat, Polyethylenglykol(meth)acrylat, oder Allylalkoholalkoxylat, insbesondere von Polyethylenglykolmonomethylether(meth)acrylat oder Allylalkoholalkoxylat. Als weiteres Monomer kann das statistische Copolymer enthalten: Ester der Acrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkanolen wie Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 3-Propylheptylacrylat, die Ester der Methacrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkanolen wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat und n-Hexylmethacrylat, N-(C₂-C₁₀-Alkyl)amide der Acrylsäure und der Methacrylsäure sowie die N-(C₁-C₂-Alkyl)-N-(C₂-C₁₀-alkyl)amide der Acrylsäure und der Methacrylsäure, z. B. N-Ethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Methyl-N-propylacrylamid, N-(n-Hexyl)acrylamid, N-(n-Octyl)acrylamid und die entsprechenden Methacrylamide, vinylaromatische Monomere wie Styrol, Methylstyrol,

Vinylnol, Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise α -Olefine mit 3 bis 10 C-Atomen wie Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen, Vinylester aliphatischer Carbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyllaurat, Vinylnonanoat, Vinyldecanoat, Vinyllaurat und Vinylstearat, ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril, halogenierte Olefine wie Vinylchlorid, C₁₁-C₂₀-Alkylester monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, z. B. C₁₁-C₂₀-Alkylacrylate und C₁₁-C₂₀-Alkylmethacrylate wie Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Isotridecylacrylat, Isotridecylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Di-C₁-C₂₀-Alkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 4 bis 8 C-Atomen, z. B. Di-C₁-C₂₀-Alkylester der Fumarsäure und der Maleinsäure wie Dimethylfumarat, Dimethylmaleat, Dibutylfumarat und Dibutylmaleat, Glycidylester monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat. Bevorzugte weitere Monomere sind die Ester mit C₁-C₁₀-Alkanolen der Acrylsäure und der Methacrylsäure.

Das Polymerisat enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein Blockpolymer enthaltend einen Block aus mindestens einem polaren, ethylenisch ungesättigten Monomer sein. Die Molmasse M_n liegt meist im Bereich von 200-10.000 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 2000 g/mol, und kann durch GPC ermittelt werden. Das Blockpolymer kann vom A-B oder A-B-A, bevorzugt A-B Typ sein. Die Herstellung von Blockpolymeren dieser Typen ist allgemein bekannt. Geeignete und bevorzugte polare, ethylenisch ungesättigte Monomere sind Vinylpyrrolidon, (Meth)Acrylsäure, Sulfonsäure-haltige ethylenisch ungesättigte Monomere, Aminofunktionelle, ethylenisch ungesättigte Monomere, oder ein (Meth)Acrylsäureester von einem Polyethylenglykolderivat.

Beispiele für einen Block aus mindestens einem polaren, ethylenisch ungesättigten Monomer sind Polyvinylpyrrolidon oder Poly(meth)acrylsäure oder Polyethylenglykolmonomethylether(meth)acrylat. Der jeweils andere Block kann aus Polymerblöcken aus dem Stand der Technik aufgebaut sein. Bevorzugt ist der andere Block unpolar, beispielsweise ist er aus Caprolacton oder Propylenoxid aufgebaut. In einer weiteren Ausführungsform enthält der andere Block Polyester (z.B. basierend auf einer Dicarbonsäure und einem Diol), Polyamid (z.B. basierend auf einer Dicarbonsäure und einem Diamin), Polycarbonat, Polyurethan oder Polyharnstoff. Bevorzugte Blockpolymere sind Polyethylenglykol-block-polycaprolacton und Polyethylenglykolmonomethylether-block-polycaprolacton und Polypropylenglykol-block-Polyethylenglykol.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist erhältlich indem man den hyperverzweigten Polyester 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.

Das Gewichtsverhältnis von hyperverzweigtem Polyester zu Wirkstoff liegt meist im Bereich von 1 : 50 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 50 : 1, besonders bevorzugt 1 : 2 bis 25 : 1. 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 als Feststoff, Lösung, Emulsion, Suspension oder Suspoemulsion des Wirkstoffs vorliegen. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist bevorzugt eine wässrige Zusammensetzung. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung ein Feststoff, wobei es sich besonders bevorzugt um eine feste Lösung (sog. Solid Solution) handelt. Bei festen Lösungen liegt der Wirkstoff üblicherweise in amorpher Form dispergiert in einer Polymermatrix vor. 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.

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).

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-, Lauryl- 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, Polyoxyethylenoctylphenol-ether, 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®-Typen, BASF, Deutschland), Polyethylenimin (Lupasol®-Typen, BASF, Deutschland), Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere in Betracht.

- 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), redispergierbare 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 Suspensionskonzentrats (SC), eines wasserlöslichen Konzentrats (SL), einer Lösung für Saatgutbehandlung (LS), oder eines redispergierbaren Konzentrats (DC).
- Die agrochemischer 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 Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische 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 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) 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 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 Insektenoder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von 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 Lebensraum einwirken lässt. Weiterhin ist die Verwendung der agrochemischen Formulierungen möglich zur Bekämpfung von unerwünschtem Insektenoder Milbenbefall auf Pflanzen und/oder zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen und/oder zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchs, wobei man Saatgüter von Nutzpflanzen mit der Zusammensetzung behandelt.

Die Erfindung betrifft auch einen hyperverzweigten Polyester, der verknüpft ist mit einem polaren Polymer, das ein Polykondensat oder ein Polymerisat enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere umfasst. Geeignete und bevorzugte Ausführungsformen des hyperverzweigten Polyester und des polaren Polymers sind wie oben beschrieben.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polyesters, indem man den Polyester, das polyre Polymer und einen Linker umsetzt. Geeignete und bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens sind wie oben beschrieben.

Die Erfindung betrifft weiterhin Verwendung des erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polyester zur Solubilisierung eines Wirkstoffs, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, in wässrigen Lösungen. Solubilisierung bedeutet, dass in Anwesenheit des hyperverzweigten Polyester mehr Wirkstoff in Lösung gebracht werden kann als in dessen Abwesenheit bei ansonsten gleichen Bedingungen. Bevorzugt kann mindestens die doppelte Menge, besonders bevorzugt mindestens die fünffache und insbesondere die zehnfache Menge in Lösung gebracht werden.

Vorteile der vorliegenden Erfindung sind, dass eine hohe Konzentration von Wirkstoff in Lösung gebracht werden kann; dass die Herstellung des hyperverzweigten Polyesters sehr einfach und großtechnisch möglich ist; und dass das Amphiphil selbst wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist.. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die hyperverzweigten Polyester besonders hydrolysestabil sind durch Verwendung der hydrophoben Dicarbonsäure und/oder durch Verwendung von stabilen Linkermolekülen, welche beispielsweise Urethanbindungen ausbilden. Hierdurch lassen sich die erfindungsgemäßen Polyester besonders gut zur Herstellung lagerstabiler Agroformulierungen einsetzen. 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 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 werden können.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie einzuschränken.

Beispiele

DBTL: Dibutylzinndilaurat
PEGMEMA 475: Polyethylenglykolmonomethylethermethacrylat (M = 475 g/mol)
PEGMEMA 1100: Polyethylenglykolmonomethylethermethacrylat (M = 1100 g/mol)

AIBN: Azo-bis-(isobutyronitril)

Zink-neodecanoat: kommerziell erhältlich als Tegokat 616, TIB Chemicals.

TMP x 15,7 PO: Umsetzungsprodukt von Trimethylolpropan mit 15,7 molarem Überschuß Propylenoxid.

- 5 ASA 12: kommerziell erhältliche Alkenylbernsteinsäureanhydride (Trigon Chemie), wobei es sich bei den Alkenylresten um ungesättigte C₁₂ Einheiten handelt.

Die hyperverzweigten Polymere wurden per Gelpermeationschromatographie mit einem Refraktometer als Detektor analysiert. Als mobile Phase wurde THF verwendet, als Standard zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt. Die Säurezahl wurde jeweils nach DIN 53402 bestimmt. Die Bestimmung der OH-Zahl (mg KOH/g) erfolgte in Anlehnung an DIN 53240, Teil 2. Die Bestimmung der Amin-Zahl erfolgte durch Titration mit Salzsäure unter Verwendung eines pH-Indikators.

Die Molmassen der linear-dendritischen Copolymere wurden rechnerisch aus dem zahlenmittleren Molekulargewicht des zugrundeliegenden hyperverzweigten Kerns, dessen Amin-Zahl und dem gewählten Funktionalisierungsgrad (stöchiometrisches Verhältnis NCO-Gruppen der funktionellen linearen Polymere / verfügbare Amin-Gruppen des Kernmoleküls) bestimmt (Annahme einer quantitativen Additionsreaktion der Linker-reaktiven Gruppen an den Linker).

20

Beispiel 1: Herstellung eines linear-dendritischen Copolymers basierend auf einem hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kern (A.1a) und einer Schale aus einem kammartigen PMMA-co-PS-co-PEGMEMA-Copolymer, Funktionalisierungsgrad 40%,

25 A.1

Stufe 1: Hyperverzweigter Polyesters mit terminalen OH-Gruppen, A.1a

Unter Begasung mit trockenem Stickstoff wurden 200,0 g des trifunktionellen Alkohols Trimethylolpropan (TMP) und 300,7 g Sebacinsäure vorgelegt, mit 0,09 g Katalysator DBTL versetzt und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 160-190 °C erhitzt.

30 Nach einer Reaktionszeit von 105 min und einer abgeschiedenen Wassermenge von 39 ml (Umsatz 72 %) wurde die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet. Das Polymer A.1a (Mn = 1400 g/mol; Mw = 34500 g/mol; OH-Zahl: 210 mg KOH/g Polymer; Säurezahl: 40 mg KOH/g Polymer) wurde in Form einer gelb gefärbten, hoch viskosen Flüssigkeit erhalten, welche nicht wasserlöslich war.

35

Stufe 2 (A.1b): 250,0 g Tetrahydrofuran (THF) wurden unter Stickstoff vorgelegt und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Innerhalb von 2 h wurde ein Gemisch 1 aus 180,2 g Methylmethacrylat, 70,3 g Styrol und 214,0 g PEGMEMA 475 sowie zeitgleich innerhalb von 4 h ein Gemisch 2 aus 8,6 g AIBN und 27,0 g Mercaptoethanol, gelöst in 40 250,0 g THF, mit Hilfe zweier Dosierpumpen langsam dem Ansatz zugeführt. Nach beendeter Zugabe des Gemischs 2 wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nachfolgende Kontrolle der Restmonomere mittels GC ergab einen

Anteil an MMA von <1%, so dass der Ansatz abgekühlt und das Produkt A.1b (Mn = 1030 g/mol) direkt weiter in Stufe 3 eingesetzt wurde.

5 Stufe 3 (A.1c): 250,0 g des Reaktionsgemischs A.1b wurden vorgelegt und im Vakuum vom Lösungsmittel THF befreit. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz unter Stickstoff gesetzt und der Rückstand in 126,5 g Butylacetat gelöst. Nun wurden 17,45 g Isophorondiisocyanat (IPDI) zugegeben und das Gemisch auf 50 °C erhitzt. Durch Zugabe von 30 mg Zink-neodecanoat gelöst in 1 mL Butylacetat, wurde die Reaktion gestartet und im Verlauf von ca. 5 h bei 50 °C bis auf einen NCO-Gehalt
10 von 1,07 % gefahren. Anschließend wurde die Reaktion durch Abkühlen auf -20 °C beendet. Das Umsetzungsprodukt A.1c wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt in Stufe 4 eingesetzt.

15 Stufe 4 (A.1): 19,0 g des hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kerns A.1a wurden vorgelegt und unter Stickstoff in 13,0 g Butylacetat gelöst. Nun wurde der Ansatz mit 119,2 g des Reaktionsgemischs A.1c versetzt, auf 80 °C erhitzt und die Reaktion durch Zugabe von 80 mg DBTL, gelöst in 1 mL Butylacetat, gestartet. Nach dem vollständigen Umsatz aller NCO-Gruppen (NCO-Gehalt 0 %) wurde der Ansatz abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Schließlich wurde das linear-dendritische Copolymer A.1 (Mn = 4000 g/mol) in Form einer gelb gefärbten, hoch viskosen Flüssigkeit
20 erhalten, welche vollständig wasserlöslich war.

25 Beispiel 2: Herstellung eines linear-dendritischen Copolymers basierend auf einem hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kern (A.1a) und einer Schale aus einem kammartigen PVP-co-PLaurylacrylat-co-PEGMEMA-Copolymer, Funktionalisierungsgrad 100%, A.2

Stufe 1: Hyperverzweigter Polyesters mit terminalen OH-Gruppen, A.1a
Siehe Beispiel 1, Stufe 1.

30 Stufe 2 (A.2b): 100,0 g Tetrahydrofuran (THF) wurden unter Stickstoff vorgelegt und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Innerhalb von 3 h wurde ein Gemisch 1 aus 155,9 g Laurylacrylat, 144,2 g N-Vinylpyrrolidon und 163,3 g PEGMEMA 475, gelöst in 200,0 g THF, sowie zeitgleich innerhalb von 4 h ein Gemisch 2 aus 8,8 g AIBN und
35 27,8 g Mercaptoethanol, gelöst in 200,0 g THF, mit Hilfe zweier Dosierpumpen langsam dem Ansatz zugeführt. Nach beendeter Zugabe des Gemischs 2 wurde die Reaktionsmischung weitere 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nachfolgende Kontrolle der Restmonomere mittels GC ergab einen Anteil an Laurylacrylat von <1%, so dass der Ansatz abgekühlt und das Produkt A.2b (Mn = 1000 g/mol) direkt weiter in Stufe 3 eingesetzt wurde.
40

Stufe 3 (A.2c): 278,4 g des Reaktionsgemischs A.2b wurden vorgelegt und im Vakuum vom Lösungsmittel THF befreit. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz unter Stickstoff gesetzt und der Rückstand in 140,0 g Butylacetat gelöst. Nun wurden 20,0 g IPDI zugegeben und das Gemisch auf 50 °C erhitzt. Durch Zugabe von
5 21 mg Zink-neodecanoat, gelöst in 1 mL Butylacetat, wurde die Reaktion gestartet und im Verlauf von ca. 6 h bei 60 °C sowie insgesamt ca. 16 h bei Raumtemperatur bis auf einen NCO-Gehalt von 1,16 % gefahren. Anschließend wurde die Reaktion durch Abkühlen auf -20 °C beendet. Das Umsetzungsprodukt A.2c wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt in Stufe 4 eingesetzt.

10

Stufe 4 (A.2): 1,0 g des hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kerns A.1a wurden vorgelegt und unter Stickstoff in 1 g Butylacetat gelöst. Nun wurde der Ansatz mit 15,7 g des Reaktionsgemischs A.2c versetzt, auf 80 °C erhitzt und die Reaktion durch Erhitzen auf 80 °C gestartet. Nach dem vollständigen Umsatz aller NCO-Gruppen (NCO-Gehalt 0 %) wurde der Ansatz abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Schließlich wurde das linear-dendritische Copolymer A.2 (Mn = 7750 g/mol) in Form einer gelb gefärbten, hoch viskosen Flüssigkeit erhalten, welche vollständig wasserlöslich war.

20

Beispiel 3: Herstellung eines linear-dendritischen Copolymers basierend auf einem hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kern (A.3a) und einer Schale aus einem kammartigen PVP-co-PLaurylacrylat-co-PEGMEMA-Copolymer, Funktionalisierungsgrad 100%, A.3

25 Stufe 1: Hyperverzweigten Polyesters mit terminalen OH-Gruppen, A.3a

Unter Begasung mit trockenem Stickstoff wurden 432,0 g des trifunktionellen Alkohols TMP x 15,7 PO und 168,0 g Sebacinsäure vorgelegt, mit 0,1 g Katalysator DBTL versetzt und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 160-180 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 12 h und einer abgeschiedenen Wassermenge von 11,1 ml (Umsatz 50
30 %) wurde die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet. Das Polymer A.3a (Mn = 1700 g/mol; Mw = 15000 g/mol; OH-Zahl: 73 mg KOH/g Polymer; Säurezahl: 67 mg KOH/g Polymer) wurde in Form einer gelb gefärbten, hoch viskosen Flüssigkeit erhalten, welche nicht wasserlöslich war.

35 Stufe 2 (A.3b): 100,0 g Tetrahydrofuran (THF) wurden unter Stickstoff vorgelegt und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Innerhalb von 3 h wurde ein Gemisch 1 aus 155,9 g Laurylacrylat, 144,2 g N-Vinylpyrrolidon und 163,3 g PEGMEMA 475, gelöst in 200,0 g THF, sowie zeitgleich innerhalb von 4 h ein Gemisch 2 aus 8,8 g AIBN und 27,8 g Mercaptoethanol, gelöst in 200,0 g THF, mit Hilfe zweier Dosierpumpen langsam dem Ansatz zugeführt. Nach beendeter Zugabe des Gemischs 2 wurde die Reaktionsmischung weitere 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nachfolgende Kontrolle der Restmonomere mittels GC ergab einen Anteil an Laurylacrylat von <1%, so dass der An-
40

satz abgekühlt und das Produkt A.3b ($M_n = 1000$ g/mol) direkt weiter in Stufe 3 eingesetzt wurde.

5 Stufe 3 (A.3c): 278,4 g des Reaktionsgemischs A.3b wurden vorgelegt und im Vakuum vom Lösungsmittel THF befreit. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz unter Stickstoff gesetzt und der Rückstand in 140,0 g Butylacetat gelöst. Nun wurden 20,0 g IPDI zugegeben und das Gemisch auf 50 °C erhitzt. Durch Zugabe von 21 mg Zink-neodecanoat, gelöst in 1 mL Butylacetat, wurde die Reaktion gestartet und im Verlauf von 12 h bei 60 °C sowie insgesamt 16 h bei Raumtemperatur bis auf einen
10 NCO-Gehalt von 1,14 % gefahren. Anschließend wurde die Reaktion durch Abkühlen auf -20 °C beendet. Das Umsetzungsprodukt A.3c wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt in Stufe 4 eingesetzt.

15 Stufe 4 (A.3): 2,0 g des hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kerns A.3a wurden vorgelegt und unter Stickstoff in 2,0 g Butylacetat gelöst. Nun wurde der Ansatz mit 11,0 g des Reaktionsgemischs A.3c versetzt und die Reaktion durch Erhitzen auf 80 °C gestartet. Nach dem vollständigen Umsatz aller NCO-Gruppen (NCO-Gehalt 0 %) wurde der Ansatz abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Schließlich wurde das linear-dendritische Copolymer A.3 ($M_n = 4450$ g/mol) in Form einer gelb gefärbten,
20 hoch viskosen Flüssigkeit erhalten, welche vollständig wasserlöslich war.

Beispiel 4: Herstellung eines linear-dendritischen Copolymers basierend auf einem hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kern (A.1a) und einer Schale aus einem linearen PEG-b-PCaprolacton Blockcopolymer, Funktionalisierungsgrad 100%, A.4
25

Stufe 1: Hyperverzweigte Polyesters mit terminalen OH-Gruppen, A.1a
Siehe Synthesebeispiel 1, Stufe 1.

30 Stufe 2 (A.4b): 150,0 g Polyethylenglykolmonomethylether ($M_n = 500$ g/mol) wurden vorgelegt und im Vakuum bei 90 °C von Wasserresten befreit. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz unter Stickstoff gesetzt und das Polymer mit 205,0 g ϵ -Caprolacton versetzt. Das Gemisch wurde auf 90 °C erwärmt und die ringöffnende Polymerisation des Caprolactons durch Zugabe von 355 mg Butylzinn-tris(2-
35 ethylhexanoat) gestartet. Der Ansatz wurde weitere 18 h bei 90 °C erhitzt und nach beendeter Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt. Das so erhaltene, OH-terminierte Blockcopolymer A.4b ($M_n = 1180$ g/mol) wurde ohne weitere Aufreinigung direkt in Stufe 3 eingesetzt.

40 Stufe 3 (A.4c): 200,0 g des Blockcopolymers A.4b wurden vorgelegt, unter Stickstoff gesetzt und mit 34,1 g IPDI versetzt. Das Gemisch wurde auf 50 °C erhitzt. Durch Zugabe von 30 mg Zink-neodecanoat, gelöst in 1 mL Butylacetat, wurde die Reaktion

gestartet und im Verlauf von 4 h bei 50 °C bis auf einen NCO-Gehalt von 2,23 % gefahren. Anschließend wurde die Reaktion durch Abkühlen auf -20 °C beendet. Das Umsetzungsprodukt A.4c wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt in Stufe 4 eingesetzt.

- 5 Stufe 4 (A.4): 1,8 g des hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kerns A.1a wurden vorgelegt und unter Stickstoff in 10,0 g Butylacetat gelöst. Nun wurde der Ansatz mit 12,6 g des Reaktionsgemischs A.4c versetzt, auf 80 °C erhitzt und die Reaktion durch Zugabe von 14 mg DBTL, gelöst in 1 mL Butylacetat, gestartet. Nach dem vollständigen Umsatz aller NCO-Gruppen (NCO-Gehalt 0 %) wurde der Ansatz abgekühlt und
- 10 das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Schließlich wurde das linear-dendritische Copolymer A.4 (Mn = 8690 g/mol) in Form einer gelb gefärbten, hoch viskosen Flüssigkeit erhalten, welche vollständig wasserlöslich war.

- 15 Beispiel 5: Herstellung eines linear-dendritischen Copolymers basierend auf einem hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kern (A.1a) und einer Schale aus einem linearen PEG-b-PUR Blockcopolymer, Funktionalisierungsgrad 100%, A.5

Stufe 1: Hyperverzweigter Polyester mit terminalen OH-Gruppen, A.1a

Siehe Synthesebeispiel 1, Stufe 1.

20

Stufe 2 (A.5b): Es wurden 23,4 g Neopentylglykol und 20,3 g 1,3-Butandiol in 100,0 g THF gelöst. Der Ansatz wurde unter Stickstoff gesetzt und mit 100,8 g Hexamethylen-diisocyanat (HDI), gelöst in 44,5 g THF, versetzt. Durch Zugabe von 140 mg Zinkneodecanoat, gelöst in 1 mL THF, wurde die exotherme Reaktion gestartet, was sich

25 an einem Temperaturanstieg auf ca. 50 °C manifestierte. Im Folgenden wurde mittels eines Ölbad es eine Innentemperatur von 50 °C aufrechterhalten und der Ansatz im Verlauf von 7,5 h bei 50 °C bis auf einen NCO-Gehalt von 4,40 % gefahren. Anschließend wurde eine Lösung von 300,0 g Polyethylenglykolmonomethylether (Mn = 2000 g/mol) in 300,0 g THF dem Reaktionsgemisch hinzugefügt und dieses weitere ca. 4 h

30 auf 50 °C erhitzt. Nach dem Erreichen eines NCO-Gehalts von 0,79 % wurde die Reaktion durch Abkühlen auf -20 °C beendet. Das Umsetzungsprodukt A.5b (Mn = 2960 g/mol) wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt in Stufe 3 eingesetzt.

- 35 Stufe 3 (A.5): 4,0 g des hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kerns A.1a wurden vorgelegt und unter Stickstoff mit 76,6 g des Umsetzungsprodukts A.5b versetzt, woraufhin eine klare Lösung resultierte. Nun wurde der Ansatz auf 50 °C erhitzt und die Reaktion durch Zugabe von 4 mg DBTL, gelöst in 1 mL Butylacetat, gestartet. Nach dem vollständigen Umsatz aller NCO-Gruppen (NCO-Gehalt 0 %) wurde der Ansatz abgekühlt und das Lösungsmittel THF im Vakuum entfernt. Schließlich wurde das linear-dendritische Copolymer A.5 (Mn = 16790 g/mol) in Form einer gelb gefärbten, hoch
- 40 viskosen Flüssigkeit erhalten, welche vollständig wasserlöslich war.

Beispiel 6: Herstellung eines linear-dendritischen Copolymers basierend auf einem hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kern (A.6a) und einer Schale aus einem kammartigen PMMA-co-PS-co-PEGMEMA-Copolymer, Funktionalisierungsgrad 100%,

5 A.6

Stufe 1: Hyperverzweigter Polyester mit terminalen OH-Gruppen, A.6a

Es wurden unter Begasung mit trockenem Stickstoff 357,7 g des trifunktionellen Alkohols TMP x 12,2 EO und 142,2 g Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA 12) vorgelegt, mit 0,21 g Katalysator DBTL versetzt und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 180-200 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 23 h wurde die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet.. Das Polymer A.6a (Mn = 3880 g/mol; Mw = 32560 g/mol; OH-Zahl: 94 mg KOH/g Polymer; Säurezahl: 9 mg KOH/g Polymer) wurde in Form einer gelb gefärbten, hoch viskosen Flüssigkeit erhalten, welche nicht wasserlöslich war.

Stufe 2 (A.6b): 250,0 g THF wurden unter Stickstoff vorgelegt und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Innerhalb von 2 h wurde ein Gemisch 1 aus 117,1 g Methylmethacrylat, 44,8 g Styrol und 315,7 g PEGMEMA 1100 sowie zeitgleich innerhalb von 4 h ein Gemisch 2 aus 5,4 g AIBN und 17,0 g Mercaptoethanol, gelöst in 250,0 g THF, mit Hilfe zweier Dosierpumpen langsam dem Ansatz zugeführt. Nach beendeter Zugabe des Gemischs 2 wurde die Reaktionsmischung weitere 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nachfolgende Kontrolle der Restmonomere mittels GC ergab einen Anteil an MMA von <1%, so dass der Ansatz abgekühlt und das Produkt A.6b (Mn = 1690 g/mol) direkt weiter in Stufe 3 eingesetzt wurde.

Stufe 3 (A.6c): 235,0 g des Reaktionsgemischs A.6b wurden vorgelegt und im Vakuum vom Lösungsmittel THF befreit. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz unter Stickstoff gesetzt und der Rückstand in 114,5 g Butylacetat gelöst. Nun wurden 10,0 g IPDI zugegeben und das Gemisch auf 50 °C erhitzt. Durch Zugabe von insgesamt 42 mg Zink-neodecanoat, gelöst in 1 mL Butylacetat, wurde die Reaktion gestartet und im Verlauf von ca. 16 h bei 50 °C bis auf einen NCO-Gehalt von 0,76 % gefahren. Anschließend wurde die Reaktion durch Abkühlen auf -20 °C beendet. Das Umsetzungsprodukt A.6c wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt in Stufe 4 eingesetzt.

35

Stufe 4 (A.6):

10,0 g des hydrophoben hyperverzweigten Polyester-Kerns A.6a wurden vorgelegt und unter Stickstoff in 10,0 g Butylacetat gelöst. Nun wurde der Ansatz mit 95,2 g des Reaktionsgemischs A.6c versetzt, auf 80 °C erhitzt und die Reaktion durch Zugabe von 60 mg DBTL gestartet. Nach dem vollständigen Umsatz aller NCO-Gruppen (NCO-Gehalt 0 %) wurde der Ansatz abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Schließlich wurde das linear-dendritische Copolymer A.6 (Mn = 16310 g/mol) in Form

40

einer gelb gefärbten, hoch viskosen Flüssigkeit erhalten, welche vollständig wasserlöslich war.

Beispiel 7A -Solubilisierung von Piroxicam, Carbamazepin, Estradiol und Clotrimazol

- 5 In einem 50 mL Becherglas wurden 2 g Polymer eingewogen. Anschließend wurde dem Ansatz jeweils 0,2 g Wirkstoff zugewogen, um eine übersättigte Lösung zu erhalten. Nun wurde soviel Phosphatpuffer pH 7,0 zugegeben, dass ein Masseverhältnis Polymer:Phosphatpuffer von 1:9 vorlag. Das Gemisch wurde nun 72 h bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Nach einstündiger Ruhezeit wurde überschüssiger (d.h. nicht solubilisierter) Wirkstoff durch Filtration abgetrennt. Die so erhaltene, klare bzw. opake Lösung wurde anschließend auf ihren Wirkstoffgehalt mittels UV-Spektroskopie oder HPLC untersucht.

Beispiel 7B -Solubilisierung von Pyren, Pyraclostrobin und Fipronil

- 15 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 Magnetrührers gerührt. Nach einstündiger Ruhezeit wurde überschüssiger (d.h. nicht solubilisierter) Wirkstoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Die so erhaltene, klare bzw. opake Lösung wurde anschließend auf ihren Wirkstoffgehalt mittels UV-Spektroskopie untersucht. Die Wellenlänge der UV-spektroskopischen Messung (falls anwendbar) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Wirkstoff	Wellenlänge der UV-Messung [nm]
Piroxicam	356
Carbamazepin	286
Estradiol	282
Clotrimazol	HPLC
Pyren	334
Pyraclostrobin	277
Fipronil	280

25

Beispiel 8 - Solubilisierung mittels hyperverzweigter Polyester

Die Daten wurde nach den Arbeitsvorschriften in Beispiel 7 erhoben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt.

30

Tabelle 2: Löslichkeit von Wirkstoffen [mg/l] mit hyperverzweigtem Polyester

Polymer	Piroxicam	Carbamazepin	Estradiol	Clotrimazol

ohne	420	140	<100	<100
A.1	2150	1300	1270	2510
A.2	2880	1880	1840	1910

Tabelle 3: Löslichkeit von Wirkstoffen [mg/l] mit hyperverzweigtem Polyester

Polymer	Pyren	Pyraclostrobin	Fipronil
ohne	0,1	22,5	3
A.1	300	1155	493
A.2	235	n.b.	525
A.3	291	n.b.	615
A.4	290	n.b.	547
A.5	52	258	n.b.
A.6	121	n.b.	180

n.b. = nicht bestimmt

5

Tabelle 4: Löslichkeit von Wirkstoffen [mg/l] mit hyperverzweigtem Polyester

Polymer	Pyren	Fipronil	Löslichkeit in Wasser
A.2	235	525	ja
A1a (nur Kern) ^{a)}	-	-	Nein
A.2b (nur Schale) ^{a)}	171	366	ja
Mischung aus A.2 und A.1a ^{a)}	-	-	Nur teilweise

a) nicht erfindungsgemäß

10 Der direkte Vergleich von A.2 mit A.2b zeigt, dass das linear-dendritische Blockcopolymer signifikant höhere Solubilisierungskapazitäten aufweist als die zugehörige Schalenkomponente alleine.

Beispiel 9 - Vergleichsversuche zur Solubilisierung mit nicht erfindungsgemäßem hyperverzweigtem Polyester

15 Es wurden hyperverzweigte Polyester basieren auf Trimethylolpropan und Sebacinsäure untereinander verglichen. Der Unterschied bestand in der äußeren, polymeren Schale, die einmal aus Polyethylenglykol bestand (A.12) oder erfindungsgemäß war (A.1, A.2 und A.4).

20 Der hyperverzweigte Polyester A.12 wurden hergestellt wie in der europäischen Patentanmeldung EP 09179828.0 vom 18.12.2009 in Synthesebeispiel 12. Die Polymere A.1, A.2 und A.4 wurden oben beschrieben. Alle Polymere wurden nach der oben beschriebenen Arbeitsvorschrift auf ihre Solubilisierung hin getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Es wurde gezeigt, dass hier die erfindungsgemäßen
25 Polymere signifikant höhere Solubilisierungskapazitäten aufweisen.

Tabelle 5: Solubilisierung mit nicht erfindungsgemäßen hyperverzweigten Polyestern

Polymer	Kern + Schale	Pyren	Pyraclostrobin	Fipronil
A.12 ^{a)}	Sebacinsäure / TMP + MPEG500	180	554	290
A.1	Sebacinsäure / TMP + P(MMA/S/PEGMA)	300	1155	493
A.2	Sebacinsäure / TMP + P(LA/VP/PEGMA)	235	n.b.	525
A.4	Sebacinsäure / TMP + P(PEG-b-PCL)	290	n.b.	547

a) nicht erfindungsgemäß; n.b. = nicht bestimmt. TMP: Trimethylolpropan; MPEG500: Monomethylpolyethylenglykol, Molmasse 500 g/mol.

Ansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend einen Wirkstoff, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, und einen hyperverzweigten Polyester, der verknüpft ist mit einem polaren Polymer, das ein Polykondensat oder ein Polymerisat enthaltend ethylenisch ungesättigte Monomere umfasst.
5
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Polyester auf einer hydrophoben Dicarbonsäure basiert, die eine aliphatische C₁₀-C₃₂ Dicarbonsäure, eine Polysobutylengruppe aufweisende Dicarbonsäure und/oder eine C₃-C₄₀ Gruppe aufweisend Bernsteinsäureeinheit ist.
10
3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei der Polyester auf einem trifunktionellen Alkohol basiert, der Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Bis(trimethylolpropan), Pentaerythrit, oder ein alkoxyliertes Derivat davon ist.
15
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polykondensat ein Blockpolymer ist enthaltend a) Polyester oder Polyurethan, und b) Polyethylenglykol.
20
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polymerisat ein statistisches Copolymer oder ein Blockpolymer ist.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Polymerisat ein statistisches Copolymer ist, das Polyethylenglykolmonomethyl-
ether(meth)acrylat oder Allylalkoholalkoxylylat in polymerisierter Form enthält, oder ein Blockpolymer enthaltend einen Block auf Basis eines polaren, ethylenisch ungesättigten Monomers.
25
30
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, die mindestens 10 Gew.% Wasser enthält.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Wirkstoff ein agrochemischer Wirkstoff ist.
35
9. Hyperverzweigter Polyester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
10. Verfahren zur Herstellung des hyperverzweigten Polyester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, indem man den Polyester, das polare Polymer und einen Linker umsetzt.
40

11. Verwendung des hyperverzweigten Polyesters gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Solubilisierung von einem Wirkstoff, der in Wasser bei 20 °C zu höchstens 10 g/L löslich ist, in wässrigen Zusammensetzungen.
- 5 12. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 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 auf die jeweiligen Schädlinge, deren Lebensraum oder die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Pflanzen, den Boden und/oder auf unerwünschte Pflanzen
- 10 und/oder die Nutzpflanzen und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.