



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 171
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100198.7

(51) Int. Cl.²: C 08 G 18/42, C 08 G 18/34

(22) Anmeldetag: 20.06.78

(30) Priorität: 29.06.77 DE 2729245

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.79 Patentblatt 79/1

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

(71) Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft,
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
Bayerwerk,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(72) Erfinder: Nachtkamp, Klaus, Dr.,
Im Odinsthof 17,
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)

(72) Erfinder: Dietrich, Dieter, Dr.,
Ludwig-Görtler-Strasse 1,
D-5090 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: Lorenz, Otto, Dr.,
Lensbachstrasse 19,
D-5106 Roetgen-Rott (DE)

(54) Carboxylatgruppen aufweisende Polyisocyanat-Additions-Produkte und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Carboxylat-, Amid- und gegebenenfalls Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyhydroxyl-Verbindungen mit Tricarbonsäuremonoanhydriden oder Tetracarbonsäuremonoanhydriden, Teilneutralisation der im Umsetzungsprodukt vorliegenden Carboxylgruppen, Umsetzung des Teilneutralisationsprodukts mit überschüssigen Polyisocyanaten zu NCO-Präpolymeren und deren anschließende Kettenverlängerung, sowie die nach diesem Verfahren erhältlichen Verbindungen.

EP 0 000 171 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, "Bayerwerk"
Zentralbereich Wr-by Patente, Marken und Lizenzen

Carboxylatgruppen aufweisende Polyisocyanat-Additionsprodukte und ein Verfahren zu ihrer Herstellung

Es sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, welche Carboxylatgruppen aufweisen, bekannt. So kann man beispielsweise übliche Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen in einem organischen Lösungsmittel mit wässrigen Lösungen von Aminocarbonsäuren bzw. deren Salzen zu entsprechenden Carboxylatgruppen aufweisenden Polyurethan-Harnstoffen umsetzen (vgl. z.B. DT-AS 1 495 745, GB-PS 1 076 688, US-PS 3 539 483).

Nach einem anderen Verfahren kann man zum Aufbau von Polyurethanen Dimethylolpropionsäure als Kettenverlängerungsmittel einsetzen, wobei die freie Carboxylgruppe überwiegend erhalten bleibt und anschließend neutralisiert werden kann (vgl. z.B. US-PS 3 412 054, DT-OS 1 913 271).

Nach einem weiteren vorbekannten Verfahren werden Polyurethane, welche freie primäre oder sekundäre Amino-Gruppen enthalten, mit β -Propiolacton oder dem Anhydrid einer

- 2 -

Dicarbonsäure umgesetzt, wobei eine Modifizierung des Polyurethans mit freien Carboxylgruppen erfolgt (vgl. z.B. DT-AS 1 237 306).

Es ist auch schon beschrieben worden, Polyäther bzw. Polyester mit endständigen OH-Gruppen und seitenständigen Sulfonat- oder Carboxylatgruppen zum Aufbau von anionischen Polyurethan-Dispersionen einzusetzen (vgl. z.B. DT-AS 1 570 615).

Zur Herstellung von Polyester mit seitenständigen anionischen Gruppen wurde die Mitverwendung von Diaminen, welche Sulfonat- oder Carboxylatgruppen enthalten, in Betracht gezogen (vgl. z.B. DT-AS 1 570 615).

Die Nachteile der bekannten Verfahren bestehen darin, daß sie entweder nur in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden können, oder speziell aufgebaute Polyester eingesetzt werden müssen. Der Einbau von Dimethylolpropionsäure in Isocyanatpräpolymere ist zwar lösungsmittelfrei möglich, jedoch besteht in einer Reihe von Fällen das Problem, die Dimethylolpropionsäure bei den erforderlichen niedrigen Reaktionstemperaturen im Präpolymer zu lösen. Schließlich ist von Nachteil, daß Dimethylolpropionsäure nur über eine Isocyanatreaktion eingebaut werden kann, was verhältnismäßig hohe Viskositäten des so modifizierten NCO-Präpolymeren zur Folge hat.

Aus der Chemie der dispergierbaren Esterharze sind zwar Ester, welche sowohl Hydroxygruppen als auch freie Carboxylgruppen enthalten, bekannt, (vgl. z.B. DT-OS 2 323 546, US-PS 4 029 617, BE-PS 803 346 oder US-PS 3 876 582), jedoch sind in

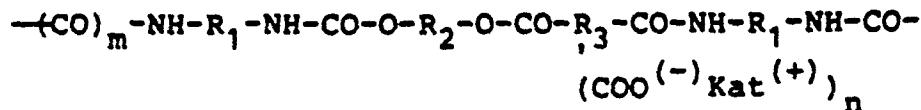
- 3 -

solchen Produkten die reaktiven Gruppen statistisch verteilt, so daß auf Basis dieser bekannten Produkte der Aufbau von strukturell definierten und insbesondere von überwiegend linearen Polyurethanen nicht möglich ist.

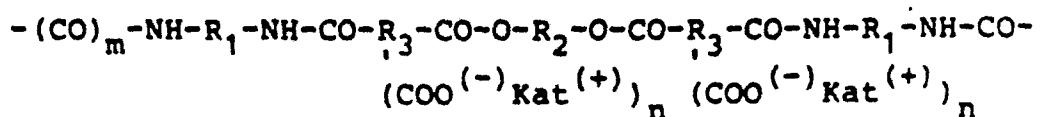
- 5 Demgegenüber wurde nunmehr ein Verfahren aufgefunden, welches die Herstellung von Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polyisocyanat-Additions-Produkten und insbesondere von wässrigen Dispersionen hiervon, auf einfache Weise sowohl mit als auch insbesondere ohne Verwendung organischer Lösungsmittel ermöglicht. Insbesondere gestattet das neue Verfahren die Herstellung von niedrigviskosen anionischen NCO-Präpolymeren unter Verwendung optimal niedriger Mengen an Polyisocyanaten, wodurch lösungsmittelfreie Dispergierverfahren auf besonders einfache Weise durchgeführt werden können.
- 10 15 Die verwendete Carboxylkomponente ist gut und preiswert zugänglich und der gesamte Herstellprozeß erfolgt unter schonenden Bedingungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind überwiegend lineare, Carboxylat- und Amid-Gruppen aufweisende Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln

- 4 -



oder



in welcher

5 m für 0 oder 1 steht,

n für 1 oder 2 steht,

R₁ für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem organischen Diisocyanat erhalten wird,10 R₂ für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem gegebenenfalls Äther- oder Estergruppen aufweisenden Glykol bzw. Glykol-Gemisch eines (mittleren) Molekulargewichts zwischen 62 und 10.000 erhalten wird,15 R₃ für einen Rest steht wie er durch Entfernung der Carboxylgruppen aus einer organischen Tri- oder Tetracarbonsäure erhalten wird undKat⁽⁺⁾ für ein Alkali- oder ein sich aus einem tert. Amin ableitenden Kation steht.

- 5 -

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von überwiegend linearen Carboxylat-, Amid- und gegebenenfalls Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch

5 Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit Carboxylatgruppen, freie Carboxylgruppen und gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisenden Polyestern sowie gegebenenfalls weiteren im Sinne der Isocyanat-Polyadditionsreaktion mindestens difunktionellen Verbindungen mit gegen-
10 über Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen zu einem endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren und anschließende Kettenverlängerung dieser Prepolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß

1. man eine Polyhydroxylkomponente, welche entweder aus einem
15 oder mehreren Glykolen des (mittleren) Molekulargewichts 62 bis 10.000 oder einem Alkoholgemisch einer mittleren OH-Funktionalität von 1,8-3,0, welches einwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 32-5.000 und/oder zweiwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs
20 62-10.000 und/oder höherfunktionelle Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 92-10.000 enthalten kann, besteht, mit intramolekularen Tricarbonsäuremono-anhydriden oder intramolekularen Tetracarbonsäure-monoanhydriden unter Ringöffnung der Anhydridgruppe
25 in solchen Mengen umsetzt, daß pro Hydroxylgruppe der Polyhydroxylkomponente 0,03 bis 1 Anhydridgruppen vorliegen,

- 6 -

2. man die Carboxylgruppen des gemäß Reaktionsschritt 1) erhaltenen Umsetzungsprodukts so mit einer anorganischen oder organischen Base teilneutralisiert, daß im statistischen Mittel pro Mol des Umsetzungsprodukts 5 0,1-4 Mol Carboxylatgruppen und insgesamt 1,8 - 3,8 Mol Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen vorliegen,
3. man das gemäß Reaktionsschritt 2) erhaltene Carboxylat-, Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisende 10 Reaktionsprodukt mit einer Polyisocyanatkomponente zu einem Carboxylat-, Amid- und gegebenenfalls Urethangruppen aufweisenden Präpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen umsetzt und
4. man schließlich das gemäß Reaktionsstufe 3) erhaltene 15 NCO-Prepolymere einer an sich bekannten Kettenverlängerungsreaktion unterzieht.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz gelangende Polyhydroxylkomponente weist eine(mittlere)OH-Funktionalität von 1,8 bis 3 vorzugsweise 1,8 bis 2,2 auf. Es handelt sich 20 entweder um Glykole bzw. Glykolgemische eines (mittleren) Molekulargewichts von 62 - 10.000 vorzugsweise 200 - 50 00 und insbesondere 300 - 3.000 oder um Alkoholgemische, welche einwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 32 - 5.000 vorzugsweise 500 - 4.000 und/oder Glykole der bereits 25 nannten Molekulargewichtsbereiche und/oder höherfunktionelle Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 92 - 10.000 vorzugsweise 92 - 300 enthalten.

Bei den Glykolen handelt es sich vorzugsweise um Polyester-Diole oder Polyäther-Diole.

- 7 -

Daneben kommen jedoch auch einfache Alkandiole oder aber auch zwei Hydroxylgruppen aufweisende Polythioäther, Polyacetale, Polyamide oder Polyurethane in Betracht.

Bei den höherfunktionellen Polyhydroxylverbindungen handelt es sich vorzugsweise um einfache Alkan-Polyole, jedoch kommen auch tri- oder höherfunktionelle Polyätherpolyole oder Polyesterpolyole in Betracht.

Bei den in der Polyhydroxyl-Komponente vorliegenden Diolen bzw. Polyolen handelt es sich somit um

- 10 1. Alkandiole bzw. -polyole wie z.B. Athylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Tetramethylenglykol, Hexamethylenglykol, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, Bisphenol A, äthoxyliertes bzw. propoxyliertes Bisphenol A, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl-)propan 15 oder Dimethylol-tricyclodecan (5.2.1.0^{2.6}).
 2. Modifizierte, d.h. insbesondere Äther oder Estergruppen aufweisende Polyole oder aber auch Polyhydroxypolythioäther, Polyhydroxypolyacetal, Polyhydroxypolycarbonate und/oder Polyhydroxyesteramide.
- 20 Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer,

- 8 -

aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthal-säureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydro-phthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren z.B. der Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol-Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, vorzugsweise zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannter Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich

selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie z.B. Wasser oder Alkohole wie Athylenglykol, Propylen-
5 glykol-(1,3) oder -(1,2), 4,4'-Dihydroxy-Diphenylpropan, hergestellt.

Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften
10 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, deutsche Patentschrift 1 152 536), sind ebenfalls geeignet. Die anteilig gegebenenfalls mitzuverwendenden höherfunktionellen Polyäther entstehen in analoger Weise durch an sich bekannte Alkoxylierung von höherfunktionellen Startermolekülen z.B. Ammoniak,
15 Athanolamin, Athylen diamin oder Sukrose.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thioglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Amino-carbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den
20 CO-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester, Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylen-glykol, Triäthylen-glykol, 4,4'-Dioxäthoxy-diphenyldimethyl-methan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.
25

- 10 -

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol 5 Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und unge-
10 sättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate. Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sind verwendbar.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Polyhydroxyl-Komponente
15 besteht vorzugsweise ausschließlich aus den beispielhaft genannten Glykolen. Daneben kommen wie bereits dargelegt Gemische derartiger Glykole mit höherfunktionellen Polyhydroxylverbindungen in Betracht, soweit die mittlere Hydroxylfunktionalität der Gemische innerhalb des obenge-
20 nannten Bereichs liegt. Auch die Mitverwendung von einwertigen Alkoholen in der erfindungsgemäß zum Einsatz gelangenden Polyhydroxylkomponente ist möglich, wobei auch denkbar ist, daß die Polyhydroxylkomponente ausschließlich aus einem Gemisch aus einwertigen und höher als difunktionellen
25 Alkoholen besteht, soweit die obengenannte Bedingung bezüglich der mittleren OH-Funktionalität des Gemisches erfüllt ist. Im allgemeinen wird man jedoch bei Mitverwendung von ein- oder höher als zweiwertigen Alkoholen stets auch gleichzeitig eine Glykolkomponente im Polyhydroxylgemisch
30 einsetzen.

Geeignete einwertige Alkohole sind z.B. einfache aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische einwertige Alkohole wie Methanol, Äthanol, Dodecanol, Benzylalkohol oder Cyclohexanol. Die Mitverwendung derartiger einfacher einwertiger Alkohole

5 ist jedoch weniger bevorzugt.

Zwecks Erhöhung der Hydrophilie der Präpolymeren kann es oft von Vorteil sein, hydrophile nichtionische Aufbaukomponenten d.h. insbesondere innerhalb von Polyätherketten eingegebene Äthylenoxid-Einheiten aufweisende ein- oder zweiwertige Alkohole mitzuverwenden. Bei diesen hydrophilen Aufbaukomponenten handelt es sich entweder um Polyäthylenoxid-Segmente aufweisende Dihydroxy-Polyäther eines innerhalb der oben für die Glykole genannten Bereichs liegenden Molekulargewichts oder um einwertige Äthylenoxid-Einheiten aufweisende Polyätheralkohole mit einem Molekulargewicht innerhalb des oben für die einwertigen Alkohole genannten Bereichs. Derartige hydrophile Aufbaukomponenten werden beispielsweise in der Patentanmeldung P 26 37 690.9 beschrieben.

20 Häufig werden als Polyhydroxylkomponente Gemische aus den genannten Polyhydroxyverbindungen eingesetzt, z.B. um Härte, Elastizität und Griff-Verhalten der aus den Dispersionen erzeugten Beschichtungen den gestellten Forderungen anzupassen.

25 Die niedermolekularen ein- zwei und mehrwertigen Alkohole werden, falls überhaupt, vorzugsweise in Mengen bis zu maximal 50 Hydroxyläquivalentprozent bezogen auf die gesamte Polyhydroxyl-Komponente mitverwendet.

- 12 -

- Die Polyhydroxyl-Komponente wird bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem oder mehreren intramolekularen Tricarbonsäuremonoanhydrid(en) oder Tetracarbonsäuremonoanhydrid(en) zur Reaktion gebracht. Bei dieser Umsetzung reagiert ein Teil oder die Gesamtmenge der Hydroxylgruppen der Polyhydroxylkomponente mit dem Anhydrid unter Ringöffnungsaddition, d.h. unter Ausbildung von Estergruppen.

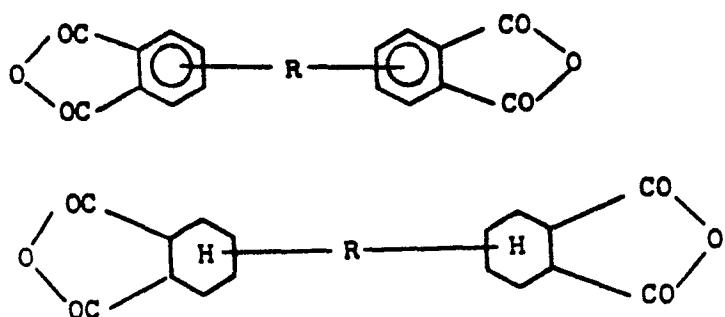
Bei den Anhydriden handelt es sich um beliebige, mindestens eine freie Carboxylgruppe aufweisende intramolekulare Tri-
10 carbonsäuremonoanhydride bzw. Tetracarbonsäuremonoanhydride. Es handelt sich somit generell um beliebige Monoanhydride von aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Tri- oder Tetracarbonsäuren. Beispiele besonders gut geeigneter Monoanhydride sind Trimellitsäureanhydrid, meso-1,2,3,4-Butantetracarbonsäuremonoanhydrid, 1,2,3,4-Cyclopentan-tetracarbonsäuremonoanhydrid ebenfalls geeignet, jedoch weniger bevorzugt sind Äquimolare Umsetzungsprodukte von Tetracarbonsäuredianhydriden mit einfachen Monoalkoholen der bereits oben beispielhaft genannten Art, d.h. die bei dieser Umsetzung entstehenden Ester-Anhydrid-Monocarbonsäuren. Für diese Reaktion eignen sich beispielsweise folgende Tetracarbonsäuredianhydride:

1. Pyromellithsäuredianhydrid (1,2,4,5-Benzol-tetracarbonsäuredianhydrid);
- 25 2. Bicyclo-(2,2,2)-octen-(7)-2,3,5,6-tetracarbonsäure-2,3:5,6-dianhydrid;
3. Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid;

- 13 -

4. Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid

5. Tetracarbonsäureanhydride folgender Konstitution



5 wobei R für eine C₁-C₁₂-Alkylen, -CO-, -O-, -S-,
- SO₂- -Brücke steht, wobei die Alkylenbrücke auch
Heteroatome aufweisen kann, d.h. insbesondere, daß
die Alkylengruppe an die Ringe über Estergruppen
gebunden sein kann. Weitere erfindungsgemäß einsetz-
bare Carboxyanhydride oder als Vorstufen hierfür
geeignete Dianhydride können der DOS 2 443 575, S. 6-7,
entnommen werden.

15 Beim erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige organische
Polyisocyanate eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diiso-
cyanate R₁(NCO)₂ eingesetzt, wobei R₁ die bereits obenge-
nannte Bedeutung hat und vorzugsweise für einen aliphatischen
Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen
cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlen-
stoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit
20 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlen-

- wasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht.
Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan,
5 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-di-cyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenylpropan-(2,2),
10 10 p-Xylylen-diisocyanat oder 1,4,4',4''-Tetramethyl-m- oder p-xylylen-diisocyanat, sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Es ist selbstverständlich auch möglich, beim erfindungsgemäßen Verfahren die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten höherfunktionellen Polyisocyanate oder auch an sich modifizierte, beispielsweise Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate (mit) zu verwenden.
15 Auch die Mitverwendung von Monoisocyanaten wie z.B. Phenyl-isocyanat oder Dodecylisocyanat bzw. von teilblockierten Polyisocyanaten ist im Prinzip möglich. Es muß jedoch stets darauf geachtet werden, daß die mittlere NCO-Funktionalität der Polyisocyanatkomponente zwischen 1,8 und 3,0 liegt.

Zur Teilneutralisation des Umsetzungsprodukts zwischen
25 Polyhydroxylkomponente und Carboxylgruppen aufweisendem Anhydrid eignen sich beliebige anorganische oder organische Basen. Bevorzugte Neutralisationsmittel sind tert. Amine des Molekulargewichtsbereichs 59-200 wie z.B. Trimethylamin,

- Triäthylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, N-Methyl-pyrrolidin, N-Methylpiperidin, Dimethylaminoäthanol, Dimethylaminopropanol, Dimethylanilin, Pyridin, 2-Methoxy-äthyl-dimethylamin, 2-(2-Dimethylamino-äthoxy)-äthanol,
- 5 5-Diäthylamino-2-pentanon. Weiterhin geeignet sind an-organische Basen wie die Hydroxyde, Oxyde, Carbonate, Hydrogencarbonate der Alkalimetalle, insbesondere Natrium-hydroxyd, Kaliumhydroxyd, Lithiumhydroxyd, Kaliumcarbonat. Diese anorganischen Verbindungen können entweder als solche
- 10 in feinpulverisierter Form oder auch als wässrige bzw. alkoholische Lösungen zugegeben werden. Im Falle der Mit-verwendung eines gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Lösungsmittels, wie Methanol oder Wasser muß dieses an-schließend destillativ wieder entfernt werden.
- 15 Die Umsetzungen der ersten bis dritten Reaktionsstufe können in Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln, insbesondere solchen polarer Art, wie Aceton, Methyläthylketon, N-Methyl-pyrrolidin, Methylenchlorid erfolgen, wobei im allgemeinen das Lösungsmittel in dem Maße zugegeben wird, wie die steigende
- 20 Viskosität der Polymerschmelze es erfordert. Vorzugsweise wird bei erhöhter Temperatur und in Abwesenheit von Lösungs-mitteln gearbeitet. Sofern aus Viskositätsgründen die Anwesenheit von Lösungsmitteln unumgänglich ist werden vor-zugsweise nicht mehr als ca. 10 %, bezogen auf das Reaktions-
- 25 gemisch eingesetzt. Wenn möglich werden solche Lösungsmittel eingesetzt, die auch vom Gesichtspunkt der späteren An-wendung erwünscht sind und beispielsweise eine Erniedrigung der Filmbildungstemperatur, Verbesserung des Verlaufs, des Trocknungsverhaltens usw. bewirken. Für die erfindungsgemäß bevorzugten Lack-Dispersio nen werden insbesondere Lack-Lösungsmittel zugesetzt, z.B. Methyl-isobutylketon, Glykol-monomethylätheracetat, Glykol-diäthyläther.

- Für die erste Reaktionsstufe, die Umsetzung der Polyhydroxyl-Komponente mit dem Carboxy-anhydrid werden die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner so gewählt, daß im Reaktionsgemisch für jede Hydroxylgruppe der Polyhydroxylkomponente 5 0,05-1 vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Anhydridgruppen vorliegen. Diese Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei 40-170°C insbesondere bei 50-150°C so lange, bis im IR-Spektrum einer Probe die charakteristischen Anhydrid-Banden bei 1780 cm⁻¹ und 1860 cm⁻¹ verschwunden sind.
- 10 Im nächsten Reaktionsschritt werden dann die Carboxylgruppen des Umsetzungsprodukts aus Polyhydroxyl-Komponente und Carboxy-Anhydrid, welches im Gemisch mit überschüssiger, nicht modifizierter Polyhydroxylkomponente vorliegen kann, mit den beispielhaft genannten Basen 15 so teilneutralisiert, daß in einem Mol des teilneutralisierten Umsetzungsprodukts 0,1-4, vorzugsweise 0,2-1 Mol Carboxylatgruppen, mindestens 0,1 Mol Carboxylgruppen und insgesamt 1,8-3,8, vorzugsweise 1,8-2,2 Mol Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen vorliegen. Am einfachsten ist die Teilneutralisation mit tert.-Aminen, 20 die einfach in der benötigten Menge dem Reaktionsgemisch zugegeben werden. Unter den Aminen mit gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Gruppen sind diejenigen bevorzugt, bei denen die Reaktivität dieser Gruppe wenig ausgeprägt ist, z.B. sek.- oder tert.-Hydroxygruppen oder Amid- oder Urethan-Gruppen, Anorganische Basen werden vorzugsweise in wässriger oder alkoholischer Lösung zugesetzt, wobei das Lösungsmittel anschließend destillativ entfernt werden muß.
- 25

Die nächste Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Umsetzung des Carboxylat und freie Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisenden

teilneutralisierten Umsetzungsprodukts, sowie der gegebenenfalls im Gemisch vorliegenden, nichtmodifizierten Polyhydroxylkomponente mit den beispielhaft genannten Polyisocyanaten zum entsprechenden NCO-Präpolymeren. Bei dieser
5 Umsetzung entstehen aus Hydroxyl-Gruppen Urethangruppen und aus Carboxyl-Gruppen unter CO_2 -Abspaltung Amidgruppen, so daß ein NCO-Präpolymer entsteht, welches Amid-, Carboxylat- und gegebenenfalls Urethangruppen enthält.
Die Mengenverhältnisse werden bei dieser Umsetzung so gewählt, daß auf jedes Äquivalent an gegenüber Isocyanat-
10 gruppen reaktionsfähigen Gruppen (Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen) 1,1 bis 2, vorzugsweise 1,2 bis 2 und insbesondere 1,3 bis 1,8 Äquivalente NCO-Gruppen entfallen. Es ist auch möglich, einen hohen Polyisocyanatüberschuß
15 einzusetzen und nach Beendigung der Isocyanat-Additionsreaktion das überschüssige Polyisocyanat beispielsweise durch Destillation zu entfernen. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 40 und 150°C, vorzugsweise 45 bis 130°C, durchgeführt. Insbesondere im Falle
20 der Verwendung von verzweigten Reaktionspartnern für die Polyisocyanat-Komponente, d.h. von Verbindungen die im statistischen Mittel insgesamt mehr als zwei Carboxyl- und Hydroxylgruppen aufweisen, kann es hierbei zweckmäßig sein, die Isocyanats-Additionsreaktion nicht bis zum
25 vollständigen Umsatz, d.h. bis zum vorausberechneten NCO-Gehalt der Umsetzungsprodukte zu führen. So ist es beispielsweise möglich, die Reaktion zu einem Zeitpunkt abzubrechen, zu welchem im Reaktionsgemisch noch freie Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen neben freien
30 Isocyanatgruppen vorliegen. Dieser Abbruch der Reaktion kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man das nicht völlig ausreagierte Reaktionsgemisch sofort der Kettenverlängerungsreaktion gemäß vierter Reaktionsstufe, beispielsweise durch Eintragen des Reaktionsgemisches in eine wässrige Diaminlösung, unterzieht.
35

teilneutralisierten Umsetzungsprodukts mit den beispielhaft genannten Polyisocyanaten zum entsprechenden NCO-Präpolymeren. Bei dieser Umsetzung entstehen aus Hydroxyl-Gruppen Urethan-Gruppen und aus Carboxyl-Gruppen unter CO_2 -Abspaltung Amid-Gruppen, so daß ein NCO-Präpolymer entsteht, welches Amid-, Carboxylat- und gegebenenfalls Urethan-Gruppen enthält. Die Mengenverhältnisse werden bei dieser Umsetzung so gewählt, daß auf jedes Äquivalent an gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen (Carboxyl- und gegebenenfalls 10 Hydroxylgruppen) 1,1 bis 2, vorzugsweise 1,2 bis 2 und insbesondere 1,3 bis 1,8 Äquivalente NCO-Gruppen entfallen. Es ist auch möglich, einen hohen Polyisocyanatüberschuß einzusetzen und nach Beendigung der Isocyanat-Additionsreaktion das überschüssige Polyisocyanat beispielsweise 15 durch Destillation zu entfernen. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 40 und 150°C vorzugsweise 45 bis 130°C durchgeführt. Insbesondere im Falle der Verwendung von verzweigten Reaktionspartnern für die Polyisocyanat-Komponente, d.h. von Verbindungen die im 20 statistischen Mittel insgesamt mehr als zwei Carboxyl- und Hydroxylgruppen aufweisen kann es hierbei zweckmäßig sein, die Isocyanats-Additionsreaktion nicht bis zum vollständigen Umsatz, d.h. bis zum vorausberechneten NCO-Gehalt der Umsetzungsprodukte zu führen. So ist es beispielsweise möglich, 25 die Reaktion zu einem Zeitpunkt abzubrechen, zu welchem im Reaktionsgemisch noch freie Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen neben freien Isocyanatgruppen vorliegen. Dieser Abbruch der Reaktion kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man das nicht völlig ausreagierte Reaktions-30 gemisch sofort der Kettenverlängerungsreaktion gemäß vierter Reaktionsstufe, beispielsweise durch Eintragen des Reaktionsgemisches in eine wäßrige Diamin-Lösung, unterzieht.

- 18 -

Bei dieser Arbeitsweise, bei welcher nicht alle Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppen mit der Polyisocyanat-Komponente zur Reaktion gebracht werden wird vorzugsweise in einem Äquivalentverhältnis zwischen Isocyanatgruppen und gegenüber Isocyanat-

- 5 gruppen reaktionsfähigen Gruppen von 0,8 : 1 bis 1,2:1 gearbeitet, d.h. es ist auch denkbar die Polyisocyanat-Komponente in einer Menge einzusetzen, die einem Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen gegenüber Isocyanat-reaktiven Gruppen von kleiner als 1:1 entspricht, da die
- 10 Isocyanat-Additionsreaktion bei der Bildung der Präpolymeren nicht zu Ende geführt wird und durch diesen nur teilweisen Umsatz der eingesetzten Isocyanatgruppen auch bei einer unterschüssigen Menge an Polyisocyanat-Komponente sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt noch freie Isocyanatgruppen
- 15 aufweist. Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ein zu starker Anstieg der Viskosität des NCO-Präpolymeren und eine vorzeitige Vernetzung auch bei Verwendung von Verbindungen mit mehr als zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen mit Sicherheit
- 20 vermieden werden.

Bei einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens können als Polyisocyanat-Komponente in der dritten Verfahrensstufe auch teilblockierte Polyisocyanate bzw. Gemische aus mono-, di- und/oder polyfunktionellen Isocyanaten mit teil-

- 25 blockierten Polyisocyanaten zum Einsatz gelangen. Auch bei dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann durch geeignete Wahl der Funktionalität der Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen und/oder der Funktionalität der Polyisocyanat-Komponente (bezogen auf freie Isocyanatgruppen) sichergestellt werden, daß einerseits eine vorzeitige unerwünschte Viskositätserhöhung bzw. Ver-

netzung unterbleibt und andererseits Zwischenprodukte mit endständigen Isocyanatgruppen und außerdem blockierten Isocyanatgruppen, sowie bei nicht vollständiger Umsetzung gemäß oben gemachten Ausführungen mit freien Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppen erhalten werden. Geeignete teilblockierte Polyisocyanate sind insbesondere teilblockierte Polyisocyanate welche im statistischen Mittel pro Molekül 1,8-2,2 freie Isocyanatgruppen aufweisen, d.h. beispielsweise Triisocyanate mit einer blockierten und zwei unblockierten Isocyanatgruppen. Geeignete teilblockierte Polyisocyanate aufweisende Gemische sind insbesondere solche, welche entweder die zuletztgenannten teilblockierten Polyisocyanate oder aber auch monoblockierte Diisocyanate neben mono-, di- und/oder polyfunktionellen Polyisocyanaten enthalten, wobei die einzelnen Komponenten dieser Gemische so ausgewählt werden sollten, daß die mittlere NCO-Funktionalität (bezogen auf freie Isocyanatgruppen) zwischen 1,8 und 2,2 liegt. Bei Verwendung von gemäß dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten NCO-Präpolymeren im nachstehend beschriebenen vierten Reaktionsschritt können hochmolekulare Polyurethane erhalten werden, welche blockierte Isocyanatgruppen und gegebenenfalls Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppen aufweisen und daher durch den Einfluß von Hitze selbstvernetzende Systeme darstellen.

Geeignete Blockierungsmittel sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten monofunktionellen Blockierungsmittel für organische Polyisocyanate wie z.B. ϵ -Caprolactam, Phenole wie z.B. Phenol oder o-Kresol, Ketoxime wie z.B. Methyläthylketon-ketoxim oder C-H-acide Verbindungen wie Malonsäurediäthylester. Die Herstellung der teilblockierten

Polyisocyanate erfolgt unter Verwendung der oben beispielhaft genannten organischen Polyisocyanate nach bekannten Methoden der Isocyanatchemie.

Die nächste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht
5 nun in der Überführung der vorstehend beschriebenen NCO-Präpolymeren in die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte durch eine an sich bekannte Kettenverlängerungs- bzw. Vernetzungsreaktion. (Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter "Kettenverlängerung" sowohl eine echte Kettenverlängerung ohne Verzweigung als auch eine Verzweigung bzw. Vernetzung der Präpolymeren (Verwendung von höher als difunktionellen "Kettenverlängerungsmitteln") zu verstehen). Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird diese Kettenverlängerungsreaktion mit der gleichzeitigen Überführung des
10 Verfahrensprodukts in eine wässrige Dispersion kombiniert.
15

Die einfachste Methode hierzu besteht in der ausschließlichen Verwendung von Wasser als Kettenverlängerungsmittel. Dies bedeutet, daß das flüssige, bzw. in honigartiger Konsistenz vorliegende Präpolymer mit einer 0,2 bis 10-fachen Gewichts-
20 menge an Wasser verrührt wird. Für diesen Mischvorgang genügen einfache Laboratoriumsrührer, obwohl selbstverständlich auch der Einsatz von Dispergiermaschinen mit hohen Scherkräften ebenso wie die Zuhilfenahme nicht-mechanischer Dispergiermittel wie Ultraschallwellen extrem hoher Frequenz
25 möglich ist. Die Temperatur bei dem Mischvorgang liegt zwischen 1° und 180°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C. Dieser Prozeß kann durchaus auch unter Druck durchgeführt werden.

Die Kettenverlängerungsreaktion kann jedoch auch unter Verwendung von Gemischen aus Wasser und in Wasser löslichen Kettenverlängerungsmitteln erfolgen, wobei vorzugsweise Kettenverlängerungsmittel eingesetzt werden, welche gegenüber Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität aufweisen als Wasser. Es ist auch möglich, das NCO-Prepolymer in

- 21 -

Wasser zu dispergieren und das genannte Kettenverlängerungsmittel nach der erfolgten Dispergierung hinzuzufügen. Derartige Kettenverlängerungsmittel sind insbesondere ausschließlich primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisende Hydrazine oder Polyamine, vorzugsweise Hydrazine oder Diamine eines über 5 31, vorzugsweise zwischen 32 und 600 liegenden Molekulargewichts. Beispiele derartiger als Kettenverlängerungsmittel geeigneter Hydrazine oder Polyamine sind Hydrazin, Äthylendiamin, Di-10 Äthylentriamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 3,3,5-Trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexylamin oder 1,4-Diaminobutan. Weitere geeignete bifunktionelle Kettenverlängerungsmittel sind 15 in der DT-OS 1 495 847 oder in der DT-AS 1 237 306 beschrieben. Auch bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Wasser in einer 0,2 bis 10-fachen Gewichtsmenge, bezogen auf NCO-Präpolymer eingesetzt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Kettenverlängerungsreaktion unter Verwendung eines Gemisches aus Wasser und Polyaminen der genannten Art, welche zusätzlich noch durch 20 chemisch fixierte ionische Gruppen, vorzugsweise durch chemisch fixierte Sulfonatgruppen modifiziert sind. Ein derartiges ionisch modifiziertes Kettenverlängerungsmittel ist z.B. das N-(2-Aminoäthyl)-2-aminoäthansulfonsaure Natrium.

Auch die in der vierten Reaktionsstufe erfolgende Kettenverlängerungsreaktion kann unter Mitverwendung von Lösungsmitteln, in welchen das Präpolymer gelöst vorliegt, vorgenommen werden, obwohl es einer der wesentlichen Vorteile 25 des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß auf derartige

Lösungsmittel im Prinzip verzichtet werden kann. Die bei der Kettenverlängerungsreaktion gegebenenfalls einzusetzenden Lösungsmittel entsprechen den Lösungsmitteln, welche auch zur Herstellung der Präpolymere geeignet sind.

5

10

15

20

25

30

Eine weitere Möglichkeit der Kettenverlängerung der gemäß dritter Verfahrensstufe erhaltenen NCO-Präpolymeren kann auch nach den Prinzipien des in US-PS 3 756 992 bzw. des in der deutschen Patentanmeldung P 26 37 690.9 beschriebenen Verfahrens erfolgen und zwar dergestalt, daß man aus dem NCO-Präpolymer zunächst durch Reaktion mit vzw. Ammoniak oder primären Aminen wie z.B. Methylamin oder n-Butylamin Präpolymere mit endständigen Harnstoffgruppen herstellt und diese über die Zwischenstufe von Methyolgruppen aufweisenden Präpolymeren durch Umsetzung mit Formaldehyd verlängert oder mit Methyolgruppen aufweisenden Verbindungen der in US-PS 3 756 992 beschriebenen Art vernetzt. Auch die Umsetzung der NCO-Präpolymeren mit Methyolgruppen aufweisenden Verbindungen der in US-PS 3 756 992 genannten Art ohne vorhergehende Überführung der endständigen NCO-Gruppen in die entsprechenden Harnstoffgruppen zu endständigen Methyolgruppen aufweisenden Präpolymeren und deren anschließende thermische Behandlung gemäß US-PS 3 756 992 stellt einen gangbaren Weg der Kettenverlängerung bzw. Vernetzung der in der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen NCO-Präpolymeren dar. Auch bei der Kettenverlängerung gemäß diesen letztgenannten Varianten geht der Aufbau der hochmolekularen Polyadditionsprodukte bzw. die Herstellung der endständige Methyolgruppen aufweisenden Zwischenprodukte mit deren Dispergierung in Wasser einher. So geschieht vorzugsweise die Reaktion der NCO-Präpolymeren mit Ammoniak oder den

- 23 -

- beispielhaft genannten primären Aminen zu den entsprechenden endständige Harnstoffgruppen aufweisenden Präpolymeren in wäßrigem Milieu, so daß die Harnstoffgruppen aufweisenden Präpolymeren in Form wäßriger Dispersionen oder Lösungen anfallen. Diese als Dispersionen bzw. Lösungen in Wasser vorliegenden, endständige Harnstoffgruppen aufweisenden Präpolymeren werden dann entweder in wäßriger Phase mit Formaldehyd bzw. Formaldehyd abspaltenden Verbindungen wie z.B. Paraformaldehyd oder mit Methylolgruppen aufweisenden Verbindungen in der wäßrigen Phase zu endständigen Methylolgruppen aufweisenden Präpolymeren umgesetzt, deren Endverlängerung bzw. -Vernetzung vor und/oder während und/oder nach dem Entfernen des Wassers beispielsweise durch Verdunsten oder Verdampfen während der Herstellung von Flächengebilden aus den Dispersionen durch eine Wärmebehandlung bei 25 bis 180 °C erfolgt.
- Bei der Umsetzung der NCO-Präpolymeren mit Methylolgruppen aufweisenden Verbindungen ohne intermediäre Überführung der NCO-Präpolymeren in Harnstoffgruppen aufweisende Präpolymere erfolgt dieser Reaktionsschritt vorzugsweise in Abwesenheit von Wasser worauf sich die Dispergierung der Methylolgruppen aufweisenden Präpolymeren in Wasser anschließt und deren Weiterbehandlung wie oben ausgeführt erfolgt.
- Auch eine Kettenverlängerung der NCO-Präpolymeren gemäß den Prinzipien der DT-OS 2 543 091 ist prinzipiell möglich.

Für die verschiedenen Kettenverlängerungsreaktionen besonders gut geeignet sind NCO-Präpolymere, welche

- a) eine mittlere NCO-Funktionalität von 1,8 bis 2,2 vorzugsweise 2,
- b) eine Viskosität von 5 000 bis 150 000 cP bei 80°C,
- c) einen Gehalt an Carboxylatgruppen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-% und
- d) ein mittleres Molekulargewicht von unter 25.000 vorzugsweise unter 10.000 aufweisen.

Bei der Herstellung der NCO-Präpolymeren werden in den erfindungsgemäßen Reaktionsschritten 1 bis 3 Art 10 und Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien demzufolge vorzugsweise so gewählt, daß die erhaltenen NCO-Präpolymeren den genannten Kriterien entsprechen.

Die Herstellung von wässrigen Dispersionen der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte kann selbstverständlich auch 15 unter Mitverwendung externer Emulgatoren erfolgen, obwohl einer der Hauptvorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens darin zu sehen ist, daß auf die Verwendung von derartigen Emulgatoren verzichtet werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann selbstverständlich 20 auch unter Mitverwendung der an sich bekannten die NCO/OH-Reaktion beschleunigenden Katalysatoren erfolgen.

Das neue erfindungsgemäße Verfahren bringt gegenüber dem bekannten Lösungsmittelverfahren eine erhebliche Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute mit sich, da einerseits das Lösungs-

mittelvolumen und andererseits der energie- und zeitaufwendige Destillationsvorgang entfallen.

Bei der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugten Verwendung von ausschließlich difunktionellen Aufbaukomponenten entstehen die bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte der eingangs genannten allgemeinen Formeln.

Den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dispersionen stehen die verschiedensten Anwendungsgebiete offen. Sie lassen sich z.B. für die Lederzurichtung einsetzen oder können für die Beschichtung der unterschiedlichsten Materialien, besonders auch für die Textilbeschichtung, verwandt werden. Hier können sie als Kleb- oder Deckstrick Anwendung finden.
15 Auch sind Textilschaumbeschichtungen möglich. Bedeutende Anwendungsgebiete stellen ferner die Verwendung als Klebstoff oder als Lack dar.

Ganz besonders bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäß lösungsmittelfrei hergestellten Dispersionen für die Lederzurichtung sowie zur Herstellung von wässrigen Lacksystemen.

Beispiel 1-8

Diese Beispiele zeigen die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Mitverwendung von Aceton als Hilfslösungsmittel.

5 Ausgangsmaterialien:

Polyester I (PE I): Polyester aus Adipinsäure, Hexamethyleneglykol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol des Molekulargewichts 2.000 ;

10 Polyäther I (PA I): Polytetramethylenglykol des Molekulargewichts 2.000 ;

Hexamethylendiisocyanat (HDI) ;

Trimellitsäureanhydrid (TMA) ;

Aethylendiamin (ADA) ;

Triäthylamin (TAA) .

15 Allgemeine Versuchsbeschreibung:

In einem Dreihalskolben mit Metallschliffrührer, Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr, Kontaktthermometer und Tropftrichter wurde entwässerter Polyester bzw. Polyäther bei 80°C unter Röhren mit gemörsertem TMA versetzt.

20 Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei 120°C hatte sich eine klare Schmelze gebildet, die kein ungelöstes TMA ent-

hielt. Nach Abkühlen auf 60°C wurde zunächst TÄA und nach 15 Minuten HDI rasch zugegeben. Nach Aufheizen auf 110°C ließ man 2 Stunden bei dieser Temperatur reagieren. Das NCO-Präpolymere wurde in Aceton gelöst und mit einer acetoni-
 5 schen Lösung von ADA versetzt, wobei sich eine Emulsion bildete. Nach einer Nachrührzeit von 5 Minuten bei 56°C erfolgte unter intensivem Rühren die Zugabe von entionisiertem Wasser. Dispersionsbildung erfolgte durch Phasenumkehr, die nach Zugabe von ca. 40-70 % des Wassers eintrat. Aceton wur-
 10 de im Vakuum solange abdestilliert, bis sich die Gasphase stärker erwärmte.

In Tabelle 1 sind Versuchsbedingungen sowie Eigenschaften der Dispersionen angegeben.

Tabelle 1 Versuchsbedingungen sowie Eigenschaften der Dispersionen und Filme:

Beispiel Nummer: 1 2 3 4 5 6 7 8

Ausgangsstoffe (mol)

| | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Polyester I | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | - | - |
| Polyäther I | - | - | - | - | - | - | 0,1 | 0,1 |
| TMA | 0,02 | 0,025 | 0,03 | 0,035 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,04 |
| TÄA | 0,02 | 0,025 | 0,03 | 0,035 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,04 |
| HDI | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 |
| ADA | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 |
| Aceton 'ml: | 400 | 550 | 550 | 800 | 900 | 400 | 400 | 400 |

- 28 -

T a b e l l e 1 (Fortsetzung)

| Beispiel Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
|--------------|---|---|---|---|---|---|---|---|

Ausgangsstoffe (mol)

| | | | | | | | | |
|----------------------------|------|------|------|------|----------------|------|------|------|
| Wasser (ml) | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 |
| rel. Umschlag ^a | 0,61 | 0,52 | 0,53 | 0,72 | - ^e | 0,36 | 0,50 | 0,61 |

Dispersionseigenschaften

| | | | | | | | | |
|---|----|----|----|----|----|----|-----|----|
| Feststoffgehalt (Gew.-%) | 29 | 37 | 44 | 42 | 36 | 36 | 35 | 38 |
| η_{app} (m Pa s) bei 22°C ^b | 17 | 16 | 14 | 20 | 20 | 16 | 581 | 18 |

Stabilität ^c

| | | | | | | | | |
|---------------|----|----|----|-----|-----|-----|---|-----|
| nach 2 Tagen | ++ | ++ | ++ | +++ | +++ | +++ | - | +++ |
| nach 50 Tagen | - | + | + | ++ | ++ | +++ | | +++ |

Filmeigenschaften

| | | | | | | | | |
|-----------------------|---|---|---|---|---|---|-----|---|
| Aussehen ^d | t | t | t | t | t | t | t.R | t |
|-----------------------|---|---|---|---|---|---|-----|---|

a) Quotient aus dem Volumen des zugegebenen Wassers und dem Gesamtvolumen des Wassers bei der Phasenumkehr

b) Brookfield-Viskosimeter, 30 U/min, Messung am Tag der Dispersionsherstellung

- c) Kriterien für die Stabilität: +++ stabil, keine Sedimentation; ++ geringe Sedimentation; + starke Sedimentation; - Koagulation
 - d) t = transparent; R = Risse
- 5 e) Dispersionsbildung durch Fällung.

Beispiele 9-39

Diese Beispiele zeigen die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne Mitverwendung eines Hilfslösungsmittels und unter Kettenverlängerung der NCO-Präpolymeren mit Wasser.

10 Ausgangsmaterialien:

Wie Beispiele 1-8, sowie

Polyäther II (PA II): Polypropylenglykol des mittleren Molekulargewichts 1.025;

- 15 Zunächst wird überschüssiges Makroglykol mit endständigen OH-Gruppen mit TMA während 30 Minuten bei 100°C umgesetzt. Nach Neutralisation von 50 % der berechneten Carboxylgruppen des erhaltenen Umsetzungsprodukts mit TAA folgt durch Umsetzung mit überschüssigem HDI in der Schmelze bei 110°C die Bildung eines NCO-Präpolymeren; die Reaktionszeit beträgt hierbei 120 Minuten.

0000171

- 30 -

Bei Zugabe von Wasser zu dem NCO-Präpolymeren unter Abreaktion der überschüssigen NCO-Gruppen mit einem Teil des Wassers unter Kettenverlängerung erfolgt Dispersionsbildung.

Le A 18 179

- 31 -

Tabelle 2 Einfluß der Temperatur während des Dispergierens

Ausgangsstoffe (Mol):

| | |
|-------|------|
| PÄ II | 0,20 |
| TMA | 0,05 |
| TÄA | 0,05 |
| HDI | 0,30 |

Beispiel Nr. 9 10 11 12 13 14 15

Dispersionsbildung

| | | | | | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Wasser (g) | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 |
| Zugabegeschwindigkeit des Wassers (g/min) | 36,4 | 36,3 | 36,4 | 33,4 | 36,4 | 38,1 | 36,4 |
| Temp. (°C) | 30 ^{±1} | 41 ^{±1} | 50 ^{±1} | 60 ^{±1} | 70 ^{±1} | 70 ^{±1} | 80 ^{±1} |
| $\Delta (\text{NOO})_1$ (mol) ^a | 0,428 | 0,414 | 0,430 | 0,413 | 0,430 | 0,424 | 0,439 |
| $\Delta (\text{NOO})_2$ (mol) ^a | 0,013 | 0,024 | 0,039 | 0,088 | 0,063 | 0,099 | 0,097 |

Dispersionseigenschaften

| | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Feststoffgehalt (%) | 38,0 | 38,7 | 39,2 | 38,6 | 38,3 | 39,0 | 39,9 |
| η' (mPa s) ^b | 24 | 39 | 24 | 195 | 598 | 830 | 5700 |
| Stabilität ^c | | | | | | | |
| nach 14 Tagen | ++ | ++ | ++ | ++ | +++ | +++ | +++ |
| \bar{d}_T (µm) ^d | 0,307 | 0,259 | 0,309 | 0,296 | 0,263 | 0,292 | 0,208 |

Filmeigenschaften:

Sofort gegossene Filme

| | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|---|-----|
| Aussehen ^e | t,B | t | t | t | t | t | t,0 |
| G_{100} (N mm ⁻²) ^f | 0,176 | 0,227 | 0,265 | 0,339 | 0,328 | | |
| G_{300} (N mm ⁻²) ^f | 0,268 | 0,400 | 0,386 | 0,438 | 0,460 | | |

T a b e l l e 2 (Fortsetzung)

| Beispiel Nr. | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|----|-----|
| Nach 14 Tagen gegossene Filme | | | | | | | |
| Aussehen e | z.B. | t | t | t | t | t | t,0 |
| G_{100} (N mm ⁻²) ^f | 0,152 | 0,142 | 0,197 | 0,231 | 0,361 | | |
| G_{300} (N mm ⁻²) ^f | 0,262 | 0,218 | 0,290 | 0,317 | 0,508 | | |

a) $(\text{NCO})_1$ = umgesetzte NCO-Gruppen nach der ersten Reaktionsstufe (theor. Wert: 0,400 mol); $(\text{NCO})_2$ = umgesetzte NCO-Gruppen während des Dispergierens

b) Brookfield-Viskosität, 30 U/min, 20°C, Messung zwei Tage nach Dispersionsherstellung

c) Stabilität: +++ stabil, keine Sedimentation; ++ geringe Sedimentation; + starke Sedimentation; - Koagulation nach 14 Tagen oder früher

d) \bar{d}_T = mittl. Teilchendurchmesser

e) Aussehen: t = transparent mit geringen Blaseneinschlüssen; t,B = transparent mit deutlichen Blaseneinschlüssen; t,O = transparent mit welliger Oberfläche; t,k = transparent, etwas klebrig; nt = nicht transparent; k.F. = kein Film gegossen

f) Spannung bei 100 bzw. 300 % Dehnung

Tabelle 3 Einfluß der Temperatur während des Dispergierens

Ausgangsstoffe (mol):

| | |
|------|------|
| PÄ I | 0,10 |
| TMA | 0,04 |
| TAA | 0,04 |
| HDI | 0,16 |

| Beispiel Nr. | 16 | 17 | 18 |
|--------------|----|----|----|
|--------------|----|----|----|

Dispersionsbildung:

| | | | |
|---|------------|------------|------------|
| Wasser (g) | 355 | 355 | 355 |
| Zugabegeschwindigkeit des Wassers (g/min) | 23 | 27 | 27 |
| Temp. ($^{\circ}$ C) | 40 $^{+}1$ | 50 $^{+}1$ | 60 $^{+}1$ |
| Δ (NCO) ₁ (mol) | 0,221 | 0,226 | 0,221 |
| Δ (NCO) ₂ (mol) | 0,035 | 0,020 | 0,057 |

Dispersionseigenschaften:

| | | | |
|---------------------------|------|------|----------------|
| Feststoffgehalt (%) | 37,4 | 38,6 | 40,2 |
| η' (m Pa s) | 23 | 97 | Reste |
| Stabilität nach 14 Tagen | ++ | ++ | nicht bestimmt |
| dispergiertes Produkt (%) | 87,0 | 87,7 | nicht bekannt |

Filmeigenschaften

| | | | |
|---------------------------|-------|-------|------|
| Aussehen | t | t | k.F. |
| G_{100} (N mm $^{-2}$) | 0,885 | 0,861 | - |
| G_{300} (N mm $^{-2}$) | 1,280 | 1,277 | - |

0000171

- 34 -

Tabelle 4 Variation des Gehaltes an Trimellitsäureanhydrid

| Ausgangsstoffe (mol): | Beispiel Nr. | | | | | | | |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| PÄ II | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| TMA | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,08 |
| TÄA | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,08 |
| HDI | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 |
| Dispersionsbildung | | | | | | | | |
| Wasser (g) | 385 | 390 | 395 | 400 | 400 | 505 | 410 | 410 |
| Zugabegeschwindigkeit des Wassers (g/min) | 31 | 39 | 39 | 36 | 38 | 35 | 34 | 35 |
| Temp. (°C) | 50 ⁺ 1 |
| Δ (NCO) ₁ (mol) | 0,416 | 0,420 | 0,423 | 0,430 | 0,440 | 0,444 | 0,426 | 0,454 |
| Δ (NCO) ₂ (mol) | 0,047 | 0,031 | 0,027 | 0,039 | 0,036 | 0,034 | 0,049 | 0,045 |
| Dispersionseigenschaften | | | | | | | | |
| Feststoffgehalt (%) | 40,0 | 38,5 | 38,8 | 39,2 | 38,7 | 34,3 | 39,4 | 39,4 |
| η' (mPa s) | 20 | 24 | 46 | 24 | 36 | 46 | 95 | 97 |
| Stabilität nach 14 Tagen | - | + | ++ | ++ | ++ | +++ | +++ | +++ |
| ̄d _T (μm) | n.b. | 0,206 | 0,279 | 0,309 | 0,314 | 0,303 | 0,287 | 0,296 |

- 35 -

Tabelle 5 Variation des Gehaltes an Trimellitsäureanhydrid:

| Beispiel Nr. | 27 | 28 | 29 | 30 |
|--|------------|------------|------------|------------|
| Ausgangsstoffe (mol): | | | | |
| PA II | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| TMA | 0,03 | 0,05 | 0,06 | 0,07 |
| TAA | 0,03 | 0,05 | 0,06 | 0,07 |
| HDI | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| Dispersionsbildung | | | | |
| Wasser (g) | 355 | 355 | 355 | 355 |
| Zugabegeschwindigkeit des Wassers (g/min) | 22 | 27 | 12 | 14 |
| Temp. ($^{\circ}$ C) | 50 $^{+1}$ | 50 $^{+1}$ | 50 $^{+1}$ | 50 $^{+1}$ |
| Δ (NOO) ₁ (mol) | 0,225 | 0,236 | 0,227 | 0,238 |
| Δ (NOO) ₂ (mol) | 0,012 | 0,020 | 0,045 | 0,019 |
| Dispersionseigenschaften: | | | | |
| Feststoffgehalt (%) | 32,5 | 33,7 | 36,8 | 38,3 |
| η' (mPa s) | n.b. | 101 | 64 | 250 |
| Stabilität nach 14 Tagen | - | ++ | +++ | +++ |
| dispergiertes Produkt (%) | 62,1 | 66,4 | 79,8 | 69,3 |
| Filmeigenschaften: | | | | |
| Aussehen | t | t,k | t,k | t,k |

Tabelle 6 Variation des NCO-Überschusses

| Beispiel Nr. | 31 | 32 | 33 | 34 |
|--|------------|------------|------------|------------|
| Ausgangsstoffe (mol): | | | | |
| PÄ I ($\bar{M}_n = 2000$) | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| TMA | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| TÄA | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| HDI | 0,12 | 0,14 | 0,16 | 0,18 |
| Dispersionsbildung: | | | | |
| Wasser (g) | 355 | 355 | 355 | 505 |
| Zugabegeschwindigkeit des Wassers (g/min) | 32 | 32 | 23 | 41 |
| Temp. ($^{\circ}$ C) | 57 \pm 3 | 57 \pm 3 | 57 \pm 3 | 57 \pm 3 |
| Dispersionseigenschaften: | | | | |
| Feststoffgehalt (%) | 22,0 | 37,2 | 36,7 | 22,4 |
| η (mPa s) | 150 | 84 | 218 | 334 |
| Stabilität | + | +++ | ++ | + |
| dispergiertes Produkt (%) | 42,0 | 89,3 | 86,3 | 60,3 |
| Filmeigenschaften: | | | | |
| Aussehen | t,k | t | nt,R | nt,R |
| G_{100} (N mm $^{-2}$) | - | 0,444 | - | - |
| G_{300} (N mm $^{-2}$) | - | 0,589 | - | - |

0000171

- 37 -

Tabelle 7 Variation des NCO-Überschusses

| Beispiel Nr. | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ausgangsstoffe (mol) | | | | | |
| PA II | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| IMA | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| TXA | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| MDI | 0,24 | 0,28 | 0,30 | 0,32 | 0,36 |
| Dispersionsbildung: | | | | | |
| Wasser (g) | 380 | 390 | 400 | 400 | 410 |
| Zugabegeschwindigkeit des Wassers (g/min) | 36 | 36 | 36 | 38 | 29 |
| Temp. (°C) | 50 ^{±1} |
| Δ (NCO) ₁ (mol) | 0,413 | 0,429 | 0,430 | 0,439 | 0,445 |
| Δ (NCO) ₂ (mol) | 0,020 | 0,012 | 0,039 | 0,017 | 0,046 |
| Dispersionseigenschaften: | | | | | |
| Feststoffgehalt (%) | 37,9 | 38,5 | 39,2 | 39,0 | |
| η' (mPa s) | 47 | 27 | 24 | 36 | 61 |
| \bar{d}_T (μm) | 0,318 | 0,337 | 0,309 | 0,278 | 0,253 |
| Filmeigenschaften: | | | | | |
| Aussehen | t,k | t | t | t | t,R |

In den nachfolgenden Beispielen 40-45 wurden neben den bereits genannten Ausgangsmaterialien folgende Ausgangsmaterialien eingesetzt:

- 5 Polyester II (PE II): Phthalsäure-Äthylenglykol-Polyester des Molekulargewichts 2000 und der OH-Zahl 56;
- 10 Polyester III (PE III): Phthalsäure-Adipinsäure-Äthylen-glykol-Polyester des Molekulargewichts 1750 und der OH-Zahl 64;
- Polyester IV (PE IV): Adipinsäure-Butandiol(1,4)-Polyester des Molekulargewichts 2250 und der OH-Zahl 50;
- 15 Polyester V (PE V): Adipinsäure-Hexamethylenglykol-Neopentyl-glykol-Polyester des Molekulargewichts 1700 und der OH-Zahl 66;
- 20 Polyäther III (PÄIII): propoxyliertes Bisphenol A des Molekulargewichts 550;
- 25 Polyäther IV (PÄIV): Monohydroxypolyäther des Molekulargewichts 2150 durch Alkoxylierung von n-Butanol, wobei zunächst eine Propoxylierung und anschließend eine Äthoxylierung durchgeführt wird und wobei der Anteil des Propylenoxids 17 Gew.-% und der Anteil des Äthylenoxids 83 Gew.-% bezogen auf Gesamtmenge der Alkylenoxide ausmacht;

- 39 -

Trimethylolpropan (TMP)

Isophorondiisocyanat (IPDI).

Beispiel 40

- 0,3 Mol PE II
5 0,2 Mol PE III
0,26 Mol PÄ III
0,16 Mol TMP
0,6 Mol TMA
0,6 Mol TÄA
10 1,8 Mol HDI
1,6 Mol NH₃ (N.H₃/NO - Molverhältnis = 1:1)
3780 g entionisiertes Wasser (entsprechend einem Feststoffgehalt des erhaltenen Dispersion von '30 Gew.-%)

Das entwisserte Gemisch aus PE II, PE III, PÄ III und TMP wird mit dem TMA versetzt und bei 120-130°C gerührt, bis eine klare Schmelze entsteht. Man kühlt dann auf 80°C ab, gibt das TÄA zu und röhrt 15 Minuten nach. Anschließend gibt man HDI zu und röhrt bei 80-90°C, bis ein NCO-Wert von 4,2 % erreicht ist. In das so erhaltene Prepolymer röhrt man bei 70-80°C eine Lösung des NH₃ in der Hälfte des Dispergierwassers ein und gibt, sobald das Produkt homogen ist, das restliche Wasser zu. Es entsteht eine dünnflüssige, kolloidale Dispersion, die mehr als 2 Monate lagerstabil ist. pH-Wert = 7,7. Auslaufzeit (Ford D₄) = 17 sec.

- 40 -

Eine Probe der Dispersion wurde mit einem Melamin-Formaldehyd-Harz vom Typ des Hexamethoxymethylmelamins versetzt (15 Gew.-% bezogen auf Feststoff) und auf einem phosphatisierten Blech bei 160°C eingebrannt. Es entstand 5 ein klarer, farbloser, glänzender, harter Überzug, der gegen organische Lösungsmittel, wie Xylol, ÄGA oder Aceton beständig ist und lediglich von DMF oberflächlich angelöst wird. Nach 24stündiger Wasserlagerung zeigte der Film keine Trübung.

10 Beispiel 41

Ausgangsmaterialien:

0,2 Mol PE II

0,3 Mol PE III

0,26 Mol PÄ III

15 0,16 Mol TMP

0,45 Mol TMA (entsprechend 1,3 Gew.-% COO⁻ im dispergierten Feststoff)

0,45 Mol TÄA

1,8 Mol HDI

20 1,4 Mol NH₃ (NH₃/NCO = 0,88)

1550 g entionisiertes Wasser (entsprechend einer 50 Gew.-%igen Dispersion)

Herstellungsverfahren: wie Beispiel 40

Dispersion: hochviskos (η = 6000 cP), weiß mit starkem Tyndall-Effekt
25 kein NH₃-Geruch, pH = 6,3

Film: (eingebrannt bei 160°C, mit 15 % des Melamin-Formaldehyd-Harzes aus Beispiel 40): hart, klar, farblos, entspricht Beispiel 40.

Beispiel 42

5 0,5 Mol PE IV
0,5 Mol PA III
0,6 Mol TMA
0,6 Mol TAA
1,8 Mol HDI
10 1,6 Mol NH₃
440 g entionisiertes Wasser (entsprechend einer 30 %igen Dispersion)

Verfahren: wie Beispiel 40
Dispersion: dünnflüssig, nahezu kolloidal; 1 Monat lagerstabil;
15 Film: (eingebrannt bei 160°C, mit 10 Gew.-% des Melamin-Formaldehyd-Harzes aus Beispiel 40): farblos, geringere Härte als in den Beispielen 40 und 41.

20 Beispiel 43

1 Mol PE V
0,6 Mol TMA
0,6 Mol TAA
1,8 Mol HDI
25 1,6 Mol NH₃
5140 g entionisiertes Wasser (entsprechend einer 30 Gew.-%igen Konzentration)

- 42 -

Verfahren: wie Beispiel 40
Dispersion: dünnflüssig, nahezu kolloidal, lagerstabil
Film: entspricht Beispiel 42.

Beispiel 44

5 1 Mol PE V
0,6 Mol TMA
0,6 Mol TAA
1,8 Mol IPDI
1,6 Mol NH₃

10 5370 g entionisiertes Wasser (entsprechend einer 30 %igen Dispersion).

Verfahren: wie Beispiel 40
Dispersion: dünnflüssig, nahezu kolloidal, lagerstabil
Film: entspricht Beispiel 42.

15 Beispiel 45

0,97 Mol PE V
0,06 Mol PAIV (entsprechend 4,7 Gew.-% Äthylenoxid im Feststoff)
0,3 Mol TMA (entsprechend 0,6 Gew.-% COO⁻ im Feststoff)
0,3 Mol TAA
20 1,8 Mol HDI
1,6 Mol NH₃
5120 g entionisiertes Wasser (entsprechend einer 30 %igen Dispersion)

0000171

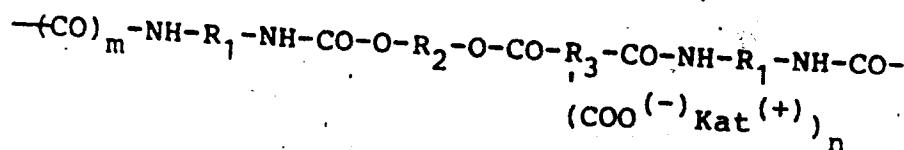
- 43 -

Verfahren: wie Beispiel 40
Dispersion: dünnflüssig, weiß mit Tyndall-Effekt
Film: entspricht Beispiel 42.

Patentansprüche

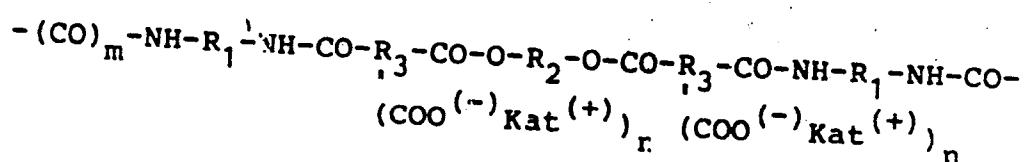
1. Überwiegend lineare, Carboxylat- und Amid-Gruppen aufweisende Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten der Formeln

5



oder

10



in welcher

m für 0 oder 1 steht,

n für 1 oder 2 steht,

15

R_1 für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem organischen Diisocyanat erhalten wird,

R_2 für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem gegebenenfalls Äther- oder Estergruppen aufweisenden Glykol bzw. Glykol-Gemisch

20

- 45 -

eines (mittleren) Molekulargewichts zwischen 62 und
10.000 erhalten wird,

R₃ für einen Rest steht wie er durch Entfernung der
Carboxylgruppen aus einer organischen Tri- oder
5 Tetracarbonsäure erhalten wird und

Kat⁽⁺⁾ für ein Alkali- oder ein sich aus einem tert.
Amin ableitenden Kation steht.

2. Polyisocyanat-Additionsprodukte gemäß Anspruch 1, gekenn-
zeichnet durch einen Gehalt an Carboxylatgruppen von 0,1
10 bis 5 Gew.-%.

3. Verfahren zur Herstellung von überwiegend linearen
Carboxylat-, Amid- und gegebenenfalls Urethangruppen
aufweisenden Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten
durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit
15 Carboxylatgruppen, freie Carboxylgruppen und gegebenen-
falls Hydroxylgruppen aufweisenden Polyestern sowie
gegebenenfalls weiteren im Sinne der Isocyanat-Poly-
additionsreaktion mindestens difunktionellen Verbindungen
mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasser-
20 stoffatomen zu einem endständige Isocyanatgruppen auf-
weisenden Prepolymeren und anschließende Kettenver-
längerung dieser Prepolymeren, dadurch gekennzeichnet,
daß

1. man eine Polyhydroxylkomponente, welche entweder aus einem
25 oder mehreren Glykolen des (mittleren) Molekulargewichts 62 bis
10.000 oder einem Alkoholgemisch einer mittleren OH-
Funktionalität von 1,8-3,0, welches einwertige Alkohole
des Molekulargewichtsbereichs 32-5.000 und/oder zwei-
wertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs

62-10.000 und/oder höherfunktionelle Alkohole des
Molekulargewichtsbereichs 92-10.000 enthalten kann,
besteht, mit intramolekularen Tricarbonsäuremono-
anhydriden oder intramolekularen Tetracarbonsäure-
5 monoanhydriden unter Ringöffnung der Anhydridgruppe
in solchen Mengen umsetzt, daß pro Hydroxylgruppe
der Polyhydroxylkomponente 0,05 bis 1 Anhydridgruppen
vorliegen,

2. man die Carboxylgruppen des gemäß Reaktionsschritt 1)
10 erhaltenen Umsetzungsprodukts so mit einer anorganischen
oder organischen Base teilneutralisiert, daß im
statistischen Mittel pro Mol des Umsetzungsprodukts
0,1-4 Mol Carboxylatgruppen und insgesamt 1,8 - 3,8
Mol Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen vor-
15 liegen,
 3. man das gemäß Reaktionsschritt 2) erhaltene Carboxylat-,
Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisende
Reaktionsprodukt mit einer Polyisocyanatkomponente zu
einem Carboxylat-, Amid- und gegebenenfalls Urethangruppen
20 aufweisenden Prepolymeren mit endständigen Isocyanat-
gruppen umsetzt und
 4. man schließlich das gemäß Reaktionsstufe 3) erhaltene
NCO-Polymeren einer an sich bekannten Kettenver-
längerungsreaktion unterzieht.
- 25 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
man zur Kettenverlängerung gemäß Reaktionsschritt 4) das
NCO-Polymeren mit Wasser zur Reaktion bringt.

- 47 -

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Kettenverlängerungsreaktion gemäß Reaktionsschritt 4) das NCO-Prepolymere mit mindestens zwei primäre und/ oder sekundäre Aminogruppen aufweisenden Polyaminen oder Hydrazinen zur Reaktion bringt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Kettenverlängerung gemäß Reaktionsschritt 4) das NCO-Prepolymere durch Reaktion mit Ammoniak oder einem primären Monoamin in ein endständige Harnstoffgruppen aufweisendes Prepolymer überführt und dieses dann anschließend mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd-Derivaten kettenverlängert.
10
7. Verfahren gemäß Anspruch 3-6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kettenverlängerungsreaktion in Gegenwart überschüssiger Mengen an Wasser unter gleichzeitiger Bildung einer Dispersion des Polyisocyanat-Polyadditionsprodukts durchführt.
15



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.) |
|--|---|---|---|
| | <p><u>FR - A - 2 253 039 (BAYER)</u></p> <p>* Seite 23; Patentansprüche 1,2; Seite 5, Zeile 19 bis Seite 6, Zeile 18; Seite 7, Zeilen 8-19; Seite 8, Zeilen 23-29; Seite 9, Zeilen 26-38 *</p> <p>-----</p> | 1-7 | C 08 G 18/42 C 08 G 18/34 |
| RECHERCHIERTE SACHGEBIET (Int.Cl.) | | | |
| C 08 G 18/08 C 08 G 18/42 C 08 G 18/46 C 08 G 18/34 | | | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | X: von besonderer Bedeutung | A: technologischer Hintergrund | O: nichtschriftliche Offenbarung |
| | P: Zwischenliteratur | T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | E: konsolidierende Anmeldung |
| | D: in der Anmeldung angeführtes Dokument | L: aus andern Gründen angeführtes Dokument | |
| | &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | |
| Recherchenort Den Haag | Abschlußdatum der Recherche 28-08-1978 | Prüfer | VAN PUYMBROEK |