(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 017 385 A1** 2007.10.25

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 017 385.6**
(22) Anmeldetag: **11.04.2006**
(43) Offenlegungstag: **25.10.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 18/08*** (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

(71) Anmelder:
Bayer MaterialScience AG, 51373 Leverkusen, DE

(74) Vertreter:
COHAUSZ & FLORACK, 40211 Düsseldorf

(72) Erfinder:
Gertzmann, Rolf, Dr., 51377 Leverkusen, DE; Irle, Christoph, Dr., Sant Just Desvern, ES; Roschu, Rolf, 47877 Willich, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE10 2005 019397 A1
DE 199 30 961 A1
EP 08 01 086 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Wässrige Polyurethandispersionen mit verbesserter Lagerstabilität**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft wässrige Polyurethandispersionen mit hohem Hartsegmentanteil und verbesserter Lagerstabilität, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie daraus hergestellte Beschichtungsmittel.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wässrige Polyurethadispersionen mit hohem Hartsegmentanteil und verbesserter Lagerstabilität, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie daraus hergestellte Beschichtungsmittel.

[0002] Mit dem Ziel die Emissionen organischer Lösemittel zu senken, werden zunehmend wässrige Beschichtungsmittel anstelle lösemittelhaltiger Systeme eingesetzt. Eine wichtige Klasse wässriger Lackbindemittel sind die bereits im Stand der Technik umfassend beschriebenen Polyurethandispersionen. Prinzipiell ist es möglich sowohl nach dem Aceton- als auch nach dem Prepolymermischverfahren lösemittelfreie Polyurethandispersionen (im folgenden PUD genannt) zu erhalten.

[0003] In vielen Polyurethanen findet sich N-Methylpyrrolidon (NMP) als Lösemittel, da es gegenüber Isocyanatgruppen unreaktiv ist und somit geeignet ist die Viskosität beim Prepolymeraufbau zu reduzieren. Darüber hinaus ist NMP in der Lage die vielfach in der PUD-Chemie verwendete hochschmelzende Dimethylolpropionsäure zu lösen. Durch die Verwendung von NMP wird gewährleistet, dass ausreichend viele hydrophile Zentren in Form von Carboxylat-Gruppen in ökonomisch vertretbarer Reaktionszeit in das Polyurethan-Gerüst eingebaut werden. Allerdings hat sich gezeigt, dass NMP als fruchtschädigende Substanz einzustufen ist und somit ein Ersatz für dieses Lösungsmittel erforderlich ist.

[0004] Versuche NMP quantitativ durch destillativ entfernbare Lösungsmittel wie Aceton oder Methylethylketon bei der Herstellung ionisch hydrophilierter Polyurethandispersionen mit Diolgehalten, bezogen auf Diole mit mittleren Molgewichten M_n von 62 g/mol bis 500 g/mol, von größer 5 Gew.-% und Hartsegmentgehalten von 55 bis 85 Gew.-% zu ersetzen, haben zu Produkten mit unzureichender Lagerstabilität geführt, wenn auf das krebserregende Hydrazin im Kettenverlängerungsschritt verzichtet wurde. Hydrazin wird vielfach in der Synthese von sowohl NMP-haltigen als auch lösemittelfreien Polyurethandispersionen verwendet, um eine verbesserte Vergilbungsbeständigkeit der daraus erhaltenen Beschichtungen zu realisieren. Eine Stabilisierung der Dispersionpartikel, insbesondere von Dispersionspartikeln aus sehr harten Polyurethanen durch Hydrazin wurde bisher nicht beobachtet.

[0005] In der EP-A 801 086 werden FDA konforme Polyurethandispersionen beansprucht, die keine freien Amine aufweisen. Dies wurde erreicht, indem isocyanatgruppenfunktionelle (NCO)-Prepolymere mit Mono- und Polyaminen kettenverlängert wurden. Die zur Herstellung der Dispersion notwendigen NCO-Prepolymere enthalten 0,1 bis 5,0 Gew.-% Diole mit OH-Zahlen zwischen 111 und 1250 und weisen nach der Kettenverlängerung nur geringe Härten auf, die den Anforderungen in vielen Bereichen, wie z.B. der Lackierung von Fußbodenbelägen nicht genügen.

[0006] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung von ionisch hydrophilierten Polyurethandispersionen, die lösemittel- und NMP-frei sind, ohne Hydrazin hergestellt werden und eine Lagerstabilität von mindestens 6 Wochen bei 40°C aufweisen. Darüber hinaus sollten die Beschichtungsmittel, basierend auf den erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen, und die daraus hergestellten Beschichtungen ebenso gute Beständigkeiten gegen Chemikalien und Wasser sowie Härten über 90 Pendelsekunden aufweisen.

[0007] Überraschenderweise konnte diese Aufgabe durch Einsatz gegenüber Isocyanaten monofunktioneller Komponenten wie Monoalkohole mit mittleren Molgewichten M_n von 32 g/mol bis 145 g/mol und/oder Monoaminen g) mit mittleren Molgewichten M_n von kleiner 147 g/mol gelöst werden.

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit wässrige Polyurethandispersionen (I) enthaltend als Aufbaukomponenten

a) Polyisocyanate,
b) Polyole mit mittleren Molgewichten M_n von 500 g/mol bis 6000 g/mol,
c) Polyole mit mittleren Molgewichten M_n von 62 g/mol bis 500 g/mol,
d) Verbindungen, die eine ionische Gruppe oder eine zur Ausbildung einer ionischen Gruppe befähigte Gruppe enthalten,
e) Polyamine mit mittleren Molekulargewichten M_n unter 500 g/mol, ausgenommen Hydrazin, sowie
f) Monoalkohole) mit mittleren Molgewichten M_n von 32 g/mol bis 145 g/mol und/oder
g) Monoaminen mit mittleren Molgewichten M_n von kleiner 147 g/mol,

wobei der Anteil an f) und/oder g) mindestens 0,4 bis 1,6 Gew.-%, bevorzugt 0,4 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,1 Gew.-%, der Anteil der Komponente c) größer 5,5 Gew.-% beträgt und der Hartseg-

mentanteil der Polyurethan-Dispersion zwischen 55 bis 85 Gew.-% liegt.

[0009] Bevorzugt enthält das Harz der erfindungsgemäßen Polyurethandispersion (I) einen Gehalt an Komponente c) von 5 bis 22 Gew.-%, bevorzugt von 7 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 9 bis 17 Gew.-% und einen Hartsegmentgehalt (HS) von 55 bis 85 Gew.-%, bevorzugt von 58 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt von 60 bis 75 Gew.-%, wobei die Isocyanatmenge bezogen auf die Feststoffmenge 35 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 38 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 48 Gew.-% beträgt. Die Säurezahl des Festharzes liegt zwischen 11 und 30 mg KOH/g Festharz, bevorzugt zwischen 13 und 28 mg KOH/g Festharz und besonders bevorzugt zwischen 15 und 27 mg KOH/g Festharz.

[0010] Der Hartsegmentgehalt berechnet sich wie folgt:

$$HS = \frac{100 * [\sum \text{Masse (a, c, d, e, f, g)}]}{\sum \text{Masse (a, b, c, d, e, f, g)}}$$

[0011] Die erfindungsgemäße Polyurethandispersion enthält maximal 0,9 Gew.-%, bevorzugt maximal 0,5 Gew.-% an organischen Lösungsmitteln. Die erfindungsgemäße Polyurethandispersion ist darüber hinaus frei von N-Methylpyrrolidon (NMP).

[0012] Als Komponente a) sind die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzten Polyisocyanate geeignet, wie beispielsweise Diisocyanate der Formel $R^1(NCO)_2$, wobei R^1 für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele für bevorzugte Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol oder α,α,α',α'-Tetra-methyl-m- oder p-xylylendiisocyanat sowie Mischungen der genannten Diisocyanate. Besonders bevorzugte Diisocyanate sind 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat) und 4,4'-Diisocyanatodi-cyclohexylmethan.

[0013] Gegebenenfalls können kleine Mengen von z.B. drei- und/oder höherwertige Isocyanate eingesetzt werden, um somit einen gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrad des Polyurethans zu gewährleisten. Die Menge des einzusetzenden Polyisocyanats richtet sich nach seiner Funktionalität und ist so zu bemessen, dass das NCO-Prepolymer noch rührbar und dispergierbar bleibt. Derartige Isocyanate werden z.B. erhalten, indem zweiwertige Isocyanate derart miteinander umgesetzt werden, dass ein Teil ihrer Isocyanatgruppen zu Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Uretdion- oder Carbodiimidgruppen derivatisiert werden. Auch solche über ionische Gruppen hydrophilierte Polyisocyante, wie sie üblicherweise als Vernetzer in wässrigen Zweikomponenten-(2K)-PUR-Lacken eingesetzt werden, sind geeignet. Beispiele für solche Isocyanate sind in der EP-A 510 438 beschrieben, in welcher Polyisocyanate mit OH-funktionellen Carboxylverbindungen umgesetzt werden. Hydrophilierte Polyisocyanate werden weiterhin durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, die schwefelsaure Gruppen tragen erhalten. Derartige Polyisocyanate können hohe Funktionalitäten, z.B. von mehr als 3 aufweisen.

[0014] Geeignete polymere Polyole b) weisen einen Molgewichtsbereich (M_n) von 500 bis 6000 g/mol, bevorzugt von 500 bis 3000 g/mol und besonders bevorzugt von 650 bis 2500 g/mol auf. Die OH-Funktionalität beträgt mindestens 1,8 bis 3, bevorzugt 1,9 bis 2,2 und besonders bevorzugt 1,92 bis 2,0. Es handelt sich bei den Polyolen zum Beispiel um Polyester, Polyether auf Basis von Propylenoxid und/oder Tetrahydrofuran, Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyacetale, Polyolefine, Polyacrylate und Polysiloxane. Bevorzugt werden Polyester, Polyether, Polyestercarbonate und Polycarbonate eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Polyester, Polyether, Polyestercarbonate und Polycarbonate mit OH-Funktionalitäten zwischen 1,92 und 2,0. Mischungen der beschriebenen polymeren Polyole b) sind ebenfalls geeignet.

[0015] Zusätzlich können in Abmischung mit den genannten Polyolen b) auch fettsäurehaltige Polyester b1) eingesetzt werden, die durch Ver- oder Umesterungsprodukt(e) von trocknenden und/oder nicht-trocknenden Fettsäuren bzw. Ölen mit mindestens bifunktionellen Polyolverbindungen erhalten werden, wie sie z.B. in der EP-A 0 017 199 (S. 10, Z. 27 bis S. 11, Z. 31) beschrieben sind. Als Polyolverbindungen werden bevorzugt tetrafunktionelle Hydroxylkomponenten wie z.B. Pentaerythritol verwendet.

[0016] Als Polyol b1) ebenfalls geeignet ist partiell dehydratisiertes Ricinusöl, das durch thermische Belastung von Ricinusöl unter saurer Katalyse erhalten wird und in der EP-A 0 709 414 (S. 2, Z. 37–40) beschrieben ist.

[0017] Ebenfalls als Polyole b1) geeignet sind solche, die in der DE-A 199 30 961 (S. 2, Z. 46–54; S. 2, Z. 67 bis S. 3, Z. 3) offenbart werden. Dort werden aliphatische und cycloaliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ölsäure, Laurinsäure, Linolsäure oder Linolensäure mit Ricinusöl in Gegenwart von Glycerin umgesetzt.

[0018] Weiterhin sind als Polyole b1) Umesterungsprodukte von Ricinusöl mit einem anderen oder mehreren anderen Triglyceriden geeignet. Dabei wird die molare Zusammensetzung der Mischung so berechnet, dass die mittlere OH-Funktionalität des Endprodukts 2 beträgt.

[0019] Besonders bevorzugt als Komponente b1) sind im statistischen Mittel bezüglich der OH-Gruppen bisfunktionelle, fettsäurehaltige Komponenten, die Glycerin- oder Trimethylolpropaneinheiten enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Umesterungsprodukte mit mittleren OH-Funktionalitäten von 2 aus Ricinusöl mit einem weiteren, von Ricinusöl verschiedenen Öl. Die fettsäurehaltigen Polyester b1) werden bevorzugt mit Polyolen b), die ein M_n von 650 bis 2500 g/mol und OH-Funktionalitäten von 1,9 bis 2 aufweisen, eingesetzt. Die fettsäurehaltigen Polyester b1) werden besonders bevorzugt mit Polyolen b), die ein M_n von 650 bis 2500 g/mol, OH-Funktionalitäten von 1,92 bis 2 aufweisen und aus der Gruppe der Ester, Ether, Carbonate oder Carbonatester ausgewählt sind, eingesetzt.

[0020] Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Polyurethandispersion (I) nur die Komponente b) in Mengen von 15 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 42 Gew.-% und besonders bevorzugt von 25 bis 40 Gew.-% bezogen auf (I).

[0021] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße Polyurethandispersion (I) die Komponenten b) und b1), wobei deren Gesamtmenge maximal 45 Gew.% beträgt, gemessen an der gesamten Harzmenge aus den Komponenten a) bis g) und die Menge an Komponente b1), bezogen auf die gesamte Harzmenge der Polyurethandispersion (I), 10 bis 30 Gew.-% bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%. Die Menge an Komponente b) beträgt dann bezogen auf die gesamte Harzmenge des Polyurethandispersion I) 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%.

[0022] Niedermolekulare Polyole c) mit einem Molekulargewichtsbereich (M_n) von 62 bis 500 g/mol, bevorzugt 62 bis 400 g/mol und besonders bevorzugt 90 bis 300 g/mol sind die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzten bifunktionellen Alkohole, wie z.B. Etandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 3-Methyl-pentandiol-1,5, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexan-1,4-dimethanol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 2-Ethyl-3-propylpentandiol, 2,4-Dimethylpentandiol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Ethersauerstoff enthaltende Diole, wie z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylen-, Polypropylen- oder Polybutylenglykole, N-substituierte Ethanolamine sowie Mischungen dieser Produkte. Bevorzugte Polyole c) sind 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 3-Methylpentandiol-1,5, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexan-1,4-dimethanol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol sowie N-substituierte Ethanolamine. Ganz besonders bevorzugte Polyole c) sind 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol sowie N-substituierte Ethanolamine.

[0023] Tri- und höherfunktionelle Alkohole des angegebenen Molekulargewichtsbereichs können anteilig in der Menge mitverwendet werden, dass die Polymerlösung rührbar bleibt. Zu solchen Komponenten zählen Trimethylolpropan, Glycerin, sowie Pentaerythritol.

[0024] Zusätzlich können in Abmischung mit den genannten Polyolen c) auch fettsäurehaltige Polyester c1) mit Molgewichten < 500 g/mol eingesetzt werden, die durch Ver- oder Umesterungsprodukt(e) von trocknenden und/oder nicht-trocknenden Fettsäuren bzw. Ölen mit mindestens bifunktionellen Polyolverbindungen erhalten werden, wie sie z.B. in der EP-A 0 017 199 (S. 10, Z. 27 bis S. 11, Z. 31) beschrieben sind. Als Polyolverbindungen werden bevorzugt tri- und tertafunktionelle Hydroxylkomponenten wie z.B. Trimethylolethan, Trimethlyolpropan, Glycerin oder Pentaerythritol verwendet.

[0025] Die Mengen der Komponenten c) und c1) werden so bemessen, dass deren Summe gemessen am Harz der Polyurethandispersion (I) 5 bis 22 Gew.-%, bevorzugt, 7 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 9 bis 17 Gew.-% beträgt. Das Verhältnis von c) zu c1) reicht von 100 : 0 bis 20 : 80, bevorzugt von 100 : 0 bis 30 : 70 und besonders bevorzugt von 100 : 0 bis 40 : 60.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform wird lediglich die Komponente c) in Mengen von 5 bis 22 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 9 bis 17 Gew.-%, gemessen am Harz der Polyurethandispersion (I), verwendet.

[0027] Als Komponente d) sind niedermolekulare Verbindungen, die ionische Gruppen enthalten oder zur Ausbildung einer ionischen Gruppe befähigt sind, geeignet, wie z.B. Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, Umsetzungsprodukte von (Meth-)acrylsäure und Polyaminen (z.B. DE-A-19 750 186, S. 2, Z. 52–57) oder Sulfonatgruppen enthaltende Polyolkomponenten wie z.B. das propoxylierte Addukt von Natriumhydrogensulfit an 2-Butendiol oder die in der EP-A 0 364 331 (S. 6, Z. 1–6) beschriebenen, aus Salzen der Sulfoisophthalsäure aufgebauten Polyester. Bevorzugt sind carboxylsäuregruppenhaltige Komponenten. Besonders bevorzugt ist die Dimethylolpropionsäure.

[0028] Als Neutralisationskomponenten für die anionischen Dispersionen eigenen sich die dem Fachmann bekannten tertiären Amine, Ammoniak sowie Alkalihydroxide.

[0029] Bevorzugt enthält das NCO-Präpolymer keine nichtionischen Hydrophilierungsmittel.

[0030] Als Kettenverlängerer e) kommen Polyamine mit einem Molgewicht M_n unter 500 g/mol in Frage, wie z.B. Ethylendiamin, 1,2 Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6 Hexamethylendiamin, 2-Methyl-pentandiamin-1,5, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Piperazin, N^2-Methyldiethylentriamin oder Diethylentriamin. Bevorzugt sind die Diamine Ethylendiamin, 2-Methylpentandiamin-1,5 oder Isophorondiamin.

[0031] Als Komponente f) kommen monofunktionelle Alkohole mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12, besonders bevorzugt 1–8 Kohlenstoffatomen in Betracht. Hierzu zählen beispielsweise Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, primäres Butanol, sekundäres Butanol, n-Hexanol und dessen Isomere, 2-Ethylhexylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonobutylether 1-Octanol, 1-Dodecanol, 1-Hexadecanol, Laurylalkohol sowie Stearylalkohol. Als bevorzugte Komponenten f) gelten Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, primäres Butanol, sekundäres Butanol, n-Hexanol und dessen Isomere, 2-Ethylhexylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykol-monomethylether, Ethylenglykolmonobutylether und Diethylenglykolmonobutylether. Als besonders bevorzugte Komponenten f) gelten n-Butanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexylalkohol, Ethylenglykolmonobutylether oder Ethylenglykolmonomethylether.

[0032] Als Monoamine g) kommen solche in Frage, die ein Molgewicht unter 147 g/mol aufweisen, wie z.B. Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, Diethylamin, Propylamin, n-Butylamin, Dibutylamin, 2-Aminobutan, 1-Aminopentan, 2-Aminopentan, Ethanolamin, Diethanolamin, 1-Amino-2-propanol, 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-Butanol, 5-Amino-1-pentanol. Zu den bervorzugte Monomamine g) zählen n-Butylamin, 2-Aminobutan, 1-Aminopentan, 2-Aminopentan, Ethanolamin oder Diethanolamin. Ganz besonders bevorzugte Komponenten g) sind n-Butylamin oder Diethanolamin.

[0033] Als Lösungsmittel zur Herstellung der Polyurethandispersion I) kommen solche in Frage, die bei Normaldruck unterhalb von 100°C sieden, keine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweisen und darüber hinaus wasserlöslich sind. Zudem muss das Lösungsmittel aus der hergestellten Dispersion destillativ entfernbar sein. Beispiele solcher Lösungsmittel sind Aceton, Methylethylketon, tert.-Butyl-methylether oder Tetrahydrofuran. Bevorzugt wird Methylethylketon oder Aceton als Lösungsmittel verwendet, besonders bevorzugt ist Aceton.

[0034] Die Lösemittelmenge wird so gewählt, dass das Präpolymer vor dem Dispergierschritt einen gewichtsmäßigen Anteil zwischen 66 und 98 % einnimmt.

[0035] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethandispersionen dadurch gekennzeichnet, dass

I) eine Polyurethandispersion ohne Zusatz von Hydrazin hergestellt wird, wobei

I.1) zunächst in einem ersten Schritt eine NCO-Präpolymer-Lösung in einer Konzentration von 66 bis 98 % eines bei Normaldruck einen Siedepunkt unterhalb 100°C aufweisenden Lösemittels durch Umsetzung der Komponenten a), b), c) und d) erhalten wird,

I.2) in einem zweiten Schritt das NCO-Präpolymer I.1) in Wasser dispergiert wird, wobei vor, während oder nach der Dispergierung eine zumindest teilweise Neutralisation der ionischen Gruppen erfolgt,

I.3) in einem dritten Schritt eine Kettenverlängerung mit der Komponente e) erfolgt und

I.4) in einem vierten Schritt das Lösungsmittel destillativ entfernt wird,

mit der Maßgabe, dass die Komponente f) in Schritt I.1) oder die Komponente g) in Schritt I.3), bevorzugt die Komponente f) in Schritt I.1) und Komponente g) in Schritt I.3) und besonders bevorzugt nur die Komponente f) in Schritt I.1) eingesetzt wird.

[0036] In Schritt I.1) des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen sollte das NCO-Präpolymer eine NCO-Funktionalität von < 2,3 aufweisen. Das Lösungsmittel kann vor, während oder nach der Prepolymerisierung in der Menge zugesetzt werden, dass eine 66 bis 98 %ige Lösung, bevorzugt 75 bis 95 %ige Lösung entsteht. Ein zur Neutralisation der potentiell ionischen Gruppen notwendiges Neutralisationsmittel kann bereits zu Beginn der Reaktion anwesend sein, muss aber spätestens, sofern es nicht dem Dispergierwasser zugesetzt wird, dem fertigen Prepolymer hinzugefügt werden. Die Menge des Neutralisationsamins kann aber auch vor der Dispergierung zwischen organischer und wässriger Phase aufgeteilt werden.

[0037] In Schritt I.2) des Verfahrens erfolgt die Dispergierung, bei der entweder das Wasser dem Harz oder umgekehrt das Harz dem Wasser unter ausreichenden Scherbedingungen zugesetzt wird.

[0038] Im dritten Schritt I.3) wird die Kettenverlängerung durchgeführt, wobei die Menge der stickstoffhaltigen, isocyantreaktiven Komponente(-n) e) und g) als wässrige Lösung so bemessen wird, dass 25 bis 105 %, bevorzugt 50 bis 100 %, besonders bevorzugt 55 bis 90 % der Isocyanatgruppen abreagieren können. Die Amine e) und g) können auch als Lösung im zur Herstellung des Prepolymer verwendeten Lösungsmittel der Dispersion zugesetzt werden. Die unter Umständen verbleibenden Isocyanatgruppen reagieren unter Kettenverlängerung mit dem anwesenden Wasser. Die vollständige destillative Entfernung des Lösungsmittels erfolgt vorzugsweise im Vakuum und bildet den vierten Schritt I.4).

[0039] Der Feststoffgehalt der lösemittelfreien Dispersion liegt zwischen 25 bis 65 Gew.-%. Bevorzugt ist ein Feststoffgehalt von 30 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 34 bis 45 Gew.-%.

[0040] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungsmittel enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen.

[0041] Die erhaltenen Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen, können als physikalisch trocknendes Einkomponenten-System (1K) oder auch als Zweikomponenten-System (2K) appliziert werden.

[0042] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen als Bindemittel in 1K-Systemen oder als Bindemittel-Bestandteil in einem 2K-System.

[0043] Bei den 2K-Systemen wird eine Aushärtung der erfindungsgemäßen Dispersionen bevorzugt mit den dem Fachmann bekannten hydrophilen und/oder hydrophoben Lackpolyisocyanaten durchgeführt. Bei Verwendung der Lackpolyisocyanate kann es notwendig werden, diese mit weiteren Colösermengen zu verdünnen, um eine gute Vermischung der Polyisocyanate mit der Dispersion zu erreichen. Als Lösungsmittel kommen hier gegenüber Isocyanatgruppen unreaktive Lösungsmittel wie z.B. Ethylglykoldimethylether, Triethylglykoldimethylether, Diethylglykoldimethylether, Proglyde® DMM (Dipropylenglykoldimethylether), Butylacetat oder Methoxybutylacetat in Frage.

[0044] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können nach der Formulierung mit Coaleszenzmitteln auf beliebige Substrate aufgebracht werden, z.B. Holz, Metall, Kunststoff, Papier, Leder, Textilien, Filz, Glas oder mineralische Untergründe sowie auch auf bereits beschichtete Untergründe. Eine besonders bevorzugte Anwendung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen als wässrige Beschichtungsmittel zur Herstellung von Beschichtungen auf Holz, Kunststoffen oder offenporigen, mineralischen Untergründen.

[0045] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Substrate mit ein oder mehreren Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Beschichtung hergestellt wurde durch Auftrag eines Beschichtungsmittels enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen.

[0046] Als Coaleszenzmittel eignen sich z.B. OH-monofunktionelle ethylen- oder propylenglykolische Ether oder eine Mischung solcher Ether. Beispiele für solche OH-monofunktionellen ethylen- oder propylenglykoli-

schen Ether sind Ethylglykolmethylether, Ethylglykolethylether, Diethylglykolethylether, Diethylglykolmethylether, Triethylglykolmethylether, Butylglykol, Butyldiglykol, Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonopropylether, Dipropylenglykolmonopropylether oder Propylenglykolbutylether. Als weitere Coaleszenzhilfsmittel kommen Ethylglykoldimethylether, Triethylglykoldimethylether, Diethylglykoldimethylether sowie Proglyde® DMM (Dipropylen-glykoldimethylether) in Betracht. Bevorzugt sind Ethylglykolmethylether, Butylglykol, Butyldiglykol, Propylenglykolmonomethylether und Propylenglykolmonobutylether

[0047] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können als solche oder in Kombination mit weiteren, aus der Lacktechnologie bekannten Hilfs- und Zusatzmitteln wie z.B. Füllstoffen und Pigmenten verwendet werden.

[0048] Der Auftrag der Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäße Polyurethandispersion, kann auf bekannte Weise, z.B. durch Streichen, Gießen, Rakeln, Spritzen, Sprühen, Schleudern, Walzen oder Tauchen erfolgen.

Beispiele

Tabelle 1: Eingesetzte Komponenten

Handelsname	Bezeichnung	Hersteller
Desmodur® W	4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Deutschland
Desmodur® I	Isophorondiisocyanat	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Deutschland
Desmophen® C 1200	Polycarbonatester, F = 2 , OHZ ≈ 56 mg KOH/g,,	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Deutschland
Arcol® PPG 1000	Polypropylenglykol, F = 2, OHZ ≈ 112 mg KOH/g	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Deutschland
Rewomid® DC 212 S	Kokosölfettsäurediethanolamid, F ≈ 2, OHZ ≈ 292	Tego Chemie, Essen, Deutschland

Polyester-Oligomer-Vorstufe

[0049] In einem 5l-Reaktor mit Destillationsaufsatz wurden 3200 g Ricinusöl und 1600 g Sojaöl sowie 2,0 g Dibutylzinnoxid eingewogen. Ein Stickstoffstrom (5 l/h) wurde durch die Reaktanden geleitet. Innerhalb von 140 Min. wurde auf 240°C aufgeheizt und nach 6 h bei 240°C abgekühlt. Die OH-Zahl betrug 108 mg KOH/g, die Säurezahl 2,5 mg KOH/g.

Dispersion 1 (erfindungsgemäß)

[0050] 205,5 g eines Polyester (Adipinsäure, 1,6-Hexandiol; OH-Zahl 66 mg KOH/g), 19 g Dimethylolpropionsäure und 58,0 g 1,6-Hexandiol wurden bei 110°C im Vakuum entwässert. Dann wurde auf 55°C abgekühlt, nacheinander mit 124,2 g Aceton und 226,9 g Desmodur® I versetzt und unter Rückfluss gekocht, bis ein NCO-Gehalt von 3,9 Gew.-% (theo. NCO-Gehalt 4,0 %) erreicht war. Es wurde erneut auf 55°C eingestellt und die klare Lösung wurde mit 12,9 g Triethylamin, das gut verrührt wurde, versetzt. Die gesamte neutralisierte Prepolymerlösung (55°C) wurden unter heftigem Rühren in 646 g Wasser, das bei einer Temperatur von 30°C vorlag, dispergiert. Nach der Dispergierung wurde 5 Min. nachgerührt, bevor innerhalb von 5 Min. eine Lösung aus 8,0 g Ethylendiamin und 5,2 g 26 %-iger wässriger NH_3-Lösung gelöst in 72,0 g Wasser zugegeben wurde. Im Anschluss daran wurde das Aceton bei 40°C im Vakuum (120 mbar) destillativ entfernt. Zur Reaktion der verbliebenen Isocyanatgruppen wurde bei 40°C gerührt, bis IR-spektroskopisch keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar waren. Nach Abkühlen auf 30°C wurde durch ein 240 µm Schnellfilter filtriert.

Kenndaten der Polyurethan-Dispersion:

Mittlere Teilchengröße:	65 nm
pH (20°C) (10%ige wässrige Lsg.):	7,8
Hartsegmentgehalt:	60 %
Säurezahl (bezogen auf Festharz):	15,5 mg KOH/g

Dispersion 2 (erfindungsgemäß)

[0051] 205,5 g eines Polyester (Adipinsäure, 1,6-Hexandiol; OH-Zahl 66 mg KOH/g), 19 g Dimethylolpropionsäure und 58,0 g 1,6-Hexandiol wurden bei 110°C im Vakuum entwässert. Dann wurde auf 55°C abgekühlt, nacheinander mit 124,2 g Aceton und 226,9 g Desmodur® I versetzt und unter Rückfluss gekocht, bis ein NCO-Gehalt von 3,9 Gew.-% (theo. NCO-Gehalt 4,0 %) erreicht war. Es wurde erneut auf 55°C eingestellt und die klare Lösung wurde mit 12,9 g Triethylamin, das gut verrührt wurde, versetzt. Die gesamte neutralisierte Prepolymerlösung (55°C) wurden unter heftigem Rühren in 646 g Wasser, das bei einer Temperatur von 30°C vorlag, dispergiert. Nach der Dispergierung wurde 5 Min. nachgerührt, bevor innerhalb von 5 Min. eine Lösung aus 8,0 g Ethylendiamin und 5,8 g Butylamin gelöst in 72,0 g Wasser zugegeben wurde. Im Anschluss daran wurde das Aceton bei 40°C im Vakuum (120 mbar) destillativ entfernt. Zur Reaktion der verbliebenen Isocyanatgruppen wurde bei 40°C gerührt, bis IR-spektroskopisch kein NCO mehr nachweisbar war. Nach Abkühlen auf 30°C wurde durch ein 240 µm Schnellfilter filtriert.

Kenndaten der Polyurethan-Dispersion:

Mittlere Teilchengröße:	55 nm
pH (20°C) (10%ige wässrige Lsg.):	8,0
Hartsegmentgehalt:	60 %
Säurezahl (bezogen auf Festharz):	15,5 mg KOH/g

Dispersion 3 (erfindungsgemäß)

[0052] Eine Mischung aus 340,8 g Desmophen® C 1200, 33,0 g Dimethylolpropionsäure, 62,0 g Neopentylglykol, 1,9 g Ethylenglykolmonobutylether und 18,2 g Rewomid® DC 212 S in 241,1 g Aceton wurde auf 70 °C aufgeheizt und mit 407,0 g Desmodur® W versetzt. Dann wurden 24,8 g Triethylamin zugesetzt und bei 70° C gerührt, bis der NCO-Gehalt 3,4 % betrug. 900 g dieser Lösung wurden unter heftigem Rühren in 977 g Wasser, das bei einer Temperatur von 30 °C vorgelegt war, dispergiert. Nach Dispergierung wurde 5 Min. nachgerührt bevor innerhalb von 5 Min. eine Lösung von 8,0 g Diethylentriamin und 11,2 g Ethylendiamin in 100 g Wasser zugegeben wurde. Nach weiteren 10 Min. wurde das Aceton destillativ im Vakuum entfernt. Nach Abkühlen auf 30 °C wurde durch ein 240 µm Schnellfilter filtriert.

Kenndaten der Polyurethan-Dispersion:

Mittlere Teilchengröße (LKS):	49 nm
pH (20°C):	8,2
Festgehalt:	35 %
Säurezahl (bezogen auf Festharz):	16,0 mg KOH/g

Vergleichsdispersion 4

[0053] 205,5 g eines Polyester (Adipinsäure, 1,6-Hexandiol; OH-Zahl 66 mg KOH/g), 19 g Dimethylolpropionsäure und 58,0 g 1,6-Hexandiol wurden bei 110°C im Vakuum entwässert. Dann wurde auf 55°C abgekühlt, nacheinander mit 124,2 g Aceton und 226,9 g Desmodur® I versetzt und unter Rückfluss gekocht, bis ein NCO-Gehalt von 3,9 Gew.-% (theo. NCO-Gehalt 4,0%) erreicht war. Es wurde erneut auf 55°C eingestellt und die klare Lösung wurde mit 12,9g Triethylamin, das gut verrührt wurde, versetzt. Die gesamte neutralisierte Prepolymerlösung (55°C) wurde unter heftigem Rühren in 646 g Wasser, das bei einer Temperatur von 30°C vorlag, dispergiert. Nach Dispergierung wurde 5 Min. nachgerührt, bevor innerhalb von 5 Min. eine Lösung aus 10,3 g Ethylendiamin, gelöst in 90 g Wasser, zugegeben wurde. Im Anschluss daran wurde das Aceton bei 40°C im Vakuum (120 mbar) destillativ entfernt. Zur Reaktion der verbliebenen Isocyanatgruppen wurde bei 40°C gerührt, bis IR-spektroskopisch kein NCO mehr nachweisbar war. Nach Abkühlen auf 30°C wurde durch ein 240 µm Schnellfilter filtriert.

Mittlere Teilchengröße:	65 nm
pH (20°C) (10%ige wässrige Lsg.):	7,8
Hartsegmentgehalt:	60 %

Vergleichsdispersion 5

[0054] Eine Mischung aus 340,8 g Desmophen® C 1200, 33,0 g Dimethylolpropionsäure, 62,9 g Neopentylglykol und 18,2 g Rewomid® DC 212 S in 241,1 g Aceton wurde auf 70 °C aufgeheizt und mit 407,0 g Desmodur W versetzt. Dann wurden 24,8 g Triethylamin zugesetzt und bei 70° C gerührt, bis der NCO-Gehalt 3,4 % betrug. 900 g dieser Lösung wurden unter heftigem Rühren in 977 g Wasser, das bei einer Temperatur von 30 °C vorgelegt war, dispergiert. Nach Dispergierung wurde 5 Min. nachgerührt bevor innerhalb von 5 Min. eine Lösung von 8,0 g Diethylentriamin und 11,2 g Ethylendiamin in 100 g Wasser zugegeben wurde. Nach weiteren 10 Min. wurde das Aceton destillativ im Vakuum entfernt. Nach Abkühlen auf 30 °C wurde durch ein 240 µm Schnellfilter filtriert.

Kenndaten der Polyurethan-Dispersion:

Mittlere Teilchengröße (LKS):	51 nm
pH (20°C):	8,3
Festgehalt:	35 %

Tabelle 2: Lagerstabilität

	Dispersion 1, 2 und 3 erfindungsgemäß	**Vergleichsdispersion 4**	**Vergleichsdispersion 5**
6 Wochen 40°C	Keine Veränderung	Bodensatz	Bodensatz
16 Wochen 20°C	Keine Veränderung	Leichter Bodensatz	Leichter Bodensatz

Patentansprüche

1. Wässrige Polyurethandispersionen (I) enthaltend als Aufbaukomponenten
a) Polyisocyanate,
b) Polyole mit mittleren Molgewichten M_n von 500 bis 6000 g/mol,
c) Polyole mit mittleren Molgewichten M_n von 62 bis 500 g/mol,
d) Verbindungen, die eine ionische Gruppe oder eine zur Ausbildung einer ionischen Gruppe befähigte Gruppe enthält/enthalten,
e) Polyamine mit mittleren Molekulargewichten M_n unter 500 g/mol, ausgenommen Hydrazin, sowie
f) Monoalkohole) mit mittleren Molgewichten M_n von 32 bis 145 g/mol und/oder
g) Monoaminen mit mittleren Molgewichten M_n von kleiner 147 g/mol,
wobei der Anteil an f) und/oder g) mindestens 0,4 bis 1,26 Gew.-% und der Anteil der Komponente c) größer 5,5 Gew.-% beträgt und der Hartsegmentanteil der Polyurethan-Dispersion zwischen 55 bis 85 Gew.-% liegt.

2. Wässrige Polyurethandispersionen (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion einen Gehalt an Komponente c) von 5 bis 22 Gew.-% aufweist.

3. Wässrige Polyurethandispersionen (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion Komponente b) in Mengen von 15 bis 45 Gew.-% aufweist.

4. Wässrige Polyurethandispersionen (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Polyole b) in Kombination mit fettsäurehaltigen Polyestern b1) eingesetzt werden.

5. Wässrige Polyurethandispersionen (I) gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten b1) Verbindungen sind, die im statistischen Mittel bezüglich der OH-Gruppen bisfunktionelle, fettsäurehaltige Komponenten, die Glycerin- oder Trimethylolpropaneinheiten enthalten.

6. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Polyurethandispersionen gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass

I) eine Polyurethandispersion ohne Zusatz von Hydrazin hergestellt wird, wobei
I.1) zunächst in einem ersten Schritt eine NCO-Präpolymer-Lösung in einer Konzentration von 66 bis 98 % eines bei Normaldruck einen Siedepunkt unterhalb 100°C aufweisenden Lösemittels durch Umsetzung der Komponenten a), b), c) und d) erhalten wird,
I.2) in einem zweiten Schritt das NCO-Präpolymer I.1) in Wasser dispergiert wird, wobei vor, während oder nach der Dispergierung eine zumindest teilweise Neutralisation der ionischen Gruppen erfolgt,
I.3) in einem dritten Schritt eine Kettenverlängerung mit der Komponente e) erfolgt und
I.4) in einem vierten Schritt das Lösungsmittel destillativ entfernt wird,
mit der Maßgabe, dass die Komponente f) in Schritt I.1) oder die Komponente g) in Schritt I.3 eingesetzt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente f) in Schritt I.1) und Komponente g) in Schritt I.3) eingesetzt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente f) in Schritt I.1) eingesetzt wird.

9. Beschichtungsmittel enthaltend die wässrigen Polyurethandispersionen gemäß Anspruch 1.

10. Verwendung der wässrigen Polyurethandispersionen gemäß Anspruch 1 als Bindemittel in Einkomponenten(1K)-Systemen.

11. Verwendung der wässrigen Polyurethandispersionen gemäß Anspruch 1 als Bindemittel-Bestandteil in einem Zweikomponenten(2K)-System.

12. Verwendung der wässrigen Polyurethandispersionen gemäß Anspruch 1 als wässrige Beschichtungsmittel zur Herstellung von Beschichtungen auf Holz, Kunststoffen oder offenporigen, mineralischen Untergründen.

13. Substrate mit ein oder mehreren Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Beschichtung hergestellt wurde durch Auftrag eines Beschichtungsmittels gemäß Anspruch 9.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen