

WO 2014/128031 A1

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

28. August 2014 (28.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/128031 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C14C 11/00 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/052686

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Februar 2014 (12.02.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13156341.3 22. Februar 2013 (22.02.2013) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: ADAMS, Stefan; Wissmannstr.77, 67065 Ludwigshafen (DE). BACH, Volker; Mittlere Strasse 67, CH-4056 Basel (CH). HÄBERLE, Karl; Allerheiligenstr. 15, 67346 Speyer (DE). TREIBER, Reinhart; Rohrbacher Str.116, 69181 Leimen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AQUEOUS POLYURETHANE FORMULATIONS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WÄSSRIGEN POLYURETHANZUBEREITUNGEN

(57) Abstract: A process for producing aqueous polyurethane formulations, comprising the following steps: A) providing a solution of at least one polymeric polyurethane bearing ionizable groups in at least one solvent, B) partially neutralizing the at least one polymeric polyurethane bearing ionizable groups with a neutralizing agent, C) dispersing the at least one polymeric polyurethane bearing ionizable groups in water, D) optionally removing the at least one solvent, E) optionally diluting the mixture with further water after removing the solvent, F) adding neutralizing agent after removing the solvent.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethanzubereitungen, umfassend folgende Schritte: A) Bereitstellen einer Lösung mindestens eines ionisierbaren Gruppen tragenden polymeren Polyurethans in mindestens einem Lösemittel, B) partielle Neutralisation des mindestens einen ionisierbaren Gruppen tragenden polymeren Polyurethans mit einem Neutralisationsmittel, C) Dispergierung des mindestens einen ionisierbaren Gruppen tragenden polymeren Polyurethans in Wasser, D) Gegebenenfalls Entfernen des mindestens einen Lösemittels, E) Gegebenenfalls Verdünnung der Mischung nach Entfernen des Lösemittels mit weiterem Wasser, F) Zugabe von Neutralisationsmittel nach Entfernen des Lösemittels.

Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethanzubereitungen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen sowie deren Verwendung als Haftgrundierung für Zurichtungen insbesondere auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern.

Als Lederzurichtung wird die Schutzschicht bezeichnet, die auf das nach der Gerbung, Fettung 10 und/oder Hydrophobierung getrocknete Leder aufgebracht wird, um das Leder insbesondere gegen Verschmutzung und Beschädigung zu schützen oder die Oberflächeneigenschaften des Leders im Hinblick auf Eigenschaften wie Farbe oder Glanz zu modifizieren. Die Versetzung des Leders mit Fettungs- und/oder Hydrophobiermitteln verleiht dem Leder die gewünschte Weichheit sowie das gewünschte wasserabweisende Verhalten.

15 Unter anderem wird von einer Lederzurichtung verlangt, daß sie auf dem Leder gut haftet. Insbesondere bei stark gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern ist die Haftung der meisten Lederzurichtsysteme jedoch nicht befriedigend. Gefragt sind daher Lederzurichthilfsmittel, die vor der eigentlichen Lederzurichtung als sogenannter Haftgrund auf das gefettete und/oder hydrophobierte Leder aufgebracht werden und die der nachfolgend aufgebrachten Lederzurichtung 20 eine erhöhte Haftfestigkeit verleihen, ohne gleichzeitig die Wirkung der Fettung und/oder Hydrophobierung wesentlich zu mindern.

Aus der EP 441 196 A2 sind wässrige Polyurethandispersionen bekannt, die hergestellt werden, indem ein polymeres Polyurethan in einem organischen Lösungsmittel bereitgestellt wird, 25 das Polyurethan neutralisiert wird, in Wasser dispergiert wird und das organische Lösungsmittel entfernt wird.

Für viele Anwendungen wie für Haftgrundierungen, insbesondere Haftgrundierungen auf Leder, sind Polyurethan („PU“)-Dispersionen wünschenswert, in denen die dispergierten PU Teilchen 30 einen niedrigen mittleren Teilchendurchmesser aufweisen.

Jedoch bedingt eine kleine Teilchengröße in vielen Fällen eine vergleichsweise hohe Viskosität der Dispersion. Dadurch werden PU-Dispersionen, in denen die Partikel eine kleine mittlere Teilchengröße aufweisen, oft aufgrund einer hohen Viskosität schwerer handhabbar als PU-Dispersionen mit demselben Feststoffgehalt und einer größeren Teilchengröße.

35 Jedoch ist es wünschenswert, dass PU-Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten hergestellt werden, um den Einsatz von Ressourcen für den Transport und die Lagerung derselben möglichst klein zu halten.

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von PU-Dispersionen bereit zu stellen, die eine niedrige Teilchengröße aufweisen und die sich einfach aus PU-Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt erhalten lassen.

Außerdem sollte das Verfahren zur Herstellung solcher PU-Dispersionen einfach auszuführen sein.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen umfassend folgende Schritte:

- A) Bereitstellen einer Lösung mindestens eines ionisierbare Gruppen tragenden polymeren Polyurethans in mindestens einem Lösemittel
- 5 B) partielle Neutralisation des mindestens einen ionisierbare Gruppen tragenden polymeren Polyurethans mit mindestens einem Neutralisationsmittel
- C) Dispergierung des mindestens einen ionisierbare Gruppen tragenden polymeren Polyurethans in Wasser
- D) Entfernen des mindestens einen Lösemittels
- 10 E) gegebenenfalls Verdünnung der Dispersion nach Entfernung des Lösemittels mit weiterem Wasser
- F) Zugabe von Neutralisationsmittel nach Entfernen des Lösemittels.

Geeignete ionisierbare Gruppen tragenden polymere Polyurethane (im Folgenden auch als

15 „polymere Polyurethane“ oder „Polyurethane“ bezeichnet) sind prinzipiell alle polymeren Polyurethane, die ionisierbare Gruppen tragen und die sich zu wässrigen Polyurethan- („PU“)-Dispersionen verarbeiten lassen. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Polyurethanen gemäß Schritt A) sind dem Fachmann an sich bekannt.

20 Beispielsweise können geeignete polymere Polyurethane folgende Komponenten enthalten oder aus folgenden Komponenten bestehen:

a) wenigstens einem organischen Diisocyanat oder einem eine arithmetisch mittlere NCO-Funktionalität von 1,9 bis 2,3 aufweisenden Gemisch aus organischen Isocyanaten [Monomere

25 I],

b) wenigstens einem zweiwertigen Polyalkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 500 bis 5000 oder einem eine arithmetisch mittlere Funktionalität an alkoholischen OH-Gruppen von 1,6 bis 2,3 aufweisenden Gemisch aus Polyalkoholen eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 500 bis 5000 [Monomere II],

30 c) wenigstens einem 1 bis 3 alkoholische OH-Gruppen sowie wenigstens eine ionisierbare Gruppe enthaltenden Alkohol [Monomere III],

d) keinem, einem oder mehreren zweiwertigen Alkoholen eines zahlenmittleren Molekulargewichtes von 62 bis 499 oder einem eine arithmetisch mittlere Funktionalität an alkoholischen OH-Gruppen von 1,9 bis 2,3 aufweisenden Gemisch aus Alkoholen eines zahlenmittleren Mole-

35 kulargewichtes von 62 bis 499 [Monomere IV],

e) keinem, einem oder mehreren einwertigen Polyetheralkoholen [Monomere V] und

f) keinem, einem oder mehreren wenigstens zwei -N-H-Gruppen aufweisenden Polyaminen [Monomere VI].

40 Als Monomere I sind insbesondere sowohl aliphatische, aromatische als auch araliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di-(isocyanatocyclohexyl)-methan, Trimethylhexan-

diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, Tetramethylxylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat, sowie Isopropanylidimethyltoluylendiisocyanat von Interesse. Ferner kommen im Rahmen der Monomeren I die

5 von diesen Diisocyanaten abgeleiteten, gegebenenfalls höherfunktionellen, Carbodiimid-, Allophanat-, Isocyanurat-, Urethan- und/oder Biuretgruppen enthaltenden Polyisocyanate sowie Monoisocyanate wie Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Hexylisocyanat oder Dodecylisocyanat in Betracht. Bevorzugt werden 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol und deren Gemische, Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan sowie 10 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)-methan verwendet. Für die Herstellung von unter Lichteinwirkung nicht vergilbenden Produkten werden vorzugsweise aliphatische Monomere I eingesetzt.

Als Diole (b) (Monomere II) kommen vornehmlich höhermolekulare Diole (b) in Betracht, die ein 15 Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben.

Bei den Diolen (b) handelt es sich zum Beispiel um Polyesterpolyole, die z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiseitigen Alkoholen mit

20 zweiseitigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert

25 und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydraphthalsäureanhydrid, Hexahydraphthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydraphthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC- $(\text{CH}_2)_y$ -COOH, wobei y 30 eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure und Sebacinsäure.

Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-

35 cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Neopentylglykol sowie Alkohole der allgemeinen Formel

HO- $(\text{CH}_2)_x$ -OH, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist.

40 Beispiele hierfür sind Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol.

4

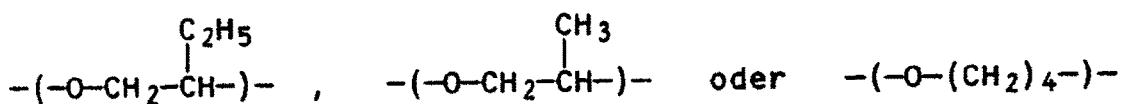
Ferner kommen auch Polycarbonat-Diole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuss von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

5 Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die von Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel HO-(CH₂)_z-COOH, wobei z eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine ungerade Zahl von 3 bis 19
 10 ist, abgeleitet sind, z.B. ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiseitigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt.
 15 Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

Daneben kommen als Monomere (b) Polyetherdiole in Betracht. Sie sind insbesondere durch
 20 Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF₃ oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxydiphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol, und vor allem 1000 bis 4500 g/mol.

Die Polyesterdiole und Polyetherdiole können auch als Gemische im Verhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 9 eingesetzt werden.

30 Als Monomere II eignen sich insbesondere zweiseitige Polyetheralkohole wie sie z.B. durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren wie Bortrifluorid, oder durch Anlagerung dieser Verbindungen, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Amine oder Alkohole, erhältlich sind. Besonders geeignet sind als Monomere II Polyetherdiole, die wenigstens zu 70
 35 Gew.% gleiche oder verschiedene Einheiten der Struktur



enthalten.

Als ionogene (ionisierbare) Gruppen der Monomeren III werden solche Gruppen betrachtet, die an sich oder nach geeigneter Abwandlung, z.B. durch Neutralisation oder Quarternisierung, in

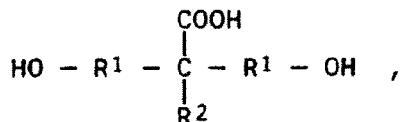
5 wässrigem Medium teilweise oder vollständig ionisiert vorliegen, wobei jedoch -N-H-Gruppen ausgenommen sind. Diese Abwandlung kann in der Regel vor, während und/oder nach der Herstellung des polymeren Polyurethans erfolgen. Vorzugsweise wird nach der Herstellung des polymeren Polyurethans abgewandelt.

Beispiele für ionogene Gruppen sind Säurefunktionen wie Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen,

10 die durch Neutralisation mit Basen abgewandelt werden können, oder tertiäre Amine, die quartäriert oder durch Säurezugabe in Ammonium-Ionen überführt werden können. Zur Abwandlung ionogener Gruppen durch Neutralisation eignen sich anorganische oder organische Basen wie Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Ammoniak oder primäre, sekundäre sowie bevorzugt tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, Dimethylamino-15 ethanol oder Dimethylaminopropanol, sowie anorganische oder organische Säuren wie Salzsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Oxalsäure oder Phosphorsäure. Als Quarternisierungsmittel eignen sich Methyljodid, Methylchlorid, Dimethylsulfat, Benzylchlorid, Chloressigsäureethylester oder Bromacetamid.

Vorzugsweise werden als Monomere III 4 bis 10 C-Atome enthaltende Dihydroxycarbon-oder -

20 sulfonsäuren, N-Alkyldialkanolamine wie N-Methyldiethanolamin oder N-Ethyldiethanolamin eingesetzt. Besonders bevorzugt sind 5 bis 10 C-Atome enthaltende Dihydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel



25 wobei R¹ eine Alkylen- und R² eine Alkylgruppe ist, insbesondere Dimethylolpropionsäure.

In vorteilhafter Weise liegen in erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Polyurethanen in der wässrigen Zubereitung pro Gramm polymeren Polyurethans 0,1 bis 1,2 mMol der ionogenen

30 Gruppen der eingebauten Monomeren III ionisiert vor.

Als Monomere IV kommen unter anderen 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, Butandiole, 1,4-Butendiol, 1,4-Butindiol, Pentandiole, Hexandiole, Octandiole, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 35 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, Sorbit, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol sowie Dibutylenglycol in Betracht.

Als gegebenenfalls mitzuverwendende Monomere V sind solche einwertigen Polyetheralkohole von besonderem Interesse, deren zahlenmittleres Molekulargewicht M_n 500 bis 10.000, vor-

40 zugsweise 1000 bis 5000 beträgt. Sie sind beispielsweise durch Alkoxylierung von einwertigen

6

Alkanolen wie Methanol, Ethanol oder n-Butanol erhältlich, wobei als Alkoxylierungsmittel z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid verwendet werden. Vorzugsweise beträgt der Ethoxylierungsgrad der Monomeren V mehr als 60 Gew.%.

5 Die Monomeren VI weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 32 bis 500 auf. Beispiele für geeignete Monomere VI sind Diamine wie 1,2-Diaminoethan, 1,6-Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiamin), 4,4'-Di-(aminocyclohexyl)-methan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, Hydrazin, Hydrazinhydrat, Triamine wie Diethylentriamin oder Tetramine wie N,N'Bis(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutan. Als Monomere VI kommen aber auch Ketimine wie sie in der DE-B-27 25 589 beschrieben sind, Ketazine, wie diejenigen der DE-B-28 11 148 und der US-A 4 269 748, Aminosalze wie diejenigen in der US-A 4 292 226 oder Oxazolidine wie sie in der DE-B-27 32 131 und der US-A 4 192 937 beschrieben werden, in Betracht. Hierbei handelt es sich um verkappte Polyamine, aus denen in Gegenwart von Wasser intermediär die entsprechenden Polyamine 15 freigesetzt werden. Als Monomere VI sind insbesondere auch solche Polyamine geeignet, die eine oder mehrere alkoholische Hydroxylgruppen tragen. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Polyurethane keine Monomeren VI eingebaut.

Weitere Beispiele von für den Aufbau der polymeren Polyurethane geeigneten Monomeren I bis 20 VI sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Interscience Publishers, New York, Bd. 1, 1962, S. 32 bis 42, S. 44 bis 54 und Bd. II, 1964, S. 5 bis 6 und S. 198 bis 199 beschrieben.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Polyurethane nur solche Monomere I bis IV eingebaut, die zwei Isocyanatgruppen oder zwei alkoholische OH-Gruppen 25 aufweisen. Die Mengen der eingebauten Monomeren I bis VI werden mit Vorteil so bemessen, daß das NCO/(OH + N-H)-Äquivalentverhältnis für die eingebauten Monomeren I, die OH-Gruppen der eingebauten Monomeren II bis V sowie die -N-H-Gruppen der eingebauten Monomeren VI 0,95 bis 1,0 beträgt.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Mengen der eingebauten Monomeren I bis VI so bemessen, daß die OH/NCO-Äquivalentverhältnisse für die eingebauten

Monomere II / Monomere I 0,2 bis 0,6

35 Monomere III / Monomere I 0,2 bis 0,8

Monomere IV / Monomere I 0 bis 0,2 und

Monomere V / Monomere I 0 bis 0,2

und das N-H/NCO-Äquivalentverhältnis der eingebauten

40 Monomere VI / Monomere I 0 bis 0,1

beträgt, daß die arithmetisch mittlere Funktionalität der insgesamt eingebauten Monomeren I bis V, gemittelt über die Summe aus den NCO-Gruppen der Monomeren I und den alkoholischen OH-Gruppen der Monomeren II bis V 1,8 bis 2,3 beträgt, daß das NCO/(OH + -NH)-Äquivalentverhältnis für die eingebauten Monomeren I, die OH-Gruppen der eingebauten

- 5 Monomeren II bis V sowie die -N-H-Gruppen der eingebauten Monomeren VI 0,9 bis 1,0 beträgt und im Fall des Miteinbaus von Monomeren VI zugleich das NCO/OH-Äquivalentverhältnis für die eingebauten Monomeren I und die Summe der eingebauten Monomeren II bis V größer als 1 ist, daß die Monomeren II einen Ethoxylierungsgrad von weniger als 30 Gew.% aufweisen, daß die Monomeren V einen Ethoxylierungsgrad von wenigstens 40 Gew.% aufweisen und daß 10 pro Gramm polymeren Polyurethans in der wässrigen Zubereitung 0,05 bis 2 mMol der ionogenen Gruppen der eingebauten Monomeren III ionisiert vorliegen.

Bevorzugte Lösungsmittel sind solche, die die verwendeten polymeren Polyurethane vollständig lösen können. Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel Aceton, Butanon, Tetrahydrofuran,

- 15 N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon. Das polymere Polyurethan wird in der Regel in Abwesenheit von Wasser hergestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Lösungsmittel in einem späteren Schritt D) nach Dispergierung des polymeren Polyurethans in Wasser destillativ entfernt. In einer bevorzugten Ausführungsform werden daher Lösungsmittel verwendet, die einen Siedepunkt haben, 20 der unter dem von Wasser liegt.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Aceton, Tetrahydrofuran und Butanon. Besonders bevorzugt ist Aceton.

In der Regel werden die Komponenten a) bis f) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, dass das Verhältnis NCO: RG mit

25

NCO der Molmenge an Isocyanatgruppen und

RG der Summe aus der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten 30 in einer Additionsreaktion reagieren können

30

1 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt 1,05 : 1 bis 2:1, besonders bevorzugt 1,1 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis NCO : RG möglichst nahe an 1 : 1.

- 35 Die Polyaddition der Komponenten a) bis f) erfolgt im Allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 180 °C, bevorzugt 40 bis 150 °C, besonders bevorzugt 50 bis 100 °C unter Normaldruck oder einem Druck bis zu 10 bar.

- 40 Die erforderlichen Reaktionszeiten können sich über wenige Minuten bis einige Stunden erstrecken. Es ist auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannt, wie die Reaktionszeit durch eine

verschiedene Parameter wie Temperatur, Konzentration der Monomere, Reaktivität der Monomeren oder Anwesenheit von Katalysatoren beeinflusst wird.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen Katalysatoren mitverwendet werden. Dafür kommen prinzipiell alle in der Polyurethanchemie üblicherweise verwen-

deten Katalysatoren in Betracht.

Diese sind beispielsweise organische Amine, insbesondere tertiäre aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine, und/oder Lewis-saure organische Metallverbindungen. Als

Lewis-saure organische Metallverbindungen kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutylrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat, Dioctylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-

diacetat. Auch Metallkomplexe wie Acetylacetone des Eisens, Titans, Aluminiums, Zirkons, Mangans, Nickels und Cobalts sind möglich. Weitere Metallkatalysatoren werden von Blank et al. in Progress in Organic Coatings, 1999, Vol. 35, Seiten 19-29 beschrieben.

Bevorzugte Lewis-saure organische Metallverbindungen sind Dimethylzinn-diacetat, Di-

butylzinn-dibutylrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Diocytzinn-dilaurat, Zirkon-Acetylacetonat und Zirkon-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat.

Auch Wismut- und Cobaltkatalysatoren sowie Cäsiumsalze können als Katalysatoren eingesetzt werden. Als Cäsiumsalze kommen dabei solche Verbindungen in Betracht, in denen folgende

Anionen eingesetzt werden: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

Bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln

$(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit n gleich 1 bis 20, gehorcht. Besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

Als Polymerisationsapparate kommen Rührkessel in Betracht, insbesondere dann, wenn durch Mitverwendung von Lösungsmitteln für eine niedrige Viskosität und eine gute Wärmeabfuhr gesorgt ist.

Das im Schritt A) hergestellte beziehungsweise verwendete polymere Polyurethan weist in der Regel bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 2 Gew.% nicht abreagierte NCO-Gruppen auf. In einer Ausführungsform weist das im Schritt A) hergestellte

beziehungsweise verwendete polymere Polyurethan bis zu 1 Gew% oder bis zu 0,5 Gew% nicht abreagierte NCO-Gruppen auf.

- 5 Gemäß Schritt A) bereitgestellte gelöste polymere Polyurethane tragen ionisierbare Gruppen. Geeignete ionisierbare Gruppen sind zum Beispiel solche, die in Monomer III enthalten sind, wie zum Beispiel Säurefunktionen wie Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen, die zusätzlich durch Neutralisation mit Basen abgewandelt werden können, oder tertiäre Amine. Bevorzugte ionisierbare Gruppen sind Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen.

- 10 Erfindungsgemäß werden die im polymeren Polyurethan enthaltenen ionisierbaren Gruppen partiell neutralisiert. In der Regel werden 1 bis 99 mol% der im polymeren Polyurethan enthaltenen ionisierbaren Gruppen neutralisiert. Bevorzugt werden 5 bis 95 mol%, besonders bevorzugt 10 bis 85 mol%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 70 mol% und insbesondere bevorzugt 15 30 bis 60 mol% der im polymeren Polyurethan enthaltenen ionisierbaren Gruppen neutralisiert.

Saure ionisierbare Gruppen wie Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen werden in der Regel durch basische Neutralisationsmittel neutralisiert.

- 20 Geeignete basische Neutralisationsmittel sind zum Beispiel anorganische oder organische Basen. Geeignete anorganische Basen sind zum Beispiel Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Alkalimetallcarbonate wie Natriumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonate oder Ammoniak. Bevorzugte Basen sind organische Basen. Bevorzugte organische Basen sind primäre oder sekundäre sowie besonders bevorzugt tertiäre Amine, wie zum Beispiel Triethylamin, Dimethyl-25 aminoethanol oder Dimethylaminopropanol. Insbesondere bevorzugt ist Triethylamin.

Es ist auch möglich, Mischungen von Basen zu verwenden.

- 30 Basische ionisierbare Gruppen werden zum Beispiel durch saure Neutralisationsmittel neutralisiert und dadurch ionisiert. Geeignete saure Neutralisationsmittel sind zum Beispiel anorganische oder organische Säuren wie Salzsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Oxalsäure oder Phosphorsäure. Tertiäre Aminogruppen können zum Beispiel durch geeignete Quarternisierungsmittel quarternisiert werden. Auch dieser Vorgang wird im Rahmen dieser Anmeldung als Neutralisation bezeichnet. Als Quarternisierungsmittel eignen sich zum Beispiel Methyljodid, Methylchlorid, Dimethylsulfat, Benzylchlorid, Chloressigsäureethylester oder Bromacetamid.

- 40 Nach Bereitstellung des polymeren Polyurethans sowie während oder nach der partiellen Neutralisation wird das polymere Polyurethan in Wasser dispergiert. Dieses erfolgt nach dem Fach-

mann bekannten Verfahren durch Zugabe von Wasser und Durchmischen des Gemisches, zum Beispiel mit geeigneten Rührern.

Es ist dabei zum Beispiel möglich, ein partiell neutralisiertes polymeres Polyurethan in Wasser zu geben. Eine andere Möglichkeit ist es, ein nicht oder partiell neutralisiertes polymeres Po-

5 lyurethan in Wasser zu geben, das ein Neutralisationsmittel enthält.

In einer weniger bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verbleibt das mindestens eine Lösungsmittel in der PU-Dispersion.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird nach Dispergierung des polymeren Polyurethans das eingesetzte mindestens eine Lösungsmittel aus der PU-Dispersion entfernt. In der Regel erfolgt dieses destillativ.

Die so erhaltenen PU-Dispersionen weisen bevorzugt einen relativ hohen Feststoffgehalt auf.

15 Bevorzugt weisen so erhaltene PU Dispersionen einen Feststoffgehalt von 10 bis 60 Gew%, besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew%, insbesondere bevorzugt 25 bis 40 Gew% auf.

Die in den Zubereitungen enthaltenen polymeren Polyurethane weisen in N,N-Dimethylformamid (DMF) in der Regel einen K-Wert von 20 bis 60 auf. Der K-Wert ist eine relative Viskositätszahl, die in Analogie zur DIN 53 726 bei 25 °C bestimmt wird. Er enthält die Fließgeschwindigkeit einer 1 Gew.%igen Lösung des Polyurethans in DMF, relativ zur Fließgeschwindigkeit von reinem DMF und charakterisiert das mittlere Molekulargewicht des Polyurethans.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die so erhaltenen PU-Dispersionen vor Zugabe weiteren Neutralisationsmittels mit weiterem Wasser verdünnt. Die Verdünnung mit weiterem Wasser in Schritt E) kann prinzipiell zu jedem Zeitpunkt nach der Dispergierung des polymeren Polyurethans in Wasser gemäß Schritt C) geschehen. Bevorzugt wird Schritt E) zwischen den 30 Schritten C) und F) durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren

derart ausgeführt, dass eine PU-Dispersion mit einem hohen Feststoffgehalt hergestellt wird, diese in dieser Form gegebenenfalls gelagert und an den Ort der Verwendung transportiert wird und erst kurz vor der Verwendung gemäß Schritt E) verdünnt wird. Der Zeitraum zwischen den

35 Schritten C) und E) als auch zwischen E) und F) sowie der Verwendung der PU-Dispersion ist nicht kritisch. In einer Ausführungsform der Erfindung wird Schritt E) kurz vor der Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PU Dispersion durchgeführt. Schritt E) kann zum Beispiel bis zu einer Stunde, drei Stunden, sechs Stunden, 10 Stunden oder 24 Stunden vor der Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PU

40 Dispersion durchgeführt werden. Es ist auch möglich Schritt E) bis zu zwei Tage, drei Tage, vier Tage oder eine Woche vor der Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PU Dispersion durchzuführen. In einer anderen Ausführungsform wird Schritt E) bis

11

zu zwei Wochen, drei Wochen, vier Wochen oder einen Monat vor der Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PU Dispersion durchgeführt. In einer anderen Ausführungsform wird Schritt E) bis zu zwei Monate, drei Monate, vier Monate oder ein Jahr oder zwei Jahre vor der Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PU Dispersion durchgeführt.

5

Erfindungsgemäß wird zu der gemäß den Schritten A) bis E) hergestellten PU-Dispersion weiteres Neutralisationsmittel zugegeben. Geeignete Neutralisationsmittel sind prinzipiell die gleichen wie für Schritt B). Hierbei kann in Schritt F) dasselbe mindestens eine Neutralisationsmittel

10

verwendet werden wie in Schritt B). Es ist ebenfalls möglich in Schritt F) mindestens ein anderes Neutralisationsmittel als in Schritt B) zu verwenden.

Bevorzugt wird in Schritt F) Natriumhydroxid, Ammoniak oder Triethylamin verwendet.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritten B) und F) Triethylamin als Base verwendet.

In einer anderen Ausführungsform wird in Schritt B) Triethylamin als Base verwendet und in Schritt F) Ammoniak.

In einer anderen Ausführungsform wird in Schritt B) Triethylamin als Base verwendet und in

20

Schritt F) Natriumhydroxid.

In der Regel wird in Schritt F) so viel Neutralisationsmittel zugegeben, dass mindestens 50 % der im polymeren Polyurethan vorhandenen ionisierbaren Gruppen neutralisiert werden. Bevor-

25

zugt liegen nach Schritt F) mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 70 und insbesondere bevorzugt mindestens 80% der im polymeren Polyurethan vorhandenen ionisierbaren Gruppen in ionischer Form vor.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird in Schritt F) so viel Neutralisationsmittel zugege-

30

ben, dass alle im polymeren Polyurethan vorhandenen ionisierbaren Gruppen in ionischer Form vorliegen.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren derart ausgeführt, dass die Schritte C) bis F) in der oben angegebenen Reihenfolge ausgeführt werden. In einer Ausführungsform werden die Schritte A) bis F) in der angegebenen Reihenfolge ausgeführt.

35

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, PU-Dispersionen (PU Zubereitungen) mit einem hohen Feststoffanteil, die eine vergleichsweise große Teilchengröße aufweisen, zu einem beliebigen Zeitpunkt in PU-Dispersionen umzuarbeiten, die eine geringere Teilchengröße

40

aufweisen.

Beispielsweise können PU-Dispersionen mit einem hohen Feststoffanteil hergestellt, gegebenenfalls gelagert und zum Beispiel zu ihrem Bestimmungsort transportiert werden. Vor Ort kann

12

die PU-Dispersion dann verdünnt und durch Zugabe von weiterem Neutralisationsmittel in eine PU-Dispersion mit geringerem Teilchendurchmesser umgearbeitet werden.

Beispielsweise kann eine PU-Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser (Zahlenmit-

- 5 tel, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung) von 50 bis 200 nm und einem Feststoffgehalt von 25 bis 40 Gew% in eine PU Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 45 nm und einem Feststoffgehalt von 10 bis 24 Gew% umgearbeitet werden. Es ist dabei möglich, die Viskosität in einem Bereich zu halten, der sich gut für die weitere Verarbeitung eignet, zum Beispiel von 5 bis 200 mPas (Rotationsviskosimetrie, bestimmt wie in den Beispielen zu

10 dieser Anmeldung).

Eine weitere Eigenschaft des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass es sich sehr einfach ausführen lässt. Herkömmliche Verfahren zur Herstellung von PU-Dispersionen haben den

- 15 Nachteil, dass sie während der Herstellung, insbesondere während des destillativen Entfernens einzelner Komponenten wie Lösungsmitteln wie Aceton, Butanon oder Tetrahydrofuran, eine starke Neigung zum Schäumen aufweisen. Dieses führt häufig dazu, dass die Raum-Zeit-Ausbeute der verwendeten Apparate gemindert wird oder dass der PU-Dispersion Entschäumer als Additive zugesetzt werden müssen.

- 20 Es hat sich sehr überraschend gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren eine sehr geringe Neigung zum Schäumen hat. Hierdurch kann der Einsatz von Entschäumern stark reduziert werden oder ganz unterbleiben. Außerdem lässt sich die Raum-Zeit Ausbeute der verwendeten Apparate gegenüber Verfahren nach dem Stand der Technik steigern.

25

PU-Dispersionen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind, eignen sich beispielsweise als Haftgrundierung für handelsübliche Zurichtungen auf gefetteten und/oder hydrophobierten Ledern. Bemerkenswerterweise wird dabei die Wirkung der Fettung und/oder Hydrophobierung nicht wesentlich gemindert. Die Mitverwendung niedermolekularer

30 Additive ist nicht erforderlich.

Zweckmäßigerweise werden die erfindungsgemäßen wässrigen Zubereitungen mit einem Feststoffgehalt von 1 bis 20 Gew.-% auf die Leder aufgetragen.

Das Aufbringen kann in an sich bekannter Weise durch Plüschen, Gießen, Spritzen oder Drucken erfolgen. Anschließend wird die Haftgrundierung, in der Regel bei Temperaturen von 60

- 35 bis 80 °C getrocknet. Die Auftragsmenge beträgt üblicherweise 1 bis 15 g Trockenmasse pro Quadratmeter. Im Anschluss an die Haftgrundierung wird in an sich bekannter Weise die Zurichtung aufgebracht. Die Zurichtung besteht in der Regel aus mehreren Schichten und wird modischen Erfordernissen entsprechend üblicherweise durch Anfärben mit Pigmenten und/oder löslichen Farbstoffen farbig aufgebracht. Neben diesen farbigen Bestandteilen enthalten die

- 40 Zubereitungen für die Zurichtung im allgemeinen Bindemittel, z.B. auf der Basis von Polymerisatlösungen oder -dispersionen, sowie Hilfsmittel wie Weichmacher oder Härter, glanzsteigernde oder mattierende Zusätze, Mittel zur Griffverbesserung, Bügelhilfsmittel oder Verlaufshilfsmittel.

Häufig gliedert sich der Aufbau einer Zurichtung in eine oder mehrere Zurichtungsgrundschichten, sowie daran anschließend eine oder mehrere Abschlusschichten (Appretur). Nach dem Auftragen der einzelnen Schichten wird in der Regel getrocknet und gegebenenfalls gebügelt.

- 5 Alternativ zu der beschriebenen Ausführungsweise, kann die Lederzurichtung auch so erfolgen, daß die Haftgrundzubereitung nicht für sich, sondern mit der Zubereitung für die erste Zurichtungsgrundschicht gemischt, auf das Leder aufgebracht wird.

Beispiele

10 **Messungen**

NCO-Gehalte wurden volumetrisch gemäß DIN-EN ISO 11909 bestimmt.

- 15 Die Bestimmung der Feststoffgehalte erfolgte nach DIN-EN ISO 3251.

Die Teilchengrößen wurden über dynamische Lichtstreuung in einem Malvern Zetasizer APS bestimmt.

Die angegebenen Viskositäten wurden mittels Rotationsviskosimetrie nach DIN 53019 bei 23 °C bei einer Drehgeschwindigkeit von 500/s mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Anton Paar

- 20 Germany GmbH, Ostfildern, DE bestimmt.

Abkürzungen

DBTL Dibutylzinnldilaurat

- 25 DMPA Dimethylolpropionsäure

Lupranol 1000 Polypropylenoxid, Molgewicht 2000 g/mol

TDI Toluylendiisocyanat, 20% 2,6 Isomer, 80% 2,4-Isomer

TEA Triethylamin

- 30

Vergleichsbeispiel 1

Eine Mischung aus 87,1 g (0,50 mol) TDI, 400 g (0,20 mol) Lupranol 1000, 40,2 g (0,30 mol)

- 35 DMPA und 0,2 g DBTL wurde während 5,5 Stunden bei 95°C umgesetzt. Anschließend wurde auf 30°C abgekühlt und der Gehalt an NCO-Gruppen bestimmt: 0,26 Gew.%, bezogen auf die Reaktionsmischung. Dann wurde mit 400 g Aceton verdünnt und 29,1 g (0,29 mol, entspricht 96 mol%, bezogen auf DMPA) TEA sowie 1750 g Wasser eingerührt.

- 40 Zur Destillation wurde die acetonhaltige Dispersion auf 50°C erwärmt und langsam der Druck abgesenkt, bis 100 mbar erreicht waren.

Die Destillation war wegen starken Schäumens nicht durchführbar, es mussten 5 Tropfen Entschäumer Silicone Antifoam der Fa. Aldrich zugesetzt werden. Danach konnte die Destillation innerhalb von 1,5 Stunden durchgeführt werden.

Es wurden 2380 g einer feinteiligen PUD mit einem Feststoffgehalt von 23,4 Gew.% erhalten.

Beispiel 2

Eine Mischung aus 87,1 g (0,50 mol) TDI, 400 g (0,20 mol) Lupranol 1000, 40,2 g (0,30 mol) DMPA und 0,2 g DBTL wurde während 5,5 Stunden bei 95°C umgesetzt. Anschließend wurde

5 auf 30°C abgekühlt und der Gehalt an NCO-Gruppen bestimmt: 0,26 Gew.%, bezogen auf die Reaktionsmischung. Dann wurde mit 400 g Aceton verdünnt und 12,1 g (0,12 mol, entspricht 40 mol%, bezogen auf DMPA) TEA sowie 1250 g Wasser eingerührt.

Zur Destillation wurde die acetonhaltige Dispersion auf 50°C erwärmt und langsam der Druck abgesenkt, bis 100 mbar erreicht waren.

10 Es wurden 1730 g einer feinteiligen PUD mit einem Feststoffgehalt von 31,2 Gew.% erhalten.

Bei der Destillation trat nur wenig Schäumen auf, die Destillation konnte innerhalb von 1,5 Stunden durchgeführt werden. Die Verwendung von Entschäumer war nicht nötig.

15 Zu der destillierten Dispersion wurden 17,7 g (0,17 mol, entspricht 56,6 mol%, bezogen auf DMPA) gegeben. Der Gesamtgehalt an TEA betrug somit 29,8 g (0,29 mol, entspricht 96 mol% bezogen auf DMPA).

Es wurden 2440 g einer feinteiligen PUD mit einem Feststoffgehalt von 22,8 Gew.% erhalten.

20

	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 2
Feststoffgehalt nach Zugabe von TEA (Gew.%)	23,4	
Teilchengröße nach Zugabe von TEA (nm)	17,3	
Viskosität nach Zugabe von TEA (mPas bei 500/s, 25°C)	56	
Feststoffgehalt nach der ersten Zugabe von TEA (Gew.%)		31,2
Teilchengröße nach der ersten Zugabe von TEA (nm)		110
Viskosität nach der ersten Zugabe von TEA (mPas bei 500/s, 23°C)		11
Feststoffgehalt nach der zweiten Zugabe von TEA (Gew.%)		22,8
Teilchengröße nach der zweiten Zugabe von TEA (nm)		13,5
Viskosität nach der zweiten Zugabe von TEA (mPas bei 500/s, 23°C)		43

Das Beispiel zeigt, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren nach der ersten Neutralisation nur 73% der Masse zu transportieren und zu lagern sind, die nach dem Vergleichsbeispiel er-

25 halten werden. Nach der zweiten Neutralisation wird ein Produkt erhalten, das dem nach dem Stand der Technik hergestellten voll und ganz entspricht.

Die Raumausbeute des Reaktors ist in erfindungsgemäßen Verfahren verbessert und es kann auf den Einsatz von Entschäumer verzichtet werden.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethanzubereitungen, umfassend folgende Schritte:
 - 5 A) Bereitstellen einer Lösung mindestens eines ionisierbare Gruppen tragenden polymeren Polyurethans in mindestens einem Lösemittel
 - B) partielle Neutralisation des mindestens einen ionisierbare Gruppen tragenden polymeren Polyurethans mit mindestens einem Neutralisationsmittel
 - C) Dispergierung des mindestens einen ionisierbare Gruppen tragenden polymeren Polyurethans in Wasser
 - 10 D) Gegebenenfalls Entfernen des mindestens einen Lösemittels
 - E) Gegebenenfalls Verdünnung der Mischung nach Entfernung des Lösemittels mit weiterem Wasser
 - F) Zugabe von Neutralisationsmittel nach Entfernen des Lösemittels.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Schritte C) bis F) in der angegebenen Reihenfolge ausgeführt werden.
 - 20 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei der mindestens einen ionisierbaren Gruppe um eine Carboxylgruppe oder Sulfonsäuregruppe handelt.
 - 25 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das polymere Polyurethan mindestens ein Carboxylgruppen tragendes Polyol enthält.
 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem mindestens einen Neutralisationsmittel um eine organische Base handelt.
 - 30 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem mindestens einen Neutralisationsmittel um ein Amin handelt.
 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem mindestens einen Neutralisationsmittel um Triethylamin handelt.
 - 35 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Aceton als Lösemittel verwendet wird.
 9. Verwendung von Polyurethandispersionen, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, zur Herstellung von Leder.
- 40 10. Verwendung von Polyurethandispersionen, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, als Haftgrundierung in der Herstellung von Leder.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/052686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C14C11/00	C08G18/08	C08G18/66	C09D175/04	C08G18/76
	C08G18/12				

ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C14C C09D C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/121679 A1 (NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK [JP]; IZUMI NAOTAKA [JP]; JONO TAKAKI [JP] 6 October 2011 (2011-10-06) abstract ----- DE 198 24 484 A1 (BAYER AG [DE]) 9 December 1999 (1999-12-09) page 2, lines 3-48 page 3, line 33 - page 4, line 54 example 1 ----- EP 0 441 196 A2 (BASF AG [DE]) 14 August 1991 (1991-08-14) cited in the application page 3, line 1 - page 4, line 2 examples 1,2 -----	1-10 1-10 1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 April 2014	09/05/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Neugebauer, Ute

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/052686

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 2011121679	A1	06-10-2011	TW WO	201132660 A 2011121679 A1	01-10-2011 06-10-2011
DE 19824484	A1	09-12-1999	AT CA DE EP ES JP JP US	293645 T 2272759 A1 19824484 A1 0962476 A1 2241207 T3 4620196 B2 2000034331 A 6084051 A	15-05-2005 02-12-1999 09-12-1999 08-12-1999 16-10-2005 26-01-2011 02-02-2000 04-07-2000
EP 0441196	A2	14-08-1991	AT CA DE EP ES JP JP US	181936 T 2035355 A1 4003422 A1 0441196 A2 2135381 T3 3190360 B2 H05310883 A 5401582 A	15-07-1999 07-08-1991 08-08-1991 14-08-1991 01-11-1999 23-07-2001 22-11-1993 28-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052686

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C14C11/00 C08G18/08 C08G18/66 C09D175/04 C08G18/76
 C08G18/12

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C14C C09D C09J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/121679 A1 (NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK [JP]; IZUMI NAOTAKA [JP]; JONO TAKAKI [JP] 6. Oktober 2011 (2011-10-06) Zusammenfassung -----	1-10
X	DE 198 24 484 A1 (BAYER AG [DE]) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) Seite 2, Zeilen 3-48 Seite 3, Zeile 33 - Seite 4, Zeile 54 Beispiel 1 -----	1-10
A	EP 0 441 196 A2 (BASF AG [DE]) 14. August 1991 (1991-08-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 2 Beispiele 1,2 -----	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. April 2014

09/05/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, Ute

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052686

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2011121679	A1	06-10-2011	TW WO	201132660 A 2011121679 A1		01-10-2011 06-10-2011
DE 19824484	A1	09-12-1999	AT CA DE EP ES JP JP US	293645 T 2272759 A1 19824484 A1 0962476 A1 2241207 T3 4620196 B2 2000034331 A 6084051 A		15-05-2005 02-12-1999 09-12-1999 08-12-1999 16-10-2005 26-01-2011 02-02-2000 04-07-2000
EP 0441196	A2	14-08-1991	AT CA DE EP ES JP JP US	181936 T 2035355 A1 4003422 A1 0441196 A2 2135381 T3 3190360 B2 H05310883 A 5401582 A		15-07-1999 07-08-1991 08-08-1991 14-08-1991 01-11-1999 23-07-2001 22-11-1993 28-03-1995