



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 07 506 T2 2007.04.05**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 569 981 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 07 506.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/37877**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 796 478.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/050741**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.11.2003**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **17.06.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.09.2005**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **09.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.04.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 63/688 (2006.01)**

**C08G 63/08 (2006.01)**

**C08G 18/42 (2006.01)**

**C08G 18/46 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**430959 P            03.12.2002        US**

(73) Patentinhaber:

**Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR**

(72) Erfinder:

**UPSHAW, A., Thomas, Somerset, NJ 08873, US;  
PATEL, Bharat K., Edison, NJ 08820, US;  
BARTELINK, Camiel F., 4533 BA Terneuzen, NL**

(54) Bezeichnung: **SULFONATE-GRUPPEN ENTHALTENDE POLYESTERPOLYOLE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Polyesterpolyole. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung sulfonatfunktionelle Polyesterpolyole und daraus hergestellte Polyurethane.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Polyesterpolyole sind Polymere mit mindestens zwei Hydroxylgruppen und mindestens zwei Estergruppen. Typischerweise werden Polyesterpolyole als reaktive Zwischenprodukte bei der Herstellung von anderen Polymeren wie z.B. Polyurethanen und Polyestern verwendet. Darüber hinaus werden Polyesterpolyole als Verdünnungsmittel bei der Formulierung von polymerhaltigen Produkten zur Verbesserung der Biegsamkeit und anderer Eigenschaften verwendet. Aus Polyesterpolyolen hergestellte Polyurethane haben eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. die Herstellung von Fasern, Beschichtungen, Elastomeren, Schaumstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmaterialien.

**[0003]** In bestimmten Fällen, wie z. B. bei der Herstellung in Wasser dispergierbarer Polyurethane oder Polymere, die als Dispergiermittel für polare Materialien wie beispielsweise Farbstoffe und Pigmente verwendet werden, kann der Einbau einer Ionenfunktionalität in das Polyesterpolyol vorteilhaft sein. Auf dem Gebiet der in Wasser dispergierbaren Polyurethane offenbart das US-Patent 5,929,160 ein kettenverlängertes Sulfopolyesterpolyol, das durch Umsetzen einer Sulfopolycarbonsäure oder eines Esters mit einem Polyol zu einem Sulfopolyesterpolyol und anschließende Kettenverlängerung des Sulfopolyesterpolyols durch eine Veresterungsreaktion mit einem niedrigeren aliphatischen Lacton hergestellt wird. Sulfonathaltige kationische Färbbarkeitsmodifikatoren zur Verwendung bei Polyestern und Polyamiden sind in dem US-Patent 6,312,805 offenbart. Auf dem Gebiet der magnetischen Aufzeichnungsmedien offenbart das US-Patent 5,695,884 eine thermoplastische Polyurethanzusammensetzung, bei der das Polyurethan eine Metallsulfonatgruppe besitzt, und lehrt, dass das Polyesterpolyol vorzugsweise durch Verwendung einer Dicarbonsäure mit einer Metallsulfonatgruppe als Teil der Säurekomponente hergestellt wird. Die Dicarbonsäure mit einer Metallsulfonatgruppe kann entweder eine aromatische Dicarbonsäure oder eine aliphatische Dicarbonsäure sein. Beispiele für die Dicarbonsäurekomponente mit einer Metallsulfonatgruppe sind Natrium-5-sulfoisophthalat, Kalium-5-sulfoisophthalat, Natrium-2-sulfoterephthalat und Kalium-2-sulfoterephthalat.

**[0004]** Die Verwendung sulfonierter Säuren wie 5-Sulfoisophthalsäure bei der Herstellung von Polyesterpolyolen kann zu Problemen führen, da die relativ hohen Temperaturen, die für die Umsetzung der Säure mit dem Polyol notwendig sind, eine Verfärbung, d.h. eine hohe Farbquantenzahl in dem Produkt verursachen können. Eine hohe Farbquantenzahl ist im Allgemeinen aus ästhetischen Gründen unerwünscht, vor allem wenn das Polyesterpolyol für Beschichtungszwecke verwendet wird. Weiterhin besitzt die Sulfonatgruppe dann, wenn die sulfonatfunktionelle Dicarbonsäure aromatisch ist, z.B. im Falle von Sulfoisophthalsäuren, aufgrund ihrer Bindung an die starre Phthalsäurekomponente häufig eine eingeschränkte Mobilität. Die eingeschränkte Mobilität kann sich negativ auf das Dispergiervermögen des entsprechenden Polyurethans auswirken.

**[0005]** Es wäre wünschenswert, verbesserte sulfonatfunktionelle Polyesterpolyole zu haben, die aus Carbonsäuren hergestellt werden können, die keine Sulfonatfunktionalität haben.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0006]** Die vorliegende Erfindung stellt sulfonatfunktionelle Polyesterpolyole bereit, die von Reaktanten einschließlich einer ungesättigten Polycarbonsäure oder einem Derivat derselben, einem Polyol, einem Lacton und einem Sulfonierungsmittel abgeleitet sind, wobei die ungesättigte Polycarbonsäure oder das Derivat derselben im Wesentlichen frei von Sulfonatfunktionalität ist. Die Erfindung schließt aus den erfindungsgemäßen Polyolen hergestellte Polyurethane ein.

**[0007]** Dank der vorliegenden Erfindung können jetzt sulfonatfunktionelle Polyesterpolyole mit einer niedrigen Farbquantenzahl bereitgestellt werden. Als Ergebnis können die erfindungsgemäßen sulfonatfunktionellen Polyesterpolyole z. B. als Zusatzstoffe oder reaktive Verdünnungsmittel zur Verbesserung der Eigenschaften von Zusammensetzungen oder als reaktive Zwischenprodukte bei der Herstellung von Polyurethanen mit niedriger Farbquantenzahl verwendet werden. Typische Endverwendungszwecke für die erfindungsgemäßen Polyurethane sind z.B. in Wasser dispergierbare Polyurethane, Beschichtungen, Schaumstoffe, Fasern, Dichtungsmaterialien, Klebstoffe und Dispergiermittel für Farbstoffe, Pigmente und teilchenförmige Materialien, z.B. magne-

tische Teilchen in magnetischen Aufzeichnungsmedien.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung schließt außerdem ein Verfahren zur Herstellung sulfonatfunktioneller Polyesterpolyole ein, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: Umsetzen einer ungesättigten Polycarbonsäure oder eines Derivates derselben mit einem Polyol zu einem ungesättigten Polyol; Umsetzen des ungesättigten Polyols mit einem Sulfonierungsmittel zu einem sulfonatfunktionellen Polyol; und Umsetzen des sulfonatfunktionellen Polyols mit einem Lacton zu dem sulfonatfunktionellen Polyesterpolyol. Vorteilhafterweise kann das Umsetzen der ungesättigten Polycarbonsäure oder des Derivates derselben mit dem Polyol erfindungsgemäß bei einer erhöhten Temperatur erfolgen, d.h. bei einer Temperatur, die hoch genug ist, die Reaktion zu beschleunigen und gleichzeitig die Farbentwicklung zu vermeiden, da die Sulfonatfunktionalität erst nach Bildung des ungesättigten Polyols eingebaut wird. Anschließend kann die Sulfonierung bei einer niedrigeren Temperatur erfolgen, die ausreicht, die Sulfonierung zu beschleunigen, ohne die Farbentwicklung in dem sulfonatfunktionellen Polyol zu fördern.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

**[0009]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden sulfonatfunktionelle Polyesterpolyole aus Reaktanten wie z.B. einer ungesättigten Polycarbonsäure oder einem Derivat derselben, einem Polyol, einem Lacton und einem Sulfonierungsmittel hergestellt.

**[0010]** Die ungesättigte Polycarbonsäure oder das Derivat derselben, die sich für die erfindungsgemäße Verwendung eignet, ist Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Muconsäure, ein Anhydrid einer dieser Säuren und eine Mischung davon. Beispiele für bevorzugte Dicarbonsäuren sind zum Beispiel Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Eine besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure oder ein Derivat derselben ist Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid. Die Menge der für die Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols verwendeten ungesättigten Polycarbonsäure ist für die vorliegende Erfindung nicht kritisch und liegt vorteilhafterweise zwischen etwa 0,5 und etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols verwendeten Reaktanten. Vorzugsweise liegt die Menge der ungesättigten Polycarbonsäure zwischen etwa 20 und etwa 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des ungesättigten Polyols verwendeten ungesättigten Polycarbonsäure und des Polyols. Es können auch Mischungen ungesättigter Polycarbonsäuren verwendet werden. Es sind verschiedene, für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete ungesättigte Polycarbonsäuren und Derivate derselben im Handel erhältlich.

**[0011]** Gemäß der vorliegenden Erfindung ist die ungesättigte Polycarbonsäure oder das Derivat derselben im Wesentlichen frei von Sulfonatfunktionalität. Der Begriff "Sulfonatfunktionalität" bzw. "sulfonatfunktionell", wie er hierin verwendet wird, bedeutet eine  $-SO_3M$ -Gruppe, in der M ein positiv geladenes Gegenion, z.B. ein Ammonium- oder Alkalimetallion ist. Der Begriff "sulfonatfunktionelle Gruppe" wird in der Technik auch als Sulfonylgruppe, Sulfogruppe, Sulfonatgruppe oder Sulfonsäuregruppe oder Salz derselben bezeichnet. Der Begriff "im Wesentlichen frei", wie er hierin verwendet wird, bedeutet im Schnitt weniger als 0,1, vorzugsweise weniger als 0,05 und mehr bevorzugt weniger als 0,01 Sulfonatgruppenäquivalente pro Mol ungesättigte Polycarbonsäure. Anders ausgedrückt werden im Schnitt weniger als 10%, vorzugsweise weniger als 5% und mehr bevorzugt weniger als 1% der Moleküle in dem Ausgangsmaterial ungesättigte Polycarbonsäure eine Sulfonatfunktionalität haben.

**[0012]** Das für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete Polyol besitzt mindestens zwei Hydroxylgruppen. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung besitzt das Polyol etwa 2 bis etwa 40 Kohlenstoffatome. Das Polyol ist vorzugsweise gesättigt. Aliphatische Diole mit etwa 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen sind bevorzugt. Beispiele für geeignete Polyole sind 1,2-Ethylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 2,2-Diethyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, p-Xylylenalkohol und 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol. Besonders bevorzugte Polyole sind 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol. In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung kann ein Polyetherglycol als Polyol verwendet werden. Beispiele für bevorzugte Polyetherglycole sind zum Beispiel Polyoxyethylenpolyole, Polyoxypropylenpolyole und Poly(oxypropylenoxyethylen)polyole, vorzugsweise mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 6000. Geeignete Polyetherglycole sind im Handel erhältlich, z. B. von The Dow Chemical Company unter den Warenzeichen VORANOL™-Polyole oder CARBOWAX™-Polyole. Es können auch Mischungen von Polyolen verwendet werden.

**[0013]** Die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols verwendete Polyolmenge ist nicht kritisch und liegt vorteilhafterweise zwischen etwa 0,5 und etwa 50 Gew.-% und vorzugsweise zwischen etwa 2 und etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols verwendeten Reaktanten. Mehr bevorzugt liegt die Polyolmenge zwischen etwa 20 und etwa 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung des ungesättigten Polyols verwendeten ungesättigten Polycarbonsäure und des Polyols. Es sind mehrere, für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete Polyole im Handel erhältlich.

**[0014]** Das für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete Lacton besitzt vorteilhafterweise etwa 3 bis etwa 20 Kohlenstoffatome. Beispiele für geeignete Lactone sind Caprolacton; t-Butylcaprolacton; zeta-Enantholacton; delta-Valerolactone; Monoalkyl-delta-valerolactone, wie zum Beispiel die Monomethyl-, Monoethyl- und Monohexyl-delta-valerolactone und dergleichen; Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkyl- $\epsilon$ -caprolactone wie z. B. die Monomethyl-, Monoethyl-, Monohexyl-, Dimethyl-, Di-n-hexyl-, Trimethyl- und Triethyl- $\epsilon$ -caprolactone, 5-Nonyloxepan-2-on, 4,4,6- oder 4,6,6-Trimethyloxepan-2-on und dergleichen; 5-Hydroxymethyloxepan-2-on; beta-Lactone wie z.B. beta-Propiolacton; beta-Butyrolacton oder Pivalolacton; gamma-Lactone wie z.B. gamma-Butyrolacton; Dilactone wie z.B. Lactid; Dilactide; Glycolide wie z.B. Tetramethylglycolide und dergleichen; Dioxanone wie z.B. 1,4-Dioxan-2-on, 1,5-Dioxepan-2-on und dergleichen. Die Lactone können die optisch reinen Isomere oder zwei oder mehrere optisch verschiedene Isomere oder andere Mischungen sein.  $\epsilon$ -Caprolacton und seine Derivate wie z.B. Methyl- $\epsilon$ -caprolacton und andere Lactone mit siebengliedrigem Ring sind besonders bevorzugt. Die in dem erfindungsgemäßen sulfonatfunktionellen Polyesterpolyol verwendete Lactonmenge liegt vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 98,5 Gew.-% und mehr bevorzugt zwischen etwa 40 und etwa 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols verwendeten Reaktanten. Es sind mehrere Lactone zur erfindungsgemäßen Verwendung im Handel erhältlich.

**[0015]** Das für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete Sulfonierungsmittel kann jede Verbindung sein, die dem ungesättigten Polyol eine Sulfonatfunktionalität verleihen kann. Sulfonierungsmittel können organisch oder anorganisch sein. Vorzugsweise ist das Sulfonierungsmittel eine anorganische Verbindung mit einem an ein Schwefelatom gebundenen Sauerstoffatom. Vorzugsweise umfasst das Sulfonierungsmittel ein oder mehrere Bisulfite oder ein oder mehrere Metabisulfite oder Mischungen davon. Bevorzugte Sulfonierungsmittel sind die Ammonium- und Alkalimetallbisulfite und Alkalimetallmetabisulfite. Mehr bevorzugte Sulfonierungsmittel sind Natriumbisulfit und Natriummetabisulfit. Weitere bevorzugte Sulfonierungsmittel sind z.B. Lithiumbisulfit, Lithiummetabisulfit, Kaliumbisulfit, Kaliummetabisulfit, Ammoniumbisulfit und Ammoniummetabisulfit. Weitere Materialien, wie z.B. anorganische Salze, z.B. Natriumhydroxid, können fakultativ zur Steuerung der Reaktivität und des pH-Wertes des Sulfonierungsmittels enthalten sein. Die für die Herstellung des erfindungsgemäßen sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols verwendete Menge des Sulfonierungsmittels ist nicht kritisch, reicht aber vorzugsweise aus, um alle Doppelbindungen in dem ungesättigten Polyol zu sulfonieren. Vorteilhafterweise liegt die Menge zwischen etwa 0,5 und etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 2 und etwa 16 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols verwendeten Reaktanten. Mehr bevorzugt liegt die Menge der Sulfonierungsmittel zwischen etwa 15 und etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyols verwendeten ungesättigten Polycarbonsäure, des Polyols und der Sulfonierungsmittel. Es sind mehrere geeignete Sulfonierungsmittel im Handel erhältlich.

**[0016]** Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen sulfonatfunktionellen Polyesterpolyole verwendeten Verfahren können diskontinuierliche, kontinuierliche oder halbkontinuierliche Verfahren sein, die herkömmliche Vorrichtungen verwenden, deren Details dem Fachmann bekannt sind.

**[0017]** Der erste Schritt des Verfahrens umfasst das Kontaktieren der ungesättigten Polycarbonsäure oder des Derivates davon mit dem Polyol unter Reaktionsbedingungen, die für die Bildung eines ungesättigten Polyols ausreichen. Im Fall ungesättigter Anhydride wie Maleinsäureanhydrid erfolgt der erste Schritt in zwei Stufen. In der ersten Stufe erfolgt eine Ringöffnung des Anhydrids und ein Molekül des Polyols, z.B. 1,6-Hexandiol, wird angelagert, so dass an einem Ende des Anhydridrestes ein Ester und am anderen Ende eine Säure oder ein Carboxylat gebildet wird. Diese erste Stufe kann bei einer relativ niedrigen Temperatur, z.B. bei etwa 60 bis etwa 160°C, falls gewünscht auch höher, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die erste Stufe in Abwesenheit eines Lösungsmittels und in Gegenwart eines Katalysators wie z.B. Butylzinnhydroxidoxid. In der zweiten Stufe des ersten Schrittes wird ein weiteres Molekül des Polyols mit der auf dem Anhydridrest verbleibenden Säuregruppe kondensiert, so dass eine zweite Estergruppe auf dem ungesättigten Polyol gebildet wird. Typischerweise erfordert die zweite Stufe eine höhere Temperatur für den Abschluss der Reaktion, z.B. etwa 160 bis etwa 240°C. Vorzugsweise erfolgt die zweite Stufe ebenfalls in Abwesenheit eines Lösungsmittels. Die erste

und die zweite Stufe des ersten Schrittes der Reaktion können in Einzelschritten erfolgen, werden aber vorzugsweise in einem gemeinsamen Schritt in demselben Reaktionsgefäß durchgeführt.

**[0018]** Im zweiten Schritt des Verfahrens wird das ungesättigte Polyol mit dem Sulfonierungsmittel unter Reaktionsbedingungen in Kontakt gebracht, die für die Bildung eines sulfonatfunktionellen Polyols ausreichen. Die Sulfonierung des ungesättigten Polyols erfolgt vorteilhafterweise mit Hilfe eines leicht überstöchiometrischen Sulfonierungsmittels. Die Sulfonierung erfolgt vorteilhafterweise in einem geeigneten Lösungsmittel wie z.B. Wasser. Die Temperatur des Sulfonierungsschrittes beträgt vorteilhafterweise etwa 10 bis etwa 120°C, vorzugsweise etwa 25 bis etwa 100°C. Die Sulfonierung kann fakultativ auch z.B. durch Hindurchleiten von Luft durch das Reaktionsmedium oder mit Hilfe von Peroxiden wie Wasserstoffperoxid, Benzoylperoxid oder t-Butylwasserstoffperoxid unterstützt werden. Vorzugsweise wird das Wasser nach Abschluss der Sulfonierung aus dem sulfonatfunktionellen Polyolreaktionsprodukt entfernt. Fakultativ kann die Sulfonierung in Gegenwart eines oder mehrerer Lösungsmittel, die mit Wasser ein Azeotrop bilden, wie z.B. Toluol, erfolgen, um die nachfolgende Entfernung des Wassers aus dem Produkt zu verstärken, oder das Azeotrop kann nach der vollständigen oder teilweisen Sulfonierungsreaktion zugesetzt werden.

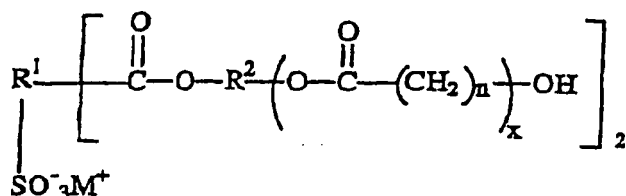
**[0019]** Im dritten Schritt des Verfahrens wird das sulfonatfunktionelle Polyol mit dem Lacton unter Reaktionsbedingungen in Kontakt gebracht, die für die Bildung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols ausreichen. Vorteilhafterweise erfolgt dieser Schritt (der in der Technik auch als Ringöffnungspolymerisation oder Kettenverlängerung bezeichnet wird) bei einer Temperatur von etwa 25 bis etwa 200°C, vorzugsweise von etwa 80 bis etwa 180°C, in Gegenwart eines Katalysators. Beispiele für Katalysatoren, die zur Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols verwendet werden können, sind die dem Fachmann auf dem Gebiet der Polyesterherstellung bekannten, wie z.B. Dibutylzinnoxid, Antimonoxid, Zinnoxid, Zinnoctoat, Organozinnalkanoate, Titanalkoxide, Aluminiumalkoxide, Aluminiumoxidalkoxide, Alkalimetallsalze oder Salze von Mangan, Cadmium, Magnesium, Zink, Kobalt, Zinn und dergleichen. Vorteilhafterweise erfolgt die Reaktion in Abwesenheit eines Lösungsmittels. Das Molekulargewicht des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols kann durch die Anzahl der auf dem sulfonierten Polyol polymerisierten Lactonmoleküle gesteuert werden.

**[0020]** Die Drücke, bei denen die erfindungsgemäßen Reaktionsschritte erfolgen, sind nicht kritisch und liegen vorteilhafterweise im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 3 Atmosphären (absolut). Analog dazu ist die für die einzelnen Schritte erforderliche Zeit nicht kritisch und liegt vorteilhafterweise im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 20 Stunden für den ersten bzw. zweiten Schritt und von etwa 2 bis etwa 100 Stunden für den dritten Schritt.

**[0021]** Falls gewünscht, können bei der Herstellung der erfindungsgemäßen sulfonatfunktionellen Polyesterpolyole zusätzliche Materialien zur Verleihung gewünschter Eigenschaften verwendet werden. Es können z.B. andere Polyolinitiatoren, Antioxidantien, Stabilisatoren, Säurefänger, Weichmacher, Koaleszenzlösungsmittel, reaktive Verdünnungsmittel, Pigmente und Füllstoffe verwendet werden. Weitere Einzelheiten bezüglich geeigneter Reaktionsbedingungen, Vorrichtungen, Reaktanten, Zusatzstoffe und Katalysatoren können vom Fachmann leicht ermittelt werden.

**[0022]** Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen sulfonatfunktionellen Polyesterpolyole eine niedrige Farbquantenzahl. Vorteilhafterweise beträgt die Farbquantenzahl auf der Platin/Kobalt-Skala weniger als 50, vorzugsweise weniger als 25 und mehr bevorzugt weniger als 15. Der Begriff "Farbquantenzahl", wie er hierin verwendet wird, bedeutet die Farbquantenzahl, wie sie nach dem Verfahren gemäß ASTM-D-1209 gemessen wird. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, glaubt man, dass die Farbquantenzahl durch die Einwirkung erhöhter Temperaturen auf die Sulfonatgruppe entsteht. Erfindungsgemäß kann das Einwirken erhöhter Temperaturen auf die Sulfonatgruppe vermieden werden, da die im ersten Reaktionsschritt verwendete ungesättigte Polycarbonsäure oder deren Derivat im Wesentlichen frei von Sulfonafunktionalität ist. Daher kann die Umsetzung der ungesättigten Polycarbonsäure oder des Derivates derselben mit dem Polyol bei einer erhöhten Temperatur erfolgen, die ausreicht, um die Bildung des ungesättigten Polyols zu fördern; die Sulfonierungsreaktion kann aber auch bei einer niedrigeren Temperatur erfolgen, die ausreicht, um die Bildung des sulfonatfunktionellen Polyols zu fördern, die Bildung der Farbquantenzahl jedoch vermeidet. Vorzugsweise beträgt die maximale Temperatur des Reaktionsschrittes, bei dem das ungesättigte Polyol mit dem Sulfonierungsmittel umgesetzt wird, erfindungsgemäß mindestens etwa 20°C, vorzugsweise mindestens etwa 30°C, also weniger als die maximale Temperatur, bei der die Umsetzung der ungesättigten Polycarbonsäure oder des Derivates derselben mit dem Polyol erfolgt.

**[0023]** In einer Ausgestaltung der Erfindung kann das sulfonatfunktionelle Polyesterpolyol repräsentiert werden durch die Formel



worin:

R<sup>1</sup> eine dreiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit etwa 2 bis etwa 14 Kohlenstoffatomen ist;

M<sup>+</sup> ein positiv geladenes Gegenion ist;

x von etwa 2 bis etwa 80 ist;

n von etwa 2 bis etwa 17 ist; und

R<sup>2</sup> eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit von etwa 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen ist.

**[0024]** Vorzugsweise hat das durch die obige Formel beschriebene sulfonatfunktionelle Polyesterpolyol eine Farbquantenzahl von weniger als etwa 50.

**[0025]** Vorzugsweise ist R<sup>1</sup> eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit etwa 2 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen. Mehr bevorzugt ist R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit etwa 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist R<sup>2</sup> eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit etwa 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen. Mehr bevorzugt ist R<sup>2</sup> ein Rest eines aliphatischen Diols mit etwa 4 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist x etwa 2 bis etwa 40. Vorzugsweise ist n 3 bis etwa 6. Am meisten bevorzugt ist n 5. Die Werte von x und n sind Durchschnittswerte.

**[0026]** Vorteilhafterweise beträgt das Molekulargewicht des erfindungsgemäßen sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols etwa 450 bis etwa 10.000 Gramm pro Mol ("g/mol"). Vorzugsweise beträgt das Molekulargewicht etwa 500 bis etwa 5000 g/mol. Der Begriff "Molekulargewicht", wie er hierin verwendet wird, bedeutet zahlengemittelttes Molekulargewicht. Techniken zur Ermittlung des zahlengemittelten Molekulargewichts sind dem Fachmann bekannt, z.B. Endgruppenanalyse (OH-Titration), Gelpermeationschromatographie oder Hochdruckflüssigchromatographie. Vorteilhafterweise beträgt das Sulfonatäquivalentgewicht von etwa 250 bis etwa 5000 g/mol. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält das sulfonatfunktionelle Polyesterpolyol ein Sulfonatäquivalent pro Molekül. Das Sulfonatäquivalentgewicht kann durch Teilen des zahlengemittelten Molekulargewichts durch die durchschnittliche Zahl der Sulfonylgruppen pro Molekül ermittelt werden.

**[0027]** Die erfindungsgemäßen sulfonatfunktionellen Polyesterpolyole haben eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Die sulfonierten Polyesterpolyole können z.B. als Zusatzstoffe in Zusammensetzungen zur Verbesserung von Eigenschaften wie Dispergierbarkeit in wässrigen Systemen, Dispergierbarkeit teilchenförmiger Materialien wie Pigmente oder Metallteilchen, Kompatibilität mit anderen Materialien oder reduzierte Viskosität verwendet werden. Darüber hinaus können die sulfonatfunktionellen Polyesterpolyole als reaktive Verdünnungsmittel bei einer Vielzahl von Zusammensetzungen und Polymeren, wie z.B. Acrylpolymeren und Polyestern, zur Verbesserung der Biegsamkeit verwendet werden. Ein weiteres Beispiel für einen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen sulfonatfunktionellen Polyesterpolyole ist als Färbbarkeitsmodifikator zum Einbau in Polyester und Polyamide, wie in dem US-Patent 6,312,805 offenbart.

**[0028]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung werden die sulfonatfunktionellen Polyesterpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet. Im weitesten Sinne umfassen die erfindungsgemäßen Polyurethane das Reaktionsprodukt aus einem Polyisocyanat und dem sulfonatfunktionellen Polyesterpolyol. Vorteilhafterweise ist das Polyisocyanat ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Diisocyanat mit etwa 6 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen und mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül. Verbindungen wie Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, meta- und para-Tetramethylxyldiisocyanat, 4-Chlorphenylen-1,3-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Hexamethylen-1,5-diisocyanat, Cyclohexylen-1,4-diisocyanat, Tetrahydronaphthylen-1,5-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Isophorondiisocyanat sind für diesen Zweck geeignet. Bevorzugte Polyisocyanate sind aromatische Diisocyanate wie Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat und Mischungen davon, erhältlich z.B. von The Dow Chemical Company unter den Handelsbezeichnungen VORANATE\* T-80, ISONATE\* M-124 und ISONATE M-125. Polyisocyanatmischungen können ebenfalls verwendet werden. Die Menge des in dem Polyurethan verwendeten Polyisocyanats ist für die vorliegende Erfindung nicht kritisch, entspricht jedoch vorteilhafterweise einer Urethangruppenkonzentration von etwa 100 bis etwa 10.000 Äquivalenten pro 10<sup>6</sup> Gramm Polyurethan.

**[0029]** Ebenso ist die Menge des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols nicht kritisch und hängt von den gewünschten Eigenschaften des Polyurethans ab. Vorteilhafterweise wird die Menge des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols so ausgewählt, dass eine Sulfonatgruppenkonzentration von etwa 10 bis etwa 5000, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 3000 Äquivalenten pro 10<sup>6</sup> Gramm Polyurethan, bezogen auf die Sulfonatgruppe mit einer Masse von 80 g/mol, d.h. ohne die Masse des Gegenions, entsteht.

**[0030]** Zusätzlich zu dem sulfonatfunktionellen Polyesterpolyol können auch andere Polyole in das Polyurethan eingebaut werden, um gewünschte Eigenschaften zu verleihen. Variierbare Eigenschaften sind z.B. Dehnbarkeit, Wasseraufnahme, Zugfestigkeit, Modul, Abriebbeständigkeit, minimale Filmbildungstemperatur und Glasübergangstemperatur. Längerkettige Polyole führen häufig zu Materialien, die dehnbarer sind und eine niedrigere Glasübergangstemperatur ("Tg") haben, wohingegen kürzerkettige Polyole häufig zu einem hohen Modul und einem höheren Tg-Wert führen. Das andere, sich von dem sulfonatfunktionellen Polyesterpolyol unterscheidende Polyol wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polycarbonatpolyole, Kohlenwasserstoffpolyole, Copolymerpolyole aus mindestens 2 Monomeren, mit denen diese Homopolymerpolyole hergestellt wurden, und Mischungen davon. Die Polyesterpolyole sind vorzugsweise hauptsächlich lineare Polymere mit endständigen Hydroxylgruppen, vorzugsweise solche mit zwei endständigen Hydroxylgruppen. Die Säurezahl der Polyesterpolyole beträgt vorzugsweise weniger als etwa 10 und mehr bevorzugt weniger als etwa 3. Die Polyesterpolyole können hergestellt werden durch Veresterung aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren mit etwa 4 bis etwa 15, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen mit Glycolen, vorzugsweise mit Glycolen mit etwa 2 bis etwa 25 Kohlenstoffatomen, oder durch Polymerisation von Lactonen mit etwa 3 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen; die Einzelheiten sind dem Fachmann bekannt. Mit Lactonen hergestellte Polyesterpolyole werden in der Technik auch als Polylactonpolyole bezeichnet. Die Polyetherpolyole sind vorzugsweise hauptsächlich lineare Polymere mit endständigen Hydroxylgruppen, enthalten Etherbindungen und haben ein Molekulargewicht von etwa 600 bis etwa 4000, vorzugsweise von etwa 1000 bis etwa 2000. Geeignete Polyetherpolyole können leicht hergestellt werden durch Polymerisation zyklischer Ether wie z.B. Tetrahydrofuran oder durch Umsetzen eines oder mehrerer Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Alkylenradikal mit einem Initiator-molekül, das zwei an das Alkylenradikal gebundene aktive Wasserstoffatome enthält. Beispiele für Alkylenoxide sind Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, nacheinander oder als Mischung verwendet werden. Beispiele für geeignete Initiator-moleküle sind Wasser, Glycole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol, Amine wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin und 4,4'-Diaminodiphenylmethan sowie Aminoalkohole wie Ethanolamin. Initiator-mischungen können ebenfalls verwendet werden. Die Polyetherpolyole können alleine oder als Mischung verwendet werden. Die Polycarbonatpolyole sind im Allgemeinen analog zu den zuvor beschriebenen Polyetherpolyolen, mit der Ausnahme, dass sie, wie in der Technik wohl bekannt, durch Ringöffnung zyklischer Carbonate aus zyklischen Carbonaten oder durch Transcarbonylisierungsreaktionen von Dialkylcarbonaten mit einem oder mehreren Polyolen hergestellt werden. Beispiele für geeignete Carbonate sind Ethylencarbonat, 1,2-Propylencarbonat, 1,3-Propylencarbonat, 1,4-Butylencarbonat, 1,3-Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und andere, dem Fachmann bekannte Carbonate. Beispiele für Polyole, die für die Herstellung von Polycarbonatpolyolen nützlich sind, sind die nachfolgend genannten Polyole, die sich zur Verwendung als das andere Polyol eignen, sowie die zuvor genannten Polyole zur Herstellung von Polyesterpolyolen. Beispiele für bevorzugte Polyole zur Verwendung als das andere Polyol sind Diole mit 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, Neopentylglycolhydroxypivalat, Diethylenglycol, Triethylenglycol und Methyl-diethanolamin. Die Diole könne einzeln oder als Mischung verwendet werden. Diamine mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen wie Ethylendiamin, 1,6-Hexamethyldiamin, 4,9-Dioxododecan-1,12-diamin oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan können ebenfalls verwendet werden. Darüber hinaus kann Wasser anstelle von oder zusätzlich zu dem anderen Polyol verwendet werden, wenn z. B. die Herstellung eines Schaumpolyurethans gewünscht wird. Die Menge solcher anderen Polyole kann vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polyurethans festgelegt werden. Vorteilhafterweise liegen solche anderen Polyole in einer Menge von etwa 0 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung des Polyurethans verwendeten Reaktanten vor. Es können auch Polyolmischungen verwendet werden.

**[0031]** Die Verfahren, nach denen die erfindungsgemäßen Polyurethane hergestellt werden, sind nicht kritisch. Im Allgemeinen werden die Polyurethane durch eine wohlbekannte Polyadditionsreaktion hergestellt, in der polyfunktionelle hydroxyl- oder aminohaltige Verbindungen mit Polyisocyanaten umgesetzt werden.

**[0032]** Beim Blockpolymerisationsverfahren beispielsweise werden das sulfonatfunktionelle Polyesterpolyol, andere Polyole (sofern verwendet) und das Polyisocyanat zur Polymerisation auf einem Förderband rasch ge-

mischt und erwärmt. Bei dem Schmelzpolymerisationsverfahren werden die Reaktanten beim Kneten in einem Einschnecken- oder Mehrschneckenextruder polymerisiert. Das Molekulargewicht des gewonnenen Polyurethans ist nach der Durchführung der zuvor beschriebenen Polymerisationsverfahren häufig nicht ausreichend hoch. Daher kann das so gewonnene Polyurethan weiterhin einem als Festphasenpolymerisation bekannten Härtungsschritt unterzogen werden, bei dem man ein thermoplastisches Polyurethan mit dem gewünschten Molekulargewicht gewinnen kann. Das bevorzugte Mischungsverhältnis der Komponenten zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans wird so eingestellt, dass der Anteil der NCO-Gruppen des Polyisocyanats vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und mehr bevorzugt 0,8 bis 1,2 beträgt, bezogen auf die Gesamtzahl der OH-Gruppen einschließlich der Hydroxylgruppen des sulfonierten Polyesterpolyols und der Hydroxylgruppen der anderen Polyole. Beispiele für geeignete Katalysatoren für die Herstellung der Polyurethane und für die Vernetzungsreaktion sind tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethylendiamin, N-Methylpyridin und N-Methylmorpholin, Metallsalze wie Zinnoctanoat, Bleioctanoat und Zinkstearat sowie metallorganische Verbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat. Die geeignete Katalysatormenge hängt von der Aktivität des Katalysators ab. Typische Katalysatormengen reichen von 0,005 bis 0,3, vorzugsweise von 0,01 bis 0,1 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Polyurethan. Identität und Verfahren zur Verwendung von Katalysatoren bei der Herstellung von Polyurethanen sind dem Fachmann wohlbekannt.

**[0033]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden thermoplastische Polyurethane in Abwesenheit eines Lösungsmittels in einem Extruder hergestellt. Es können herkömmliche, mit einer Schnecke oder mit zwei gleich- oder gegenläufig rotierenden Schnecken ausgestattete Extruder zum Einsatz kommen. Bevorzugte Extruder verfügen über zusätzliche Knetelemente. Geeignete Extruder sind z. B. Extruder der ZKS-Serie von Werner & Pfleiderer, Stuttgart, Deutschland. Die einzelnen Komponenten können dem Extruder entweder in geschmolzener oder in fester Form, z.B. als Flocken zugeführt werden. Die Reaktanten können entweder außerhalb des Extruders oder im Extruder selbst gemischt werden. Werden verschiedene Polyisocyanate verwendet, können diese vorab gemischt werden. Art und Anzahl der Einsatzmaterialien sowie die Verweilzeit in dem Extruder hängen von den für den Einzelfall erforderlichen Reaktionsbedingungen ab, z.B. von der Reaktivität der Komponenten, der Reaktionswärme, usw. Die Reaktionstemperatur beträgt im Allgemeinen etwa 120 bis etwa 200°C, auch wenn höhere oder niedrigere Temperaturen zum Einsatz kommen können. Die Temperatur kann während der Reaktion verändert werden; sie kann z.B. von einem Abschnitt des Extruders zu einem anderen in vorteilhafter Weise erhöht werden. Das aus dem Extruder austretende Produkt wird vorteilhafterweise rückgewonnen und auf herkömmliche Weise zerkleinert, z.B. unter Wasser granuliert, und getrocknet. Falls erforderlich, kann eine Erwärmung auf etwa 50 bis etwa 80°C erfolgen.

**[0034]** Bei bestimmten Ausgestaltungen der Erfindung, z. B. bei thermoplastischen Polyurethanen, sind die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane vorzugsweise löslich in herkömmlichen polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Ethern, z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketonen wie beispielsweise Methylethylketon oder Cyclohexanon, Estern wie beispielsweise Ethylacetat, Amiden wie beispielsweise Dimethylformamid oder Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Alkanen oder Aromaten, oder in Mischungen von Lösungsmitteln.

**[0035]** Die erfindungsgemäßen Polyurethane können für eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten eingesetzt werden, z.B. als Beschichtungen, Klebstoffe, Dichtungsmaterialien, wässrige Dispersionen, Schaumstoffe, Fasern und als Dispergiermittel für teilchenförmige und/oder polare Materialien. Beispiele für Klassen teilchenförmiger Materialien sind Metalle und Metalloxide, Pigmente, Keramikwerkstoffe, Zeolithe und Molekularsiebe. Beispiele für polare Materialien, die teilchenförmig sein können oder nicht, sind Farbstoffe, Tinten, Farbmittel, Modifikatoren, Stabilisatoren, Weichmacher und reaktive Verdünnungsmittel. Die erfindungsgemäßen Polyurethane können für die Bindung, Stabilisierung, Kompatibilisierung oder Dispergierung teilchenförmiger Materialien oder zur Verbesserung der Kompatibilität mit einer Beschichtung oder einem anderen Material nützlich sein.

**[0036]** Erfindungsgemäß sind Polyurethane aus sulfonatfunktionellen Polyesterpolyolen zum Dispergieren magnetischer Teilchen, insbesondere fein verteilter magnetischer Teilchen, wie sie bei magnetischen Aufzeichnungssystemen verwendet werden, z. B. bei Computerdatenspeicherbändern, Audiobändern oder Videobändern, besonders geeignet. Bei magnetischen Aufzeichnungssystemen verwendete magnetische Teilchen werden in der Technik auch als Metallpigmente bezeichnet. Verglichen mit im Handel erhältlichen Materialien können die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethane gewonnenen magnetischen Dispersionen bessere Fließeigenschaften und die daraus hergestellten Magnetschichten höhere Glanzwerte aufweisen. Darüber hinaus können sie eine gute Dispergierwirkung und eine rasche Dispergierung, eine gute Stabilisierung der Dispersion, einen geringen Lösungsmittelbedarf bei der Herstellung der Dispersion, eine gute Nivellierung beim Gießen der Dispersion, einen hohen Pigmentgehalt der Magnetschicht, eine gute Ausrichtung der Magnetnadeln und gute mechanische Eigenschaften der Magnetschicht selbst bei hohen Temperaturen bie-

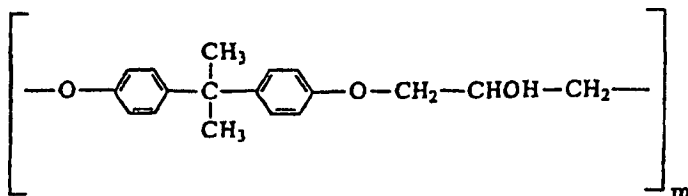
ten.

**[0037]** Zwar können die erfindungsgemäßen Polyurethane als alleinige Bindungskomponente für die Herstellung von Magnetschichten verwendet werden, doch ist es oft von Vorteil, mindestens eine weitere Bindemittelkomponente in einer Menge von weniger als etwa 70, vorzugsweise weniger als etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, zuzusetzen.

**[0038]** Ein bevorzugtes zusätzliches Bindemittel ist ein Polyvinylformal-Bindemittel, das durch Hydrolyse eines Vinylesterpolymers und anschließende Umsetzung des entstandenen Vinylalkoholpolymers mit Formaldehyd hergestellt wird. Das Polyvinyl-Bindemittel enthält vorzugsweise mindestens etwa 65, insbesondere mindestens etwa 80 Gew.-% Vinylformalgruppen. Besonders geeignete Polyvinyl-Bindemittel enthalten etwa 5 bis etwa 13 Gew.-% Vinylalkoholgruppen und etwa 80 bis etwa 88 Gew.-% Vinylformalgruppen und haben eine Dichte von etwa 1,2 sowie eine Viskosität von etwa 50 bis etwa 120 Millipascal ("mPa"), gemessen bei 20°C unter Verwendung einer Lösung von 5 g Polyvinylformal in 100 Millilitern ("ml") Phenol/Toluol im Verhältnis 1:1 (Volumen).

**[0039]** Zusätzlich zu den Polyvinylformal-Bindemitteln eignen sich auch Vinylchlorid/Diolmono- oder -di(meth)acrylat-Copolymere, die z.B. auf eine in der Technik bekannte Weise durch Lösungscopolymerisation oder Suspensionscopolymerisation von Vinylchlorid und dem Diolmono(meth)acrylat oder -di(meth)acrylat hergestellt werden können. Das für diesen Zweck eingesetzte bevorzugte Diolmono- oder -diacrylat oder -methacrylat ist ein Veresterungsprodukt von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit der entsprechenden molaren Menge des aliphatischen Diols mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglycol, 1,4-Butandiol und vorzugsweise Propandiol, wobei das Propandiol vorzugsweise etwa 50 bis etwa 100 Gew.-% 1,3-Propandiol und etwa 0 bis etwa 50 Gew.-% 1,2-Propandiol umfasst. Die Copolymere enthalten vorzugsweise etwa 50 bis etwa 95 Gew.-% Vinylchlorid und etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% Diolacrylat oder Diolmethacrylat. Besonders geeignete Copolymere enthalten vorzugsweise etwa 70 bis etwa 90 Gew.-% Vinylchlorid und etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% Diolmonoacrylat oder Diolmonomethacrylat. Eine 15%ige Lösung der bevorzugten Copolymere, z.B. der Vinylchlorid/Propandiolmonoacrylat-Copolymere, in einer Mischung aus gleichen Volumenteilen Tetrahydrofuran und Dioxan, hat eine Viskosität von etwa 30 mPa bei 25°C.

**[0040]** Außerdem können Phenoxyharze mit Grundeinheiten der Formel



in der m etwa gleich 100 ist, als zusätzliche Bindemittel verwendet werden. Diese Polymere sind im Handel bei Inchem Corporation unter der Handelsbezeichnung Inchemrez™ erhältlich.

**[0041]** Celluloseester-Bindemittel eignen sich ebenfalls zur Verwendung in der Bindemittelmischung. Sie sind Veresterungsprodukte von Cellulose mit Salpetersäure oder mit Carbonsäuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Celluloseacetat, Cellulosetriacetat, Celluloseacetopropionat oder Celluloseacetobutyrat.

**[0042]** Typische magnetische Materialien, die zum Einsatz kommen können, sind solche, die die Eigenschaften der resultierenden Magnetschichten beeinflussen, z.B. gamma-Eisen(III)oxid, fein verteiltes Magnetit, ferromagnetisches undotiertes oder dotiertes Chromdioxid, kobalt-modifiziertes gamma-Eisen(III)oxid, Bariumferrite oder ferromagnetische Metallteilchen. Nadelförmiges, insbesondere dendritfreies, kobalt-modifiziertes oder nicht modifiziertes gamma-Eisen(III)oxid, ferromagnetisches Chromdioxid und Metallpigmente wie Eisen, Kobalt, Nickel oder Legierungen davon sind bevorzugt. Die Teilchengröße liegt im Allgemeinen zwischen 0,01 und 2 Mikrometern ( $\mu\text{m}$ ), vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,5  $\mu\text{m}$ . Die spezifische Oberfläche beträgt im Allgemeinen mindestens 40, vorzugsweise 50 bis 200 Quadratmeter pro Gramm (" $\text{m}^2/\text{g}$ "), ermittelt nach dem BET-Verfahren (S. Brunauer, P.H. Emmett und E.Teller, J. Ann. Chem. Soc., 60, 309 (1938)).

**[0043]** Das Verhältnis von magnetischem Material zu Bindemittel beträgt vorteilhafterweise etwa 1 bis etwa 10, insbesondere etwa 3 bis etwa 6 Gewichtsteile magnetisches Material pro Gewichtsteil der Bindemittelmischung. Aufgrund der verbesserten Dispergiereigenschaften der erfindungsgemäßen Polyurethane ist es besonders vorteilhaft, dass kleinere magnetische Teilchen, z.B. solche mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,02 bis 0,05  $\mu\text{m}$ , selbst bei hohen Konzentrationen des magnetischen Materials in den Magnetschichten,

z.B. 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnetschichten, ohne Verschlechterung der mechanisch-elastischen Eigenschaften oder der Leistungscharakteristika wirksam dispergiert werden können.

**[0044]** Darüber hinaus können die neuen Bindemittelzusammensetzungen auch eine Kombination aus Vernetzungsmitteln, Füllstoffen, Dispergiemitteln und weiteren Zusatzstoffen wie Schmiermitteln, Ruß oder nicht-magnetischen anorganischen oder organischen teilchenförmigen Materialien enthalten. Die verwendeten Schmiermittel können z.B. Carbonsäuren mit etwa 10 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Stearinsäure oder Palmitinsäure, oder Derivate von Carbonsäuren wie z.B. ihre Salze, Ester oder Amide, oder Mischungen aus zwei oder mehr davon sein.

**[0045]** Beispiele für geeignete nicht-magnetische, anorganische, teilchenförmige Materialien sind Ruß, Graphit, Metalle, Metalloxide, Metallcarbonate, Metallsulfate, Metallnitride, Metallcarbide und Metallsulfide, und insbesondere  $\text{TiO}_2$  (Rutil oder Anatas),  $\text{TiO}_3$ , Ceroxid, Zinnoxid, Wolframoxid, Antimonoxid,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Goethit, Korund, Siliciumnitrid, Titancarbid, Magnesiumoxid, Bornitrid, Molybdänsulfid, Kupferoxid,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , Siliciumcarbid und Titancarbid. Diese Verbindungen können entweder einzeln oder in Kombination miteinander vorliegen und unterliegen bezüglich Form und Größe keiner Einschränkung. Die Verbindungen müssen nicht in reiner Form vorliegen, können jedoch mit anderen Verbindungen oder Elementen oberflächenbehandelt worden sein. Organische Füllstoffe wie Polyethylen oder Polypropylen können ebenfalls verwendet werden.

**[0046]** Die nicht-magnetischen und nicht-magnetisierbaren Substrate sind nicht kritisch und schließen die herkömmlichen starren oder biegsamen Substratmaterialien, insbesondere Folien aus linearen Polyestern wie Polyethylenterephthalat einer Dicke von allgemein 4 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere 6 bis 36  $\mu\text{m}$  ein. In jüngster Zeit wurde auch die Verwendung von Magnetschichten auf Papiersubstraten für elektronische Rechen- und Zählmaschinen wichtig; auch hier können die erfindungsgemäßen Bindemittel vorteilhaft eingesetzt werden.

**[0047]** Magnetische Aufzeichnungsmedien mit den erfindungsgemäßen Polyurethanen können auf jede dem Fachmann bekannte Weise hergestellt werden. Die magnetische Pigmentdispersion kann beispielsweise in einer Dispergiervorrichtung, z.B. in einer Röhrenkugelmühle oder in einer Rührwerkskugelmühle, aus dem magnetischen Material und den Bindemitteln bei optionaler Zugabe von Schmier- und Dispergiemitteln hergestellt werden. Nach dem Beimischen eines Polyisocyanat-Vernetzungsmittels und optionaler Filtration wird die Dispersion dann mittels einer herkömmlichen Beschichtungsvorrichtung, z.B. einer Raketstreichmaschine, auf das nicht-magnetische Substrat aufgebracht. Vorteilhafterweise erfolgt die magnetische Ausrichtung vor dem Trocknen der flüssigen Beschichtungsmischung auf dem Substrat; Letzteres erfolgt vorteilhafterweise im Verlauf von etwa 10 bis etwa 200 Sekunden bei etwa 50 bis etwa 90°C. Die Magnetschichten können mittels herkömmlicher Vorrichtungen durch Hindurchleiten zwischen erwärmten und polierten Walzen, wenn nötig unter Ausübung von Druck und bei einer Temperatur von etwa 25 bis etwa 100°C, vorzugsweise etwa 60 bis etwa 90°C kalandriert und verdichtet werden. Im Falle der Vernetzungsbindemittel erfolgt das Kalandrieren vorzugsweise vor Abschluss der Vernetzung, da die hydroxylhaltigen Polymere im nicht vernetzten Zustand stark thermoplastisch, jedoch nicht klebrig sind. Die Dicke der Magnetschicht beträgt im Allgemeinen etwa 0,5 bis etwa 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise etwa 1 bis etwa 10  $\mu\text{m}$ . Im Falle der Herstellung von Magnetbändern werden die beschichteten Folien in Längsrichtung auf die herkömmliche Breite geschnitten.

**[0048]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist das Polyurethan zur Verwendung bei magnetischen Aufzeichnungsmedien ein thermoplastisches Blockcopolyurethan mit einer Blockstruktur, bei der sich harte Segmente B und weiche Segmente A in Form von -A-B-A-B-A- abwechseln. Ein thermoplastisches Blockcopolyurethan kann z.B. eine Struktur A-B-A haben, in der diese einzelnen Blöcke als separate Mikrophasen vorliegen. Das thermoplastische Blockcopolyurethan hat einen Erweichungspunkt bzw. einen Erweichungsbereich bei einer spezifischen Temperatur bzw. innerhalb eines spezifischen Temperaturbereiches. Oberhalb dieses Erweichungspunktes bzw. Erweichungsbereiches ist das Polyurethan plastisch verformbar, wobei es die im plastischen Zustand erzeugte Form bei Absenkung der Temperatur unter den Erweichungspunkt bzw. Erweichungsbereich beibehält und sich im Wesentlichen wie ein hitzehärtbarer Kunststoff verhält.

**[0049]** Gemäß der vorliegenden Erfindung hat ein hartes Segment (B) wünschenswerterweise eine Glasübergangstemperatur von mindestens etwa 20°C, vorzugsweise mindestens etwa 40°C und mehr bevorzugt über mindestens etwa 50°C; ein weiches Segment (A), das kovalent an ein hartes Segment gebunden ist, hat eine Glasübergangstemperatur von weniger als etwa 20°C.

**[0050]** Gemäß der vorliegenden Erfindung hat das Polyurethan eine Ankergruppe einschließlich einer funktionellen Gruppe, die mit ionischen oder nicht-ionischen polaren Verbindungen in Wechselwirkung treten kann.

Insbesondere sind Ankergruppen als diejenigen funktionellen Gruppen zu verstehen, die mit der Oberfläche anorganischer Füllstoffe, insbesondere mit der Oberfläche anorganischer magnetischer oder magnetisierbarer Teilchen in Wechselwirkung treten können. Erfindungsgemäß enthält das thermoplastische Blockcopolyurethan zur Verwendung in einem magnetischen Aufzeichnungsmedium mindestens ein Sulfonat als Ankergruppe. Vorzugsweise werden durch das sulfonatfunktionelle Polyesterpolyol mindestens einige Sulfonatgruppen bereitgestellt. Andere funktionelle Gruppen, die als Anker dienen können, sind z.B. Carboxylgruppen, andere Sulfogruppen, Phosphonsäuregruppen, Phosphorsäuregruppen oder Salze solcher Gruppen.

**[0051]** Die erfindungsgemäßen Polyurethane können Ankergruppen entweder nur in einem oder mehreren weichen Segmenten (A) oder nur in einem oder mehreren harten Segmenten (B) oder sowohl in einem oder mehreren weichen Segmenten (A) als auch in einem oder mehreren harten Segmenten (B) aufweisen. Die Zahl der Ankergruppen in den weichen Segmenten (A) kann größer sein als die Zahl der Ankergruppen in den harten Segmenten (B). Das Verhältnis der Ankergruppen in den weichen Segmenten (A) zu der Anzahl der Ankergruppen in den harten Segmenten (B) kann beispielsweise von etwa 1000:1 bis etwa 100:1 oder weniger, z.B. von etwa 10:1 bis etwa 1,5:1 reichen. Umgekehrt kann das Verhältnis der Ankergruppen in den harten Segmenten (B) zu der Anzahl der Ankergruppen in den weichen Segmenten (A) ebenso von etwa 1000:1 bis etwa 100:1 oder weniger, z.B. von etwa 10:1 bis etwa 1,5:1 reichen.

**[0052]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist die Zahl der Ankergruppen in den harten Segmenten (B) des thermoplastischen Polyurethans größer als die Zahl der Ankergruppen in den weichen Segmenten (A). In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist die Gesamtzahl der Ankergruppen in den harten Segmenten (B) des Polyurethans mindestens etwa fünf Mal, vorzugsweise mindestens etwa 10 Mal so groß wie die Gesamtzahl der Ankergruppen in den weichen Segmenten (A). In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung hat das neue thermoplastische Polyurethan im Wesentlichen keine Ankergruppen in den weichen Segmenten (A).

**[0053]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung haben die weichen Segmente (A) eine Glasübergangstemperatur von etwa  $-50^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $20^{\circ}\text{C}$ . In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung liegt die Glasübergangstemperatur der weichen Segmente (A) zwischen etwa  $-30^{\circ}\text{C}$  und etwa  $0^{\circ}\text{C}$ . Um die gewünschten mechanischen Eigenschaften des thermoplastischen Polyurethans sicherzustellen, besitzt das weiche Segment (A) wünschenswerterweise ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 25.000 g/mol. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung besitzt das weiche Segment (A) ein Molekulargewicht von etwa 1000 bis etwa 10.000, mehr bevorzugt etwa 1000 bis etwa 7000 g/mol.

**[0054]** Die Erfindung wird nachfolgend mit Bezug auf die Beispiele, die den Umfang der nachfolgenden Ansprüche nicht einschränken sollen, beschrieben. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Teile und Prozentsätze Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent.

#### Spezielle Ausführungsformen der Erfindung

##### Beispiel 1 - Herstellung des ungesättigten Polyols

**[0055]** Ein 166,7 Gramm Maleinsäureanhydrid und 401,8 Gramm 1,6-Hexandiol unter Trockenstickstoffbesprühung enthaltendes Vierhals-Reaktionsgefäß aus Glas mit einem wassergekühlter Destillationskondensator, einem Thermoelement und einem mechanischen Rührwerk wird 30 Minuten lang auf  $155^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Dann werden dem Reaktionsgefäß 0,227 Gramm des Katalysators Butylzinnhydroxidoxid (Fascat™ 4100 von Elf Atochem North America, Inc., Philadelphia, PA) zugesetzt. Die Wärme wird 30 Minuten lang allmählich auf  $200^{\circ}\text{C}$  erhöht, und es werden mittels Destillation insgesamt 32,37 Gramm Wasser aufgefangen.

##### Beispiel 2 - Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyols

**[0056]** Man lässt das Reaktionsprodukt von Beispiel 1 auf  $111^{\circ}\text{C}$  abkühlen. Dann wird dem Reaktionsgefäß eine klare Lösung von 176,90 Gramm wasserfreiem Natriumbisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) in 420,25 Gramm destilliertem Wasser zugesetzt. Die Stickstoffbesprühung wird eingestellt, das Gemisch auf  $80^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird das Erwärmen des Gemisches fortgesetzt und die Temperatur allmählich auf  $167^{\circ}\text{C}$  erhöht. Über  $160^{\circ}\text{C}$  destilliert das Wasser ab; nach 2 Stunden sind 393,44 Gramm Wasser abdestilliert (Kopfdestillat). Die Temperatur des Gemisches wird auf  $150^{\circ}\text{C}$  gesenkt, und das Gemisch wird unter ein Vakuum gestellt, das allmählich auf 8 mm Hg gesenkt wird. Nach 15 Minuten destillieren weitere 11,0 Gramm Wasser ab. Das Gemisch wird bei 125 bis  $150^{\circ}\text{C}$  in einen Vorratsbehälter ausgeleitet.

## Beispiel 3 - Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols

**[0057]** Das Reaktionsprodukt von Beispiel 2 (639,2 Gramm) wird in einen 5 Liter fassenden Vierhals-Reaktionskolben gegeben und mit 2392,6 Gramm  $\epsilon$ -Caprolacton (TONE™ ECEQ-Monomer von The Dow Chemical Company) versetzt. Das Gemisch wird unter Rühren in einem Vakuum von 12 mm Hg unter ausströmendem Trockenstickstoff 45 Minuten zum Entfernen von Wasser/Feuchtigkeit auf 85°C erwärmt. Das Gemisch wird 30 Minuten auf 140°C erwärmt, und es werden mittels Spritze 9,12 Gramm einer 1%igen Lösung von Dibutylzinn-dilaurat (Dabco™ T-12 von Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA) in TONE ECEQ-Monomer zugesetzt. Der Caprolactonverbrauch wird während der gesamten Reaktion mittels Gaschromatographie verfolgt. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden auf 140°C erwärmt; anschließend werden 0,0934 Gramm des Katalysators Zinnoctoat (Dabco T-9) zugesetzt. Das Erwärmen wird weitere 45 Stunden fortgesetzt. Die Temperatur wird allmählich auf 160°C erhöht und die Erwärmung weitere 4 Stunden fortgesetzt, bis die nicht umgesetzte Caprolactonkonzentration (GC) unter 1,0 Gew.-% gefallen ist. Man lässt das Produkt abkühlen und charakterisiert es mittels Titration; dabei zeigen sich eine Säurezahl von 0,50 und eine Hydroxylzahl von 52,1 (was ein berechnetes zahlengemitteltes Molekulargewicht von 2154 g/mol ergibt). Die Protonen- und C<sup>13</sup>-NMR-Analyse zeigt Peaks, die der erwarteten chemischen Struktur entsprechen. Die Polydispersität des Polyols (gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC-Analyse)) beträgt 1,54.

## Beispiel 4 - Verwendung eines azeotropen Lösungsmittels

**[0058]** Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung eines azeotropen Lösungsmittels zum Entfernen des Wassers. Der erste Schritt (Herstellung des ungesättigten Diols) erfolgt nach dem Verfahren von Beispiel 1 unter Verwendung der folgenden Rohmaterialien:

Maleinsäureanhydrid	402,3 Gramm
1,6-Hexandiol	968,4 Gramm
Fascat 4100	0,549 Gramm

**[0059]** Man lässt das Reaktionsgemisch des ersten Schrittes auf 82°C abkühlen und setzt dem Reaktionsgefäß eine klare Lösung von 425,1 Gramm wasserfreiem Natriumbisulfid (NaHSO<sub>3</sub>) in 1638 Gramm destilliertem Wasser zu. Die Stickstoffbesprühung wird eingestellt, das Gemisch 7 Stunden auf 80°C erwärmt und anschließend 18 Stunden auf 50°C erwärmt. Die Temperatur wird 3 Stunden lang allmählich auf 151°C erhöht, woraufhin 1570 Gramm Wasser abdestillieren (Kopfdestillat). Dem Reaktionsgemisch wird Toluol (317,6 Gramm) zugesetzt, und die Vorrichtung wird mit einem Dean-Stark-Auffanggefäß und einem Standkondensator zum Auffangen des verbleibenden Wassers durch azeotrope Destillation versehen. Das Gemisch wird auf 116°C erwärmt und es werden 2 Stunden lang weitere 42,8 Gramm Wasser in dem Dean-Stark-Auffanggefäß aufgefangen. Die Temperatur wird auf 140°C erhöht, und das gesamte Toluol destilliert im Verlauf von 2 Stunden ab (Kopfdestillat). Das Reaktionsgemisch tritt heiß aus dem Reaktionsgefäß aus und wird abkühlen gelassen.

**[0060]** Das Reaktionsprodukt aus dem vorherigen Schritt (431,1 Gramm) wird in einen 5 Liter fassenden Vierhals-Reaktionskolben gegeben und mit 584,07 Gramm  $\epsilon$ -Caprolacton (TONE ECEQ-Monomer) versetzt. Das Gemisch wird unter Rühren in einem Vakuum von 20 Millimetern ("mm") Hg unter ausströmendem Trockenstickstoff 30 Minuten zum Entfernen von restlichem Toluol und Wasser/Feuchtigkeit auf 80°C erwärmt. Das Gemisch wird 20 Minuten auf 140°C erwärmt, und es werden mittels Spritze 2,05 Gramm einer 1%igen Lösung des Katalysators Zinnoctoat (Dabco T-9) in TONE ECEQ-Monomer zugesetzt. Der Caprolactonverbrauch wird während der gesamten Reaktion mittels Gaschromatographie verfolgt. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden auf 140°C erwärmt; anschließend werden weitere 1,0 Gramm einer 1%igen Zinnoctoatlösung zugesetzt. Das Gemisch wird weitere 32 Stunden erwärmt, bis die nicht umgesetzte Caprolactonkonzentration (GC) unter 1,0 Gew.-% gefallen ist. Das Produkt tritt heiß aus dem Reaktionsgefäß aus, wird abkühlen gelassen und mittels Titration charakterisiert; dabei zeigen sich eine Säurezahl von 0,71 und eine Hydroxylzahl von 103. Die Protonen- und C<sup>13</sup>-NMR-Analyse zeigt Peaks, die der erwarteten chemischen Struktur entsprechen, sowie ein ungefähres zahlengemitteltes Molekulargewicht von 1105. Die Polydispersität des Polyols (gemessen mittels GPC-Analyse) beträgt 1,82.

## Beispiel 5 - Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols

**[0061]** Es wird ein sulfoniertes Polyesterpolyol nach dem Verfahren des letzten Schrittes von Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion zur Erzeugung des fertigen sulfonierten Polyesterpolyols bei 160°C während der gesamten Reaktion erfolgt, die anfängliche Katalysatormenge 3,05 Gramm einer 1%igen Lösung des Katalysators Dibutylzinn-dilaurat (Dabco T-12) in TONE ECEQ-Monomer beträgt und nach 5,5

Stunden eine weitere Katalysatormenge von 3,05 Gramm einer 1%igen Lösung des Katalysators Zinnoctoat (Dabco T-9) in TONE ECEQ-Monomer zugesetzt wird. Diese Veränderungen führen zu einer kürzeren, für die Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols erforderlichen Gesamtreaktionszeit von 25 Stunden. Das resultierende Produkt wird mittels Titration charakterisiert und zeigt eine Säurezahl von 1,4 und eine Hydroxylzahl von 42,7.

#### Beispiel 6 - Herstellung eines sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols

**[0062]** Es wird ein sulfoniertes Polyesterpolyol nach dem Verfahren der Beispiele 1–3 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Rohmaterialien in den ersten beiden Schritten in folgenden Mengen verwendet werden:

Maleinsäureanhydrid	147,1 Gramm
1,6-Hexandiol	354,5 Gramm
Fascat 4100	0,200 Gramm
Natriumbisulfit	152,8 Gramm
Wasser	365 Gramm

**[0063]** Das gesamte Produkt aus dem zweiten Schritt wird für den dritten Schritt übernommen; dabei werden 846,7 Gramm  $\epsilon$ -Caprolacton verwendet. In diesem Beispiel wird nur ein Katalysator im dritten Schritt verwendet, nämlich 8,82 Gramm einer 1%igen Lösung des Katalysators Zinnoctoat (Dabco T-9) in TONE ECEQ-Monomer. Der Katalysator wird zu Beginn der Reaktion nach dem Erwärmen auf 160°C zugesetzt und es wird bis zum Abschluss der Reaktion eine Temperatur von 160°C aufrechterhalten. Diese Bedingungen führen zu einer kürzeren Reaktionszeit von 22 Stunden und liefern ein sulfonatfunktionelles Polyesterpolyol-Produkt mit einer Hydroxylzahl von 83,5 und einer Säurezahl von 0,69.

#### Beispiel 7 - Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols

**[0064]** Es wird ein sulfoniertes Polyesterpolyol nach dem Verfahren von Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass kein Toluol verwendet wird. Stattdessen werden während der Herstellung des ungesättigten Diols 200 Gramm des Lösungsmittels Solvesso™ 100 von Exxon Mobile Corporation zugesetzt; anschließend wird der Katalysator Fascat 4100 zum Entfernen des Wassers zugesetzt. Das Solvesso 100 wird später mittels Destillation unter reduziertem Druck entfernt; am Ende des Schrittes zur Herstellung des sulfonierten Diols wird das Wasser entfernt.

#### Beispiel 8 - Vollständige Herstellung unter Verwendung eines Titanalkoxidkatalysators

##### (a) Herstellung des ungesättigten Polyols

**[0065]** Ein 73,54 Gramm Maleinsäureanhydrid und 194,39 Gramm 1,6-Hexandiol unter Trockenstickstoffbesprühung enthaltendes Vierhals-Reaktionsgefäß aus Glas mit einem Thermoelement, einem wassergekühlten Destillationskondensator und einem mechanischen Rührwerk wird 30 Minuten auf 155°C erwärmt. Dann werden dem Reaktionsgefäß 0,100 Gramm des Katalysators Butylzinnhydroxidoxid (Fascat™ 4100 von Elf Atochem North America, Inc., Philadelphia, PA) zugesetzt. Die Wärme wird 30 Minuten lang allmählich auf 200°C erhöht, und es werden mittels Destillation im Verlauf von 2 Stunden insgesamt 13,09 Gramm Wasser aufgefangen. Man lässt das Reaktionsgemisch unter 100°C abkühlen und analysiert es durch Säurezahltitration; dabei zeigt sich eine Säurezahl von 0,188.

##### (b) Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyols

**[0066]** Dem Reaktionsgefäß wird eine klare Lösung von 74,75 Gramm wasserfreiem Natriumbisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) in 182 Gramm destilliertem Wasser zugesetzt. Die Stickstoffbesprühung wird eingestellt und das Gemisch 18 Stunden auf 80°C erwärmt. Die Stickstoffbesprühung und das Erwärmen des Gemisches werden wieder aufgenommen und die Temperatur allmählich auf 160°C erhöht. Das Wasser destilliert im Verlauf von 2 Stunden ab, und es werden 162 Gramm Wasser aufgefangen. Man lässt das Gemisch auf 150°C abkühlen und stellt es in ein partielles Vakuum. Der Druck wird allmählich auf 9 mm Hg gesenkt, um das Reaktionsgemisch 30 Minuten weiter zu trocknen.

##### (c) Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols

**[0067]** Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird auf 85°C reduziert, und es werden 432,43 Gramm  $\epsilon$ -Ca-

prolacton (TONE ECEQ-Monomer) zugesetzt. Das Gemisch wird in einem Vakuum von 12 mm Hg unter ausströmendem Trockenstickstoff 45 Minuten zum Entfernen des Wassers gerührt. Das Gemisch wird 30 Minuten lang auf 160°C erwärmt; anschließend werden mittels Spritze 2,25 Gramm einer frisch hergestellten 1%igen Lösung von Titanatetrahydroxid (Tyzor™ TBT von E. I. DuPont de Nemours, Inc., Wilmington, DE) in TONE ECEQ-Monomer zugesetzt. Der Caprolactonverbrauch wird während der gesamten Reaktion mittels Gaschromatographie verfolgt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden auf 160°C erwärmt, bis die nicht umgesetzte Caprolactonkonzentration (GC) unter 0,5 Gew.-% gefallen ist. Man lässt das Produkt abkühlen und charakterisiert es mittels Titration; dabei zeigen sich eine Säurezahl von 0,33 und eine Hydroxylzahl von 115 (was ein berechnetes zahlengemitteltes Molekulargewicht von 976 g/mol ergibt).

#### Beispiel 9 - Herstellung des sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols

**[0068]** Dieses Beispiel veranschaulicht ein Verfahren, bei dem ein sulfonatfunktionelles Polyesterpolyol von höherem Molekulargewicht durch weitere Umsetzung mit Caprolacton aus einem von niedrigerem Molekulargewicht gewonnen werden kann.

**[0069]** Das sulfonierte Polyesterpolyol von Beispiel 4 (170 Gramm) wird in einen 3-Liter-Kolben gegeben und mit 1530 Gramm  $\epsilon$ -Caprolacton (TONE ECEQ-Monomer) versetzt. Das Gemisch wird 2 Stunden unter Rühren und Trockenstickstoffbesprühung zum Entfernen von Restfeuchtigkeit auf 80°C erwärmt. Anschließend wird das Gemisch auf 140°C erwärmt, und das Reaktionsgefäß wird mit 0,32 Gramm des Katalysators Fascat 4100 versetzt. Das Gemisch wird erwärmt, bis das nicht umgesetzte Caprolacton unter 1 Gew.-% gefallen ist (gemessen mittels Gaschromatographie-Analyse). Dann wird das Produkt auf 110°C abkühlen gelassen und in einen Vorratsbehälter ausgeleitet. Die Analyse des Produkts zeigt eine Hydroxylzahl von 9,85, eine Säurezahl von 0,59, einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,25 ppm, eine GPC-Polydispersität von 2,8 und eine Brookfield-Viskosität bei 80°C von 88.000 Centipoise (Spindel Nr. 21 mit 1 U/min). Diese Daten entsprechen der Bildung des gewünschten sulfonierten Polyesterpolymers mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von etwa 10.000 (etwa das 10-Fache des Molekulargewichts des Ausgangsmaterials vor Zugabe des zusätzlichen Caprolactons).

#### Beispiel 10 - Herstellung des Polyurethanbindemittels für Magnetmedien

**[0070]** Einem 1,5-Liter-Reaktionsgefäß aus Glas mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermoelement und einem Kondensator werden 113,6 Gramm Toluoldiisocyanat (0,65 Mol), 0,3 Gramm Benzoylchlorid und 353,8 Gramm Tetrahydrofuran zugesetzt. Das Reaktionsgefäß wird unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre auf 50°C erwärmt. Mit Hilfe eines Heizmantels und des Thermoelement (Modell PT-100, Eurotherm Ltd., Worthing, West Sussex, England) wird die Reaktionstemperatur mit einer Julabo LC1-Steuereinheit (Modell Julabo LC1, Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach, Deutschland) gesteuert. Unter starkem Rühren werden dem TDI/THF-Gemisch langsam 0,33 Mol eines gemäß den Beispielen 1–3 hergestellten sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols zugesetzt. Man lässt das Gemisch 4 Stunden reagieren. Während der Zugabe und des Aufschlusses wird der Kondensator auf -5°C gekühlt. Nach dem Aufschluss wird das Gemisch aus dem Reaktionsgefäß aufgefangen (Produkt A).

**[0071]** In einem anderen Reaktionsgefäß aus Glas (ähnlich dem obigen) werden 84,5 g Trimethylolpropan (0,65 Mol) und 0,3 g Dibutylzinn-dilaurat in 164,2 Gramm Tetrahydrofuran gelöst und unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre auf 50°C erwärmt. Unter starkem Rühren wird langsam Produkt A zugesetzt. Während der Reaktion werden in häufigen Abständen Infrarotspektren aufgezeichnet. Man lässt die Reaktion weiterlaufen, bis das mittlere Infrarotspektrum keine Extinktion im Zusammenhang mit der funktionellen Isocyanatgruppe (~ 2270 cm<sup>-1</sup>) mehr aufweist. Die Gesamtreaktionszeit beträgt ungefähr 1 Stunde. Nach dieser Zeit wird das Bindemittelprodukt (Produkt B) als 50%ige Lösung in THF aufgefangen.

**[0072]** Das Produkt B ist eine gelbe bis braune Flüssigkeit mit einem Ethergeruch (infolge des Lösungsmittels). Es hat ein Molekulargewicht von etwa 1800 g/mol, ermittelt durch Endgruppenanalyse (OH-Titration), und eine Hydroxylkonzentration von 3,8 Gew.-% OH.

**[0073]** Wenngleich die Erfindung anhand spezieller Ausgestaltungen beschrieben wurde, wird der Fachmann doch erkennen, dass die anderen Ausgestaltungen im Umfang der nachfolgenden Ansprüche enthalten sein sollen. Beispielsweise kann jeweils mehr als eine Spezies der einzelnen Reaktantenklassen zur Herstellung der sulfonatfunktionellen Polyesterpolyole verwendet werden, z. B. Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure oder 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol. Die Lehren der hierin zitierten Dokumente werden hier mit einbezogen.

## Patentansprüche

1. Sulfonatfunktionelles Polyesterpolyol, das aus Reaktanten gewonnen ist, die Folgendes umfassen: (i) eine ungesättigte Polycarbonsäure oder ein Derivat derselben aus der aus Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Muconsäure, Anhydriden dieser Säuren und jeder Mischung davon bestehenden Gruppe; (ii) ein aliphatisches Diol mit von etwa 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen; (iii) ein Lacton; und (iv) ein Sulfonierungsmittel: **dadurch gekennzeichnet**, dass die ungesättigte Polycarbonsäure oder das Derivat derselben im Wesentlichen frei ist von Sulfonatfunktionalität.

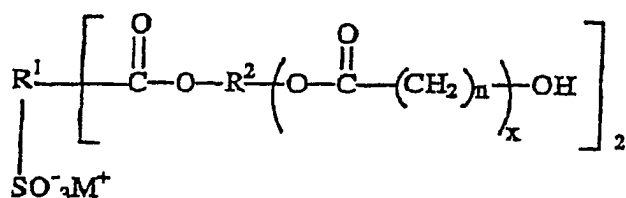
2. Sulfonatfunktionelles Polyesterpolyol nach Anspruch 1 mit einer Farbquantenzahl von weniger als etwa 50.

3. Sulfonatfunktionelles Polyesterpolyol nach Anspruch 1, bei dem die ungesättigte Polycarbonsäure oder das Derivat derselben eine durchschnittliche Konzentration von weniger als etwa 0,1 Äquivalent Sulfonatfunktionalität pro Molekül hat.

4. Sulfonatfunktionelles Polyesterpolyol nach Anspruch 1, bei dem das Lacton  $\epsilon$ -Caprolacton oder Methyl- $\epsilon$ -caprolacton ist.

5. Polyurethan, das aus Reaktanten gewonnen ist, die ein Polyisocyanat und ein sulfonatfunktionelles Polyesterpolyol nach Anspruch 1 umfassen.

6. Sulfonatfunktionelles Polyesterpolyol mit der folgenden Formel:



wo:

$\text{R}^1$  eine dreiwertige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit von etwa 2 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen ist;

$\text{M}^+$  ein positiv geladenes Gegenion ist;

$x$  von etwa 2 bis etwa 80 ist;

$n$  von etwa 2 bis etwa 17 ist; und

$\text{R}^2$  ein zweiwertiges Kohlenwasserstoffradikal mit von etwa 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen ist;

dadurch gekennzeichnet, dass das sulfonatfunktionelle Polyesterpolyol eine Farbquantenzahl von weniger als etwa 50 hat.

7. Sulfonatfunktionelles Polyesterpolyol nach Anspruch 6 mit einer Farbquantenzahl von weniger als etwa 25.

8. Sulfonatfunktionelles Polyesterpolyol nach Anspruch 6 mit einem Molekulargewicht von etwa 450 bis etwa 10.000 g/mol.

9. Verfahren zur Herstellung eines sulfonatfunktionellen Polyesterpolyols mit einer niedrigen Farbquantenzahl, mit den folgenden Schritten: (a) Umsetzen einer ungesättigten Polycarbonsäure oder eines Derivats derselben aus der aus Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Muconsäure, Anhydriden dieser Säuren und jeder Mischung davon bestehenden Gruppe mit einem aliphatischen Diol mit von etwa 2 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen zu einem ungesättigten Polyol; wobei die ungesättigte Polycarbonsäure oder das Derivat derselben im Wesentlichen frei ist von Sulfonatfunktionalität; (b) Umsetzen des ungesättigten Polyols mit einem Sulfonierungsmittel zu einem sulfonatfunktionellen Polyol; und (c) Umsetzen des sulfonatfunktionellen Polyols mit einem Lacton, um das sulfonatfunktionelle Polyesterpolyol bereitzustellen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen