



# PATENTSCHRIFT 146 300

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>3</sup>

(11) 146 300 (44) 04.02.81 3(51) C 08 G 18/56  
(21) WP C 08 G / 215 935 (22) 01.10.79

- 
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD  
(72) Rübner, Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Hamburger, Waltraud,  
Dipl.-Phys.; Frommelt, Horst, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD  
(73) siehe (72)  
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für  
Organische Chemie, Büro für Patent- und Neuererwesen,  
1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

- 
- (54) Verfahren zur Herstellung von elastomeren wasserdampf-  
durchlässigen Polyurethanfolien

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elastomeren wasserdampfdurchlässigen Polyurethanfolien, die durch hohes Wasseraufnahmevermögen und niedrige Glasumwandlungsbereiche gekennzeichnet und deshalb für spezielle Anwendungen auf dem Gebiet mikrozellulärer Beschichtungsmaterialien, z.B. in Form von imprägnierten Schichtträgern mit lederähnlichen Eigenschaften, und als Trennmedien für Gase und Lösungen geeignet sind. Gemäß dem Ziel der Erfindung, derartige Polyurethanfolien nach dem Prepolymer/Polymerverfahren aus Lösung durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Diolen und nachfolgend aromatischen Diaminen in DMF zur Verfügung zu stellen, erfolgt die NCO-Prepolymerbildung erfindungsgemäß unter Verwendung von Cooligoacetaldiolen mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad zwischen 10 und 50. Die Cooligomeren bestehen aus 1.3.6-Trioxacyclooctan- und vorzugsweise 1.2-Dioxacycloheptaneinheiten mit einem molaren Anteil im Verhältnis 3 : 2 bis 4,5 : 0,5. Die Folien sind transparent. Ihr Wasseraufnahmevermögen beträgt bis zu 75% bei einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 600 bis 800 mg/cm<sup>2</sup>·24 h. Der Glasumwandlungsbereich umfaßt -70° bis -15 °C.

### Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von elastomeren wasserdampfdurchlässigen Polyurethanfolien

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elastomeren wasserdampfdurchlässigen Polyurethanfolien mit hohem Wasseraufnahmevermögen und einem Glastemperaturumwandlungsbereich weit unterhalb 0 °C aus Polymerlösungen in Dimethylformamid, die durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Diolen und nachfolgender aminkatalysierter Polymerisation der gebildeten NCO-Prepolymeren mit aromatischen Diaminen in dem Lösungsmittel gewonnen werden. Die Polyurethanlösungen beziehungsweise die daraus hergestellten Folien sind für spezielle Anwendungen im Bereich der Beschichtungsmaterialien, insbesondere für die Imprägnierung von Schichtträgern in Verbunden, die als Materialien mit lederähnlichen Eigenschaften eingesetzt werden, aber auch als Trennmedien für Gase und Lösungen geeignet.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Wasserdampfdurchlässige und wasseraufnahmefähige Folien, Membranen und synthetische Leder gehören zur Klasse der mikrozellulären Beschichtungsmaterialien, die in Form von Textilbeschichtungen, Membranen für reverse Osmose und Ultrafiltration sowie als Schuhoberleder Verwendung finden können.

Die Herstellung derartiger Polymermaterialien aus gelösten oder dispergierten Polyurethansystemen ist seit langem bekannt. Obwohl in den letzten Jahren vielfältige Bemühungen um Lösungsmittelfreie beziehungsweise -arme Herstellungsverfahren von solchen poröseren Polyurethansystemen festzustellen sind, erfolgt die Gewinnung von zellulären Beschichtungsmaterialien und Membranen auch heute noch vorzugsweise aus den entsprechenden Polymerlösungen. Ausschlaggebend hierfür ist die Tatsache, daß es mittels dieser Technologie gelingt, im polymeren Werkstoff eine Zellstruktur zu erzeugen, die die geforderten Adsorptions/Desorptions-Effekte bei der Wasser- beziehungsweise Wasserdampfaufnahme und -durchlässigkeit sowie bei der Gaspermeation noch am ehesten erreicht und auch reproduzierbar liefert. Andererseits ist jedoch festzustellen, daß trotz der mit den Verfahren über Prepolymer- und Polymerlösung erzielbaren günstigen Eigenschaften bei Beschichtungsmaterialien, wobei als derzeit erreichbare Mindestforderungen für geeignete Folien beziehungsweise folienartige Beschichtungen folgende Kennwerte genannt werden - Zugfestigkeit  $400 \text{ N cm}^{-2}$ , Bruchdehnung 400 %, Wasserdampfdurchlässigkeit  $800 \text{ mg/cm}^2 \cdot 24 \text{ h}$ , Wasserdampfaufnahme 10 bis 30 %, Glasumwandlungsbereich  $-35^\circ$  bis  $+15^\circ \text{C}$  -, die für Naturleder bekannten Grenzen, insbesondere für die Wasseraufnahme von 100 % und darüber, ohne daß dabei wesentliche Minderungen der mechanischen Eigenschaften eintreten, bei weitem nicht erreicht werden; u. a. Polymeric Networks, London, Plenum Press (1971); Structure and Properties of Polymer Films, London, Plenum Press (1973); Synthetic Polymeric Membranes, Mc. Scraw Hill Co. (1971); Reich, Aleksenka: Hochwertige Syntheseleder, Vorträge, Freiberg (1974); Reich: Entwicklungstendenzen der Herstellung von Bekleidungs- und Schuhkunstleder auf Polyurethanbasis, II. Internat. PUR-Symp., Leipzig (1976); Sourirajan: Reverse Osmose and Synthetic Membranes, Nat. res. Ottawa (1977).

Die in den Publikationen beschriebenen Prinziplösungen zur Herstellung zellulärer Beschichtungsmaterialien auf der Grundlage von Polyurethanen gehen in ihren Systemen grundsätzlich von Polyolkomponenten mit Polyether- und/oder Polyesterstrukturen aus; siehe auch BRD-PS 1 619 251, 2 034 536, 2 041 710,

2 112 056, 2 355 073. Modifizierungen auf Basis vergleichbarer Systeme, die auf eine gezielte Herausbildung und Beeinflussung der Porosität im Polyurethanwerkstoff gerichtet sind, beschreiben u. a. die Herstellung von Polyurethanlösungen in Gegenwart von auswaschbaren Salzen (BRD-PS 2 123 198, SU-PS 614 754), speziell Ammoniumnitrat (US-PS 3 491 053), Folien aus Polyurethanlösungen bei Wasserdampfbehandlung zwischen 103 ° und 190 °C (BRD-PS 2 125 908) beziehungsweise unter Hinzufügung von Glaskugeln (BRD-PS 2 218 051) sowie Folien aus Dispersionen, die aus Polyetheralkoholen und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in Gegenwart von Komponenten mit hydrophilen Oxyethylensegmenten erhalten werden (US-PS 3 666 542). Weitere Lösungen beinhalten Polyurethansysteme, in denen durch gezielte Abmischung mit anderen Komponenten, wie Polystyrol und Polyacrylate (Journ. Polym. Sci. 12 (1974) 885 f), UP-Harze (Polymer Eng. Sci. 15 (1975) 339 f), andere Vinyl-Polymere - auch gegebenenfalls als Monomere hinzugefügt bei gleichzeitiger oder sukzessiver Polyreaktion (Journ. Appl. Polymer Sci. 19 PP (1975) 1347 f) - Inhomogenitäten, Entmischungen im Mikrobereich beziehungsweise Unverträglichkeiten im Polymerverbund beabsichtigt werden. Alle diese bekannten Lösungen sind dadurch charakterisiert, daß die hergestellten Polyurethanmaterialien in Form von Folien beziehungsweise folienartigen Beschichtungen auf textilen Werkstoffen günstigstenfalls die definierten Mindestanforderungen, insbesondere hinsichtlich der Wasserdampfaufnahme und des Glasumwandlungsbereiches, erreichen. Daneben bedeuten in einzelnen Fällen deren technische Realisierung eine umfangreiche und aufwendige Verfahrensweise.

#### Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, Polyurethanfolien mit einem verbesserten Wasseraufnahme- und Wasserdampfdurchlässigkeitsverhalten bei gleichzeitig deutlich niedrigerem Glasumwandlungsbereich zur Verfügung zu stellen, wobei deren Erzeugung nach üblicher Technologie im Prepolymer/Polymer-Verfahren aus Lösung ohne Zusatz weiterer Hilfsstoffe und auch ohne zeit- und verfahrensaufwendige Koagulationsprozesse gelingt.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel wird erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung von elastomeren wasserdampfdurchlässigen Polyurethanfolien mit hohem Wasseraufnahmevermögen und einem Glasumwandlungsbereich zwischen  $-70^{\circ}$  und  $-15^{\circ}\text{C}$  aus in Dimethylformamid gelösten, durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Diolen und nachfolgender aminkatalysierter Reaktion der gebildeten NCO-Prepolymere mit aromatischen Diaminen in dem Lösungsmittel erhaltenen Polymeren, indem man erfindungsgemäß als Dirole für die Prepolymerbildung Cooligoacetalldiole mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad zwischen 10 und 50 bei einem molaren Anteil von 1.3.6-Trioxacyclooctaneinheiten gegenüber anderen Oxacycloalkaneinheiten im Verhältnis 3 : 2 bis 4,5 : 0,5, vorzugsweise 4 : 1, einsetzt und das Gemisch aus aromatischem Diamin, Aminkatalysator und Lösungsmittel gegebenenfalls portionsweise in das Prepolymere einträgt. Bevorzugte Vertreter der Cooligoacetalldiole sind solche Verbindungen, die aus 1.3.6-Trioxacyclooctan- und 1.3-Dioxacycloheptaneinheiten bestehen. Des weiteren können Mischungen der Cooligoacetalldiole mit bis zu 90 Molprozent Polyetherdiolen und/oder Polyesterdiolen mit vergleichbarem Polymerisationsgrad eingesetzt werden.

Für die erfindungsgemäße Herstellung der Polyurethanfolien sind vorteilhaft Cooligoacetalldiole geeignet, die nach einem vorgeschlagenen Verfahren durch kationische Cooligomerisierung der reinen cyclischen Monomeren, beispielsweise 1.3.6-Trioxacyclooctan und 1.3-Dioxacycloheptan, in Gegenwart quasi-stöchiometrischer Mengen der Katalysatoren hergestellt werden. Derartig synthetisierte cooligomere Dirole zeichnen sich sowohl durch relativ enge Molekulargewichtsverteilungen -  $m_w : m_n = 1,1 \dots 1,2$  - als auch durch eine gute Übereinstimmung zwischen dampfdruckosmotrisch bestimmten und aus Endgruppenanalysen ermittelten relativen Molekülmassen - Abweichungen im Bereich der Fehlergrenzen der Analysenmethoden;  $\leq 5\%$  - aus. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad dieser

difunktionellen Oligomeren liegt abhängig von der Katalysatorkonzentration im allgemeinen zwischen 10 und 50, der kristalline Anteil beträgt 50 bis 60 %, und die Viskosität wird bei 20 °C mit 750 bis 8000 mPa·s bestimmt. Die Kennwerte der glasklaren und geruchlosen flüssigen Produkte betragen für die Hydroxylzahl 30 bis 75 bei einer Säure- und Jodzahl von praktisch Null.

Für die Gewinnung der Polyurethanfolien werden die definierten Cooligoacetaldiole zunächst mit 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bei Temperaturen um 100 °C während 1 Stunde unter Rühren zur Reaktion gebracht, wobei das Diisocyanat im Überschuß bei einem Verhältnis von 1,8 bis 2,4 Mol pro Mol Diol eingesetzt wird. Danach wird das gebildete NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere auf etwa 50 °C kaltgerührt und eine Lösung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan in Dimethylformamid, erforderlichenfalls in mehreren Portionen, hinzugefügt. Dabei wird die Zusammensetzung der resultierenden Lösung so bestimmt, daß letztlich äquivalente Mengen von Diisocyanat und Amin plus Diolkomponente vorliegen - gegebenenfalls kann auch ein Diisocyanatüberschuß  $\leq 2,5$  % verbleiben - , die Polymergehalte zwischen 15 und 30 % betragen und für die Verarbeitungsviskosität bei 20 °C Werte zwischen 1000 und 15 000 mPa·s, bevorzugt zwischen 2000 und 3500 mPa·s, erreicht werden. Vorteilhaft werden zur Beschleunigung der quantitativen Umsetzung von NCO-Prepolymer und aromatischem Diamin in Lösung der Reaktionsmischung katalytische Mengen zwischen 0,1 und 0,25 % niedermolekularer Amine, wie Hydrazin oder 1,4-Diaza-[2.2.2]-bicyclooctan, zugesetzt. Die so zubereitete Reaktionsmischung wird dann zur Polymerbildung weitere 2 Stunden gerührt. Zur Stabilisierung der erhaltenen Polyurethanlösung empfiehlt es sich, dem Präparat sauerstoffbindende Mittel wie Hydrochinon oder Ionol in minimalen Mengen (0,1 bis 0,2 %) zuzusetzen.

Nach Entgasung der Polymerlösung lassen sich in bekannter Weise bei einer Luftfeuchte von 50 bis 95 rel. % auf geeigneten Substraten wie entfetteten Glasplatten u. ä. Folien ziehen oder auf textilen Materialien Beschichtungen aufbringen, wobei die Folien- beziehungsweise Schichtdicke beliebig, im allgemeinen unter Verwendung eines Ziehlineals auf 0,2 bis 0,5 mm

bestimmt werden kann. Nach einer Lufttrocknung während 24 Stunden werden die Polyurethanfolien 10 Minuten gewässert, gegebenenfalls vom Substrat abgezogen und abschließend erneut an der Luft getrocknet. Die erfindungsgemäß erhaltenen Polyurethan-Folien sind trüb bis klar durchsichtig, wobei die Transparenz durch die Foliendicke und den Polymergehalt der Polyurethanlösung beeinflusst werden kann.

Zur Eigenschaftsuntersuchung werden aus den Folien entsprechende Normstreifen und Normflächen ausgestanzt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die gemäß der Erfindung gewonnenen Polyurethanfolien auf der Basis von Oligoacetaldiolen ein sehr hohes Wasseraufnahmevermögen (bis 75 %) bei einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 600 bis 800 mg/cm<sup>2</sup>·24 h und signifikant niedrige Glaspunktbereiche zwischen -70 ° und -15 °C aufweisen, wobei die mechanischen Kennwerte für die Zugfestigkeit mit bis zu 860 Ncm<sup>-2</sup> und die Bruchdehnung bis zu 680 % weit oberhalb der bisher definierten Mindestanforderungen bekannter Erzeugnisse liegen. Dieses äußerst vorteilhafte Eigenschaftsverhalten ist einmal auf die stark ausgeprägte Hydrophilie der erfindungsgemäß eingesetzten Cooligoacetaldiole, insbesondere der Oligomeren mit 1.3.6-Trioxacyclooctan- und 1.2-Dioxacycloheptaneinheiten, auf Grund der durch die Acetalstruktur erreichten lokalen Häufung polarer Brückensauerstoffe zurückzuführen und liegt zum anderen in der Struktur der Folie, die sich in Poren, Rissen und Inhomogenitäten im Mikrobereich zu erkennen gibt, begründet. Damit wird das Adsorptions- und Permeationsverhalten der Folien beziehungsweise Beschichtungen auf Trägermaterialien von der Natur der eingesetzten Cooligoacetaldiole in einem solchen Maße bestimmt, daß ein besonderer technologischer Aufwand hinsichtlich eines Koagulationsprozesses und/oder der Zusatz von Hilfsstoffen zur Ausbildung der Porosität der Polyurethanfolie nicht mehr erforderlich ist.

Schließlich trägt auch der hohe kristalline Anteil infolge der Häufung polarer Kettenglieder im cooligomeren Acetaldiol zur Ausprägung des guten Gesamteigenschaftsverhaltens der Polyurethanfolien bei.

Die besonders günstige Diffusion von Wasser, Wasserdampf und Gasen in der erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanfolie eröffnet diesem Polymerprodukt vornehmlich Anwendungsgebiete zur Imprägnierung von Schichtträgern in Verbunden, die als Materialien mit lederähnlichen Eigenschaften Verwendung finden können, und in Form der mikroporösen Folie als Trennmedien für Gase und Lösungen.

Darüber hinaus sind sie auf Grund ihres hautfreundlichen Verhaltens als Beschichtungsmaterialien für spezielle Anwendungen geeignet.

## Ausführungsbeispiele

## Beispiel 1

216 g (0,1 Mol) eines Acetaldiols aus 1.3.6-Trioxacyclooctan und 1.3-Dioxacycloheptan (Molverhältnis der Komponenten des Diols 4 : 1, OH-Zahl 52,4, Jodzahl 0, Wassergehalt 0,02, relative Molekülmasse - osmometrisch - 1890, Viskosität bei 20 °C 2700 mPa·s) werden mit 45 g (0,18 Mol) 4.4'-Diisocyanatodiphenylmethan im Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Trockenrohr und Kontaktthermometer, 2 Stunden bei 100 °C gerührt. Danach wird das Prepolymere auf etwa 50 °C kaltgerührt und dem Reaktionsgut eine Mischung aus 15,8 g (0,08 Mol) 4.4'-Diaminodiphenylmethan, 0,7 g (0,25 % bezogen auf Gesamtmenge) 1.4-Diaza-[2.2.2]-bicyclooctan und 1106 g Dimethylformamid hinzugefügt. Das so gewonnene Polyurethansystem wird 2 Stunden bei 50 °C gerührt und besitzt einen Polymergehalt von 20 %. Die Viskosität der Polyurethanlösung beträgt bei 20 °C 1800 mPas. Aus dieser Polymerlösung werden nach Auftrag auf entfettete, waagrecht gelagerte Glasplatten mit einem Ziehlineal 0,5 mm dicke Folien gezogen, die nach 24stündiger Trocknung an Luft 10 Minuten in Wasser getaucht und dann von der Glasplatte gelöst werden. Nach abermaliger Lufttrocknung besitzen die transparenten Polyurethanfolien folgende Eigenschaften:

|                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| Zugfestigkeit              | 760 N cm <sup>-2</sup>       |
| Bruchdehnung               | 534 %                        |
| Wasserdampfaufnahme        | 50 %                         |
| Wasserdampfdurchlässigkeit | 581 mg/cm <sup>2</sup> ·24 h |
| Glaspunkt/stat. dyn.       | -51 °C                       |
| Glasumwandlungsbereich     | -62 ° bis -18 °C             |

## Beispiel 2

Die Prepolymerbildung erfolgt analog Beispiel 1. Die Polyurethanlösung wird im Unterschied dazu unter Verwendung von 646 g Dimethylformamid auf einen Polymergehalt von 30 % eingestellt und 30 Minuten gerührt. Danach wird mit 66 g Dimethylformamid zunächst auf 28 % Polymergehalt und nach weiteren 30 Minuten bei 50 °C letztlich auf 25 % Polymergehalt durch Zugabe von weiteren 119 g Dimethylformamid verdünnt.

Die Viskosität der erhaltenen Polyurethan-Lösung wird bei 20 °C zu 5400 mPas bestimmt. Die wie im Beispiel 1 hergestellten transparenten Folien besitzen folgende Eigenschaften:

|                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| Zugfestigkeit              | 859 N cm <sup>-2</sup>       |
| Bruchdehnung               | 686 %                        |
| Wasserdampfaufnahme        | 61 %                         |
| Wasserdampfdurchlässigkeit | 630 mg/cm <sup>2</sup> ·24 h |
| Glaspunkt/stat. dyn.       | -64 °C                       |
| Glasumwandlungsbereich     | -67 ° bis -16 °C             |

### Beispiel 3

29,6 g (0,02 Mol) eines Acetaldiols aus 1.3.6-Trioxacyclooctan und 1.3-Dioxacycloheptan (Molverhältnis der Komponenten des Diols 4 : 1, OH-Zahl 75,8, Jodzahl 0, Wassergehalt 0,08, relative Molekülmasse - osmotrisch - 1380, Viskosität bei 20 °C 765 mPa·s) werden mit 22 g (0,044 Mol) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in einem gemäß Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsgefäß zum Prepolymeren umgesetzt. Anschließend wird das Prepolymere mit 3,16 g (0,016 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan in Gegenwart von 0,112 g 1.4-Diaza-2.2.2-bicyclooctan in 131 g Dimethylformamid zu einer 25 %igen Polyurethanlösung umgesetzt. Die analog der im Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellten undurchsichtigen poromeren Folien werden nach 24stündiger Lufttrocknung lediglich 6 Stunden gewässert. Sie besitzen folgende Eigenschaften:

|                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| Zugfestigkeit              | 480 N cm <sup>-2</sup>       |
| Bruchdehnung               | 400 %                        |
| Wasserdampfaufnahme        | 38 %                         |
| Wasserdampfdurchlässigkeit | 699 mg/cm <sup>2</sup> ·24 h |
| Glaspunkt/stat. dyn.       | -48 °C                       |
| Glasumwandlungsbereich     | -47 ° bis -15 °C             |

### Beispiel 4

30,6 g (0,01 Mol) eines Acetaldiols aus 1.3.6-Trioxacyclooctan und 1.3-Dioxacycloheptan (Molverhältnis der Komponenten des Diols 3,5 : 1,5, OH-Zahl 36,7, Jodzahl 0, Wassergehalt 0,03, relative Molekülmasse - osmotrisch 2920, Viskosität bei 20 °C 3360 mPa·s) werden analog Beispiel 1 mit 5,5 g

(0,022 Mol) 4.4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,58 g (0,008 Mol) 4.4'-Diaminodiphenylmethan, 0,072 g Hydrazin und 88 g Dimethylformamid zu einer 30 %igen Polyurethanlösung - Viskosität bei 20 °C 6400 mPa·s - umgesetzt. Die erhaltenen Folien besitzen folgende Eigenschaften:

|                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| Zugfestigkeit              | 416 N cm <sup>-2</sup>       |
| Bruchdehnung               | 494 %                        |
| Wasserdampfaufnahme        | 42 %                         |
| Wasserdampfdurchlässigkeit | 600 mg/cm <sup>2</sup> ·24 h |
| Glaspunkt/stat. dyn.       | -57 °C                       |
| Glasumwandlungsbereich     | -56 ° bis -17°C              |

#### Beispiel 5

382 g (0,1 Mol) eines Acetaldiols aus 1.3.6-Trioxacyclooctan und 1.3-Dioxacycloheptan (Molverhältnis der Komponenten des Diols 1 : 1, OH-Zahl 29,4, Jodzahl 0, Wassergehalt 0,13 %, relative Molekülmasse - osmometrisch - 4100, Viskosität bei 20 °C 8600 mPa·s) werden analog Beispiel 1 mit 55 g (0,22 Mol) 4.4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 15,8 g (0,08 Mol) 4.4'-Diaminodiphenylmethan, 0,113 g 1.4-Diaza-2.2.2-bicyclooctan und 1056 g Dimethylformamid zu einer 30 %igen Polyurethanlösung umgesetzt; Viskosität der Polymerlösung bei 20 °C 9000 mPa·s. Die erhaltenen transparenten Folien besitzen folgende Eigenschaften:

|                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| Zugfestigkeit              | 519 N cm <sup>-2</sup>       |
| Bruchdehnung               | 580 %                        |
| Wasserdampfaufnahme        | 15 %                         |
| Wasserdampfdurchlässigkeit | 578 mg/cm <sup>2</sup> ·24 h |
| Glaspunkt/stat. dyn.       | -54 °C                       |
| Glasumwandlungsbereich     | - 54 ° bis -18 °C            |

#### Beispiel 6

3,74 kg (1 Mol) eines Cooligoacetaldiols aus 1.3.6-Trioxacyclooctan und 1.3-Dioxacycloheptan (Molverhältnis der Komponenten des Diols 4 : 1, OH-Zahl 30, Jodzahl 0, Wassergehalt

0,08, relative Molekülmasse - osmometrisch - 3650, Viskosität bei 20 °C 5230 mPa·s) werden analog Beispiel 1 zunächst mit 0,55 kg (2,2 Mol) Diisocyanatodiphenylmethan umgesetzt. Dem Prepolymeren werden dann 0,158 kg (0,8 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 1,11 g 1,4-Diaza-[2.2.2]-bicyclooctan, gelöst in 10,4 kg Dimethylformamid, in drei etwa gleichen Portionen hinzugefügt. Nach 2stündigem Rühren in der beschriebenen Weise liegt die Polyurethanlösung mit einer Viskosität bei 20 °C von 2970 mPa·s vor. Die daraus hergestellten transparenten Folien besitzen ein hohes Aufnahmevermögen für Wasser. Bei einer mehrfachen Aufeinanderfolge von Adsorptions-/Desorptions-Versuchen läßt sich die Konstanz des Wasseraufnahmevermögens nachweisen. Die Folien besitzen folgende Eigenschaften:

|                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| Zugfestigkeit              | 540 N cm <sup>-2</sup>       |
| Bruchdehnung               | 510 %                        |
| Wasserdampfaufnahme        | 76 %                         |
| Wasserdampfdurchlässigkeit | 720 mg/cm <sup>2</sup> ·24 h |
| Glaspunkt/stat. dyn.       | -57 °C                       |
| Glasumwandlungsbereich     | -57 ° bis -17 °C             |

## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von elastomeren wasserdampfdurchlässigen Polyurethanfolien mit hohem Wasseraufnahmevermögen und einem Glasumwandlungsbereich zwischen  $-70^{\circ}$  und  $-15^{\circ}\text{C}$  aus in Dimethylformamid gelösten, durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Diolen und nachfolgender aminkatalysierter Polymerisation der gebildeten NCO-Prepolymere mit aromatischen Diaminen in dem Lösungsmittel erhaltenen Polymeren, gekennzeichnet dadurch, daß man als Diole für die Prepolymerbildung Cooligoacetaldiole mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad zwischen 10 und 50 bei einem molaren Anteil von 1.3.6-Trioxacyclooctaneinheiten gegenüber anderen Oxacycloalkaneinheiten im Verhältnis 3 : 2 bis 4,5 : 0,5, vorzugsweise 4 : 1, einsetzt und das Gemisch aus aromatischem Diamin, Aminkatalysator und Lösungsmittel gegebenenfalls portionsweise in das Prepolymere einträgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Cooligoacetaldiole solche einsetzt, die aus 1.3.6-Trioxacyclooctan- und 1.3-Dioxacycloheptaneinheiten bestehen.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Cooligoacetaldiole im Gemisch mit bis zu 90 Molprozent Polyetherdiolen und/oder Polyesterdiolen mit vergleichbarem Polymerisationsgrad eingesetzt werden.