(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 690 26 326 T3** 2005.02.17

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 418 039 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **690 26 326.0**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **90 309 949.7**
(96) Europäischer Anmeldetag: **11.09.1990**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.03.1991**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **03.04.1996**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **19.05.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.02.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 18/08**
C08G 18/32, C08G 18/40

(30) Unionspriorität:
406000 **12.09.1989** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

(73) Patentinhaber:
The Dow Chemical Co., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
Pal, Jack M., Sarnia, Ontario N7T 6L7, CA;
Cosman, James P., Sarnia, Ontario N7T 3J9, CA;
Tan, Karen, Kingston, Ontario K7L 5J4, CA

(54) Bezeichnung: **Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Dispersionen in aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzungen, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Reaktionsprodukte mit Polyisocyanaten**

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

[0001] Diese Erfindung betrifft Dispersionen von Polyurethan- und/oder Polyharnstoffteilchen in einem isocyanatreaktionsfähigen Material.

[0002] Es ist bekannt, Dispersionen von Polyurethanteilchen in isocyanatreaktionsfähigen Materialien herzustellen. Dies wird geeigneterweise durch die in situ Reaktion eines Polyisocyanates mit einem hydroxylhaltigen "Coreaktionsteilnehmer" mit niedrigem Äquivalentgewicht (wie hier definiert) in dem isocyanatreaktionsfähigen Material durchgeführt. Obwohl das isocyanatreaktionsfähige Material Gruppen besitzt, welche mit dem Polyisocyanat reaktionsfähig sind, ist es im allgemeinen ein Material mit höherem Äquivalentgewicht, so daß das Polyisocyanat überwiegend mit dem Coreaktionsteilnehmer unter Bildung von diskreten Teilchen reagiert, welche in dem isocyanatreaktionsfähigen Material, welches eine kontinuierliche Phase bildet, dispergiert sind. Dieses Verfahren ist z. B. in den US-Patenten 4 374 209 und 4 785 026 beschrieben, bei welchem Polymerpolyole mit einem hohen Gehalt an Polymerem oder Feststoffen durch die Reaktion von Alkanolaminen mit Polyisocyanat in einem dispergierenden Medium von Polymerpolyol, hergestellt aus Vinylmonomeren, hergestellt werden. Diese Polyurethandispersionen sind üblicherweise auf dem Fachgebiet als PIPA-Polyole bekannt, und sie werden der Einfachheit halber hier so bezeichnet.

[0003] Dispersionen von Polyharnstoffteilchen in einem isocyanatreaktionsfähigen Material können in ähnlicher Weise unter Verwendung bestimmter stickstoffhaltiger Verbindungen als Coreaktionsteilnehmer hergestellt werden, wie beispielsweise beschrieben in den US-Patenten Nos. 4 324 716, 4 310 449, 4 310 448, 4 305 857 und 4 305 858. Die stickstoffhaltigen Verbindungen schließen primäre Amine, sekundäre Amine, Hydrazine, Dihydrazide, Harnstoff und Ammoniak ein. Diese Polyharnstoffdispersionen sind allgemein auf dem Fachgebiet als PHD-Polyole bekannt.

[0004] Die zuvorgenannten Dispersionen können zur Herstellung von Polyurethanen verwendet werden. Die Dispersion wird mit einem Polyisocyanat, üblicherweise jedoch nicht notwendigerweise in Anwesenheit eines Blähmittels, zur Bildung eines ausgehärteten Polyurethanpolymeren umgesetzt. Die unter Verwendung dieser Dispersionen hergestellten Polyurethane haben im allgemeinen gute Eigenschaften, besonders auf den Gebieten der Tragfähigkeit und unter bestimmten Umständen der Entflammbarkeit, wo signifikante Verbesserungen der Brenneigenschaften, basierend auf unter Laborbedingungen durchgeführten Tests, oft gefunden werden, verglichen mit Polyurethanen, welche unter Verwendung konventioneller isocyanatreaktionsfähiger Materialien hergestellt wurden.

[0005] Ein mit diesen Dispersionen verbundenes signifikantes Problem ist, daß ihre Verwendung zur Bildung von Schäumen neigt, welche größere Werte der Schrumpfung zeigen. Dies ist besonders bei PIPA-Polyolen der Fall. Obwohl die vorliegende Erfindung nicht auf irgendeine Theorie beschränkt ist, wird angenommen, daß diese Erscheinung die Folge einer schlechten Zellöffnung während des Schäumvorganges ist, was bewirkt, daß der Schaum große Zahlen von geschlossenen Zellen enthält. Da der Schaum heiß beim Aushärten ist, ziehen sich die in den geschlossenen Zellen eingeschlossenen Gase beim Abkühlen des Schaumes zusammen. Dies bewirkt wiederum einen Druckabfall in den Zellen und der Schaum schrumpft unter dem Druck der umgebenden Atmosphäre.

[0006] Dieses Problem kann teilweise durch die Verwendung von speziellen zellöffnenden Zusatzstoffen oder durch mechanisches Brechen des Schaumes nach dem Aushärten gelöst werden. Jedoch erfordern diese Lösungen die Verwendung zusätzlicher Komponenten in der Schaumformulierung oder zusätzliche Verfahrensstufen im Herstellungsprozeß, beides erhöht die Herstellungskosten. Zusätzlich haben diese Verfahrensweisen, insbesondere bei PIPA-Polyolen, nur begrenzte Anwendung gefunden. Obwohl nützlich, heben zellöffnende Zusatzstoffe sehr häufig nicht die Notwendigkeit für ein mechanisches Brechen auf. In ähnlicher Weise schaltet ein Brechen nicht immer vollständig die Schrumpfung aus, und oftmals muß der Schaum wiederholt unter harten Bedingungen gebrochen werden, um die Zellen in angemessener Weise zu öffnen. Dies ergibt manchmal Spaltrisse, welche den Schaum unbrauchbar machen oder seine Reparatur erfordern.

[0007] Ein anderes Problem bei diesen Dispersionen ist, daß sie die Neigung zu einer höheren Viskosität als erwünscht besitzen. Hohe Viskosität macht diese Dispersionen schwierig zu verarbeiten und beschränkt den Feststoffgehalt der Dispersionen.

[0008] Wegen der anderen brauchbaren Eigenschaften von PIPA-Polyolen und PHD-Polyolen wäre es erwünscht, eine Polyurethan- und/oder Polyharnstoffdispersion in einem isocyanatreaktionsfähigen Material bereitzustellen, welche verbesserte Zellöffnung bei der Verarbeitung zu Polyurethanschaum ergibt.

[0009] Gemäß einem Aspekt ist diese Erfindung eine Dispersion von Polyurethan- und/oder Polyharnstoffteilchen in einem isocyanatreaktionsfähigen Material, das ein Äquivalentgewicht von größer als 400 besitzt, worin diese Teilchen eine bimodale Teilchengrößenverteilung besitzen, wobei wenigstens 60 Vol.-% der Teilchen in zwei diskrete Größenbereiche fallen, 5 bis 75 Vol.-% dieser Teilchen größere Teilchen mit einer Durchschnittsteilchengröße, gemessen durch hydrodynamische Chromatographie (HDC), von wenigstens 2000 Angström (200 nm) sind, und 25 bis 95 Vol.-% der Teilchen kleinere Teilchen mit einer Durchschnittsteilchengröße, gemessen durch HDC, von 100 bis 7000 Angström (10 bis 700 nm) sind.

[0010] Gemäß einem anderen Aspekt ist die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Produktdispersion eines Polyurethans und/oder Polyharnstoffs, umfassend das Umsetzen von:

(A) einem Polyisocyanat mit

(B) einem coreagierenden Material, das eine Vielzahl von aktiven Wasserstoffatomen, die an Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind, und ein Äquivalentgewicht von 400 oder weniger besitzt, in Anwesenheit von

(C) einer vorgeformte Lösung oder Dispersion eines Materials, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthält, in einem isocyanatreaktiven Material, das ein Äquivalentgewicht von größer als 400 hat, worin

(i) diese Produktdispersion 0,5 bis 40 Gew.-% Feststoffe, bezogen auf das Gewicht der Produktdispersion, enthält, und

(ii) das Material, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthält, aufgelöst und/oder dispergiert in der vorgeformten Lösung oder Dispersion von 0,5 bis 50 Gew.-% der Feststoffe der Produktdispersion ausmacht.

[0011] Der Ausdruck "Feststoffe" wird hier als eine Abkürzung verwendet, um das kombinierte Gewicht von (1) dem Polyisocyanat, (2) dem Coreaktionsteilnehmer und (3) Material, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen, aufgelöst und/oder dispergiert in der vorgeformten Lösung oder Dispersion enthält, zu bezeichnen. Das Gewicht des dispergierten oder aufgelösten Materials, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen in der vorgeformten Lösung oder Dispersion enthält, wird in normalen Fällen als gleich zu dem Gewicht des bei seiner Bildung eingesetzten Polyisocyanates und Coreaktionsteilnehmers angesehen. Der Ausdruck "Feststoffe" wird hier nicht dazu verwendet, um den physikalischen Zustand irgendeines Bestandteilmaterials oder Reaktionsproduktes zu bezeichnen.

[0012] Gemäß einem dritten Aspekt ist diese Erfindung eine Dispersion, wie sie in den vorangegangenen Absätzen hergestellt und beschrieben wurde.

[0013] Die Dispersion dieser Erfindung erteilt, wenn sie zur Herstellung eines Polyurethanschaumes verwendet wird, dem Schaum verbesserte Zellöffnungseigenschaften, verglichen mit einem vergleichbaren Schaum, welcher mit einer Dispersion gleicher Zusammensetzung hergestellt wurde, der jedoch in einem konventionellen Einstufenverfahren hergestellt wurde. Dieser Vorteil ist besonders ersichtlich bei Polyurethandispersionen (PIPA-Polyolen) dieser Erfindung. Zusätzlich hat die Produktdispersion üblicherweise eine geringere Viskosität als konventionelle Dispersionen mit vergleichbarem Feststoffgehalt, und sie ist daher leichter zu verarbeiten. Weiterhin zeigen aus dieser Dispersion hergestellte Schäume oftmals verbesserte physikalische Eigenschaften, besseres Aushärten und niedrigere bleibende Verformungen. Noch ein anderer Vorteil ist, daß mit dieser Erfindung stabile Dispersionen hergestellt werden können, welche zur Verwendung bei der Herstellung von Blockware-Schäumen für allgemeine Zwecke geeignete Äquivalentgewichte und Reaktionsfähigkeiten besitzen.

[0014] Wie zuvor beschrieben, ist ein Aspekt dieser Erfindung eine Dispersion einer Vielzahl von Polyurethan- und/oder Polyharnstoffteilchen, welche eine bestimmte bimodale Teilchengrößenverteilung besitzen, in einem isocyanatreaktiven Material. Unter "bimodaler Teilchengrößenverteilung" ist zu verstehen, daß wenigstens etwa 60 Vol.-% der Teilchen in zwei diskrete und getrennte Größenbereiche fallen, welche durch einen Teilchengrößenbereich getrennt sind, in den relativ wenige Teilchen fallen.

[0015] Von den Teilchen, welche in die diskreten Größenbereiche fallen, haben die größeren Teilchen vorteilhafterweise eine Durchschnittsteilchengröße von 2000 (200 nm) bis oberhalb von 10.000 (1000 nm), bevorzugt bis zu 10.000 (1000 nm), mehr bevorzugt bis 8000 Angström (800 nm). Zusätzlich haben die kleineren dieser Teilchen eine Durchschnittsteilchengröße von 100 (10 nm) bis etwa 7000 (700 nm), bevorzugt bis 4000 (400 nm), mehr bevorzugt bis 2000 Angström (200 nm).

[0016] Für die Zwecke dieser Erfindung werden die Teilchengrößen unter Verwendung der hydrodynamischen Chromatographie (HDC) bestimmt, wie beispielsweise beschrieben in J. Colloid Interface Science, Vol. 89, S. 94 (1982). Alle Teilchengrößen beziehen sich auf die Durchschnittsteilchendurchmesser, gemessen mit-

tels HDC. Bei der Durchführung solcher Messungen ist es vorteilhaft, die Einrichtung für Latexdispersionen zu eichen.

[0017] Dies ist so zu verstehen, daß die Verteilung von Teilchengrößen in einer beliebigen Dispersion eine geringere Menge an Teilchen enthalten kann, welche Größen außerhalb der zwei überwiegenden Größenbereiche besitzen. Beispielsweise kann ein kleinerer Anteil von Teilchen Größen besitzen, welche größer als, kleiner als und/oder zwischen den überwiegenden Größenbereichen liegen. Der hier verwendete Ausdruck "bimodal" ist nicht so zu verstehen, daß die Anwesenheit dieser kleineren Mengen von Teilchen außerhalb des Größenbereiches ausgeschlossen sind, vorausgesetzt, daß wenigstens 60, bevorzugt wenigstens 80 Vol.-% der Teilchen in die zwei überwiegenden Größenbereiche fallen.

[0018] Die Dispersion dieser Erfindung hat eine kontinuierliche Phase, welche ein isocyanatreaktives Material mit einem Äquivalentgewicht von größer als 400 umfaßt. Das isocyanatreaktive Material ist ein beliebiges flüssiges Material, das eine Vielzahl von aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen pro Molekül aufweist, und in welchem eine brauchbare Polyurethan- und/oder Polyharnstoffdispersion hergestellt werden kann. Eine aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppe ist eine Gruppe, welche wenigstens ein Wasserstoffatom enthält, das signifikante Aktivität bei dem wohlbekannten Zerewitinoff-Test zeigt. Beispiele solcher Gruppen schließen Hydroxyl-, Thiol-, Carbonsäure- und primäre und/oder sekundäre Amingruppen ein. Da die dispergierten Polymere in situ in dem isocyanatreaktiven Material gebildet werden, wird es bevorzugt, daß die aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen weniger reaktionsfähig mit einem Polyisocyanat als der Coreaktionsteilnehmer sind. Aus diesem Grund wird es bevorzugt, daß das isocyanatreaktive Material praktisch nur Hydroxyl-, Thiol- oder Carbonsäuregruppen enthält und noch mehr bevorzugt, daß seine aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen im wesentlichen alle primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen sind. Isocyanatreaktive Materialien, welche hauptsächlich primäre Hydroxylgruppen enthalten, sind am meisten bevorzugt, da gefunden wurde, daß solche Polyole stabile Dispersionen liefern und ebenfalls ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften besitzen, wenn sie zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden. Jedoch ist ein Vorteil dieser Erfindung, daß stabile Produktdispersionen hergestellt werden können, welche zur Herstellung von Blockware-Polyurethanschaum geeignete Äquivalentgewichte und Reaktionsfähigkeiten besitzen.

[0019] Die Funktionalität und das Äquivalentgewicht des isocyanatreaktiven Materials werden vorteilhafterweise in Übereinstimmung mit den gewünschten Eigenschaften des hieraus herzustellenden Polyurethans ausgewählt. Im allgemeinen hat das isocyanatreaktive Material vorteilhafterweise eine Durchschnittsfunktionalität (aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppen/Molekül) von 1,7 bis 16, vorzugsweise 1,8 bis 8. Wenn die Dispersion für die Verwendung bei der Herstellung von zellförmigen oder nichtzellförmigen elastomeren Polyurethanen vorgesehen ist, ist eine Durchschnittsfunktionalität von 1,8 bis 4 mehr bevorzugt, und 2 bis 3 ist am meisten bevorzugt. Das isocyanatreaktive Material hat vorzugsweise ein Äquivalentgewicht von 400 bis 5000, mehr bevorzugt 700 bis 3000, am meisten bevorzugt 800 bis 2000.

[0020] Geeignete isocyanatreaktive Materialien zur Verwendung als kontinuierliche Phase in dieser Erfindung schließen solche ein, wie in Spalten 3–5 des US-Patentes No. 4 394 491 beschrieben sind. Von diesen sind Polyether, Polyester, am Ende mit Hydroxyl abgeschlossene Alkane und Glykolether bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die Polyether, insbesondere Polymere von C_2-C_4-Alkylenoxiden und Polymere von Tetrahydrofuran. Die am meisten bevorzugten Polyäther sind Polymere von Propylenoxid, insbesondere Polymere von Propylenoxid, welche mit 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyethers, von Ethylenoxid endgekappt sind.

[0021] Oftmals ist die kontinuierliche Phase eine Mischung von zwei oder mehr isocyanatreaktiven Materialien. Dies kommt oft vor, wenn die Produktdispersion unter Verwendung einer vorgeformten Dispersion hergestellt wird, welche ein isocyanatreaktives Material enthält, zu welchem ein zweites isocyanatreaktives Material während oder nach der Herstellung der Produktdispersion zugesetzt wird. Auf diese Weise ist es möglich, eine stabile Dispersion in einem isocyanatreaktiven Material bereitzustellen, welche zur Herstellung von Blockware-Polyurethanschaum für allgemeine Zwecke geeignet ist. Zur Herstellung von Blockware-Polyurethanschaum am meisten geeignete isocyanatreaktive Materialien sind im allgemeinen Polyether, welche hauptsächlich (> 50%, bevorzugt > 90%) sekundäre Hydroxylgruppen und ein Äquivalentgewicht von 500 bis 2500 besitzen. Unter Anwendung konventioneller Verfahrensweisen war es sehr schwierig, eine stabile Dispersion mit diesen Polyethern als kontinuierlicher Phase herzustellen. Durch die Erfindung kann das isocyanatreaktive Material in der vorgeformten Lösung oder Dispersion ein Polyether sein, welcher einen höheren (40%, bevorzugt 70% oder darüber) Anteil von primären Hydroxylgruppen enthält. Dann wird während der Bildung der Produktdispersion eine wesentliche Menge eines Blockware-Polyethers zugesetzt. Das erhaltene Produkt hat als kontinuierliche Phase eine Mischung von Polyethern, welche ein solches Durchschnittsäquivalentgewicht und

einen solchen Anteil von primären Hydroxylgruppen besitzen, so daß es für die Herstellung von Blockware-Polyurethanschaum für allgemeine Zwecke geeignet ist.

[0022] Die dispergierten Teilchen sind Polymere, welche eine Vielzahl von Polyurethan- und/oder Polyharnstoffbindungen enthalten. Ihre genaue Zusammensetzung hängt von den bei ihrer Herstellung verwendeten Ausgangsmaterialien ab, wie dies im folgenden noch vollständiger erläutert wird. Die Teilchen haben ein solches Molekulargewicht und eine solche Vernetzung, daß sie in dem isocyanatreaktiven Material praktisch unlöslich sind. Jedoch ist dies so zu verstehen, daß die Dispersion zusätzlich Mengen von oligomerem Polyurethan und/oder Polyharnstoff enthalten kann, welche in der kontinuierlichen Phase löslich sind. Die stärker bevorzugten Teilchen sind Polyurethan- oder Polyurethan/Harnstoffteilchen, insbesondere Polyurethanteilchen, da die konventionellen PIPA-Polyole, welche Teilchen dieses Typs enthalten, besondere Zellöffnungsprobleme zeigen, wenn sie zur Herstellung flexibler Schäume verwendet werden.

[0023] Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt vorteilhafterweise 0,5 bis 40, bevorzugt 5 bis 30, mehr bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% der Dispersion.

[0024] Wie zuvor ausgeführt, bezieht sich der Ausdruck "Feststoffe", wenn er auf die Produktdispersion angewandt wird, auf das kombinierte Gewicht des Coreaktionsteilnehmers, Polyisocyanat und polyurethan- oder polyharnstoffhaltigen Materials aus der vorgeformten Lösung oder Dispersion, welche zur Herstellung der Produktdispersion verwendet werden. Das Gewicht des polyurethan- oder polyharnstoffenthaltenden Materials in der vorgeformten Lösung oder Dispersion wird ebenfalls normalerweise als gleich dem kombinierten Gewicht des zu seiner Herstellung verwendeten Coreaktionsteilnehmers und Polyisocyanats angesehen. Die Ausnahme hierzu ist der Fall, wenn die vorgeformte Lösung oder Dispersion zentrifugiert oder in anderer Weise behandelt wurde, um Teile des polyurethan- oder polyharnstoffhaltigen Materials zu entfernen. In einem solchen Fall wird das Gewicht des polyurethan- oder polyharnstoffhaltigen Materials analytisch bestimmt oder aus den anfänglichen Feststoffen und der Menge des entfernten Materials berechnet.

[0025] Ein anderer Aspekt dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- und/oder Polyharnstoffdispersionen in einem isocyanatreaktiven Material. Bei diesem Verfahren wird der Coreaktionsteilnehmer mit einem Polyisocyanat in Anwesenheit einer vorher gebildeten Polyurethan- und/oder Polyharnstofflösung oder -dispersion umgesetzt. Weiterhin macht das Gewicht des polyurethan- und/oder polyharnstoffhaltigen Materials in der vorher gebildeten Lösung oder Dispersion von 0,5 bis 50, bevorzugt 1 bis 35, mehr bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% der Feststoffe der Produktdispersion aus.

[0026] Die vorgebildeten Dispersionen haben als eine kontinuierliche Phase ein isocyanatreaktives Material, ebenfalls wie zuvor beschrieben. Das in der vorgeformten Dispersion vorliegende isocyanatreaktive Material kann das einzige eines solchen Materials sein, das bei der Herstellung des Endproduktes verwendet wird. Jedoch ist es üblicherweise einfacher, eine vorgeformte Dispersion mit hohem Feststoffgehalt herzustellen, da diese wirtschaftlicher herzustellen sind. Diese vorgeformte Dispersion kann dann durch Zugabe von zusätzlichem isocyanatreaktiven Material während der Herstellung der Produktdispersion verdünnt werden. Wenn die vorgeformte Dispersion auf diese Weise hergestellt wird, kann das für die Verdünnung verwendete isocyanatreaktive Material das gleiche Material oder ein verschiedenes Material sein, wie es bei der Herstellung der Anfangsdispersion verwendet wurde, jedoch sind die zwei isocyanatreaktiven Materialien bevorzugt miteinander verträglich. Wie zuvor ausgeführt, ist das bevorzugte isocyanatreaktive Material für beide Zwecke ein Poly(propylenoxid), das mit 5 bis 25 Gew.-% Ethylenoxid endgekappt ist.

[0027] Wenn jedoch eine Produktdispersion zur Verwendung von Blockwareschaum für allgemeine Zwecke hergestellt wird, ist es am meisten bevorzugt, ein 2–4 funktionelles Poly(propylenoxid), das mit 5 bis 25 Gew.-% Ethylenoxid endgekappt ist, zur Herstellung der vorgeformten Lösung oder Dispersion und ein Homopolymeres von Propylenoxid oder ein statistisches Copolymeres von Propylenoxid und einer kleineren Menge von Ethylenoxid mit einer Funktionalität von 2–3 und einem Äquivalentgewicht von 500–2500 zur Verdünnung derselben bei der Herstellung der Produktdispersion zu verwenden. Das Verhältnis der zwei Polyether ist vorteilhafterweise derart, daß weniger als die Hälfte der Hydroxylgruppen der Mischung primäre Hydroxylgruppen sind. Mehr bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis der Polyether 1 : 0,5 bis 1 : 100, bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 50.

[0028] Die vorgeformte Lösung oder Dispersion enthält vorteilhafterweise von 0,5 bis 40, bevorzugt von 1 bis 30, mehr bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-% Feststoffe. Die Feststoffe sind vorteilhafterweise das Reaktionsprodukt eines Polyisocyanates mit einem "Coreaktionsteilnehmer", wie er im folgenden beschrieben wird. Selbstverständlich erfordert die Verwendung von vorgeformten Lösungen oder Dispersionen mit höheren Feststoffgehalten die Zugabe von mehr isocyanatreaktivem Material während der Herstellung der Produktdispersion.

Die vorgeformte Lösung oder Dispersion wird vorteilhafterweise nach derselben allgemeinen Arbeitsweise, wie sie im folgenden beschrieben wird, hergestellt, selbstverständlich unter der Ausnahme, daß es nicht erforderlich ist, eine vorgeformte Lösung oder Dispersion bei ihrer Herstellung zu verwenden. Geeignete Methoden zur Herstellung der vorgeformten Dispersion sind beispielsweise beschrieben in den US-Patenten Nos. 4 374 209; 4 324 716; 4 310 449; 4 310 448; 4 305 857; 4 293 470; 4 518 720, 4 518 778; 4 523 025; 4 525 488; 4 785 026; 4 497 913; 4 296 213; 4 506 040 und 4 305 858.

[0029] Es ist bevorzugt, daß die Teilchen der vorgeformten Lösung oder Dispersion eine Durchschnittsteilchengröße von wenigstens 100 bis 10.000 (10 bis 1000 nm), mehr bevorzugt bis zu 6000 (600 nm), am meisten bevorzugt bis zu 4000 Angström (400 nm) besitzen.

[0030] Die vorgeformte Lösung oder Dispersion kann zur Entfernung von einem gewissen Anteil oder der Gesamtmenge des teilchenförmigen Materials behandelt werden, falls dies erwünscht ist. Es wurde gefunden, daß die Vorteile dieser Erfindung selbst dann erreicht werden, wenn die dispergierten Polyurethan- und/oder Polyharnstoffteilchen aus der vorgeformten Lösung oder Dispersion entfernt werden. Obwohl es nicht beabsichtigt ist, die Erfindung auf irgendeine Theorie zu beschränken, wird angenommen, daß nach Entfernung von teilchenförmigem Material in der vorgeformten Lösung oder Dispersion eine Menge von aufgelösten Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymeren oder -oligomeren zurückbleibt. Die Anwesenheit dieser aufgelösten Materialien während der Herstellung der Produktdispersion erteilt ihr die zuvor diskutierten verbesserten Eigenschaften.

[0031] Das bei der Herstellung der Dispersion (und ebenfalls der vorgeformten Lösung oder Dispersion) verwendete Polyisocyanat ist eine beliebige organische Verbindung, welche wenigstens 2, bevorzugt 2 bis 4, Isocyanatgruppen pro Molekül enthält. Das Polyisocyanat kann aliphatisch, aromatisch oder cycloaliphatisch sein, obwohl aromatische Vertreter als Folge ihrer erwünschten Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit bevorzugt sind. Repräsentativ für diese Verbindungen sind Diisocyanate wie m- oder p-Phenylendiisocyanat, Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Hexahydrotoluoldiisocyanat (und Isomere), Naphthylen-1,5-diisocyanat, 1-Methylphenyl-2,4-phenyldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylendiisocyanat und 3,3'-Dimethyldiphenylpropan-4,4'-diisocyanat; Triisocyanate wie Toluol-2,4,6-triisocyanat und Polyisocyanate wie 4,4'-Dimethyldiphenylmethan-2,2',5,5'-tetraisocyanat und die diversen Polymethylenpolyphenylpolyisocyanate.

[0032] Ein rohes Polyisocyanat kann ebenfalls bei der Durchführung dieser Erfindung eingesetzt werden wie rohes Toluoldiisocyanat, erhalten durch Phosgenierung einer Mischung von Toluoldiaminen, oder das rohe Diphenylmethandiisocyanat, erhalten durch Phosgenierung von rohem Diphenylmethandiamin. Die bevorzugten nichtdestillierten oder rohen Polyisocyanate sind im US-Patent No. 3 215 652 beschrieben.

[0033] Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat (PMDI) und ihre jeweiligen Derivate sind am meisten bevorzugt.

[0034] Der Coreaktionsteilnehmer ist ein Material, das eine Vielzahl von Gruppen -OH, >NH und/oder -NH_2 und ein Äquivalentgewicht pro aktivem Wasserstoffatom bis zu 400, bevorzugt bis zu 300, mehr bevorzugt bis zu 200 aufweist. Da der Coreaktionsteilnehmer mit dem Polyisocyanat in situ in dem isocyanatreaktiven Material, welches die kontinuierliche Phase bildet, reagiert, ist es weiterhin bevorzugt, daß der Coreaktionsteilnehmer mit dem Polyisocyanat stärker reaktionsfähig ist als es das isocyanatreaktive Material ist. Geeignete solche Materialien sind beispielsweise beschrieben in den US-Patenten Nos. 4 374 209, 4 324 716, 4 310 449, 4 310 448, 4 305 857, 4 293 470, 4 518 778, 4 523 025, 4 525 488, 4 785 026, 4 497 913, 4 506 040 und 4 350 858. Von diesen bevorzugt sind Alkanolamine, amin-initiierte Polyetherpolyole mit niedrigem Äquivalentgewicht, Alkylenoxid-, Acrylnitri1- oder Acrylesteraddukte von Aminen, primäre Amine, sekundäre Amine, Hydrazine, Dihydrazide, Harnstoff, Ammoniak, Mannich-Kondensate, hydroxyl-terminierte Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht wie Ethylenglykol, Glycerin, Glykolether, Pentaerythrit oder dergl., Aminobenzole oder Mischungen hiervon. Von diesen sind Alkanolamine und andere hydroxyl-terminierte Verbindungen im allgemeinen bevorzugt, da gefunden wurde, daß die hiermit hergestellten Polyurethandispersionen in der Vergangenheit Polyurethanschäume bilden, deren Zellen besonders schwierig zu öffnen sind. Daher zeigen sich die Vorteile der vorliegenden Erfindung besonders bei der Herstellung von Polyurethandispersionen.

[0035] Geeignete Alkanolamine schließen Mono-, Di- und Trialkanolamine ein, insbesondere solche, worin die Alkanolgruppe von 2 bis 6, bevorzugt von 2 bis 3 Kohlenstoffatome aufweist. Die Mono- und Dialkanolamine können ebenfalls einen einzelnen N-Alkylsubstituenten, der bevorzugt von 1 bis 6 Kohlenstoffatome besitzt,

tragen. Der Alkanol- und Alkylsubstituent, wenn er vorhanden ist, kann ebenfalls inerte Substituentengruppen wie Halogenatome tragen. Bevorzugt unter diesen sind Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Ethylethanolamin, N-Butylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, N-Butyldiethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, N-Methylisopropanolamin, N-Ethylisopropanolamin und N-Propylisopropanolamin.

[0036] Geeignete primäre und/oder sekundäre Amine schließen aliphatische, arylaliphatische, cycloaliphatische und aromatische Amine mit mehrfachen Aktivwasserstoffatomen ein, einschließlich beispielsweise: Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, Trimethyldiaminohexan, N,N'-Dimethylethylendiamin, höhere Homologe von Ethylendiamin wie Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin, Homologe von Propylendiamin, 4-Aminobenzylamin, 4-Aminophenylethylamin, Piperazin, N,N'-Bisaminoethyldipropylentriamin, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan und andere, wie im US-Patent No. 4 324 716 angegeben.

[0037] Geeignete Hydrazine schließen Hydrazin selbst und monosubstituierte oder N,N'-disubstituierte Hydrazine, welche Substituentengruppen wie C_1-C_6-Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenylgruppen aufweisen, ein. Hydrazin selbst ist hierunter bevorzugt.

[0038] Geeignete Hydrazide schließen die Hydrazide von multifunktionellen Carbonsäuren wie Kohlensäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, die Ester einer Hydrazinmonocarbonsäure mit zweiwertigen oder polywertigen Alkoholen und Phenolen und die Amide von Hydrazinomonocarbonsäuren ein. Diese Hydrazide besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht von 90 bis 1000.

[0039] Die Reaktion des Coreaktionsteilnehmers mit dem Polyisocyanat wird bevorzugt durch Vermischen der vorgeformten Dispersion und des Coreaktionsteilnehmers und dann Zugabe des Polyisocyanates zu der erhaltenen Mischung durchgeführt. Die Reaktionsteilnehmer werden vorteilhafterweise bei einer beliebigen Temperatur gemischt, bei welcher die Mischung eine Flüssigkeit ist und bei welcher die Reaktionsteilnehmer nicht abgebaut werden, bevorzugt werden sie jedoch bei 0 bis 170°C, mehr bevorzugt 15 bis 70°C und am meisten bevorzugt 15 bis 45°C gemischt.

[0040] Das Isocyanat und der Coreaktionsteilnehmer werden vorteilhafterweise durch Rühren gemischt, um die Bildung einer Vielzahl von kleinen Teilchen zu fördern. Üblicherweise ist ein Schnellrühren erforderlich, um die Teilchengröße zu optimieren und die Viskosität der erhaltenen Dispersion zu minimieren. Der Prozeß kann ansatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden, wie im US-Patent No. 4 374 209 beschrieben.

[0041] Das Verhältnis von Polyisocyanat und Coreaktionsteilnehmer wird so ausgewählt, daß sie unter Bildung einer Vielzahl von in dem isocyanatreaktiven Material dispergierten Teilchen miteinander reagieren. Vorteilhafterweise wird ausreichend Polyisocyanat bereitgestellt, um im Überschuß mit einem aktiven Wasserstoffatom/Molekül des Coreaktionsteilnehmers zu reagieren, und bevorzugt mit 1,5 bis 3 aktiven Wasserstoffatomen/Molekül des Coreaktionsteilnehmers.

[0042] Die Reaktion zwischen dem Polyisocyanat und den Coreaktionsteilnehmern ist oftmals exotherm und schreitet rasch voran, wobei sie in den meisten Fällen in 1 Minute bis 1 Stunde, bevorzugt 1 bis 30 Minuten, im wesentlichen abgeschlossen ist, obwohl dies etwas von der Auswahl des Polyisocyanates und des Coreaktionsteilnehmers, der Ansatzgröße, der Anfangstemperatur und anderen Variablen abhängig ist. Rühren wird bevorzugt während der ganzen Reaktionsperiode durchgeführt.

[0043] Gewünschtenfalls kann ein Katalysator für die Reaktion zwischen dem Polyisocyanat und dem Coreaktionsteilnehmer zur Beschleunigung der Reaktion verwendet werden. Geeignete Katalysatoren schließen die im folgenden in bezug auf die Verwendung dieser Dispersion zur Herstellung von Polyurethanen beschriebenen Katalysatoren ein, wobei Organozinnkatalysatoren bevorzugt sind. Die Katalysatormenge beträgt vorteilhafterweise bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf Polyol, bevorzugt bis zu 0,1 Gew.-% und mehr bevorzugt bis zu 0,05 Gew.-%. Jedoch kann der Katalysator nicht erforderlich sein, insbesondere bei den stärker reaktionsfähigen Coreaktionsteilnehmern.

[0044] Wie in den US-Patenten Nos. 4 374 209 und 4 324 716 diskutiert, ist es möglich, jedoch nicht bevorzugt, eine erhöhte Steuerung des Molekulargewichtes der dispergierten Teilchen durch die Verwendung einer kleineren Menge von monofunktionellen Reaktionsteilnehmern zu erreichen, d. h. einem monofunktionellen Isocyanat und/oder einem monofunktionellen Coreaktionsteilnehmer. Beispielhafte Monoisocyanate schließen

Cyclohexylisocyanat, Phenylisocyanat, Toluolmonoisocyanat, 4-Chlorphenylisocyanat und Diisopropylphenylisocyanat ein. Beispielhafte monofunktionelle Coreaktionsteilnehmer schließen Dialkylamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin; N-Dialkylalkanolamine wie Dimethylethanolamin und Diethylethanolamin ein. Bei der Verwendung bilden diese monofunktionellen Reaktionsteilnehmer nur einen geringeren Anteil, bezogen auf Äquivalente, der Gesamtmenge an eingesetztem Reaktionsteilnehmer.

[0045] Bei der Herstellung der Dispersion werden ausreichend Polyisocyanat und Coreaktionsteilnehmer eingesetzt, so daß die Produktdispersion, zusammen mit den Feststoffen aus der vorgeformten Lösung oder Dispersion, den gewünschten Feststoffgehalt besitzt. Wie zuvor angegeben, machen die Feststoffe vorteilhafterweise 0,5 bis 40, bevorzugt 5 bis 30, mehr bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% der Produktdispersion aus.

[0046] Das gemäß dem Verfahren dieser Erfindung hergestellte Produkt ist in den meisten Fällen eine opake Flüssigkeit, welche eine kontinuierliche Phase enthält, in der eine Vielzahl von Polyurethan- und/oder Polyharnstoffteilchen dispergiert ist. Üblicherweise, jedoch nicht immer, hat das Produkt Teilchen mit einer bimodalen Größenverteilung, wie zuvor beschrieben.

[0047] Die Dispersion dieser Erfindung ist zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung hiervon mit einem Polyisocyanat brauchbar. Die Dispersion dieser Erfindung ist besonders geeignet zur Herstellung von flexiblen Polyurethanschäumen.

[0048] Die Herstellung von Polyurethanen aus isocyanatreaktiven Materialien ist wohlbekannt und beispielsweise beschrieben in den US-Patenten Nos. 4 269 945, 4 632 943, 4 596 665 und 4 774 040. Im allgemeinen kann die Dispersion dieser Erfindung mit Polyisocyanaten in derselben Weise wie andere polymer-modifizierte isocyanatreaktive Materialien zur Bildung von Polyurethanen umgesetzt werden.

[0049] Das bei der Herstellung des Polyurethans verwendete Polyisocyanat entspricht der zuvor gegebenen Beschreibung, obwohl das spezielle bei der Polyurethanherstellung verwendete Polyisocyanat gleich oder verschieden von dem sein kann, das bei der Herstellung der Dispersion verwendet wurde. Für die meisten Anwendungen sind Toluoldiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanate (PMDI), Isophorondiisocyanat, hydriertes MDI und PMDI, Cyclohexandiisocyanat und ihre jeweiligen Derivate im Hinblick auf die Kosten und die erwünschten Eigenschaften bevorzugt, wobei TDI, MDI und PMDI und ihre Derivate und Prepolymere besonders bevorzugt sind.

[0050] Zusätzlich zu der Dispersion dieser Erfindung und dem Polyisocyanat können andere Komponenten bei der Herstellung von Polyurethanen verwendet werden. Die Auswahl hiervon hängt in einem starken Maße von dem Typ der gewünschten Polyurethane ab und ist auf dem Fachgebiet wohlbekannt.

[0051] Bei der Herstellung von flexiblen Polyurethanschäumen ist es oft vorteilhaft, ein zusätzliches Polyol, ein Blähmittel oder eine Mischung hiervon, einen Zellöffner, einen Katalysator, wie im folgenden beschrieben, ein grenzflächenaktives Mittel zur Stabilisierung der Schäumungsreaktionsmischung bis zu ihrer ausreichenden Aushärtung zur Beibehaltung ihrer Form und/oder ein Vernetzungsmittel oder einen Kettenverlängerer wie auch andere Zusatzstoffe, welche bei der Herstellung von Polyurethan nützlich sind, zu verwenden. Geeignete Materialien und Verfahren zur Herstellung von flexiblem Schaum sind beispielsweise im US-Patent No. 4 596 665 beschrieben. Bei der Herstellung von flexiblem Schaum ist die Verwendung einer Formulierung besonders erwünscht, umfassend eine Dispersion, worin das isocyanatreaktive Material ein Polyetherpolyol mit einem Durchschnittsäquivalentgewicht von 800 bis 2000 ist, von 1 bis 6 Teile Wasser pro 100 Teile des/der isocyanatreaktiven Materials/Materialien mit relativ hohem Äquivalentgewicht, Toluoldiisocyanat und/oder Diphenylmethandiisocyanat oder Derivate hiervon, Organozinnkatalysator und/oder tertiären Aminkatalysator und bis zu 5 Teile eines Vernetzungsmittels oder Kettenverlängerers pro 100 Teile des isocyanatreaktiven Materials mit relativ hohem Äquivalentgewicht. In dieser Formulierung ist es bevorzugt, die Dispersion dieser Erfindung mit zusätzlichem Polyetherpolyol mit relativ hohem Äquivalentgewicht zu verdünnen, insbesondere wenn die Dispersion mehr als etwa 10 Gew.-% dispergierte Teilchen enthält.

[0052] Andere Typen von Polyurethanen können unter Verwendung der Dispersion dieser Erfindung hergestellt werden. Bei der Herstellung von nicht-zellförmigen oder mikro-zellförmigen Elastomeren werden zusätzliche aktiven Wasserstoff enthaltende Materialien mit hohem Äquivalentgewicht, Kettenverlängerer, Vernetzungsmittel, Entformungsmittel, kleine Mengen von Blähmitteln (im Fall von mikro-zellförmigen Elastomeren), Katalysatoren, Füllstoffe, Verstärkungsfasern und vergleichbare Zusatzstoffe vorteilhafterweise verwendet.

[0053] Die am verbreitetsten eingesetzten und bevorzugten Katalysatoren sind tertiäre Aminkatalysatoren

und die organometallischen Katalysatoren. Beispiele für tertiäre Aminkatalysatoren schließen beispielsweise ein: Triethylendiamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Diethylethanolamin, N-Coco-morpholin, 1-Methyl-4-dimethylaminoethylpiperazin, 3-Methoxy-N-dimethylpropylamin, N,N-Diethyl-3-diethylaminopropylamin, Dimethylbenzylamin und Bis (2-dimethylaminoethyl) ether. Tertiäre Aminkatalysatoren werden vorteilhafterweise in einer Menge von 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 2 Teile pro 100 Teile, in Gewicht, der aktiven Wasserstoff enthaltenden Materialien mit relativ hohem Äquivalentgewicht eingesetzt.

[0054] Beispielhafte organometallische Katalysatoren schließen organische Salze von Metallen wie Zinn, Wismuth, Eisen, Quecksilber, Zink und Blei ein, wobei Organozinnverbindungen bevorzugt sind. Geeignete Organozinnkatalysatoren schließen Dimethylzinndilaurat, Dibutylzinndilaurat und Zinn(II)octoat ein. Andere geeignete Katalysatoren werden beispielsweise im US-Patent No. 2 846 408 angegeben. Vorteilhafterweise werden 0,001 bis 0,5 Gew.-Teile eines organometallischen Katalysators pro 100 Teile der aktiven Wasserstoff enthaltenden Materialien mit relativ hohem Äquivalentgewicht verwendet.

[0055] Geeignete Vernetzungsmittel schließen Alkanolamine und andere Verbindungen mit einem Äquivalentgewicht von etwa 200 oder darunter mit 3 bis 8, bevorzugt 3 bis 4 aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen pro Molekül ein. Beispiele solcher Verbindungen sind Glycerin und Trimethylolpropan wie auch andere Alkylentriole. Bevorzugt sind jedoch Alkanolamine wie Diethanolamin, Triisopropanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Addukte von 4 bis 8 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Ethylendiamin und Polyamine wie Methylen-bis(o-chloranilin), Ethylendiamin und Ammoniak. Am meisten bevorzugt wegen seiner optimalen Reaktionsfähigkeit ist Diethanolamin. Die verwendete Menge hängt in einem starken Ausmaß von dem Typ des herzustellenden Polyurethans ab. Bei der Herstellung des bevorzugten flexiblen Polyurethanschaums werden vorteilhafterweise bis zu 10, bevorzugt bis zu 5, mehr bevorzugt 0,1 bis 4 Teile des Vernetzungsmittels pro 100 Teile der isocyanatreaktiven Materialien mit hohem Äquivalentgewicht verwendet.

[0056] "Kettenverlängerer" für die Zwecke dieser Erfindung schließen Verbindungen ein, welche zwei aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppen pro Molekül und ein Äquivalentgewicht von 31 bis 300, bevorzugt 31 bis 150, besitzen. Hydroxylhaltige Kettenverlängerer schließen die Alkylenglykole und -glykolether wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexamethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und 1,4-Cyclohexandimethanol ein. Amin-Kettenverlängerer schließen Diethyltoluoldiamin, Phenylendiamin, Methylen-bis(o-chloranilin), NaCl-blockiertes Methylen-bis(anilin), Toluoldiamin, aromatische Diamine, welche an wenigstens einem der Kohlenstoffatome benachbart zu dem Amingruppen mit einer niederen Alkylgruppe substituiert sind, ein. Solche Kettenverlängerer werden, wenn sie bei der Herstellung des bevorzugten flexiblen Schaums verwendet werden, vorteilhafterweise in vergleichbaren Mengen eingesetzt, wie sie mit Bezug auf die Vernetzungsmittel beschrieben wurden, obwohl signifikant höhere Mengen oftmals bei der Herstellung von nicht-zellförmigen und mikro-zellförmigen Elastomeren verwendet werden.

[0057] Bei der Herstellung von Schäumen kann ein grenzflächenaktives Mittel zur Stabilisierung der Schäumungsreaktionsmischung gegenüber Zusammenfallen der Zellen, bis die Mischung ausreichend ausgehärtet ist, um ihre zellförmige Konfiguration beizubehalten, verwendet werden. Geeignete grenzflächenaktive Stoffe schließen Siloxan/Poly(alkylenoxid)-copolymere ein, wie sie beispielsweise in den US-Patenten 3 887 500 und 3 957 842 beschrieben sind. Die Auswahl und Verwendung solcher grenzflächenaktiven Stoffe bei der Herstellung von Schäumen ist auf dem Fachgebiet wohlbekannt. Der grenzflächenaktive Stoff wird vorteilhafterweise in einer Menge von 0,01 bis 2, bevorzugt 0,2 bis 1,5 Teilen pro 100 Teile des isocyanatreaktiven Materials mit relativ hohem Äquivalentgewicht verwendet.

[0058] Geeignete Blähmittel schließen Materialien ein, welche zur Erzeugung eines Gases unter den Bedingungen der Reaktion eines Polyisocyanates und eines Polyols in der Lage sind. Solche Materialien schließen Luft, Kohlendioxid, Stickstoff, Wasser, Ameisensäure, niedrigsiedende halogenierte Alkane, fein zerteilte Feststoffe, die sog. "Azo"-blähmittel wie Azobis(formamid) ein. Bevorzugt sind Wasser, die niedrigsiedenden halogenierten Alkane oder Mischungen hiervon. Bei der Herstellung von Schaum niedriger Dichte werden die Blähmittel vorteilhafterweise in einer ausreichenden Menge verwendet, um einen Schaum mit einer Massendichte von 0,5 lb/ft^3 (8 kg/m^3), bevorzugt 0,9 lb/ft^3 (14,5 kg/m^3), mehr bevorzugt 1,1 lb/ft^3 (18 kg/m^3) bis 25 lb/ft^3 (400 kg/m^3), bevorzugt 6 lb/ft^3 (96 kg/m^3), mehr bevorzugt 4 pounds per cubic foot (64 kg/m^3) zu bilden. Wenn Wasser als einziges Blähmittel verwendet wird, werden solche Dichten üblicherweise bei Verwendung von 1,0 bis 8, bevorzugt 1,5 bis 5 Teilen Wasser pro 100 Teile der Verbindung mit relativ hohem Äquivalentgewicht erhalten. Die halogenierten Alkane einschließlich Methylenchlorid, Dichlordifluormethan, Monochlordifluormethan, Monochlortrifluormethan, ergeben im allgemeinen die gewünschte Dichte, wenn sie in Mengen von 5 bis 50 Teilen pro 100 Teile der Verbindung mit relativ hohem Äquivalentgewicht eingesetzt werden. Geringere Mengen sind brauchbar, wenn sie in Verbindung mit einem anderen Blähmittel wie Wasser benutzt werden.

[0059] Die erhaltenen Polyurethane sind, abhängig vom Typ, als Polstermaterialien, Möbelwattierungen, Bettmaterialien, Verpackungsmaterialien, Kraftfahrzeugverkleidungen und dynamische Elastomere wie Motorenriemen für Automobile einsetzbar.

[0060] Die folgenden Beispiele werden zur Erläuterung der Erfindung gegeben und sollten sie in keiner Weise beschränken. Falls nichts anderes angegeben ist, sind alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen in Gewicht gemacht.

Beispiel 1

A. Herstellung von vorgeformter Dispersion

[0061] In einem geeigneten Reaktor wurde eine Mischung von 900 Teilen Polyol A, 0,1 Teilen Dibutylzinndilaurat und 42,9 Teilen Triethanolamin angeordnet. Polyol A war ein nominell trifunktionelles Poly(propylenoxid) mit einem Molekulargewicht von 5000, das etwa 16% endständige Poly(ethylenoxid)-Kappung hatte. Diese Mischung wurde auf einer Temperatur von 25°C gehalten. Unter Rühren wurden 57,1 Teile TDI (80/20-Mischung von 2,4- und 2,6-Isomeren) während etwa 15 Sekunden zugesetzt. Das Rühren wurde für etwa 15 Minuten fortgeführt. Während dieser Zeit wurde eine exotherme Reaktion und ein Anstieg der Viskosität beobachtet. Etwa 15 Minuten nach der Zugabe des TDI wurde das Produkt sich abkühlen gelassen. Die erhaltene Dispersion war glatt und frei von sichtbaren Klumpen. Sie enthielt etwa 10% dispergiertes Polyurethan mit einer Durchschnittsteilchengröße von etwa 2200 Angström (220 nm) und hatte eine Viskosität von etwa 3100 mPa·s bei 25°C. Der Einfachheit halber wird diese Dispersion hier als "vorgeformte Dispersion A" bezeichnet.

B. Herstellung von Dispersion unter Verwendung der vorgeformten Dispersion

[0062] 500 Teile vorgeformte Dispersion A wurden mit 350 Teilen Polyol A, in welchem 0,15 Teile Dibutylzinndilaurat aufgelöst waren, verdünnt. Diese verdünnte Dispersion wurde dann mit 67 Teilen Triethanolamin gemischt und auf 48°C erwärmt. Unter Rühren wurden 83 Teile TDI während 20 Sekunden zugesetzt, und dann wurde die erhaltene Mischung für etwa 15 Minuten gerührt. Es wurde eine exotherme Reaktion und ein Viskositätsanstieg beobachtet. Es wurde eine glatte weiße Dispersion erhalten, welche 20% Feststoff enthält. Die Feststoffe aus der vorgeformten Dispersion bilden 25 Gew.-% der Feststoffe des Endproduktes. Dieses Produkt hatte eine Viskosität von 10.100 mPa·s bei 25°C, gemessen auf einem Brookfield-Viskosimeter unter Verwendung einer Spindel #5. Sie hatte eine bimodale Teilchengrößenverteilung, wobei die meisten Teilchen Größen von etwa 500 Angström (50 nm) und etwa 4500 Angström (450 nm) besaßen. Diese Dispersion wird hier als Dispersion Probe Nr. 1 bezeichnet.

[0063] In ähnlicher Weise wurden Dispersionen Proben Nr. 2–6 hergestellt, welche sich nur in dem Ausmaß der Verdünnung der vorgeformten Dispersion A unterschieden. Alle diese Proben hatten 20% Feststoffe. Bei der Herstellung jeder Probe wurde vorgeformte Dispersion A mit ausreichend Polyol A verdünnt, so daß der Anteil des dem Polyurethan in der vorgeformten Dispersion A zuzuschreibende Produkt-Feststoffgehalt wie in der folgenden Tabelle 1 angegeben war. In ähnlicher weise wurden die Mengen von Triethanolamin und TDI so ausgewählt, daß in Kombination mit dem Polyurethan in der vorgeformten Dispersion A die Proben jeweils 20% Feststoff enthielten.

[0064] Zum Vergleich hatte eine ähnliche Dispersion, hergestellt bei 20% Feststoffen, jedoch ohne den Vorteil einer vorgeformten Dispersion, eine Durchschnittsteilchengröße von etwa 8000 Angström (800 nm) und eine Viskosität von 11.200 mPa·s. Diese Dispersion wird hier als Vergleichsdispersion A bezeichnet.

TABELLE 1

Probe Nr.	Gesamt-feststoffe[1]	% von Produkt-feststoffen aus PFD-Feststoffen[2]	Viskosität[3]	Teilchengröße[4]
2	20%	0,5%	7450	850
3	20%	2,5%	7200	850; 70
4	20%	5 %	7650	700; 70
5	20%	10 %	6700	600; 50
6	20%	37,5%	13800	400; 50

[1]Gew.-% von Produktdispersion.
[2]Der Anteil der Feststoffe des Endprodukts, der den Feststoffen aus der vorgeformten Dispersion zuzuschreiben ist (PFD = vorgeformte Dispersion).
[3]mPa·s, gemessen auf einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C unter Verwendung einer Spindel #5.
[4]Angegeben in nm. Gemessen durch hydrodynamische Chromatographie. Zwei Werte zeigen bimodale Verteilung an.

[0065] Von besonderem Interesse sind die bimodalen Teilchengrößen der Probe Nr. 1 und 3–6, wie auch die wesentlich reduzierte Viskosität aller Proben mit Ausnahme von Nr. 6, verglichen mit der Vergleichsdispersion A.

C. Herstellung von flexiblem geformtem Polyurethanschaum

[0066] Die Dispersionen der Proben Nr. 1–3 und 5 und der Vergleichsdispersion A wurden zur Herstellung von flexiblem geformtem Polyurethanschaum unter Verwendung der in Tabelle 2 angegebenen Formulierung benutzt. Alle Komponenten mit Ausnahme des TDI wurden gründlich vermischt. Diese Mischung wurde mit dem TDI gemischt und in eine Form von 15" × 15" × 4½" (38 × 38 × 11,4 cm), welche auf 60°C vorerhitzt war, gegossen. Die Form wurde geschlossen und in einem 100°C Ofen angeordnet. Nach 5 Minuten wurde die Form aus dem Ofen entnommen und die Schaumprobe wurde entformt. Der entformte Schaum wurde auf 2" (5 cm) und erneut auf 1" (2,54 cm) gebrochen. Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Schäume sind in Tabelle 3 angegeben. Die Schrumpfung wurde an nicht gebrochenem Schaum durch Zerteilen der Schaumprobe und Messen der Höhe des Schaums an dem Punkt der maximalen Schrumpfung längs des Schnittes gemessen. Der Unterschied zwischen der Höhe an dem Punkt der maximalen Schrumpfung und der nominellen Höhe des Schaumes wird als Prozentsatz der nominellen Höhe angegeben.

TABELLE 2

Komponente	Gew.-Teile
Dispersion[1]	50
Polyol A	50
Wasser	4,0
Diethanolamin	1,5
Katalysator A[2]	0,15
Aminkatalysator[3]	0,45
Grenzflächenaktives Mittel, Silikon	1,0
TDI[4]	100 Index

[1]Wie in Tabelle 3 angegeben.
[2]Bis(N,N-dimethylaminoethyl)ether.
[3]Eine 33%ige Lösung von Triethylendiamin in Dipropylenglykol.
[4]Eine 80/20-Mischung von 2,4- und 2,6-Isomeren.

TABELLE 3

Schaumeigenschaft	Dispersion oder Vergleichsdispersion				
	2	3	5	1	A*
% von Produktfeststoffen aus PFD-Feststoffen[1]	0,5	2,5	5	25	0
Schrumpfung, %	53	46	23	7	54
65% IFD, N[2]	411	392	390	420	412
Modul[2]	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Zugfestigkeit, kPa[2]	139	146	135	151	126
Reißfestigkeit, N/m[2]	285	290	263	215	255
Dehnung, %[2]	122	132	122	119	115
Bleibende Verformung, %[2]	22	19	16	15	23
Kerndichte, kg/m³	28,9	28,8	29,2	32,0	28,9

*– Kein Beispiel dieser Erfindung.
[1]Siehe Anmerkung 2 von Tabelle 1.
[2]ASTM D-3754.

[0067] Wie aus den Werten in Tabelle 3 ersichtlich ist, wurde reduzierte Schrumpfung in allen Fällen erhalten, verglichen mit der Kontrolle. Besonders gute Verbesserungen sind bei den Proben 1, 3 und 5, insbesondere 1 und 5, ersichtlich, wo wesentliche Reduzierungen der Schrumpfung erhalten wurden. Zusätzlich wurden signifikante Verbesserungen der Zugfestigkeit, der Dehnung und der bleibenden Verformung ohne Verlust bei anderen Eigenschaften erreicht.

Beispiel 2

[0068] Eine vorgeformte Dispersion wurde in derselben allgemeinen Weise wie in Beispiel 1-A mit der Ausnahme hergestellt, daß die Verhältnisse der Komponenten derart waren, daß die vorgeformte Dispersion einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% aufwies. Diese vorgeformte Dispersion wird hier als vorgeformte Dispersion B bezeichnet. Sie hatte Teilchen mit einer Durchschnittsgröße von etwa 8000 Angström (800 nm) und eine Viskosität von etwa 11.200 mPa·s bei 25°C.

[0069] In derselben allgemeinen Weise, wie in Beispiel 1-B beschrieben, wurde die vorgeformte Dispersion B verwendet, um Dispersionsproben Nr. 7–12 herzustellen. Jede war eine Dispersion mit 20% Feststoffen, hergestellt unter Verwendung unterschiedlicher Mengen von vorgeformter Dispersion, wie in Tabelle 4 angegeben.

TABELLE 4

Dispersion Probe Nr.	% von Produkt-feststoffen aus PFD-Feststoffen[1]	Gesamt-fest-stoffe[2]	Viskosität[3]	Teilchen-größe[4]
7	0,5%	20%	8450	>1000; 800
8	5 %	20%	9350	>1000; 550
9	10 %	20%	12000	>1000; 500
10	25 %	20%	13200	>1000; 350
11	35 %	20%	18200	>1000; 250
12	50%	20%	39200	>1000> 150

[1]Siehe Anmerkung 2 von Tabelle 1.
[2]In Gewicht der Produktdispersion.
[3]mPa·s, gemessen auf einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C unter Verwendung einer Spindel #5.
[4]Angegeben in nm. Gemessen durch hydrodynamische Chromatographie. Zwei Werte zeigen bimodale Verteilung an.

[0070] Eine bimodale Verteilung wurde in allen Proben erhalten, und einige Proben zeigten eine erniedrigte Viskosität, verglichen mit der Vergleichsdispersion A.

[0071] Unter Anwendung der allgemeinen Arbeitsweise, beschrieben in Beispiel 1-C, wurden flexible Polyurethanschäume unter Verwendung der Dispersion Probe Nr. 8 und 10 hergestellt. Die erhaltenen Schäume hatten die in der folgenden Tabelle 5 angegebenen Eigenschaften.

TABELLE 5

Schaumeigenschaft	Dispersion Probe Nr. 8	10
% von Produkt-feststoffen aus PFD-Feststoffen[1]	5,0	25,0
Schrumpfung, %	34	20
65% IFD, N[2]	393	399
Modul[2]	2,5	2,6
Zugfestigkeit, kPa[2]	127	132
Reißfestigkeit, N/m[2]	263	243
Dehnung, %[2]	115	114
Bleibende Verformung, %[2]	18	18
Kerndichte, kg/m³	28,8	28,9

[1]Siehe Anmerkung 2 von Tabelle 1.
[2]ASTM D-3754.

[0072] Erneut wurden wesentliche Verbesserungen bei der Schrumpfung und der bleibenden Verformung erhalten, verglichen mit der Vergleichsdispersion A, wobei die anderen physikalischen Eigenschaften nicht sig-

nifikant verändert wurden.

Beispiel 3

[0073] Es wurde eine vorgeformte Dispersion in derselben allgemeinen Weise wie in Beispiel 1-A mit der Ausnahme hergestellt, daß die Temperatur der Komponenten zu Beginn der Reaktion 45°C betrug und 44,2 Teile Triethanolamin und 55,8 Teile TDI eingesetzt wurden. Die erhaltene Dispersion wird als vorgeformte Dispersion C bezeichnet. Sie hatte einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-% bei einer Durchschnittsteilchengröße von 4200 Angström (420 nm) und eine Viskosität von 2340 mPa·s bei 25°C.

[0074] In derselben allgemeinen Weise, wie in Beispiel 1-B beschrieben, wurde die vorgeformte Dispersion C verwendet, um Dispersion Proben 13–16 herzustellen. Jede war eine Dispersion mit 20% Feststoffen, hergestellt unter Verwendung unterschiedlicher Mengen von vorgeformter Dispersion C, wie in Tabelle 6 angegeben. Ebenfalls wurden die Dispersion Proben 13–16 verwendet, um Polyurethanschäume unter Anwendung der in Beispiel 1-C beschriebenen allgemeinen Arbeitsweise herzustellen, und die Schrumpfungsergebnisse wurden bestimmt, wie zuvor beschrieben. Die Viskosität und die Teilchengröße der Dispersionen und der Schrumpfungsergebnisse der Schäume waren wie in Tabelle 6 angegeben.

TABELLE 6

Eigenschaft	Dispersion Probe Nr.				
	13	14	15	16	Kontrolle*
% von Produktfeststoffen aus PFD-Feststoffen[1]	2,5%	5%	12,5%	25%	0
Gesamtfeststoffe[2]	20%	20%	20%	20%	20%
Viskosität[3]	5500	7850	7100	10.100	11.200
Teilchengröße[4]	>1000; 480	>1000; 320	900; 160	710; 600	800
Schaumschrumpfung	42%	24%	4%	4%	54%

*– Vergleichsdispersion A – Kein Beispiel dieser Erfindung.
[1]Siehe Anmerkung 2 von Tabelle 1.
[2]In Gewicht der Produktdispersion.
[3]mPa·s, gemessen auf einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C unter Verwendung einer Spindel #5.
[4]Angegeben in nm. Gemessen durch hydrodynamische Chromatographie. Zwei Werte zeigen bimodale Verteilung an.

[0075] Wie aus den Werten in Tabelle 6 ersichtlich ist, wurden reduzierte Schrumpfung und Viskosität in allen Fällen im Vergleich zu der Kontrolle erhalten.

[0076] Die Dispersion Probe Nr. 15 wurde verwendet, um einen Polyurethanschaum unter Verwendung derselben Formulierung, wie in Beispiel 1 beschrieben, herzustellen. Der Schaum wurde auf einer Niederdruck-Schaummaschine hergestellt. Die physikalischen Eigenschaften des Schaums sind in Tabelle 7 angegeben. Zum Vergleich wurde ein ähnlicher Schaum in derselben Weise mit der Ausnahme, daß die Vergleichsdispersion A anstelle der Dispersion Probe Nr. 15 verwendet wurde, hergestellt. Die Eigenschaften des erhaltenen Schaums sind ebenfalls in Tabelle 7 angegeben. Die Aushärtwerte wurden durch Zusammenpressen von jeweils vier replikaten Schaumproben mit einer vier Eindrückfüße enthaltenden Einspannvorrichtung bestimmt, um örtlich begrenzt den Schaum auf 1" (2,54 cm), 3/4" (1,9 cm), 1/2" (1,27 cm) und 1/4" (0,63 cm) Restdicke zu verformen. Die Proben wurden so für Zeitspannen von 15, 30, 45 bzw. 60 Sekunden eingedrückt. Die Einspannvorrichtung wurde dann entfernt, und der prozentuale Verlust der Schaumhöhe wurde bei jedem Verformungspunkt gemessen. Diese Werte wurden in folgender Form angegeben.

Verformungszeit (sec)	Verformung auf: 1"	3/4"	1/2"	1/4"
15	A	B	C	D
30	E	F	G	H
45	I	J	K	L
60	M	N	O	P

[0077] Die Aushärtwerte wurden durch Addition der Werte von A bis P berechnet. Da kleinere Verluste der Schaumhöhe erwünscht sind, zeigen kleine Aushärtwerte bessere Ergebnisse an.

TABELLE 7

Eigenschaft	Dispersion Probe Nr. A*	15
Dichte, lb/ft³ (kg/m³)	1,84 (29,5)	1,92 (30,8)
Zugfestigkeit, psi[1] (kPa)	21,6 (149)	23,9 (165)
Dehnung, %[1] (N/m)	155	169
Reißfestigkeit, lb/in[1]	1,06 (186)	1,29 (226)
Rückfederung, %[1]	56	50
50% HACS, %[1]	80	66
ILD, 25%, lb[1] (N)	28 (124)	28 (124)
ILD, 65%, lb[1] (N)	80 (356)	80 (356)
ILD, Rückkehr 25%, lb[1] (N)	21 (93)	22 (98)
Luftströmung, ungebrochen[2]	1,6 (0,00075)	1,4 (0,00052)
Luftströmung, gebrochen[2]	2,8 (0,0013)	2,4 (0,0011)
Aushärtwerte[3]	208	100

*– Kein Beispiel dieser Erfindung.
[1]ASTM D-3754. HACS ist die feucht gealterte bleibende Verformung. ILD ist die Verformung bei Eindrückbelastung.
[2]Luftströmungswerte, angegeben in Kubikfuß pro Minute m^3/S.
[3]Bestimmt nach der in der Beschreibung angegebenen Methode. Kleinere Werte zeigen bessere Aushärtung an.

[0078] Wie aus den Werten in Tabelle 7 ersichtlich ist, waren die Eigenschaften des unter Verwendung der Dispersion Probe Nr. 15 hergestellten Schaumes äquivalent oder besser als diejenigen, welche unter Verwendung der Vergleichsdispersion erhalten wurden. Insbesondere war die mit der Dispersion Probe Nr. 15 erhaltene Aushärtung merklich besser, und die Verbesserungen der feucht gealtereten bleibenden Verformung, der Zugfestigkeit, der Dehnung und der Reißfestigkeit sind ebenfalls ersichtlich.

Beispiel 4

[0079] Zwei doppelte vorgeformte Dispersionen wurden wie in Beispiel 1-A beschrieben mit der Ausnahme hergestellt, daß bei jeder 44,2 Teile Triethanolamin und 55,8 Teile TDI verwendet wurden. Diese vorgeformten Dispersionen wurden dann zur Bereitstellung der vorgeformten Dispersion D vermischt, welche 10% Feststoffe enthielt und eine Viskosität von 3240 cPs bei 25°C besaß. Die Durchschnittsteilchengröße betrug 2200 Ang-

ström (LLD nm).

[0080] 50 Gew.-Teile der vorgeformten Dispersion D wurden mit 755 Teilen Polyol B, in welchem 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat aufgelöst waren, verdünnt. Polyol B war ein nominell trifunktionelles statistisches Copolymeres aus 88% Propylenoxid und 12% Ethylenoxid mit einem Äquivalentgewicht von 1200, das hauptsächlich sekundäre Hydroxylgruppen enthielt. Zu der erhaltenen Mischung wurden 86,2 Teile Triethanolamin zugesetzt. Die Mischung wurde dann auf 36°C erwärmt, und unter Rühren wurden 108,8 Teile TDI während 23 Sekunden zugesetzt. Es wurde eine exotherme Reaktion beobachtet. Das Rühren wurde für etwa 15 Minuten fortgeführt, zu diesem Zeitpunkt wurde eine glatte Dispersion mit einem Gehalt von 20% Feststoffen erhalten. Die Feststoffe aus der vorgeformten Dispersion bildeten 2,5% der Feststoffe der Produktdispersion. Die Produktdispersion hatte eine Viskosität von 3800 mPa·s und eine bimodale Teilchengrößenverteilung, wobei kleinere Teilchen einen Durchschnittsdurchmesser von etwa 5400 Angström (540 nm) und größere Teilchen einen Durchschnittsdurchmesser oberhalb 10.000 Angström (1000 nm) besaßen.

[0081] Diese Produktdispersion war zur Herstellung von Blockwareschaum für allgemeine Zwecke geeignet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Produktdispersion eines Polyurethans und/oder Polyharnstoffs, umfassend:
Vorbildung in einer ersten Reaktionsstufe einer Lösung oder Dispersion eines Materials, enthaltend Urethan und/oder Harnstoffgruppen, in einem isocyanatreaktiven Material, welches ein Äquivalentgewicht von größer als 400 hat, und
in einer zweiten Reaktionsstufe Umsetzung:
(A) eines Polyisocyanates mit
(B) einem coreagierenden Material, das ein Äquivalentgewicht von bis zu 400 und eine Vielzahl von aktiven Wasserstoffatomen, die an Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden sind, besitzt, in Anwesenheit von
(C) dieser vorgeformten Lösung oder Dispersion eines Materials, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthält, in einem isocyanatreaktiven Material, das ein Äquivalentgewicht von größer als 400 hat, worin
(i) die Gesamtmenge von Komponente (A), Komponente (B) und das Urethan/Harnstoff enthaltende Material der Komponente (C) zusammen von 0,5 bis 40 Gew.-% der Produktdispersion ausmachen, und
(ii) das Material, das Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthält, aufgelöst oder dispergiert in der vorgeformten Lösung oder Dispersion, von 0,5 bis 50 Gew.-% der Gesamtmenge dieses Materials, der Komponente (A) und der Komponente (B) ausmacht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin diese Produktdispersion Polyurethanteilchen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin dieses isocyanat-reaktive Material ein Polyetherpolyol ist, das ein Äquivalent-gewicht von 700 bis 3.000 und eine Funktionalität von 1,8 bis 4 besitzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin dieses isocyanat-reaktive Material in der vorgeformten Lösung oder Dispersion ein Oxyethylen-gekapptes Poly(propylenoxid) ist, das ein Äquivalent-gewicht von 700 bis 3.000 und eine Funktionalität von 1,8 bis 4 besitzt, und daß diese Reaktion weiter durchgeführt wird in Anwesenheit von
(D) einem nominal 1,8- bis 4-funktionellen Homopolymeren mit einem Äquivalentgewicht von 500 bis 2.500 von Propylenoxid oder von einem statistischen Copolymeren von Propylenoxid und einer kleineren Menge von Ethylenoxid, das wenigstens 90% sekundäre Hydroxylgruppen besitzt,
wobei das Gewichtsverhältnis des isocyanat-reaktiven Materials in der vorgeformten Lösung oder Dispersion zur Komponente (D) von 1 : 2 bis 1 : 50 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin der Coreaktionsteilnehmer ein Alkanolamin ist und dieses Polyisocyanat TDI, MDI, PMDI oder eine Mischung hiervon ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin dieses Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthaltende Material in der vorgeformten Dispersion das Reaktionsprodukt eines Alkanolamins und TDI, MDI, PMDI oder einer Mischung hiervon ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin diese Produktdispersion ein bimodale Teilchengrößenverteilung besitzt, worin wenigstens 60 Vol.-% der Teilchen in zwei diskrete Teilchengrößenbereiche fallen, einen ersten Bereich mit einer Durchschnittsteilchengröße, gemessen durch HDC, von wenigstens 200 nm und einen zweiten Bereich mit einer Durchschnittsteilchengröße, gemessen durch HDC, die 10 bis 700

nm beträgt und kleiner ist als diejenige des ersten Bereiches, und worin von 5 bis 75 Vol.-% der Teilchen in diesen ersten und zweiten Bereichen in den ersten Bereich fallen und von 25 bis 95 Vol.-% der Teilchen in den ersten und zweiten Bereichen in den zweiten Bereich fallen.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin diese vorgeformte Lösung oder Dispersion zuvor zur Entfernung von teilchenförmigem Material behandelt wurde.

9. Dispersion, hergestellt nach dem Verfahren eines der vorhergehenden Ansprüche.

10. Dispersion nach Anspruch 9, welche eine Dispersion ist von Polyurethan- und/oder Polyharnstoffteilchen in einem isocyanat-reaktiven Material mit einem Äquivalentgewicht von größer als 400, worin diese Teilchen eine bimodale Teilchengrößenverteilung besitzen, worin wenigstens 60 Vol.-% der Teilchen in zwei diskrete Teilchengrößenbereiche fallen, 5 bis 75 Vol.-% dieser Teilchen in diesen diskreten Größenbereichen größere Teilchen sind, die eine Durchschnittsteilchengröße, gemessen durch hydrodynamische Chromatographie (HDC), von wenigstens 200 nm besitzen, und 25 bis 95 Vol.-% der Teilchen in diesen diskreten Größenbereichen kleinere Teilchen sind, die eine Durchschnittsteilchengröße, gemessen durch HDC, von 10 bis 700 nm besitzen.

11. Reaktionsprodukt eines Polyisocyanates mit einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung, umfassend die Dispersion von Anspruch 10.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen