

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-199935

(P2006-199935A)

(43) 公開日 平成18年8月3日(2006.8.3)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08G 18/65	(2006.01)	C08G 18/65	A	4 F 1 0 0
C09D 175/00	(2006.01)	C09D 175/00		4 J 0 3 4
C09D 5/02	(2006.01)	C09D 5/02		4 J 0 3 8
B32B 27/40	(2006.01)	B32B 27/40		

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2005-358485 (P2005-358485)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成17年12月13日 (2005.12.13)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	102004060139.9		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成16年12月13日 (2004.12.13)		ドイツ連邦共和国デー-51368レーフ エルクーゼン
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100062144
			弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高固形分ポリウレタン-ポリ尿素分散体

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、高い固形分と低粘度を兼ね備え、外部乳化剤を介して安定化されるのではない、ポリウレタン-ポリ尿素(PU)分散体を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、粒度分布において二つの分離した最大値を有するポリウレタン-ポリ尿素水性分散体であって、微細画分の最大値は、51nmと150nmとの間であり、粗画分の最大値は、160nmと700nmとの間であることを特徴とする、分散体に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒度分布において二つの分離した最大値を有するポリウレタン-ポリ尿素水性分散体であって、微細画分の最大値は、51nmと150nmとの間であり、粗画分の最大値は、160nmと700nmとの間であることを特徴とする、分散体。

【請求項 2】

微細画分のポリウレタン粒子は、5nmと300nmとの間の粒度を有する、請求項1に記載のポリウレタン-ポリ尿素水性分散体。

【請求項 3】

微細画分のポリウレタン粒子は、10nmと275nmとの間の粒度を有する、請求項1に記載のポリウレタン-ポリ尿素水性分散体。 10

【請求項 4】

粗画分のポリウレタン粒子は、125nmと1250nmとの間の粒度を有する、請求項1に記載のポリウレタン-ポリ尿素水性分散体。

【請求項 5】

粗画分のポリウレタン粒子は、160nmと1000nmとの間の粒度を有する、請求項1に記載のポリウレタン-ポリ尿素水性分散体。

【請求項 6】

分散体は、10～50重量%の微細画分と50～90重量%の粗画分を含有する(ここで微細画分と粗画分の重量分率の合計は100重量%になる)、請求項1に記載のポリウレタン-ポリ尿素水性分散体。 20

【請求項 7】

固形分は、50重量%と70重量%の間である、請求項1に記載のポリウレタン-ポリ尿素水性分散体。

【請求項 8】

固形分は、55重量%と65重量%の間である、請求項1に記載のポリウレタン-ポリ尿素水性分散体。

【請求項 9】

粘度は、1～1500mPa・sである、請求項1に記載のポリウレタン-ポリ尿素水性分散体。 30

【請求項 10】

分散体は、外部乳化剤を含有しない、請求項1に記載のポリウレタン-ポリ尿素水性分散体。

【請求項 11】

請求項1に記載のポリウレタン-ポリ尿素分散体の製造方法であって、イソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の当量比1.0～3.5にて、

I.1) ポリイソシアネート、

I.2) 200～8000g/モルの数平均分子量を有するポリオール、

I.3) 62～400の数平均分子量を有し、合計して二以上のヒドロキシル基および/またはアミノ基を含有する低分子量化合物、 40

I.4) 一つのヒドロキシル基またはアミノ基を含有する化合物、

I.5) イソシアネート反応性の、イオン性または潜在的イオン性親水性化合物、および

I.6) イソシアネート反応性の、非イオン性親水性化合物

から選択される成分を反応させて、尿素基を含有しないイソシアネート官能性プレポリマーを形成させ、次いで、水中に分散前、分散中または分散後に、鎖延長または連鎖停止と共に、残りのイソシアネート基を(ここで $=N^+=$ 、 $=S^+-$ 、 $-COO^-$ もしくは $-SO_3^-$ または PO_3^{2-} 基の量は、100gの樹脂固体当たり0.1～15ミリ当量である)、I.3)～I.6)から選択されるアミノ官能性化合物と、遊離イソシアネート基に対するアミノ基の当量比40%～150%にて反応させることを含む、方法。

【請求項 12】

請求項 1 に記載のポリウレタン-ポリ尿素分散体を含んでなる、被覆組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の被覆組成物から製造された、被覆基材。

【請求項 1 4】

基材は、繊維製品または革製品である、請求項 1 3 に記載の被覆基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二峰性高固形分ポリウレタン分散体、それらの製造方法および使用に関する。

10

【背景技術】

【0002】

基材は、益々、水性結合剤、特にポリウレタン-ポリ尿素(PU)分散体を使用して被覆されてきている。PU水性分散体の製造は、既知である。多くの他のクラスの水性結合剤と対照的に、PU分散体は、特に薬品および水に対する高い耐性、高い機械的強度、および高い引張強さおよび伸びに関して注目に値する。これらの要求は、先行技術のポリウレタン-ポリ尿素分散体によって大体は満足されている。そこで特定された系は、親水性基の結果として、自己乳化し得る。すなわち、それらは、外部乳化剤の助けがなくとも水に分散し得、そして一峰性の粒度分布を有し得る。これらの分散体の粘度が挙動の懸案事項について受け入れられる範囲内に留まるように、それらは、通常、30重量%固体と45重量%固体との間の固形分で市販されている。しかしながら、被覆分野における使用の非常に多くの領域について、著しく高い固形分を有するPU分散体を有することが望ましい。このような分散体は、例えば、塗布操作を簡単にすること(一回の塗装で薄膜を形成すること)および完全に新しい用途または塗布分野を切り開くことができよう。

20

【0003】

先行技術の高固形分PU分散体の欠点は、多くの場合、それらが、それらの使用に必要な要件を満足しないことである。それらは、通常、大量の外部乳化剤で安定化され、幅広く分布した一峰性粒度分布および高い平均粒度を有する。したがって、それらは、増粘剤の使用を通じてのみ沈降に対して防御することができる。したがって、これらの高固形分の分散体の特性プロフィールは、要求されるレベルをはるかに下回る。

30

【0004】

先行技術から、二峰性分散体は、それらの粒度分布において二つの分離した最大値を有し、そして二峰性は、分散体の固形分を増加させる一つの方法であることが知られている。相対的に、小さなポリマー粒子のみまたは大きなポリマー粒子のみを含有する一分散系は、粘度の問題に起因して、低い固形分のみを導く。

【0005】

米国特許US-P 4,474,860(特許文献1)および米国特許US-P 4,567,099(特許文献2)は、まさに二峰性の粒度分布および低い粘度を有する高固形分二峰性スチレン/ブタジエンラテックスを記載する。その一方、ポリウレタン-ポリ尿素分散体は、開示されていない。

【0006】

国際公開WO-A 02/070615(特許文献3)は、二つの分離した粒度最大値を有する二峰性ポリマー水性分散体を記載する。その実施例は、二峰性粒度分布を有する第一級ポリアクリレート分散体の製造を専ら記載する。二峰性は、二段階で製造され、得られた生成物は、紙の被覆に特に適当である。

40

【0007】

B. Erdemらによる論文、International Waterborne, High-Solids, and Powder. Coatings Symposium 2004 in New Orleans, "A detailed understanding of Polyurethane Dispersions, their process and applications" は、連続製造操作において、外部界面活性物質を使用することによって、高固形分の分散体を製造する方法を記載する。しかしながら、外部親水性物質を含有するポリウレタン分散体は、しばしば、塗料および被覆組成物

50

または接着剤の厳しい要求を満足することができない。さらに、この操作は、二峰性分散体の特別な製造を可能にしない。同様に、比較的大量の硬セグメント構造単位の組み込みは、この方法で取り扱われる粘度は非常に限定されるため、不可能である。

【特許文献 1】米国特許 US-P 4,474,860

【特許文献 2】米国特許 US-P 4,567,099

【特許文献 3】国際公開 WO-A 02/070615

【非特許文献 1】B. Erdemら、International Waterborne, High-Solids, and Powder. Coatings Symposium 2004 in New Orleans, "A detailed understanding of Polyurethane Dispersions, their process and applications"

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、高い固形分と低粘度を兼ね備え、外部乳化剤を介して安定化されるのではない、ポリウレタン-ポリ尿素(PU)分散体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

今日、驚くべきことに、粒度の所定の比率を維持することで、先行技術の欠点を解消する低粘度PU分散体を得ることができることを見出された。

二峰性分散体における大粒子および小粒子の大きさは、被覆組成物が、高固形分と低粘度とを併せ持つように選択され、互いに適合する必要がある。粒子が小さすぎる場合、固 20
形分は低下し、および/または粘度は増加する。粒子が大きすぎる場合、粘度は増加し、挙動特性および安定性は、もはや十分ではない。

【0010】

本発明は、粒度分布において二つの分離した最大値を有するポリウレタン-ポリ尿素水性分散体であって、微細画分の最大値は、51nmと150nmとの間であり、粗画分の最大値は、160nmと700nmとの間であることを特徴とする、分散体に関する。

また、本発明は、イソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の当量比1.0~3.5にて、

I.1) ポリイソシアネート、

I.2) 200~8000g/モルの数平均分子量を有するポリオール、

30

I.3) 62~400の数平均分子量を有し、合計して二以上のヒドロキシル基および/またはアミノ基を含有する低分子量化合物、

I.4) 一つのヒドロキシル基またはアミノ基を含有する化合物、

I.5) イソシアネート反応性の、イオン性または潜在的イオン性親水性化合物、および

I.6) イソシアネート反応性の、非イオン性親水性化合物

から選択される成分を反応させて、尿素基を含有しないイソシアネート官能性プレポリマーを形成させ、次いで、水中に分散前、分散中または分散後に、鎖延長または連鎖停止と共に、残りのイソシアネート基を(ここで $=N^+ =$ 、 $=S^+ -$ 、 $-COO^-$ もしくは $-SO_3^-$

または PO_3^{2-} 基の量は、100gの樹脂固体当たり0.1~15ミリ当量である)、

I.3)~I.6)から選択されるアミノ官能性化合物と、遊離イソシアネート基に対するア 40
ミノ基の当量比40%~150%にて反応させることによって、本発明のポリウレタン-ポリ尿素分散体を製造する方法に関する。

また、本発明は、本発明のポリウレタン-ポリ尿素分散体を含有する被覆組成物に関する。

また、本発明は、ポリウレタン-ポリ尿素分散体を含有する被覆組成物から製造された、被覆基材に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のポリウレタン-ポリ尿素水性分散体は、粒度分布において二つの分離した最大値を有する。ここで、微細画分の最大値は、51nmと150nmとの間、好適には55 50

nmと145nmの間であり、粗画分の最大値は、160nmと700nmとの間、好適には200nmと700nmの間である。微細画分のポリウレタン粒子は、1~300nm、好適には5~300nm、より好適には10~275nmの粒度を有する。粗画分のポリウレタン粒子は、100~1500nm、好適には125~1250nm、より好適には160~1000nmの粒度を有する。上記粒度に関して、任意の一つの特定のポリウレタン-ポリ尿素分散体において、粗画分の最小粒度は、微細画分の最大粒度より大きい。

【0012】

二峰性PU分散体は、10重量%~50重量%、好適には15重量%~45重量%、より好適には20重量%~40重量%の微細画分と、50重量%と90重量%との間、好適には55重量%~85重量%、より好適には60重量%~80重量%の粗画分を含有する。ここで粗画分および微細画分の重量分率の合計は100重量%になる。本発明の二峰性PU分散体は、1~1500mPa・s、好適には10~750mPa・s、より好適には10~500mPa・sの粘度を有する。

10

【0013】

微細画分と粗画分の粒子は、それらの集団当たりの電荷に関してかなり異なる。微細画分は、50~750μeq/g樹脂固体、好適には50~700μeq/g樹脂固体、より好適には50~650μeq/g樹脂固体の総表面電荷を帯びる。粗画分は、1~300μeq/g樹脂固体、好適には10~250μeq/g樹脂固体、より好適には10~200μeq/g樹脂固体の表面電荷を有する。微細画分と粗画分との間の表面電荷の差は、10~500μeq/g樹脂固体、好適には20~450μeq/g樹脂固体、より好適には20~400μeq/gである。

20

【0014】

本発明のポリウレタン-ポリ尿素分散体の製造方法において、まず、成分I.1)~I.6)を、イソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の当量比1.0~3.5、好適には1.1~3.0、より好適には1.1~2.5にて反応させ、尿素基を含有しないイソシアネート官能性プレポリマーを形成させる。残りのイソシアネート基は、水中に分散前、分散中または分散後に、鎖延長または連鎖停止と共に、遊離イソシアネート基に対するアミノ基の当量比40%~150%、好適には50%~120%、より好適には60%~120%にて、I.3)~I.6)から選択されるアミノ官能性化合物と反応させる。

30

【0015】

適当な成分I.1)のポリイソシアネートは、当業者に既知である、NCO官能価2を有する、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族または脂環族ポリイソシアネートである。

このような適当なポリイソシアネートの例は、1,4-ブチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、2,2,4-および/または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタンまたは任意の所望の異性体含量を有するそれらの混合物、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、2,2'-および/または2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-および/または1,4-ビス(2-イソシアナト-プロパ-2-イル)-ベンゼン(TMCDI)および1,3-ビス(イソシアナト-メチル)ベンゼン(XDI)である。

40

【0016】

また、上記ポリイソシアネートに加えて、ウレトジオン、イソシアヌレート、ウトレタン、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはオキサジアントリオン構造を有する変性ジイソシアネートの一部、および一分子当たり2個より多くのNCO基を有する非変性ポリイソシアネート、例えば、4-イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート(ノナントリイソシアネート)またはトリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネートも使用することができる。

50

【 0 0 1 7 】

上記タイプの好適なポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物は、専ら脂肪族的におよび／または脂環族的に結合したイソシアネート基を含有し、混合物の平均 N C O 官能価 2 ~ 4、好適には 2 ~ 2.6、特に好適には 2 ~ 2.4 を有するものである。

【 0 0 1 8 】

特に好適には、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、異性体ビス-(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタンおよびそれらの混合物が、I.1) において使用される。

【 0 0 1 9 】

化合物 I.2) として使用することができる適当なポリオールは、好適には 400 ~ 80000、より好適には 600 ~ 3000 の数平均分子量 M_n を有する。ポリオールは、22 ~ 400 mg KOH / g、好適には 30 ~ 200 mg KOH / g、より好適には 40 ~ 160 mg KOH / g のヒドロキシル価を有し、および 1.5 ~ 6、好適には 1.8 ~ 3、より好適には 2 の OH 官能価を有する。

【 0 0 2 0 】

適当なポリオールとしては、ポリウレタン被覆技術からの既知の有機ポリヒドロキシル化合物、例えば、ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリエステルポリオール、ポリウレタンポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、フェノール／ホルムアルデヒド樹脂、およびそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

適当なポリエステルポリオールの例は、ジオールおよび必要に応じてポリ(トリ、テトラ)オールと、ジカルボン酸および必要に応じてポリ(トリ、テトラ)カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸またはラクトンとの既知の重縮合物である。また、遊離ポリカルボン酸の代わりに、対応するポリカルボン酸無水物または対応する低級アルコールのポリカルボン酸エステルを使用して、ポリエステルを製造することもできる。適当なジオールの例としては、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコール、ならびにプロパンジオール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ネオペンチルグリコールまたはネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートが挙げられる。好適には最後の三つの化合物の一つが挙げられる。適当なポリオールとしては、トリメチロールプロパン、グリセロール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールペンゼンまたはトリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

適当なジカルボン酸の例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、テトラクロロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マロン酸、スベリン酸、2-メチルコハク酸、3,3-ジエチルグルタル酸および 2,2-ジメチルコハク酸が挙げられる。また、これらの酸の無水物も使用することができる。本発明によれば、無水物は、表現「酸」に包含される。また、ポリオールの平均官能価が 2 より高い場合には、モノカルボン酸、例えば、安息香酸およびヘキサンカルボン酸も使用することができる。飽和脂肪族または芳香族酸は、好適には、例えば、アジピン酸またはイソフタル酸である。比較的少量で使用され得る適当なポリカルボン酸は、トリメリト酸である。

【 0 0 2 3 】

ポリエステルポリオールを製造するための適当なヒドロキシカルボン酸としては、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシデカン酸およびヒドロキシステアリン酸が挙げられる。使用され得るラクトンとしては、カプロラクトンおよびブチロラクトンが

挙げられる。

【0024】

また、成分I.2)の化合物としては、NCO反応性基として少なくとも第一級または第二級アミノ基部分を有するものを挙げることができる。

【0025】

また、化合物I.2)として適当なものは、例えば、炭酸誘導体(例えば、ジフェニルカーボネートまたはジメチルカーボネート)またはホスゲンを、ポリオール、好適にはジオールと反応させることにより得られるポリカーボネートポリオールである。適当なジオールとしては、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロパンジオール、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールAならびにラクトン-変性ジオールが挙げられる。ジオール成分は、好適には40重量%~100重量%のヘキサジオール、好適には1,6-ヘキサジオールおよび/またはヘキサジオール誘導体を含有し、好適にはエーテル基またはエステル基ならびに末端OH基を含有するものである。その例は、1モルのヘキサジオールを、少なくとも1モル(好適には1~2モル)のカプロラクトンと反応させることにより、またはヘキサジオールをそれ自身でエーテル化してジ-またはトリヘキシレングリコールを形成することにより、得られる生成物である。また、ポリエーテルポリカーボネートジオールも使用することができる。

10

20

ポリカーボネートポリオールは、実質的に直鎖状であるべきである。しかしながら、多官能性成分、特に低分子量ポリオールの組み込みの結果として、それらは、必要に応じて、低い程度の分岐を含有することができる。この目的に適当な化合物の例としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサン-1,2,6-トリオール、ブタン-1,2,4-トリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシドまたは1,3,4,6-ジアンヒドロヘキシトールが挙げられる。

【0026】

化合物I.2)としての使用に適当なポリエーテルポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン開環重合によって製造され得る、ポリウレタン化学から既知のポリテトラメチレングリコールポリエーテルである。また、適当なものは、例えば、開始剤分子を使用して、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドまたはエピクロロヒドリン、好適にはプロピレンオキシドから製造されるポリエーテルポリオールである。

30

【0027】

ポリウレタン樹脂を合成するために使用される低分子量ポリオールI.3)は、通常、ポリマー鎖を堅くするおよび/または分岐する効果を有する。それらは、好適には62~200の分子量を有する。適当なポリオールI.3)は、脂肪族、脂環族または芳香族基を含有することができる。その例としては、一分子当たり約20個までの炭素原子を有する低分子量ポリオール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)、水素化ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン)、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ならびに、これらのおよび必要に応じて他の低分子量ポリオールI.3)との混合物が挙げられる。また、エステルジオール、例えば、 α -ヒドロキシブチル- ϵ -ヒドロキシカプロン酸エステル、 ω -ヒドロキシヘキシル- γ -ヒドロキシ酪酸エステル、アジピン酸 β -ヒドロキシエチルエステルまたはテ

40

50

レフタル酸ビス(β-ヒドロキシエチル)エステルも使用することができる。

【0028】

また、ジアミンまたはポリアミンならびにヒドラジドも I.3) として使用することができる。その例としては、エチレンジアミン、1,2-および1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、イソホロンジアミン、2,2,4-および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物、2-メチルペンタメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1,3-および1,4-キシリレンジアミン、α,α,α',α'-テトラメチル-1,3-および-1,4-キシリレンジアミンおよび4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジメチルエチレンジアミン、ヒドラジンまたはアジピン酸ジヒドラジドが挙げられる。

10

【0029】

また、成分 I.3) として適当なものは、NCO基に対して異なる反応性を有するイソシアネート反応性基を含有する化合物、例えば、第一級アミノ基と第二級アミノ基を含有する化合物、またはアミノ基(第一級または第二級)とOH基を含有する化合物である。その例としては、第一級/第二級アミン、例えば、3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、3-アミノ-1-エチルアミノプロパン、3-アミノ-1-シクロヘキシルアミノプロパンおよび3-アミノ-1-メチルアミノブタン; およびアルカノールアミン、例えば、N-アミノエチルエタノールアミン、エタノールアミン、3-アミノプロパノールおよびネオペンタノールアミン、好適にはエタノールアミンが挙げられる。本発明のPU分散体の製造において、それらは、鎖延長剤および/または連鎖停止剤として使用することができる。

20

【0030】

本発明のPU分散体は、必要に応じて、連鎖停止を生じる成分 I.4) を含有し得る。適当な化合物は、一つのイソシアネート反応性基、例えば、モノアミン、特にモノ第二級アミン、またはモノアルコールを有する。その例としては、エタノール、n-ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、2-エチルヘキサノール、1-オクタノール、1-ドデカノール、1-ヘキサデカノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、イソノニルオキシプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルアミノプロピルアミン、ジエチル(メチル)アミノプロピルアミン、モルホリン、ピペリジン、適当なそれらの置換誘導体、ジ第一級アミンおよびモノカルボン酸から形成されたアミドアミン、ジ第一級アミンのモノケチム(monoketime)、および第一級/第三級アミン、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミンが挙げられる。

30

【0031】

イオン性または潜在的イオン性親水性化合物 I.5) としては、少なくとも一つのイソシアネート反応性基ならびに少なくとも一つの官能基、例えば、-COOY、-SO₃Y、-PO(OY)₂ (式中、YはH、NH₄⁺ または金属カチオンである)、-NR₂、-NR₃⁺ (R=H、アルキル、アリール) を含有する全ての化合物が挙げられる。これは、水性媒体との相互作用に際して、pH依存性解離平衡状態になり、かくして、負電荷、正電荷または中性電荷を持ち得る。好適なイソシアネート反応性基は、ヒドロキシル基またはアミノ基である。

40

【0032】

成分 I.5) としての使用に適当なイオン性または潜在的イオン性親水性化合物としては、モノおよびジヒドロキシカルボン酸、モノおよびジアミノカルボン酸、モノおよびジヒドロキシスルホン酸、モノおよびジアミノスルホン酸、モノおよびジヒドロキシホスホン酸、モノおよびジアミノホスホン酸、およびこれらの酸の塩が挙げられる。その例としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ヒドロキシピバリン酸、N-(2-アミノエチル)-β-アラニン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸、エチレンジアミン-プロピル-または-ブチルスルホン酸、1,2-または1,3-プロピレンジアミン-β-エチルスルホン酸、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸、グリシン、アラニン、タウリン、リジン、3,5-ジアミノ安息香酸、IPDIとアクリル酸との付加生成物(欧

50

州特許公開EP-A 0 916 647、実施例 1) およびそのアルカリ金属および / またはアンモニウム塩、二亜硫酸ナトリウムとブタ-2-エン-1,4-ジオールとの付加生成物、ポリエテルスルホネート、および 2-ブテンジオールと NaHSO_3 とのプロポキシ化付加生成物(例えば、独国特許出願公開DE-A 2 446 440、第 5 ~ 9 頁、式 I ~ III に記載)が挙げられる。また、適当なものは、カチオン性基に変換され得る基を含有する化合物であり、その例は、アミンベースの単位、例えば、N-メチルジエタノールアミンである。さらに、例えば、国際公開WO-A 01/88006において、成分 I.5) として使用するための化合物として記載されるような、シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸(CAPS)を使用することができる。

【0033】

10

好適なイオン性または潜在的イオン性化合物 I.5) は、カルボキシルまたはカルボキシレートおよび / またはスルホネート基および / またはアンモニウム基を有するものである。特に好適なイオン性化合物 I.5) は、イオン性または潜在的イオン性基としてカルボキシルおよび / またはスルホネート基を含有するもの、例えば、N-(2-アミノエチル)- β -アラニン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸、IPDI とアクリル酸との付加生成物(欧州特許公開EP-A 0 916 647、実施例 1) およびジメチロールプロピオン酸の塩である。

【0034】

成分 I.6) として使用するのに適当な非イオン性親水性化合物としては、少なくとも一つのヒドロキシル基またはアミノ基を含有するポリオキシアルキレンエーテルが挙げられる。これらのポリエーテルは、エチレンオキシド由来の単位の 30% ~ 100 重量%の重量分率を含有する。また、非イオン性親水性化合物 I.6) としては、一分子当たり平均 5 ~ 70、好適には 7 ~ 55 のエチレンオキシド基を含有する一官能性ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールが挙げられる。これらは、適当な開始剤分子をアルコキシ化することによる既知の方法で得ることができる(例えば、Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie、第 4 版、第 19 巻、Verlag Chemie、ワインハイム、第 31 ~ 38 頁)。

20

適当な開始剤分子の例としては、飽和モノアルコール、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、異性体ペンタノール、ヘキサノール、オクタノールおよびノナノール、n-デカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体メチルシクロヘキサノール、ヒドロキシメチルシクロヘキサン、3-エチル-3-ヒドロキシメチル-オキセタン、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル(例えば、ジエチレングリコールモノブチルエーテル)、不飽和アルコール(例えば、アリルアルコール、1,1-ジメチルアリルアルコールまたはオレイルアルコール)、芳香族アルコール(例えば、フェノール、異性体クレゾールまたはメトキシフェノール)、芳香脂肪族アルコール(例えば、ベンジルアルコール、アニシルアルコールまたはシンナミルアルコール)、第二級モノアミン(例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、N-メチル-およびN-エチルシクロヘキシルアミンまたはジシクロヘキシルアミン)、およびヘテロ環式第二級アミン、例えば、モルホリン、ピロリジン、ピペリジンまたは1H-ピラゾールが挙げられる。好適な開始剤分子は、飽和モノアルコールである。特に好適には、開始剤分子としてジエチレングリコールモノブチルエーテルを使用することが挙げられる。

30

40

【0035】

アルコキシ化反応に適当なアルキレンオキシドは、好適にはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドである。これらは、アルコキシ化反応において、順次または混合物の状態で使用することができる。

【0036】

ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールは、純粋なポリエチレンオキシドポリ

50

エーテルまたは混合ポリアルキレンオキシドポリエーテル(ここでアルキレンオキシド単位の少なくとも30モル%、好適には少なくとも40モル%がエチレンオキシド単位である)のいずれかである。好適な非イオン性化合物は、少なくとも40モル%のエチレンオキシド単位および60モル%以下のプロピレンオキシド単位を含有する一官能性混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

【0037】

5重量%~40重量%の成分I.1)、55重量%~95重量%の成分I.2)、0.5重量%~20重量%の成分I.3)およびI.4)の合計、0.1重量%~5重量%の成分I.5)、および0重量%~20重量%の成分I.6)を使用することが好適である。ここで成分I.1)~I.6)の重量に基づいて、成分I.5)およびI.6)の合計は、0.1重量%~25重量%であり、および全ての成分の合計は、100重量%である。

10

【0038】

5重量%~35重量%の成分I.1)、60重量%~90重量%の成分I.2)、0.5重量%~15重量%の成分I.3)およびI.4)の合計、0.1重量%~4重量%の成分I.5)、および0重量%~15重量%の成分I.6)を使用することがより好適である。ここで成分I.1)~I.6)の重量に基づいて、成分I.5)およびI.6)の合計は、0.1重量%~19重量%であり、および全ての成分の合計は、100重量%である。

【0039】

10重量%~30重量%の成分I.1)、65重量%~85重量%の成分I.2)、0.5重量%~14重量%の成分I.3)およびI.4)の合計、0.1重量%~3.5重量%の成分I.5)、および0重量%~10重量%の成分I.6)を使用することが最も好適である。ここで成分I.1)~I.6)の重量に基づいて、成分I.5)およびI.6)の合計は、0.1重量%~13.5重量%であり、および全ての成分の合計は、100重量%である。

20

【0040】

PU水性分散体(I)の製造方法は、均質相において一以上の段階で、または、多段階反応の場合、部分的に分散相で行うことができる。成分I.1)~I.6)の重付加を完全にまたは部分的に行った後、分散、乳化または溶解工程を行う。その後、必要に応じて、分散相において、さらに重付加または変性を行う。

【0041】

本発明のPU水性分散体を製造するために、任意の既知の方法、例えば、プレポリマー混合法、アセトン法または溶融分散法を使用することができる。好適には、本発明のPU分散体は、アセトン法によって製造される。

30

【0042】

アセトン法によってPU分散体(I)を製造するため、イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを製造するために使用される、第一級または第二級アミノ基を含有すべきでない成分I.2)~I.6)と、ポリイソシアネート成分I.1)を、通常、初充填物として、必要に応じて水に混和性であるがイソシアネート基に対して不活性である溶媒で希釈して、完全にまたは部分的に導入し、50~120の温度に加熱する。イソシアネート付加反応を促進するため、ポリウレタン化学から既知の触媒(好適にはジブチルスズジラウレート)を使用することができる。

40

【0043】

適当な溶媒は、既知の脂肪族のケト官能性溶媒、例えば、アセトンまたはブタノンであり、これらは、製造の初めばかりでなく、必要に応じて、後の時点で部分的に添加することができる。アセトンおよびブタノンが好適である。他の溶媒としては、キシレン、トルエン、シクロヘキサン、酢酸ブチル、メトキシプロピルアセテート、および、エーテル単位またはエステル単位を有する他の溶媒が挙げられる。これらは、完全にまたは部分的に留去することができるか、または分散体中に残留し得る。

【0044】

その後、反応の初めに添加されなかった任意の成分I.1)~I.6)を計量供給する。

ポリウレタンプレポリマーを製造するためには、イソシアネート反応性基に対するイソ

50

シアネート基の当量比は、1.0 ~ 3.5、好適には1.1 ~ 3.0、より好適には1.1 ~ 2.5である。

【0045】

プレポリマー形成のための成分I.1)~I.6)の反応は、部分的にまたは完全に、好適には完全に行うことができる。このような遊離イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーは、バルク(溶媒なし)または溶液状態で得られる。

【0046】

ポリウレタンプレポリマーの製造は、出発分子において未だ行われていない場合、アニオン性および/またはカチオン性分散基の塩の部分的または完全な形成を伴って、またはそれに続いて行われる。アニオン性基を形成するため、塩基、例えば、第三級アミンが使用される。その例としては、1 ~ 12個、好適には1 ~ 6個の炭素原子を各アルキル基中に有するトリアルキルアミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリプロピル-アミン、N-メチルモルホリン、メチルジイソプロピルアミン、エチルジイソプロピルアミンおよびジイソプロピルエチルアミンが挙げられる。また、アルキル基は、ジアルキルモノアルカノールアミン、アルキルジアルカノールアミンおよびトリアルカノールアミン中にあるような水酸基を含有し得る。また、中和剤として、必要に応じて、無機塩基、例えば、アンモニアまたは水酸化ナトリウムおよび/または水酸化カリウムを使用することもできる。好適なものは、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンまたはジイソプロピルエチルアミンである。

【0047】

塩基のモル量は、アニオン性基のモル量に基づいて、50% ~ 125%、好適には70% ~ 100%である。カチオン性基の場合、ジメチルスルフェートまたはコハク酸が使用される。エーテル基を有する非イオン性親水性化合物I.6)のみが使用される場合、中和工程は省略される。また、中和は、分散と同時に行うことができる。ここで分散水は、例えば、中和剤を含有する。

【0048】

さらなる工程において、未だ起こっていないか、部分的にのみ行われている場合、得られたプレポリマーを、脂肪族ケトン、例えば、アセトンまたはブタノンを使用して溶解させる。その後、必要に応じてNH₂-官能性および/またはNH-官能性成分を、残りのイソシアネート基と反応させる。この鎖延長/連鎖停止は、分散前または分散中に溶媒中で、または分散後に水中のいずれかで行うことができる。鎖延長は、好適には水中に分散前に行う。

NH₂基またはNH基を有する化合物I.5)を使用して鎖延長を行う場合、好適にはプレポリマーを分散操作前に鎖延長する。

鎖延長の程度、すなわち、プレポリマーの遊離NCO基に対する鎖延長に使用される化合物のイソシアネート反応性基の当量比は、40% ~ 150%、好適には50% ~ 120%、より好適には60% ~ 120%である。

【0049】

アミン成分I.3)、I.4)、およびI.5)は、必要に応じて、水または溶媒で希釈された形態で、個別にまたは混合物の状態で、任意の添加順序で、本発明の方法に使用される。水または有機溶媒を希釈剤として使用する場合、希釈剤含量は、好適には70重量% ~ 95重量%である。

【0050】

鎖延長に続いて、プレポリマーからのPU分散体の製造を行う。その目的のため、溶解したおよび鎖延長したポリウレタンプレポリマーは、例えば、強く剪断しながら(例えば、激しく攪拌しながら)、分散水中に導入されるか、反対に、分散水は、プレポリマー溶液中に攪拌しながら添加される。好適には、水は、溶解したプレポリマー中に導入される。分散工程後に分散体中になお存在する溶媒は、通常、蒸留によって除去される。それらは、必要に応じて、分散工程の間に除去することができる。

【0051】

10

20

30

40

50

P U 分散体の固形分は、50重量%～70重量%、好適には55重量%～65重量%、より好適には58重量%～64重量%である。

【0052】

また、本発明のP U 分散体は、既知の添加剤、例えば、抗酸化剤、光安定化剤、乳化剤、消泡剤、増粘剤、充填剤、可塑剤、顔料、カーボンブラックゾルおよびシリカゾル、アルミニウム分散体、クレー分散体およびアスベスト分散体、流動調整剤またはチキソトロップ剤も含有する。本発明のP U 分散体の所望の特性および意図された使用に応じて、このような充填剤は、総乾物含量に基づいて70%まで最終生成物中に存在することができる。

【0053】

また、ポリアクリレートを使用してP U 分散体を変性することもできる。この目的のために、ポリウレタン分散体の存在下、オレフィン性不飽和モノマーの乳化重合を行う。その例としては、(メト)アクリル酸と、1～18個の炭素原子を有するアルコール、スチレン、ビニルエステルまたはブタジエンとのエステルが挙げられる。変性は、例えば、独国特許出願公開DE-A-1 953 348、欧州特許公開EP-A-0 167 188、欧州特許公開EP-A-0 189 945および欧州特許公開EP-A-0 308 115中に記載されている。モノマーは、一以上のオレフィン性二重結合を含有する。さらに、モノマーは、官能基、例えば、ヒドロキシル、エポキシ、メチロールまたはアセトアセトキシ基を含有し得る。

【0054】

P U 分散体を被覆組成物として使用する場合、それらは、単独または他の水性結合剤との組合せのいずれかで使用される。適当な水性結合剤としては、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエポキシドまたはポリウレタンポリマーが挙げられる。また、P U 分散体は、放射線硬化可能な結合剤、例えば、欧州特許公開EP-A-0 753 531に記載されているもの等と組み合わせて使用することもできる。また、本発明のP U 分散体を、他のアニオン性または非イオン性分散体、例えばポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレートおよびコポリマー分散体と混合することもできる。

【0055】

また、本発明のポリウレタン-ポリ尿素分散体は、水性サイズ系または接着系を製造するのに適当である。

【0056】

適当な基材の例としては、織および不織繊維製品、革製品、紙、硬質繊維、わら、紙様材料、木材、ガラス、プラスチック、セラミック、石材、コンクリート、瀝青、磁器、金属またはガラス繊維が挙げられる。好適な基材は、繊維製品、革製品、プラスチック、金属基材または鉱物基材であり、より好適には繊維製品および革製品である。

【0057】

本発明のP U 分散体は、安定性で、貯蔵可能で、輸送可能であり、任意の所望の後の時点にて加工することが可能である。それらは、相対的に低い温度120～150℃にて、2～3分以内に硬化し、被覆物を与えることができる。この被覆物は、特に、非常に良好な湿接着強度を有する。

【0058】

選択された化学組成およびウレタン基含量に依存して、異なる特性を有する被覆物が得られる。したがって、ガラス硬質熱硬化性樹脂までも含む、種々の度合いの硬度を有する、柔軟な粘着性被覆物、熱可塑性およびゴム弾性生成物を得ることができる。また、生成物の親水性は、特定の限度内で変動し得る。弾性生成物は、それらが化学的に架橋されていない場合、比較的高温100～180℃で熱可塑的に加工することができる。

【0059】

それらの優れた発泡性、およびそれらの良好な耐摩耗性、耐スクラッチ性、防皺性および耐加水分解性に起因して、本発明のP U 分散体は、布/革張り家具(upholstered furniture)、仕事場保護および自動車の内装品の分野における用途に、ならびに、そうでなけ

10

20

30

40

50

れば溶媒系高固形分被覆組成物でのみ得られる、一回のみの塗装で非常に安定性の高発泡層を製造するのに、特に適当である。

【0060】

また、本発明は、布/革張り家具、仕事場保護および自動車の内装品の分野における、ならびに一回のみの塗装で高発泡層を製造するための、PU分散体の使用に関する。

【実施例】

【0061】

他に示さない限り、全てのパーセンテージは、重量%であると理解されるべきである。

使用した構成成分および略語：

ジアミノスルホネート： $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3 \text{Na}$ (水中45%) 10

固形分は、DIN EN ISO 3251にしたがって決定した。

NCO含量は、他に言及しない限り、DIN EN ISO 11909にしたがって容量分析的に決定した。

【0062】

PU分散体の特性は、以下のように製造した遊離フィルムで決定した。

正確な距離離れて設定することができる、二つの磨かれたロールを含有するフィルムアプリケーションは、バックロールの前方に挿入された剥離紙を有する。該紙とフロントロールとの間の距離を、隙間ゲージを使用して調節した。得られた被覆物のフィルム厚み(湿)に対応するこの距離を、各被覆物の所望のアドオンに適合させた。また、被覆は、二以上の被覆物において連続して行うことができる。 20

個々の被覆物を塗布するとき、生成物(水性処方物は、アンモニア/ポリアクリル酸を添加することによって、4500 mPa·sの粘度に予め調整した。)を、上記紙とフロントロールとの間のニップ上に注ぎ、剥離紙を真っ直ぐ下に引きはがし、そして対応するフィルムを紙上に形成させた。二以上の被覆物を塗布したときに、各々の個々の被覆物を乾燥させ、紙を再び挿入した。

【0063】

100%伸びでのモジュラスを、 $> 100 \mu\text{m}$ の厚みのフィルムについてDIN 53504にしたがって決定した。

PU分散体の平均粒度(報告した数量は数平均である)を、レーザー相関分光法(機器：Malvern Zetasizer 1000、Malvern Instr. Limited)によって決定した。 30

粒度分布を、分析的超遠心分離法によって決定した。これは、以下の文献に記載されている。

1. W. Scholtan、H. Lange、Kolloid-Z. u. Z. Polymere 250 (1972) 782

2. H.G. Mueller、Colloid Polym. Sci. 267 (1989) 1113

得られた分布は、質量分布であった。

【0064】

分散体の電荷比は、電気伝導度滴定によって決定した。水で希釈した分散体を、HCl(c(HCl)、典型的に0.1N)を用いて酸性化し(pH約3まで；これは、通常、0.1N塩酸を2.5ml添加することで達成される)、非イオン性安定化剤(5%Brij 96溶液)の添加の後、NaOH(c(NaOH)、典型的に0.05N、10ml以下)を用いて滴定した(滴定装置：Mettler DL21、試料交換装置：Mettler Rondo 80、滴定体積：80~90ml)。 40

【0065】

滴定の間に決定された伝導度およびpH(pH電極：Schott H61、伝導度電極：WTW LTA/KS)より、特性曲線を作製した。これから解離度をpHの関数として算出することができた。用いた酸基および用いた中和剤(この場合DMEA)および分散体の製造の間に形成された他の弱い酸基および塩基の滴定を行った。決定された基は、粒子表面または液相中に位置していた；粒子内部に「隠された」電荷は、滴定されなかった。このように決定された分散体の電荷量は、冒頭に示した結果において総電荷と称した。分散体を滴定前にイオ 50

ン交換体で処理した場合、電荷基は、液相から分離除去された。次いで、伝導度滴定によって、粒子表面上の弱い酸基および塩基の量を得た(表面電荷として既知)。

粘度は、DIN EN ISO 3219/A3にしたがって温度 23 にて決定した。

【0066】

(実施例1：比較例、PU分散体(成分I))

Impranil(登録商標)DLN：固形分40%および平均粒度100~300nmを有する、ポリエステルベースのアニオン性親水性二峰性PU分散体(Bayer AG、レバークーゼン、独国)。

【0067】

(実施例2)

アジピン酸、ネオペンチルグリコールおよびヘキサンジオールから製造された二官能性ポリエステルポリオール(2210.0g；数平均分子量1700g/mol、OH価66)を65 に加熱した。その後、65 にて5分間に亘って、195.5gのヘキサメチレンジイソシアネートと258.3gのイソホロンジイソシアネートの混合物を添加し、そして混合物を理論NCO含量3.24%に到達するまで100 で攪拌した。得られたプレポリマーを、4800gのアセトンで50 にて溶解し、次いで、29.7gのエチレンジアミン、95.7gのジアミノスルホネートおよび602gの水の溶液を5分間に亘って計量供給した。その後、15分間攪拌した。その後、分散を、1169gの水を20分間に亘って添加することによって行った。これに続いて、真空蒸留によって溶媒を除去し、固形分60%を有する保存安定性の二峰性PU分散体を得た。分散体の固体画分は、31%の微細画分と69%の粗画分から構成された。粒度分布において、微細画分の最大値は59nmであり、粗画分の最大値は385nmであった。微細画分の分散体粒子は、20nmと160nmとの間の粒度を有した。粗画分の粒子は、175nmと625nmとの間の粒度であった。分散体の粘度は、196mPa・sであった。

分散体を、超遠心分離によって粗画分と微細画分に分離した。微細画分の総表面電荷は、77μeq/g樹脂固体であった。粗画分の総表面電荷は、35μeq/g樹脂固体であった。

【0068】

(実施例3)

フタル酸および1,6-ヘキサンジオールから製造された二官能性ポリエステルポリオール(500.0g；数平均分子量2000g/mol、OH価56)を65 に加熱した。その後、65 にて5分間に亘って、37.6gのヘキサメチレンジイソシアネートと49.7gのイソホロンジイソシアネートの混合物を添加し、そして混合物を理論NCO含量2.82%に到達するまで100 で攪拌した。得られたプレポリマーを、1060gのアセトンで50 にて溶解し、次いで、4.4gのエチレンジアミン、27.6gのジアミノスルホネートおよび136.3gの水の溶液を5分間に亘って計量供給した。その後、15分間攪拌した。その後、分散を、251.2gの水を20分間に亘って添加することによって行った。これに続いて、真空蒸留によって溶媒を除去し、固形分59.8%を有する保存安定性の二峰性PU分散体を得た。分散体の固体画分は、35%の微細画分と65%の粗画分から構成された。粒度分布において、微細画分の最大値は133nmであり、粗画分の最大値は675nmであった。微細画分の分散体粒子は、50nmと250nmとの間の粒度を有した。粗画分の粒子は、300nmと1000nmとの間の粒度を有した。分散体の粘度は、119mPa・sであった。

分散体を、超遠心分離によって粗画分と微細画分に分離した。微細画分の総表面電荷は、120μeq/g樹脂固体であった。粗画分の総表面電荷は、80μeq/g樹脂固体であった。

【0069】

(実施例4)

アジピン酸、ネオペンチルグリコールおよびヘキサンジオールから製造された二官能性ポリエステルポリオール(2159.6g；数平均分子量1700g/mol、OH価66)

10

20

30

40

50

およびエチレンオキシド/プロピレンオキシド (70/30)に基づく一官能性ポリエーテル(72.9 g ; 数平均分子量 2250 g / モル、OH 価 25 mg KOH / g) を 65 に加熱した。その後、65 にて5分間に亘って、241.8 g のヘキサメチレンジイソシアネートと320.1 g のイソホロンジイソシアネートの混合物を添加し、そして混合物を理論 NCO 含量 4.79 % に到達するまで100 で攪拌した。得られたプレポリマーを、4990 g のアセトンで50 にて溶解し、次いで、187.1 g のイソホロンジアミンおよび322.7 g のアセトンの溶液を、2分間に亘って計量供給した。その後、5分間攪拌した。その後、5分間に亘って、63.6 g のジアミノスルホネート、6.5 g のヒドラジン水和物および331.7 g の水の溶液を計量供給した。分散を、1640.4 g の水を添加することによって行った。これに続いて、真空蒸留によって溶媒を除去し、固形分 58.9 % を有する保存安定性の二峰性 PU 分散体を得た。分散体の固体画分は、36 % の微細画分と64 % の粗画分から構成された。粒度分布において、微細画分の最大値は65 nm であり、粗画分の最大値は415 nm であった。微細画分の分散体粒子は、20 nm と175 nm との間の粒度を有した。粗画分の粒子は、200 nm と800 nm との間の粒度を有した。分散体の粘度は、32 mPa・s であった。

分散体を、超遠心分離によって粗画分と微細画分に分離した。微細画分の総表面電荷は、83 $\mu\text{eq} / \text{g}$ 樹脂固体であった。粗画分の総表面電荷は、23 $\mu\text{eq} / \text{g}$ 樹脂固体であった。

【0070】

(実施例 5)

1,6-ヘキサンジオールから製造された二官能性ポリカーボネートポリオール(2100.0 g ; 数平均分子量 2000 g / モル、OH 価 56) およびエチレンオキシド/プロピレンオキシド(70/30)から製造された一官能性ポリエーテル(84.4 g ; 数平均分子量 2250 g / モル、OH 価 25 mg KOH / g)、55.4 g のネオペンチルグリコールおよび36.7 g のジメチロールプロピオン酸を75 に加熱した。その後、75 にて5分間に亘って、636.2 g のDesmodur Wと106.1 g のイソホロンジイソシアネートの混合物を添加し、そして混合物を理論 NCO 含量 2.9 % に到達するまで100 で攪拌した。得られたプレポリマーを、5360 g のアセトンで50 にて溶解し、27.0 g のトリエチルアミンで中和した。その後、22.6 g のジエチレントリアミン、23.9 g のヒドラジン水和物および166 g の水の溶液を5分間に亘って計量供給した。その後、15分間攪拌した。分散を、1863 g の水を20分間に亘って添加することによって行った。これに続いて、真空蒸留によって溶媒を除去し、固形分 60.1 % を有する保存安定性の二峰性 PU 分散体を得た。分散体の固体画分は、33 % の微細画分と67 % の粗画分から構成された。粒度分布において、微細画分の最大値は63 nm であり、粗画分の最大値は493 nm であった。微細画分の分散体粒子は、10 nm と200 nm との間の粒度を有した。粗画分の粒子は、200 nm と1000 nm との間の粒度を有した。分散体の粘度は、266 mPa・s であった。

分散体を、超遠心分離によって粗画分と微細画分に分離した。微細画分の総表面電荷は、360 $\mu\text{eq} / \text{g}$ 樹脂固体であった。粗画分の総表面電荷は、30 $\mu\text{eq} / \text{g}$ 樹脂固体であった。

【0071】

10

20

30

40

【表 1】

表 1：機械的特性

実施例	100% モジュラス [MPa]	引張強さ [MPa]	破断伸び [%]
1 (比較例)	2.0	20	700
2 (本発明)	1.0	14	1300
3 (本発明)	1.2	13	1200
4 (本発明)	3.0	26	1300
5 (本発明)	4.3	43	660

10

【0072】

表 1 に記載したデータに基づくと、本発明の P U 分散体から製造された被覆物は、先行技術の被覆物と比べて、改善された機械的特性を示す。

【0073】

本発明を上記で例示の目的をもって詳細に説明したが、このような詳説が単にその目的のためであって、本発明は、特許請求の範囲によって限定され得る場合を除いて、本発明の精神および範囲を逸脱することなく、当業者によって変形がなされ得ると理解されるべきである。

20

 フロントページの続き

- (72)発明者 トルステン・リシェ
ドイツ連邦共和国デー - 5 9 4 2 3 ウнна、アム・ジュートフリートホーフ 3 番
- (72)発明者 ゲラルト・クレク
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、アルテ・ラントシュトラッセ 1 4 0 番
- (72)発明者 ホルガー・カッセルマン
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、ヒルシュヴェーク 2 番
- (72)発明者 トーマス・フェラー
ドイツ連邦共和国デー - 4 2 6 5 9 ゴーリンゲン、タレスヴェーク 3 0 番
- (72)発明者 トーマス・ミュンツマイ
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、ロベルト - コッホ - シュトラッセ 2 1 番
- (72)発明者 デトレフ・インゴ・シュツェ
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、オゼナウアー・シュトラッセ 3 0 エー番
- (72)発明者 ハラルト・ブルム
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、パウル - クレー - シュトラッセ 4 2 番
- (72)発明者 ハンス - ゲオルク・ミュラー
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 9 レーフエルクーゼン、フローラシュトラッセ 1 2 番

F ターム(参考) 4F100 AB01B AD00B AE00B AG00B AK01B AK36A AK51A AL01A AM00B AT00B
BA02 DE01A DG01B DG10B DG12B DG15B GB08 GB33 JA06A JK09
YY00A
4J034 BA08 CA04 CA12 CA31 CB03 CB08 CC03 CD09 DF01 DF16
DF20 HA01 HA07 HC03 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC71
HC73 JA42 QB14 QC05 QC10 RA07
4J038 DG051 DG071 DG262 MA02 MA08 MA10 MA15 PC09 PC10

【 外国語明細書 】

HIGH-SOLIDS POLYURETHANE-POLYUREA DISPERSIONS

5

BACKGROUND OF THE INVENTION**Field of the Invention**

The present invention relates to bimodal, high-solids polyurethane dispersions, a
10 process for their preparation and use.

Description of Related Art

Substrates are increasingly being coated using aqueous binders, especially
polyurethane-polyurea (PU) dispersions. The preparation of aqueous PU
15 dispersions is known. In contrast to many other classes of aqueous binders, PU
dispersions are notable in particular for high resistance to chemicals and water,
high mechanical strength, and a high tensile strength and elongation. These
requirements are largely met by the polyurethane-polyurea dispersions of the prior
art. The systems specified therein may, as a result of hydrophilic groups, be self-
20 emulsifying, i.e., they may be dispersed in water without the aid of external
emulsifiers, and possess a monomodal particle size distribution. So that the
viscosity of these dispersions remains within a range which is acceptable for
performance concerns, they are usually available commercially with solids
contents of between 30% and 45% by weight solids. For numerous fields of use in
25 the coating sector, however, it would be desirable to have PU dispersions having
significantly higher solids contents. Such dispersions would be able, for example,
to simplify application operations (producing thicker films in one coat) and to
open up access to entirely new applications or fields of application.

30 A disadvantage of the high-solids PU dispersions of the prior art is that in many
cases they do not satisfy the requirements necessary for their use. They are
generally stabilized with large amounts of external emulsifiers, and possess
broadly distributed monomodal particle size distributions and high average

- 2 -

particle sizes. They can therefore be protected against sedimentation only through the use of thickeners. The property profiles of these high-solids dispersions are therefore well below the level required.

5 From the prior art it is known that bimodal dispersions have two separate maxima in their particle size distribution, and the bimodality is one way of increasing the solids content of dispersions. In comparison, monodisperse systems, containing only small or only large polymer particles, lead only to low solids contents, due to the viscosity problem.

10

US-P 4,474,860 and US-P 4,567,099 describe high-solids bimodal styrene/butadiene latices having an exactly bimodal particle size distribution and a low viscosity. Polyurethane-polyurea dispersions, in contrast, are not disclosed.

15 WO-A 02/070615 describes bimodal aqueous polymer dispersions having two discrete particle size maxima. The examples exclusively describe the preparation of primary polyacrylate dispersions with a bimodal particle size distribution. The bimodality is produced in two stages, and the resultant products are especially suitable for paper coating.

20

In a paper given at the International Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium 2004 in New Orleans, on the topic "A detailed understanding of Polyurethane Dispersions, their process and applications", B. Erdem et al. describe a process for preparing high-solids dispersions by using
25 external surface-active substances in a continuous preparation operation. Polyurethane dispersions containing external hydrophilic substances, however, frequently fail to satisfy the exacting requirements of paints and coating compositions or adhesives. Moreover, this operation does not allow the specific preparation of bimodal dispersions. The incorporation of hard segment structural
30 units in relatively large amounts is likewise not possible, since the viscosities which can be handled with this process are very limited.

An object of the present invention is to provide polyurethane-polyurea (PU) dispersions which combine a high solids content with low viscosity and which are not stabilized via external emulsifiers.

5

It has now surprisingly been found that by keeping to a defined ratio of particle sizes it is possible to obtain low-viscosity PU dispersions which overcome the disadvantages of the prior art.

10 The size of the large and of the small particles in the bimodal dispersion must be chosen and matched to one another in such a way that the coating composition combines high solids with a low viscosity. If the particles are too small, the solids content drops and/or the viscosity increases; if particles are too large, the viscosity goes up and the performance properties and stability are no longer sufficient.

15

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to aqueous polyurethane-polyurea dispersions having two discrete maxima in the particle size distribution, wherein the maximum of the fine fraction is between 51 and 150 nm and the maximum of the
20 coarse fraction is between 160 and 700 nm.

The present invention also relates to a process for preparing the polyurethane-polyurea dispersions of the invention by reacting at an equivalent ratio of isocyanate groups to isocyanate-reactive groups of 1.0 to 3.5, components selected
25 from

- I.1) polyisocyanates,
- I.2) polyols having number average molecular weights of 200 to 8000 g/mol,
- I.3) low molecular weight compounds having a number average molecular weight of 62 to 400 and containing in total two or more hydroxyl and/or
30 amino groups,
- I.4) compounds containing one hydroxyl or amino group,

- 4 -

I.5) isocyanate-reactive, ionic or potential ionic hydrophilic compounds, and

I.6) isocyanate-reactive, nonionic hydrophilic compounds,

to form an isocyanate-functional prepolymer free of urea groups, and

subsequently reacting the remaining isocyanate groups with chain extension or

5 chain termination before, during or after dispersing in water, wherein the amount of $=N^+=$, $=S^+$ -, $-COO^-$ or $-SO_3^-$ or PO_3^{2-} groups is 0.1 to 15 milliequivalent per 100 g of resin solids, with amino-functional compounds selected from I.3) to I.6) at an equivalent ratio of amino groups to free isocyanate groups of 40% to 150%.

10 The present invention also relates to coating compositions containing the polyurethane-polyurea dispersions of the invention.

The present invention also relates to coated substrates prepared from coating compositions containing polyurethane-polyurea dispersions.

15

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The aqueous polyurethane-polyurea dispersions of the present invention have two discrete maxima in the particle size distribution, wherein the maximum of the fine

fraction is between 51 and 150 nm, preferably between 55 and 145 nm, and the

20 maximum of the coarse fraction is between 160 and 700 nm, preferably between 200 and 700 nm. The polyurethane particles of the fine fraction have a particle size of 1 to 300 nm, preferably 5 to 300 nm and more preferably 10 to 275 nm.

The polyurethane particles of the coarse fraction have a particle size of 100 to 1500 nm, preferably 125 to 1250 and more preferably 160 to 1000 nm. With

25 regard to the preceding particle sizes, in any one particular polyurethane-polyurea dispersion the smallest particle size of the coarse fraction is greater than the largest particle size of the fine fraction.

The bimodal PU dispersions contain a fine fraction of 10% to 50%, preferably

30 15% to 45% and more preferably 20% to 40% by weight and a coarse fraction of between 50% to 90%, preferably 55% to 85% and more preferably 60% to 80%

- 5 -

by weight, the sum of the weight fractions of coarse and fine fraction adding up to 100% by weight. The bimodal PU dispersions of the invention have a viscosity of 1 to 1500 mPa.s, preferably 10 to 750 mPa.s and more preferably 10 to 500 mPa.s.

- 5 The particles of the fine fraction and coarse fraction differ significantly in terms of their charges per mass. The fine fraction carries a total surface charge of 50 to 750 $\mu\text{eq/g}$ resin solids, preferably of 50 to 700 $\mu\text{eq/g}$ resin solids and more preferably of 50 to 650 $\mu\text{eq/g}$ resin solids. The coarse fraction possesses a surface charge of 1 to 300 $\mu\text{eq/g}$ resin solids, preferably 10 to 250 $\mu\text{eq/g}$ resin solids and
10 more preferably 10 to 200 $\mu\text{eq/g}$ resin solids, with the difference in surface charge between fine fraction and coarse fraction being 10 to 500 $\mu\text{eq/g}$ resin solids, preferably 20 to 450 $\mu\text{eq/g}$ resin solids and more preferably 20 to 400 $\mu\text{eq/g}$.

- In the process for preparing the polyurethane-polyurea dispersions of the
15 invention components I.1) to I.6) are initially reacted at an equivalent ratio of isocyanate groups to isocyanate-reactive groups of 1.0 to 3.5, preferably 1.1 to 3.0 and more preferably 1.1 to 2.5, to form an isocyanate-functional prepolymer free of urea groups. The remaining isocyanate groups are reacted with chain extension or chain termination before, during or after dispersing in water, with amino-
20 functional compounds selected from I.3) to I.6) at an equivalent ratio of amino groups to free isocyanate groups of 40% to 150%, preferably 50% to 120% and more preferably 60% to 120%.

- Suitable polyisocyanates of component I.1) are the aromatic, araliphatic, aliphatic
25 or cycloaliphatic polyisocyanates with an NCO functionality of ≥ 2 which are known to the skilled man.

- Examples of such suitable polyisocyanates are 1,4-butylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI), 2,2,4- and/or
30 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, the isomeric bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methanes or mixtures thereof with any desired isomer

- 6 -

content, 1,4-cyclohexylene diisocyanate, 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4- and/or 2,6-tolylene diisocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, 2,2'- and/or 2,4'- and/or 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 1,3- and/or 1,4-bis(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzene (TMXDI) and 1,3-bis(isocyanato-methyl)benzene (XDI).

5

In addition to the abovementioned polyisocyanates, portions of modified diisocyanates having a uretdione, isocyanurate, urethane, allophanate, biuret, iminooxadiazinedione and/or oxadiazinetriene structure and non-modified polyisocyanate with more than 2 NCO groups per molecule, e.g. 4-

10 isocyanatomethyl-1,8-octanediisocyanate (nonanetriisocyanate) or triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate, can also be used.

Preferred polyisocyanates or polyisocyanate mixtures of the abovementioned type are those which contain exclusively aliphatically and/or cycloaliphatically bound

15 isocyanate groups and have an average NCO functionality of the mixture of 2 to 4, preferably 2 to 2.6, and particularly preferably 2 to 2.4.

Particularly preferably, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, the isomeric bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methanes and mixtures thereof are used

20 in I.1).

Suitable polyols which can be used as compounds I.2) preferably have a number average molecular weight, M_n , of 400 to 8000, more preferably of 600 to 3000.

The polyols have a hydroxyl number of 22 to 400 mg KOH/g, preferably 30 to

25 200 mg KOH/g and more preferably 40 to 160 mg KOH/g, and an OH functionality of 1.5 to 6, preferably 1.8 to 3 and more preferably 2.

Suitable polyols include the known organic polyhydroxyl compounds from

polyurethane coating technology, such as polyester polyols, polyacrylate polyols,

30 polyurethane polyols, polycarbonate polyols, polyether polyols, polyester

polyacrylate polyols, polyurethane polyacrylate polyols, polyurethane polyester

- 7 -

polyols, polyurethane polyether polyols, polyurethane polycarbonate polyols, polyester polycarbonate polyols, phenol/formaldehyde resins, and mixtures thereof.

- 5 Examples of suitable polyester polyols are the known polycondensates of diols and optionally poly(tri,tetra)ols and dicarboxylic acids and optionally poly(tri,tetra)carboxylic acids or hydroxy carboxylic acids or lactones. Instead of the free polycarboxylic acids it is also possible to use the corresponding polycarboxylic anhydrides or corresponding polycarboxylic esters of lower
10 alcohols to prepare the polyesters. Examples of suitable diols include ethylene glycol, butylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyalkylene glycols such as polyethylene glycol, and also propane diol, butane-1,4-diol, hexane-1,6-diol, neopentyl glycol or neopentyl glycol hydroxypivalate, preferably one of the last three mentioned compounds. Suitable polyols include trimethylolpropane,
15 glycerol, erythritol, pentaerythritol, triethylolbenzene or tris-hydroxyethyl isocyanurate.

- Examples of suitable dicarboxylic acids include phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, cyclohexane-
20 dicarboxylic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, glutaric acid, tetrachlorophthalic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, malonic acid, suberic acid, 2-methylsuccinic acid, 3,3-diethylglutaric acid and 2,2-dimethylsuccinic acid. Anhydrides of these acids can also be used. In accordance with the present invention the anhydrides are encompassed by the expression "acid". It is also
25 possible to use monocarboxylic acids, such as benzoic acid and hexanecarboxylic acid, provided that the average functionality of the polyol is higher than 2. Saturated aliphatic or aromatic acids are preferred, such as adipic acid or isophthalic acid. A suitable polycarboxylic acid, which may be used in relatively small amounts, is trimellitic acid.

- 8 -

Suitable hydroxy carboxylic acids for preparing the polyester polyol include hydroxycaproic acid, hydroxybutyric acid, hydroxydecanoic acid and hydroxystearic acid. Lactones which can be used include caprolactone and butyrolactone.

5

Compounds of component I.2) may also include at least a portion of primary or secondary amino groups as NCO-reactive groups.

Also suitable as compounds I.2) are polycarbonate polyols which are obtained, for example, by reacting carbonic acid derivatives (such as diphenyl carbonate or dimethyl carbonate) or phosgene, with polyols, preferably diols. Suitable diols include ethylene glycol, 1,2- and 1,3-propanediol, 1,3- and 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, neopentyl glycol, 1,4-bishydroxymethylcyclohexane, 2-methyl-1,3-propanediol, 2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol, dipropylene glycol, polypropylene glycols, dibutylene glycol, polybutylene glycols, bisphenol A, tetrabromobisphenol A and also lactone-modified diols. The diol component preferably contains 40% to 100% by weight of hexanediol, preferably 1,6-hexanediol and/or hexanediol derivatives, preferably those which contain ether groups or ester groups as well as terminal OH groups. Examples are products obtained by reacting 1 mole of hexanediol with at least 1 mole, preferably 1 to 2 moles, of caprolactone or by etherifying hexanediol with itself to form di- or trihexylene glycol. Polyether polycarbonate diols can also be used.

The polycarbonate polyols should be substantially linear. As a result of the incorporation of polyfunctional components, however, especially low molecular weight polyols, they may optionally contain a low degree of branching. Examples of compounds suitable for this purpose include glycerol, trimethylolpropane, hexane-1,2,6-triol, butane-1,2,4-triol, trimethylolpropane, pentaerythritol, quinitol, mannitol, sorbitol, methylglycoside or 1,3,4,6-dianhydrohexitols.

Suitable polyether polyols for use as compounds I.2) are the polytetramethylene glycol polyethers known from polyurethane chemistry, which may be prepared by

- 9 -

the polymerization of tetrahydrofuran by cationic ring opening. Also suitable are polyether polyols prepared, for example, using starter molecules, from styrene oxide, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxides or epichlorohydrin, preferably propylene oxide.

5

The low molecular weight polyols I.3) used for synthesizing the polyurethane resins generally have the effect of stiffening and/or branching the polymer chain. They preferably have a molecular weight of 62 to 200. Suitable polyols I.3) may contain aliphatic, alicyclic or aromatic groups. Examples include low molecular

10 weight polyols having up to about 20 carbon atoms per molecule, such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,3-butylene glycol, cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, hydroquinone dihydroxyethyl ether, bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane), hydrogenated bisphenol A (2,2-bis(4-
15 hydroxycyclohexyl)propane), trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol, and mixtures of these and optionally other low molecular weight polyols I.3).

Esterdiols, such as α -hydroxybutyl- ϵ -hydroxycaproic esters, ω -hydroxyhexyl- γ -hydroxybutyric esters, adipic acid β -hydroxyethyl esters or terephthalic acid bis(β -hydroxyethyl) esters, can also be used.

20

Diamines or polyamines and also hydrazides can also be used as I.3). Examples include ethylene diamine, 1,2- and 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,6-diaminohexane, isophorone diamine, an isomer mixture of 2,2,4- and 2,4,4-trimethylhexamethylene diamine, 2-methylpentamethylene diamine, diethylene
25 triamine, 1,3- and 1,4-xylylene diamine, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-1,3- and -1,4-xylylene diamine and 4,4-diaminodicyclohexylmethane, dimethylethylene diamine, hydrazine or adipic dihydrazide.

30

Also suitable as component I.3) are compounds which contain isocyanate-reactive groups having different reactivity towards NCO groups, such as compounds which a primary amino group and also contain secondary amino groups or contain

- 10 -

an amino group (primary or secondary) and also contain OH groups. Examples include primary/secondary amines such as 3-amino-1-methylaminopropane, 3-amino-1-ethylaminopropane, 3-amino-1-cyclohexylaminopropane and 3-amino-1-methylaminobutane; and alkanolamines such as N-aminoethylethanolamine, ethanolamine, 3-aminopropanol and neopentanolamine, preferably dethanolamine. In the preparation of the PU dispersion of the invention they can be used as chain extenders and/or as chain terminators.

The PU dispersions of the invention may optionally contain component I.4) which results in chain termination. Suitable compounds have one isocyanate-reactive group, such as monoamines, especially mono-secondary amines, or monoalcohols. Examples include ethanol, n-butanol, ethylene glycol monobutyl ether, 2-ethylhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, methylamine, ethylamine, propylamine, butylamine, octylamine, laurylamine, stearylamine, isononyloxypropylamine, dimethylamine, diethylamine, dipropylamine, dibutylamine, N-methylaminopropylamine, diethyl(methyl)aminopropylamine, morpholine, piperidine, suitable substituted derivatives thereof, amide amines formed from diprimary amines and monocarboxylic acids, monoketones of diprimary amines, and primary/tertiary amines, such as N,N-dimethyl-aminopropylamine.

Ionic or potential ionic hydrophilic compounds I.5) include all compounds which contain at least one isocyanate-reactive group and also at least one functionality, such as $-\text{COOY}$, $-\text{SO}_3\text{Y}$, $-\text{PO}(\text{OY})_2$ (wherein Y is H, NH_4^+ or a metal cation), $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3^+$ ($\text{R} = \text{H}$, alkyl, aryl), which on interaction with aqueous media enters into a pH-dependent dissociation equilibrium and in that way may carry a negative, positive or neutral charge. Preferred isocyanate-reactive groups are hydroxyl or amino groups.

Suitable ionic or potential ionic hydrophilic compounds for use as component I.5) include mono- and dihydroxycarboxylic acids, mono- and diaminocarboxylic

- 11 -

acids, mono- and dihydroxysulphonic acids, mono- and diaminosulphonic acids, mono- and dihydroxyphosphonic acids, mono- and diaminophosphonic acids, and salts of these acids. Examples include dimethylolpropionic acid, dimethylolbutyric acid, hydroxypivalic acid, N-(2-aminoethyl)- β -alanine, 2-(2-aminoethylamino)ethanesulphonic acid, ethylenediamine-propyl- or -butylsulphonic acid, 1,2- or 1,3-propylenediamine- β -ethylsulphonic acid, malic acid, citric acid, glycolic acid, lactic acid, glycine, alanine, taurine, lysine, 3,5-diaminobenzoic acid, an adduct of IPDI and acrylic acid (EP-A 0 916 647, Example 1) and its alkali metal and/or ammonium salts, the adduct of sodium bisulphite with but-2-ene-1,4-diol, polyethersulphonate, and the propoxylated adduct of 2-butenediol and NaHSO₃ (described for example in DE-A 2 446 440, page 5-9, formula I-III). Also suitable are compounds which contain groups which can be converted into cationic groups, examples being amine-based units, such as N-methyldiethanolamine. It is additionally possible to use cyclohexylaminopropanesulphonic acid (CAPS) as described, for example, in WO-A 01/88006 as a compound for use as component I.5).

Preferred ionic or potential ionic compounds I.5) are those which possess carboxyl or carboxylate and/or sulphonate groups and/or ammonium groups. Particularly preferred ionic compounds I.5) are those containing carboxyl and/or sulphonate groups as ionic or potential ionic groups, such as the salts of N-(2-aminoethyl)- β -alanine, 2-(2-aminoethylamino)ethanesulphonic acid, the adduct of IPDI and acrylic acid (EP-A 0 916 647, Example 1) and dimethylolpropanionic acid.

Suitable nonionic hydrophilic compounds for use as component I.6) include polyoxyalkylene ethers which contain at least one hydroxyl or amino group. These polyethers contain a fraction of 30% to 100% by weight of units derived from ethylene oxide. Nonionic hydrophilic compounds I.6) also include monofunctional polyalkylene oxide polyether alcohols containing on average 5 to 70, preferably 7 to 55, ethylene oxide groups per molecule, which may be obtained in known manner by alkoxylating suitable starter molecules (e.g. in Ullmanns Encyclopädie

- 12 -

der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim pp. 31-38).

Examples of suitable starter molecules include saturated monoalcohols such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, the
5 isomeric pentanols, hexanols, octanols and nonanols, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, cyclohexanol, the isomeric methylcyclohexanols, hydroxymethylcyclohexane, 3-ethyl-3-hydroxymethyl-oxetane, tetrahydrofurfuryl alcohol, diethylene glycol monoalkyl ethers (such as diethylene glycol monobutyl ether), unsaturated alcohols (such as allyl alcohol,
10 1,1-dimethylallyl alcohol or oleyl alcohol), aromatic alcohols such as phenol, the isomeric cresols or methoxyphenols), araliphatic alcohols (such as benzyl alcohol, anisyl alcohol or cinnamyl alcohol), secondary monoamines (such as dimethylamine, diethylamine, dipropylamine, diisopropylamine, dibutylamine, bis(2-ethylhexyl)amine, N-methyl- and N-ethylcyclohexylamine or
15 dicyclohexylamine), and heterocyclic secondary amines such as morpholine, pyrrolidine, piperidine or 1H-pyrazole. Preferred starter molecules are saturated monoalcohols. Particular preference is given to using diethylene glycol monobutyl ether as the starter molecule.

20 Alkylene oxides suitable for the alkoxylation reaction are preferably ethylene oxide and propylene oxide, which can be used in sequentially or in admixture in the alkoxylation reaction.

The polyalkylene oxide polyether alcohols are either pure polyethylene oxide
25 polyethers or mixed polyalkylene oxide polyethers, wherein at least 30 mole %, preferably at least 40 mole %, of the alkylene oxide units are ethylene oxide units. Preferred nonionic compounds are monofunctional mixed polyalkylene oxide polyethers which contain at least 40 mole % of ethylene oxide units and not more than 60 mole % of propylene oxide units.

- 13 -

It is preferred to use 5% to 40% by weight of component I.1), 55% to 95% by weight of component I.2), 0.5 to 20% by weight of the sum of components I.3) and I.4), 0.1% to 5% by weight of component I.5), and 0 to 20% by weight of component I.6), wherein the sum of components I.5) and I.6) is being 0.1% to 25% by weight and the sum of all of the components is 100% by weight, based on the weight of components I.1) to I.6).

It is more preferred to use 5% to 35% by weight of component I.1), 60% to 90% by weight of component I.2), 0.5 to 15% by weight of the sum of components I.3) and I.4), 0.1% to 4% by weight of component I.5), and 0 to 15% by weight of component I.6), wherein the sum of components I.5) and I.6) is 0.1% to 19% by weight and the sum of all of the components is 100% by weight, based on the weight of components I.1) to I.6).

It is most preferred to use 10% to 30% by weight of component I.1), 65% to 85% by weight of component I.2), 0.5 to 14% by weight of the sum of components I.3) and I.4), 0.1% to 3.5% by weight of component I.5), and 0 to 10% by weight of component I.6), wherein the sum of components I.5) and I.6) is 0.1% to 13.5% by weight and the sum of all of the components is 100% by weight, based on the weight of components I.1) to I.6).

The process for preparing aqueous PU dispersion (I) can be carried out in one or more stages in a homogeneous phase or, in the case of a multi-stage reaction, partially in the dispersed phase. Following polyaddition of components I.1) - I.6), carried out completely or partially, there is a dispersing, emulsifying or dissolving step. Thereafter, optionally, there is a further polyaddition or modification in the dispersed phase.

To prepare the aqueous PU dispersions of the invention it is possible to use any of the known methods, such as the prepolymer mixing method, acetone method or

- 14 -

melt dispersion method. Preferably, the PU dispersions of the invention are prepared by the acetone method.

For preparing PU dispersion (I) by the acetone method components I.2) to I.6),
5 which should contain no primary or secondary amino groups, and polyisocyanate component I.1), which are used for preparing an isocyanate-functional polyurethane prepolymer, are usually introduced as an initial charge, in whole or in part, optionally diluted with a solvent which is miscible with water but inert towards isocyanate groups, and heated to temperatures of 50 to 120°C. To
10 accelerate the isocyanate addition reaction it is possible to use the known catalysts from polyurethane chemistry, preferably dibutyltin dilaurate.

Suitable solvents are the known aliphatic, keto-functional solvents such as acetone or butanone which can be added not only at the beginning of the preparation but
15 also, optionally, in portions later on. Acetone and butanone are preferred. Other solvents include xylene, toluene, cyclohexane, butyl acetate, methoxypropyl acetate, and other solvents with ether units or ester units, which may be distilled off in whole or in part, or may remain in the dispersion.

20 Subsequently any of components I.1) – I.6) that were not added at the beginning of the reaction are metered in.

To the prepare the polyurethane prepolymer the equivalent ratio of isocyanate groups to isocyanate-reactive groups is 1.0 to 3.5, preferably 1.1 to 3.0 and more
25 preferably 1.1 to 2.5.

The reaction of components I.1) – I.6) to form the prepolymer takes place partially or completely, but preferably completely. In this way polyurethane prepolymers containing free isocyanate groups are obtained, in bulk (without solvent) or in
30 solution.

- 15 -

The preparation of the polyurethane prepolymers is accompanied or followed, if it has not yet been carried out in the starting molecules, by the partial or complete formation of salts of the anionic and/or cationic dispersing groups. To form anionic groups, bases such as tertiary amines are used. Examples include

5 trialkylamines having 1 to 12, preferably 1 to 6, carbon atoms in each alkyl radical, such as trimethylamine, triethylamine, methyldiethylamine, tripropyl-amine, N-methylmorpholine, methyldiisopropylamine, ethyldiisopropylamine and diisopropylethylamine. The alkyl radicals may also contain hydroxyl groups, as in the dialkylmonoalkanolamines, alkylodialkanolamines and trialkanolamines. As

10 neutralizing agents it is also possible optionally to use inorganic bases, such as ammonia or sodium hydroxide and/or potassium hydroxide. Preferred are triethylamine, triethanolamine, dimethylethanolamine or diisopropylethylamine.

The molar amount of the bases 50% to 125%, preferably 70% to 100%, based on

15 the molar amount of the anionic groups. In the case of cationic groups, dimethyl sulphate or succinic acid is used. Where only nonionic hydrophilic compounds I.6) with ether groups are used, the neutralization step is omitted. Neutralization may also take place simultaneously with dispersing, e.g., wherein the dispersing water contains the neutralizing agent.

20 In a further process step, if it has not yet happened or takes place only partially, the prepolymer obtained is dissolved using aliphatic ketones such as acetone or butanone. Subsequently, optionally NH₂-functional and/or NH-functional components are reacted with the remaining isocyanate groups. This chain

25 extension/chain termination may be carried out either in solvent prior to dispersing, during dispersing, or in water after dispersing. Chain extension is preferably carried out prior to dispersing in water.

When chain extension is carried out using compounds I.5) with NH₂ groups or NH

30 groups, the prepolymers are preferably chain extended before the dispersing operation.

- 16 -

The degree of chain extension, i.e., the equivalent ratio of isocyanate-reactive groups of the compounds used for chain extension to free NCO groups of the prepolymer, is 40% to 150%, preferably 50% to 120%, and more preferably 60%
5 to 120%.

The aminic components I.3), I.4), and I.5) may optionally be used in water- or solvent-diluted form in the process of the invention, individually or in mixtures, in any sequence of addition. If water or organic solvents are used as diluents, the
10 diluent content is preferably 70% to 95% by weight.

The preparation of the PU dispersion from the prepolymers takes place following chain extension. For that purpose the dissolved and chain-extended polyurethane prepolymer is either introduced into the dispersing water with strong shearing,
15 such as vigorous stirring, for example, or, conversely, the dispersing water is stirred into the prepolymer solutions. Preferably, the water is introduced into the dissolved prepolymer. The solvent still present in the dispersions after the dispersing step is usually removed by distillation. Its may optionally be removed during the dispersing step.

20 The solids content of the PU dispersion is 50% to 70%, preferably 55% to 65% and more preferably 58% to 64% by weight.

The PU dispersions of the invention may also contain known additives such as
25 antioxidants, light stabilizers, emulsifiers, defoamers, thickeners, fillers, plasticizers, pigments, carbon-black sols and silica sols, aluminium dispersions, clay dispersions and asbestos dispersions, flow control agents or thixotropic agents. Depending on the desired properties and intended use of the PU dispersions of the invention it is possible for up to 70%, based on the total dry
30 matter content, of such fillers to be present in the end product.

- 17 -

It is also possible to modify the PU dispersions using polyacrylates. For this purpose, in the presence of the polyurethane dispersion, an emulsion polymerization of olefinically unsaturated monomers is carried out. Examples include esters of (meth)acrylic acid and alcohols having 1 to 18 carbon atoms, styrene, vinyl esters or butadiene. The modification is described, for example, in DE-A-1 953 348, EP-A-0 167 188, EP-A-0 189 945 and EP-A-0 308 115. The monomers contain one or more olefinic double bonds. In addition the monomers may contain functional groups such as hydroxyl, epoxy, methylol or acetoacetoxy groups.

10

When using the PU dispersions as coating compositions, they are either used alone or in combination with other aqueous binders. Suitable aqueous binders include polyester, polyacrylate, polyepoxide or polyurethane polymers. The PU dispersions may also be used in combination with radiation-curable binders, such as those described, for example, in EP-A-0 753 531. It is also possible to blend the PU dispersions of the invention with other anionic or nonionic dispersions, such as polyvinyl acetate, polyethylene, polystyrene, polybutadiene, polyvinyl chloride, polyacrylate and copolymer dispersions.

20

The polyurethane-polyurea dispersions of the invention are also suitable for preparing aqueous sizing systems or adhesive systems.

25

Examples of suitable substrates include woven and non-woven textiles, leather, paper, hard fiber, straw, paper-like materials, wood, glass, plastics, ceramic, stone, concrete, bitumen, porcelain, metals or glass fibers. Preferred substrates are textiles, leather, plastics, metallic substrates or mineral substrates, more preferably textiles and leather.

30

The PU dispersions of the invention are stable, storable and transportable and can be processed at any desired subsequent time. They can be cured at relatively low

- 18 -

temperatures of 120 to 150°C within 2 to 3 minutes to give coatings which have, in particular, very good wet bond strengths.

Depending on the selected chemical composition and urethane group content, coatings having different properties are obtained. Thus it is possible to obtain soft tacky coats, thermoplastic and rubber-elastic products having varying degrees of hardness, up to and including glass-hard thermosets. The hydrophilicity of the products may also fluctuate within certain limits. The elastic products can be processed thermoplastically at relatively high temperatures of 100 to 180°C, if they have not been chemically crosslinked.

Due to their excellent foamability and their good abrasion resistance, scratch resistance, crease resistance and resistance to hydrolysis, the PU dispersions of the invention are particularly suitable for applications in the fields of upholstered furniture, workplace protection and automotive interior equipment, and also for producing very stable, high foam layers in only one coat, which are otherwise obtainable only with solvent-borne high solids coating compositions.

The present invention also relates to the use of the PU dispersions in the fields of upholstered furniture, workplace protection and automotive interior equipment and also for producing high foam layers in only one coat.

EXAMPLES:

Unless indicated otherwise, all percentages are to be understood as being percents by weight.

Constituents and abbreviations used:

Diaminosulphonate: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (45% in water)

The solids contents were determined in accordance with DIN EN ISO 3251.

NCO contents, unless expressly mentioned otherwise, were determined volumetrically in accordance with DIN EN ISO 11909.

5

The properties of PU dispersions were determined on free films produced as follows:

10 A film applicator containing two polished rolls, which can be set an exact distance apart, has a release paper inserted into it ahead of the back roll. The distance between the paper and the front roll was adjusted using a feeler gauge. This distance corresponded to the film thickness (wet) of the resulting coating, and was adjusted to the desired add-on of each coat. Coating can also be carried out consecutively in two or more coats.

15

When applying the individual coats the products (aqueous formulations were adjusted beforehand to a viscosity of 4500 mPa.s by the addition of ammonia/polyacrylic acid) were poured onto the nip between the paper and the front roll, the release paper was pulled away vertically downwards, and the
20 corresponding film was formed on the paper. When two or more coats were applied, each individual coat was dried and the paper was reinserted.

The modulus at 100% elongation was determined in accordance with DIN 53504 on films > 100 µm thick.

25

The average particle sizes (the figure reported is the number average) of the PU dispersions were determined by means of laser correlation spectroscopy (instrument: Malvern Zetasizer 1000, Malvern Instr. Limited).

30 The particle size distributions were determined by the method of analytical ultracentrifugation, which is described in the following literature:

1. W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 250 (1972) 782
2. H.G. Müller, Colloid Polym. Sci. 267 (1989) 1113

The distributions obtained were mass distributions.

- 5 The charge ratios of the dispersions were determined by conductometric titration. A dispersion diluted with water was acidified with HCl ($c(\text{HCl})$ typically 0.1 N) (to a pH of approximately 3; this was usually achieved by an addition of 2.5 ml of 0.1 N hydrochloric acid) and titrated with NaOH ($c(\text{NaOH})$ typically 0.05 N, not more than 10 mL) following addition of a nonionic stabilizer (5% Brij 96
- 10 solution) (titrator: Mettler DL21, sample changer: Mettler Rondo 80, volume to be titrated: 80-90 mL).

- The conductivity determined during the titration and the pH (pH electrode: Schott H61, conductivity electrode: WTW LTA/KS) produced a characteristic curve
- 15 from which it was possible to calculate the degree of dissociation as a function of pH. Titration took place of the acid groups employed and the neutralizing agent employed (in this case DMEA) and other weakly acidic and basic groups that were formed during dispersion preparation. The groups determined were located on the particle surface or in the liquid phase; "hidden" charges, in the interior of
- 20 the particle, were not titrated. The amount of charge of the dispersion, determined in this way, was referred to as total charge in the results shown at the front. When the dispersions were treated with an ion exchanger prior to titration, the charge groups were separated off in the liquid phase. Conductometric titration then provided the amount of weakly acidic and basic groups on the particle surface
- 25 (known as surface charge).

The viscosities were determined in accordance with DIN EN ISO 3219/A3 at a temperature of 23°C.

Example 1: Comparative example, PU dispersion (component I)

Impranil® DLN: an anionic hydrophilic monomodal PU dispersions based on polyester, having a solids content of 40% and an average particle size of 100-
5 300 nm, Bayer AG, Leverkusen, DE.

Example 2:

2210.0 g of a difunctional polyester polyol prepared from adipic acid, neopentyl
10 glycol and hexanediol (number average molecular weight 1700 g/mol, OH no. 66)
were heated to 65°C. Subsequently, at 65°C, over the course of 5 minutes, a
mixture of 195.5 g of hexamethylene diisocyanate and 258.3 g of isophorone
diisocyanate was added and the mixture was stirred at 100°C until the theoretical
NCO content of 3.24% was reached. The finished prepolymer was dissolved with
15 4800 g of acetone at 50°C and then a solution of 29.7 g of ethylene diamine,
95.7 g of diaminosulphonate and 602 g of water was metered in over the course of
5 minutes. The subsequent stirring time was 15 minutes. Thereafter, over the
course of 20 minutes, dispersion took place by the addition of 1169 g of water.
This was followed by removal of the solvent by vacuum distillation, to give a
20 storage stable bimodal PU dispersion having a solids content of 60%. The solids
fraction of the dispersion was composed of 31% of a fine fraction and 69% of a
coarse fraction. The maximum of the fine fraction in the particle size distribution
was 59 nm; the maximum of the coarse fraction was 385 nm. The dispersion
particles of the fine fraction had particle sizes between 20 nm and 160 nm. The
25 particles of the coarse fraction had particle sizes between 175 nm and 625 nm.
The viscosity of the dispersion was 196 mPa.s.

The dispersion was separated by ultracentrifugation into a coarse fraction and a
fine fraction. The total surface charge of the fine fraction was 77 µeq/g resin
30 solids. The total surface charge of the coarse fraction was 35 µeq/g resin solids.

- 22 -

Example 3:

500.0 g of a difunctional polyester polyol prepared from phthalic acid and 1,6-hexanediol (number average molecular weight 2000 g/mol, OH no. 56) were
5 heated to 65°C. Subsequently, at 65°C, over the course of 5 minutes, a mixture of 37.6 g of hexamethylene diisocyanate and 49.7 g of isophorone diisocyanate was added and the mixture was stirred at 100°C until the theoretical NCO content of 2.82% was reached. The finished prepolymer was dissolved with 1060 g of acetone at 50°C and then a solution of 4.4 g of ethylenediamine, 27.6 g of
10 diaminosulphonate and 136.3 g of water was metered in over the course of 5 minutes. The subsequent stirring time was 15 minutes. Thereafter, over the course of 20 minutes, dispersion took place by the addition of 251.2 g of water. This was followed by removal of the solvent by vacuum distillation, to give a storage stable bimodal PU dispersion having a solids content of 59.8%. The solids
15 fraction of the dispersion was composed of 35% of a fine fraction and 65% of a coarse fraction. The maximum of the fine fraction in the particle size distribution was 133 nm; the maximum of the coarse fraction was 675 nm. The dispersion particles of the fine fraction had particle sizes between 50 nm and 250 nm. The particles of the coarse fraction had particle sizes between 300 nm and 1000 nm.
20 The viscosity of the dispersion was 119 mPa.s.

The dispersion was separated by ultracentrifugation into a coarse fraction and a fine fraction. The total surface charge of the fine fraction was 120 µeq/g resin solids. The total surface charge of the coarse fraction was 80 µeq/g resin solids.

25

Example 4:

2159.6 g of a difunctional polyester polyol prepared from adipic acid, neopentyl glycol and hexanediol (number average molecular weight 1700 g/mol, OH no. 66)
30 and 72.9 g of a monofunctional polyether based on ethylene oxide/propylene oxide (70/30) (number average molecular weight 2250 g/mol, OH number 25 mg

- 23 -

KOH/g) were heated to 65°C. Subsequently, at 65°C, over the course of 5 minutes, a mixture of 241.8 g of hexamethylene diisocyanate and 320.1 g of isophorone diisocyanate was added and the mixture was stirred at 100°C until the theoretical NCO content of 4.79% was reached. The finished prepolymer was dissolved with 5 4990 g of acetone at 50°C and then a solution of 187.1 g of isophoronediamine and 322.7 g of acetone was metered in over the course of 2 minutes. The subsequent stirring time was 5 minutes. Thereafter, over the course of 5 minutes, a solution of 63.6 g of diaminosulphonate, 6.5 g of hydrazine hydrate and 331.7 g of water was metered in. Dispersing took place by the addition of 1640.4 g of water. 10 This was followed by removal of the solvent by vacuum distillation to give a storage stable bimodal PU dispersion having a solids content of 58.9%. The solids fraction of the dispersion was composed of 36% of a fine fraction and 64% of a coarse fraction. The maximum of the fine fraction in the particle size distribution was 65 nm; the maximum of the coarse fraction was 415 nm. The dispersion 15 particles of the fine fraction had particle sizes between 20 nm and 175 nm. The particles of the coarse fraction had particle sizes between 200 nm and 800 nm. The viscosity of the dispersion was 32 mPa.s.

The dispersion was separated by ultracentrifugation into a coarse fraction and a 20 fine fraction. The total surface charge of the fine fraction was 83 µeq/g resin solids. The total surface charge of the coarse fraction was 23 µeq/g resin solids.

Example 5:

25 2100.0 g of a difunctional polycarbonate polyol prepared from 1,6-hexanediol (number average molecular weight 2000 g/mol, OH no. 56) and 84.4 g of a monofunctional polyether prepared from ethylene oxide/propylene oxide (70/30) (number average molecular weight 2250 g/mol, OH number 25 mg KOH/g), 55.4 g of neopentyl glycol and 36.7 g of dimethylolpropionic acid were heated to 30 75°C. Subsequently, at 75°C, over the course of 5 minutes, a mixture of 636.2 g of Desmodur W and 106.1 g of isophorone diisocyanate was added and the mixture

- 24 -

was stirred at 100°C until the theoretical NCO content of 2.9% was reached. The finished prepolymer was dissolved with 5360 g of acetone at 50°C and neutralized with 27.0 g of triethylamine. Subsequently, a solution of 22.6 g of diethylenetriamine, 23.9 g of hydrazine hydrate and 166 g of water was metered in over the course of 5 minutes. The subsequent stirring time was 15 minutes. Dispersing took place by the addition of 1863 g of water over the course of 20 minutes. This was followed by removal of the solvent by vacuum distillation, to give a storage stable bimodal PU dispersion having a solids content of 60.1%. The solids fraction of the dispersion was composed of 33% of a fine fraction and 67% of a coarse fraction. The maximum of the fine fraction in the particle size distribution was 63 nm; the maximum of the coarse fraction was 493 nm. The dispersion particles of the fine fraction had particle sizes between 10 nm and 200 nm. The particles of the coarse fraction had particle sizes between 200 nm and 1000 nm. The viscosity of the dispersion was 266 mPa.s.

The dispersion was separated by ultracentrifugation into a coarse fraction and a fine fraction. The total surface charge of the fine fraction was 360 µeq/g resin solids. The total surface charge of the coarse fraction was 30 µeq/g resin solids.

Table 1: Mechanical properties

Example	100% modulus [MPa]	Tensile strength [MPa]	Breaking elongation [%]
1 (comparative)	2.0	20	700
2 (inventive)	1.0	14	1300
3 (inventive)	1.2	13	1200
4 (inventive)	3.0	26	1300
5 (inventive)	4.3	43	660

- 25 -

Based on the data set forth in Table 1, the coatings produced from the PU dispersions of the invention exhibit improved mechanical properties when compared with the prior art coatings.

- 5 Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

- 26 -

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An aqueous polyurethane-polyurea dispersion having two discrete maxima in the particle size distribution, characterized in that the maximum of the fine fraction is between 51 and 150 nm and the maximum of the coarse fraction is between 160 and 700 nm.
5
2. The aqueous polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1 wherein the polyurethane particles of the fine fraction have a particle size between 5 and 300 nm.
10
3. The aqueous polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1 wherein the polyurethane particles of the fine fraction have a particle size between 10 and 275 nm.
15
4. The aqueous polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1 wherein the polyurethane particles of the coarse fraction have a particle size between 125 and 1250 nm.
- 20 5. The aqueous polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1 wherein the polyurethane particles of the coarse fraction have a particle size between 160 and 1000 nm.
6. The aqueous polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1 wherein the dispersion contains 10 to 50% by weight of a fine fraction 50 to 90% by weight of a coarse fraction, wherein the sum of the weight fractions of the fine fraction and the coarse fraction add up to 100% by weight.
25
7. The aqueous polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1 wherein the solids content is between 50% and 70% by weight.
30

- 27 -

8. The aqueous polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1 wherein the solids content is between 55% and 65% by weight.
9. The aqueous polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1 wherein the viscosity is 1 to 1500 mPa.s.
10. The aqueous polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1 wherein the dispersion does not contain an external emulsifier.
11. A process for preparing the polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1 which comprises reacting at an equivalent ratio of isocyanate groups to isocyanate-reactive groups of 1.0 to 3.5, components selected from
- I.1) polyisocyanates,
 - I.2) polyols having number average molecular weights of 200 to 8000 g/mol,
 - I.3) low molecular weight compounds having a number average molecular weight of 62 to 400 and containing in total two or more hydroxyl and/or amino groups,
 - I.4) compounds containing one hydroxyl or amino group,
 - I.5) isocyanate-reactive, ionic or potential ionic hydrophilic compounds, and
 - I.6) isocyanate-reactive, nonionic hydrophilic compounds,
- to form an isocyanate-functional prepolymer free of urea groups, and subsequently reacting the remaining isocyanate groups with chain extension or chain termination before, during or after dispersing in water, wherein the amount of $=N^+=$, $=S^+$ -, $-COO^-$ or $-SO_3^-$ or PO_3^{2-} groups is 0.1 to 15 milliequivalent per 100 g of resin solids, with amino-functional compounds selected from I.3) to I.6) at an equivalent ratio of amino groups to free isocyanate groups of 40% to 150%.
12. A coating composition comprising the polyurethane-polyurea dispersion of Claim 1.
13. A coated substrate prepared from the coating composition of Claim 12.
14. The coated substrate of Claim 13 wherein the substrate is a textile or leather.

HIGH-SOLIDS POLYURETHANE-POLYUREA DISPERSIONS**ABSTRACT OF THE DISCLOSURE**

An object of the present invention is to provide polyurethane-polyurea (PU) dispersions which combine a high solids content with low viscosity and which are not stabilized via external emulsifiers.

The present invention relates to aqueous polyurethane-polyurea dispersions having two discrete maxima in the particle size distribution, wherein the maximum of the fine fraction is between 51 and 150 nm and the maximum of the coarse fraction is between 160 and 700 nm.