



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 27 477 T2 2005.10.27**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 968 239 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08G 18/08**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 27 477.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/05141**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 911 693.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/041552**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.03.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **24.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **10.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.10.2005**

(30) Unionspriorität:

**39194 P                      17.03.1997                      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**JAKUBOWSKI, J., James, Midland, US; PATE, E.,  
James, Sanford, US; WILLKOMM, R., Wayne, Lake  
Jackson, US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHANLATEX**

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

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latizes aus einer einen hohen Anteil an innerer Phase aufweisenden Emulsion eines Urethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymers.

**[0002]** Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latizes werden im allgemeinen hergestellt durch Kettenverlängerung des Reaktionsprodukts eines organischen Diisocyanats und einer organischen Verbindung mit zwei aktiven Wasserstoffatomen wie zum Beispiel Polyalkylenetherglycolen, Poly(alkylenether-alkylenthioether)glycolen, Alkydharzen, Polyestern und Polyesteramiden. Das Diisocyanat wird in einem stöchiometrischen Überschuß verwendet, so daß das Reaktionsprodukt, das auch als Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymer bezeichnet wird, endständige Isocyanatgruppen aufweist. Das Vorpolymer wird normalerweise in Gegenwart eines Lösemittels hergestellt. Beispiele für Polyurethanvorpolymer-Präparate sind unter anderem beschrieben in den US-Patenten Nr. 3,178,310, 3,919,173, 4,442,259, 4,444,976 und 4,742,095.

**[0003]** Das US-Patent Nr. 3,294,724 offenbart die Herstellung eines filmbildenden Urethanlatex durch Kettenverlängerung des endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Vorpolymers mit einer Piperazinverbindung. Zunächst wird das Vorpolymer hergestellt durch Umsetzen eines Polyalkylenetherglycols mit einem Diisocyanat. Es wird dann eine Vorpolymeremulsion gebildet, woraufhin eine in kaltem Wasser gelöste Piperazinverbindung unter Rühren der Emulsion zugesetzt wird, um einen stabilen kettenverlängerten Latex zu bilden. Ein Lösemittel wie zum Beispiel Toluol oder Cyclohexanon wird entweder in dem Schritt zur Bildung des Vorpolymers oder in dem Schritt der Kettenverlängerung verwendet.

**[0004]** Der Feststoffgehalt eines typischen Polyurethanlatex liegt im allgemeinen im Bereich von 30 bis 40 Gew.-%. Das US-Patent Nr. 4,742,095 beschreibt zum Beispiel die Herstellung eines Polyurethanlatex mit einem Feststoffgehalt von sogar 41 Gew.-%. Um die Transportkosten und Trocknungszeiten zu minimieren, ist es wünschenswert, einen Polyurethanlatex herzustellen, der den Feststoffgehalt maximiert, ohne daß man auf zusätzliche Mittel der Konzentration wie zum Beispiel das Verdampfen von Wasser zurückgreifen muß.

**[0005]** Es wäre vorteilhaft, einen Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex im wesentlichen ohne irgendwelche zusätzlichen organischen Lösemittel herzustellen. Ferner wäre es von Vorteil, einen solchen Latex mit einer kontrollierten Teilchengröße und einer engen Teilchengrößenverteilung herzustellen. Schließlich wäre es wünschenswert, einen Polyurethan-Latex herzustellen, der einen Feststoffgehalt von mindestens 45 Gew.-% hat. Ein solcher Latex wäre besonders nützlich als Teppichrücken.

**[0006]** In einer Ausgestaltung handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex mit den folgenden Schritten:

- a) durch ein kontinuierliches Verfahren wird aus einem Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymer eine Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase, wobei die disperse Phase 0,74 bis 0,99 Vol-% der Zusammensetzung ausmacht, in Gegenwart von Wasser und einer emulgierenden und stabilisierenden Menge eines Tensids hergestellt; und
- b) die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase wird unter Bedingungen, unter denen ein Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex gebildet wird, mit einem kettenverlängernden Reagens in Kontakt gebracht;

wobei das Vorpolymer hergestellt wird, indem eine organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von nicht weniger als 500 Dalton und mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen mit genügend Polyisocyanat in Kontakt gebracht wird, und zwar unter solchen Bedingungen, die sicherstellen, daß das Vorpolymer mindestens zwei endständige Isocyanatgruppen aufweist.

**[0007]** In einer weiteren Ausgestaltung handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex mit den folgenden Schritten: a) ein wäßriger Strom mit einer Fließgeschwindigkeit  $R_1$  und ein Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymerstrom mit einer Fließgeschwindigkeit  $R_2$  werden kontinuierlich und in Gegenwart einer emulgierenden und stabilisierenden Menge eines Tensids in eine Dispergiervorrichtung eingeleitet; b) die vereinigten Ströme werden mit einem ausreichenden Betrag an Scherung zu einer Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase gemischt; und c) die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase wird mit Wasser und einem kettenverlängernden Reagens gemischt, um einen Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex zu bilden; wobei  $R_2:R_1$  dergestalt ist, daß die Polydispersität der Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase nicht größer ist als 3 bzw. die volumengewichtsmittelte Teilchengröße nicht größer ist als 2  $\mu\text{m}$ .

**[0008]** In einer weiteren Ausgestaltung handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex mit den folgenden Schritten: a) ein Strom, der einen stöchiometrischen Überschuß eines Polyisocyanats enthält, wird zusammen mit einem Strom, der eine organische Verbindung mit hohem Molekulargewicht und mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen enthält, in einen statischen oder einen aktiven Mischer unter Bedingungen eingeleitet, unter denen ein Polyurethanvorpolymer gebildet wird, das mindestens zwei endständige Gruppen aufweist; b) es wird eine Emulsion des Vorpolymer gebildet, indem ein Strom, der das Vorpolymer enthält, mit einem Strom, der Wasser enthält, in Gegenwart einer emulgierenden und stabilisierenden Menge eines Tensids vereinigt wird; und c) ein Strom der Emulsion wird mit einem Strom eines kettenverlängernden Reagens unter Bedingungen in Kontakt gebracht, unter denen ein Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex gebildet wird.

**[0009]** [Fig. 1](#) ist ein Profil der volumengemittelten Teilchengröße in Mikrometer (I) und der Polydispersität (II) einer mit linearem Natriumdodecylbenzolsulfonat stabilisierten Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase in Abhängigkeit von den zur Herstellung der Emulsion verwendeten Fließgeschwindigkeiten des Urethanvorpolymer im Vergleich zu Wasser (III).

**[0010]** Der Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex wird hergestellt durch Umsetzen eines Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymer mit einem kettenverlängernden Reagens in einem wäßrigen Medium und in Gegenwart einer stabilisierenden Menge eines Tensids. Das Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymer kann nach jedem geeigneten Verfahren wie zum Beispiel nach den in der Technik wohl bekannten Verfahren hergestellt werden. Das Vorpolymer wird vorteilhafterweise hergestellt, indem eine organische Verbindung mit hohem Molekulargewicht, die mindestens zwei aktive Wasserstoffatome aufweist, mit genügend Polyisocyanat in Kontakt gebracht wird, und zwar unter solchen Bedingungen, die sicherstellen, daß das Vorpolymer mindestens zwei endständige Isocyanatgruppen aufweist.

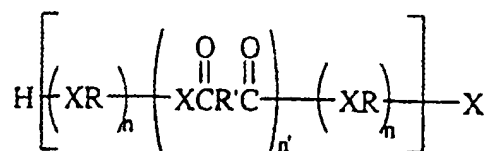
**[0011]** Das Polyisocyanat ist vorzugsweise ein organisches Diisocyanat und kann aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch oder eine Kombination davon sein. Repräsentative Beispiele für Diisocyanate, die sich zur Herstellung des Vorpolymer eignen, umfassen jene, die in dem US-Patent Nr. 3,294,724, Spalte 1, Zeilen 55 bis 72, und Spalte 2, Zeilen 1 bis 9 sowie in dem US-Patent Nr. 3,410,817, Spalte 2, Zeilen 62 bis 72, und Spalte 3, Zeilen 1 bis 24, offenbart sind. Bevorzugte Diisocyanate umfassen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, Isophorondiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Hexamethylendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan und 2,4-Toluoldiisocyanat oder Kombinationen davon. Mehr bevorzugte Diisocyanate sind 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan. Am meisten bevorzugt ist 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

**[0012]** Im vorliegenden Zusammenhang bezeichnet der Begriff "aktive Wasserstoffgruppe" eine Gruppe, die mit einer Isocyanatgruppe reagiert, um eine Harnstoffgruppe, eine Thioharnstoffgruppe oder eine Urethangruppe zu bilden, wie durch die allgemeine Reaktion veranschaulicht:



wobei X O, S, NH oder N ist und R und R' Verbindungsgruppen sind, die aliphatisch, aromatisch oder cycloaliphatisch oder Kombinationen davon sein können. Die organische Verbindung mit hohem Molekulargewicht und mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen hat ein Molekulargewicht von nicht weniger als 500 Dalton.

**[0013]** Die organische Verbindung mit hohem Molekulargewicht und mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen kann ein Polyol, ein Polyamin, ein Polythiol oder eine Kombinationen von Aminen, Thiolen und Ethern enthaltende Verbindung sein. Vorzugsweise ist die organische Verbindung mit hohem Molekulargewicht und mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen ein Diol, ein Diamin, ein Dithiol, ein Alkoholamin, ein Thiolamin oder ein Alkoholthiol und hat ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von nicht weniger als 500. Vorzugsweise ist die organische Verbindung mit hohem Molekulargewicht und mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen ein Polyalkylenglycolether oder Thioether oder Polyesterpolyol oder Polythiol mit der allgemeinen Formel:



wobei jedes R unabhängig voneinander ein Alkylenrest ist; R' ein Alkylen- oder Arylenrest ist; jedes X unabhängig voneinander S oder O ist, vorzugsweise O; n eine positive ganze Zahl ist; und n' eine nichtnegative ganze Zahl ist mit der Bedingung, daß n und n' so groß sind, daß die Verbindung ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von nicht weniger als 500 Dalton hat, mehr bevorzugt nicht weniger als 750 Dalton und am meisten bevorzugt nicht weniger als 1000 Dalton. Vorzugsweise beträgt das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Polyalkylenglycols nicht mehr als 20.000 Dalton, mehr bevorzugt nicht mehr als 10.000 Dalton, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 5000 Dalton und am meisten bevorzugt nicht mehr als 3000 Dalton. Die Polyalkylenetherglycole und Polyesterpolyole werden bevorzugt. Repräsentative Beispiele für Polyalkylenetherglycole sind Polyethylenetherglycole, Poly-1,2-propylenetherglycole, Polytetramethylenetherglycole, Poly-1,2-dimethylethylenetherglycole, Poly-1,2-butylenetherglycol und Polydecamethylenetherglycole. Bevorzugte Polyesterpolyole umfassen Polybutylenadipat und Polyethylenterephthalat.

**[0014]** Eine geringe Menge einer niedermolekularen Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen kann zusammen mit der organischen Verbindung mit hohem Molekulargewicht, die mindestens zwei aktive Wasserstoffatome aufweist, zugesetzt werden, um die Zugfestigkeit des resultierenden Polymers zu erhöhen. Das Molekulargewicht der niedermolekularen Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen liegt im Bereich von 62 Dalton bis 400 Dalton, und sie umfaßt Diole, Dithiole, Diamine, Alkoholamine, Alkoholthiole und Aminthiole. Diole einschließlich Diethylenglycol, Ethylenglycol und Dipropylenglycol werden bevorzugt. Der Anteil der organischen Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht wird vorzugsweise in einer ausreichenden Menge zugesetzt, um die Zugfestigkeit des resultierenden Polymers in vorteilhafter Weise zu erhöhen. Mehr bevorzugt beträgt der Anteil der niedermolekularen organischen Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen nicht weniger als 0,5 Gew.-%, am meisten bevorzugt nicht weniger als 1 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen; und mehr bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen.

**[0015]** Vorzugsweise ist das Verhältnis NCO:XH, wobei X O oder S und vorzugsweise O ist, nicht kleiner als 1,1:1, mehr bevorzugt nicht kleiner als 1,2:1 und vorzugsweise nicht größer als 5:1.

**[0016]** Das Polurethanvorpolymer kann durch einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Prozeß nach Verfahren wie sie in der Technik wohlbekannt sind hergestellt werden. Zum Beispiel kann ein stöchiometrischer Überschuß eines Diisocyanats und eines Polyols in getrennten Strömen in einen statischen oder einen aktiven Mischer eingeleitet werden, vorzugsweise in Gegenwart einer aktivierenden Menge eines zinnorganischen Katalysators wie zum Beispiel Zinn(II)-octoat und bei einer für die kontrollierte Umsetzung der Reagentien geeigneten Temperatur, normalerweise von 40°C bis 100°C. Die Umsetzung wird im wesentlichen bis zum Ende in einem Kolbenstromreaktor durchgeführt, um das Vorpolymer zu bilden. Wenn die Umsetzung im wesentlichen beendet ist, kann die Temperatur des Vorpolymer für die Bildung der Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase eingestellt werden.

**[0017]** Die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase kann nach jedem geeigneten Verfahren, zum Beispiel nach den in der Technik wohlbekannten Verfahren, hergestellt werden. (Siehe zum Beispiel das US-Patent Nr. 5,539,021, Spalte 1, Zeilen 9 bis 45). Bei dem Prozeß der vorliegenden Erfindung ist die Temperatur, bei der die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase hergestellt wird, unkritisch; es kann jedoch in einigen Fällen wünschenswert sein, die Emulsion bei Temperaturen unter der Umgebungstemperatur herzustellen, weil Wasser langsam mit Diisocyanatgruppen reagiert, um Amine und CO<sub>2</sub> zu bilden, und es vorteilhaft sein kann, die vorzeitige Umsetzung von Wasser und dem Vorpolymer zu unterdrücken. Ferner hängt die bevorzugte Temperatur zur Herstellung der Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase von der Verweilzeit ab, d.h. der Zeit zwischen der Bildung der Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase und dem Kontakt der Emulsion mit dem kettenverlängernden Reagens. Im allgemeinen kann man sagen, je kürzer die Verweilzeit, umso größer die Flexibilität bei der Wahl der Temperatur.

**[0018]** Bei einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung der Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase wird ein das Vorpolymer enthaltender fließender Strom mit einem Wasser enthaltenden fließenden Strom mit genügend Scherung vereinigt, um die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase zu bilden. Eine emulgierende und stabilisierende Menge eines Tensids ist ebenfalls vorhanden, entweder in dem das Vorpolymer

lymer enthaltenden Strom oder in dem das Wasser enthaltenden Strom oder in einem separaten Strom. Die relativen Fließgeschwindigkeiten des das Vorpolymer enthaltenden Stroms ( $R_2$ ) und des das Wasser enthaltenden Stroms ( $R_1$ ) sind vorzugsweise dergestalt, daß die Polydispersität der Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase (das Verhältnis des volumengemittelten Durchmessers und des zahlengemittelten Durchmessers der Teilchen oder Tröpfchen bzw.  $D_v/D_n$ ) nicht größer ist als 5, mehr bevorzugt nicht größer als 3, mehr bevorzugt nicht größer als 2, mehr bevorzugt nicht größer als 1,5 und am meisten bevorzugt nicht größer als 1,3; bzw. die volumengemittelte Teilchengröße ist nicht größer als 2  $\mu\text{m}$ , mehr bevorzugt nicht größer als 1  $\mu\text{m}$ , mehr bevorzugt nicht größer als 0,5  $\mu\text{m}$  und am meisten bevorzugt nicht größer als 0,3  $\mu\text{m}$ . Ferner wird die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase vorzugsweise in einem kontinuierlichen Prozeß ohne Phasenumkehr oder schrittweise Verteilung einer inneren Phase in eine äußere Phase hergestellt.

**[0019]** Das Tensid wird manchmal als Konzentrat in Wasser verwendet. In diesem Fall wird zunächst vorteilhafterweise ein das Tensid enthaltender Strom mit einem das Vorpolymer enthaltenden Strom vereinigt, um eine Vorpolymer/Tensid-Mischung zu bilden. Wenngleich eine Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase in diesem einzigen Schritt hergestellt werden kann, sollte vorzugsweise ein das Vorpolymer und das Tensid enthaltender Strom mit einem Wasserstrom vereinigt werden, um das Tensid zu verdünnen und eine Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase zu erzeugen.

**[0020]** Anhand von [Fig. 1](#) wird das Profil der Polydispersität und der volumengemittelten Teilchengröße des mit 1 % Tensid RHODACAL™ LDS-22 (Natriumdodecylbenzolsulfonat, ein Warenzeichen von Rhône Poulenc) hergestellten Vorpolymer der Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase veranschaulicht. Der Bereich, wo das Verhältnis der Fließgeschwindigkeiten von Öl und Wasser ( $R_2:R_1$ ) im Bereich von 5:1 bis 9,2:1 liegt, stellt den bevorzugten Betriebsbereich von  $R_2:R_1$  für das gegebene Vorpolymer (hergestellt durch Umsetzen von 30 Gew.-% einer 50:50-Mischung von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit 70 Gew.-% eines Polypropylenoxiddiols mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 2000) und die Art und Menge des verwendeten Tensids dar.

**[0021]** Wenn die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase unter Verwendung von 3 Gew.-% des Tensids DeSULF™ TLS-40 (der Wirkstoff ist Triethanolaminlaurylsulfat, ein Warenzeichen von DeForest Enterprise, Inc.) hergestellt wird, liegt das bevorzugte Verhältnis  $R_2:R_1$  im Bereich von 5:1 bis 8:1. Wenn es sich bei dem Tensid um 3 Gew.-% des Tensids DeSULF™ DBS-60T (der Wirkstoff ist Triethanolamindodecylbenzolsulfonat, ein Warenzeichen von DeForest Enterprise, Inc.) handelt, liegt das bevorzugte Verhältnis  $R_2:R_1$  im Bereich von 3,5:1 bis 6:1.

**[0022]** Ein externes Tensid, das kationisch, anionisch oder nichtionisch sein kann, wird vorzugsweise verwendet, um die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase herzustellen. Geeignete Tensidklassen sind unter anderem Sulfate von ethoxylierten Phenolen wie zum Beispiel Poly(oxy-1,2-ethandiyl) $\alpha$ -sulfo- $\alpha$ (nonylphenoxy)ammoniumsalz; Alkalimetallfettsäuresalze wie zum Beispiel Alkalimetalloleate und -stearate; nichtionische Polyoxyalkylenverbindungen wie zum Beispiel Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polybutylenoxid und Copolymere derselben; Alkoholalkoxylate; ethoxylierte Fettsäureester und Alkylphenoletoxylate; Alkalimetall-Laurylsulfate; Aminlaurylsulfate wie zum Beispiel Triethanolaminlaurylsulfat; quartäre Ammoniumtenside; Alkalimetallalkylbenzolsulfonate wie zum Beispiel verzweigte und lineare Natriumdodecylbenzolsulfonate; Aminoalkylbenzolsulfonate wie zum Beispiel Triethanolamindodecylbenzolsulfonat; anionische und nichtionische Fluorkohlenstofftenside wie zum Beispiel fluoriierte Alkylester und Alkalimetallperfluoralkylsulfonate; siliciumorganische Tenside wie zum Beispiel modifizierte Polydimethylsiloxane; und Alkalimetallseifen modifizierter Harze. Wenn das Vorpolymer selbstemulgierend ist, da es emulgierende nichtionische, kationische oder anionische Gruppen enthält, dann kann ein externes Tensid notwendig sein oder nicht.

**[0023]** Im allgemeinen ergeben höhere Tensidkonzentrationen Teilchen mit kleinerem Durchmesser, aber Tensidkonzentrationen, die zu hoch sind, haben im allgemeinen schädliche Auswirkungen auf die Eigenschaften von Produkten wie zum Beispiel aus einer Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase hergestellten Filmen. Ein Durchschnittsfachmann kann die entsprechende Tensidkonzentration für den speziellen Verwendungszweck ohne weiteres ermitteln.

**[0024]** Wenngleich es möglich ist, zunächst das Vorpolymer in einem Lösemittel für das Vorpolymer zu lösen, bevor die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase gebildet wird, sollte die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase vorzugsweise im wesentlichen ohne Lösemittel, mehr bevorzugt ganz ohne Lösemittel hergestellt werden. Im vorliegenden Zusammenhang bedeutet der Begriff "im wesentlichen ohne Lösemittel", daß ein Lösemittel für das Vorpolymer nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, mehr bevorzugt nicht mehr als 1 Gew.-% und am meisten bevorzugt nicht mehr als 0,1 Gew.-% der Emulsion mit

einem hohen Anteil an innerer Phase darstellt, bezogen auf das Gewicht des Vorpolymers und des Lösemittels.

**[0025]** Die Aufnahme eines Lösemittels führt oft zu einer unnötigen Verteuerung der Herstellung des Endprodukts. Darüberhinaus ist auch das Entfernen des Lösemittels, wenn dies notwendig ist, um akzeptable physikalische Eigenschaften des Produkts zu erhalten, ein teurer sowie zeitraubender Schritt. Ein bevorzugtes Verfahren der vorliegenden Erfindung stellt also einen Fortschritt in der Technik der Herstellung von Polyurethan-Latizes dar.

**[0026]** Ein Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Polymer wird hergestellt, indem die einen hohen Anteil an innerer Phase aufweisende Emulsion des Vorpolymers mit einem kettenverlängernden Reagens in Kontakt gebracht wird, wobei es sich um eine Verbindung handelt, die funktionelle Gruppen enthält, die mit Isocyanatgruppen reagieren, um Urethan-, Harnstoff- oder Thioharnstoffgruppen zu bilden. Kettenverlängernde Reagentien sind in der Technik wohlbekannt.

**[0027]** Die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase wird vorzugsweise zunächst mit ausreichend Wasser verdünnt, um einen Vorpolymerlatex mit einem Verhältnis von disperser Phase zu wäßriger Phase kleiner als 3:1 zu bilden. Wenngleich Wasser als Kettenverlängerungsmittel verwendet werden kann, werden zum Aufbau von Molekulargewicht auch andere Kettenverlängerungsmittel bevorzugt. Vorzugsweise sollte der Vorpolymerlatex daher mit dem bevorzugten kettenverlängernden Reagens in Kontakt gebracht werden, bevor es zu einer größeren Reaktion zwischen Wasser und dem Vorpolymer kommt. Bevorzugte kettenverlängernde Reagentien umfassen aliphatische, cycloaliphatische, aromatische Polyamine und Alkoholamine. Mehr bevorzugte kettenverlängernde Reagentien sind Alkoholmonoamine wie zum Beispiel Monoethanolamin und Diethanolamin sowie Diamine einschließlich Hydrazin, Ethylendiamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, 4,4'-Dimethylamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, 2,4-Diaminotoluol, 2,6-Diaminotoluol, Aminoethylethanolamin und Piperazin. Wasserlösliche Diamine werden am meisten bevorzugt. Piperazin ist ein Beispiel für ein äußerst bevorzugtes Kettenverlängerungsmittel.

**[0028]** Das kettenverlängernde Reagens ist vorzugsweise das begrenzende Reagens, weil es wünschenswert ist, einen Rest an kettenverlängerndem Reagens, insbesondere Diamin, in dem fertigen Latex zu vermeiden. Bei einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung des Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex wird eine wäßrige Lösung eines Diamins mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Latex des Vorpolymers (d.h. einem stöchiometrischen Überschuß von Isocyanatgruppen) in Kontakt gebracht. Nachdem das Diamin im wesentlichen vollständig umgesetzt ist, wird der resultierende Latex vorzugsweise lange genug stehen gelassen, damit die verbleibenden Isocyanatgruppen mit dem Wasser reagieren können. Der bevorzugte Latex ist ein Polyurethan/Harnstoff-Latex mit einer volumengemittelten Teilchengröße von nicht größer als 1 µm, mehr bevorzugt nicht größer als 0,5 µm und am meisten bevorzugt nicht größer als 0,4 µm, und mit einer Polydispersität, die vorzugsweise nicht größer ist als 2, mehr bevorzugt nicht größer als 1,5 und am meisten bevorzugt nicht größer als 1,3.

**[0029]** Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die volumengemittelte Teilchengröße und Polydispersität eines fertigen Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex, der nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung aus einer einen hohen Anteil an innerer Phase aufweisenden Emulsion eines Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymers hergestellt wurde, für ein gegebenes Tensid und bei einer gegebenen Tensidkonzentration insgesamt kleiner ist als die Teilchengröße und Polydispersität eines Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex, der nicht aus einer einen hohen Anteil an innerer Phase aufweisenden Emulsion eines Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymers hergestellt wurde.

**[0030]** Ferner ist es überraschend, daß ein Polyurethanlatex mit einem hohen Feststoffgehalt, der bezogen auf das Gewicht des Latex mindestens 45 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% und mehr bevorzugt mindestens 55 Gew.-% beträgt, nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden kann. Dieser Latex mit hohem Feststoffgehalt kann hergestellt werden, ohne auf das kostspielige Entfernen von Wasser aus einem verdünnten Latex zurückzugreifen.

**[0031]** Die Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latizes der vorliegenden Erfindung eignen sich für Anwendungen für Latizes mit einer kontrollierten Teilchengröße, und enge Größenverteilungen sind besonders wichtig. Solche Anwendungen umfassen Filme, Bodenbeläge und Klebstoffe, insbesondere für die Anwendung bei Teppichrücken.

**[0032]** Die folgenden Beispiele dienen lediglich der Veranschaulichung und sollen den Umfang dieser Erfin-

nung nicht einschränken. Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozent, wenn nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

**[0033]** Ein Urethan/Harnstoff-Vorpolymer wurde hergestellt durch Umsetzen von 70 Gew.-% des Polyols VORANOL™ 2120 (ein Warenzeichen der Dow Chemical Company), einem Poly(propylenoxid)polyol, mit 30 Gew.-% ISONATE™ 50 MDI (ein Warenzeichen der Dow Chemical Company; eine Mischung von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan im Verhältnis 50:50). Die folgenden Prozesse wurden bei 10°C durchgeführt. Das Vorpolymer wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 31,4 g/Minute durch ein an einem Arm eines T-Stücks angebrachtes Edelstahlrohr von 1/2 Inch (1,25 cm) zugeführt. Eine 20%ige wäßrige Lösung eines Natriumdodecylbenzolsulfonats (RHODACAL™ DS-10, ein Warenzeichen von Rhône Poulenc) wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 4,7 g/Minute durch ein am anderen Arm des T-Stücks angebrachtes Edelstahlrohr von 1/8 Inch (0,31 cm) zugeführt. Die zwei Ströme wurden zusammengeführt und durch einen statischen Mischer geführt, um eine nichtemulgierte Mischung zu bilden. Die Mischung wurde dann in ein Edelstahlrohr von 1/2 Inch (1,25 cm) eingeleitet, das an einem Arm eines am Eingang einer 70ml-Kreiselpumpe befestigten T-Stücks angebracht war. Gleichzeitig wurde Wasser mit einer Geschwindigkeit von 3,0 g/Minute durch einen Tetrafluorethylenschlauch von 1/8 Inch (0,31 cm) gepumpt, der am anderen Arm des T-Stücks angebracht war. Die zwei Ströme wurden vereinigt und unter Scherung in der mit 650 U/min arbeitenden Kreiselpumpe miteinander vermischt, um eine Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase zu bilden.

**[0034]** Die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase wurde in einer zweiten Kreiselpumpe verdünnt, indem die Emulsion in ein Edelstahlrohr von 1/2 Inch (1,25 cm) eingeleitet wurde, das an einem Arm eines an einer Kreiselpumpe befestigten T-Stücks angebracht war. Gleichzeitig wurde Wasser mit einer Geschwindigkeit von 10 g/Minute durch einen Tetrafluorethylenschlauch von 1/4 Inch (0,63 cm) gepumpt, der am anderen Arm des T-Stücks angebracht war. Die zwei Ströme wurden mit Hilfe der mit 900 U/min arbeitenden Kreiselpumpe gemischt.

**[0035]** Die Kettenverlängerung erfolgte in einer dritten Kreiselpumpe durch Einleiten der verdünnten Emulsion in ein Edelstahlrohr von 1/2 Inch (1,25 cm), das an einem Arm eines am Eingang einer Kreiselpumpe befestigten T-Stücks angebracht war.

**[0036]** Gleichzeitig wurde eine 4,2%ige wäßrige Lösung von Piperazin mit einer konstanten Geschwindigkeit von 22,0 g/Minute durch einen am anderen Arm des T-Stücks angebrachten Tetrafluorethylenschlauch von 1/4 Inch (0,63 cm) gepumpt. Die zwei Ströme wurden in der mit 650 U/min arbeitenden Kreiselpumpe gemischt. Das Produkt wurde gesammelt und über Nacht stehen gelassen, damit Wasser mit den verbleibenden Isocyanatgruppen reagieren konnte. Der resultierende stabile Poly(urethan/Harnstoff)-Latex zeigte einen Feststoffgehalt von 47,1 Gew.-%, eine volumengemittelte Teilchengröße von 0,342 µm und eine Polydispersität von 1,2, gemessen mit einem Teilchengrößenanalysator vom Typ Coulter LS 230.

#### Beispiel 2

**[0037]** Das Vorpolymer wurde hergestellt durch Kombinieren des Polyols VORANOL™ 5287 (63,35 Gew.-%, ein Warenzeichen der Dow Chemical Company), von ISONATE™ 50 MDI (33,3 Gew.-%), Diethylenglycol (1,35 Gew.-%) und Polyethylenoxidmonol mit einem Molekulargewicht von 950. Die folgenden Prozesse wurden bei Umgebungstemperatur (19°C) durchgeführt.

**[0038]** Das Vorpolymer wurde mit einer Geschwindigkeit von 32,1 g/Minute kontinuierlich durch einen an einem ersten T-Stück angebrachten ersten Arm geleitet. Das Tensid DeSULF™ DBS-60T (eine 60%ige wäßrige Lösung von Triethanolamindodecylbenzolsulfonat, ein Warenzeichen von DeForest Enterprises, Inc.) wurde mit einer Geschwindigkeit von 1,61 g/Minute durch einen ersten Arm eines zweiten T-Stücks geleitet und mit einem mit einer Geschwindigkeit von 5,5 g/Minute durch den zweiten Arm des zweiten T-Stücks fließenden Wasserstrom vereinigt. Der Vorpolymerstrom und der Wasser/Tensid-Strom wurden an dem ersten T-Stück vereinigt und durch einen statischen Mischer geleitet und dann der Einlaßöffnung einer Dispergiervorrichtung vom Typ IKA-SD 41 SUPER-DISPAX™ (ein Warenzeichen von IKA-WORKS, Inc.) zugeführt, die eine mit 1200 U/min betriebene Rotor/Stator-Vorrichtung war.

**[0039]** Die Anteile der in die Dispergiervorrichtung eingeleiteten Komponenten waren 81,9% Vorpolymer, 4,1% Tensidlösung und 14,0% Wasser. Die in der Dispergiervorrichtung gebildete Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase hatte eine volumengemittelte Teilchengröße von 0,265 µm und eine Polydispersität von

3,1, gemessen mit einem Teilchengrößenanalysator vom Typ Coulter LS130.

**[0040]** Die Kettenverlängerung erfolgte in einem Rohrmischer der Marke LIGHTNIN™ Modell 0,025 LB (ein Warenzeichen von GREEY/LIGHTNIN). Die einen hohen Anteil an innerer Phase aufweisende Emulsion aus der Dispergiervorrichtung wurde in einen an einem dritten T-Stück befestigten ersten Arm eingeleitet und mit einem durch einen zweiten Arm des dritten T-Stücks mit einer Geschwindigkeit von 5,1 g/Minute geleiteten wäßrigen Strom vereinigt. Der Ausgang der vereinigten Ströme wurde in einen Arm eines vierten T-Stücks eingeleitet, das am Eingang des Rohrmischers befestigt war. Gleichzeitig wurde eine 10%ige wäßrige Piperazinslösung mit einer konstanten Geschwindigkeit von 18,0 g/Minute (0,75 Äquivalente, bezogen auf die Isocyanatgruppen des Vorpolymers), durch den anderen Arm des vierten T-Stücks gepumpt. Die zwei Ströme wurden in dem mit 1500 U/min arbeitenden Rohrmischer gemischt. Das Produkt wurde gesammelt und über Nacht stehen gelassen, damit Wasser mit den verbleibenden Isocyanatgruppen reagieren konnte. Der resultierende stabile Poly(urethan/Harnstoff)-Latex zeigte einen Feststoffgehalt von 56,0 Gew.-%, eine volumengemittelte Teilchengröße von 0,256 µm und eine Polydispersität von 3,5, gemessen mit einem Teilchengrößenanalysator vom Typ Coulter LS230.

### Beispiel 3

**[0041]** Dasselbe allgemeine Verfahren, mit dem der Latex von Beispiel 2 hergestellt wurde, wurde wiederholt. In diesem Beispiel handelte es sich bei dem Tensid um das Tensid DeSULF™ LTS-40 (eine 40%ige wäßrige Lösung von Triethanolaminlaurylsulfat, ein Warenzeichen von DeForest Enterprises, Inc.), und die Fließgeschwindigkeiten waren 32,0 g/Minute für das Vorpolymer, 2,4 g/Minute für das Tensid und 3,5 g/Minute für Wasser. Die Anteile der Komponenten, die in die Dispergiervorrichtung eingeleitet wurden, waren 84,4% Vorpolymer, 6,3% Tensidlösung und 9,2% Wasser. Die einen hohen Anteil an innerer Phase aufweisende Emulsion hatte eine volumengemittelte Teilchengröße von 0,182 µm und eine Polydispersität von 1,6, gemessen mit einem Teilchengrößenanalysator vom Typ Coulter LS130.

**[0042]** Der wäßrige Strom, mit dem die einen hohen Anteil an innerer Phase aufweisende Emulsion verdünnt wurde, hatte eine Fließgeschwindigkeit von 4,6 g/Minute, und die Piperazinslösung wurde mit einer Geschwindigkeit von 17,9 g/Minute gepumpt. Der fertige Poly(urethan/Harnstoff)-Latex zeigte einen Feststoffgehalt von 57,0 Gew.-%, eine volumengemittelte Teilchengröße von 0,188 µm und eine Polydispersität von 1,9.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex mit den folgenden Schritten:

- a) durch ein kontinuierliches Verfahren wird aus einem Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymer eine Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase, wobei die disperse Phase 0,74 bis 0,99 Vol-% der Zusammensetzung ausmacht, in Gegenwart von Wasser und einer emulgierenden und stabilisierenden Menge eines Tensids hergestellt; und
- b) die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase wird unter Bedingungen, unter denen ein Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Latex gebildet wird, mit einem kettenverlängernden Reagens in Kontakt gebracht; wobei das Vorpolymer hergestellt wird, indem eine organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von nicht weniger als 500 Dalton und mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen mit genügend Polyisocyanat in Kontakt gebracht wird, und zwar unter solchen Bedingungen, die sicherstellen, daß das Vorpolymer mindestens zwei endständige Isocyanatgruppen aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymer ein Polyurethan-Vorpolymer ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Polyurethan-Vorpolymer hergestellt wird, indem ein stöchiometrischer Überschuß eines Polyisocyanats mit einem Polyalkylenglycolether oder einem Polyesterpolyol in Kontakt gebracht wird, wobei das Polyalkylenglycol ein Polyethylenetherglycol, ein Poly-1,2-propylenetherglycol, ein Polytetramethylenetherglycol, ein Poly-1,2-dimethylethylenetherglycol, ein Poly-1,2-butyleneetherglycol oder ein Polydecamethylenetherglycol oder eine Kombination davon ist, und wobei das Polyesterpolyol ein Polyethylenterephthalat oder ein Polybutylenadipat ist, und wobei das Polyisocyanat ein 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, p-Phenylendiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Hexamethylenendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Isophorondiisocyanat oder 2,4-Toluoldiisocyanat oder Kombinationen davon ist.



4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Tensid ein Sulfat eines ethoxylierten Phenols, ein Alkalimetall-Alkylbenzolsulfonat, ein Aminalkylbenzolsulfonat, ein Alkalimetall-Laurylsulfat, ein Aminlaurylsulfat, ein Polyoxyalkylen, ein Alkylphenoethoxylat oder ein quartäres Ammoniumtensid oder eine Kombination davon ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das kettenverlängernde Reagens Wasser enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das kettenverlängernde Reagens Monoethanolamin, Diethanolamin, Hydrazin, Aminoethylethanolamin, Ethylendiamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, 4,4'-Dimethylamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 2,4-Diaminotoluol, 2,6-Diaminotoluol oder Piperazin oder eine Kombination davon enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das kettenverlängernde Reagens eine wässrige Lösung von Piperazin ist und die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase im wesentlichen ohne ein Lösemittel hergestellt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase hergestellt wird durch die folgenden Schritte:

a) ein wässriger Strom mit einer Fließgeschwindigkeit  $R_1$  und ein Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymerstrom mit einer Fließgeschwindigkeit  $R_2$  werden kontinuierlich und in Gegenwart einer emulgierenden und stabilisierenden Menge eines Tensids in eine Dispergiervorrichtung eingeleitet; und

b) die vereinigten Ströme werden mit einem ausreichenden Betrag an Scherung zu einer Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase ohne Phasenumkehr oder schrittweise Verteilung einer inneren Phase in eine äußere Phase gemischt;

wobei  $R_2:R_1$  dergestalt ist, daß die Polydispersität der Emulsion mit einem hohen Anteil an innerer Phase nicht größer ist als 3 bzw. die volumengemittelte Teilchengröße nicht größer ist als 2  $\mu\text{m}$ .

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Polyurethan/Harnstoff/Thioharnstoff-Vorpolymer hergestellt wird durch ein kontinuierliches Verfahren des Vereinigens eines Stromes, der 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan oder 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan oder eine Kombination davon enthält, mit einem Strom, der einen Polyethylenglycolether mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von nicht mehr als 3000 Dalton und nicht weniger als 750 Dalton enthält, wobei das Tensid Natriumdodecylbenzolsulfonat ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

