(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Mai 2016 (12.05.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/071245 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) *C08G 18/38* (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/075350

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Oktober 2015 (30.10.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14191496.0 3. November 2014 (03.11.2014) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: **COHEN, Kathrin**; Windeckstrasse 44, 68163 Mannheim (DE). **HAEBERLE, Karl**; Allerheiligenstr. 15, 67346 Speyer (DE). **SCHEIDL, Helfried**; Am Tiergarten 3a, 67159 Friedelsheim (DE). **WETTACH, Henning**; Bleichstrasse 12, 69120 Heidelberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2016/071245 A1

(54) **Title**: NOVEL POLYURETHANE DISPERSIONS BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS

(54) **Bezeichnung** : NEUE POLYURETHANDISPERSIONEN AUF BASIS NACHWACHSENDER ROHSTOFFE

(57) **Abstract**: A polyurethane dispersion PUD containing at least one polyurethane P based on at least one polyisocyanate and at least one polyester polyol PES. The polyester polyol PES is based on at least one multivalent alcohol A and at least one dicarboxylic acid D and at least one multivalent alcohol A and/or at least one dicarboxylic acid D is at least partly recovered from renewable raw materials.

(57) **Zusammenfassung**: Polyurethandispersion PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P auf Basis mindestens eines Polyisocyanats und mindestens eines Polyesterpolyols PES, wobei das Polyesterpolyol PES auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basiert, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Neue Polyurethandispersionen auf Basis nachwachsender Rohstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P auf Basis mindestens eines Polyisocyanats und mindestens eines Polyesterpolyols PES, wobei das Polyesterpolyol PES auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basiert, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen PUD und deren Verwendung.

Polymere Hydroxylverbindungen wie Polyesterpolyole reagieren mit Isocyanaten zu Polyurethanen, die je nach ihren spezifischen mechanischen Eigenschaften vielfältige Einsatzmöglichkeiten finden. Insbesondere Polyesterpolyole werden aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften für hochwertige Polyurethanprodukte verwendet.

Polyurethane, die zumindest teilweise unter Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen erhalten werden, sind beispielsweise aus der WO 2011/083000 A1, der WO 2012/173911 A1 oder der WO 2010/031792 A1 bekannt.

Die Verwendung natürlicher Rohstoffe gewinnt in der Polymer-Industrie wachsende Bedeutung, da die Ausgangsprodukte mitunter kostengünstiger sind. Auch werden marktseitig zunehmend Polyurethanprodukte auf Basis nachwachsender Rohstoffe und somit zumindest teilweiser Substitution petrochemischer Rohstoffe nachgefragt.

Als natürliche Rohstoffe werden insbesondere Substanzen bezeichnet, die durch Verarbeitung aus Pflanzen, beziehungsweise Teilen von Pflanzen (oder auch Tieren), gewonnen werden. Charakteristisch für Rohstoffe aus nachwachsenden Quellen ist ein signifikant hoher Anteil des Kohlenstoff-Isotop ^{14}C. Mittels dessen Bestimmung lässt sich der Anteil nachwachsender Rohstoffe experimentell bestimmen. Nachwachsende Rohstoffe unterscheiden sich von durch chemische Synthese bzw. durch Erdölverarbeitung gewonnenen Stoffen darin, dass sie weniger homogen sind. Ihre Zusammensetzung kann deutlich stärker variieren.

Schwankungen in der Zusammensetzung von natürlichen Rohstoffen sind beispielsweise abhängig von Faktoren wie Klima und Region, in der die Pflanze wächst, Jahreszeit der Ernte, Variationen zwischen biologischen Arten und Unterarten und der Art der bei der Gewinnung eingesetzten Extraktionsverfahren (Extrusion, Zentrifugierung, Filterung, Destillation, Schnitt, Pressung etc.). Diese Schwankungen in der Zusammensetzung natürlicher Rohstoffe und das Vorhandensein weiterer, schwer abtrennbarer Be-

gleitstoffe, wie Abbauprodukte oder Verunreinigungen, führen jedoch häufig zu Problemen bei der späteren Verarbeitung und schränken den industriellen Nutzen dieser Stoffe deshalb ein.

Die Herstellung von Polyurethandispersionen aus nachwachsenden Rohstoffen ist aus ökologischen Gründen von großem Interesse.

Eine der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand darin, Polyurethandispersionen unter Verwendung nachwachsender Rohstoffe bereitzustellen, deren anwendungstechnische Eigenschaften denen von Polyurethandispersionen auf Basis petrochemischer Rohstoffe mindestens gleichwertig sind.

Erfindungsgemäß wurde diese Aufgabe gelöst durch Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P auf Basis mindestens eines Polyisocyanats und mindestens eines Polyesterpolyols PES, wobei das Polyesterpolyol PES auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basiert, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Der Ausdruck „wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde“ bedeutet hierbei, dass entweder mindestens ein mehrwertiger Alkohol A oder mindestens eine Dicarbonsäure D oder mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde. Sofern Polyesterol PES auf mehr als einem mehrwertigen Alkohol A beziehungsweise mehr als einer Dicarbonsäure D basiert, so soll mindestens einer der mehrwertigen Alkohol A und/oder mindestens eine der Dicarbonsäuren D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen worden sein. Es ist also zum Beispiel möglich, dass Polyesterol PES auf einem mehrwertigen Alkohol A basiert, der zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde sowie einem anderen, vollständig petrochemisch hergestelltem mehrwertigen Alkohol A. Ebenso ist zum Beispiel möglich, dass Polyesterol PES auf einer Dicarbonsäure D basiert, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde sowie einer anderen, vollständig petrochemisch hergestellten Dicarbonsäure D.

Der Ausdruck „basieren“ oder „auf der Basis von“ bedeutet im Rahmen dieser Anmeldung „hergestellt aus“, wobei die nachfolgenden Komponenten keine abschließende Liste darstellen.

Erfindungsgemäße Polyurethandispersionen PUD sind in der Regel wässrig.

Polyurethandispersionen PUD enthalten mindestens ein Polyurethan P. In der Regel enthalten Polyurethandispersionen PUD 10 bis 75 Gew% an Polyurethan, bezogen auf die Dispersion. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten Polyurethandispersionen PUD Polyurethane P, die nach dem Präpolymermischverfahren hergestellt worden sind, insbesondere solche, wie sie nach dem unten beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen PUD hergestellt werden.

Wässrige Polyurethandispersionen PUD enthalten in der Regel 90 bis 25 Gew% Wasser, bezogen auf die Dispersion.

Zur Herstellung der Polyurethane P wird mindestens ein Polyesterpolyol PES eingesetzt, wobei das Polyesterpolyol PES auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basiert, wobei der mindestens eine mehrwertige Alkohol A und/oder die mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Ein Nachweis dafür, dass ein Einsatzstoff aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde, ist beispielsweise nach ASTMD6866 per 14C-Methode möglich. Ein Einsatzstoff soll im Sinne dieser Erfindung dann als „aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen" gelten, wenn die in ihm enthaltene Menge an Kohlenstoff-14 (C-14) in etwa (mit einer Abweichung von maximal 6%) dem Gehalt nach ASTM D6866 an C-14 in atmosphärischem CO2 entspricht.
Der Gehalt an C-14 in einem Material kann durch Bestimmung der Zerfälle von C-14 in diesem Material durch Flüssig-Szintillation bestimmt werden. Bevorzugt gelten solche Rohstoffe als aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen, wenn sie eine Menge an C-14 enthalten, die einen radioaktiven Zerfall von mindestens 1.5 dpm/gC (Zerfälle pro Minute pro Gramm Kohlenstoff) aufweisen, bevorzugt 2 dpm/gC, besonders bevorzugt 2.5 dpm/gC und insbesondere bevorzugt 5 dpm/gC.

Die eingesetzten Polyesterpolyole PES weisen erfindungsgemäß vorzugsweise eine mittlere Funktionalität im Bereich von 1,8 bis 2,3, bevorzugt im Bereich von 1,9 bis 2,2, insbesondere von 2 auf. Bevorzugt ist das Polyesterpolyol PES ein Polyesterdiol. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einer weiteren Ausführungsform Polyurethandispersionen PUD enthaltend ein Polyurethan P auf Basis mindestens eines Polyisocyanats und mindestens eines Polyesterdiols, wobei das Polyesterdiol auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basiert, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Geeignete Molekulargewichtsbereiche für die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterpolyole PES sind dem Fachmann an sich bekannt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Molekulargewicht des Polyesterpolyols PES im Bereich von 500 bis 4000 g/mol, insbesondere bevorzugt im Bereich von 800 und 3000 g/mol und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1000 und 2500 g/mol.

Erfindungsgemäß besonders geeignete Polyesterpolyole PES weisen eine OH-Zahl im Bereich von 25 bis 230 mg KOH/g , insbesondere bevorzugt im Bereich von 35 bis 140 mg KOH/g und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 115 mg KOH/g auf (KOH Zahl bestimmt gemäß DIN 53240).

Erfindungsgemäß basiert das Polyesterpolyol PES auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A. Geeignete mehrwertige Alkohole A sind beispielsweise mehrwertige aliphatische Alkohole, beispielsweise aliphatische Alkohole mit 2, 3, 4 oder mehr OH-Gruppen, beispielsweise 2 oder 3 OH-Gruppen. Erfindungsgemäß geeignete aliphatische Alkohole sind beispielsweise C2- bis C12-Alkohole, bevorzugt C2- bis C8-Alkohole und ganz besonders bevorzugt C2- bis C6-Alkohole. Erfindungsgemäß bevorzugt ist der mindestens eine mehrwertige Alkohol A ein Diol, wobei geeignete Diole dem Fachmann an sich bekannt sind.

Geeignete aliphatische C2- bis C6- Diole sind beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, 3-Oxapentan-1,5-diol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol und 3-Methyl-1,5-pentandiol. Weiter bevorzugt ist der mindestens eine mehrwertige Alkohol A ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P, wobei der mindestens eine mehrwertige Alkohol A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C2- bis C6-Diolen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P, wobei der mindestens eine mehrwertige Alkohol A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol.

In einer Ausführungsform basieren Polyesterole PES auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A, wobei mindestens ein Alkohol A zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde. Dabei ist es möglich, dass der mehrwertige Alkohol A teilweise oder vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde. Erfindungsgemäß ist es auch möglich, dass ein Gemisch aus zwei oder mehr mehrwertigen

Alkoholen A eingesetzt wird. Sofern ein Gemisch aus zwei oder mehr mehrwertigen Alkoholen A eingesetzt wird, kann mindestens einer der eingesetzten mehrwertigen Alkohole A zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Geeignete Alkohole A, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können sind zum Beispiel 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Ethylenglykol, Isosorbid, Furandimethanol und Tetrahydrofurandimethanol.

Bei dem 1,3-Propandiol kann es sich demgemäß um synthetisch hergestelltes 1,3-Propandiol, insbesondere jedoch um 1,3-Propandiol aus nachwachsenden Rohstoffen ("Bio-1,3-Propandiol"), handeln. Bio-1,3-Propandiol kann beispielsweise aus Mais und/oder Zucker gewonnen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Umwandlung von Glycerinabfällen aus der Biodiesel-Produktion. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der mindestens eine mehrwertige Alkohol A 1,3-Propandiol, das zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P, wobei der mindestens eine mehrwertige Alkohol A 1,3-Propandiol ist, das zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Zur Erhöhung der Funktionalität der Polyesterpolyole PES können auch drei- oder höherfunktionelle Alkohole A als Aufbaukomponenten eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Möglich ist auch der Einsatz oligomerer oder polymerer Produkte mit mindestens zwei Hydroxylgruppen. Beispiele hierfür sind Polytetrahydrofuran, Polylactone, Polyglycerol, Polyetherole, Polyesterol oder α,ω-Dihydroxypolybutadien.

In einer Ausführungsform basiert Polyesterpolyol PES neben mindestens einem mehrwertigen Alkohol A auf mindestens einer Dicarbonsäure D, wobei mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde. Geeignete Dicarbonsäuren D zur Herstellung von Polyesterpolyolen sind dem Fachmann an sich bekannt.

In einer Ausführungsform wird eine Mischung aus mindestens zwei Dicarbonsäuren D eingesetzt, beispielsweise eine Mischung aus zwei, drei oder 4 Dicarbonsäuren D. Beispielsweise kann es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um eine Mischung aus zwei oder drei verschiedenen Dicarbonsäuren D ausgewählt aus der Gruppe der C2- bis C12- Dicarbonsäuren handeln. Unter C2- bis C12-Dicarbonsäuren werden Dicarbonsäuren verstanden, die aliphatisch oder verzweigt sind, und zwei bis zwölf Koh-

lenstoffatome aufweisen. Es ist auch möglich, dass erfindungsgemäß eingesetzte Dicarbonsäuren D ausgewählt sind aus C2- bis C14- Dicarbonsäuren, bevorzugt C4- bis C12- Dicarbonsäuren und insbesondere bevorzugt um C6- bis C10- Dicarbonsäuren.

In einer Ausführungsform liegt eine oder mehrere der eingesetzten Dicarbonsäuren D auch als Carbonsäurediester oder als Carbonsäureanhydrid vor. Als Dicarbonsäure D können im Prinzip aliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

In einer Ausführungsform wird eine Mischung aus mindestens zwei Dicarbonsäuren D eingesetzt, wobei mindestens eine der mindestens zwei Dicarbonsäuren D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde. Dabei kann die eingesetzte Mischung im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch 3 oder mehr Dicarbonsäuren D enthalten, wobei mindestens eine der enthaltenen Dicarbonsäuren D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die eingesetzte Mischung aus zwei Dicarbonsäuren D, wobei mindestens eine der zwei Dicarbonsäuren D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Geeignete Dicarbonsäuren D können durch spezielle Aufbereitungsverfahren aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden. So kann beispielsweise durch Behandlung von Rizinusöl mit Natrium- oder Kaliumhydroxid bei hohen Temperaturen in Gegenwart von längerkettigen Alkoholen (wie 1 - oder 2-Octanol) je nach Reaktionsbedingungen unter anderem Sebacinsäure in einer Reinheit von > 99,5 % erhalten werden. Sebacinsäure (1,8-Octandicarbonsäure) gehört zur homologen Reihe der aliphatischen Dicarbonsäuren. Neben der Sebacinsäure sind auch Bernsteinsäure und/oder 2-Methylbernsteinsäure erfindungsgemäß besonders geeignet. Diese können beispielsweise aus natürlichen Rohstoffen wie Zucker oder Mais durch Fermentation gewonnen werden. Eine weitere erfindungsgemäß geeignete Dicarbonsäure D ist die Azelainsäure, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde. Eine weitere erfindungsgemäß geeignete Dicarbonsäure D ist Furandicarbonsäure, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde. Eine weitere erfindungsgemäß geeignete Dicarbonsäure D ist Tetrahydrofurandicarbonsäure, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die zumindest teilweise aus natürlichen Rohstoffen gewonnene Dicarbonsäure D ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sebacinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure und Bernsteinsäure.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die eingesetzte Mischung aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Sebacinsäure.
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die eingesetzte Mischung aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Azelainsäure.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P, das auf Sebacinsäure basiert, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.
Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P, das auf Azelainsäure basiert, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Auch gegebenenfalls neben einer Dicarbonsäure D, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde, weitere eingesetzte Dicarbonsäuren D, sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der C2 bis C12 Dicarbonsäuren. Geeignet sind die zuvor genannten Dicarbonsäuren und insbesondere Adipinsäure.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P, basierend auf einer Mischung aus mindestens zwei Dicarbonsäuren D umfassend Sebacinsäure, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde, und Adipinsäure.
Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P, basierend auf einer Mischung aus mindestens zwei Dicarbonsäuren D umfassend Azelainsäure, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde, und Adipinsäure.

In einer Ausführungsform ist es auch möglich, dass neben Sebacinsäure, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde, mindestens eine weitere Dicarbonsäure D in der Mischung enthalten ist, die zumindest teilweise auf nachwachsenden Rohstoffen basiert. Demgemäß enthält die Mischung gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zwei Dicarbonsäuren D, die beide zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurden.

Beispielsweise kann die Mischung aus mindestens zwei Dicarbonsäuren D mindestens Sebacinsäure und Adipinsäure enthalten, wobei es auch möglich ist, dass Sebacinsäure und Adipinsäure jeweils zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurden.

Vorzugsweise besteht die Mischung von mindestens zwei Dicarbonsäuren D zu mindestens 90 Gew.-% aus Sebacinsäure und Adipinsäure, weiter bevorzugt zu 95 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 98 bis 99,99 Gew.-%.
Vorzugsweise besteht die Mischung von mindestens zwei Dicarbonsäuren D zu mindestens 90 Gew.-% aus Azelainsäure und Adipinsäure, weiter bevorzugt zu 95 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 98 bis 99,99 Gew.-%.

Das Mischungsverhältnis der eingesetzten Dicarbonsäuren D in der Mischung kann in weiten Bereichen variieren. Dabei kann das Mischungsverhältnis von mindestens zwei Dicarbonsäuren D in mol% gemäß einer bevorzugten Ausführungsform im Bereich von 90:10 bis 10:90, weiter bevorzugt im Bereich von 80:20 bis 20:80, besonders bevorzugt im Bereich von 70:30 bis 30:70 variieren.

Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist das Mischungsverhältnis der Dicarbonsäuren D Sebacinsäure zu Adipinsäure in mol% im Bereich von 90:10 bis 10:90, weiter bevorzugt im Bereich von 80:20 bis 20:80, besonders bevorzugt im Bereich von 70:30 bis 30:70.
Gemäß einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist das Mischungsverhältnis der Dicarbonsäuren D Azelainsäure zu Adipinsäure in mol% im Bereich von 90:10 bis 10:90, weiter bevorzugt im Bereich von 80:20 bis 20:80, besonders bevorzugt im Bereich von 70:30 bis 30:70.

In einer Ausführungsform wird die mindestens eingesetzte Dicarbonsäure D und vorzugsweise auch der eingesetzte mehrwertige Alkohol A bevorzugt zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen. Zumindest teilweise bedeutet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die entsprechende Dicarbonsäure D oder der Alkohol A zu mindestens 25 % aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurden, insbesondere, dass sie zu 50 bis 100 % aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde, bevorzugt zu 75 bis 100 %, weiter bevorzugt zu 85 bis 100 %, insbesondere bevorzugt zu 95 bis 100 %.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden zur Herstellung der Polyesterpolyole PES mindestens eine Dicarbonsäure D und mindestens ein mehrwertiger Alkohol A eingesetzt, die jeweils zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurden.

Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen PES durch Polykondensation der entsprechenden Hydroxyverbindungen mit Dicarbonsäuren D bevorzugt bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck bevorzugt in Gegenwart bekannter Katalysatoren sind allgemein bekannt und vielfältig beschrieben.

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen P sind ebenfalls allgemein bekannt. Beispielsweise können Polyurethane P durch Umsetzung von Isocyanaten mit Polyesterpolyol und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmittel mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 g/mol gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren und/oder üblichen Hilfsstoffen hergestellt werden.
Grundsätzlich kann das Verhältnis der eingesetzten Komponenten in weiten Bereichen variieren. Dabei wird das Verhältnis der eingesetzten Komponenten üblicherweise durch das Verhältnis der NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen beschrieben, wobei die OH-Gruppen die Summe der OH-Gruppen des eingesetzten Polyesterpolyolyols PES, Kettenverlängerers und gegebenenfalls weiterer Additive ist.

Erfindungsgemäß liegt das Verhältnis von NCO- zu OH- Gruppen beispielsweise im Bereich von 0,9 bis 1,1, bevorzugt im Bereich von 0,95 bis 1,05.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung von Polyurethanen P durch Umsetzung des Isocyanats mit dem Polyesterpolyol PES und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren und/oder üblichen Hilfsstoffe.

Die Herstellung des Polyurethans P kann auch über die Zwischenstufe von Präpolymeren erfolgen.

Als organische Isocyanate kommen die üblicherweise in der Polyurethandispersionschemie eingesetzten Polyisocyanate in Betracht, beispielsweise aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, wobei die aliphatischen Kohlenwasserstoffreste beispielsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome und die cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffreste beispielsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatome oder die araliphatischen Kohlenwasserstoffreste beispielsweise 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen, mit einer NCO Funktionalität von mindestens 1,8, bevorzugt 1,8 bis 5 und besonders bevorzugt 2 bis 4, sowie deren Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretdione.

Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiiso-

cyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Ester des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere des 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methans, 1-Isocyanato-3,3,5- trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Gemische, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und deren Gemische, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

Bevorzugt sind aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, meta-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI) und 1,1-Methylenbis-[4-isocyanato]-cyclohexan (H_{12}MDI).

Als Polyisocyanate kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Uretdiondiisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate von geradlinigen oder verzweigten C_4-C_{20}-Alkylendiisocyanaten, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen oder aromatischen Diisocyanaten mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen oder deren Gemische in Betracht.

Die einsetzbaren Di- und Polyisocyanate haben bevorzugt einen Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, Äquivalentgewicht = 42 g/mol) von 10 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Di- und Polyisocyanat(gemisch), bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%.

Bevorzugt sind aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, z.B. die vorstehend genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanate, oder deren Mischungen.

Weiterhin bevorzugt sind

1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind

hierbei die entsprechenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanato-Isocyanurate und insbesondere die auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.

2) Uretdiondiisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Uretdiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.
Die Uretdiondiisocyanate können in den Zubereitungen als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, eingesetzt werden.

3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.

4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

5) Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

6) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Die Polyisocyanate 1) bis 6) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.

Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanatodiphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 20 mol-% 2,4 Diisocyanatotoluol und 80 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4 Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Als Verbindungen (a) kann man auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z.B. Uretdion- oder Urethangruppen tragen.

Gegebenenfalls können auch solche Isocyanate mitverwendet werden, die nur eine Isocyanatgruppe tragen. Im Allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Die Monoisocyanate tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl-α,α-dimethylbenzylisocyanat (TMI).

Als Kettenverlängerer können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 g/mol, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, bevorzugt Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona und/oder Dekaalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt unverzweigte Alkandiole, insbesondere Propan-1,3-diol und Butan-1,4-diol.

In einer Ausführungsform ist der Kettenverlängerer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C2-C6-Diolen, weiter bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P wie zuvor beschrieben, wobei der mindestens eine Kettenverlängerer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C2- bis C6-Diolen.

Erfindungsgemäß ist es weiterhin bevorzugt, dass der eingesetzte Kettenverlängerer zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde. Erfindungsgemäß ist es möglich, dass der eingesetzte Kettenverlängerer teilweise oder vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Gemäß einer Ausführungsform ist der Kettenverlängerer demgemäß ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Propandiol und 1,3-Propandiol, das zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist die mindestens eine Dicarbonsäure D und der zur Herstellung der Polyesterpolyole PES eingesetzte mindestens eine mehrwertige Alkohol A und der eingesetzte Kettenverlängerer jeweils zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen worden.

Weiterhin sind Amine, die mehr als 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen geeignete Kettenverlängerer. Bevorzugte Amine als Kettenverlängerer sind polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder mindestens eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan oder höhere Amine wie Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder polymere Amine wie Polyethylenamine, hydrierte Poly-Acrylnitrile oder zumindest teilweise hydrolysierte Poly-N-Vinylformamide jeweils mit einem Molgewicht bis zu 2000, bevorzugt bis zu 1000 g/mol.

Die Amine können auch in blockierter Form, z.B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z.B. CA-1 129 128), Ketazine (vgl. z.B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der Polyurethane zur Kettenverlängerung der Präpolymeren eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Polyamine werden diese im allgemeinen mit den Präpolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese

Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem Teil des Dispersionswassers vermischt, so dass hydrolytisch die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophorondiamin und Diethylentriamin.

Gemäß einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch Polyurethandispersionen PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P wie zuvor beschrieben, wobei der mindestens eine Kettenverlängerer ausgewählt ist aus der Gruppe der Amine, die mehr als 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen.

Geeignete Katalysatoren, die insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Polyisocyanate und der Polyol-Komponente beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen Verbindungen und der Literatur zu entnehmen. Geeignete Katalysatoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N, N'- Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)- octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen- (III)- acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung eingesetzt.

Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten, d.h. den Polyolen, Isocyanaten und Kettenverlängerern, auch übliche Hilfsmittel hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise, oberflächenaktive Substanzen, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, z. B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel, und Metalldeaktivatoren.. Um die erfindungsgemäßen Polyurethan gegen Alterung zu stabilisieren, werden dem Polyurethan bevorzugt Stabilisatoren zugegeben. Stabilisatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Additive, die einen Kunststoff oder eine Kunststoffmischung gegen schädliche Umwelteinflüsse schützen. Beispiele sind primäre und sekundäre Antioxidantien, Thiosynergisten, Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, Hindered Amine Light Stabilizer, UV-Absorber, Hydrolyseschutzmittel, Quencher und Flammschutzmittel. Beispiele für kommerzielle Stabilisatoren sind gegeben in Plastics Additive Handbook, 5th Edition, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, München, 2001, S.98-S136. Ist das erfindungsge-

mäße Polyurethan während seiner Anwendung thermoxidativer Schädigung ausgesetzt, können Antioxidantien zugegeben werden. Bevorzugt werden phenolische Antioxidantien verwendet. Beispiele für phenolische Antioxidantien sind gegeben in Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, S.98-107 und S 116-S. 121. Bevorzugt sind solche phenolische Antioxidantien, deren Molekulargewicht größer als 700 g/mol sind. Ein Beispiel für ein bevorzugt verwendetes phenolisches Antioxidans ist Pentaerythrityl-tetrakis (3-(3,5-bis(1,1- dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)propionate) (Irganox®1010) oder andere hochmolekularere Kondensationsprodukte aus entsprechenden Antioxidantien. Die phenolischen Antioxidantien werden im allgemeinen in Konzentrationen zwischen 0,1 und 5 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans. Weiterhin werden bevorzugt Antioxidantien verwendet, die amorph oder flüssig sind. Auch wenn die erfindungsgemäße Polyurethane aufgrund ihrer bevorzugten Zusammensetzung deutlich stabiler gegen ultravioletter Strahlung sind als z. B. mit Phthalaten oder Benzoaten weichgemachte Polyurethane, so ist eine Stabilisierung enthaltend nur phenolische Stabilisatoren oft nicht ausreichend. Aus diesem Grund werden die erfindungsgemäßen Polyurethane, die UV- Licht ausgesetzt werden, bevorzugt zusätzlich mit einem UV-Absorber stabilisiert. UV-Absorber sind Moleküle, die energiereiches UV-Licht absorbieren und die Energie dissipieren. Gängige UV-Absorber, welche in der Technik Verwendung finden, gehören z. B. zur Gruppe der Zimtsäureester, der Diphenylcyanacrylate, der Oxalsäureamide (Oxanilide), insbesondere 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, der Formamidine, der Benzylidenemalonate, der Diarylbutadiene, Triazine sowie der Benzotriazole. Beispiele für kommerzielle UV-Absorber finden sich in Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001, Seite 116-122. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die UV-Absorber ein zahlenmittleres Molekulargewicht von grösser als 300 g/mol, insbesondere grösser als 390 g/mol, auf. Ferner sollten die bevorzugt verwendeten UV- Absorber ein Molekulargewicht von nicht grösser als 5000 g/mol, besonders bevorzugt von nicht grösser als 2000 g/mol aufweisen. Besonders geeignet als UV- Absorber ist die Gruppe der Benzotriazole. Beispiele für besonders geeignete Benzotriazole sind Tinuvin®213, Tinuvin®328, Tinuvin®571, sowie Tinuvin® 384 und das Eversorb® 82. Bevorzugt werden die UV-Absorber in Mengen zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse Polyurethan zudosiert, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,2 und 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans. Oft ist eine oben beschriebene UV-Stabilisierung basierend auf einem Antioxidans und einem UV-Absorber noch nicht ausreichend, um eine gute Stabilität des erfindungsgemäßen Polyurethan gegen den schädlichen Einfluss von UV-Strahlen zu gewährleisten. In diesem Falle kann bevorzugt zusätzlich zu dem Antioxidans und dem UV-Absorber, noch ein Hindered-Amine Light Stabilizer (HALS) zugegeben werden. Eine besonders bevorzugte UV- Stabilisierung enthält eine Mischung aus einem phenolischen Stabilisator,

einem Benzotriazol und einer HALS-Verbindung in den oben beschriebenen bevorzugten Mengen. Es können aber auch Verbindungen eingesetzt werden, die die funktionellen Gruppen der Stabilisatoren vereinigen wie zum Beispiel sterische gehinderte Piperidylhydroxybenzyl-Kondensationsprodukte wie zum Beispiel Di(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-butyl-2-(3,5-di-tert-butyl-4- hydroxybenzyl)malonate, Tinuvin®144.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen PUD umfassend die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats mit mindestens einem Polyesterpolyols PES, wobei das Polyesterpolyol auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basiert, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen PUD, wobei man die wässrigen Polyurethandispersionen wie folgt herstellt:

I. Herstellung eines Polyurethans durch Umsetzung von

a) mindestens einem mehrwertigen Isocyanat mit 4 bis 30 C-Atomen,

b) Diolen, von denen

b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und

b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

c) gegebenenfalls weiteren von den Diolen (b) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen oder primäre oder sekundäre Aminogruppen handelt und

d) von den Monomeren (a), (b) und (c) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,

zu einem Polyurethan in Gegenwart eines Lösungsmittels S und

II. anschließender Dispergierung des Polyurethans in Wasser,

III. wobei man nach oder während Schritt II gegebenenfalls Polyamine zusetzen kann,

wobei Diole b), bevorzugt Diol b1) mindestens ein Polyesterpolyol PES umfassen, das auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basiert, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Geeignete Lösungsmittel S sind zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, N-(Cyclo)alkylpyrrolidone wie N-Methylpyrrolidon (NMP), N-Ethylpyrrolidon(NEP) oder N-Cyclohexylpyrrolidon; N-Acylmorpholine wie Formylmorpholin oder Acetylmorpholion, Dioxolane wie 1,3-Dioxolan, Tetrahydrofuran.

Als Monomere in (a) kommen die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzten Polyisocyanate in Betracht, beispielsweise aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, wobei die aliphatischen Kohlenwasserstoffreste beispielsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome und die cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffreste beispielsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatome oder die araliphatischen Kohlenwasserstoffreste beispielsweise 7 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen, mit einer NCO- Funktionalität von mindestens 1,8, bevorzugt 1,8 bis 5 und besonders bevorzugt 2 bis 4 in Frage, sowie deren Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretdione.

Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Ester des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere des 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methans, 1-Isocyanato-3,3,5- trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und deren Isomerengemische, 1,3- o-

der 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

Bevorzugt sind aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, meta-Tetramethylxylylendiisocyanat (m-TMXDI) und 1,1-Methylenbis-[4-isocyanato]-cyclohexan (H_{12}MDI).

Als Polyisocyanate kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Uretdiondiisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate von unverzweigten oder verzweigten C_4-C_{20}-Alkylendiisocyanaten, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen oder aromatischen Diisocyanaten mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen oder deren Gemische in Betracht.

Die einsetzbaren Di- und Polyisocyanate haben bevorzugt einen Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, Äquivalentgewicht = 42 g/mol) von 10 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Di- und Polyisocyanat(gemisch), bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%.

Bevorzugt sind aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, z.B. die vorstehend genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanate, oder deren Mischungen.

Weiterhin bevorzugt sind

1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanato-Isocyanurate und insbesondere die auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.

2) Uretdiondiisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Uretdiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.
Die Uretdiondiisocyanate können in den Zubereitungen als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, eingesetzt werden.

3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.

4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

5) Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

6) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Die Polyisocyanate 1) bis 6) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.

Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 20 mol-% 2,4 Diisocyanatotoluol und 80 mol-%

2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4 Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Als Verbindungen (a) kann man auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z.B. Uretdion- oder Urethangruppen tragen.

Gegebenenfalls können auch solche Isocyanate mitverwendet werden, die nur eine Isocyanatgruppe tragen. Im Allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Die Monoisocyanate tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl-α,α-dimethylbenzylisocyanat (TMI).

Als Diole (b) kommen vornehmlich höhermolekulare Diole (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 100 bis 3000 g/mol haben.

Bei den Diolen (b1) handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyole, die z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen A mit zweiwertigen Carbonsäuren D erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC- $(CH_2)_y$-COOH, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure und Sebacinsäure.

Als mehrwertige Alkohole A kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Neopentylglykol sowie Alkohole der allgemeinen Formel $HO-(CH_2)_x-OH$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol.

Ferner kommen auch Polycarbonat-Diole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuss von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die von Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel $HO-(CH_2)_z-COOH$, wobei z eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine ungerade Zahl von 3 bis 19 ist, abgeleitet sind, z.B. ε-Caprolacton, β-Propiolacton, γ-Butyrolacton und/oder Methyl-ε-caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ε-Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

Daneben kommen als Monomere (b1) Polyetherdiole in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxydiphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol, und vor allem 1000 bis 4500 g/mol.

Die Polyesterdiole und Polyetherdiole können auch als Gemische im Verhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 9 eingesetzt werden.

Als Diole (b) können neben den Diolen (b1) noch niedermolekulare Diole (b2) mit einem Molekulargewicht von etwa 50 bis 500, vorzugsweise von 60 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.

Als Monomere (b2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiole eingesetzt, wobei die unverzweigten Diole mit 2 bis 12 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentandiol-1,5 und Neopentylglykol bevorzugt werden.

Bevorzugt beträgt der Anteil der Diole (b1), bezogen auf die Gesamtmenge der der Diolen (b) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Diole (b2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diole (b1) zu den Diolen (b2) 0,2 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 0,5 : 1 bis 2 : 1.

Erfindungsgemäß sind geeignete Diole b), bevorzugt b1), zumindest teilweise Polyesterpolyole PES, die auf mindestens auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basieren, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde, wie sie oben beschrieben sind.

In einer Ausführungsform sind eingesetzte Diole b), bevorzugt b1), zu mindestens 10 Gew% , bevorzugt zu mindestens 30 Gew%, besonders bevorzugt zu mindestens 50 Gew%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew% und insbesondere bevorzugt zu mindestens 90 Gew% Polyesterpolyole PES, die auf mindestens auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basieren, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.
In einer Ausführungsform werden als Diole b), bevorzugt b1) ausschließlich Polyesterpolyole PES eingesetzt, auf mindestens auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basieren, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

Die Monomere (c), die von den Diolen (b) verschieden sind, dienen im Allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung. Es sind im allgemeinen mehr als zweiwertige nicht-aromatische Alkohole, Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder mehreren alkoholischen

Hydroxylgruppen eine oder mehrere primäre und/oder sekundären Aminogruppen tragen.

Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z.B. Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Glycerin, Zuckeralkohole, wie z.B. Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit oder Isomalt, oder Zucker.

Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxyl-Gruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z.B. Monoethanolamin.

Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen können im Präpolymer-Mischverfahren vor allem dann eingesetzt werden, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll (Schritt III), da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wässrige Dispersionen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden. In solchen Fällen geht man so vor, dass man Präpolymere mit Isocyanatgruppen herstellt, diese rasch in Wasser dispergiert und anschließend durch Zugabe von Verbindungen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kettenverlängert oder vernetzt.

Hierzu geeignete Amine sind im Allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder mindestens eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan oder höhere Amine wie Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder polymere Amine wie Polyethylenamine, hydrierte Poly-Acrylnitrile oder zumindest teilweise hydrolysierte Poly-N-Vinylformamide jeweils mit einem Molgewicht bis zu 2000, bevorzugt bis zu 1000 g/mol.

Die Amine können auch in blockierter Form, z.B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z.B. CA-1 129 128), Ketazine (vgl. z.B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der Polyurethane zur Kettenverlängerung der Präpolymeren eingesetzt

werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Polyamine werden diese im allgemeinen mit den Präpolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem Teil des Dispersionswassers vermischt, so dass hydrolytisch die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophorondiamin und Diethylentriamin.

Der Anteil an Polyaminen kann bis zu 10, bevorzugt bis zu 8 mol-% und besonders bevorzugt bis zu 5 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (b) und (c) betragen.

Das im Schritt I hergestellte Polyurethan kann in der Regel bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-% nicht abreagierte NCO-Gruppen aufweisen.
Das molare Verhältnis von NCO-Gruppen im im Schritt I hergestellten Polyurethan zu der Summe aus primären und sekundären Aminogruppen im Polyamin wird im Schritt III in der Regel so gewählt, dass es zwischen 3 : 1 und 1 : 3, bevorzugt 2 : 1 und 1 : 2, besonders bevorzugt 1,5 : 1 und 1 : 1,5; ganz besonders bevorzugt bei 1:1 liegt.

Ferner können zum Kettenabbruch in untergeordneten Mengen, d.h. bevorzugt in Mengen von weniger als 10 mol-%, bezogen auf die Komponenten (b) und (c), Monoalkohole eingesetzt werden. Sie dienen hauptsächlich zur Begrenzung des Molgewichts des Polyurethans. Beispiele sind Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek-Butanol, tert-Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol (Laurylalkohol) und 2-Ethylhexanol.

Um die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane zu erreichen, sind die Polyurethane neben den Komponenten (a), (b) und (c) aus von den Komponenten (a), (b) und (c) verschiedenen Monomeren (d), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in hydrophile Gruppen überführen lässt, tragen, aufgebaut. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer als die funktionellen Gruppen der Monomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen. Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um ionische, d.h. kationische oder anionische, hydrophile Gruppen oder um potentiell ionische hydrophile Gruppen und besonders bevorzugt um anionische hydrophile

Gruppen oder um potentiell anionische hydrophile Gruppen handeln.

Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c) und (d) wird im allgemeinen so bemessen, dass die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (b), 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis 300 mmol/kg beträgt.

Als nichtionische hydrophile Gruppen kommen beispielsweise gemischte oder reine Polyethylenglykolether aus vorzugsweise 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten in Betracht. Die Polyethylenglykolether können auch Propylenoxid-Einheiten enthalten. Ist dies der Fall, so soll der Gehalt an Propylen-oxid-Einheiten 50 Gew.%, bevorzugt 30 Gew.%, bezogen auf den gemischten Polyethylenglykolether, nicht übersteigen.

Der Gehalt an Polyethylenoxid-Einheiten beträgt im allgemeinen 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (d).

Bevorzugte Monomere mit nichtionischen hydrophilen Gruppen sind das Polyethylenglykol und Diisocyanate, die einen endständig veretherten Polyethylenglykolrest tragen. Derartige Diisocyanate sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in den Patentschriften US 3 905 929 und US 3 920 598 angegeben.

Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphatgruppe in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze sowie kationische Gruppen wie Ammonium-Gruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen.

Als Monomere mit potentiell anionischen Gruppen werden üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Mono- und Dihydroxycarbonsäuren in Betracht, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder eine primäre oder sekundäre Aminogruppe tragen.

Solche Verbindungen werden beispielsweise durch die allgemeine Formel

$$RG\text{-}R^4\text{-}DG$$

dargestellt, worin

RG mindestens eine gegen Isocyanat reaktive Gruppe
DG mindestens eine (potentiell) hydrophile Gruppe und

R^4 einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet.

Beispiele für RG sind -OH, -SH, $-NH_2$ oder $-NHR^5$, worin R^5 Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl sein kann.

Bevorzugt handelt es sich bei solchen Komponente z.B. um Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Thiomilchsäure, Mercaptobernsteinsäure, Glycin, Iminodiessigsäure, Sarkosin, Alanin, β-Alanin, Leucin, Isoleucin, Aminobuttersäure, Hydroxyessigsäure, Hydroxypivalinsäure, Milchsäure, Hydroxybernsteinsäure, Hydroxydecansäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Ethylendiamintriessigsäure, Hydroxydodecansäure, Hydroxyhexadecansäure, 12-Hydroxystearinsäure, Aminonaphthalincarbonsäure, Hydroxethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Taurin, Aminopropansulfonsäure, N-Cyclohexylaminopropansulfonsäure, N-Cyclohexylaminoethansulfonsäure sowie deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze und besonders bevorzugt um die genannten Monohydroxycarbon- und -sulfonsäuren sowie Monoaminocarbon- und -sulfonsäuren.

Ganz besonders bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US-A 3 412 054 beschrieben sind. Insbesondere sind Verbindungen der allgemeinen Formel

$HO\text{-}R^1\text{-}CR^3(COOH)\text{-}R^2\text{-}OH$

in welcher R^1 und R^2 für eine C_1- bis C_4-Alkandiyl-Einheit und R^3 für eine C_1- bis C_4-Alkyl-Einheit steht. Vor allem sind Dimethylolbuttersäure und besonders Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt.

Weiterhin eignen sich entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosponsäuren wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure sowie die entsprechenden Säuren, in denen mindestens eine Hydroxygruppe durch eine Aminogruppe ersetzt ist, beispielsweise solche der Formel

$$H_2N\text{-}R^1\text{-}CR^3(COOH)\text{-}R^2\text{-}NH_2$$

in welcher R^1, R^2 und R^3 die gleichen Bedeutungen haben können wie oben angeführt.

Ansonsten geeignet sind Dihydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht über 500 bis 10000 g/mol mit mindestens 2 Carboxylatgruppen, die aus der DE-A 4 140 486 bekannt sind. Sie sind durch Umsetzung von Dihydroxylverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich. Als Dihydroxyverbindungen sind insbesondere die als Kettenverlängerer aufgeführten Monomere (b2) sowie die Diole (b1) geeignet.

Potentiell ionische hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch einfache Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternisierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also z.B. Säuregruppen, Anhydridgruppen oder tertiäre Aminogruppen.

Ionische Monomere (d) oder potenziell ionische Monomere (d) sind z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S.311-313 und beispielsweise in der DE-A 1 495 745 ausführlich beschrieben.

Als potentiell kationische Monomere (d) sind vor allem Monomere mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, beispielsweise: Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N'-Bis(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(aminoalkyl)-amine, N,N'-Bis(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandiyl-Einheiten dieser tertiären Amine unabhängig voneinander aus 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Weiterhin kommen tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit vorzugsweise zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie sie z.B. durch Alkoxylierung von zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffatome aufweisende Amine, z.B. Methylamin, Anilin, oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher Weise zugänglich sind, in Betracht. Derartige Polyether weisen im Allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 g/mol liegendes Molgewicht auf.

Diese tertiären Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Halogenwasserstoffsäuren, starken organischen Säuren, wie beispielsweise Ameisen-, Essig- oder Milchsäure, oder durch Umsetzung mit geeigneten Quaternisierungsmitteln wie C_1- bis C_6-Alkylhalogeniden, z.B. Bromiden oder Chloriden, oder Di-C_1- bis C_6-Alkylsulfaten oder Di-C_1- bis C_6-Alkylcarbonaten in die Ammoniumsalze überführt.

Als Monomere (d) mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kommen Aminocarbonsäuren wie Lysin, β-Alanin, die in der DE-A2034479 genannten Addukte von aliphatischen diprimären Diaminen an α,β-ungesättigte Carbonsäuren wie die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure sowie die entsprechenden N-Aminoalkyl-ami-

noalkylcarbonsäuren, wobei die Alkandiyl-Einheiten aus 2 bis 6 Kohlenstoffatome bestehen, in Betracht.

Sofern Monomere mit potentiell ionischen Gruppen eingesetzt werden, kann deren Überführung in die ionische Form vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen, da sich die ionischen Monomeren in der Reaktionsmischung häufig nur schwer lösen. Besonders bevorzugt liegen die anionischen hydrophilen Gruppen in Form ihrer Salze mit einem Alkaliion oder einem Ammoniumion als Gegenion vor.

Unter diesen genannten Verbindungen sind Hydroxycarbonsäuren bevorzugt, besonders bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, ganz besonders bevorzugt sind α,α-Bis(hydroxymethyl)carbonsäuren, insbesondere Dimethylolbuttersäure und Dimethylolpropionsäure und speziell Dimethylolpropionsäure.

In einer alternativen Ausführungsform können die Polyurethane sowohl nichtionische hydrophile als auch ionische hydrophile Gruppen, bevorzugt gleichzeitig nichtionische hydrophile und anionische hydrophile Gruppen enthalten.

Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie dem arithmetischen Mittel der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann.

Normalerweise werden die Komponenten (a), (b), (c) und (d) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, dass das Verhältnis A : B mit

A) der Molmenge an Isocyanatgruppen und

B) der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

Neben den Komponenten (a), (b), (c) und (d) werden Monomere mit nur einer reaktiven Gruppe im allgemeinen in Mengen bis zu 15 mol-%, bevorzugt bis zu 8 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c) und (d) eingesetzt.

Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (d) erfolgt im Allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C unter Normaldruck.

Die erforderlichen Reaktionszeiten können sich über wenige Minuten bis einige Stunden erstrecken. Es ist auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannt, wie die Reaktionszeit durch eine Vielzahl von Parametern wie Temperatur, Konzentration der Monomere, Reaktivität der Monomeren beeinflusst wird.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen Katalysatoren mitverwendet werden. Dafür kommen prinzipiell alle in der Polyurethanchemie üblicherweise verwendeten Katalysatoren in Betracht.

Diese sind beispielsweise organische Amine, insbesondere tertiäre aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine, und/oder Lewis-saure organische Metallverbindungen. Als Lewis-saure organische Metallverbindungen kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B.Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutyrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat, Dioctylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-diacetat. Auch Metallkomplexe wie Acetylacetonate des Eisens, Titans, Aluminiums, Zirkons, Mangans, Nickels und Cobalts sind möglich. Weitere Metallkatalysatoren werden von Blank et al. in Progress in Organic Coatings, 1999, Vol. 35, Seiten 19-29 beschrieben.

Bevorzugte Lewis-saure organische Metallverbindungen sind Dimethylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dibutyrat, Dibutylzinn-bis(2-ethylhexanoat), Dibutylzinn-dilaurat, Diocytzinn-dilaurat, Zirkon-Acetylacetonat und Zirkon-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat.

Auch Wismut- und Cobaltkatalysatoren sowie Cäsiumsalze können als Katalysatoren eingesetzt werden. Als Cäsiumsalze kommen dabei solche Verbindungen in Betracht, in denen folgende Anionen eingesetzt werden: F^-, Cl^-, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-, Br^-, J^-, JO_3^-, CN^-, OCN^-, NO_2^-, NO_3^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, S^{2-}, SH^-, HSO_3^-, SO_3^{2-}, HSO_4^-, SO_4^{2-}, $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

Bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ sowie $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ mit n gleich 1 bis 20, gehorcht. Besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2–Ethylhexanoat.
Als Polymerisationsapparate kommen Rührkessel in Betracht, insbesondere dann, wenn durch Mitverwendung von Lösungsmitteln für eine niedrige Viskosität und eine gute Wärmeabfuhr gesorgt ist.
Wird die Reaktion in Substanz durchgeführt, eignen sich aufgrund der meist hohen Viskositäten und der meist nur kurzen Reaktionszeiten besonders Extruder, insbesondere selbstreinigende Mehrschneckenextruder.

Im sogenannten ”Präpolymer-Mischverfahren” wird zunächst ein Präpolymer hergestellt wird, das Isocyanat-Gruppen trägt. Die Komponenten (a) bis (d) werden hierbei so gewählt, dass das definitionsgemäße Verhältnis A:B größer 1,0 bis 3, bevorzugt 1,05 bis 1,5 beträgt. Das Präpolymer wird zuerst in Wasser dispergiert und gleichzeitig und/oder anschließend durch Reaktion der Isocyanat-Gruppen mit Aminen, die mehr als 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, vernetzt oder mit Aminen die 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, kettenverlängert. Eine Kettenverlängerung findet auch dann statt, wenn kein Amin zugesetzt wird. In diesem Fall werden Isocyanatgruppen zu Aminogruppen hydrolysiert, die mit noch verbliebenen Isocyanatgruppen der Präpolymere unter Kettenverlängerung abreagieren.

Die mittlere Teilchengröße (z-Mittelwert), gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung mit dem Malvern® Autosizer 2 C, der erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen ist nicht erfindungswesentlich und beträgt im Allgemeinen <1000 nm, bevorzugt <500 nm , besonders bevorzugt < 200 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und unter 200 nm.

Polyurethan Dispersionen PUD haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und eine Viskosität von 10 bis 500 mPas (gemessen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s^{-1}.

Für manche Anwendungen kann es sinnvoll sein, die Polyurethan Dispersionen PUD auf einen anderen, bevorzugt einen niedrigeren, Feststoffgehalt einzustellen, beispielsweise durch Verdünnung.

Weiterhin können Polyurethan Dispersionen PUD mit anderen für die angeführten Anwendungen typischen Komponenten vermischt werden, beispielsweise Tenside, Detergentien, Farbstoffe, Pigmente, Farbübertragungsinhibitoren und optische Aufheller.

Die Dispersionen können nach der Herstellung, falls gewünscht, einer physikalischen Desodorierung unterworfen werden.

Eine physikalische Desodorierung kann darin bestehen, dass die Dispersion mit Wasserdampf, einem sauerstoffhaltigen Gas, bevorzugt Luft, Stickstoff oder überkritischem Kohlendioxid beispielsweise in einem Rührbehälter, wie in der DE-AS 12 48 943 beschrieben, oder in einer Gegenstromkolonne, wie in der DE-A 196 21 027 beschrieben, gestrippt wird.

Die Menge des erfindungsgemäßen Lösungsmittels S bei der Herstellung des Polyurethans wird in der Regel so gewählt, dass der Anteil in der fertigen wässrigen Polyurethandispersion, das heißt nach Schritt II und gegebenenfalls Schritt III, 30 Gew.-% nicht überschreitet, bevorzugt nicht mehr als 25, besonders bevorzugt nicht mehr als 20 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-%.

Der Anteil an Lösungsmittel S in der fertigen wässrigen Polymerdispersion, insbesondere Polyurethandispersion beträgt in der Regel mindestens 0,01 Gew%, bevorzugt mindestens 0,1, besonders bevorzugt mindestens 0,2, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 und insbesondere mindestens 1 Gew%.

Polyurethandispersionen PUD, insbesondere wässrige Polyurethandispersionen PUD, eignen sich in vorteilhafter Weise zum Beschichten, Imprägnieren und Verkleben von Substraten. Geeignete Substrate sind Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Kunstleder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralische Baustoffe, Bekleidung, Fahrzeuginnenausstattung, Fahrzeuge, Metalle oder beschichtete Metalle. Sie finden Anwendung beispielsweise in der Herstellung von Filmen oder Folien, zum Imprägnieren von Textilien oder Leder, als Dispergiermittel, als Pigmentanreibemittel, als Primer, als Haftvermittler, als Hydrophobiermittel, als Waschmittelzusatz oder als Zusatz in kosmetischen Zubereitungen oder zur Herstellung von Formkörpern oder Hydrogelen.

Bei einer Verwendung als Beschichtungsmittel können Polyurethandispersionen PUD insbesondere als Grundierungen, Füller, pigmentierte Decklacke und Klarlacke im Bereich Autoreparatur- oder Großfahrzeuglackierung eingesetzt werden. Besonders geeignet sind die Beschichtungsmittel für Anwendungen, in denen eine besonders hohe Applikationssicherheit, Außenwitterungsbeständigkeit, Optik, Lösemittel-, Chemikalien- und Wasserfestigkeit gefordert werden, wie in der Autoreparatur- und Großfahrzeuglackierung.

Die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen PUD sind durch die Verwendung nachwachsender Rohstoff sehr umweltfreundlich und zeigen Eigenschaften, die denen auf Basis petrochemischer Rohstoffe mindestens gleichwertig sind.

Zudem zeigen Polyurethandispersionen PUD beziehungsweise Polyurethandispersionen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind, gegenüber Polymerdispersionen oder Polyurethandispersionen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, mindestens einen der folgenden Vorteile:

- eine verbesserte Ökobilanz durch Verwendung nachwachsender Rohstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polyurethandispersionen hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungsmassen, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Polyurethandispersion sowie damit beschichtete Gegenstände.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen zur Beschichtung, Verklebung oder Imprägnierung von Oberflächen wie Leder, Holz, Textil, Kunstleder, Metall, Kunststoffen, Bekleidung, Möbeln, Automobilinnenausstattung, Fahrzeugen, Papier, organischen Polymeren, insbesondere Polyurethan.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungsmassen enthaltend wässrige Polyurethandispersionen und Beschichtungsmassen, die aus erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen hergestellt worden sind.

Beispiele:

Polyesterol 1 ist aufgebaut aus Sebacinsäure (aus nachwachsenden Rohstoffen), Adipinsäure (Molverhältnis 1/1) und Propandiol-1,3 (aus nachwachsenden Rohstoffen), Molmasse 1400 g/mol.

Polyesterol 2 ist aufgebaut aus Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol-1,6 (Molverhältnis 1/1), Molmasse 1400 g/mol.

Beispiel 1

In einem Rührkessel mit Thermometer und Rückflusskühler wurden 420 g (0,30 mol) Polyesterol 1, 27,0 g Butandiol-1,4, 100 g Aceton und 0,30 ml Dibutylzinndilaurat vorgelegt und auf 65 °C erwärmt. Dazu wurden 89,8 g (0,404 mol) Isophorondiisocyanat und 106,7 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat gegeben und bei 95 °C gerührt. Nach 210 min wurde mit 850 g Aceton verdünnt.
Der NCO-Gehalt der Lösung wurde zu 1,16% bestimmt (berechnet: 1,04%).
Die Lösung wurde auf 50 °C gekühlt und 42,0 g (0,10 mol) einer 40%igen wässrigen Lösung des Michael-Adduktes von Ethylendiamin an Natriumacrylat zugegeben. Dann wurde durch Zugabe von 1200 g Wasser dispergiert. Unmittelbar nach Ende der Dispergierung wurde ein Gemisch aus 50 g Wasser, 2,7 g (0,016 mol) Isophorondiamin und 5,8 g (0,056 mol) Diethylentriamin zugegeben.
Nach Destillation des Acetons wurde eine feinteilige Polyurethandispersion mit einem Feststoffgehalt von 37,2% erhalten.

Beispiel 2 (Vergleich)
In einem Rührkessel mit Thermometer und Rückflusskühler wurden 420 g (0,30 mol) Polyesterol 2, 27,0 g Butandiol-1,4, 100 g Aceton und 0,30 ml Dibutylzinndilaurat vorgelegt und auf 65 °C erwärmt. Dazu wurden 89,8 g (0,404 mol) Isophorondiisocyanat und 106,7 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat gegeben und bei 95 °C gerührt. Nach 210 min wurde mit 850 g Aceton verdünnt.
Der NCO-Gehalt der Lösung wurde zu 1,16% bestimmt (berechnet: 1,04%).
Die Lösung wurde auf 50 °C gekühlt und 42,0 g (0,10 mol) einer 40%igen wässrigen Lösung des Michael-Adduktes von Ethylendiamin an Natriumacrylat zugegeben. Dann wurde durch Zugabe von 1200 g Wasser dispergiert. Unmittelbar nach Ende der Dispergierung wurde ein Gemisch aus 50 g Wasser, 2,7 g (0,016 mol) Isophorondiamin und 5,8 g (0,056 mol) Diethylentriamin zugegeben.
Nach Destillation des Acetons wurde eine feinteilige Polyurethandispersion mit einem Feststoffgehalt von 38,4% erhalten.

Aus
120 g Lepton Schwarz NB
150 g Lepton Filler FCG,
400 g Polyurethandispersion und
100 g Corial Ultrasoft NT

wurden Flotten hergestellt und mit Lepton Paste VL auf eine Auslaufviskosität von 35 sec im Fordbecher 4 mm verdickt. Diese Flotten wurden mittels eines Reverse Roll Coaters mit 8,0 g/ft^2 auf ein Vollnarbenleder aufgebracht.

Lepton® Schwarz NB ist eine auf Kohlenstoff (Ruß) basierende Pigmentpräparation der Fa. BASF SE für die Anwendung in wässrigen Zurichtungen.

Lepton® Filler FCG ist eine wässrige Dispersion aus anorganischen Mattierungsmittel mit Kasein, Fett und Wachsen der Fa. BASF SE zum Einsatz in wässrigen Zurichtungen.
Corial® Ultrasoft NT ist eine wässrige Acrylat Polymer Dispersion der Fa. BASF SE zum Einsatz in wässrigen Zurichtungen.

Lepton® Paste VL ist eine PU-Dispersion in der Mischung mit Wasser und höherwertigen Alkoholen der Fa. BASF SE zum Einsatz in wässrigen Zurichtungen.

Tabelle 1 fasst die Prüfergebnisse zusammen:

	Beispiel 3 (Polyurethandispersion aus Beispiel 1)	Beispiel 4 (Polyurethandispersion aus Beispiel 2)
Haftung der Zurichtung nach DIN EN ISO 11644 (N/cm)	7,4	8,1
Dauerbiegeverhalten trocken nach DIN EN ISO 5402 100000 x	ohne Beschädigung	ohne Beschädigung
Dauerbiegeverhalten trocken bei -10 °C nach DIN EN ISO 5402 30000 x	ohne Beschädigung	ohne Beschädigung

Erfindungsgemäße Polyurethandispersionen, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren, weisen gleiche Gebrauchseigenschaften auf, wie Polyurethandispersionen, die aus petrochemischen Rohstoffen aufgebaut sind.

Ansprüche

1. Polyurethandispersion PUD enthaltend mindestens ein Polyurethan P auf Basis mindestens eines Polyisocyanats und mindestens eines Polyesterpolyols PES, wobei das Polyesterpolyol PES auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basiert, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

2. Polyurethandispersion gemäß einem der Anspruch 1, wobei die mindestens eine Dicarbonsäure D Sebacinsäure, Azelainsäure, Bernsteinsäure, Furandicarbonsäure oder Tetrahydrofurandicarbonsäure ist.

3. Polyurethandispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die mindestens eine Dicarbonsäure D Sebacinsäure umfasst, die zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde, und Adipinsäure.

4. Polyurethandispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der mindestens eine mehrwertige Alkohol A zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

5. Polyurethandispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der mindestens eine mehrwertige Alkohol A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C2-C6-Diolen.

6. Polyurethandispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der mindestens eine mehrwertige ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol.

7. Polyurethandispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Polyurethan mindestens einen Kettenverlängerer enthält.

8. Polyurethandispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Polyurethandispersion wässrig ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethandispersion, umfassend die Umsetzung mindestens eines Polyisocyanats und mindestens eines Polyesterpolyols PES, wobei das Polyesterpolyol PES auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basiert, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9 umfassend folgende Schritte:

I. Herstellung eines Polyurethans durch Umsetzung von

a) mindestens einem mehrwertigen Isocyanat mit 4 bis 30 C-Atomen,

b) Diolen, von denen

b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und

b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

c) gegebenenfalls weiteren von den Diolen (b) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen oder primäre oder sekundäre Aminogruppen handelt und

d) von den Monomeren (a), (b) und (c) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,

zu einem Polyurethan in Gegenwart eines Lösungsmittels S und

II. anschließende Dispergierung des Polyurethans in Wasser,

III. wobei man nach oder während Schritt II gegebenenfalls Polyamine zusetzen kann,

wobei Diol b1) mindestens ein Polyesterpolyol PES umfasst, das auf mindestens einem mehrwertigen Alkohol A und mindestens einer Dicarbonsäure D basiert, wobei mindestens ein mehrwertiger Alkohol A und/oder mindestens eine Dicarbonsäure D zumindest teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurde.

11. Polyurethandispersion, hergestellt nach eine Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10.

12. Verwendung von Polyurethandispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 10 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11 bis 12, zur Beschichtung, Imprägnierung oder Verklebung von Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Kunstleder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, Bekleidung, Fahrzeuginnenausstattungen, Fahrzeugen, Metallen oder beschichteten Metallen.

13. Beschichtungsmasse, enthaltend eine wässrige Polyurethandispersion PUD gemäß Ansprüchen 1 bis 10 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11 bis 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/075350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/66 C08G18/72 C08G18/75 C08G18/08 C08G18/10
C08G18/32 C08G18/38 C08G18/42
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/083000 A1 (BASF SE [DE]; GEHRINGER LIONEL [FR]; DUWENHORST JOERN [DE]; LAMMERS FI) 14 July 2011 (2011-07-14)	1-9, 11-13
Y	page 11, lines 18-22; claims 4,13	10
A	WO 2012/173911 A1 (LUBRIZOL ADVANCED MAT INC [US]; FARKAS JULIUS [US]) 20 December 2012 (2012-12-20) claim 1	1-13
Y	EP 0 787 751 A1 (BASF AG [DE]) 6 August 1997 (1997-08-06)	10
A	example 1	1-9, 11-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 January 2016	05/02/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Buestrich, Ralf

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/075350

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011083000 A1	14-07-2011	CN 102782006 A	14-11-2012
		EP 2513189 A1	24-10-2012
		ES 2557289 T3	25-01-2016
		JP 5684282 B2	11-03-2015
		JP 2013514406 A	25-04-2013
		KR 20120103708 A	19-09-2012
		US 2012258269 A1	11-10-2012
		WO 2011083000 A1	14-07-2011
WO 2012173911 A1	20-12-2012	CA 2839242 A1	20-12-2012
		CN 103608372 A	26-02-2014
		EP 2721082 A1	23-04-2014
		KR 20140040240 A	02-04-2014
		TW 201307416 A	16-02-2013
		US 2014107311 A1	17-04-2014
		WO 2012173911 A1	20-12-2012
EP 0787751 A1	06-08-1997	CA 2196805 A1	06-08-1997
		DE 19603989 A1	07-08-1997
		EP 0787751 A1	06-08-1997
		ES 2138405 T3	01-01-2000
		JP H09221589 A	26-08-1997
		US 5852104 A	22-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/075350

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/66 C08G18/72 C08G18/75 C08G18/08 C08G18/10
C08G18/32 C08G18/38 C08G18/42
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/083000 A1 (BASF SE [DE]; GEHRINGER LIONEL [FR]; DUWENHORST JOERN [DE]; LAMMERS FI) 14. Juli 2011 (2011-07-14)	1-9, 11-13
Y	Seite 11, Zeilen 18-22; Ansprüche 4,13	10

A	WO 2012/173911 A1 (LUBRIZOL ADVANCED MAT INC [US]; FARKAS JULIUS [US]) 20. Dezember 2012 (2012-12-20) Anspruch 1	1-13

Y	EP 0 787 751 A1 (BASF AG [DE]) 6. August 1997 (1997-08-06)	10
A	Beispiel 1	1-9, 11-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Januar 2016	05/02/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Buestrich, Ralf

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/075350

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011083000 A1	14-07-2011	CN 102782006 A	14-11-2012
		EP 2513189 A1	24-10-2012
		ES 2557289 T3	25-01-2016
		JP 5684282 B2	11-03-2015
		JP 2013514406 A	25-04-2013
		KR 20120103708 A	19-09-2012
		US 2012258269 A1	11-10-2012
		WO 2011083000 A1	14-07-2011
WO 2012173911 A1	20-12-2012	CA 2839242 A1	20-12-2012
		CN 103608372 A	26-02-2014
		EP 2721082 A1	23-04-2014
		KR 20140040240 A	02-04-2014
		TW 201307416 A	16-02-2013
		US 2014107311 A1	17-04-2014
		WO 2012173911 A1	20-12-2012
EP 0787751 A1	06-08-1997	CA 2196805 A1	06-08-1997
		DE 19603989 A1	07-08-1997
		EP 0787751 A1	06-08-1997
		ES 2138405 T3	01-01-2000
		JP H09221589 A	26-08-1997
		US 5852104 A	22-12-1998