



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **246 771 A1**4(51) **C 08 G 18/06**
D 06 N 3/14**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 288 078 6	(22)	20.03.86	(44)	17.06.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, 7817 Schwarzheide, DD

(72) Dinsch, Stefan, Dipl.-Chem.; Müller, Jürgen; Hufnagel, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Kämpf, Harald, Dipl.-Phys.; Klein, Bernhardt, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von amorphen thermoplastischen Polyurethanen zur Beschichtung von Trägermaterialien**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf amorphe thermoplastische Polyurethane, hergestellt in einem Reaktionsextruder, die bei der Herstellung von Deck- und Zwischenstrichen beispielsweise für Polyurethankompaktkunstleder und Poromerics Anwendung finden. Ziel der Erfindung ist die Herstellung thermoplastischer, amorpher Polyurethane, die neben guten mechanischen Eigenschaften, guter Hydrolysebeständigkeit u. dgl. auch geeignete thermische Eigenschaften, wie hohe Wärmestabilität bei ausreichender Kältestabilität besitzen und gut verträglich mit Vinylpolymeren sind. Erfindungsgemäß werden diese Polyurethane durch Lösen eines eine Neopentylglykolstruktur aufweisenden Kettenverlängerers in Oligoesterdiol bei Temperaturen von 120 bis 90 °C und anschließender Umsetzung dieser Polyolmischung, abgekühlt auf 65 bis 80 °C, mit technisch reinem 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem 2.4'-Isomergehalt von $\leq 3\%$, das eine Temperatur von 50 bis 65 °C aufweist, im Reaktionsextruder im Temperaturbereich von 80 bis 210 °C und Lösen des in dem Reaktionsextruder nachgeschalteten Unterwassergranulators erzeugten Granulats in vorzugsweise Cyclohexanon in Konzentrationen von 15 bis 30 % Feststoffgehalt, hergestellt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von amorphen thermoplastischen Polyurethanen zur Beschichtung von Trägermaterialien, die kontinuierlich auf einem Reaktionsextruder mit nachgeschalteter Unterwassergranulierung hergestellt werden, in Cyclohexanon wie auch anderen in der Kunstlederindustrie gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Polyurethane durch Lösen eines eine Neopentylglykolstruktur aufweisenden Kettenverlängerers in Oligoesterdiol, bestehend aus Adipinsäure und Butandiol-1,4, mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 bis 1 000 g/Mol bei Temperaturen von 120 bis 90°C und anschließender Umsetzung dieser Polyolmischung, abgekühlt auf 65 bis 80°C mit technisch reinen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem 2,4'-Isomerengehalt von $\leq 3\%$, das eine Temperatur von 50 bis 65°C aufweist, im Reaktionsextruder im Temperaturbereich von 80 bis 210°C und Lösen des in dem Reaktionsextruder nachgeschalteten Unterwassergranulators erzeugten Granulats, in vorzugsweise Cyclohexanon in Konzentrationen von 15 bis 30 % Feststoffgehalt mittels bekannter Löseapparate und die erhaltene Lösung mit Hilfe bekannter Applikationstechnik, wie Direkt- und Umkehrbeschichtung unter Verwendung von Stahl-, Gummi- oder Rasterwalzen wie auch Luft-, Rillen- oder Gummituchraker auf das Trägermaterial aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyolgemisch im molaren Verhältnis Oligoester zu Neopentylglykolstruktur aufweisenden Kettenverlängerer 1 zu 1,3 bis 1,7 eingesetzt und mit Diphenylmethandiisocyanaten im Masseverhältnis von 1 zu 0,53 bis 0,71 entsprechend dem Hydroxylgehalt der Polyolmischung umgesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß den aus den Polyurethanen hergestellten Lösungen für die Beschichtung oder Grundierung Pigmente und/oder Füllstoffe zugesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen, röntgenamorphen Polyurethanen in einem Reaktionsextruder, die Verwendung bei der Herstellung von Deck- und Zwischenstrichen beispielsweise für Polyurethankompaktkunstledern und Poromerics finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der Einsatz von Polyurethanen als Beschichtungsmittel für flexible Unterlagen, insbesondere für textile Trägermaterialien ist seit Jahren bekannt und wird in vielfältiger Form angewendet.

Durch Eigenschaftsmodifizierung der Polyurethane ist eine breite Anwendung als Beschichtungsmittel möglich. Damit kann der Vielfalt von modischen Tendenzen Rechnung getragen werden. Polyurethanlösungen, die auf unterschiedlichste Weise aufgetragen werden können, werden z. B. zur Versiegelung von Geweben, zur Grundierung von Poromerics, für Deck- und Zwischenstriche bei Polyurethankompaktkunstledern oder auch zur Zurichtung von Kunstledern angewendet.

Die in DE 1 106 059 beschriebenen Produkte sind thermoplastische Polyurethane, basierend auf Oligoesteralkoholen mit mittleren Molekulargewichten von 800 bis 1 200 g/Mol, bestehend aus Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und Diolen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt jedoch Adipinsäure und Butandiol-1,4, 0,1 bis 2,1 Mol C₄- bis C₁₀-Glykolen, bevorzugt Butandiol-1,4 und Diphenylmethandiisocyanat.

Diese für harte Deckstriche geeigneten Produkte sind hochkristallin und werden in Polytetrafluorethylen-Formen zur Reaktion gebracht. Die Herstellung erfolgt nach einer Schmelzflußsynthese, die durch eine hohe Anzahl von technologischen Einzelschritten gekennzeichnet ist, die das Verfahren nicht sehr effektiv gestalten.

In DE 1 111 291 wird die Herstellung eines thermoplastischen Polyurethans beschrieben, welches zur Grundierung von Kompaktkunstleder und Poromerics geeignet ist. Eingesetzt wird ein Polytetrahydrofuran mit einem mittleren Molekulargewicht von 900 bis 3 000 g/Mol, 0,5 bis 9,5 Mol Butandiol-1,4 und Diphenylmethandiisocyanat. Das Produkt ist löslich in Dimethylformamid und hat eine Shore A Härte von 65 bis 83.

Neben seiner guten Eignung als Zwischenschicht, besonders für einen hydrolysestabilen Schichtaufbau, werden jedoch notwendige Eigenschaften wie Resistenz gegen oxidativen Abbau oder bei bestimmten Einsatzfällen ein hohes Niveau physikomechanischer Werte, wie geringer Abrieb, hohe Wärmestabilität bei ausreichender Kältestabilität, gefordert, die jedoch nicht erreicht werden. Damit ist ihre Einsatzmöglichkeit eingeschränkt.

Die in DD 206 998 beschriebene Herstellung von hydroxylgruppenendständigen Oligoesterpolyurethanen auf einem Reaktionsextruder liefert Polyurethane, die ein hohes Kristallisationsvermögen besitzen, aber mit Vinylpolymeren nicht verträglich sind.

Auch die in WP 207 102 vorgeschlagene Herstellung von festen Polyurethanklebstoffen auf einem Reaktionsextruder ergibt Produkte guten Kristallisationsvermögens und hoher Adhäsionsfähigkeit.

Die oben beschriebenen Verfahren führen zu Polyurethanen, die harte Schichten ausbilden, in der Regel kristallisieren und größtenteils mit Vinylpolymeren unverträglich sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, thermoplastische, amorphe Polyurethane herzustellen, die neben guten mechanischen Eigenschaften, wie hohe Zugfestigkeit, Dehnung und Abriebfestigkeit und guter Hydrolysebeständigkeit, geeignete thermische Eigenschaften, wie hohe Wärmestabilität bei ausreichender Kältestabilität sowie eine gute Verträglichkeit mit Vinylpolymeren, insbesondere Polyvinylchlorid, besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyurethane als Beschichtungsmittel oder Beschichtungsmittelkomponente mit gutem Pigmentaufnahmevermögen, verträglich mit Vinylchloridpolymeren und guten mechanischen Eigenschaften nach der Extrudertechnologie auf effektive Weise herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Oligoesterdiöle, wie zum Beispiel Polybutylenglycoladipate mit mittleren Molekulargewichten von 600 bis 1000 g/Mol, bevorzugt 680 bis 850 g/Mol, technisch reines 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit 3% 2,4'-Isomeren bei 50 bis 65°C und Kettenverlängerer mit Neopentylglykolstruktur eingesetzt werden.

Es wurde überraschend gefunden, daß mit Hilfe der Extrudertechnologie in der Schmelze ein amorphes thermoplastisches Polyurethan erhalten wird, welches ausgezeichnete physikomechanische Eigenschaften und eine gute Löslichkeit in Cyclohexanon besitzt. Die Herstellung erfolgt derart, daß Oligoesterdiöle wie bereits beschrieben bei Temperaturen von 120 bis 90°C mit Kettenverlängerern, die eine Neopentylglykolstruktur aufweisen, im molaren Verhältnis von 1 zu 1,3 bis 1,7 völlig homogen vermischt und auf ca. 65 bis 80°C abgekühlt werden.

Diese Mischung wird über eine Dosierapparatur im Verhältnis von 1 zu 0,53 bis 0,71 entsprechend dem Hydroxylgehalt der Polyolmischung zu Diphenylmethandiisocyanat oben genannter Zusammensetzung zugegeben und zur Reaktion bei Temperaturen von 80 bis 210°C gebracht.

Die nach bekannter Extrudertechnologie synthetisierten Produkte werden nach Passieren eines Unterwassergranulators als regelmäßige Granulate erhalten. Die so hergestellten Produkte besitzen keinerlei Kristallisationseignung, ein hohes physikomechanisches Niveau bei ausgezeichneter Löslichkeit in Cyclohexanon und vielen anderen in der Kunstlederindustrie gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die erfindungsgemäßen Polyurethane sind sehr gut verträglich mit Vinylpolymeren, wie zum Beispiel Vinylchloridpolymeren.

Das erfindungsgemäße Polyurethan wird zum Beispiel für die Grundierung von Poromerics eingesetzt. Dazu wird eine Stammlösung in Cyclohexanon mit einem Polyurethanfeststoffgehalt von 15 bis 30%, vorzugsweise zwischen 18 und 25% hergestellt. Die dynamische Viskosität liegt zwischen 2000 und 15000 mPa · s, bevorzugt jedoch bei 3000 bis 8000 mPa · s. Eine Pigmentierung dieser Lösung erfolgt mit handelsüblichen anorganischen Pigmenten und in entsprechenden Dispergierapparaten. Die pigmentierten Beschichtungslösungen besitzen Feststoffgehalte von 20 bis 35% bei dynamischen Viskositäten von 2500 bis 20000 mPa · s, bevorzugt aber Feststoffgehalte von 25 bis 31% bei dynamischen Viskositäten von 4500 bis 12000 mPa · s.

Das erfindungsgemäße Polyurethan wird weiterhin mit Polyurethanen des in DE 1 111 291 beschriebenen Typs kombiniert zur Beschichtung bzw. Grundierung von Poromerics eingesetzt.

Das beschriebene Polyetherurethan kann mit dem erfindungsgemäßen Polyesterurethan im Verhältnis von 10 zu 1 bis 1 zu 10 vermischt werden. Dadurch werden gute physikomechanische Werte und ausgezeichnete Resistenz gegen oxidativen Abbau erreicht. Auf Grund der ausgezeichneten Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Polyurethane mit Polyvinylchlorid werden Lösungen des erfindungsgemäßen Polyurethans in Dimethylformamid mit Polyvinylsuspensionspolymerisaten mit einem Anteil von 6 bis 10% zur Beschichtung von textilen Trägern nach dem Umkehrverfahren zur Herstellung von Polyurethankompaktkunstleder eingesetzt. Bei der Herstellung von Poromerics kommt das erfindungsgemäße Polyurethan als Lösung in Dimethylformamid mit 6 bis 10% eines Polyvinylemulsionspolymerisates zum Einsatz.

Die wie bereits beschrieben hergestellten erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen finden als Beschichtungslösungen nach folgenden Auftragssystemen Verwendung:

1. nach dem Gummituch-Rakel-Verfahren
2. nach dem Walzen-Rakel-Verfahren
3. nach dem Luftrakel-Verfahren

und können nach dem Direktbeschichtungsverfahren und dem Umkehrbeschichtungsverfahren auf Relase Paper in der Kunstlederindustrie zur Herstellung von Deck- und Zwischenstrichen bei Polyurethankompaktkunstleder und Poromerics Verwendung finden. Die Pigmentierung der Polyurethanlösungen erfolgt mit anorganischen und/oder organischen Pigmenten oder auch mit Pigmentpräparationen. Die Einarbeitung der Pigmente wird mit allgemein bekannten, dem Stand der Technik entsprechenden Dispergierapparaten durchgeführt.

Als Lösungsmittel werden Ketone, wie Cyclohexanon oder polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Lösungsmittelgemische, bestehend aus Estern, Aromaten und Cyclohexanon oder Dimethylformamid eingesetzt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Rührkessel werden 100 kg eines linearen Oligoesterdiöls, bestehend aus Adipinsäure und Butandiol-1,4 mit einem mittleren Molekulargewicht von 800 g/Mol auf 90°C gebracht und 19,5 kg Neopentylglykol zugegeben. Das sich ständig abkühlende Gemisch wird intensiv gerührt und bildet nach ca. 20 Minuten eine völlig homogene klare Mischung, die bis auf 65°C abgekühlt wird.

Die so hergestellte Mischung wird über eine Dosierapparatur in einen Reaktionsextruder gefördert und mit Diphenylmethandiisocyanat, das einen 4,4'-Isomergehalt von 2,5% besitzt, bei einer Temperatur von 210°C umgesetzt, die Schmelze auf 120°C abgekühlt, über ein geeignetes Formwerkzeug ausgetragen und unterwassergranuliert. Es entsteht ein regelmäßiges Granulat.

In einem Rührreaktor werden 60 kg des erfindungsgemäß hergestellten aromatischen Polyesterurethans in 240 kg Cyclohexanon bei einer Temperatur von 70°C über einen Zeitraum von 4 Stunden zu einer Polyurethanlösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 20% gelöst. Die dynamische Viskosität beträgt 3370 mPa · s.

Die Pigmentierung dieser Lösung erfolgt mit handelsüblichen anorganischen Pigmenten und entsprechenden Dispergierapparaten, die den Stand der Technik repräsentieren. Die so behandelte Polyurethanlösung besitzt einen Trockensubstanzgehalt von 30% und eine dynamische Viskosität von 5280 mPa · s bei 20°C.

Anschließend wird mit dieser Polyurethanlösung ein nach dem Koagulationsverfahren hergestelltes Roh-Syntheseleder durch Anwendung des Direktbeschichtungsverfahrens mit einer Naßauflage von 90 g/m^2 grundiert. Diese Grundierung erfolgt nach dem Gummituch-Rakel-Verfahren. Die Trocknung dieses Grundierauftrages erfolgt in einem Trockenkanal bei 140 bis 150°C . Bis zur Fertigstellung wird das so bearbeitete Roh-Syntheseleder noch den Bearbeitungsstufen Drucken, Lackieren und Prägen unterzogen.

Beispiel 2

18 kg des wie im Beispiel 1 beschriebenen, erfindungsgemäß hergestellten aromatischen Polyesterurethans und 36 kg eines aromatischen Polyetherurethans mit einer Shore-Härte von 80 A , bestehend aus Polytetrahydrofuran, Diphenylmethandiisocyanat und Butandiol-1,4 werden in 246 kg Cyclohexanon bei einer Temperatur von 70°C über 4 Stunden gelöst.

Der Trockensubstanzgehalt der Lösung beträgt 18% und die dynamische Viskosität $5300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, gemessen bei 20°C .

Die Pigmentierung erfolgt analog Beispiel 1.

Die zur Grundierung vorgelegte Lösung besitzt einen Trockensubstanzgehalt von $29,7\%$ und eine dynamische Viskosität von $7400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bei 20°C .

Die Verarbeitung der Polyurethanlösung wird analog Beispiel 1 durchgeführt.

Beispiel 3

60 kg des wie im Beispiel 1 beschriebenen, erfindungsgemäß hergestellten aromatischen Polyesterurethans werden in 180 kg Dimethylformamid bei einer Temperatur von 70°C über einen Zeitraum von 4 Stunden zu einer Polyurethanlösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 25% gelöst. Die dynamische Viskosität beträgt $6470 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

Die Pigmentierung der Lösung erfolgt analog Beispiel 1. Die daraus resultierende Lösung besitzt einen Trockensubstanzgehalt von $27,2\%$ und eine dynamische Viskosität von $8300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bei 20°C .

Die Lösung wird zur Beschichtung nach dem Umkehrverfahren als Deckstrich eingesetzt.

Als textiler Träger wird ein Baumwoll-Polyester-Gemisch angewendet.

Die Trockenaufgabe beträgt 55 g/m^2 .

Die Trockentemperaturen im Heizkanal werden von 90 bis 150°C gestaffelt eingestellt und damit klebefreie und trockene Bahnware erhalten.

Beispiel 4

60 kg des wie im Beispiel 1 beschriebenen, erfindungsgemäß hergestellten aromatischen Polyurethans werden in 180 kg Dimethylformamid bei einer Temperatur von 70°C über einen Zeitraum von 4 Stunden zu einer Polyurethanlösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 25% gelöst.

Gegen Ende des Lösevorgangs werden $4,8 \text{ kg}$ Polyvinylchlorid-Suspensionspolymerisat zugegeben und die Lösung gut homogenisiert.

Die Pigmentierung der Lösung erfolgt analog Beispiel 1. Die so erhaltene Lösung besitzt eine dynamische Viskosität von $7860 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bei $29,1\%$ Feststoffgehalt und wird zur Beschichtung von textilen Trägern nach dem Umkehrverfahren zur Herstellung von PUR-PVC-Kompaktleder eingesetzt.