(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
17. Dezember 2015 (17.12.2015)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/189084 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 18/48 (2006.01) *C09D 175/06* (2006.01)
C08J 3/07 (2006.01) *C09D 175/08* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/34* (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C14C 9/00* (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) *C14C 11/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/062421

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juni 2015 (03.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14171793.4 10. Juni 2014 (10.06.2014) EP

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

(72) Erfinder: **MOHR, Juergen**; Hochgewanne 48, 67269 Grünstadt (DE). **KARL, Ulrich**; Bordolloring 29, 67269 Grünstadt (DE). **SCHEIDL, Helfried**; Am Tiergarten 3a, 67159 Friedelsheim (DE). **DARGATZ, Manfred**; Kaulbachring 1, 67549 Worms (DE). **HAEBERLE, Karl**; Allerheiligenstr. 15, 67346 Speyer (DE). **PAUEN, Thorsten**; Himmeroderweg 11, 67071 Ludwigshafen (DE). **SALGADO VALLE, Juan**; Rb. Marina 518, 08901 Hositalet de Llobregat (ES).

(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 2015/189084 A1

(54) **Title**: POLYMER DISPERSIONS CONTAININE ACYLMORPHOLINES

(54) **Bezeichnung** : POLYMERDISPERSIONEN ENTHALTEND ACYLMORPHOLINE

(57) **Abstract**: The invention relates to N-acylmorpholines as a solvent for use in methods for producing polymer dispersions.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegende Erfindung betrifft N-Acylmorpholine als Lösungsmittel zur Anwendung fahren zur Herstellung von Polymerdispersionen.

Polymerdispersionen enthaltend Acylmorpholine

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Polymerdispersionen enthaltend mindestens ein N-Acylmorpholin als Lösungsmittel.
Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen, insbesondere Polyurethandispersionen, unter der Verwendung von mindestens einem N-Acylmorpholin als Lösungsmittel.
Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von N-Acylmorpholinen als Lösungsmittel zur Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen.

Polymerdispersionen werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt. Breite Verwendung finden sie zum Beispiel zur Beschichtung von Oberflächen.

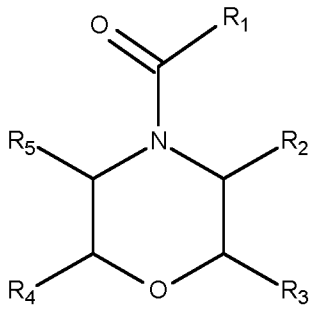
Polyurethandispersionen werden technisch häufig über das sogenannte "Präpolymer-Mischverfahren" hergestellt. Darin werden Polyurethane zunächst in einem organischen Lösungsmittel, häufig N-Methylpyrrolidon, hergestellt und die so erhaltene Lösung des Polyurethans anschließend in Wasser dispergiert. Während und/oder nach deren Dispergierung in Wasser kann dann mittels einer Kettenverlängerung die Molmasse des Polyurethans weiter erhöht werden.

Je nach Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels verbleibt das Lösungsmittel auch bei einer destillativen Abtrennung zu mehr oder minder großen Anteilen in der Dispersion und beeinflusst die Eigenschaften der Polyurethandispersion.

Da nicht alle Lösungsmittel toxikologisch unbedenklich sind, sollte das verwendete Lösungsmittel möglichst ungiftig sein. Die WO 2005/090 430 A1 lehrt die Verwendung von N-(Cyclo)Alkylpyrrolidonen mit (Cyclo)Alkylresten mit 2 bis 6 C-Atomen für diesen Zweck. Die WO 10/142 617 beschreibt substituierte N-(Cyclo)Alkylpyrrolidone als geeignete Lösungsmittel.
Es besteht jedoch weiterer Bedarf an Polyurethandispersionen, die toxikologisch unbedenklich sind und vorteilhafte Anwendungseigenschaften haben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polymerdispersionen, insbesondere Polyurethandispersionen bereit zu stellen, die toxikologisch unbedenklich sind und vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften zeigen.

Diese erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch wässrige Polymerdispersionen, insbesondere Polyurethandispersionen enthaltend mindestens ein N-Acylmorpholin gemäß Formel (I)



(I),

wobei R_1 H oder ein Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen ist und R^2, R^3, R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander H oder ein (Cyclo)alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen sind.

Bevorzugte Reste R^1 sind H, Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt H oder Methyl.

Erfindungsgemäß besonders geeignete substituierte N-Acylmorpholine sind solche mit einem aliphatischen (offenkettigen), cycloaliphatischen (alicyclischen, ringförmigen) bevorzugt offenkettigen, verzweigten oder unverzweigten Rest R^1, der 0 bis 5 Kohlenstoffatome, bevorzugt 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 bis 2, insbesondere 0 bis 1 Kohlenstoffatome umfasst.

Unter einem "(Cyclo)alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen" wird im Rahmen dieser Schrift ein aliphatischer, offenkettiger, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen verstanden.

Beispiele für geeignete Cycloalkylreste sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl.

Beispiele für geeignete Alkylreste sind Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl, *tert*-Butyl und n-Hexyl.

Bevorzugte Reste sind Cyclohexyl, Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl und *tert*-Butyl, besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl und n-Butyl und ganz besonders bevorzugt sind Methyl oder Ethyl.

Bevorzugte Reste R^2, R^3, R^4 und R^5 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, iso-Propyl und Cyclohexyl, besonders bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl und iso-Propyl, ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl und Ethyl und insbesondere Wasserstoff und Methyl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind N-Formylmorpholin, N-Acetylmorpholin und N-Propionylmorpholin, besonders bevorzugt N-Formylmorpholin und N-Acetylmorpholin.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das N-Acyl-Morpholin (I) Formylmorpholin.
In einer bevorzugten Ausführungsform ist das N-Acyl Morpholin (I) N-Acetylmorpholin.
Werden Mischungen eingesetzt, so handelt es sich bei diesen um Mischungen von bis zu vier verschiedenen substituierten N-Acylmorpholinen, bevorzugt bis zu drei und besonders bevorzugt zwei.

Im letzteren Fall liegen die beiden N-Acylmorpholine in der Regel im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10, bevorzugt 5:1 bis 1:5, besonders bevorzugt 3:1 bis 1:3 und ganz besonders bevorzugt 2:1 bis 1:2 vor.
In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Polymerdispersionen, insbesondere Polyurethandispersionen N-Formylmorpholin und N-Acetylmorpholin im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10, bevorzugt 5:1 bis 1:5, besonders bevorzugt 3:1 bis 1:3 und ganz besonders bevorzugt 2:1 bis 1:2.

Die Menge der N-Acylmorpholine bezogen auf das Polymer, insbesondere das Polyurethan beträgt in der Regel 0,01 – 100 Gew.-%, bevorzugt 1 – 100 Gew.-%.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäß eingesetzten N-Acylmorpholine alleine, im Gemisch miteinander oder auch mit einem oder mehreren anderen geeigneten Lösungsmitteln vermischt eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise offenkettige oder bevorzugt cyclische Carbonate, Lactone, Di(cyclo)alkyldipropylenglykolether und N-(Cyclo)alkylcaprolactame.

Carbonate sind beispielsweise beschrieben in EP 697424 A1, dort besonders von Seite 4, Zeile 4 bis 29, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen sei. Bevorzugt genannt seien 1,2-Ethylencarbonat, 1,2-Propylencarbonat und 1,3-Propylencarbonat, besonders bevorzugt 1,2-Ethylencarbonat und 1,2-Propylencarbonat.

Als Lactone seien bevorzugt beta-Propiolacton, gamma-Butyrolacton, epsilon-Caprolacton und epsilon-Methylcaprolacton genannt.

Di(cyclo)alkyldipropylenglykolether sind beispielsweise Dipropylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldiethylether, Dipropylenglykoldi-n-propylether und Dipropylenglykoldi-n-butylether, bevorzugt ist Dipropylenglykoldimethylether.

Bei dem Di(cyclo)alkyldipropylenglykolether und besonders bei Dipropylenglykoldimethylether handelt es sich in der Regel um Gemische der Stellungsisomere und Dia-stereomere. Die genaue Zusammensetzung der Isomerengemische spielt keine erfindungsgemäße Rolle. In der Regel ist das Hauptisomer

$R\text{-}OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH(CH_3)OR$,

worin R für den (Cyclo)alkylrest steht.

Dipropylenglykoldimethylether ist als derartiges Isomerengemisch im Handel erhältlich und wird in der Regel durch die CAS-Nr. 111109-77-4 bezeichnet. Dipropylenglykoldimethylether ist in hoher Reinheit von meist über 99 Gew% im Handel erhältlich, beispielsweise unter dem Handelsnamen Proglyde® DMM von The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 48674, USA oder von der Firma Clariant GmbH, 65840 Sulzbach am Taunus, Deutschland.

N-(Cyclo)Alkylcaprolactame sind solche mit einem aliphatischen (offenkettigen) oder cycloaliphatischen (alicyclischen, ringförmigen), bevorzugt offenkettigen, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest, der 1 bis 6 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 4, insbesondere 1 bis 3 und speziell 1 oder 2 Kohlenstoffatome umfasst.

Einsetzbare N-(Cyclo)Alkylcaprolactame sind beispielsweise N-Methylcaprolactam, N-Ethylcaprolactam, N-n-Propylcaprolactam, N-*iso*-Propylcaprolactam, N-n-Butylcaprolactam, N-*iso*-Butylcaprolactam, N-*sek*-Butylcaprolactam, N-*tert*-Butylcaprolactam, N-Cyclopentylcaprolactam oder N-Cyclohexylcaprolactam, bevorzugt N-Methylcaprolactam oder N-Ethylcaprolactam.

Bevorzugt handelt es sich bei erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen um wässrige Polyurethandispersionen.

Erfindungsgemäße wässrige Polymerdispersionen enthalten weiterhin mindestens ein Polymer. In der Regel enthalten erfindungsgemäße wässrige Polymerdispersionen 10 bis 75 Gew% an Polymer, bezogen auf die Dispersion. Geeignete Polymerdispersionen sind dem Fachmann an sich bekannt.

Erfindungsgemäße wässrige Polymerdispersionen enthalten in der Regel 90 bis 25 Gew% Wasser, bezogen auf die Dispersion, wobei sich die Anteile an Polymer, N-Acylmorpholin, sonstigen Zusatzstoffen und Wasser auf 100 Gew.% ergänzen.

Erfindungsgemäße wässrige Polyurethandispersionen enthalten weiterhin mindestens ein Polyurethan. In der Regel enthalten erfindungsgemäße wässrige Polyurethandispersionen 10 bis 75 Gew% an Polyurethan, bezogen auf die Dispersion. Geeignete Polyurethandispersionen sind dem Fachmann an sich bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße Polyurethandispersionen Polyurethane, die nach dem Präpolymermischungsverfahren hergestellt worden sind, insbesondere solche, wie sie nach dem unten beschriebenen

erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen beschrieben werden.

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

In einer Ausführungsform kann das N-Acylmorpholin auch einer fertigen Polymer-, insbesondere Polyurethandispersion zugesetzt werden, also nach der Dispergierung des Polymers, insbesondere Polyurethans, beispielsweise um deren Verlaufs- und Trockenverhalten vorteilhaft zu beeinflussen. Bevorzugt ist jedoch die Zugabe des N-Acylmorpholins vor der Dispergierung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen, 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 wenig-stens 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 N-Acylmorpholins gemäß Formel (I) und

II. anschließender Dispergierung des Polyurethans in Wasser,

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

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- 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, Molekulargewicht = 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 mehrwerti-

gen 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. Bevor-

zugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren 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 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 Hyd-

roxycarbonsäuren, 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.

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 nichtaromatische 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-Propandiol-monomethylether, 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-R^4-DG

dargestellt, worin

RG mindestens eine gegen Isocyanat reaktive Gruppe
DG mindestens eine dispergieraktive 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-aminoalkylcarbonsäuren, 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 Amingruppen 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.

Die Dispersionen 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 Dispersionen auf einen anderen, bevorzugt einen niedrigeren, Feststoffgehalt einzustellen, beispielsweise durch Verdünnung.

Weiterhin können die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen 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 N-Acylmorpholins (I) 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 N-Acylmorpholin (I) 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%.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen , insbesondere Polyurethandispersionen eignen sich in vorteilhafter Weise zum Beschichten 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 die Polymerdispersionen, insbesondere Polyurethandispersionen 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.

Erfindungsgemäße wässrige Polymerdispersionen, insbesondere Polyurethandispersionen beziehungsweise Polyurethandispersionen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind, haben gegenüber Polymerdispersionen oder Polyurethandispersionen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, mindestens einen der folgenden Vorteile:

- Verringerter Bedarf an Lösungsmittel.
- Die Dispersionen lassen sich leichter verspritzen oder verdüsen, da sich weniger Verkrustungen oder Verunreinigungen an Spritzwerkzeugen ablagern.
- geringe Toxizität.
- Die Präpolymerlösungen weisen eine geringere Viskosität auf.
- Das rheologische Verhalten der Polyurethandispersionen wird verbessert.
- Das Benetzungsverhalten von Substraten oder Additiven wird verbessert.
- Geringere Vergilbung unter Licht und/oder Wärmeeinfluss.
- Höhere Frostbeständigkeit der Dispersionen.
- Verbesserte Flexibilität, insbesondere Kälteflexibilität der erhaltenen Filme.
- Höherer Glanz der erhaltenen Filme.
- Verbesserter Verlauf des Films.
- Verbesserte Filmbildeeigenschaften
- Verbesserte Haftung der aus der Polymerdispersion erzeugten Beschichtung auf dem Trägermaterial.

Durch die Zugabe von N-Acylmorpholinen zu Polymerdispersionen, entweder vor, während oder nach der Herstellung und/oder Dispergierung des Polymers beziehungsweise Polyurethans, wird die Haftung der Beschichtung, die aus einer solchen Polymerdispersion erzeugt wird, auf dem Trägermaterial verbessert. Das gilt insbesondere für Trägermaterialien, die eine Polymeroberfläche, insbesondere eine Oberfläche aus Polyurethan, aufweisen.

Insbesondere weisen erfindungsgemäße Polymerdispersionen eine niedrige Viskosität auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von N-Acylmorpholinen gemäß Formel (I) als Lösungsmittel in der Herstellung von Polymeren, insbesondere Polyurethanen, insbesondere von wässrigen Polyurethandispersionen, bevorzugt nach dem Präpolymermischverfahren.
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wässrige Polyurethandispersionen hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungsmassen, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Polymerdispersion, insbesondere Polyurethandispersion, sowie damit beschichtete Gegenstände.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Polymerdispersionen, insbesondere Polyurethandispersionen zur Beschichtung 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 Polymerdispersionen, die aus erfindungsgemäßen Polymerdispersionen hergestellt worden sind, sowie damit beschichtete Gegenstände.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

Beispiele

I. Herstellung von Polyuethandispersionen

Abkürzungen

DETA	Diethylentriamin
DMEA	Dimethylethanolamin
DMPA	Dimethylolpropionsäure
EDA	Ethylendiamin
IPDA	Isophorondiamin
IPDI	Isophorondiisocyanat
NEP	N-Ethylpyrrolidon
NMP	N-Methylpyrrolidon
PUD	Polyurethandispersion
TDI	Toluylendiisocyanat (80% 2,4- und 20% 2,6-Isomer)
TEA	Triethylamin

Beispiel 1 (Formylmorpholin als Lösungsmittel)

In einem Rührkolben mit Rückflusskühler und Thermometer wurden 400 g (0,20 mol) eines Polyproplyenoxids der OH-Zahl 56, 32,2 g (0,24 mol) DMPA und 50 g N-Formylmorpholin vorgelegt und bei 65°C gerührt. Dazu wurden 76,6 g (0,44 mol) TDI gegeben und bei 110°C 360 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde mit 400 g Aceton verdünnt und der NCO-Gehalt zu 0,01 Gew.% bestimmt (berechnet: 0,00%). Hernach wurden 10,0 g (0,10 mol) TEA zugegeben. Nach Dispergierung mit 800 g Wasser wurde das Aceton durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt.

Man erhielt eine feinteilige PUD mit 44,8% Festgehalt, einer Viskosität von 23 mPas bei 23°C und einem Schergefälle von 250/s.

Beispiel 2 (Acetylmorpholin als Lösungsmittel)

In einem Rührkolben mit Rückflusskühler und Thermometer wurden 400 g (0,20 mol) eines Polyproplyenoxids der OH-Zahl 56, 32,2 g (0,24 mol) DMPA und 50 g N-Acetylmorpholin vorgelegt und bei 65°C gerührt. Dazu wurden 76,6 g (0,44 mol) TDI gegeben und bei 110°C 360 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde mit 400 g Aceton verdünnt und der NCO-Gehalt zu 0,03 Gew.% bestimmt (berechnet: 0,00%). Hernach wurden 10,0 g (0,10 mol) TEA zugegeben. Nach Dispergierung mit 800 g Wasser wurde das Aceton durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt.

Man erhielt eine feinteilige PUD mit 38,4% Festgehalt, einer Viskosität von 17 mPas bei 23°C und einem Schergefälle von 250/s.

Vergleichsbeispiel 3
Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit 50 g NMP anstelle des N-Formylmorpholins. Der NCO-Gehalt wurde zu 0,01 Gew.% bestimmt (berechnet: 0,00%).
Man erhielt eine feinteilige PUD mit 44,1% Festgehalt, einer Viskosität von 99 mPas bei 23°C und einem Schergefälle von 250/s.

Vergleichsbeispiel 4
Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit 50 g NEP anstelle des N-Formylmorpholins. Der NCO-Gehalt wurde zu 0,02 Gew.% bestimmt (berechnet: 0,00%).
Man erhielt eine feinteilige PUD mit 40,1% Festgehalt, einer Viskosität von 285 mPas bei 23°C und einem Schergefälle von 250/s.

Beispiel	Lösemittel	Feststoffgehalt (%)	Viskosität (mPas)
1	Formylmorpholin	44,8	23
2	Acetylmorpholin	38,4	17
3	NMP	44,1	99
4	NEP	40,1	285

Tabelle 1: Eigenschaften von Polymerdispersionen gemäß Beispiel 1 bis 4.

Vergleichsbeispiel 5: NMP
In einem Rührkolben mit Rückflusskühler und Thermometer wurden 400 g (0,20 mol) eines Polyesterdiols der OH-Zahl 56 aus Neopentylglykol, Hexandiol-1,6 und Adipinsäure, 26,09 g (0,19 mol) DMPA und 150 g NMP vorgelegt und bei 80° C 30 Minuten gerührt. Hierzu wurden 175,5 g (0,79 mol) IPDI gegeben und bei 95 °C gerührt. Nach vier Stunden war ein NCO-Gehalt von 4,44% erreicht (berechnet: 4,41%). Nach der Zugabe von 19,71 g (0,19 mol) TEA wurde das Prepolymer in 672 g Wasser dispergiert. Der Dispersion wurde ein Gemisch aus 66 g Wasser und 22,53 g EDA zugegeben.

Beispiel 6: Formylmorpholin
Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 8, jedoch wurde anstelle des NMP die gleiche Masse Formylmorpholin verwendet.

Beispiel 7: Acetylmorpholin
Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 8, jedoch wurde anstelle des NMP die gleiche Masse Acetylmorpholin verwendet.

Durch Ausgießen der Dispersionen gemäß 5, 6 und 7 in einer Glaswanne und 7 Tage langes Trocknen bei Raumtemperatur wurden Filme hergestellt. Die Menge an Dispersion wurde so gewählt, dass trockene Filme mit einer Dicke von ca. 1 mm erhalten wurden.

Tabelle 2 fasst die Eigenschaften der Dispersionen und der daraus erhaltenen Filme zusammen:

Die Viskositäten wurden mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. Paar Physica nach DIN 53019 bestimmt.

Zur Bestimmung des LD-Wertes (Lichtdurchlässigkeit) wird die jeweils zu untersuchende Polymerdispersion in wässriger Verdünnung in einer Küvette mit einer Küvette der Kantenlänge 2,5 cm mit Licht der Wellenlänge 600 nm vermessen und mit der entsprechenden Durchlässigkeit von Wasser unter den gleichen Messbedingungen verglichen. Die Durchlässigkeit von Wasser wird dabei mit 100% angegeben. Je feinteiliger die Dispersion ist, desto höher ist der LD-Wert, der nach der zuvor beschriebenen Methode gemessen wird. Die LD-Werte wurden in 0,1%iger wässriger Lösung der zu bestimmenden Dispersion mit einem Gerät der Fa. Hach DR/2010 bei einer Wellenlänge von 600nm bestimmt.
Die mittleren Teilchengrößen wurden über dynamische Lichtstreuung in einem Malvern Zetasizer APS bestimmt.
Die Filmhärten (Shore Härten) wurden nach DIN EN ISO 868 bestimmt.
Reissspannung (Tensile Strength) und –dehnung (Elongation at Break) wurden nach ISO 37 bestimmt.

.

	Vergleichsbeispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
	NMP	Formylmorpholin	Acetylmorpholin
Feststoffgehalt (%)	40,4	40,3	40,4
pH Wert	8,95	8,64	8,47
Viskosität (mPas)	102	40	64
LD wert (%)	98,5	98,6	98,1
Mittlere Teilchengröße (nm)	74	71	70
Filmeigenschaften			
°Shore Härte A	90	88	89
°Shore Härte D	41	40	41
Tensile Strength (N/ mm2)	61	55	66
Elongation at break	711	708	710

Tabelle 2: Eigenschaften der Dispersionen aus Beispielen 5 bis 7 sowie der daraus erhaltenen Filme.

Es ist klar zu erkennen, dass die Verwendung von Acylmorpholinen Dispersionen mit verringerter Viskosität und Filme mit identischen Eigenschaften ergibt.

II. Appretierung von Leder

Verwendete Produkte:

Lepton® Farben N
Bei den Lepton Farben N handelt es sich um caseinfreie Lederdeckfarben.

Lepton® Filler FCG
Bei Lepton® Filler FCG handelt es sich um einen Filler für die Lederzurichtung basierend auf wässrigen Wachs-Dispersionen, Mattierungsmittel und Additiven.

Astacin® Finish SUSI TF
Bei Astacin® Finish SUSI TF handelt es sich um einen sehr weichen Grundierbinder basierend auf einer aliphatischen Polyesterurethan Dispersion.

Astacin® Finish PS
Bei Astacin® Finish PS handelt es sich um einen weichen Grundierbinder basierend auf einer aliphatischen Polyetherurethan Dispersion.

Astacin® Finish PTM
Bei Astacin® Finish PTM handelt es sich um einen harten und matten Grundierbinder basierend auf einer aliphatischen Polyetherurethan Dispersion und Mattierungsmittel.

Corial® Binder DN
Bei Corial® Binder DN handelt es sich um einen weichen und sehr kälteflexiblen Grundierbinder basierend auf einer Acrylat-Polymer-Dispersion.

Astacin® Novomatt GG
Bei Astacin® Novomatt GG handelt es sich um einen mittelharten, matten und flexiblen Top Coat Binder basierend auf einer aliphatischen Polyesterurethan Dispersion und Mattierungsmittel.

Astacin® Mattierung HS
Bei Astacin® Mattierung HS handelt es sich um einen harten, matten und flexiblen Top Coat Binder basierend auf einer Polycarboant Dispersion und Mattierungsmittel.

Astacin® Novomatt GG

Bei Astacin® Novomatt GG handelt es sich um einen mittelharten, sehr matten und flexiblen Top Coat Binder basierend auf einer aliphatischen Polyetherurethan Dispersion, Mattierungsmittel und Additven.

Lepton® Protector SR
Bei Lepton® Protector SR handelt es sich um ein Anti-Soiling Hilfsmittel basierend auf einer modifizierten Acrylat-Polymer-Dispersion und Additiven.

Lepton® Mattierung AL
Bei Lepton® Mattierung AL handelt es sich um ein silikatfreies, polymeres Mattierungsmittel.

Lepton® Wachs WN
Bei Lepton® Wachs WN handelt es sich um eine Silikon-Emulsion basierend auf hochmolekularer Poly-Siloxane.

Lepton® Wax DS
Bei Lepton® Wachs DS handelt es sich um eine gering filmbildende Silikon-Emulsion basierend auf hoch molekularer Poly-Siloxane.

Amollan® SW
Bei Amollan® SW handelt es sich um ein Verlaufhilfsmittel basierend auf einer gering viskosen Silicon-Polyether-Flüssigkeit.

Astacin® Härter CA
Bei Astacin® Härter CA handelt es sich um einen Vernetzer für die Lederzurichtung basierend auf Poly-Carbonat und Emulgatoren.

Astacin® Härter CN
Bei Astacin® Härter CN handelt es sich um einen Vernetzer für die Lederzurichtung basierend auf einem aliphatischen Poly-Isocyanat und organischem Lösungsmittel.

Vergleichsbeispiel

1. Erste Grundierung:
Ein Leder, geeignet für Anwendungen im Automobil-Innenbereich, wurde mittels eines Rollcoaters grundiert mit einer Flotte, enthaltend
150 Teile Lepton® Farben N
100 T. Lepton® Filler FCG
100 T. Astacin® Finish SUSI TF
150 T. Astacin® Finish PS

100 T. Astacin® Finish PTM
100 T. Corial® Binder DN
65 T. Astacin® Novomatt GG
5 T. Amollan® SW
40 T. Astacin® Härter CA.
Die Flotte wird durch Zugabe von 30 Teilen Wasser auf eine Auslaufviskosität von 40 sec im 4 mm-Becher nach DIN EN ISO 2431:2011 eingestellt.
Das Auftragsgewicht nass betrug 8,0 ± 0,5 g/ft². Die Leder wurden bei 80°C, 1,5 Minuten im Umluft-Trockenkanal getrocknet.

2. Zweite Grundierung:
Das so einfach grundierte Leder wurde mittels Spritzauftrag zum zweiten Mal grundiert mit einer Flotte, enthaltend
150 Teile Lepton® Farben N
100 T. Lepton® Filler FCG
100 T. Astacin® Finish SUSI TF
150 T. Astacin® Finish PS
100 T. Astacin® Finish PTM
100 T. Corial® Binder DN
65 T. Astacin® Novomatt GG
5 T. Amollan® SW
40 T. Astacin® Härter CA.
Die Flotte wird durch Zugabe von 130 Teilen Wasser auf eine Auslaufviskosität von 24 sec im 4 mm-Becher nach DIN EN ISO 2431:2011 eingestellt.
Das Auftragsgewicht nass betrug 2,4 +- 0,2 g/ft². Die Leder wurden bei 80°C, 1,5 Minuten im Umluft-Trockenkanal getrocknet.

Das grundierte Leder wurde über Nacht gelagert, geprägt bei einer Temperatur von 140°C / einem Druck von 210 bar / und einer Verweilzeit von 3 Sekunden, 3 Stunden gelagert und 3 Stunden gemillt.

3. Erste Appretur:
Das zweifach grundierte Leder wurde mittels Spritzauftrag zum ersten Mal appretiert mit einer Flotte, enthaltend
150 Teile Lepton® Farben N
60 T. Lepton® Filler FCG
100 T. Astacin® Finish SUSI TF
150 T. Astacin® Finish PS
75 T. Astacin® Finish PTM
200 T. Astacin® Mattierung HS
65 T. Astacin® Novomatt GG

3 T. Amollan® SW
60 T. Astacin® Härter CN.
Die Flotte wird durch Zugabe von 220 Teilen Wasser auf eine Auslaufviskosität von 20 sec im 4 mm-Becher nach DIN EN ISO 2431:2011 eingestellt.
Das Auftragsgewicht nass betrug 2,0 +- 0,2 g/ft². Die Leder wurden bei 80°C, 1,5 Minuten im Umluft-Trockenkanal getrocknet.

4. Zweite Appretur:

Das einfach appretierte Leder wurde mittels Spritzauftrag zum zweiten Mal appretiert mit einer Flotte, enthaltend
20 Teile Lepton® Farben N
350 T. Astacin® Mattierung HS
150 T. Astacin® Novomatt GG
75 T. Lepton® Protector SR
40 T. Lepton® Mattierung AL
40 T. Lepton® Wachs WN
40 Teile Lepton® Wachs DS
3 T. Amollan® SW
120 T. Astacin® Härter CN.
Die Flotte wird durch Zugabe von 330 T. Wasser auf eine Auslaufviskosität von 28 sec im 4 mm-Becher nach DIN EN ISO 2431:2011 eingestellt.
Das Auftragsgewicht betrug nass 2,0 +- 0,2 g/ft². Die Leder wurden bei 80°C, 1,5 Minuten im Umluft-Trockenkanal getrocknet.

Das grundierte und appretierte Leder wurde über Nacht gelagert.

Beispiel

Die Schritte 1. und 2. des Vergleichsbeispiels wurden wiederholt.
Bei Schritt 3. und 4. wurden der Flotte jeweils 50 T. N-Formylmorpholin zugesetzt

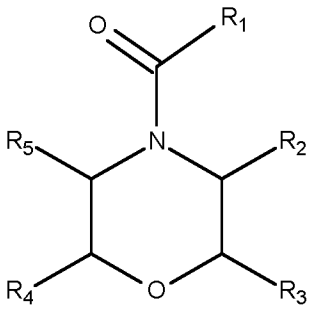
Prüfung

Nach jedem Beschichtungsschritt wurde die Nasshaftung der Zurichtung gemäß DIN EN ISO 11644 geprüft.

Nasshaftung der Zurichtung nach DIN EN ISO 11644 /N/cm)	1. Grundierung	2. Grundierung	1. Appretur	2. Appretur
Vergleichsbeispiel	5,7	4,0	2,0	3,5
Beispiel	5,2	4,7	3,0	8,9

Patentansprüche

1. Wässrige Polymerdispersion, enthaltend mindestens ein N-Acylmorpholin gemäß Formel (I)



(I),

wobei R^1 H oder ein Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen ist und R^2, R^3, R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder ein (Cyclo)alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen sind.

2. Polymerdispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Polymerdispersion 0,01 Gew% bis 30 Gew% mindestens eines N-Acylmorpholins gemäß Formel (I) enthält.

3. Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl oder Ethyl.

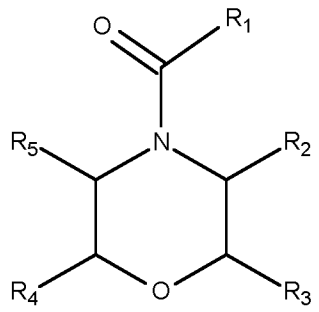
4. Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^2, R^3, R^4 und R^5 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, iso-Propyl und Cyclohexyl.

5. Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das substituierte N-Acylmorpholin ausgewählt ist aus mindestens einem Morpholin aus der Gruppe bestehend aus N-Formylmorpholin, N-Acetylmorpholin und N-Propionylmorpholin.

6. Polymerdispersion gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Polyurethandispersion handelt.

7. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen gemäß Anspruch 6, umfassend folgende Schritte:

   I. Herstellung eines Polyurethans in Gegenwart eines N-Acylmorpholins gemäß Formel (I)



(I),

wobei R^1 H oder ein Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen ist und R^2, R^3, R^4 und R^5 jeweils ein Wasserstoffatom oder ein (Cyclo)alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen sind;

II. anschließende Dispergierung des Polyurethans in Wasser.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, umfassend die Schritte

I. Herstellung eines Polyurethans in Gegenwart mindestens eines N-Acylmorpholins gemäß Formel (I) 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 Gruppen oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,

zu einem Polyurethan und

II. anschließender Dispergierung des Polyurethans in Wasser,

III. optional Zusatz von Polyaminen nach oder während Schritt II.

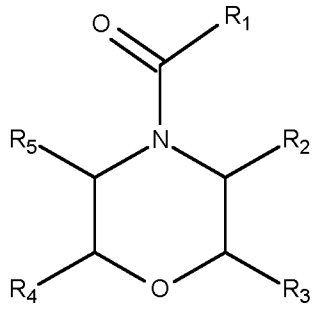
9. Verfahren gemäß Anspruch 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl

10. Verfahren gemäß Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass R^2, R^3, R^4 und R^5 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, iso-Propyl und Cyclohexyl.

11. Verfahren gemäß Anspruch 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das substituierte N-Acylmorpholin ausgewählt ist aus mindestens einem Morpholin aus der Gruppe bestehend aus N-Formylmorpholin, N-Acetylmorpholin und N-Propionylmorpholin.

12. Verwendung von Polymerdispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder von Polyurethandispersionen, hergestellt nach Ansprüchen 7 bis 11 zum Beschichten und Verkleben von Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Kunstleder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, Metallen oder beschichteten Metallen.

13. Verwendung von substituierten N-Acylmorpholinen gemäß Formel (I)



(I),

wobei R^1 H oder ein Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen ist und R^2, R^3, R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder ein (Cyclo)alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen sind, in der Herstellung von Polyurethanen.

14. Verwendung von Polymerdispersionen gemäß Ansprüchen 1 bis 6 zur Beschichtung von Oberflächen wie Leder, Holz, Textil, Kunstleder, Metall, Kunststoffen, Bekleidung, Möbeln, Automobilinnenausstattung, Fahrzeugen, Papier.

15. Beschichtungsmasse enthaltend wässrige Polymerdispersionen gemäß Anspruch 1 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/48 C08J3/07 C08G18/66 C08G18/75 C08G18/76
C08G18/08 C09D175/06 C09D175/08 C08G18/34 C08G18/42
C14C9/00 C14C11/00

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 C08J C09D C14C

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	DE 10 2005 060302 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 28 June 2007 (2007-06-28) paragraph [0007]; claims 1,16	1-15
E	WO 2015/117857 A1 (BASF SE [DE]) 13 August 2015 (2015-08-13) page 9, line 25 claims 1,10	1-5,15

☐ 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
20 August 2015	28/08/2015

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	West, Nuki

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/062421

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005060302 A1	28-06-2007	CN 101331196 A	24-12-2008
		DE 102005060302 A1	28-06-2007
		EP 1963449 A2	03-09-2008
		JP 5162468 B2	13-03-2013
		JP 2009519360 A	14-05-2009
		US 2009270548 A1	29-10-2009
		WO 2007073871 A2	05-07-2007
WO 2015117857 A1	13-08-2015	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/062421

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/48 C08J3/07 C08G18/66 C08G18/75 C08G18/76
C08G18/08 C09D175/06 C09D175/08 C08G18/34 C08G18/42
C14C9/00 C14C11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C08J C09D C14C

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	DE 10 2005 060302 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 28. Juni 2007 (2007-06-28) Absatz [0007]; Ansprüche 1,16 -----	1-15
E	WO 2015/117857 A1 (BASF SE [DE]) 13. August 2015 (2015-08-13) Seite 9, Zeile 25 Ansprüche 1,10 -----	1-5,15

☐ 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
20. August 2015	28/08/2015

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	West, Nuki

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/062421

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005060302 A1	28-06-2007	CN 101331196 A	24-12-2008
		DE 102005060302 A1	28-06-2007
		EP 1963449 A2	03-09-2008
		JP 5162468 B2	13-03-2013
		JP 2009519360 A	14-05-2009
		US 2009270548 A1	29-10-2009
		WO 2007073871 A2	05-07-2007
WO 2015117857 A1	13-08-2015	KEINE	