

(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  
09. Januar 2020 (09.01.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2020/007816 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/75 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)  
C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)  
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)  
C08G 18/12 (2006.01)

KP, KR, KW, 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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/067657

(22) Internationales Anmeldedatum:  
02. Juli 2019 (02.07.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
18181427.8 03. Juli 2018 (03.07.2018) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**  
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen  
(DE).

(72) Erfinder: **DÖRR, Sebastian**; Angerstr. 99, 40593 Düs-  
seldorf (DE). **BRAHM, Martin**; Küchenberger Straße 67,  
51519 Odenthal (DE). **ZASTROW, Alfred**; Auf dem  
Kauppus 7, 41542 Dormagen (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365  
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,

(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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A POLYURETHANE DISPERSION WITH A REDUCED FOAM FORMATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER POLYURETHAN-DISPERSION MIT VERRINGERTER  
SCHAUMBILDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a polyurethane dispersion, having the steps of: I) providing isocyanate-functional prepolymers A) in a liquid phase comprising a solvent which can be mixed with water and which has a lower boiling point than water and II) adding NCO-reactive compounds to the isocyanate-functional prepolymers from step I) such that a reaction with the prepolymers is at least partly produced; wherein the liquid phase in step I) additionally comprises water and/or after step II), water is added to the mixture obtained in step II). A pressure  $p_l$  is applied to the liquid mixture with the isocyanate-functional prepolymers A) prior to and/or while carrying out step II), wherein  $p_l$  is less than the local atmospheric pressure present at said point in time. The pressure  $p_l$  is selected such that in step II),  $\leq 50$  mass.% (preferably  $> 0$  mass.% to  $\leq 40$  mass.%, more preferably  $\geq 0,1$  mass.% to  $\leq 30$  mass.%, in particular  $\geq 1$  mass.% to  $\leq 10$  mass.%) of the originally provided solvent which can be mixed with water is distilled.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Dispersion, umfassend die Schritte: I) Bereitstellen von isocyanatfunktionellen Prepolymeren A) in einer flüssigen Phase umfassend ein Lösungsmittel, welches mit Wasser mischbar ist und welches einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser aufweist und II) Hinzufügen von NCO-reaktiven Verbindungen zu den isocyanatfunktionellen Prepolymeren aus Schritt I), so dass wenigstens teilweise eine Reaktion mit den Prepolymeren eintritt; wobei die flüssige Phase in Schritt I) weiterhin Wasser umfasst und/oder nach Schritt II) Wasser zu der nach Schritt II) erhaltenen Mischung hinzugefügt wird. Vor und/oder während der Durchführung von Schritt II) wird ein Druck  $p_l$  über dem Flüssigkeitsgemisch mit den isocyanatfunktionellen Prepolymeren A) angelegt, wobei  $p_l$  kleiner als der zu diesem Zeitpunkt lokal herrschende Atmosphärendruck ist. Der Druck  $p_l$  wird so gewählt, dass in Schritt II)  $\leq 50$  Massen-% (vorzugsweise  $> 0$  Massen-% bis  $\leq 40$  Massen-%, mehr bevorzugt  $\geq 0,1$  Massen-% bis  $\leq 30$  Massen-%, weiter bevorzugt  $\geq 1$  Massen-% bis  $\leq 10$  Massen-%) des ursprünglich vorhandenen mit Wasser mischbaren Lösungsmittels abdestilliert werden.

WO 2020/007816 A1

**Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Dispersion mit verringerter Schaumbildung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Dispersion, umfassend die Schritte: I) Bereitstellen von isocyanatfunktionellen Prepolymeren A) in einer flüssigen Phase umfassend ein Lösungsmittel, welches mit Wasser mischbar ist und welches einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser aufweist und II) Hinzufügen von NCO-reaktiven Verbindungen zu den isocyanatfunktionellen Prepolymeren aus Schritt I), so dass wenigstens teilweise eine Reaktion mit den Prepolymeren eintritt; wobei die flüssige Phase in Schritt I) weiterhin Wasser umfasst und/oder nach Schritt II) Wasser zu der nach Schritt II) erhaltenen Mischung hinzugefügt wird.

Bei der Herstellung lösungsmittelarmer Polyurethan-Dispersionen gemäß dem Aceton-Verfahren liegt das Polymer zunächst in Aceton gelöst vor und wird dann in Wasser dispergiert. Anschließend wird das Aceton durch Destillation im Vakuum entfernt. Hierbei entstehen oft große Mengen an Schaum, wodurch die Destillationsgeschwindigkeit deutlich reduziert werden muss. Dieses senkt die Raum-Zeit-Ausbeute der Anlage. Die Zugabe von Entschäumern, deren chemische Basis häufig hydrophobe Mineralöle oder Silikonöle ist, kann die Schaumbildung nur teilweise unterdrücken. Darüber hinaus ist die Anwesenheit von Entschäumern in vielen Produkten unerwünscht. So können in Lacken beispielsweise Verlaufsstörungen durch Entschäumer auftreten.

DE 27 08 442 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten wässrigen Kunststoff-Dispersionen, wobei man in Polyurethane enthaltenden, nicht sedimentierten, wässrigen Kunststoff-Dispersionen bei Raumtemperatur flüssige organische Diisocyanate, gegebenenfalls bei gleichzeitiger Anwesenheit von die Isocyanatpolyadditionsreaktionen und/oder die Dimerisierung von Isocyanatgruppen und/oder die Carbodiimidisierung von Isocyanatgruppen und/oder die Trimerisierung von Isocyanatgruppen beschleunigenden Katalysatoren, unter Durchmischen bei einer solchen Temperatur einträgt, bei welcher eine sichtbare Schaumbildung unterbleibt, man die genannte Temperaturbedingung nach erfolgter Zugabe des Diisocyanate solange aufrecht erhält, bis mindestens 50 % der Isocyanatgruppen des eingetragenen Diisocyanats abreagiert sind und man gegebenenfalls anschließend die Umsetzung durch Erhitzen auf bis zu 100 °C liegende Temperaturen zu Ende führt.

Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Dispersion bereitzustellen, bei dem während des Abdestillierens von organischen Lösungsmitteln eine geringere Schaumbildung auftritt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben. Sie können beliebig kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

- 2 -

Ein Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Dispersion umfasst die Schritte:

- I) Bereitstellen von isocyanatfunktionellen Prepolymeren A) in einer flüssigen Phase umfassend ein Lösungsmittel, welches mit Wasser mischbar ist und welches einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser aufweist;
- 5 II) Hinzufügen von NCO-reaktiven Verbindungen zu den isocyanatfunktionellen Prepolymeren aus Schritt I), so dass wenigstens teilweise eine Reaktion mit den Prepolymeren eintritt;

wobei die flüssige Phase in Schritt I) weiterhin Wasser umfasst und/oder nach Schritt II) Wasser zu der nach Schritt II) erhaltenen Mischung hinzugefügt wird.

- 10 Vor und/oder während der Durchführung von Schritt II) wird ein Druck  $p_1$  über dem Flüssigkeitsgemisch mit den isocyanatfunktionellen Prepolymeren A) angelegt, wobei  $p_1$  kleiner als der zu diesem Zeitpunkt lokal herrschende Atmosphärendruck ist und

der Druck  $p_1$  wird so gewählt, dass in Schritt II)  $\leq 50$  Massen-% (vorzugsweise  $> 0$  Massen-% bis  $\leq 40$  Massen-%, mehr bevorzugt  $\geq 0,1$  Massen-% bis  $\leq 30$  Massen-%, weiter bevorzugt  $\geq 1$  Massen-% bis  $\leq 10$  Massen-%) des ursprünglich vorhandenen mit Wasser mischbaren Lösungsmittels abdestilliert werden.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Schaumbildung geringer ausfällt, wenn ein herkömmliches Verfahren so abgeändert wird, dass der Schritt der Kettenverlängerung dann stattfindet, nachdem ein Vakuum angelegt wurde. Dabei destilliert noch nicht die Mehrheit des organischen Lösungsmittels ab, was sich durch geeignete Werte von Vakuum und Temperatur regeln lässt. Durch die reduzierte Schaumneigung kann die nachfolgende Destillation schneller durchgeführt werden, so dass sich die Ausbeuten der Produktionsanlagen erhöhen lassen.

Es ist zusätzlich möglich, den Druck  $p_1$  wenigstens vor Schritt II) so zu wählen, dass  $\leq 10$  Massen-% (vorzugsweise  $> 0$  Massen-% bis  $\leq 5$  Massen-%, mehr bevorzugt  $\geq 0,01$  Massen-% bis  $\leq 3$  Massen-%, weiter bevorzugt  $\geq 0,1$  Massen-% bis  $\leq 1$  Massen-%) des ursprünglich vorhandenen mit Wasser mischbaren Lösungsmittels pro Minute abdestilliert werden.

Das Prepolymer A) kann eine durchschnittliche NCO-Funktionalität von  $\geq 1,2$  bis  $\leq 3$  aufweisen. Zu seiner Herstellung wird das Polyisocyanat oder die Polyisocyanate im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt, so dass das Prepolymer endständige Isocyanatgruppen aufweist.

- 30 Besonders geeignete Lösungsmittel für das Prepolymer sind ganz oder teilweise mit Wasser im Temperaturbereich von  $20\text{ °C}$  –  $120\text{ °C}$  mischbar, sind gegenüber Isocyanatgruppen nicht oder nur

- 3 -

wenig reaktiv und können optional nach Herstellung der Dispersion destillativ entfernt werden. Es ist weiterhin auch möglich zusätzlich zu den vorgenannten Lösungsmitteln weitere mit Wasser nicht oder schlecht mischbare Lösungsmittel einzusetzen, die gegenüber Isocyanatgruppen nicht oder wenig reaktiv sind. Es eignen sich auch Lösemittelgemische aus mehreren Lösungsmitteln, die die vorgenannten Bedingungen erfüllen, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Aceton, Butanon, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Butylacetat und/oder Dimethylcarbonat. Ganz besonders bevorzugt ist Aceton.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die isocyanatfunktionellen Prepolymere A) erhältlich aus der Reaktion von

10 A1) organischen Polyisocyanaten mit

A2) monomeren Polyolen und/oder polymeren Polyolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten von  $\geq 400$  g/mol bis  $\leq 8000$  g/mol und OH-Funktionalitäten von  $\geq 1,5$  bis  $\leq 6$ .

Geeignete Polyisocyanate A1) sind aromatische, araliphatische, aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate. Es können auch Mischungen solcher Polyisocyanate eingesetzt werden.

15 Bevorzugte Polyisocyanate sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butylendiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat (HDI), 1,5-Pentamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)-methane oder deren Mischungen beliebigen Isomereingehalts, Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, 1,4-Phenyldiisocyanat, 20 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,5-Naphthyldiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat und deren Derivate mit Urethan-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Uretidion-, Iminooxadiazindionstruktur. Weiterhin bevorzugt sind Mischungen derselben. Besonders bevorzugt sind Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat und die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane sowie deren 25 Mischungen.

Geeignete monomere Polyole A2) sind beispielsweise sind kurzkettige, d.h. 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltende aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Polyole. Beispiele für Diole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 30 Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Trimethyl-pentandiol, stellungsisomere Diethyloctandiole, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure-(2,2-dimethyl-3-hydroxypropylester). Bevorzugt sind 1,4-

Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und 1,6-Hexandiol. Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, bevorzugt ist Trimethylolpropan.

Bei den polymeren Polyolen A2) handelt es sich um Verbindungen die ihrerseits aus Monomeren aufgebaut sind und die neben den meist terminalen Isocyanat-reaktiven Endgruppen weitere funktionelle Gruppen entlang der Hauptkette aufweisen.

Geeignete höhermolekulare Polyole sind Polyesterpolyole, Polyacrylatpolyole, Polyurethanpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyetherpolyole, Polyesterpolyacrylatpolyole, Polyurethanpolyacrylatpolyole, Polyurethanpolyesterpolyole, Polyurethanpolyetherpolyole, Polyurethanpolycarbonatpolyole und Polyesterpolycarbonatpolyole, Polyetherpolyamine und Polyamidopolyamine besonders bevorzugt sind Polyesterpolyole, Polyetherpolyole und Polycarbonatpolyole, besonders bevorzugt sind Polyesterpolyole.

Die geeigneten Polyesterpolyole sind häufig aus ein oder mehreren aliphatischen und/oder aromatischen und/oder araliphatischen Dicarbonsäuren mit ein oder mehreren aliphatischen und/oder aromatischen und/oder araliphatischen Diolen aufgebaut und werden über einen Polykondensationsprozess hergestellt.

Gut geeignete Polyesterpolyole sind die bekannten Polykondensate aus Di- sowie gegebenenfalls Tri-, und Tetraolen und Di- sowie gegebenenfalls Tri- und Tetra)carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Beispiele für geeignete Diole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, weiterhin 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Butandiol(1,3), Butandiol(1,4), Hexandiol(1,6) und Isomere, Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, wobei die drei letztgenannten Verbindungen bevorzugt sind. Um eine Funktionalität  $\geq 2$  zu erzielen können gegebenenfalls Polyole mit einer Funktionalität von 3 anteilig verwendet werden, beispielsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Triethylolbenzol oder Trishydroxyethylisocyanurat zu nennen.

Als Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, 2-Methylbernsteinsäure, Bernsteinsäure, 3,3-Diethylglutarsäure, 2,2-Dimethylbernsteinsäure bevorzugt. Anhydride dieser Säuren sind ebenfalls brauchbar, soweit sie existieren. Für die Belange der vorliegenden Erfindung werden die Anhydride infolgedessen durch den Ausdruck "Säure"

umfasst. Bevorzugt werden auch Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure und Hexancarbonsäure verwendet, vorausgesetzt, dass die mittlere Funktionalität des Polyols  $\geq 2$  ist. Gesättigte aliphatische oder aromatische Säuren sind bevorzugt, wie Adipinsäure oder Isophthalsäure. Als gegebenenfalls in kleineren Mengen mitzuverwendende Polycarbonsäure sei hier Trimellitsäure  
5 genannt.

Hydroxycarbonsäuren, die als Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständigen Hydroxylgruppen geeignet sind, sind beispielsweise Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxystearinsäure und dergleichen. Brauchbare Lactone sind u.a.  $\epsilon$ -Caprolacton, Butyrolacton und Homologe.

10 Bevorzugt sind Polyesterpolyole auf Basis von Butandiol und/oder Neopentylglykol und/oder Hexandiol und/oder Ethylenglykol und/oder Diethylenglykol mit Adipinsäure und/oder Phthalsäure und/oder Isophthalsäure. Besonders bevorzugt sind Polyesterpolyole auf Basis von Butandiol und/oder Neopentylglykol und/oder Hexandiol mit Adipinsäure und/oder Phthalsäure.

Als Polyetherpolyole seien z.B. die Polyadditionsprodukte der Styroloxide, des Ethylenoxid,  
15 Propylenoxid, Tetrahydrofuran, Butylenoxid, Epichlorhydrins, sowie ihre Mischadditions- und Pflropfprodukte, sowie die durch Kondensation von mehrwertigen Alkoholen oder Mischungen derselben und die durch Alkoxylierung von mehrwertigen Alkoholen, Aminen und Aminoalkoholen gewonnenen Polyetherpolyole genannt.

Geeignete hydroxyfunktionelle Polyether weisen OH-Funktionalitäten von 1,5 bis 6,0, bevorzugt  
20 1,8 bis 3,0, OH-Zahlen von 50 bis 700, bevorzugt von 100 bis 600 mg KOH/g Feststoff und Molekulargewichte  $M_n$  von 106 bis 4 000 g/mol, bevorzugt von 200 bis 3500 auf, wie z.B. Alkoxylierungsprodukte hydroxyfunktioneller Startermoleküle wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Hexandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit oder  
25 Gemische dieser und auch anderer hydroxyfunktioneller Verbindungen mit Propylenoxid oder Butylenoxid. Bevorzugt sind Polypropylenoxidpolyole und Polytetramethylenoxidpolyole mit einem Molekulargewicht von 300 bis 4000 g/mol. Hierbei können die besonders niedermolekularen Polyetherpolyole bei entsprechend hohen OH-Gehalten wasserlöslich sein. Besonders bevorzugt sind jedoch wasserunlösliche Polypropylenoxidpolyole und Polytetramethylenoxidpolyole mit einem Molgewicht von 500 – 3000 g/mol sowie deren Mischungen.

30 Die in Frage kommenden Polycarbonatpolyole sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, z.B. Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen mit Diolen erhältlich. Als derartige Diolen kommen z.B. Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-

Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A, aber auch Lacton modifizierte Diole in Frage. Bevorzugt enthält die Diolkomponente 40 bis 100 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder Hexandiol-Derivate, vorzugsweise solche, die neben endständigen OH-Gruppen Ether- oder Estergruppen aufweisen, z.B. Produkte, die durch Umsetzung von 1 Mol Hexandiol mit mindestens 1 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol  $\epsilon$ -Caprolacton oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhalten werden. Auch Polyether-Polycarbonatpolyole können eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Polycarbonatpolyole auf Basis von Dimethylcarbonat und Hexandiol und/oder Butandiol und/oder  $\epsilon$ -Caprolacton. Ganz besonders bevorzugt sind Polycarbonatpolyole auf Basis von Dimethylcarbonat und Hexandiol und/oder  $\epsilon$ -Caprolacton. Es ist ferner möglich, dass in der Synthese der Prepolymere bereits isocyanatreaktive kationische, potentiell kationische, anionische oder potentiell anionische und/oder nichtionische Hydrophilierungsmittel A4) hinzugefügt werden. Details zu den Hydrophilierungsmitteln A4) werden weiter unten im Text gegeben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden in Schritt II) isocyanatreaktive Verbindungen A3) mit Molekulargewichten von 62 bis 399 g/mol hinzugefügt. Der Kettenverlängerungsgrad, also das Äquivalentverhältnis von NCO-reaktiven Gruppen der zur Kettenverlängerung und Kettenterminierung eingesetzten Verbindungen zu freien NCO-Gruppen des Prepolymers, liegt im allgemeinen zwischen 40 und 150 %, bevorzugt zwischen 50 und 110 %, besonders bevorzugt zwischen 60 und 100 %.

Zur Kettenverlängerung der Prepolymere mit Verbindungen A3) können beispielsweise Amine verwendet werden, die keine ionischen bzw. ionogenen, wie anionisch hydrophilierenden Gruppen aufweisen. Als Komponente A3) werden bevorzugt organische Di- oder Polyamine wie beispielsweise 1,2-Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Isomergemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, Diethylentriamin, 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Hydrazinhydrat, und/oder Dimethylethylendiamin eingesetzt.

Darüber hinaus können als Komponente A3) auch Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind primäre/sekundäre Amine, wie Diethanolamin, 3-Amino-1-methylaminopropan, 3-Amino-1-ethylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexyl-aminopropan, 3-Amino-1-methylaminobutan, Alkanolamine wie N-Aminoethyl-ethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin.

Ferner können als Komponente A3) auch monofunktionelle isocyanatreaktive Aminverbindungen

eingesetzt werden, wie beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin, bzw. geeignete substituierte Derivate davon, Amidamine aus diprimären Aminen und  
5 Monocarbonsäuren, Mono-ketim von diprimären Aminen, primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin.

Als Komponente A3) eignen sich auch Dihydrazide wie beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Oxalsäuredihydrazid, Carbohydrazid, und Bernstein-säuredihydrazid. Ebenfalls kommen längerkettige, aminofunktionelle Verbindungen wie Polyetheramine ("Jeffamine") als Komponente  
10 A3) in Frage.

Bevorzugt werden als Komponente A3) 1,2-Ethylendiamin, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, 1,4-Diaminobutan, Isophorondiamin, Ethanolamin, Diethanolamin und Diethylentriamin eingesetzt.

Zur Kettenverlängerung der Prepolymere mit Verbindungen A3) können weiterhin beispielsweise niedermolekulare Polyole verwendet werden. Geeignete niedermolekulare Polyole sind kurz-kettige,  
15 d.h. 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltende aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Verbindungen. Beispiele für Diole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Trimethyl-pentandiol, stellungsisomere Diethyloctandiole, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol,  
20 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure-(2,2-dimethyl-3-hydroxypropylester). Bevorzugt sind 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und 1,6-Hexandiol. Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, bevorzugt ist Trimethylolpropan.

Weitere Beispiele für Kettenverlängerer A3) sind Dihydrazide wie Oxalsäuredihydrazid, Carbohydrazid und Adipinsäuredihydrazid, besonders bevorzugt sind Carbohydrazid und Adipinsäuredihydrazid. Beispiele für geeignete Dithiole sind 1,2-Ethandithiol, 1,3-Propandithiol, 1,4-Butandithiol und 1,6-Hexandithiol. Besonders bevorzugt sind 1,2-Ethandithiol und 1,6-Hexandithiol.

Als niedermolekulare Verbindungen A3) werden bevorzugt Diamine verwendet. Allgemein werden  
30 Alkohole-funktionelle Verbindungen bevorzugt über die Komponenten A2) in das Prepolymer eingebaut. Bausteine mit isocyanat-reaktiven Aminogruppen (primäre oder sekundäre Amine) werden bevorzugt als Komponente A3) einreagiert. Enthält eine Baustein sowohl isocyanat-reaktive Aminogruppe als auch Alkoholgruppen, wird er bevorzugt über die Komponente A3) eingebaut.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Schritt II) isocyanatreaktive kationische, potentiell kationische, anionische oder potentiell anionische und/oder nichtionische Hydrophilierungsmittel A4) hinzugefügt. Der Kettenverlängerungsgrad, also das Äquivalentverhältnis von NCO-reaktiven Gruppen der zur Kettenverlängerung und  
5 Kettenterminierung eingesetzten Verbindungen zu freien NCO-Gruppen des Prepolymers, liegt im allgemeinen zwischen 40 und 150 %, bevorzugt zwischen 50 und 110 %, besonders bevorzugt zwischen 60 und 100 %.

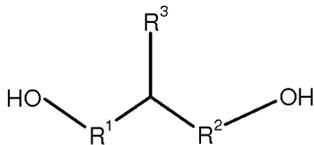
Dispergierend wirkende Verbindungen (Hydrophilierungsmittel) A4) sind solche, die beispielsweise Sulfonium-, Ammonium-, Phosphonium-, Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat-  
10 Gruppen enthalten oder die Gruppen, die durch Salzbildung in die vorgenannten Gruppen überführt werden können (potentiell ionische Gruppen) oder Polyethergruppen enthalten und durch vorhandene isocyanatreaktive Gruppen in die Makromoleküle eingebaut werden können. Die zur Salzbildung notwendigen Neutralisationsmittel können im Verhältnis zur salzbildenden Gruppe entweder stöchiometrisch oder im Unterschuss hinzu gegeben werden. Zur Erzeugung von  
15 anionischen Gruppen werden organische Basen, wie tertiäre Amine, oder anorganische Basen, wie Alkalimetallhydroxide oder Ammoniak hinzu gegeben. Bevorzugt werden dabei tertiäre Amine wie das Triethylamin, Triethanolamin oder Dimethylethanolamin eingesetzt. Bevorzugte geeignete isocyanatreaktive Gruppen sind Hydroxyl- und Aminogruppen.

Geeignete ionische oder potentiell ionische Verbindungen sind z.B. Mono- und Dihydroxycarbon-  
20 säuren, Dihydroxydicarbonsäuren, Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren sowie Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren oder Mono- und Diaminophosphonsäuren und ihre Salze wie Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, N-(2-Aminoethyl)alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)ethansulfonsäure, Ethylendiaminpropyl- oder butylsulfonsäure, 1,2- oder  
25 1,3-Propylendiaminethylsulfonsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Glycin, Alanin, Taurin, Lysin, 3,5-Diaminobenzoessäure, ein Additionsprodukt von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1) und dessen Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natriumbisulfit an Buten-2-diol-1,4, Polyethersulfonat, das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und NaHSO<sub>3</sub>, z.B. beschrieben in der DE-A 2 446 440 (Seite 5-9, Formel I-III) sowie in  
30 kationische Gruppen überführbare Bausteine wie N-Methyl-diethanolamin als hydrophile Aufbaukomponenten. Weiterhin kann das Salz der Cyclohexylaminopropansulfonsäure (CAPS) aus WO-A 01/88006 als anionisches Hydrophilierungsmittel verwendet werden. Bevorzugte ionische oder potentielle ionische Verbindungen sind solche, die über Carboxy- oder Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen und/oder Ammoniumgruppen verfügen.

35 Bevorzugte Verbindungen sind Polyethersulfonat, Dimethylolpropionsäure, Weinsäure und

Dimethylolbuttersäure, besonders bevorzugt sind Polyethersulfonat und Dimethylolpropionsäure.

Geeignete nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen sind z.B. Polyoxyalkylenether, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe enthalten. Diese Polyether enthalten einen Anteil von 30 Gew.-% bis 100 Gew.-% an Bausteinen, die vom Ethylenoxid abgeleitet sind. In Frage kommen  
 5 linear aufgebaute Polyether einer Funktionalität zwischen 1 und 3, aber auch Verbindungen der allgemeinen Formel:



in welcher R1 und R2 unabhängig voneinander jeweils einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, die durch Sauerstoff und/oder  
 10 Stickstoffatome unterbrochen sein können, bedeuten und R3 für einen alkoxyterminierten Polyethylenoxidrest steht.

Nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen sind beispielsweise auch einwertige, im statistischen Mittel 5 bis 70, bevorzugt 7 bis 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung  
 15 geeigneter Startermoleküle zugänglich sind.

Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3 Ethyl-3-  
 20 hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykol-monoalkylether wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anis-alkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin,  
 25 Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole. Besonders bevorzugt wird Diethylenglykolmonobutylether als Startermolekül verwendet.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und  
 30 Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion

eingesetzt werden können.

Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 30 mol-% bevorzugt zu mindestens 40 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen.

- 5 Bevorzugte nichtionische Verbindungen sind monofunktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens 40 mol-% Ethylenoxid- und maximal 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

- Besonders bevorzugt werden monohydroxyfunktionelle Alkoxypolyethylenglykole wie z.B. MPEG 750 (Dow Chemical) und LB 25 (Bayer) und dihydroxyfunktionelle Verbindungen mit lateralen  
10 Polyethylenoxid-Einheiten wie z.B. Ymer N 120 (Perstorp) oder Tegomer D 3404.

Ein besonders bevorzugtes Präpolymer wird aus einem Polyester, der aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol aufgebaut ist, und Hexamethylendiisocyanat hergestellt. Der Polyester hat bevorzugt eine Molmasse von 1700 g/mol.

- Ein besonders bevorzugtes Kettenverlängerungsreagenz ist 2-(2-Aminoethylamino)-  
15 ethansulfonsäure.

- Das molare Verhältnis für die Herstellung des Prepolymeren A) von NCO- zu isocyanatreaktiven-Gruppen kann dabei von 1,05 - 4,00 variieren, bevorzugt von 1,2 – 3,0, besonders bevorzugt von 1,4 – 2,5. Die Herstellung der Präpolymere erfolgt indem das entsprechende Polyol oder eine Mischung verschiedener Polyole in einem Reaktionsgefäß vorgelegt wird und anschließend das  
20 Polyisocyanat oder die Mischung von Polyisocyanaten bei erhöhter Temperatur zugegeben wird. Wenn Mischungen von Polyolen und/oder Polyisocyanaten verwendet werden, dann können die einzelnen Reaktionspartner auch zu unterschiedlichen Zeitpunkten hinzu gegeben werden um einen gezielten Aufbau des Präpolymeren zu erreichen. Dabei kann die Reaktion entweder in der Schmelze erfolgen oder auch in geeigneten, inerten Lösungsmitteln wie z.B. Aceton oder Butanon.  
25 Die Reaktionstemperatur liegt dabei zwischen 50 °C und 130 °C und die Reaktionsdauer beträgt 1 h – 24 h. Die Urethanisierungsreaktion kann durch Verwendung von geeigneten Katalysatoren beschleunigt werden. Dazu eignen sich die dem Fachmann bekannten Katalysatoren wie z. B. Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Zinndioktoat, Dibutylzinndilaurat oder Wismutdioktoat, die mit vorgelegt oder später zudosiert werden. Bevorzugt ist Dibutylzinndilaurat.  
30 Die Reaktion ist üblicherweise dann beendet, wenn sich der NCO-Gehalt nicht mehr ändert, eine Reaktionskontrolle erfolgt dabei üblicherweise durch Titration. Um die weitere Verarbeitung des Präpolymeren zu gewährleisten sind generell niedrig viskose Präpolymere von Vorteil, dazu wird, falls nicht während der Herstellung geschehen, das Präpolymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Als niedrig viskose Präpolymere oder der Präpolymer- Lösungen werden solche Systeme

bezeichnet deren Viskosität bei einer Scherrate von  $40 \text{ s}^{-1} < 104 \text{ mPas}$  liegt. Die Präpolymerlösung hat dabei bevorzugt einen Feststoffanteil von  $> 40\%$  und als Lösungsmittel wird Aceton bevorzugt.

Eine bevorzugte nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellende Polyurethandispersion enthält 9 bis 60 Gew.-% einer Polyisocyanatverbindung, 35 bis 90 Gew.-% eines isocyanatreaktiven Polyols mit einer Molmasse  $> 500 \text{ g/mol}$ , 0,5 bis 5 Gew.-% eines ionischen oder potentiell ionischen Hydrophilierungsmittels und 0,5 bis 10 Gew.-% eines Kettenverlängerungsamins, welches keine hydrophilen Gruppen aufweist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyurethandispersion wenigstens einen Zusatz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 0,1 bis 25,0 Gew.-% eines nicht-ionischen Hydrophilierungsmittels, 0,1 bis 15,0 Gew.-% eines weiteren Polyols mit einer Molmasse  $< 500 \text{ g/mol}$  und 0,1 bis 3,0 Gew.-% weitere Hilfs- oder Zusatzstoffe, insbesondere Emulgatoren, Biozide, Alterungsschutzmittel.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst Schritt II) das Hinzufügen von aminofunktionellen anionischen, potentiell anionischen und/oder nichtionischen Hydrophilierungsmitteln zu den isocyanatfunktionellen Prepolymeren aus Schritt I).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird nach Schritt II) ein Druck  $p_2$  angelegt, welcher kleiner als der zu diesem Zeitpunkt lokal herrschende Atmosphärendruck ist, so dass  $\geq 95$  Massen-% des ursprünglich vorhandenen mit Wasser mischbaren Lösungsmittels abdestilliert werden und eine wässrige Polyurethan-Dispersion erhalten wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren derart durchgeführt, dass in der erhaltenen Polyurethan-Dispersion Entschäumer in einem Anteil von  $\leq 1$  Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Polyurethans, vorliegen. Solche Entschäumer können zum Beispiel Mineralöle oder Silikonöle sein. Bevorzugt ist die Abwesenheit von Entschäumern, wobei technisch unvermeidbare Verunreinigungen mit in dem Begriff „Abwesenheit“ eingeschlossen sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt der Druck  $p_1 \geq 10 \text{ mbar}$  bis  $\leq 800 \text{ mbar}$ . Bevorzugte Drücke für  $p_1$  sind  $\geq 100 \text{ mbar}$  bis  $\leq 700 \text{ mbar}$ , mehr bevorzugt  $\geq 300 \text{ mbar}$  bis  $\leq 600 \text{ mbar}$ .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt der Druck  $p_2 \geq 20 \text{ mbar}$  bis  $\leq 600 \text{ mbar}$ . Bevorzugte Drücke für  $p_2$  sind  $\geq 50 \text{ mbar}$  bis  $\leq 400 \text{ mbar}$ , mehr bevorzugt  $\geq 80 \text{ mbar}$  bis  $\leq 200 \text{ mbar}$ .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist vor und/oder während der Durchführung von Schritt II) das Flüssigkeitsgemisch mit den isocyanatfunktionellen Prepolymeren A) eine

Temperatur T von  $\geq 10$  °C bis  $\leq 70$  °C (vorzugsweise  $\geq 20$  °C bis  $\leq 50$  °C) auf.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

**Vergleichsbeispiel: Versuch zur Herstellung einer Polyurethanharnstoff-Dispersion mit starker Schäumungstendenz**

2253,3 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol und 22,0 g eines hydrophilen monofunktionellen Polyethers auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis (zahlenmittleres Molekulargewicht 2250 g/mol, OH-Zahl 25 mg KOH/g) wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 54,7 g Isophorondiisocyanat (IPDI) zugegeben und solange bei 12 °C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 540 g Aceton bei 50 °C gelöst und bei Atmosphärendruck eine Lösung aus 13,0 g Isophorondiamin (IPDA) in 95,3 g Wasser bei 40°C zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 2900 g Wasser dispergiert – diese Schritte wurden ebenfalls bei Atmosphärendruck (lokal und zu dem betreffenden Zeitpunkt ca. 1000 mbar) ausgeführt. Es folgte die beabsichtigte Entfernung des Lösemittels Aceton durch Destillation im Vakuum. Dabei schäumte der Ansatz so stark auf, dass bei ca. 500 mbar Innendruck der Versuch abgebrochen wurde, da der Schaum das zur Sicherung der Pumpe eingebaute Puffergefäß erreichte.

**Erfindungsgemäßes Beispiel: Herstellung einer Polyurethanharnstoff-Dispersion mit starker Schäumungstendenz, bei Durchführung des Kettenverlängerungsschrittes unter Vakuum**

2253,3 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1700 g/mol und 22,0 g eines hydrophilen monofunktionellen Polyethers auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis (zahlenmittleres Molekulargewicht 2250 g/mol, OH-Zahl 25 mg KOH/g) wurden auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 54,7 g Isophorondiisocyanat (IPDI) zugegeben und solange bei 12 °C gerührt bis der theoretische NCO-Wert unterschritten war. Das fertige Prepolymer wurde mit 540 g Aceton bei 50 °C gelöst und bei ca. 500 mbar Innendruck eine Lösung aus 13,0 g Isophorondiamin (IPDA) in 95,3 g Wasser bei 40 °C zudosiert. Die Nachrührzeit betrug 15 min. Danach wurde durch Zugabe von 2900 g Wasser dispergiert – diese Schritte wurden ebenfalls bei ca. 500 mbar ausgeführt. Es folgte die Entfernung des Lösemittels durch Destillation im Vakuum bis zu einem Druck von ca. 120 mbar und es wurde eine lagerstabile Dispersion erhalten. Der Festgehalt wurde durch Zusatz von Wasser eingestellt.

Feststoffgehalt: 30 %; Partikelgröße (LKS): 278 nm

Viskosität: < 50 mPas

pH-Wert: 8,9

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer Polyurethan-Dispersion, umfassend die Schritte:

- I) Bereitstellen von isocyanatfunktionellen Prepolymeren A) in einer flüssigen Phase umfassend ein Lösungsmittel, welches mit Wasser mischbar ist und welches einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser aufweist;
- 5
- II) Hinzufügen von NCO-reaktiven Verbindungen zu den isocyanatfunktionellen Prepolymeren aus Schritt I), so dass wenigstens teilweise eine Reaktion mit den Prepolymeren eintritt;

wobei die flüssige Phase in Schritt I) weiterhin Wasser umfasst und/oder nach Schritt II) Wasser zu der nach Schritt II) erhaltenen Mischung hinzugefügt wird;

10

**dadurch gekennzeichnet, dass**

vor und/oder während der Durchführung von Schritt II) ein Druck  $p_1$  über dem Flüssigkeitsgemisch mit den isocyanatfunktionellen Prepolymeren A) angelegt wird, wobei  $p_1$  kleiner als der zu diesem Zeitpunkt lokal herrschende Atmosphärendruck ist und

15 wobei der Druck  $p_1$  so gewählt wird, dass in Schritt II)  $\leq 50$  Massen-% des ursprünglich vorhandenen mit Wasser mischbaren Lösungsmittels abdestilliert werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatfunktionellen Prepolymere A) erhältlich sind aus der Reaktion von

A1) organischen Polyisocyanaten mit

20 A2) monomeren Polyolen und/oder polymeren Polyolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten von  $\geq 400$  g/mol bis  $\leq 8000$  g/mol und OH-Funktionalitäten von  $\geq 1,5$  bis  $\leq 6$ .

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt II) isocyanatreaktive Verbindungen A3) mit Molekulargewichten von 62 bis 399 g/mol hinzugefügt werden.

25 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt II) isocyanatreaktive kationische, potentiell kationische, anionische oder potentiell anionische und/oder nichtionische Hydrophilierungsmittel A4) hinzugefügt werden.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt II) ein

Druck  $p_2$  angelegt wird, welcher kleiner als der zu diesem Zeitpunkt lokal herrschende Atmosphärendruck ist, so dass  $\geq 95$  Massen-% des ursprünglich vorhandenen mit Wasser mischbaren Lösungsmittels abdestilliert werden und eine wässrige Polyurethan-Dispersion erhalten wird.

- 5 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren derart durchgeführt wird, dass in der erhaltenen Polyurethan-Dispersion Entschäumer in einem Anteil von  $\leq 1$  Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Polyurethans, vorliegen.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck  $p_1 \geq 10$  mbar bis  $\leq 800$  mbar beträgt.
- 10 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck  $p_2 \geq 20$  mbar bis  $\leq 600$  mbar beträgt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass vor und/oder während der Durchführung von Schritt II) das Flüssigkeitsgemisch mit den isocyanatfunktionellen Prepolymeren A) eine Temperatur  $T$  aufweist, wobei  $T \geq 10$  °C bis  $\leq 70$  °C beträgt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2019/067657**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 18/75</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/48</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/08</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/12</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/32</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/40</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/42</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017233595 A1 (ERDODI GABOR [US] ET AL) 17 August 2017 (2017-08-17) page 17, paragraph [0132]; table 3 page 10, paragraph [0069]	1-9
A	DE 2708442 A1 (BAYER AG) 31 August 1978 (1978-08-31) cited in the application page 35; example 33	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>13 September 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>23 September 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Wohnhaas, Christian</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2019/067657**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2017233595	A1	17 August 2017	CN	107109113	A	29 August 2017
				EP	3180378	A1	21 June 2017
				JP	2017531058	A	19 October 2017
				KR	20170042336	A	18 April 2017
				TW	201610001	A	16 March 2016
				US	2017233595	A1	17 August 2017
				WO	2016025319	A1	18 February 2016
-----							
DE	2708442	A1	31 August 1978	AT	371132	B	10 June 1983
				BE	864300	A	24 August 1978
				DE	2708442	A1	31 August 1978
				ES	467277	A1	16 October 1978
				FR	2381800	A1	22 September 1978
				GB	1571171	A	09 July 1980
				IT	1101883	B	07 October 1985
				JP	S6134727	B2	09 August 1986
				JP	S53105597	A	13 September 1978
				NL	7802037	A	29 August 1978
				US	4186118	A	29 January 1980
				-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/067657

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08G18/75 C08G18/48 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/32 C08G18/40 C08G18/42 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTER GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C08G Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2017/233595 A1 (ERDODI GABOR [US] ET AL) 17. August 2017 (2017-08-17) Seite 17, Absatz [0132]; Tabelle 3 Seite 10, Absatz [0069]	1-9
A	DE 27 08 442 A1 (BAYER AG) 31. August 1978 (1978-08-31) in der Anmeldung erwähnt Seite 35; Beispiel 33	1-9
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. September 2019		23/09/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Wohnhaas, Christian

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/067657

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2017233595 A1	17-08-2017	CN 107109113 A	29-08-2017
		EP 3180378 A1	21-06-2017
		JP 2017531058 A	19-10-2017
		KR 20170042336 A	18-04-2017
		TW 201610001 A	16-03-2016
		US 2017233595 A1	17-08-2017
		WO 2016025319 A1	18-02-2016
-----			
DE 2708442 A1	31-08-1978	AT 371132 B	10-06-1983
		BE 864300 A	24-08-1978
		DE 2708442 A1	31-08-1978
		ES 467277 A1	16-10-1978
		FR 2381800 A1	22-09-1978
		GB 1571171 A	09-07-1980
		IT 1101883 B	07-10-1985
		JP S6134727 B2	09-08-1986
		JP S53105597 A	13-09-1978
		NL 7802037 A	29-08-1978
		US 4186118 A	29-01-1980
-----			