(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101208367 B
(45)授权公告日 2011.05.18

(21)申请号 200680023125.X

(22)申请日 2006.06.20

(30)优先权数据
102005030225.4 2005.06.29 DE

(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.12.27

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2006/005878 2006.06.20

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/000262 DE 2007.01.04

(73)专利权人 拜尔材料科学股份公司
地址 德国莱沃库森

(72)发明人 J·马赞克 D·格利茨塔-弗郎茨
S·多尔 J·迈克斯纳
R·哈尔帕普 海姆特·穆勒
O·弗莱克 海诺·穆勒

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 顾敏

(51)Int.Cl.
C08G 18/10(2006.01)
C08G 18/80(2006.01)
C08G 18/08(2006.01)
C09D 175/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 1662619 A,2005.08.31, 说明书第2页第13行至说明书第7页第26行和实施例.
US 20020165334 A1,2002.11.07, 说明书第12段至第59段和实施例.
US 6090886 A,2000.07.18, 说明书第1栏第59行至说明书第11栏第48行和实施例.
US 6620511 B1,2003.09.16, 说明书第2栏第3行至说明书第17栏第40行和实施例.

审查员 时钢印

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54)发明名称

自交联PU分散体

(57)摘要

本发明涉及制备自交联PU分散体的方法,且还涉及它们的用途。

CN 101208367 B

1. 一种制备自交联聚氨酯分散体的方法，在该方法中使 a1) 与 a2) 反应获得 NCO 官能预聚物，然后使该预聚物与 a3) 和任选的 a4) 反应获得 OH 官能且不含 NCO 的聚氨酯，其中

a1) 为多异氰酸酯；

a2) 为至少一种多元醇组分，其平均 OH 官能度≥ 2，数均分子量为 62 ～ 2500g/mol，且还含有至少一种羟基官能性羧酸和 / 或磺酸，

a3) 为至少一种其它多元醇组分，其平均 OH 官能度＞ 1，该多元醇组分包含：

b1) 二元～六元醇，其数均分子量为 62 ～ 300 g/mol，

b2) 多元醇，其 OH 官能度≥ 2，数均分子量为 300 ～ 5000 g/mol，和 / 或

b3) 单官能线性聚醚，其数均分子量为 300 ～ 3000 g/mol，

a4) 为其它多异氰酸酯组分，其可与 a1) 相同或不同，

组分 a1) ～ a4) 的完全反应在添加封端多异氰酸酯之前或之后进行，或在组分 a1) ～ a4) 发生反应之后，在原位由多异氰酸酯和封端剂制得该封端多异氰酸酯，最后通过加入中和剂使 a5) 完全或部分去质子化，并将所得聚氨酯分散在水中，其中

a5) 为所得组合物的酸基团。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，包括封端基团在内的异氰酸酯基与所有异氰酸酯反应性基团的比例为 0.8 ： 1 ～ 1.5 ： 1。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，在组分 a1) 和 / 或 a4) 中采用了基于如下物质的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物：1,6- 己二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、二苯基甲烷 2,4’ - 和 / 或 4,4’ - 二异氰酸酯 (MDI) 和 / 或甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二环己基甲烷 4,4’ - 二异氰酸酯。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，a1) 和 / 或 a4) 中的多异氰酸酯包括具有如下结构的化合物：脲二酮、碳二亚胺、异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮、双缩脲、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、噁二嗪三酮或酰基脲。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述多元醇组分 a2) 的平均 OH 官能度为 2 ～ 6，数均分子量为 62 ～ 500 g/mol，且含有至少一种羟基官能性羧酸和 / 或磺酸。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，a2) 包括：1,4- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,6- 己二醇、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇、三羟甲基丙烷和 / 或数均分子量≤ 2000 g/mol 的聚酯多元醇和 / 或聚醚多元醇。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，其中包含羟基特戊酸和 / 或二羟甲基丙酸作为酸官能化合物。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，用于组分 b1) 的醇的数均分子量为 62 ～ 182 g/mol。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，用于组分 b1) 的醇的数均分子量为 62 ～ 118 g/mol。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，用于组分 b2) 的多元醇的数均分子量为 300 ～ 3000 g/mol。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，用于组分 b2) 的多元醇的数均分子量为 300 ～ 2000 g/mol。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，用于组分 b3) 的聚醚的数均分子量为

300 ～ 2000 g/mol。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，用于组分 b3) 的聚醚的数均分子量为 300 ～ 1000 g/mol。

14. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，还使用了催化剂。

15. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，采用如下物质进行中和：三乙胺、二甲氨乙醇、二甲基环己胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、二异丙醇胺、乙基二异丙胺、二异丙基环己胺、N- 甲基吗啉、2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、氨水或它们任何所需的混合物。

16. 一种自交联聚氨酯分散体，其是用权利要求 1-15 中任一项所述的方法获得的。

17. 权利要求 16 所述的自交联聚氨酯分散体在制备涂料、胶粘剂和封闭剂中的用途。

自交联 PU 分散体

[0001] 本发明涉及制备自交联 PU 分散体的方法，且还涉及它们的用途。

[0002] 近年来，随着对油漆施用过程中释放溶剂管理的排放指导的日趋严格，对水性涂料的要求也已明显提高。虽然目前在很多应用领域中已有可供使用的水性涂覆系统，但这些系统在耐溶剂性和耐化学性方面或其它弹性和机械耐久性方面却常常不能获得常规溶剂基 (solvent-borne) 涂料那样的高品质水平。特别是至今尚未揭示能由水相加工获得的任何聚氨酯基涂料，该材料大大有助于满足汽车 OEM 饰面 (automotive OEM finishing) 领域中的严格要求。

[0003] 该评价既适用于涉及特定阴离子修饰的脂族多异氰酸酯的 DE-A 4001783，也适用于 DE-A 2456469、DE-A 2814815、EP-A 0012348 和 EP-A 0424697 中的系统，它们描述了基于封端多异氰酸酯和有机多羟基化合物的水性烤瓷粘合剂。此外，DE-A 2708611 中基于含羧基聚氨酯预聚物和封端异氰酸酯基的系统或 DE-A 3234590 中封端的水溶性氨基甲酸酯预聚物（它们具有高官能度，因此极不适于制备弹性涂层）在很大程度上不能用于（实现）所述的目的。

[0004] 近年来已对所用单组分 (1K) 烤瓷进行了进一步的改进，例如在 EP-A 0576952 中描述了水溶性或水分散性多羟基化合物与水溶性或水分散性封端多异氰酸酯的组合，或在 DE-A 19930555 中揭示了含氨基甲酸酯基的水分散性羟基官能粘合剂组分、氨基树脂和其它组分的组合，其中所述粘合剂组分含有封端的异氰酸酯基且通过多阶段过程制得。EP-A 0427028 描述了用作烘干二道表面涂料 (surfacer) 的水分散性粘合剂组合，其由氨基甲酸酯改性的聚酯树脂（含羧酸酯基）、加入该分散体中的氨基树脂和 / 或封端多异氰酸酯、以及适当情况下额外的乳化剂构成。专用于多异氰酸酯的封端剂是醇、酚、内酰胺和肟。这些单组分系统的缺点在于：要将预先制备的组分随后配制成涂料，由此必须进行额外的混合步骤。

[0005] 美国专利申请 WO 02/14395 描述了自交联聚氨酯分散体，其包含：含氨基甲酸酯基和羟基的多元醇，其是通过统计掺混亲水剂 (hydrophilicizing agent) 产生的；非水媒的多异氰酸酯，其用二甲基吡啶衍生物封端了至少 50 当量％。

[0006] 然而，现有技术中描述的涂料不能满足专业人员的所有要求，尤其是关于固体含量的要求。

[0007] 本发明的一个目的是提供改良的 1K 烘烤系统，其中该涂料应具体具有高的固体含量，且涂层应具有良好的耐溶剂性。

[0008] 已发现了一种方法，该方法可使得待制备的自交联聚氨酯分散体具有改良的固体含量，并使由其制得的涂层具有显著的良好耐溶剂性。

[0009] 本发明由此提供了一种用于制备自交联聚氨酯分散体的方法，在该方法中 a1) 与 a2) 反应制得 NCO- 官能或任选的 OH- 官能预聚物，然后该预聚物再与 a3) 和任选的 a4) 反应制得 OH- 官能且不含 NCO-(NCO-free) 的聚氨酯，其中

[0010] a1) 为多异氰酸酯，

[0011] a2) 为至少一种多元醇组分，其平均 OH 官能度≥ 2，数均分子量为 62 ～ 2500g/

mol，还有至少一种酸官能化合物，

[0012] a3）为至少一种其它多元醇组分，其数均 OH 官能度＞ 1，

[0013] a4）任选地为其它多异氰酸酯组分，其可与 a1）相同或不同，

[0014] 组分 a1）～ a4）的完全反应在添加封端多异氰酸酯之前或之后进行，或该添加在任何组成步骤之前或之后进行，或在组分 a1）～ a4）的反应发生之后，在原位由多异氰酸酯和封端剂制得该封端的多异氰酸酯，

[0015] 最后，通过加入中和剂使 a5）完全或部分去质子化，

[0016] a5）为所得组合物的酸基团，

[0017] 并将所得聚氨酯分散于水中。

[0018] 本发明还提供了通过本发明的方法制备的分散体以及含有该分散体的聚氨酯聚合物。

[0019] 在视为整体的本发明的方法中，异氰酸酯基（包含封端基团）与所有异氰酸酯反应基团的比例选为 0.5 ～ 5.0 ： 1，优选 0.6 ～ 2.0 ： 1，更优选 0.8 ～ 1.5 ： 1。

[0020] 在组分 a1）和 a4）中，可能使用所有含异氰酸酯基的所有有机化合物，但优选 NCO 官能度≥ 2 的脂族、脂环族、芳族或杂环多异氰酸酯，其可单独使用或彼此以任何所需的混合物形式使用，至于这些化合物是通过光气化方法还是通过无光气方法制得的则并不重要。

[0021] 此类多异氰酸酯的例子是：四亚甲基二异氰酸酯、1,3- 和 1,4- 环己二异氰酸酯、1,6- 己二异氰酸酯（HDI）、1- 异氰酸酯基 -3,3,5- 三甲基 -5- 甲基环己烷异氰酸酯（异佛尔酮二异氰酸酯，IPDI）、亚甲基 - 二（4- 异氰酸根合环己烷）(methylene-bis-(4-isocyanatocyclohexane))、四甲代苯二甲撑二异氰酸酯（TMXDI）、三异氰酸根合壬烷、甲苯二异氰酸酯（TDI），二苯基甲烷 2,4`- 和 / 或 4,4`- 二异氰酸酯（MDI）、三苯基甲烷 4,4- 二异氰酸酯或亚萘基 1,5- 二异氰酸酯，以及此类异氰酸酯的任何所需混合物。

[0022] 同样十分适合的是衍生自以下结构或具有以下结构的多异氰酸酯：脲二酮、碳二亚胺、异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮、双缩脲、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、噁二嗪三酮或酰基脲，以及数均 NCO 官能度＞ 1 的多异氰酸酯预聚物，它们是通过最初使摩尔过量的上述多异氰酸酯中的一种与每分子含有至少 2 个异氰酸酯反应性氢原子（例如以 OH 形式存在）的有机材料反应而得到的。

[0023] 在 a1）中，优选使用具有 140 ～ 1000g/mol 分子量的上述类型的化合物。

[0024] 在组分 a1）和 / 或 a4）中尤为优选的是含有只进行脂族或脂环族连接的异氰酸酯基的所述类型多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物，尤其是基于 1,6- 己二异氰酸酯（HDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）和 / 或二环己基甲烷 4,4'- 二异氰酸酯基 (4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane)。

[0025] 多元醇组分 a2）优选的平均 OH 官能度为 2 ～ 6，数均分子量为 62 ～ 2500g/mol，优选 62 ～ 1000g/mol，更优选 62 ～ 500g/mol，且含有酸官能化合物，该化合物除了酸官能团以外，还含有至少一个异氰酸酯反应性基团，例如 OH、NH 或 SH。

[0026] 优选组分 a2）满足上述定义，并包含 1,4- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,6- 己二醇、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇、三羟甲基丙烷和 / 或数均分子量≤ 2000g/mol 的聚酯多元醇和聚醚多元醇。在使用聚醚的情况下，以组分 a2）的总量为基准计，组分 a2）优选含有多于

50mol％的酸官能化合物，该化合物除了酸官能外，还含有至少一个异氰酸酯反应性基团，例如 OH、NH 或 SH。

[0027] 此类酸官能化合物的例子为：羟基官能性羧酸和 / 或磺酸，优选单 - 和二羟基羧酸，例如 2- 羟基乙酸、3- 羟基丙酸、12- 羟基 -9- 十八酸（蓖麻油酸）、羟基特戊酸、乳酸和 / 或二羟甲基丙酸。优选羟基特戊酸、乳酸和 / 或二羟甲基丙酸，尤为优选二羟甲基丙酸。

[0028] 尤为优选的是 a2）仅含有上述的酸官能化合物；特别优选的是仅用二羟甲基丙酸作为 a2）。

[0029] 在 a3）中所用的多元醇组分包含：

[0030] b1）二元～六元醇，其数均分子量为 62 ～ 300g/mol，优选 62 ～ 182g/mol，更优选 62 ～ 118g/mol，

[0031] b2）多元醇，其 OH 官能度≥ 2，且数均分子量为 300 ～ 5000g/mol，优选 300 ～ 3000g/mol，更优选 300 ～ 2000g/mol 和 / 或

[0032] b3）单官能线性聚醚，其数均分子量为 300 ～ 3000g/mol，优选 300 ～ 2000g/mol，更优选 300 ～ 1000g/mol。

[0033] 适合的多元醇 b1）包括不含酯基的二元～六元醇和 / 或它们的混合物。代表性的例子是乙二醇、1，2- 和 1，3- 丙二醇、1，4- 或 1，2- 丁二醇或 1，6- 己二醇、1，4- 二羟基环己烷、丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇和山梨醇。就组分 b1）而言，其当然也可采用具有离子基或可转化为离子基的基团的醇。

[0034] 优选用作 b1）的化合物为 1，4- 或 1，3- 丁二醇、1，6- 己二醇和 / 或三羟甲基丙烷。

[0035] 组分 b2）的适合多元醇选自：聚醚、聚酯和 / 或聚碳酸酯。b2）优选包括至少一种多元醇，该多元醇包含酯基，且数均分子量为 350 ～ 4000g/mol，优选 350 ～ 2000g/mol，更优选 350 ～ 1000g/mol。优选的平均 OH 官能度为 2 ～ 4 OH 基 / 分子。

[0036] 本身已知的含酯基的此类多元醇为聚酯多元醇，它们是从低分子量多元醇和二羧酸合成的。为此目的的适合低分子量多元醇的例子包括：1，4- 丁二醇、1，3- 丁二醇、1，6- 己二醇、2，2，4- 三甲基 -1，3- 戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇或山梨醇。适合的二羧酸的例子包括：芳族二羧酸，例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸；脂环族二羧酸，例如六氢邻苯二甲酸、四氢苯二甲酸、内次甲基四氢苯二甲酸和 / 或它们的酸酐；以及脂族二羧酸，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、软木酸、壬二酸、癸二酸和 / 或它们的酸酐。优选采用脂族二羧酸来合成酯二醇。

[0037] 就组分 b2）的聚酯多元醇而言，优选使用数均分子量为 350 ～ 4000g/mol，优选 350 ～ 2000g/mol，更优选 350 ～ 1000g/mol 的聚己酸内酯二醇。由上文示例类型的二醇、三醇或二醇 / 三醇混合物为起始物与 ε - 己内酯一起通过常规方式可获得这些化合物。

[0038] 优选的聚己酸内酯二醇是以 1，6- 己二醇为起始物通过聚合 ε - 己内酯制备的。

[0039] 尤为优选的聚酯多元醇是基于己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和四氢苯二甲酸的那些。

[0040] 在组分 b2）中也可以使用环氧乙烷、环氧丙烷和 / 或氧杂环戊烷的（共）聚醚。优选数均分子量为 500 ～ 2000g/mol 的聚醚，例如聚环氧乙烷或聚氧杂环戊烷二醇。

[0041] 此外，b2）也可包括含羟基的聚碳酸酯，例如聚碳酸 1，6- 己二醇酯或聚酯碳酸酯，其优选的数均分子量为 400 ～ 4000g/mol，更优选 400 ～ 2000g/mol.

[0042] 组分 b3) 的适合的单官能线性聚醚的例子是环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的（共）聚醚。优选的是由一元醇起始制备的聚环氧烷基聚醚，其数均分子量为 350 ～ 2500g/mol，并包含至少 70％的环氧乙烷单元。尤为优选的是具有多于 75％环氧乙烷单元且数均分子量为 300 ～ 2500g/mol，优选 500 ～ 1000g/mol 的（共）聚合物。用于制备这些聚醚的起始分子优选 1-6 个碳原子的单官能醇。

[0043] 除组分 a1) ～ a4) 外所用的多异氰酸酯（不论它们是否呈封端形式存在）对应于和 / 或基于已分别定义于 a1) 和 a4) 中的化合物。

[0044] 此处所用的多异氰酸酯还可额外地包含亲水性基团。可以掺混形式存在的亲水剂是适于这些目的的所有阳离子、阴离子和 / 或非离子化合物。它们是例如单 - 和 / 或二羟基羧酸或单官能烷基乙氧基化物 (alkyl ethoxylate)。当然也可采用不同亲水剂的混合物。优选的是二羟甲基丙酸和 / 或单官能烷基乙氧基化物。

[0045] 也可采用水媒和非水媒的多异氰酸酯的混合物。优选以不足的量使用亲水剂以制备稳定的封端多异氰酸酯分散体。本领域技术人员能通过常规试验方法很容易地确定这些量。

[0046] 在此处所用的多异氰酸酯是以封端形式在组分 a1) ～ a4) 反应之前或仅在所述反应之后加入的情况下，这些封端多异氰酸酯具有用本身为本领域技术人员已知的封端剂封端的 NCO 基团。

[0047] 适宜封端剂的例子是 ε - 己内酰胺、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、肟例如甲乙酮肟、二异丙胺、酯胺例如烷基丙氨酸酯、叔丁基苄胺、二甲基吡唑、三唑和它们的混合物。优选的是 ε - 己内酰胺、甲乙酮肟、二异丙胺、3,5- 二甲基吡唑、三唑和 / 或它们的混合物。

[0048] 这些封端多异氰酸酯中游离 NCO 基团的量通常少于 1 重量％，优选少于 0.1 重量％。

[0049] 也可以在 a1) ～ a4) 彼此反应后，用具有游离 NCO 基团的多异氰酸酯来替代所用前述类型的已封端的多异氰酸酯，然后在原位进行封端。适合的封端剂与上文所述的相同。在这种情况下，它们的用量使得封端反应结束之后，通常多于 90％，优选多于 99％反应前游离的 NCO 基团以封端形式存在。

[0050] 为了加速封端反应，也可使用催化剂，例如 :叔胺、锡化合物、锌化合物或铋化合物，尤其是三乙胺、1,4- 重氮二环 [2.2.2] 辛烷、二辛酸锡或二月桂酸二叔丁锡。

[0051] 本领域技术人员已知进行原位封端的优选条件。在封端剂和要进行封端的异氰酸酯组分加到一起以后，通常会进行搅拌直至游离的异氰酸酯不能再被检测到为止。除了使用单一的封端剂以外，还可采用两种或多种封端剂的混合物对要进行封端的多种多异氰酸酯进行封端，这些多异氰酸酯在合适的情况下也可以混合物的形式存在。

[0052] 另一种可能性是仅使二异氰酸酯的部分游离 NCO 基团与封端剂反应，然后对所有未封端的 NCO 基团进行反应形成脲二酮 -(uretdione-)、脲基甲酸酯和 / 或双缩脲 - 改性的多异氰酸酯。

[0053] 如果需要的话，在本发明方法过程中的任何时间点中当然也可使用溶剂，所述溶剂（如果合适的话）在后继制备中被再次去除。此外，也可采用催化剂、助溶剂和其它助剂及添加剂。

[0054] 在本发明方法的过程中，也可在反应混合物中加入相对大量的（部分）水混溶性

溶剂，例如丙酮或甲基乙基酮。当反应已终止，向该反应混合物中加入水，并通过蒸馏除去溶剂。这也被称为丙酮或浆液法。这种工艺的优点在于在精制分散体中的溶剂组分较低。

[0055] 用于 a5）的中和剂的例子是：三乙胺、二甲氨乙醇、二甲基环己胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、二异丙醇胺、乙基二异丙醇胺、二异丙基环己胺、N- 甲基吗啉、2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、氨水或它们的任何所需混合物。优选的中和剂是叔胺，例如三乙胺、二异丙基环己胺和二甲基乙醇胺，尤为优选二甲基乙醇胺。

[0056] 通常对所用中和剂的量进行计算以使本发明聚氨酯中的羧酸和 / 或磺酸基团的中和度（为所用胺与所存在酸性基团的摩尔比）至少为 50％，优选 80％～ 120％，更优选 95％～ 105％。中和反应可在分散或溶解步骤之前、之时或之后进行。然而优选的是在加水之前进行中和反应。

[0057] 各独立的工艺步骤可全部在单个反应容器中进行，或者各步骤则可在不同的反应容器中进行并将所得中间体混合用于进一步的反应。

[0058] 在一个优选的实施方式中，在分散于水中之前使用：5％～ 50％，优选 8％～ 40％，更优选 10％～ 30 重量％的 NCO- 和 / 或 OH- 官能预聚物；0.1％～ 20％，优选 1％～ 10％，更优选 1％～ 5 重量％的组分 a4）；20％～ 90％，优选 40％～ 80％，更优选 50％～ 70 重量％的组分 a3）；2％～ 50％，优选 5％～ 30％，更优选 10％～ 25％的已封端的多异氰酸酯；以及 0.01％～ 10％，优选 0.5％～ 5％，更优选 1％～ 3 重量％的组分 a5）。所述百分比基于所述组分而不包括水部分，且它们的总和为 100％。

[0059] 在另一优选的实施方式中，在 2％～ 40％，优选 5％～ 30％，更优选 10％～ 25％的已封端的多异氰酸酯中制备 5％～ 50％，优选 10％～ 40％，更优选 10％～ 30 重量％的 NCO- 和 / 或 OH- 官能预聚物，并在分散于水中之前，将该预聚物与 0.1％～ 20％，优选 1％～ 10％，更优选 1％～ 5 重量％的组分 a4）、30％～ 90％，优选 40％～ 80％，更优选 50％～ 70 重量％的组分 a3）以及 0.01％～ 10％，优选 0.5％～ 5％，更优选 1％～ 3 重量％的组分 a5）混合。所述百分比基于所述组分而不包括水部分，且它们的总和为 100％。

[0060] 在另一同样优选的实施方式中，使 5％～ 50％，优选 10％～ 40％，更优选 10％～ 30 重量％的 NCO- 和 / 或 OH- 官能预聚物与 0.1％～ 20％，优选 1％～ 10％，更优选 1％～ 5 重量％的组分 a4）、30％～ 90％，优选 40％～ 80％，更优选 50％～ 70 重量％的组分 a3）反应，然后加入一定量的（amounts of）的封端剂和其它异氰酸酯，从而通过后两种组分产生了 2％～ 40％，优选 5％～ 30％，更优选 10％～ 25％的封端多异氰酸酯。最后，在分散于水中之前，将该混合物与 0.01％～ 10％，优选 0.5％～ 5％，更优选 1％～ 3 重量％的组分 a5）混合。所述百分比基于所述组分而不包括水部分，且它们的总和为 100％。

[0061] 用本发明的该方法获得的分散体所具有的固体含量通常为 30％～ 60 重量％，优选 40％～ 50 重量％。

[0062] 用本发明方法获得的分散体可用作含游离羟基的单组分烘烤系统，用于清漆、油漆和其它制剂的制备。在这些应用中，还可使用涂覆技术领域中惯用的辅料和添加剂，例如颜料、流动控制剂、防止起泡或鼓泡的添加剂、或催化剂。

[0063] 本发明还提供了该分散体在制备油漆、清漆或胶粘剂中的用途，尤其是用于汽车 OEM 饰面，其还能（用于）涂层和卷材连续涂层。

[0064] 可采用涂覆技术中的任何所需方法，例如喷雾、涂布、浸渍、溢流或使用滚筒、刮浆

刀，将这些水性单组分涂料以一层或多层施涂到任何所需的耐热基材。该涂膜的干厚度通常为 0.001 ～ 0.3mm。

[0065] 适合的基材的例子是：金属、塑料、木材或玻璃。该涂膜在 80 ～ 260℃，优选 130 ～ 260℃下固化。

[0066] 该水性单组分涂料优选适用于生产钢片上的涂层和涂漆系统，例如用于生产车体、机器、仪表盘、鼓盘或容器。尤为优选的是它们在制备汽车表面涂料和 / 或面漆材料。

[0067] 实施例：

[0068] Desmodur 44M：单体二苯基甲烷 4,4’- 二异氰酸酯，异氰酸酯含量为 34 重量%，拜尔材料科学股份公司 (Bayer MaterialScience AG)，德国莱沃库森

[0069] Desmodur VL R 20：基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族多异氰酸酯，异氰酸酯含量为 31.5 重量%，拜尔材料科学股份公司，德国莱沃库森

[0070] Pluriol A 500E：聚乙二醇单甲醚，分子量为 500g/mol，BASF，德国路德维希港

[0071] Desmodur Z 4470 M/X：基于异佛尔酮二异氰酸酯的脂族多异氰酸酯，在乙酸甲氧基丙酯和二甲苯 (1/1) 的混合物中的 70 重量%浓度的溶液，异氰酸酯含量为 12 重量%，拜尔材料科学股份公司，德国莱沃库森

[0072] Desmodur Z 4470：基于异佛尔酮二异氰酸酯的脂族多异氰酸酯，异氰酸酯含量为 17 重量%，拜尔材料科学股份公司，德国莱沃库森

[0073] Desmodur VP LS 2253：基于六甲基二异氰酸酯的封端脂族多异氰酸酯，异氰酸酯含量为 11 重量%（封端的），拜尔材料科学股份公司，德国莱沃库森

[0074] Shellsol SN 100：芳烃混合物，沸程为 160 ～ 180℃，壳牌股份公司 (Shell AG)

[0075] 除非另有说明，所有百分比均为重量百分比。

[0076] 所报道的粘度是通过旋转粘度测定法根据 DIN 530 19 在 23℃下测定的，所用选择粘度计获自安同帕德国股份有限公司 (Anton Paar Germany GmbH，德国奥斯特菲尔登)。

[0077] 除非另有说明，根据 DIN-EN ISO 11909，体积测定 NCO 含量。

[0078] 所报道的粒径是通过激光相关光谱法测定的（仪器：马尔文 ζ 分粒器 1000(Malvern Zeta sizer 1000)，马尔文仪器有限公司 (Malvern Inst.Limited))。

[0079] 采用 IR 光谱法（谱带为 2260cm^{-1}）检测游离 NCO 基团。

[0080] 实施例 1

[0081] 80℃下以搅拌将 468.8g 的 Desmodur 44M 与 37.1g 的 1- 丁醇逐滴混合。1 小时后加入催化剂 (0.05g(2- 乙基己酸)$_2$ 锌，50%，于 MPA 中)，将该批料在 80℃下搅拌 12 小时以上，在此期间 NCO 含量下降至约 21.8%（理论上为 22.8%）。随后，提供 497g N- 甲基吡咯烷酮，并将批料冷却到室温。然后逐滴加入 239.3g 的甲乙酮肟，其速率使得通过放热反应将该批料的温度上升至约 70℃。然后将其在 70℃下搅拌，直至通过 IR 光谱法不再测定到游离的 NCO 基团（约 1 小时）。由此得到浅黄色的液体，其固体含量为 60%，粘度为 7000mPas，其即便历经数月也不会结晶。

[0082] 实施例 2

[0083] 室温下通过搅拌将 132g 的 Desmodur VL R 20 溶于 146g N- 甲基吡咯烷酮中。然后在 50℃下，逐滴将该均质混合物与 87g 的甲乙酮肟混合，其速率使得通过放热反应将该批料的温度上升至约 80℃。然后将其在 80℃下搅拌，直至通过 IR 光谱法不再测定到游离

的 NCO 基团（约 1 小时）。由此得到褐色的液体，其固体含量为 60%，粘度为 1320mPas，其历经 1 年以上仍保持稳定而不会发生结晶。

[0084] 实施例 3

[0085] 80℃下，通过搅拌将 132g 的 Desmodur VL R 20 溶于 150g N- 甲基吡咯烷酮中。在 80℃下，逐滴将该均质混合物与 9.9g 的 1- 丁醇混合。1 小时后加入催化剂 (0.01g(2- 乙基己酸)$_2$ 锌，50%，于 MPA 中)，将该批料在 80℃下再搅拌 1 小时，在此期间 NCO 含量下降至约 10.4%（理论上为 10.5%）。随后，将批料冷却到 50℃，加入 83.5g 的 3,5- 二甲基吡啶，其速率使得通过放热反应将该批料的温度上升至约 70℃。然后将其在 70℃下搅拌，直至通过 IR 光谱法不再测定到游离的 NCO 基团（约 2 小时）。由此得到褐色的液体，其固体含量为 60%，粘度为 700mPas，其历经长达 8 个月仍保持储存稳定性。

[0086] 实施例 4

[0087] 搅拌下将 132g 的 Desmodur VL R 20 加入装有 13.2g Pluriol A 500E 的容器中，将该初始进料加热到 80℃。80℃下将该均质混合物与催化剂 (0.015g 二月桂酸二丁基锡）混合，在 80℃下搅拌该批料 1 小时，在此期间 NCO 含量下降至约 27.1%（理论上为 28.2%）。然后用 151g N- 甲基吡咯烷酮稀释该批料，并冷却到 50℃。其后，逐滴加入 82g 甲乙酮肟，其速率使得通过放热反应将该批料的温度提高到约 80℃。然后在 80℃下搅拌，直至直至通过 IR 光谱法不再测定到游离的 NCO 基团（约 1 小时）。由此获得褐色的液体，其固体含量为 60%，粘度为 1200mPas，其历经 1 年以上仍保持稳定而不会发生结晶。

[0088] 实施例 5

[0089] 80℃下通过搅拌将 503.2g 的 Desmodur VL R 20 溶于 584g 的 N- 甲基吡咯烷酮中。在 80℃下，将该均质混合物与 13.4g 二乙二醇单甲醚逐滴混合。1 小时后，加入催化剂 (0.04g(2- 乙基己酸)$_2$ 锌，50%，于 MPA 中)，将该批料在 80℃下再搅拌 1 小时，在此期间 NCO 含量下降至约 12.8%（理论上为 13.5%）。随后，将批料冷却到 30℃，逐滴加入 359.2g 的二异丙胺，其速率使得通过放热反应将该批料的温度上升至约 70℃。然后将其在 80℃下搅拌，直至通过 IR 光谱法不再测定到游离的 NCO 基团（约 1.5 小时）。由此得到褐色的液体，其固体含量为 60%，粘度为 2910mPas，其历经 1 年以上仍保持稳定性而不会发生结晶。

[0090] 实施例 6

[0091] 室温下通过搅拌将 316.8g 的 Desmodur VL R 20 溶于 303.7g 的乙酸甲氧基丙酯中。将该均质混合物与 352.64g N- 苄基 -N- 叔丁胺逐滴混合，其速率使得通过放热反应将该批料的温度上升至约 50℃。然后在 50℃下对其进行搅拌，直至 NCO 含量保持恒定。然后逐滴加入另外 19.59g N- 苄基 -N- 叔丁胺，再次于 50℃下搅拌该批料，直至 NCO 含量保持恒定。最后，逐滴加入 1.96g N- 苄基 -N- 叔丁胺，搅拌该批料，直至通过 IR 光谱法不再测定到异氰酸酯基（约 1 小时）。由此获得褐色的液体，其固体含量为 60%，粘度为 7500mPas。

[0092] 实施例 7

[0093] 50℃下，将 95.41g(0.43mol) 异佛尔酮二异氰酸酯与 28.77g(0.215mol) 二羟甲基丙酸在 57.54g N- 甲基吡咯烷酮中的溶液混合，然后将该混合物加热到 80℃并搅拌 90 分钟。其随后的 NCO 值为 9.33%。搅拌下加入 28.08g(0.078eqNCO)Desmodur Z 4470 M/X 和 446.7g(1.4eq OH) 聚酯，该聚酯由己二酸、异邻苯二甲酸、三羟甲基丙烷、新戊二醇和丙二醇，其 OH 数为 189，将该混合物搅拌 90 分钟；然后通过 IR 色谱法不能再测到 NCO 基团。然

后在70℃下加入164.18g(1.73eq封端NCO)的实施例2化合物，进行10分钟的搅拌，然后量取19.12g(0.215mol)二甲基乙醇胺，随后搅拌30分钟。然后在70℃下，将该批料分散在733.9g去离子水中，接着在50℃下搅拌1小时，并在搅拌下冷却4小时。所得分散体具有如下性质：

[0094] 固体含量 41％

[0095] pH 6.97

[0096] 粘度 2350mPas

[0097] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 29nm

[0098] 实施例8

[0099] 50℃下通过搅拌，将114.68g(0.5015mol)异佛尔酮二异氰酸酯与38.92g(0.29mol)二羟甲基丙酸在93.07g N-甲基吡咯烷酮中的溶液混合，将该混合物加热到50℃，在85℃下搅拌3.5小时。此时该反应混合物的NCO含量为7.42％（计算值：7.66％）。然后加入19.37g(0.085mol)异佛尔酮二异氰酸酯、21.06g(0.06eq NCO)Desmodur Z 4470、335.0g(1.05eq OH)聚酯（由己二酸、异邻苯二甲酸、三羟甲基丙烷、新戊二醇和丙二醇制得，OH数为189）、323.70g(0.82eq OH)聚酯（由异邻苯二甲酸、己二酸、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷和邻苯二甲酸酐制得，OH数为254）、以及77.4g(0.045mol)聚酯（由己二酸、1,6-己二醇和新戊二醇制得，平均摩尔重量为1700），将该混合物在85℃下搅拌2小时。此时通过IR光谱法不再测得NCO基团。将该混合物冷却到70℃后，加入123.14g(0.34eq封端NCO)实施例2的化合物，然后搅拌30分钟，冷却到60℃，加入25.91g(0.29mol)二甲基乙醇胺，再搅拌30分钟。然后加入1102.4g温度为70℃的去离子水，接着在60℃搅拌该批料60分钟，搅拌下任其冷却。所得分散体具有如下性质：

[0100] 固体含量 45.4％

[0101] pH 7.72

[0102] 粘度 4100mPas

[0103] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 45nm

[0104] 实施例9

[0105] 50℃下通过搅拌将147.90g(0.665mol)异佛尔酮二异氰酸酯与50.30g(0.375mol)二羟甲基丙酸在100.60g N-甲基吡咯烷酮中的溶液混合，将该混合物加热到85℃，并在85℃下搅拌3.5小时。此时该反应混合物的NCO含量为7.99％（计算值：8.15％）。然后加入4.45g(0.02mol)异佛尔酮二异氰酸酯、21.06g(0.06eq NCO)Desmodur Z 4470（拜尔有限公司，莱沃库森）、335.0g(1.05eq OH)聚酯（由己二酸、异邻苯二甲酸、三羟甲基丙烷、新戊二醇和丙二醇制得，OH数为189）、323.70g(0.82eq OH)聚酯（由异邻苯二甲酸、己二酸、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷和邻苯二甲酸酐制得，OH数为254）、以及77.4g(0.045mol)聚酯（由己二酸、1,6-己二醇和新戊二醇制得，平均摩尔重量为1700），将该混合物在85℃下搅拌2小时。此时通过IR光谱法不再测得NCO基团。将该混合物冷却到70℃后，加入252.80g(0.64eq封端NCO)实施例2的化合物，然后搅拌30分钟，冷却到60℃，加入33.43g(0.375mol)二甲基乙醇胺，再搅拌30分钟。然后加入1499.8g 70℃的去离子水，接着在60℃搅拌该批料60分钟，搅拌下任其冷却。所得分散体具有如下性质：

[0106] 固体含量 39.9％

[0107] pH 7.85

[0108] 粘度 200mPas

[0109] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 41nm

[0110] 实施例 10

[0111] 重复实施例 7 所述的方法，但用 179.40g Desmodur VP LS 2253 和 1027.8g 水替代实施例 2 的化合物。所得分散体具有如下性质：

[0112] 固体含量 42%

[0113] pH 7.69

[0114] 粘度 900mPas

[0115] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 49nm

[0116] 实施例 11

[0117] 重复实施例 7 所述的方法，但用 148.93g 实施例 1 的化合物替代实施例 2 的化合物。所得分散体具有如下性质：

[0118] 固体含量 42%

[0119] pH 7.80

[0120] 粘度 1600mPas

[0121] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 309nm

[0122] 实施例 12

[0123] 重复实施例 7 所述的方法，但用 168.68g 实施例 3 的化合物替代实施例 2 的化合物。所得分散体具有如下性质：

[0124] 固体含量 45%

[0125] pH 7.54

[0126] 粘度 4200mPas

[0127] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 40nm

[0128] 实施例 13

[0129] 重复实施例 7 所述的方法，但用 164.88g 实施例 4 的化合物替代实施例 3 的化合物。所得分散体具有如下性质：

[0130] 固体含量 45%

[0131] pH 7.85

[0132] 粘度 1600mPas

[0133] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 78nm

[0134] 实施例 14

[0135] 在 50℃下，将 95.41g 异佛尔酮二异氰酸酯与 30.18g 二羟甲基丙酸在 52.58g 乙酸甲氧基丙酯和 7.78g N- 甲基吡咯烷酮中的溶液混合，将该混合物加热到 80℃，搅拌 90 分钟，直至其 NCO 值保持恒定。搅拌下加入 12.64g Desmodur Z4470 M/X 和 186.67g 聚酯（由己二酸、异邻苯二甲酸、三羟甲基丙烷、新戊二醇和丙二醇制得，OH 数为 189）、194.19g 聚酯（由异邻苯二甲酸、己二酸、1,6- 己二醇、三羟甲基丙烷和邻苯二甲酸酐制得，OH 数为 254）、以及 85.72g 聚酯（由己二酸、1,6- 己二醇和新戊二醇制得，平均摩尔重量为 1700），将该混合物在 85℃下搅拌 2 小时。此时通过 IR 光谱法已不再测得 NCO 基团。接着在 70℃下加入

178.3g 实施例 1 的化合物，搅拌 10 分钟，然后计量加入 19.12g 二甲基乙醇胺，搅拌该混合物 30 分钟。然后将其分散在 945g 70℃的去离子水中，在 50℃下搅拌 1 小时，搅拌下冷却 4 小时。所得分散体具有如下性质：

[0136] 固体含量 40％

[0137] pH 8.67

[0138] 粘度 1350mPas

[0139] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 60nm

[0140] 此处提供了在封端异氰酸酯中合成聚合物系统的可能性的 2 个例子。其具有仅需一个反应器且可省略第一阶段中的转移的优点。

[0141] 实施例 15

[0142] 室温下通过搅拌将 132g Desmodur VL R 20（拜尔有限公司，莱沃库森）溶于 146g N- 甲基吡咯烷酮中。50℃下将该均质混合物与 87g 甲乙酮肟逐滴混合，其速率使得通过放热反应将该批料的温度上升至约 80℃。然后在 80℃下对其进行搅拌，直至通过 IR 光谱法不再测定到游离的 NCO 基团（约 1 小时）。然后加入 147.90g(0.665mol) 异佛尔酮二异氰酸酯，并在 50℃下搅拌加入 50.30g(0.375mol) 二羟甲基丙酸在 100.60g N- 甲基吡咯烷酮中的溶液，将该混合物加热到 85℃，在 85℃下搅拌 3.5 小时。此时该反应混合物的 NCO 含量为 4.43％（计算值：4.42％）。然后加入 4.45g(0.02mol) 异佛尔酮二异氰酸酯、21.06g(0.06eq NCO)Desmodur Z 4470（拜尔有限公司，莱沃库森）、335.0g(1.05eq OH) 聚酯（由己二酸、异邻苯二甲酸、三羟甲基丙烷、新戊二醇和丙二醇制得，OH 数为 189）、323.70g(0.82eq OH) 聚酯（由异邻苯二甲酸、己二酸、1,6- 己二醇、三羟甲基丙烷和邻苯二甲酸酐制得，OH 数为 254）、以及 77.4g(0.045mol) 聚酯（由己二酸、1,6- 己二醇和新戊二醇制得，平均摩尔重量为 1700），将该混合物在 85℃下搅拌 2 小时。此时通过 IR 光谱法不再测得 NCO 基团。将该混合物冷却到 60℃后，加入 33.43g(0.375mol) 二甲基乙醇胺，然后搅拌 30 分钟。接着加入 1369.3g 70℃的去离子水，然后在 60℃下搅拌 60 分钟，搅拌下冷却。所得分散体具有如下性质：

[0143] 固体含量 42％

[0144] pH 8.26

[0145] 粘度 210mPas

[0146] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 70nm

[0147] 实施例 16

[0148] 室温下通过搅拌将 85.72g Desmodur VL R 20（拜尔有限公司，莱沃库森）溶于 94.81g N- 甲基吡咯烷酮。在 50℃下，将该均质混合物与 56.50g 甲乙酮肟逐滴混合，其速率使得通过放热反应将该批料的温度上升至约 80℃。然后在 80℃下对其进行搅拌，直至通过 IR 光谱法不再测定到游离的 NCO 基团（约 1 小时）。然后在 50℃下加入 28.77g 二羟甲基丙酸在 57.54g N- 甲基吡咯烷酮中的溶液，以及 107.25g 二苯基亚甲基 4,4′ - 二异氰酸酯，搅拌该混合物 1 小时。该反应混合物的 NCO 值为 8.74％（计算值：9.31％）。然后加入 446.72g(1.40eq OH) 聚酯（由己二酸、异邻苯二甲酸、三羟甲基丙烷、新戊二醇和丙二醇制得）和 10.30g(0.078eq NCO)Desmodur VLR 20（拜尔有限公司，莱沃库森），搅拌该混合物直至通过 IR 光谱法不再测得 NCO 基团（3 小时）。然后在 50℃下加入 19.12g 二甲基乙醇

胺，搅拌 20 分钟，分散在 745.4g 50℃的去离子水中。所得分散体具有如下性质：

[0149] 固体含量 45％

[0150] pH 7.93

[0151] 粘度 1370mPas

[0152] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 58nm

[0153] 实施例 17

[0154] 室温下通过搅拌将 55.89g(0.414eq NCO)Desmodur VLR 20（拜尔有限公司，莱沃库森）溶于 60.36g 乙酸甲氧基丙酯 / 乙酸丁酯（1 ： 1，重量 / 重量）。经 30 分钟，逐滴加入 36.07g(0.414eq) 甲乙酮肟，在此期间温度上升到 70℃。经 70℃下再搅拌 30 分钟后，通过 IR 光谱法不再测得 NCO 基团。然后加入 30.18g(0.45eqOH) 二羟甲基丙酸和 91.41g(0.822eq OH) 异佛尔酮二异氰酸酯，将反应混合物在 80℃下搅拌 200 分钟；此时的 NCO 含量为 5.69％（计算值：5.70％）。加入 12.64g(0.036eq NCO)Desmodur Z 4470（拜尔有限公司，莱沃库森）、186.67g(0.585eqOH) 聚酯（由己二酸、异邻苯二甲酸、三羟甲基丙烷、新戊二醇和丙二醇制得，OH 数为 189）、194.19g(0.492eq OH) 聚酯（由异邻苯二甲酸、己二酸、1,6- 己二醇、三羟甲基丙烷和邻苯二甲酸酐制得，OH 数为 254）、以及 85.72g(0.0495eq) 聚酯（由己二酸、1,6- 己二醇和新戊二醇制得，平均摩尔重量为 1700），然后将该混合物在 85℃下搅拌 2 小时。此时通过 IR 光谱法不再测得 NCO 基团。将该混合物冷却到 70℃后，加入 20.06g(0.225mol) 二甲基乙醇胺，然后搅拌 30 分钟。接着加入 875.72g 50℃的去离子水，在 60℃下搅拌 60 分钟，搅拌下经 5 小时冷却。所得分散体具有如下性质：

[0155] 固体含量 42％

[0156] pH 8.43

[0157] 粘度 5950mPas

[0158] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 57nm

[0159] 实施例 18

[0160] 重复实施例 17 所述的方法，但用 60.36g 乙酸甲氧基丙酯替代乙酸甲氧基丙酯 / 乙酸丁酯的混合物。所得分散体具有如下性质：

[0161] 固体含量 42％

[0162] pH 8.2

[0163] 粘度 (Haake 旋转粘度计，23℃） 930mPas

[0164] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 195nm

[0165] 以下实施例涉及对反应混合物中游离的异氰酸酯基进行封端。在该情况下，出乎意料地发现虽然事实上除了加入的封端剂以外还存在过量的羟基，封端反应明显进行得很令人满意。所需的封端速度比起醇 - 异氰酸酯反应明显快很多，而热力学推论则指示在各情况下两种反应都必须发生。

[0166] 实施例 19

[0167] 50℃下通过搅拌将 91.41g(0.41mol) 异佛尔酮二异氰酸酯与 30.18g(0.225mol) 二羟甲基丙酸在 60.36g 乙酸甲氧基丙酯中的溶液混合，将该混合物加热到 85℃，并在 85℃下搅拌 3.5 小时。此时该反应混合物的 NCO 含量为 8.55％（计算值：8.59％）。然后加入 12.64g(0.036eq NCO)Desmodur Z 4470、201.02g(0.63eqOH) 聚酯（由己二酸、异邻苯二甲

酸、三羟甲基丙烷、新戊二醇和丙二醇制得，OH数为189)、194.19g(0.492eq OH)聚酯(由异邻苯二甲酸、己二酸、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷和邻苯二甲酸酐制得，OH数为254)、以及46.43g(0.054mol)聚酯(由己二酸、1,6-己二醇和新戊二醇制得，平均摩尔重量为1700)，将该混合物在85℃下搅拌2小时。此时通过IR光谱法不再测得NCO基团。将该混合物冷却到50℃后，加入19.04g Shellsol SN 100、9.38g乙酸甲氧基丙酯和33.41g(0.384mol)甲乙酮肟，然后加入51.84g(0.384eq NCO)Desmodur VLR20，其加入速度使得温度不超出60℃(约15分钟)。再过15分钟后，通过IR光谱法不再测得NCO基团。接着在60℃下加入20.06g(0.225mol)二甲基乙醇胺，搅拌混合物10分钟，将其分散在923.5g 60℃的去离子水中，再于60℃下搅拌60分钟，搅拌下于4小时内任其冷却到室温。所得分散体具有如下性质：

[0168] 固体含量 40％

[0169] pH 8.0

[0170] 粘度 840mPas

[0171] 粒径(激光相关光谱法，LCS) 41nm

[0172] 实施例20

[0173] 在50℃下通过搅拌将91.41g(0.41mol)异佛尔酮二异氰酸酯与30.18g(0.225mol)二羟甲基丙酸和60.36g乙酸甲氧基丙酯混合，将该混合物在85℃下搅拌2小时；其NCO值为8.06％(计算值：8.58％)。然后加入12.64g(0.036eq NCO)Desmodur Z 4470、186.67g(0.585eq OH)聚酯(由己二酸、异邻苯二甲酸、三羟甲基丙烷、新戊二醇和丙二醇制得，OH数为189)、194.19(0.492eq OH)聚酯(由异邻苯二甲酸、己二酸、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷和邻苯二甲酸酐制得，OH数为254)、以及85.72g(0.099eq OH)聚酯(由己二酸、1,6-己二醇和新戊二醇制得，平均摩尔重量为1700)，将该混合物在85℃下搅拌2小时。此时通过IR光谱法不再测得NCO基团。将该混合物冷却到50℃后，加入36.07g(0.414mol)甲乙酮肟，然后加入55.89g(0.414eq NCO)Desmodur VLR 20，其加入速度使得温度不超过60℃(约15分钟)。再搅拌15分钟后，通过IR光谱法不再测得NCO基团。接着于60℃加入20.06g(0.225mol)二甲基乙醇胺，进行10分钟搅拌，将该批料分散在875.72g 60℃的去离子水中，继续于60℃搅拌60分钟，搅拌下任该批料冷却到室温(4小时)。该分散体具有如下性质：

[0174] 固体含量 43％

[0175] pH 7.93

[0176] 粘度(Haake旋转粘度计，23℃) mPas

[0177] 粒径(激光相关光谱法，LCS) 52nm

[0178] 实施例21

[0179] 重复实施例20所述的方法，但用1：1(重量/重量)的乙酸丁酯和乙酸甲氧基丙酯的混合物替代乙酸甲氧基丙酯。所得分散体具有如下性质：

[0180] 固体含量 41％

[0181] pH 8.24

[0182] 粘度(Haake旋转粘度计，23℃) 3850mPas

[0183] 粒径(激光相关光谱法，LCS) 45nm

[0184] 实施例 22

[0185] 50 ℃ 下通过搅拌将 100.55g(0.452mol) 异佛尔酮二异氰酸酯与 33.20g(0.248mol) 二羟甲基丙酸在 66.40g 乙酸甲氧基丙酯中的溶液混合，将该混合物加热到 85℃，并在 85℃下搅拌 3.5 小时。此时该反应混合物的 NCO 含量为 8.10％（计算值：8.58％）。然后加入 201.02g(0.63eq OH) 聚酯（由己二酸、异邻苯二甲酸、三羟甲基丙烷、新戊二醇和丙二醇制得，OH 数为 189）、194.19g(0.492eqOH) 聚酯（由异邻苯二甲酸、己二酸、1,6- 己二醇、三羟甲基丙烷和邻苯二甲酸酐制得，OH 数为 254）、以及 46.43g(0.054eq OH) 聚酯（由己二酸、1,6- 己二醇和新戊二醇制得，平均摩尔重量为 1700），将该混合物在 85℃下搅拌 2 小时。此时通过 IR 光谱法不再测得 NCO 基团。将该混合物冷却到 50℃后，加入 33.41g(0.384mol) 甲乙酮肟，然后加入 51.84g(0.384eq NCO)Desmodur VLR 20，其加入速度使得温度不超过 60℃（约 15 分钟）。再经过 15 分钟后，通过 IR 光谱法不再测得 NCO 基团。然后于 60℃加入 22.09g(0.248mol) 二甲基乙醇胺，搅拌该混合物 10 分钟，并将其分散在 957.7g 60℃的去离子水中，再于 60℃下搅拌 60 分钟，搅拌下在 4 小时内任其冷却到室温。所得分散体具有如下性质：

[0186] 固体含量 40％

[0187] pH 7.79

[0188] 粘度 (Haake 旋转粘度计，23℃） 230mPas

[0189] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 44nm

[0190] 对比例 1：

[0191] 重复实施例 7 所述的方法，但使所有组分（除了实施例 2 化合物的加入以外）立即反应，即无规地 (randomly) 根据 WO 02/143395 进行反应。所得分散体具有如下性质：

[0192] 固体含量 23.7％

[0193] pH 7.93

[0194] 粘度 (Haake 旋转粘度计，23℃） 糊状，因此无法测值

[0195] 粒径（激光相关光谱法，LCS） 糊状，因此无法测值

[0196] 因此根据对比例的描述，即便具有明显降低的固体含量（稀释到 23.7％，而不是实施例 7 中的 41％），也不能获得稳定的分散体。所得的产品是糊状的。

[0197] 本发明分散体的性能特点示于表 1 中。

[0198] 制备了具有如下组成的透明涂料 (Clearcoat material)。将该透明涂料用于膜的生产，使该膜在室温下干燥 10 分钟，然后在 140℃或 160℃烘干 30 分钟。对所得的膜进行性能鉴定。

[0199] 采用康尼格法 (K ö nig method) 根据 DIN 53157 测定摆测硬度。

[0200] 接触各种溶剂 1 分钟中评估溶解性，溶剂的顺序如下：二甲苯 / 乙酸甲氧基丙酯 / 乙酸乙酯 / 丙酮 -

[0201] 评估：0，非常好～ 5，差。

[0202] 表 1

[0203]

获得分散体的实施例 No.	7	8	9	10	11	12	13	15	16	19	20	21	22	对比例 1
起始产物重量 [g]	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Additol XW 395,如供给的形式 [g]	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	0.3(4)	0.3(4)	0.3(4)	0.5
Surfynol 104,50%,于 NMP 中 [g]	1.1	1.2	1.1	-	1.1	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	-	-	-	0.5
DMEA,10%,于水中 [g]	3.3	2.6	3.6	2.5	2.3	4.1	6.1	5.1	3.1	2.2	2.8	2.3	3.3	-
蒸馏水 [g]	21.0	26.0	6.0	12.0	20.5	44.0	27.3	6.0	16.0	14.0	18.0	22.5	13.0	-(2)
总量 [g]	176.5	181.1	161.7	165.7	175.0	200.3	185.8	163.4	174.7	168.3	175.1	175.1	166.6	151.0
固体 [%]	34.8	37.6	36.1	38.0	35.6	30	36	39	40.6	34.8	35.9	34.9	34.8	23.5
排出期 ISO 5mm[s]	39	40	41	38	40	41	40	39	38	36	39	40	38	112(2)
pH	8.3	8.4	8.3	8.3	8.4		8.4	8.3	8.3	8.3	8.3	8.4	8.3	7.8
烘烤条件 :10 分钟 RT+30 分钟 140℃														
摆测硬度 [s]	232	36	97	191	149	230	200	90	221	98	74	81	102	(3)
溶解性 1 分钟 (0-5)	2144	4455	4344	4344	4455	2244	2444	4444	1444	4444	4444	4444	3444	(3)
膜的外观 (1)	sat	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	(3)
烘烤条件 :10 分钟 RT+30 分钟 160℃														
摆测硬度 [s]	229	39	111	196	163	231	220	104	232	108	84	94	114	(3)
溶解性 1 分钟 (0-5)	1134	4444	4344	2244	4444	1134	2444	3444	1444	3444	3444	3444	3444	(3)
膜的外观 (1)	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	(3)

[0204] (1)sat. =满意,无缺陷 ;(2) 由于膨胀性无法调节粘度 ;(3) 由于膜的聚结而无法测定 ;(4) 用 Byk 347(Byk 化学品公司,Byk Chemie,德国威悉河) 代替 Additol XW 395

[0205] 用该方法制得的分散体在高固体含量方面具有的所需的量。此外,膜的成形、固化膜的溶解性和摆测硬度均令人满意。如果不采用所述的方法,如果改为制备无规聚合物 (random polymer),不能获得这些特性的全部。因此所定义的聚合物结构物的构造对于该类涂层系统是十分关键的。可从文献中获知的无规方法不能产生所述的优点 (至少不能获得所述特性的组合)。