



본 발명은 신규의 1-성분 폴리우레탄 시스템, 그의 제조, 및 페인트, 잉크 및 접착제를 제조하기 위한 용도에 관한 것이다.

## 배경기술

폴리우레탄을 기재로 한 1-성분(1K) 베이킹(baking) 시스템은 페인트, 잉크 및 접착제를 제조하기 위하여 실온에서 보관시에 안정한 열-경화성 물질이다. 이들은 일반적으로, 열 경화 과정에서 히드록실-함유 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 기타 히드록실-작용성 중합체 및/또는 상이한 중합체들의 혼합물과의 반응에 의해 소모되는 차단 폴리이소시아네이트로 이루어진다. 실온에서 보관시에 안정한, 에나멜을 베이킹하기 위한 원료를 수득하는 다른 가능성은, 차단 이소시아네이트기 및 히드록실기를 모두 함유하는 중합체의 이소시아네이트기를 부분적으로 차단하는 것이다.

폴리이소시아네이트 및 1K 베이킹 시스템을 차단하기 위해 사용되는 주요 화합물은, 예를 들어 EP-A 0 576 952, EP-A 0 566 953, EP-A 0 159 117, US-A 4 482 721, WO 97/12924 또는 EP-A 0 744 423호에 기재된 바와 같이,  $\epsilon$ -카프로락탐, 메틸 에틸 케톡심(부타논 옥심), 2차 아민, 및 트리아졸 및 피라졸 유도체이다. 말로네이트 차단이 또한 가능하다. 그러나, 이러한 종류의 차단을 사용하면, 차단제가 다시 분열되지 않으며, 그 대신 디에틸 말로네이트 라디칼에서 에스테르 교환반응이 일어난다.

사용된 차단제에 의존하여, 100 내지 160°C의 온도가 1K PU 베이킹 시스템으로부터 코팅을 제조하는데 사용된다. 그러나, 특정 시스템을 위한 적절한 차단제의 선택은 단지 베이킹 온도에만 따르는 것은 아니다. 예를 들어, 시스템의 황변 경향, 냄새 및 보관 안정성과 같은 다른 요인들도 중요한 부분으로 작용한다. 특히, 최근에는 코팅 시스템의 베이킹 온도를 최소화하는데 관심을 쏟고 있기 때문에, 각각의 경우에 코팅 물질의 조성 및 코팅 특성의 측면에서 절충안을 찾는 것이 필요하다. 이로부터, 심지어 비교적 낮은 베이킹 온도에서 최적의 성능을 가진 새로운 베이킹 시스템이 요구되는 것이 명백하다.

촉매 사용을 통하여 1K 시스템의 베이킹 온도를 낮추는 것을 목표로 하여, 과거에 이미 다수의 실험이 취해졌다. 즉, EP-A 0 761 705호에는, 예를 들어 부분적으로 또는 전체적으로 차단된 폴리이소시아네이트의 촉매작용을 위한 유기 비스무트 화합물이 청구되어 있다. US-A 5 859 165호는, 차단 폴리(티오)이소시아네이트를 위한 촉매로서 망간, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 게르마늄, 안티몬 또는 비스무트 및/또는 이들의 산화물의 반응 생성물을 기재하고 있다. EP-A 0 726 284호는, 차단 폴리이소시아네이트와 폴리올의 반응을 촉매화하기 위한 금속 염 및/또는 금속 착물을 일반적으로 기재하고 있지만, 그 예로는 단지 디부틸주석 디라우레이트 및 디부틸주석 아세테이트만을 구체적으로 개시하고 있다.

유기 용매의 사용을 감소시키고 이에 따라 이러한 용매가 환경으로 방출되는 것을 감소시키기 위하여, 그리고 감소된 용매 방출을 통해 코팅 라인 상의 작업 조건을 개선시키기 위하여, 최근들어 주된 용매 성분으로서 물을 포함하는 1K 코팅 시스템이 개발되었다. 이러한 기술의 개관은 문헌 [D. A. Wicks and Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 2001, 41(1-3), 1-83]에 의해 주어진다. 이러한 기술은 널리 퍼져있다. 수성 용매 및/또는 분산액 매질의 존재는, 용매-기재 시스템이라 불리는 것을 사용하는 경우에 비하여, 촉매 사용의 측면에서 상이한 요건을 부과한다. 즉, 전자의 시스템에서는, 촉매를 사용할 때, 사용되는 촉매가 물에 안정하거나 가수분해에 대해 안정할 필요가 없다. 결국, 용매-기재 1K 시스템에서 사용되는 보통의 촉매는, 수성 시스템이라 불리는 것에서는 일반적으로 사용될 수 없다. 높은 활성(즉, 베이킹 온도에서의 현저한 저하)을 가진 이러한 촉매의 공지된 대표예는, 예를 들어 비스무트 2-에틸헥사노에이트 및 유기 주석(IV) 화합물, 예컨대 디부틸주석 디라우레이트(DBTL)를 포함한다. 이들 이외에도, 추가의 화합물의 범위가 위크스(Wicks) 등에 의한 상기 문헌에 개시되고 기재되어 있다. 또한, 비스무트 카르복실레이트가 물에서 가수분해되는 것이 공지되어 있다.

지금까지, 수성 1-성분 시스템의 경화를 촉진하기 위하여, 단지 몇 가지의 촉매들만이 개시되었다. WO 95/04093호는 유기주석-기재 시스템을 개략적으로 나타낸다. 이들은 특히 전기코팅을 위한 시스템에서 사용되는 촉매이고, 여기에서 경화는 보통 약 170°C 이상의 높은 온도에서 일어난다. 각각의 경우에 사용되는 차단제 및 폴리이소시아네이트가 실시예에 구체화되어 있지 않다. 그러나, 생태학적인 관점에 기인하여, 유기주석 촉매의 사용은 바람직하지 않다. 다른 촉매 시스템에 비하여, 이들 및 기타 촉매의 활성이 하기 출원에 기재되어 있다.

WO 00/47642호 제4면의 설명은 1K 수성 적용을 위한 촉매의 특정한 예를 인용하고 있다. 즉, 유기주석 화합물 및 납 화합물이 기재되어 있으나, 코팅에서의 용도는 생태학적인 관점에서 바람직하지 않다.

WO 00/47642호는 또한, C<sub>11</sub> 내지 C<sub>36</sub>의 탄소 사슬 길이를 가진 카르복실산과 비스무트 산화물의 반응을 기초로 하는, 수성 1-성분 시스템을 위한 촉매에 관한 언급을 포함한다. 촉매의 가수분해가 이러한 시스템에서 또한 발생하긴 하지만, 촉매는 165°C 초과 내지 180°C 이하의 비교적 높은 베이킹 온도에서 성분들로부터 재형성되고 높은 촉매 활성을 갖는 것으로 언급된다. 그러나, 이러한 촉매 시스템의 사용은 매우 특정한 수지 및/또는 알콜 성분으로만 제한된다.

단지 특정한 수지(이러한 경우에, 양이온 친수화 수지, 즉 예를 들어 비스페놀 A를 함유하는 에폭시 수지를 아민과 반응 시킴으로써 수득된 수지)에 대해, 상기 기재된 촉매 시스템의 활성이 기재되어 있다. 사용된 아민(1차, 2차, 3차)에 의존하여, 과량의 에폭시 수지의 존재하에, 그리고 물 및 중화 산의 존재하에서, 4차 암모늄기가 형성되는 것이 가능하다. 따라서, 수지는 원칙적으로 아민-함유이고, 이것은 낮은 황변 및 양호한 장기간 안정성을 목적으로 하는 자동차 표면처리제의 개발을 위해 적절하지 않다.

양이온 친수화에 대한 대안으로서, 표면-활성 물질 또는 유화제를 첨가함으로써 수성 1K PU 시스템을 제조할 수 있다. 그 안에 존재하는 촉매 시스템은 이러한 종류의 코팅 시스템에 대하여 기재되어 있지 않다.

또한, 수성 1K 시스템의 제조를 위하여, 음이온성 친수화제(예를 들어, 카르복실산에 의해) 또는 비이온성 친수화제, 예를 들어 폴리에테르(유화제의 경우에서와 같이, 수지 내로 혼입되며 개별적인 성분이 아니다)에 의한 친수화가 가능하다. 그러나, 여기에 존재하는 촉매 시스템은, 이러한 코팅 시스템에 대해 유사하게 기재되어 있지 않다.

1K 시스템을 친수화하는 다른 가능성(양이온에 의해, 유화제에 의해, 음이온성 또는 비이온성 친수화에 의해)을 기초로 할 때, 양이온성 친수화 시스템 이외의 시스템에서 WO 00/47642호에 기재된 촉매 시스템의 사용 및 활성은 명백하지 않다. 예를 들어, 양이온성 친수화는 안정화를 위한 리간드로서의 암모늄 염을 통해 작용할 수 있다. 이러한 안정화 효과는, 양이온성 친수화되지 않은 1K 시스템에는 존재하지 않는다.

또한, 상기 언급된 공보는 단지 알콜-차단 이소시아네이트만을 기재하고 있다. 여기에 독점적으로 기재된 이소시아네이트, (중합체) MDI (메틸렌-페닐 디이소시아네이트)를 차단하기 위한 전형적인 차단제는 부톡시에톡시에탄올(부틸 카르비톨)이다. 또한, 2-에톡시에탄올 및 2-메톡시에탄올이 또한 인용된다. 이러한 차단제의 제거(실제로 우레탄 절단)는 높은 온도를 필요로 한다: 베이킹은 165°C 내지 180°C의 온도에서 20분의 기간 동안 수행된다.

승용차를 위한 코팅 조성물로서의 목적하는 용도를 위하여, 140°C 이하, 바람직하게는 심지어 더 낮은 온도에서 1-성분 시스템이 경화되도록 하는 촉매를 찾는 것이 바람직하다.

따라서, 현재, 넓은 스펙트럼의 차단제, 차단(폴리)이소시아네이트 및 친수화 방법을 기초로 한 수성 시스템에서 촉매를 사용할 때 베이킹 온도를 원하는 수준까지 낮출 수 있는 촉매에 관해서 알려진 바 없다.

### 발명의 상세한 설명

그러므로, 본 발명의 목적은, 낮은 베이킹 온도에서 효과적이고 다수의 차단제 및 수지 및 친수화제와 함께 일반적으로 사용하기 위한 적절한 촉매를 찾아내는데 있다. 동시에 해야하는 판단은 생태학적 측면을 고려하는 것이다.

이러한 목적은 특정한 몰리브덴 및/또는 텅스텐 화합물을 기재로 한 본 발명의 촉매를 제공함으로써 달성되었다.

차단 폴리이소시아네이트 및 1-성분 베이킹 시스템을 촉매화하기 위한 몰리브덴 및/또는 텅스텐 화합물의 사용이 지금까지 알려져 있지 않았다. 특히, 촉매 사용을 위해 적절한 것은 더욱 높은 산화 상태에 있는 몰리브덴의 및/또는 텅스텐의 화합물이다. 예를 들어, 비-차단 이소시아네이트와 알콜의 반응을 촉매화하기 위하여 산화 상태 +6에 있는 몰리브덴 화합물(예를 들어, 리튬 몰리브데이트 및 소듐 몰리브데이트; 또한 폴리우레탄 폼(foam)의 제조에 대한 US-A 2 916 464 또는 그외의 문헌 [Saunders/Frisch: High Polymers, Vol.XVI (1962), p.162] 참조)이 사용되어 왔다. 따라서, 예를 들어 몰리브덴 화합물의 존재하에서 차단 이소시아네이트와 폴리올의 반응을 가속화하는 것은 선행 기술에 제안되어 있지 않다.

차단 이소시아네이트를 기재로 하는 1K 시스템에서 본 발명의 촉매의 사용을 통하여, 사용된 차단제에 따라, 약 20°C씩 베이킹 온도를 낮추는 것이 가능하다는 것을 알아내었다. 따라서, 약 130°C의 낮은 베이킹 온도를 달성할 수 있다. 그러나, 이하 실시예에 나타난 것과 같이, 본 발명의 촉매는 심지어 낮은 온도, 예를 들어 120°C에서도 충분히 활성이다.

본 발명은, +4 이상의 산화 상태를 갖는 몰리브덴 및/또는 텅스텐의, 하나 이상의 유기 및/또는 무기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리우레탄 기재 1-성분 베이킹 시스템을 제공한다.

이러한 1-성분 시스템은 바람직하게는,

- (a) 차단 폴리이소시아네이트,
- (b) 폴리이소시아네이트-반응기를 가진 중합체,
- (c) +4 이상의 산화 상태를 갖는 몰리브덴 및/또는 텅스텐의, 하나 이상의 유기 및/또는 무기 화합물,
- (d) 물 및/또는 유기 용매 또는 용매 혼합물, 및
- (e) 바람직한 경우, 추가의 첨가제 및 보조제

를 포함하고, (a)+(b)의 양이 20 내지 89.9 중량부이고, (c)의 양이 0.01 내지 5 중량부이고, (d)의 양이 10 내지 70 중량부이고, (e)의 양이 0 내지 10 중량부이고, 성분 (a) 내지 (e)의 중량부의 합계가 100인 것을 특징으로 한다.

본 발명은 또한 일반 조성물 (a) 내지 (e)의 1-성분 베이킹 시스템의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 페인트, 잉크 및 기타 베이킹 시스템, 예컨대 접착제 또는 엘라스토머를 제조하기 위한 본 발명의 1-성분 베이킹 시스템의 용도를 제공하고, 그로부터 제조된 코팅을 제공한다.

본 발명의 1K 베이킹 시스템은, 임의의 바람직한 유기 폴리이소시아네이트 A)를 임의의 바람직한 차단제 B)와 반응시키고, 바람직한 경우, 추가로 합성 성분 C)와 반응시킴으로써 통상적인 방식으로 수득가능한 차단 폴리이소시아네이트(a)를 가교제 성분으로서 포함한다. 차단 폴리이소시아네이트(a)를 제조하기 위한 적절한 폴리이소시아네이트 A)는, 활성 수소를 함유하는 화합물, 즉 지환족 폴리이소시아네이트를 포함하는 지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 및 2개 이상의 이소시아네이트기를 가진 헥테로시클릭 폴리이소시아네이트, 및 이들의 혼합물을 가교시키기 위한 통상적인 폴리우레탄 시스템으로부터 공지된 임의의 바람직한 유기 폴리이소시아네이트이다. 적절한 폴리이소시아네이트 A)의 전형적인 예는 디- 또는 트리이소시아네이트, 예를 들어 부탄 디이소시아네이트(BDI), 펜탄 디이소시아네이트, 헥산 디이소시아네이트(HDI), 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트(트리이소시아네이트노난, TIN) 또는 고리형 시스템, 예컨대 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) (데스모두르(Desmodur)(등록상표) W, 바이엘 AG, 독일 레버쿠젠), 3,5,5-트리메틸-1-이소시아네이트-3-이소시아네이트메틸시클로헥산(IPDI) 및  $\omega, \omega'$ -디이소시아네이트-1,3-디메틸시클로헥산( $H_6$ XDI)이다. 방향족 폴리이소시아네이트의 예는 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 디이소시아네이트디페닐메탄(MDI) 또는 조 MDI, 디이소시아네이트메틸벤젠(TDI), 특히 2,4- 및 2,6-이성질체, 및 이러한 2가지 이성질체의 공업용 등급 혼합물, 및 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠(XDI)이다. 유사하게, 이소시아네이트기를 통하여 디- 또는 트리이소시아네이트를 그들 자체와 반응시킴으로써 수득가능한 폴리이소시아네이트, 예컨대 우레트디온 또는 카르보디이미드 화합물 또는 예컨대 3개의 이소시아네이트기의 반응에 의해 형성되는 이미노옥사디아진디온 또는 이소시아누레이드가 또한 매우 적절하다.

다른 적절한 폴리이소시아네이트는 비우레트, 알로파네이트 및 아실우레아 구조 요소를 가진 올리고머 폴리이소시아네이트, 및 언급된 폴리이소시아네이트의 임의의 바람직한 혼합물을 포함한다. 언급된 구조 단위를 가진 폴리이소시아네이트의 혼합물 및/또는 개질 폴리이소시아네이트의 단량체 이소시아네이트와의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 이렇게 개질된 폴리이소시아네이트는 또한 다른 이소시아네이트-반응기와 비례적으로 예비중합될 수 있다. 비례적으로 개질된 폴리이소시아네이트가 매우 바람직하다. 유사하게, 분자 당 평균 하나 초과와 이소시아네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트 예비중합체가 매우 적절하다. 이들은 몰 과량의, 예를 들어 상기 언급된 디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트 및 개질 폴리이소시아네이트 중 하나와, 예를 들어 히드록시기 형태로 분자당 2 이상의 활성 수소 원자를 가진 유기 물질과의 예비반응에 의하여 수득된다. 이들은, 유사하게, 이후 단량에서 기재된 바와 같이 비례적으로 예비중합될 수 있다.

추가로, 과량으로 사용된 디이소시아네이트, 바람직하게는 IPDI 또는 TDI를 분자량 범위 62 내지 300의 단순한 다가 알콜, 특히 트리메틸올프로판 또는 글리세롤과 반응시킴으로써 수득될 수 있듯이, 우레탄기를 함유하는 저분자량 폴리이소시아네이트가 적절하다.

적절한 폴리이소시아네이트 A)는, 상기 언급된 단순한 폴리이소시아네이트, 특히 디이소시아네이트를, 2 이상의 이소시아네이트-반응성 작용기를 가진 아화화양론적 양의 유기 화합물과 반응시킴으로써 수득가능한 것과 같이, 말단 이소시아네이트기를 함유하는 공지된 예비중합체를 또한 포함한다. 공지된 예비중합체에서, 이소시아네이트기 대 NCO 반응성 수소 원자의 비는 1.05:1 내지 10:1, 바람직하게는 1.1:1 내지 3:1이고, 수소 원자는 바람직하게는 히드록실기로부터 유래된다. NCO 예비중합체를 제조하는데 사용되는 출발 물질의 성질 및 비율은, NCO 예비중합체가 바람직하게는 2 내지 3의 평균 NCO 작용기를 갖고 500 내지 10000, 바람직하게는 800 내지 4000의 수평균 분자량을 갖도록 바람직하게 선택된다.

바람직한 폴리이소시아네이트 A)는 우레트디온, 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진디온, 아실우레아, 우레탄, 비우레트 또는 알로파네이트 구조를 포함하는 것이고, 바람직하게는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 3,5,5-트리메틸-1-이소시아네이트-3-이소시아네이트메틸시클로헥산(IPDI),  $\omega,\omega'$ -디이소시아네이트-1,3-디메틸시클로헥산( $H_6XDI$ ) 및 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트) (테스모두르(등록상표) W, 바이엘 AG, 독일 레버쿠젠)를 기재로 하는 폴리이소시아네이트가 바람직하다.

추가로, 본 발명에서 폴리이소시아네이트 A)로서 적절한 것은, 자유 이소시아네이트기를 함유하는 폴리우레탄-, 폴리에스테르- 및/또는 폴리아크릴레이트-기재 중합체, 및 적절하다면 이들의 혼합물이며, 여기에서 단지 일부의 자유 이소시아네이트기가 차단제와 반응되는 반면, 나머지는 과량의 히드록실-함유 폴리에스테르, 폴리우레탄 및/또는 폴리아크릴레이트, 및 적절하다면 이들의 혼합물과 반응되어, 자유 히드록실기를 함유하고 적절한 베이킹 온도로 가열시에 추가 성분의 첨가없이도 이소시아네이트기 반응성기(자체-가교 1-성분 베이킹 시스템)와 가교되는 중합체를 형성한다.

언급된 모든 폴리이소시아네이트는 페인트, 잉크 및 기타 제제를 제조하기 위하여 상호간에 또는 펠라민 수지와 같은 기타 가교제와 함께 임의의 바람직한 혼합물로서 또한 사용될 수 있다.

적절한 차단제 B)는 이소시아네이트와의 반응에 의해 소모되고 주위 온도에서 추가의 N-H 또는 O-H 작용성 화합물과 가교 반응이 가능한 N-H 또는 O-H 작용성 화합물을 포함한다. 적절한 차단제의 예는 디메틸피라졸, 디이소프로필아민, tert-부틸벤질아민, 부타논 옥심,  $\epsilon$ -카프로락탐, 에톡시에탄올, 이소프로폭시에탄올 및 카르비톨과 같은 기타 알콜이다. 또한, 예를 들어 디부틸아민과 같은 2차 아민 또는 시클로헥산 옥심 또는 기타 아세톤 옥심과 같은 기타 옥심을 사용할 수 있다. 원칙적으로 적절한 차단제의 개관은 예를 들어 문헌 [Wicks et al., Progress in Organic Coatings, 1975, 3, pp.73-79, 1981, 9, pp.3-28 and 1999, 36, pp.148-172]에서 찾아볼 수 있다. 3,5-디메틸피라졸, 디이소프로필아민, tert-부틸벤질아민, 부타논 옥심 및 에톡시에탄올을 사용하는 것이 바람직하다.

이소시아네이트기 대 차단제의 비율은 일반적으로 1:1이지만, 0.5:1 내지 2:1의 값을 채택할 수도 있다. 0.9:1 내지 1.1:1의 비율, 특히 0.95:1 내지 1:1의 비율이 바람직하다.

차단 폴리이소시아네이트(a)는 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 폴리이소시아네이트는 초기 충전물로서 도입될 수 있고, 교반과 함께(예를 들어, 약 10분의 과정에 걸쳐) 차단제를 계량할 수 있다. 자유 이소시아네이트가 더 이상 검출되지 않을 때까지 교반을 계속한다. 또한, 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 2 이상의 차단제의 혼합물로 차단할 수 있다(적절하다면, 본 발명이 아닌 차단제 포함). 차단 폴리이소시아네이트는 용매에서 또한 제조될 수 있다. 이러한 용매는 이후의 제조 단계에서 다시 증류될 수 있거나, 또는 생성물에 남아있을 수 있다.

본 발명에 따라 사용되는 차단 폴리이소시아네이트(a)의 제조에 대한 다른 가능성은, 통상적인 방법에 따라서 이들을 이온적으로, 비이온적으로 또는 양쪽 방법에 의하여 친수화하고, 물을 첨가한 다음, 이들을 그 안에 용해 또는 분산시키는 것을 포함한다. 폴리이소시아네이트의 제조에서, 촉매, 공동용매 및 기타 보조제 및 첨가제를 사용하는 것이 또한 가능하다. 비-차단 또는 단지 부분-차단 폴리이소시아네이트가 친수성기를 함유하는 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴레이트-개질 및 폴리우레탄-개질 폴리에스테르와 혼합된 다음 분산액으로 전환될 수 있도록 수성 1-성분 베이킹 시스템을 제조할 수도 있다.

적절한 추가의 합성 성분 C는 이온 또는 잠재적 이온 화합물 C1) 및/또는 비이온성 친수화제로서 화합물 C2)를 포함한다. 이온 또는 잠재적 이온 화합물 C1)의 예는, 모노- 및 디히드록시카르복실산, 모노- 및 디아미노카르복실산, 모노- 및 디히드록시술폰산, 모노- 및 디아미노술폰산 및 모노- 및 디히드록시포스폰산 및/또는 모노- 및 디아미노포스폰산 및 이들의 염, 예컨대 디메틸올프로피온산, 히드록시피발산, N-(2-아미노에틸)- $\beta$ -알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산, 에틸렌디아민-프로필- 또는 부틸술폰산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민- $\beta$ -에틸술폰산, 리신, 3,5-디아미노벤조산, EP-A

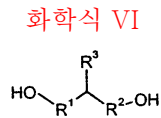
0 916 647의 실시예 1로부터의 친수화제 및 그의 알칼리 금속 및/또는 암모늄 염; 소듐 바이술폰이트와 부트-2-엔-1,4-디올의 첨가생성물, 폴리에테르술폰네이트, 2-부텐디올과  $\text{NaHSO}_3$ 의 프로폭시화 첨가생성물(예를 들어, DE-A 2 446 440, 5-9면, 화학식 I-III) 및 친수성 합성 성분으로서 N-메틸디에탄올아민과 같은 양이온성 기로 전환될 수 있는 단위이다.

바람직한 이온성 또는 잠재적 이온성 화합물 C1은, 카르복시 또는 카르복실레이트 및/또는 술폰네이트기 및/또는 암모늄기를 갖는 것이다. 특히 바람직한 이온성 화합물은, 이온성 또는 잠재적 이온성 기로서 카르복실 및/또는 술폰네이트기를 함유하는 것, 예컨대 N-(2-아미노에틸)- $\beta$ -알라닌, 2-(2-아미노-에틸아미노)에탄술폰산의 염, EP-A 0 916 647의 실시예 1로부터의 친수화제의 염 및 디메틸올프로피온산의 염이다.

합성 성분 C3으로서, 화합물(b)로서 하기 기재된 것을 사용하는 것 또한 가능하다.

기재된 성분 C1, C2 및 C3 중에 포함되는 히드록실 성분은 이중 결합을 함유할 수 있고, 이것은 예를 들어 장쇄 지방족 카르복실산 또는 지방 알콜로부터 유래될 수 있다. 예를 들어, 알릴기 또는 아크릴산 또는 메타크릴산 및 이들의 개별적인 에스테르의 혼입을 통해 올레핀 이중 결합으로의 작용기화가 가능하다. 이것은, 추가의 가교를 위하여, 대기 중 산소 화합물의 존재하에서 또는 UV 조사를 통해 건조제( $\text{Co}^{3+}$ )를 사용하는 이후의 산화적 가교에 이러한 물질을 사용하는 가능성을 증가시킨다.

상호작용 및/또는 성분 (a) 내지 (e)의 반응을 통하여, 물에서 및/또는 물과의 분산 후에, 필수적으로 수성 1K PU 코팅 시스템인 이른바 PU 분산액이 수득된다. 이러한 PU 분산액은, 예를 들어 하나 이상의 히드록시 또는 아미노기를 가진 폴리옥시알킬렌 에테르와 같은 비이온성 친수화 화합물 C2를 더욱 포함할 수도 있다. 이러한 폴리에테르는 에틸렌 옥사이드로부터 유래된 단위의 30 중량% 내지 100 중량% 부분을 포함한다. 적절한 것은 1 내지 3의 작용성을 가진 선형 구조의 폴리에테르 뿐만 아니라 화학식 VI의 화합물을 포함한다.



상기 식에서,

$\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 서로 독립적으로 각각 1 내지 18 탄소수를 가진 2가 지방족, 지환족 또는 방향족 라디칼이고, 이들은 산소 및/또는 질소 원자에 의해 중단될 수도 있고;

$\text{R}^3$ 는 비-히드록시-말단 폴리에스테르 또는 바람직하게는 폴리에테르이다. 특히 바람직한  $\text{R}^3$ 는 알콕시-말단 폴리에틸렌 옥사이드 라디칼이다.

추가적 합성 성분 C2로서 사용되는 비이온성 친수화 화합물은, 예를 들어 1가이고 분자당 5 내지 70개, 바람직하게는 7 내지 55개의 에틸렌 옥사이드 단위를 함유하는 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알콜을 포함하고, 이러한 알콜은 적절한 출발 분자를 알콕시화함으로써 통상적으로 수득가능하다(예를 들어, 문헌 [Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, 4th edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim pp.31-38]). 적절한 출발 분자의 예는 포화 1가 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체 메틸시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸-옥세탄 또는 테트라히드로푸르푸릴 알콜; 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예컨대 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 예를 들어 불포화 알콜, 예컨대 알릴 알콜, 1,1-디메틸알릴 알콜 또는 올레일 알콜, 방향족 알콜, 예컨대 페놀, 이성질체 크레졸 또는 메톡시페놀, 아르지방족 알콜, 예컨대 벤질 알콜, 아니실 알콜 또는 신나밀 알콜; 2차 모노아민, 예컨대 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스-(2-에틸헥실)아민, n-메틸- 및 n-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실아민, 및 헤테로고리 2차 아민, 예컨대 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-피라졸을 포함한다.

바람직한 출발 분자는 포화 1가 알콜 및 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르이다. 디에틸렌 글리콜 모노부틸 또는 메틸 에테르를 출발 분자로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.

알콕시화 반응을 위해 적절한 알킬렌 산화물은 특히 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드이고, 알콕시화 반응에서 임의의 순서로 사용되거나 혼합물로 사용될 수 있다.

폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르 알콜은 순수한 폴리에틸렌 옥사이드 폴리에테르 또는 혼합된 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르이고, 알킬렌 옥사이드 단위의 30 몰% 이상, 바람직하게는 40 몰% 이상이 에틸렌 옥사이드 단위로 구성된다. 바람직한 비이온성 화합물은 40 몰% 이상의 에틸렌 옥사이드 단위 및 60 몰% 이하의 프로필렌 옥사이드 단위를 함유하는 1 작용성 혼합 폴리알킬렌 옥사이드 폴리에테르이다.

또한, 본 발명의 PU 분산액은 이온성 및 비이온성 친수화제의 조합을 사용하여 친수화될 수 있다. 대안적으로, 양이온성 친수화제를 사용하는 것이 또한 가능하다. 전자의 경우라면 음이온성 및 비이온성 친수화제의 조합을 사용하는 것이 바람직하다.

폴리이소시아네이트는 상기 기재된 바와 같이 자체-가교 중합체 또는 폴리이소시아네이트-반응성기를 함유하는 바람직한 화합물(b)를 위한 가교제이다. 혼합물로서 사용될 수 있는, 언급된 유형(b)의 적절한 화합물은 다음을 포함한다:

폴리히드록시 폴리에스테르, 폴리히드록시 폴리에테르 또는 히드록시-함유 부가 중합체(일례는 그 자체로 공지된 폴리히드록시 폴리아크릴레이트이다). 화합물은 일반적으로 100% 형태의 생성물을 기준으로 하여 20 내지 200, 바람직하게는 50 내지 130의 히드록실 수를 갖는다. 폴리히드록실 폴리아크릴레이트는 스티렌과 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 단순 에스테르의 통상적인 공중합체이고, 히드록실 기를 도입하기 위하여 이러한 산의 히드록시알킬 에스테르, 예컨대 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 2-, 3- 또는 4-히드록시부틸 에스테르를 추가로 사용한다.

적절한 폴리에테르 폴리올은 폴리우레탄 화학으로부터 그 자체로 공지된 적절한 2가 내지 4가 출발 분자의 에톡시화 생성물 및/또는 프로폭시화 생성물, 예컨대 물, 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤 및/또는 펜타에리트리톨이다.

적절한 폴리에스테르 폴리올의 예는 특히 폴리우레탄 화학에서 그 자체로 공지된 다가 알콜, 예를 들어 알칸폴리올의 반응 생성물이며, 과량의 폴리카르복실산 및/또는 폴리카르복실 무수물로 예시된 유형, 특히 디카르복실산 및/또는 디카르복실 무수물이다. 적절한 폴리카르복실산 및 폴리카르복실 무수물의 예는 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 말레산, 말레산 무수물, 시클로펜타디엔과의 딜스-알더(Diels-Alder) 첨가생성물, 푸마르산 또는 이량체 및/또는 삼량체 지방산이다. 폴리에스테르 폴리올의 제조에서, 예시된 다가 알콜의 바람직한 혼합물 또는 예시된 산 및 산 무수물의 바람직한 혼합물을 사용할 수 있다.

폴리에스테르 폴리올은 공지된 방법, 예를 들어 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/2, G. Thieme-Verlag, 1963, pages 1-47]에 기재되어 있다. 이러한 폴리히드록실 화합물의 친수성 개질은 필요하다면 EP-A 0 157 291 또는 EP-A 0 427 028에 개시된 바와 같이 통상적인 방법을 따른다.

또한, 이러한 폴리올 또는 기타 조합의 혼합물, 폴리아크릴레이트-개질 및/또는 폴리우레탄-개질 폴리에스테르를 사용하는 것이 가능하다.

본 발명의 1-성분 시스템에서 적절한 폴리올 성분(b)는 2가 내지 6가 알콜 및/또는 에스테르 기를 함유하지 않는 이들의 혼합물을 포함한다. 전형적인 예는 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2- 및 -1,3-디올, 부탄-1,4, -1,2- 또는 -2,3-디올, 헥산-1,6-디올, 1,4-디히드록시시클로헥산, 글리세롤, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 및 소르비톨을 포함한다. 물론, 이온기 또는 이온기로 전환될 수 있는 기를 가진 알콜을 사용하는 것 또한 가능하다. 예를 들어, 1,4- 또는 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올 및/또는 트리메틸올프로판이 바람직하다.

본 발명의 1-성분 베이킹 시스템의 제조에서, 에탄올아민 및 그의 유도체와 같은 아미노기를 함유하는 화합물을 성분(b)로서 사용할 수 있다. 또한, 디아민, 예컨대 헥사메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 이소포론티아민 또는 히드라진 및/또는 그의 유도체가 사용될 수 있다.

차단 이소시아네이트에 반응성인 기 대 차단 이소시아네이트의 비율은 넓은 범위 내에서 변할 수 있고, 일반적으로 0.5:1 내지 2:1일 수 있다. 1:1 또는 1.5:1의 비율에서 작업하는 것이 바람직하다.

본 발명의 1-성분 베이킹 에나멜은 가교 반응을 촉진하기 위한 촉매(c)로서 유기 및/또는 무기 몰리브덴 화합물을 포함한다.

적절한 몰리브덴 화합물 및/또는 텅스텐 화합물은, +4 이상, 예를 들어 +5 및 +6의 산화 상태를 갖는 모든 알려진 몰리브덴 및/또는 텅스텐 화합물을 포함한다. 이들은 촉매작용을 위한 1-성분 베이킹 시스템에서 불용성이거나 부분적 가용성이거나 가용성일 수 있다. 이들은 본래 유기 또는 무기성일 수 있다. 또한, 상이한 몰리브덴 화합물 및/또는 텅스텐 화합물, 및 몰리브덴 화합물 및/또는 텅스텐 화합물과 아민 및/또는 주석 화합물 또는 비스무트 화합물과 같은 다른 촉매와의 혼합물을 사용할 수 있다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 몰리브덴 및/또는 텅스텐 화합물의 예는 암모늄 몰리브데이트, 리튬 몰리브데이트, 소듐 몰리브데이트, 포타슘 몰리브데이트, 루비듐 몰리브데이트, 세슘 몰리브데이트, 암모늄 파라몰리브데이트  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 몰리브데닐 비스아세틸아세토네이트  $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$ , 몰리브덴 디옥시드 테트라메틸헥타디오네이트  $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$ , 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올과 같은 1,2-, 1,3- 또는 1,4-디올로부터 형성된 몰리브덴 알콕시드, 몰리브덴산(molybdic acid), 몰리브덴 옥시드, 테트라에틸암모늄 몰리브데이트, 소듐 텅스테이트, 망간 몰리브데이트, 칼슘 몰리브데이트, 텅스텐산(tungstic acid), 리튬 텅스테이트 및 포스포텅스텐산으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

본 발명에서, 산화 상태 +6의 몰리브덴 및/또는 텅스텐 화합물이 바람직하다. 따라서, 몰리브덴산 및/또는 텅스텐산의 유도체가 바람직하다. 이들은, 예를 들어 암모늄 몰리브데이트, 리튬 몰리브데이트, 소듐 몰리브데이트, 포타슘 몰리브데이트, 루비듐 몰리브데이트, 세슘 몰리브데이트, 암모늄 파라몰리브데이트  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 몰리브데닐 비스아세틸아세토네이트  $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$ , 몰리브덴 디옥시드 테트라메틸헥타디오네이트  $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$ , 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올과 같은 1,2-, 1,3- 또는 1,4-디올로부터 형성된 몰리브덴 알콕시드, 몰리브덴산, 몰리브덴 옥시드, 테트라에틸암모늄 몰리브데이트 및 소듐 텅스테이트로 이루어진 군으로부터의 화합물이다.

이들은, 특히 암모늄, 리튬, 소듐 및 포타슘 몰리브데이트 및 텅스테이트, 암모늄 파라몰리브데이트  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 몰리브데닐 비스아세틸아세토네이트  $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$ , 몰리브덴 디옥시드 테트라메틸헥타디오네이트  $\text{MoO}_2(\text{TMHD})_2$ , 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올과 같은 1,2-, 1,3- 또는 1,4-디올의 몰리브덴 알콕시드, 및 몰리브덴산이다.

상기 언급된 화합물과는 별개로, 해당 종들은 알콜, 페놀, 당, 유기산, (폴리)에테르 등과의 착물을 포함할 수 있다. 리튬 몰리브데이트 및 소듐 몰리브데이트가 특히 바람직하다.

몰리브덴 화합물 및/또는 텅스텐 화합물을 성분 (a), (b) 및 (e)의 합을 기준으로 하여 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 1 중량%의 양으로 첨가한다. 제조 동안에 또는 연속적으로, 성분 (a), (b), (d) 또는 (e) 중 임의의 것에 또는 이들의 혼합물에, 각각의 성분 또는 최종 코팅 물질에 첨가를 행할 수 있다. 제조 동안에 성분 (a) 또는 (b) 또는 이들의 혼합물에 첨가를 행하는 것이 바람직하다. 수성 시스템에서, 본 발명의 몰리브덴 화합물 및/또는 텅스텐 화합물을 각각의 성분에 첨가하고, 특히 바람직하게는 분산수를 첨가하기 전에 첨가한다. 본 발명의 몰리브덴 화합물 및/또는 텅스텐 화합물을 미세 분쇄 고형물로서, 원하는 액체 중의 현탁액으로서, 또는 용액으로서 첨가할 수 있다.

본 발명의 1-성분 베이킹 시스템은 용매(d)로서 물 및/또는 유기 용매 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

유기 용매로서, 모든 공지된 용매를 사용하는 것이 가능하다. 바람직하게는 크실렌, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸글리콜 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 탄화수소, 예컨대 솔베소 100(Solvesso 100)(등록상표) (엑손 케미칼스), N-메틸피롤리돈과 같은, 페인트 산업에서 사용되는 용매가 바람직하다.

차단 폴리이소시아네이트(a) 및 폴리올(b) 이외에도, 통상적인 첨가제 및 기타 보조제(e)를 제제에 첨가할 수 있으며(예를 들어, 안료, 충전제, 평준화제, 소포제, 촉매), 바람직한 경우, (c) 이외의 다른 촉매를 첨가할 수도 있다.

페인트, 잉크 및 기타 제제는 통상적인 방법에 의하여 본 발명의 1-성분 베이킹 시스템으로부터 제조된다. 선택된 제조 방법과는 무관하게, 본 발명의 1-성분 베이킹 시스템은 상기 기재된 각각의 성분(a) 내지 (e)을 포함하고, 각각의 성분들(a) 내지 (e)의 중량부의 합이 100이라는 조건하에서 (a)+(b)의 양은 20 내지 89.9 중량부이고, (c)는 0.01 내지 5 중량부이고, (d)의 양은 10 내지 75 중량부이고, (e)의 양은 0 내지 10 중량부이다.

본 발명의 1-성분 베이킹 시스템은, 이들이 함께 100 중량부의 합계를 제공한다는 조건하에서 상기 기재된 각각의 성분들(a) 내지 (e)를 포함하고, (a)+(b)의 양은 30 내지 69.9 중량부이고, (c)는 0.01 내지 2 중량부이고, (d)의 양은 30 내지 70 중량부이고, (e)는 0 내지 8 중량부이다.

공업용 코팅을 위해 베이킹 에나멜을 제조하기 위하여, 그리고 승용차의 OEM 마감질에서 본 발명의 1-성분 베이킹 시스템을 사용한다. 이러한 베이킹 에나멜은 예를 들어 하도제, 표면처리제 및 탑코트(topcoat) 물질일 수 있다. 베이킹 에나멜은 안료를 포함하거나 또는 순수한 탑코트 물질일 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 본 발명의 코팅 조성물은 나이프 코팅, 침지, 분무 도포, 예컨대 압축공기 분무 또는 무공기 분무 및 정전 도포, 고속 회전 벨 도포에 의해 적용될 수 있다. 건조 필름 코팅 두께는 예를 들어 10 내지 120 μm일 수 있다. 건조 필름은 90 내지 160°C, 바람직하게는 110 내지 140°C, 특히 바람직하게는 120 내지 130°C의 온도 범위에서 베이킹함으로써 경화된다.

본 발명의 1-성분 베이킹 시스템을 기초로 한 제제로부터 수득될 수 있는 코팅으로 코팅된 기관도 유사하게 본 발명에 의해 제공된다.

하기 실시예는 본 발명을 예증한다.

**실시예**

하기 실시예에서 모든 퍼센트는 중량기준이다.

**실시예 1 내지 4**

하기의 조성의 클리어코트(clearcoat) 물질을 표 1에 나열된 성분들을 격렬하게 혼합하여 제조하였다. 차단 이소시아네이트기 대 OH기의 당량비는 1:1이다.

**표 1.**

성분		
(a)	데스모두르(등록상표) VP LS 2253 <sup>1)</sup> 바이엘 AG, 독일 레버쿠젠	29.5 중량%
(b)	데스모펜(Desmophen)(등록상표) A 870 <sup>2)</sup> , 부틸 아세테이트 중 70%	41.8 중량%
(e)	바이질론(Baysilone)(등록상표) 0L 17, 크실렌 중 10%, 보르헤르스(Borchers) GmbH, 독일 몬하임	0.5 중량%
(e)	모다플로우(Modaflow)(등록상표), 크실렌 중 1%	0.5 중량%
(e)	티누빈(Tinubin)(등록상표) 292, 크실렌 중 10%, 시바, 스위스 바젤	5.2 중량%
(e)	티누빈(등록상표) 1130, 크실렌 중 10%, 시바, 스위스 바젤	10.3 중량%
(d)	1-메톡시-2-프로필 아세테이트/솔벤트 나프타 100 (1:1)	12.2 중량%

<sup>1)</sup>차단제: 3,5-디메틸피라졸. 이는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 트라이머이며, MPA/SN 100 (8:17) 중 75 중량%이고, 차단 NCO 함량이 10.5 몰%이다.

<sup>2)</sup>폴리아크릴레이트-폴리올, 부틸 아세테이트 중 70 중량%, OH 함량은 약 3 중량%임.

다양한 폴리브덴 화합물을 이들 코팅 물질과 혼합한 후, 유리판 상으로 분무하고, 이어서 30분 동안 140℃에서 베이킹하였다. 이들과 함께, 비교를 위해, 촉매 DBTL 및 비촉매 시스템을 연구하였다. 수득된 필름의 특성은 표 2에 나열되어 있다.

**표 2.**

성능 시험 및 비교예

실시에 번호	1	2	3 (비교예)	4 (비교예)
촉매	폴리브덴 아세틸아세트 네이트	MoO <sub>3</sub> (TMHD) <sub>2</sub>	DBTL	없음
촉매량 (고형물/고형물) (%)	0.50	0.50	0.50	-
베이킹 조건	30', 140°C	30', 140°C	30', 140°C	30', 140°C
코팅 필름의 시각적 평가	만족	만족	만족	만족
회니히 전자 감쇠 (진동)	140	148	137	101
(s)	196	207	192	141
내용매성 (X/MPA/EA/Ac) (등급) <sup>1)</sup>				
1 Min.	0012	0023	1123	2244
5 Min.	2124	2234	2244	3344

<sup>1)</sup>평가: 0 - 양호, 5 - 불량, TMHD = 테트라메틸헥타디오네이트, 용매 시험에서의 요소: X = 크실렌/MPA = 메톡시프로필 아세테이트/EA = 에틸 아세테이트, 아세트산 에틸 에스테르/Ac = 아세톤

향상된 내용매성에서 명백한 바와 같이, 본 발명의 촉매가 선행 기술(DBTL) 보다 더 높은 반응성을 가짐이 분명하다.

**실시에 5 내지 8**

하기 조성의 클리어코트 물질을 표 3에 나열된 성분들을 격렬하게 혼합하여 제조하였다.

**표 3.**

성분	
(a) 데스모두르(등록상표) BL 3175 <sup>1)</sup> 바이엘 AG, 독일 레버쿠젠	29.1 중량%
(b) 데스모펜(등록상표) A 870 <sup>2)</sup> , 부틸 아세테이트 중 70%	42.5 중량%
(e) 바이질론(등록상표) 0L 17, 크실렌 중 10%, 보르헤르스 GmbH, 독일 몬하임	0.5 중량%
(e) 모다플로우(등록상표), 크실렌 중 1%	0.5 중량%
(e) 티누빈(등록상표) 292, 크실렌 중 10%, 시바, 스위스 바젤	5.1 중량%
(e) 티누빈(등록상표) 1130, 크실렌 중 10%, 시바, 스위스 바젤	10.3 중량%
(d) 1-메톡시-2-프로필 아세테이트/솔벤트 나프타 100 (1:1)	12.0 중량%

<sup>1)</sup>차단제: 부타논 옥심. 이는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 트라이머이며, 솔벤트 나프타 100 중 약 75 중량%이고, 차단 NCO 함량이 11.1 몰%이다. 데스모펜(등록상표) A 870: 폴리아크릴레이트-폴리올, 부틸 아세테이트 중 70 중량%, OH 함량은 약 3 중량%임.

상이한 몰리브덴 화합물을 이들 코팅 물질과 혼합한 후, 유리판 상으로 분무하고, 이어서 30분 동안 140°C에서 베이킹하였다. 또한, 비교를 위해, DBTL로 촉매화된 바니시(vernish) 및 비촉매화된 바니시를 사용하였다. 수득된 필름의 특성은 표 4에 나열되어 있다.

표 4.

성능 시험 및 비교예

실시에 번호	5	6	7 (비교예)	8 (비교예)
촉매	몰리브덴 아세틸아세토 네이트	MoO <sub>2</sub> (TMHD) <sub>2</sub>	DBTL	없음
촉매량 (고형물/고형물) (%)	0.50	0.50	0.50	-
베이킹 조건	30', 140°C	30', 140°C	30', 140°C	30', 140°C
코팅 필름의 시각적 평가	만족	만족	만족	만족
피니시 전자 감쇠 (진동)	141	143	125	75
(s)	197	200	175	105
내용매성 (X/MPA/EA/Ac) (등급) <sup>1)</sup>				
1 Min.	1022	0123	2234	3344
5 Min.	2234	2334	3344	4444

<sup>1)</sup>평가: 0 - 양호, 5 - 불량, TMHD = 테트라메틸헵타디오네이트, 용매 시험에서의 요소: X = 크실렌/MPA = 메톡시프로필 아세테이트/EA = 에틸 아세테이트, 아세트산 에틸 에스테르/Ac = 아세톤

표준 DBTL과 비교할 때, 몰리브덴-함유 촉매의 첨가가 140°C에서의 베이킹 시에 보다 우수한 내용매성을 달성할 수 있게 함이 분명하다.

실시에 11 내지 12에서의 수성 자체-가교제의 제조를 위한 지침(차단제 tert-부틸벤질아민/BEBA)

77.84g의 N-메틸피롤리돈의 용액에서의 26.8g (0.4 몰)의 디메틸프로피온산을 80°C에서 104.8g (0.8 몰)의 비스-(4,4'-이소시아네이트토실클로헥실)메탄 (데스모두르(등록상표) W, 바이엘 AG)에 첨가하였다. 그 다음에, 94.0g (0.72 몰)의 데스모두르(등록상표) W, 112.3g (0.345 몰)의 선형 폴리카프로락톤 폴리에스테르, 11.25g (0.01 몰)의 1작용성 폴리에테르(평균 분자량 2250), 6.70g (0.1 몰)의 트리메틸올프로판 및 4.50g (0.1 몰)의 1,4-부탄디올을 첨가하고, 반응 혼합물을 80°C에서 7시간 동안 이소시아네이트기 함량이 4.66% (계산치 4.79%)에 도달할 때까지 교반하였다. 그 다음에 혼합물을 70°C로 냉각하고, 이 온도에서 65.31g (0.4 몰)의 tert-부틸벤질아민을 60분 과정에 걸쳐 첨가하였다. 그 다음에 교반을 30분 동안 수행하였다. NCO 함량이 0.75% (계산치 0.83%)였다. 이어서, 230.0g (0.575 eq. OH)의 분지된 폴리에스테르 (데스모펜(등록상표) 670, OH기 4.25 중량%, 바이엘 AG)를 첨가하고, 혼합물을 70°C에서 2시간 이상 자유

NCO기가 더 이상 존재하지 않을 때까지 교반하였다. 그 다음에 17.83g (0.20 몰)의 N-디메틸에탄올아민을 첨가하고, 10 분 동안 교반을 계속하였다. 이후, 880.3g의 탈이온수를 70°C에서 첨가하면서 격렬하게 교반한 후, 70°C에서 1 시간 동안 교반하고, 그 다음에 교반하면서 실온으로 냉각하였다. 생성된 분산액은 하기의 특성을 가졌다.

고형물 함량: 40%

점도(23°C, 회전 점도계): 1100 mPas

입자 크기(LCS): 52 nm

이러한 방식으로 수득된 분산액을 표 5의 실시예 11 및 12에 사용하였다. 실시예 9 내지 10에 대한 제조 지침은 하기에 서 알 수 있다. 수 중에 수지를 분산시키기 전에 각각의 촉매를 첨가하였다.

클리어코트 물질을 실시예 9 내지 12에 따른 분산액으로부터 제조한 후, 아디톨(Additol)(등록상표) 395 (1.8%, 고형물/고형물) 평균화제를 첨가하고, 탈이온수로 점도를 약 35 s(DIN 4 플로우 컵)로 조절하고, 이들 물질을 유리판으로 분무에 의해 가하였다. 수득된 필름을 다양한 방법으로 시험하고, 본 발명의 촉매를 사용하지 않고 제조된 필름과 비교하였다. 결과는 표 5에 나열되어 있다.

아디톨(등록상표) XW 395는 수-희박성(water-thinnable) 코팅 시스템에 대한 평균화, 습윤화 및 항유동화 제제이다. 이는 58 중량%의 활성 성분을 함유한다. 제조: 비아노바 레진스(Vianova Resins) AG

**표 5.**

몰리브덴 촉매의 존재하에 수성 자체-가교제의 베이킹 온도-성능 시험

실시예 번호	9	10	11	12	12a
	DIPA 차단	DIPA 차단 + 리튬 몰리브데이트 (0.75%)	BEBA 차단	BEBA 차단 + 리튬 몰리브데이트 (0.75%)	BEBA 차단 + 소듐 텅스테이트 (1%)
클리어코트 : 결합제 + 아디톨 XW 395 (1.8%) + H <sub>2</sub> O					
진자 경도					
30' 120°C	28s	42s	43s	59s	43s
30' 130°C	36s	48s	50s	62s	53
30' 140°C	53s	59s	53s	56s	54
내용매성 (X/MPA/EA/A c) (등급) <sup>1)</sup> 1분후					
30' 120°C	5 5 5 5	3 3 3 3	1 1 4 4	1 1 3 3	1 1 3 4
30' 130°C	3 4 5 5	1 1 3 3	1 1 3 4	1 1 3 3	1 1 3 3
30' 140°C	1 1 1 3	1 1 1 3	1 1 1 3	1 1 1 2	1 1 1 3

평가: 0 - 양호, 5 - 불량. 용매 시험에서의 요소: X = 크실렌/MPA = 메톡시프로필 아세테이트/EA = 에틸 아세테이트, 아세트산 에틸 에스테르/Ac = 아세톤

실시예 9 내지 10, 13 내지 17

실시예 9 내지 10, 13 내지 17, 18 내지 21, 22 내지 23(비교예) 및 24(비교예)에서의 자체-가교제의 제조

789.8g (3.71 eq NCO)의 지방족 폴리이소시아네이트(데스모두르(등록상표) N 3300, 바이엘 AG, 독일 레버쿠젠)에 336.7g의 N-메틸피롤리돈을 첨가하였다. 374.9g (3.71 eq)의 디소프로필아민을 60분에 걸쳐서 온도가 70°C를 넘지 않는 속도로 교반하면서 첨가하였다. 교반을 70°C에서 60분 동안 계속하였다. 그 후에, 이소시아네이트기가 IR 분광법에 의해 더 이상 검출되지 않았다. 70°C에서, 1,6-헥산디올, 트리메틸올프로판, 땅콩유 지방산, 말레산 무수물 및 프탈산 무수물로부터 제조되고, 136의 OH 수를 갖고, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트의 혼합물과 그래프트된 폴리에스테르 폴리올로부터 형성된 폴리에스테르 폴리아크릴레이트 2311g (5.29 eq 히드록실기)을 첨가하고, 혼합물을 20분 동안 교반하였다. 이어서, 115.5g (1.296 eq)의 디메틸에탄올아민을 첨가한 다음 10분 동안 교반하였다.

이 반응 혼합물의 일부인 614g을 70°C에서 표 6에 나타낸 양으로 미분된 리튬 폴리브레이트와 혼합하고, 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 그 다음에, 각각의 경우에, 581g의 탈이온수를 70°C에서 격렬하게 교반하면서 첨가한 후, 60분 동안 교반하고, 계속 교반하면서 냉각하였다. 수득된 분산액은 45 중량%의 고형물 함량을 가졌고, 기타 하기의 특성을 가졌다.

표 6.

실시예 번호	축매	축매 첨가 (g) (또는 % 고형물/고형물)	점도 (mPas)	입자 크기 (LCS) (nm)	pH
13	리튬 폴리브레이트	1.62 (0.3)	410	128	9.3
14	리튬 폴리브레이트	2.16 (0.4)	390	124	9.2
15	리튬 폴리브레이트	2.70 (0.5)	380	115	9.3
16	리튬 폴리브레이트	4.06 (0.75)	590	121	9.3
17	리튬 폴리브레이트	5.41 (1.00)	4000	250	9.4

실시예 18 내지 21

실시예 13 내지 17에 기재된 절차를 반복하였지만, 축매는 표 7에 나열된 것을 사용하였다. 생성된 분산액은 하기의 특성을 가졌다.

표 7.

실시예 번호	축매	측정된 축매 첨가 (% 고형물/고형물)	점도 (mPas)	입자 크기 (LCS) (nm)	pH
18	소듐 폴리브레이트	0.26	320	113	9.1
19	소듐 폴리브레이트	1.00	1800	108	9.3
20	포타슘 폴리브레이트	0.60	350	137	9.2
21	테트라부틸-암모늄 폴리브레이트	0.60	260	115	9.1

**실시예 22 및 23**

실시예 17 및 19에 기재된 절차를 반복하였지만, 최종 분산액에 축매를 첨가하였다. 생성된 분산액의 특성은 하기와 같았다.

**표 8.**

실시예 번호	점도	축매	입자 크기 (LCS, nm)	pH
22	4500	리튬 폴리브레이트	130	9.4
23	2000	소듐 폴리브레이트	110	9.3

**실시예 24(비교예)**

실시예 13 내지 23의 절차를 반복하였지만, 어떠한 폴리브덴 화합물도 첨가하지 않았다. 생성된 분산액은 하기의 특성을 가졌다.

고형물 함량: 45 중량%

점도(23℃): 390 mPas

입자 크기(LCS): 133 nm

pH: 9.2

**실시예 25 내지 36**

클리어코트 물질을 실시예 13 내지 23에 따른 분산액으로부터 제조한 후, 아디톨(등록상표) 395 (1.8%, 고형물/고형물) 평균화제를 첨가하고, 탈이온수로 점도를 약 35 s(DIN 4 플로우 컵)로 조절하고, 이들 물질을 유리판으로 분무에 의해 가하였다. 수득된 필름을 다양한 방법에 의해 시험하고, 본 발명의 축매를 사용하지 않고 제조된 필름과 비교하였다. 결과는 표 9 및 10에 나열되어 있다.

**표 9.**

클리어코트 물질 상에서의 성능 시험

클리어코트 실시에 번호	26	27	28	29	30	25	38
실시에 번호	분산액 실시예로부터의 제품						
	13	14	15	16	17	24 (비교예)	37 (비교예)
코팅 물질 유출 시간							
0값	39s	35s	38s	39s	38	32s	31s
40℃11일 후	47s	48s	64s	63s	43s	27s	26s
진자 경도							
30' 120°C	53s	60s	70s	76s	84s	24s	49s
30' 130°C	76s	70s	85s	87s	115s	29s	64s
30' 140°C	95s	97s	102s	108s	125s	67s	113s
초기 용해도 1'							
30' 120°C	3344	3344	3344	3344	2244	4444	3444
30' 130°C	2244	1144	1144	1144	1144	3344	2344
30' 140°C	1134	1134	1144	1144	1144	1144	1144
40℃에서의 11일보관 후의 클리어코트 시험							
진자 경도							
30' 120°C	67s	53s	76s	74s	84s	29s	48s
30' 130°C	80s	60s	80s	91s	95s	32s	62s
30' 140°C	87s	83s	102s	102s	111s	63s	109s
내용매성 (X/MPA/EA/Ac) (등급) <sup>1)</sup> 1' 후							
30' 120°C	1144	1144	1144	1144	2244	4444	2344
30' 130°C	1144	1144	1144	1144	1144	3344	2234
30' 140°C	1144	1144	1144	1144	1144	1144	1144

용매 시험에서의 요소: X = 크실렌/MPA = 메톡시프로필 아세테이트/EA = 에틸 아세테이트, 아세트산 에틸 에스테르/Ac = 아세톤

분산액으로의 폴리브레이트 촉매의 첨가를 통해, 베이킹 온도 및/또는 내용매성을 향상시킬 수 있음이 분명하다. 이 향상은 약 20℃의 더 낮은 베이킹 온도에 상응한다.

표 10.

클리어코트 상에서의 성능 시험

클리어코트 실시에 번호	31	32	33	34	35	36	25	38
특성	분산액 실시예로부터의 제품							
	18	19	20	21	22	23	24	37
유출 시간 (DIN-컵4)								
0값	35s	34s	28s	29s	38s	35s	32s	31s
40℃ 7일후	27s	28s	26s	28s	46s	27s	27s	26s
전자 경도								
30' 120°C	66s	62s	52s	39s	67s	94s	24s	49s
30' 130°C	91s	115s	92s	48s	92s	123s	29s	64s
30' 140°C	122s	122s	105s	112s	111s	125s	67s	113s
내용매성 (X/MPA/EA/Ac) (등급) <sup>1)</sup> 1'후								
30' 120°C	2 3 4 4	3 3 4 4	3 3 4 4	3 3 4 4	4 3 4 4	2 1 4 4	4 4 4 4	3 4 4 4
30' 130°C	2 2 3 4	1 2 4 4	2 2 4 4	1 2 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4	3 3 4 4	2 3 4 4
30' 140°C	1 1 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4
40℃에서의 7일보관후의 클리어코트 시험								
전자 경도								
30' 120°C	85s	62s	67s	53s	69s	84s	29s	48s
30' 130°C	91s	91s	81s	59s	112s	116s	32s	62s
30' 140°C	108s	106s	106s	106s	98s	132s	63s	109s
내용매성 (X/MPA/EA/Ac) (등급) <sup>1)</sup> 1'후								
30' 120°C	4 3 4 4	3 3 4 4	3 3 4 4	2 2 4 4	2 2 4 4	2 2 4 4	4 4 4 4	3 4 4 4
30' 130°C	2 2 4 4	2 1 4 4	2 2 4 4	2 1 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4	3 3 4 4	2 3 4 4
30' 140°C	2 2 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4	1 1 4 4

용매 시험에서의 요소: X = 크실렌/MPA = 메톡시프로필 아세테이트/EA = 에틸 아세테이트, 아세트산 에틸 에스테르/Ac = 아세톤

분산액으로의 폴리브레이트 촉매의 첨가를 통해, 베이킹 온도 및/또는 내용매성을 향상시킬 수 있음이 분명하다. 분산액의 비교적 장시간의 보관에 대하여도 이러한 효과는 분명하게 얻어진다.

**실시예 37(비교예)**

실시예 13 내지 23의 절차를 반복하였지만, 폴리브덴 화합물 대신에 1.0g의 디부틸주석 디라우레이트를 사용하였다. 생성된 분산액은 하기의 특성을 가졌다.

고형물 함량: 45 중량%

점도(23℃): 990 mPas

입자 크기(LCS): 138 nm

pH: 9.2

실시예 39 내지 43

디메틸피라졸 또는 부타논 옥심으로 차단되고, PES/PAC 시스템(분지된 폴리에스테르 및 히드록시-작용성 수분산성 아크릴레이트에 기초)에 의해 수분산성인 차단 폴리이소시아네이트의 실시예. 사용된 차단 폴리이소시아네이트는 3,5-디메틸피라졸(데스모두르(등록상표) VP LS 2253, 바이엘 AG)로 차단된 헥사메틸렌 디이소시아네이트 트라이머 및 부타논 옥심(데스모두르(등록상표) BL 3175, 바이엘 AG)로 차단된 헥사메틸렌 디이소시아네이트 트라이머이다. 이들 차단 폴리이소시아네이트를 폴리에스테르/폴리아크릴레이트 수지(상기 참조)와 혼합한 후, 수 중에 분산시켰다. 디메틸에탄올아민을 첨가하고, 분산액을 10분 동안 교반한 후, 리튬 몰리브데이트를 첨가하였다. 교반을 더 양호한 혼입을 위해 반복하였다. 사용된 촉매의 퍼센트는 각각의 경우에 나열되어 있다.

표 11.

클리어코트 물질 상에서의 성능 시험

실시예 번호	39	40	41	42	43
	PES/PAC/ LS 2253 촉매 없음	PES/PAC/ LS 2253 + 0.75% 리튬 몰리브데이트	PES/PAC/ LS 2253 + 0.26% 소듐 몰리브데이트	PES/PAC/ BL 3175 촉매 없음	PES/PAC/ BL 3175+ 1% 리튬 몰리브데이트
<b>Ph</b> 0값 40°C 4주 후	8.3	8.1	8.1	8.4	8.5
클리어코트 : 결합제 + 아디톨 <sup>®</sup> XW 395 (1.8%) + H <sub>2</sub> O					
Ft(DIN 4꺾) 0값 40°C 7일후	39s 24s	36s 24s	36s 25s	35s 24s	38s 29s
진자 경도 측시/40°C 7일후 <b>7d 40°C</b>					
<b>30' 120°C</b>	24s/36s	66s/78s	43s/69s	6s/7s	7s/13s
<b>30' 130°C</b>	38s/53s	97s/98s	62s/91s	11s/18s	27s/36s
<b>30' 140°C</b>	126s/106s	139s/108s	118s/95s	94s/45s	127s/106s
<b>30' 150°C</b>	-	-	-	120s/73s	147s/134s
내용매성 (X/MPA/EA/Ac) (등급) <sup>1)</sup> 1'후 측시/40°C 7일후 <b>7d 40°C</b>					
<b>30' 120°C</b>	3344/4344	2144/1144	3344/4344	5555/5555	4455/4445
<b>30' 130°C</b>	1144/1144	1144/1144	2244/1144	4444/4444	2244/4345
<b>30' 140°C</b>	1144/1144	1144/1144	3244/1144	4344/2244	1144/1144
<b>30' 150°C</b>	-	-	-	1144/1144	1144/1144

0 - 양호, 5 - 불량, Ft = 유동 시간. 용매 시험에서의 요소: X = 크실렌/MPA = 메톡시프로필 아세테이트/EA = 에틸 아세테이트, 아세트산 에틸 에스테르/Ac = 아세톤

아디톨(등록상표) XW 395는 수-회박성 코팅 시스템에 대한 평균화, 습윤화 및 항유동화 제제이다. 이는 58 중량%의 활성 성분을 함유한다. 제조: 비아노바 레진스 AG

PU 분산액의 평균 입자 크기(수평균이 언급됨)를 레이저 상관 분광법에 의해 측정하였다(기기: 말번 제타사이저 (Malvern Zetasizer) 1000, 말번 인스트루먼츠 Ltd).

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

+ 4 이상의 산화 상태를 갖는 몰리브덴 및/또는 텅스텐의, 하나 이상의 유기 및/또는 무기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리우레탄-기재 1-성분 베이킹 시스템.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 몰리브덴 및/또는 텅스텐의 화합물이 암모늄 몰리브데이트, 리튬 몰리브데이트, 소듐 몰리브데이트, 포타슘 몰리브데이트, 루비듐 몰리브데이트, 세슘 몰리브데이트, 암모늄 파라몰리브데이트 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 몰리브데닐 비스아세틸아세토네이트 MoO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 몰리브덴 디옥시드 테트라메틸헵타디오네이트 MoO<sub>2</sub>(TMHD)<sub>2</sub>, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올과 같은 1,2-, 1,3- 또는 1,4-디올로부터 형성된 몰리브덴 알콕시드, 몰리브덴 산, 몰리브덴 옥시드, 테트라에틸암모늄 몰리브데이트, 소듐 텅스테이트, 망간 몰리브데이트, 칼슘 몰리브데이트, 텅스텐 산, 리튬 텅스테이트 및 포스포텅스텐산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 몰리브덴 및/또는 텅스텐의 화합물이 암모늄 몰리브데이트, 리튬 몰리브데이트, 소듐 몰리브데이트, 포타슘 몰리브데이트, 루비듐 몰리브데이트, 세슘 몰리브데이트, 암모늄 파라몰리브데이트 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 몰리브데닐 비스아세틸아세토네이트 MoO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 몰리브덴 디옥시드 테트라메틸헵타디오네이트 MoO<sub>2</sub>(TMHD)<sub>2</sub>, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 또는 1,4-부탄디올과 같은 1,2-, 1,3- 또는 1,4-디올로부터 형성된 몰리브덴 알콕시드, 몰리브덴 산, 몰리브덴 옥시드, 테트라에틸암모늄 몰리브데이트 및 소듐 텅스테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 4.**

제1항에 있어서,

- (a) 차단 폴리이소시아네이트,
- (b) 폴리이소시아네이트-반응성기를 가진 중합체,
- (c) + 4 이상의 산화 상태를 갖는 몰리브덴 및/또는 텅스텐의, 하나 이상의 유기 및/또는 무기 화합물,
- (d) 물 및/또는 유기 용매 또는 용매 혼합물, 및
- (e) 바람직한 경우, 추가의 첨가제 및 보조제

를 포함하고, (a)+(b)의 양이 20 내지 89.9 중량부이고, (c)의 양이 0.01 내지 5 중량부이고, (d)의 양이 10 내지 70 중량부이고, (e)의 양이 0 내지 10 중량부이고, 성분(a) 내지 (e)의 중량부의 합계가 100임을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 5.**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 지방족 이소시아네이트가 차단 폴리이소시아네이트(a)로서 사용되는 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 6.**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 방향족 이소시아네이트가 차단 폴리이소시아네이트(a)로서 사용되는 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 7.**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-다이소시아네이토디시클로헥실메탄, 그들의 유도체 및/또는 혼합물을 기재로 한 폴리이소시아네이트가 차단 폴리이소시아네이트(a)로서 사용되는 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 8.**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리이소시아네이트(a)가 친수화된 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 9.**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 몰리브덴산 및/또는 텅스텐산의 염 또는 이들의 축합 생성물이 몰리브덴 화합물 및/또는 텅스텐 화합물(c)로서 사용되는 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 10.**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬, 소듐 및 포타슘의 오르소- 및 메타-몰리브데이트 및/또는 -텅스테이트가 몰리브덴 화합물 및/또는 텅스텐 화합물(c)로서 사용되는 것을 특징으로 하는 시스템.

**청구항 11.**

성분(c)가 성분(d) 내에 분산 또는 용해되기에 앞서서 성분(a) 및/또는 (b)내에 도입되는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 시스템의 제조 방법.

**청구항 12.**

성분(a) 및/또는 (b)의 성분(d) 내의 분산 또는 용해에 앞서서 성분(c)가 성분(d) 내에 도입되는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 시스템의 제조 방법.

**청구항 13.**

성분(c)가, 분산수를 첨가하기 전에, 성분(a), (b), (d) 및/또는 (e) 중 하나 이상에 첨가되는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 수성 또는 수-분산성 시스템의 제조 방법.

#### 청구항 14.

페인트, 잉크 및 접착제를 제조하기 위한, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 시스템의 용도.

#### 청구항 15.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 시스템으로부터 수득가능한 코팅으로 코팅된 기관.