

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5546626号  
(P5546626)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D 201/00	(2006.01)	C09D 201/00
C09D 5/02	(2006.01)	C09D 5/02
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12
C09D 167/00	(2006.01)	C09D 167/00
C09D 167/02	(2006.01)	C09D 167/02

請求項の数 8 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-510123 (P2012-510123)
(86) (22) 出願日	平成22年2月25日 (2010.2.25)
(65) 公表番号	特表2012-526864 (P2012-526864A)
(43) 公表日	平成24年11月1日 (2012.11.1)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2010/001159
(87) 國際公開番号	W02010/130308
(87) 國際公開日	平成22年11月18日 (2010.11.18)
審査請求日	平成25年2月22日 (2013.2.22)
(31) 優先権主張番号	1020090921071.7
(32) 優先日	平成21年5月13日 (2009.5.13)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(73) 特許権者	390008981 ビーエーエスエフ コーティングス ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング B A S F C o a t i n g s G m b H ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズ 一リトシュトラーセ 1, G l a s u r i s t s t r a s s e 1, D - 4 8 1 6 5 M u e n s t e r , G e r m a n y
-----------	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された光学的特性を有する効果水性ベースコート

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

効果水性ベースコートであって、該効果水性ベースコートに対して、1 ~ 99 質量 % の割合の少なくとも 1 種の液晶水性調製剤 (WZ) 、少なくとも 1 種の被膜形成重合体 (FP) 及び少なくとも 1 種の効果顔料 (EP) を含有し、

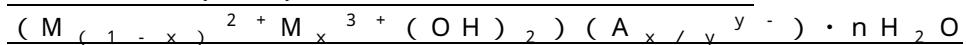
前記液晶水性調製剤 (WZ) は、

前記水性調製剤 (WZ) の不揮発成分に対して、少なくとも 1 種の水に分散可能なポリエステル (PES) (その製造の際に、ポリエステル構成要素の全体に対して、官能基 (Gr) の間に 12 ~ 70 個の炭素原子の脂肪族スペーサー基 (SP) を有する二官能モノマー単位 (DME) が 7 ~ 50 モル % の割合で使用される) 10 ~ 99.9 質量 % と、

前記水性調製剤 (WZ) の不揮発成分に対して、正電荷の層状無機粒子 (AT) (それ以上挿入不可能なその単層は、平均層径 (D) 対平均層厚 (d) の比率  $D/d > 50$  を有し、かつその電荷は少なくとも部分的に单一電荷の有機陰イオン (OA) で相補される) 0.1 ~ 30 質量 % と、

を含有し、

前記無機粒子 (AT) は、少なくとも 1 種の、一般式：



[式中、 $M^{2+}$  は 2 値の陽イオンであり、 $M^{3+}$  は 3 値の陽イオンであり、かつ (A) は原子価  $y$  を有する陰イオンであり、かつこの際、陰イオン (A) の少なくとも一部分は单一電荷の有機陰イオン (OA) によって代えられている] の混合水酸化物を含有する、

10

20

効果水性ベースコート。

【請求項 2】

水に分散可能なポリエステル( P E S )は、モノマー単位( D M E )のほかに、更なる成分として：

( M E 1 )：前記水に分散可能なポリエステル( P E S )の構成要素の全体に対して、2～12個の炭素原子を有する非分枝鎖の脂肪族及び／又は環状脂肪族ジオール1～40モル%と、

( M E 2 )：前記水に分散可能なポリエステル( P E S )の構成要素の全体に対して、4～12個の炭素原子を有する分枝鎖の脂肪族及び／又は環状脂肪族ジオール1～50モル%と、

( M E 3 )：前記水に分散可能なポリエステル( P E S )の構成要素の全体に対して、4～12個の炭素原子を有する分枝鎖の脂肪族、環状脂肪族及び／又は芳香族ジカルボン酸0～30モル%と、

( M E 4 )：前記水に分散可能なポリエステル( P E S )の構成要素の全体に対して、少なくとも3個のカルボン酸残基を有する脂肪族、環状脂肪族及び／又は芳香族ポリカルボン酸0～40モル%と、

を有する、請求項1に記載の効果水性ベースコート。

【請求項 3】

被膜形成重合体( F P )は、構成要素として二官能モノマー単位( D M E )を含有するポリエステル構成要素( P E S B )が組み込まれている、少なくとも1種の水に分散可能なポリウレタン( P U R )を含有する、請求項1又は2に記載の効果水性ベースコート。

【請求項 4】

有機陰イオン( O A )は、陰イオン基( A G )として、カルボン酸残基、スルホン酸残基及び／又はホスホン酸残基を有する、請求項1から3までのいずれか1項に記載の効果水性ベースコート。

【請求項 5】

有機陰イオン( O A )は、陰イオン基( A G )のほかに、ヒドロキシル基、エポキシ基及び／又はアミノ基の群から選択される、付加的な官能基( c )を有する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の効果水性ベースコート。

【請求項 6】

被覆剤としての、請求項1から5までのいずれか1項に記載の効果水性ベースコートの使用。

【請求項 7】

O E M層構造中のベースコートとしての、請求項1から5までのいずれか1項に記載の効果水性ベースコートの使用。

【請求項 8】

ベースコート層は、請求項1から5までのいずれか1項に記載の効果水性ベースコートから成る層を少なくとも1つ有する、プライマーコート、サーフェイサーコート、ベースコート及びクリアコートから成るO E M層構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

特にその改善された生態学的特性に基づき、被覆剤市場で持続的に増加する割合を有する水性被覆剤について、レオロジー特性の改善のための無機積層複合材料をベースとする添加剤が重要である。

【0 0 0 2】

殊に自動車( O E M )生産ライン塗料用の多層塗装の製造では、無機積層複合材料、例えば、粘土鉱物、例えば、殊に天然由来のスマクタイト系、例えば、モンモリロナイト、サポナイト又はヘクトライト、又は合成製造のスマクタイト系、例えば、ラボナイトが、着色水性ベースコートのレオロジーを調整するために極めて重要である。前記の鉱物は、

10

20

30

40

50

陰の表面電荷及び陽のエッジ電荷を有し、この鉱物は、殊にベースコートの高い剪断応力が出現する塗装法において、ベースコートのレオロジー調整に肯定的に影響する。当然、前記の鉱物を含有する水性コートはゲル化傾向を有し、このことは、水性ベースコートの加工可能性に影響を及ぼし得て、又は所定の加工可能性で水性ベースコート中の非揮発性物質の含量を制限する。

【0003】

水性ベースコート中に、効果顔料、殊に異方性効果顔料、例えば、アルミニウムフレーク又はマイカ顔料が存在する場合には、前記の鉱物の使用が絶対的であり、それというのも、殊にフロップ動作において、及び輝度及び曇りにおいて、即ち、明暗シェーディングの成立において、焼成コート層において、メタリック効果の侵害がしばしば出現するからである。

【0004】

WO A 02 / 053658 に、曇りの回避のために、少なくとも 2 種の中和脂肪酸を含む混合物を含有する、ラボナイト含有の効果顔料を含有する水性ベースコート（次から効果水性ベースコート）が記載されている。WO A 02 / 053658 に記載された効果水性ベースコートが既に特徴的な特性を有するとしても、殊にメタリック効果水性ベースコートにおいて、良好なレオロジー特性及び卓越した光学的特性を非揮発性物質（固体）の高含量と最適に組み合わせる必要がある。この際、卓越したメタリック効果（フロップ）と高い輝度（反射光の高い割合及び散乱光の低い割合）の組合せが殊に重要である。

10

【0005】

WO A 2007 / 065861 に、少なくとも 8 個の炭素原子を有する少なくとも 2 個の有機陰イオンを対イオンとして有する、混合水酸化物、殊にハイドロタルサイト系が記載されていて、この際、陰イオンは他の官能基、例えば、ヒドロキシル基、アミノ基又はエポキシド基を有することができる。そのように変性化疎水性ハイドロタルサイトの使用は、重合体の、殊にゴム様重合体の挿入可能な充填剤として記載されている。被覆剤中のハイドロタルサイトの使用は、WO A 2007 / 065861 に一般に記載されている。疎水性ハイドロタルサイトは、限定的に OEM 層構造の水性被覆剤での使用に適するだけであり、それというのも、これは有利に水に分散可能な結合剤と分子レベルで相容性が悪いからである。効果水性ベースコートにおける、光学的特性の改善、殊に高い輝度を伴う卓越したメタリック効果（フロップ）の発生のための被覆剤の使用は、WO A 2007 / 065861 に記載されていない。

20

【0006】

課題及び解明

公知技術水準に照らして、本発明の課題として、殊に自動車生産ライン塗装のコート構造中のベースコート層として、高い輝度と組み合わせた特徴的なメタリック効果（フロップ）を有する、不揮発成分の高い割合を有する効果水性ベースコートの製造がある。

【0007】

驚異的にも、この課題を解明し、かつ水性ベースコートに対して、1 ~ 99 質量 % の割合の液晶水性調製剤 (WZ) 及び少なくとも 1 種の効果顔料を有する効果水性ベースコートが発明され、この際、液晶水性調製剤 (WZ) は、(WZ) の不揮発成分に対して、少なくとも 1 種の水に分散可能なポリエステル (PES)（この製造の際に、ポリエステル構成要素の全体に対して、官能基 (Gr) の間に 12 ~ 70 個の炭素原子の脂肪族スペーサー基 (SP) を有する二官能モノマー単位 (DME) が 7 ~ 50 モル % の割合で使用される）10 ~ 99.9 質量 %、及び (WZ) の不揮発成分に対して、正電荷の層状無機粒子 (AT)（それ以上挿入不可能なその単層は、平均層径 (D) 対平均層厚 (d) の比率  $D/d > 50$  を有し、かつその電荷は少なくとも部分的に单一電荷の有機陰イオン (OA) で相補される）0.1 ~ 30 質量 % を有利に含有する。本発明による水性被覆剤は、更なる成分として、少なくとも 1 種の被膜形成の、有利に水に分散可能な重合体 (FP)、有利に水に分散可能なポリウレタン (PUR) を含有し、これは特に有利に、二官能モノ

30

40

50

マー単位 (DME) を有する少なくとも 1 種の水に分散可能なポリエステル構成要素 (PESB) を含有する。

【0008】

発明の説明

液晶水性調製剤 (WZ)

本発明による効果水性ベースコートは、液晶水性調製剤 (WZ) を、効果水性ベースコートに対して、1 ~ 99 質量%、有利に 5 ~ 95 質量% の割合で含有する。液晶水性調製剤 (WZ) は、(WZ) の不揮発成分に対して、少なくとも 1 種の水に分散可能なポリエステル (PES) (この製造の際に、官能基 (Gr) の間に 12 ~ 70 個の炭素原子の脂肪族スペーサー基 (SP) を有する二官能モノマー単位 (DME) が、ポリエステル構成要素の全体に対して、7 ~ 50 モル% の割合で使用される) 10 ~ 99.9 質量%、有利に 15 ~ 95 質量%、及び (WZ) の不揮発成分に対して、固体又は懸濁液で存在する正電荷の層状無機粒子 (AT) (それ以上は挿入不可能なその単層は、平均層径 (D) 対平均層厚 (d) の比率  $D/d > 50$  を有し、かつその電荷は少なくとも部分的に单一電荷の有機陰イオン (OA) で相補される) 0.1 ~ 30 質量%、有利に 1 ~ 20 質量% を含有する。

【0009】

水に分散可能なポリエステル (PES)

有利な液晶水性調製剤 (WZ) は、(WZ) の不揮発成分に対して、少なくとも 1 種の水に分散可能なポリエステル (PES) (その製造の際に、ポリエステル構成要素の全体に対して、官能基 (Gr) の間に 12 ~ 70 個の炭素原子の脂肪族スペーサー基 (SP) を有する二官能モノマー単位 (DME) が 7 ~ 50 モル% の割合で使用される) 10 ~ 99.9 質量%、有利に 15 ~ 95 質量% を含有する。

【0010】

本発明の意において、水に分散可能とは、ポリエステル (PES) が水相で平均粒径 < 500、有利に < 200 及び特に有利に < 100 nm を有する凝集体を形成する、又は分子で溶解していることを意味する。ポリエステル (PES) から成る凝集体の大きさは、自体公知の方法で、ポリエステル (PES) での親水基の導入によって調整され得る。水に分散可能なポリエステル (PES) に、有利に陰イオン形成能力を有する基を組み入れ、この基はその中和後に、ポリエステル (PES) が水中で安定分散され得るように作用する。陰イオン形成能力を有する好適な基は、有利にカルボン酸残基である。陰イオン形成能力を有する基の中和のために、有利に同様にアンモニア、アミン及び / 又はアミノアルコール、例えば、ジエチルアミン及びトリエチルアミン、ジメチルアミノエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モルホリン及び / 又は N-アルキルモルホリンが使用される。

【0011】

水に分散可能なポリエステル (PES) は、有利に質量平均分子量  $M_w$  (規格DIN 5567 2-1 ~ -3 により、標準としてポリスチロールを用いるゲル透過クロマトグラフィーにより測定) 1000 ~ 100000 ダルトン、特に有利に 1500 ~ 50000 ダルトンを有する。

【0012】

本発明によるポリエステルの二官能モノマー単位 (DME) は、官能基 (Gr) の間に 12 ~ 70 個の炭素原子を有する脂肪族スペーサー基 (SP) を有する。有利な脂肪族スペーサー基 (SP) は、15 ~ 60、極めて特に有利に 18 ~ 50 個の炭素原子を有する。更に、スペーサー基 (SP) は、4 ~ 12 個の炭素原子を有する環状脂肪族又は芳香族構造単位、炭素原子の全体に対して 30 モル% まで、有利に 25 モル% まで、特に有利に 20 モル% までの割合でエチレン系不飽和構造単位、及びヘテロ原子、例えば、有利に酸素、硫黄及び / 又は窒素を含有することができる。モノマー単位 (DME) の有利な官能基 (Gr) は、ヒドロキシル基及び / 又はカルボン酸残基又は無水カルボン酸残基である。各々 2 個のヒドロキシル基又は 2 個のカルボン酸

10

20

30

40

50

残基を有するモノマー単位が特に有利である。

モノマー単位 (DME) として、12～70、有利に15～60、特に有利に18～50個の炭素原子のスペーサー基 (SP) を有する、有利にジオール及び/又はジカルボン酸又はその無水物が使用される。

モノマー単位 (DME) として、前記の規準を満たす二量体の脂肪アルコール及び/又は二量体のオレフィン系不飽和脂肪酸及び/又はその水素添加誘導体、例えば、殊にFa. UnichemaのPrropol (登録商標) 系の二量体脂肪酸が極めて特に有利である。モノマー単位 (DME) は、水に分散可能なポリエステル (PES) の構成要素の全体に対して、7～50モル%、有利に8～45モル%、特に有利に9～40モル%の割合で使用される。

【0013】

10

水に分散可能なポリエステル (PES) は、更なる構成要素として、有利に次のモノマー単位 (MEn) を含有する：

水に分散可能なポリエステルの構成要素の全体に対して、1～40モル%、有利に2～35モル%、特に有利に5～30モル%の割合で、2～12個の炭素原子を有する非分枝鎖の脂肪族及び/又は環状脂肪族ジオール (ME1)、例えば、殊にエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,4ブタンジオール、1,6ヘキサンジオール、1,4シクロヘキサンジオール及び/又は1,4ジメチロールシクロヘキサン、特に有利に1,4ブタンジオール及び/又は1,6ヘキサンジオール (本発明の意において、非分枝鎖とは、脂肪族及び/又は環状脂肪族炭素単位が他の脂肪族置換基を有しないことを意味する)、

20

水に分散可能なポリエステルの構成要素の全体に対して、1～50モル%、有利に2～40モル%、特に有利に5～35モル%の割合で、4～12個の炭素原子を有する分枝鎖の脂肪族及び/又は環状脂肪族ジオール (ME2)、例えば、殊にネオペンチルグリコール、2メチル2プロピルプロパンジオール、2エチル2ブチルプロパンジオール、2,2,4トリメチル1,5ペンタンジオール、2,2,5トリメチル1,6ヘキサンジオール、特に有利にネオペンチルグリコール (本発明の意において、分枝鎖とは、脂肪族及び/又は環状脂肪族炭素単位が他の脂肪族置換基を有することを意味する)、

場合により、水に分散可能なポリエステルの構成要素の全体に対して、0～30モル%、有利に2～25モル%、特に有利に5～20モル%の割合で、4～12個の炭素原子を有する脂肪族、環状脂肪族及び/又は芳香族ジカルボン酸 (ME3)、例えば、殊に蔥酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オルトフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,2シクロヘキサンジ酸、1,4シクロヘキサンジ酸、又はその無水物、特に有利に1,2シクロヘキサンジ酸、及び

30

場合により、水に分散可能なポリエステルの構成要素の全体に対して、0～40モル%、有利に0～35モル%、特に有利に0～30モル%の割合で、少なくとも3個のカルボン酸残基を有する脂肪族、環状脂肪族及び/又は芳香族ポリカルボン酸 (ME4)、例えば、殊にベンゾールトリカルボン酸、例えば、ベンゾール1,2,4トリカルボン酸及びベンゾール1,3,5トリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、グリセリン酸、リンゴ酸又はその無水物、特に有利にベンゾールトリカルボン酸、例えば、ベンゾール1,2,4トリカルボン酸及びベンゾール1,3,5トリカルボン酸。

40

【0014】

モノマー単位 (DME)、(ME1)、(ME2)、及び場合により (ME3) 及び (ME4) の反応は、ポリエステル化学の一般に周知の方法により行われる。反応温度は、有利に140～240、有利に150～200である。特定の場合には、エステル化反応を触媒させることが有利であり、この際、触媒として、例えば、テトラアルキルチタネート、亜鉛アルコキシレート又は錫アルコキシレート、ジアルキル錫オキシド又はジアルキル錫オキシドの有機塩が使用される。

【0015】

50

本発明の有利な実施態様で、先ず、第一段階で、モノマー単位 (DME)、(ME1)、(ME2) 及び場合により (ME3) を、場合により好適な溶剤中で相互に反応させて、それ自体本発明による水性ポリエステル (PES) として使用され得るポリエステルポリオールを得て (この際、全ジオール (ME1)、(ME2) 及び場合により (DME) の合計対全ジカルボン酸 (ME3) 及び場合により (DME) の合計のモル比は、3.5 : 1 ~ 1.5 : 1、有利に 3 : 1 ~ 1.75 : 1 及び特に有利に 2.5 : 1 ~ 2 : 1 である)、その後に、場合により第二段階で、ポリエステルポリオールをモノマー単位 (ME4) と反応させて、本発明による水に分散可能なポリエステル (PES) を得る。DIN EN ISO 3682による水に分散可能なポリエステル (PES) の酸価は、有利に KOH 10 ~ 80 mg / 不揮発成分 g、特に有利に KOH 20 ~ 60 mg / 不揮発成分 g である。 10

#### 【0016】

本発明のもう 1 つの実施態様で、水に分散可能なポリエステル (PES) は、架橋結合可能な官能基 (a) を有し、この際、それ自体と、及び / 又はポリエステル (PES) の他の官能基と、及び / 又は本発明による効果水性ベースコートの他の成分と、殊に架橋結合剤 (V) と、共有結合の形成下に反応させることができるもの全ての基が原則的に好適である。そのような基は、既に挙げたモノマー構成要素 (DME) 及び / 又は (MEn) を介して又はそのような基を有する他の構成要素を介して導入される。

#### 【0017】

それ自体と反応する基 (a) の例は、次のものが挙げられる：メチロール基、メチロールエーテル基、N アルコキシメチルアミノ基及び殊にアルコキシシリル基。基 (a) として、殊にヒドロキシル基、アミノ基及び / 又はエポキシ基が有利である。ヒドロキシル基が特に有利であり、この際、水に分散可能なポリエステル (PES) のヒドロキシル価は、DIN EN ISO 4629により、有利に KOH 10 ~ 500、有利に 20 ~ 200 mg / 不揮発成分 g である。 20

#### 【0018】

##### 無機粒子 (AT)

有利な液晶水性調製剤 (WZ) 中に、(WZ) の不揮発成分に対して、固体又は有利に懸濁液で存在する正電荷の層状無機粒子 (AT) (それ以上は挿入不可能なその単層は、平均層径 (D) 対平均層厚 (d) の比率  $D/d > 50$  を有し、かつその電荷は少なくとも部分的に単一電荷の有機陰イオン (OA) で相補される) 0.1 ~ 30 質量 %、有利に 1 ~ 20 質量 % が含有されている。平均層径 (D) は、REM (Raster電子顕微鏡) 撮影の評価を介して調査され、一方、層厚 (d) は実験的にレントゲン構造分析により、単一フレートでの AFM (Atmic Force Microscopy) によるプロフィール測定及び分子構造を識別して計算的に調査され得る。正電荷の無機粒子 (AT) の平均層径 (D) は、有利に 100 ~ 1000 nm、特に有利に 200 ~ 500 nm であり、平均層厚 (d) は、有利に 1.0 nm 以下、特に有利に 0.75 nm 以下である。 30

#### 【0019】

正電荷の無機粒子 (AT) の製造は、自体公知の方法により、天然に存在する又は合成条件の層状鉱物の対イオン (A) と単一電荷の有機陰イオン (OA) との交換によって、又は単一電荷の有機陰イオン (OA) が存在する合成によって行なわれ得る。そのためには、例えば、個々の層の間の空間を膨潤させることができ、かつその中に有機陰イオン (OA) が溶解している好適な液状媒体中に、正電荷の無機粒子 (AT) を懸濁させ、かつ引き続いて再び分離させる (Langmuir 21(2005), 8675)。 40

#### 【0020】

イオン交換の場合には、合成条件の対イオン (A) の有利に 15 モル % 以上、特に有利に 30 モル % 以上を、単一電荷の有機陰イオン (OA) に代える。有機対イオンの大きさ及び空間的配向に依存して、通常、層構造は拡大され、この際、有利に電気的荷電層の間の間隔は、少なくとも約 0.2 nm、有利に少なくとも約 0.5 nm 拡大される。

#### 【0021】

層状の正電荷の無機粒子 (AT) は、本発明により有利に、例えば、殊に式：

10

20

30

40

50

$(M_{(1-x)}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2) (A_x/y^{-}) \cdot nH_2O$   
 [式中、 $M^{2+}$  は 2 値の陽イオンであり、 $M^{3+}$  は 3 値の陽イオンであり、対イオンとして、原子価  $y$  を有する陰イオン ( $A$ ) であり、この際、 $x$  は 0.05 ~ 0.5 の値を有し、対イオン ( $A$ ) の一部分は単一電荷の有機陰イオン ( $OA$ ) によって代えられている] の混合水酸化物である。

## 【0022】

2 値の陽イオン  $M^{2+}$  として、カルシウムイオン、亜鉛イオン及び / 又はマグネシウムイオン、3 値の陽イオン  $M^{3+}$  として、アルミニウムイオン及び陰イオン ( $A$ ) として、ホスフェートイオン、スルフェートイオン及び / 又はカルボネートイオンが特に有利であり、それというのも、これらのイオンは、本発明による層硬化の際に、色調が変化しないことを広汎に保証するからである。混合水酸化物の合成は公知である (例えば、Eiji Kaneko, Preparation of Layered Double Hydroxides in Interface Science and Technology, Vol1, Chapter 12, page 345ff - Elsevier, 2004, ISBN 0-12-088439-9)。合成は、大抵、陽イオンの塩の混合物から、水相で、限定された一定に保持された塩基性 pH 値で行なわれる。中間空間に挿入された無機対イオン ( $A$ ) として、金属塩の陰イオンを含有する混合水酸化物が得られる。合成が、二酸化炭素が存在して行なわれる場合には、通例、挿入されたカルボネートイオン ( $A$ ) を有する混合水酸化物が得られる。合成が、二酸化炭素又はカルボネートの排除下に、単一電荷の有機陰イオン ( $OA$ ) 又はその酸性前駆体が存在して行なわれる場合には、通例、中間空間に挿入された有機陰イオン ( $OA$ ) を有する混合水酸化物が得られる (共沈法又はテンプレート法)。混合水酸化物の製造のための 1 選択的合成法は、挿入すべき所望の陰イオンが存在する金属アルコラートの加水分解にある (U.S. A. 6 5 1 4 4 7 3)。更に、挿入すべき単一電荷有機陰イオン ( $OA$ ) を、挿入されたカルボネートイオン ( $A$ ) を有する混合水酸化物に、イオン交換によって導入させることが可能である。このことは、例えば、挿入すべき所望の陰イオン ( $OA$ ) が存在して、非晶質の焼成された混合酸化物の再水和作用によって行なうことができる。挿入されたカルボネートイオン ( $A$ ) を含有する混合水酸化物を、温度 < 800 で焼成させることにより、層構造の取得下に、非晶質混合酸化物が得られる。

## 【0023】

イオン交換は、選択的に水性又はアルコール水性媒体中で、挿入すべき有機陰イオンの酸性前駆体が存在して行なわれ得る。この際、挿入すべき単一電荷有機陰イオン ( $OA$ ) の前駆体の酸度に応じて、カルボネートイオン ( $A$ ) を除去するために、希鉄酸での処理が必要である。

## 【0024】

電荷の少なくとも部分的な相補のために及び前記の混合水酸化物の拡大のために使用される単一電荷有機陰イオン ( $OA$ ) は、電荷担体として、陰イオン基 ( $AG$ )、例えば、特に有利にカルボン酸、スルホン酸及び / 又はホスホン酸の単一電荷の陰イオンを有する。単一電荷有機陰イオンは、有利に分子量 < 1000 ダルトン、特に有利に < 500 ダルトンを有する。

## 【0025】

本発明のもう 1 つの実施態様で、単一電荷有機陰イオン ( $OA$ ) は、被覆剤の硬化の際に、場合により重合体 (FP) の官能基 (a) と共有結合の形成下に反応する官能基 (c) を付加的に有する。官能基 (c) は、特に有利に、ヒドロキシリ基、エポキシ基及び / 又はアミノ基の群から選択される。官能基 (c) は、単一電荷有機陰イオン ( $OA$ ) の陰イオン基 ( $AG$ ) から、有利にスペーサーによって分離され、この際、スペーサーは、場合によりヘテロ原子、例えば、窒素、酸素及び / 又は硫黄で変性されかつ場合により置換された、合計して 2 ~ 30 個の炭素原子、有利に 3 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族及び / 又は環状脂肪族、場合によりヘテロ原子、例えば、窒素、酸素及び / 又は硫黄で変性されかつ場合により置換された、合計して 2 ~ 20 個の炭素原子、有利に 3 ~ 18 個の炭素原子を有する芳香族、及び / 又は前記の環状脂肪族及び芳香族の部分構造の群から選択され、この際、部分構造中に、官能基 (c) と陰イオン基 ( $AG$ ) との間に、殊に少なく

10

20

30

40

50

とも 3 個の炭素原子及び / 又はヘテロ原子が存在している。

【 0 0 2 6 】

単一電荷の有機陰イオン ( O A ) のスペーサーは、官能基 ( c ) を陰イオン基 ( A G ) に対して m 位又は p 位に有する、場合により置換されたフェニル基又はシクロヘキシリル基が特に有利である。殊にこの際、官能基 ( c ) として、ヒドロキシリル基及び / 又はアミノ基及び陰イオン基 ( A G ) としてカルボキシレート基及び / 又はスルホネート基が使用される。本発明のもう 1 つの実施態様で、有機陰イオン ( O A ) は、少なくとも 2 個の前記官能基 ( c ) を有する。

【 0 0 2 7 】

1 個の官能基 ( c ) を有する单一電荷の有機陰イオン ( O A ) として、  
10  
m アミノベンゾールスルホネート又は p アミノベンゾールスルホネート、m ヒドロキシベンゾールスルホネート又は p ヒドロキシベンゾールスルホネート、m アミノベンゾエート又は p アミノベンゾエート及び / 又は m ヒドロキシベンゾエート又は p ヒドロキシベンゾエート、  
又は 2 個の官能基 ( c ) を有する单一電化有機陰イオン ( O A ) として、  
3 ヒドロキシ 4 アミノベンゾールスルホネート、3 アミノ 4 ヒドロキシベンゾールスルホネート、3 ヒドロキシ 4 アミノベンゾールベンゾエート及び / 又は 3 アミノ 4 ヒドロキシベンゾエートが極めて特に有利である。

【 0 0 2 8 】

合成条件で有利に陰イオン ( A ) としてカルボネートを含有する、前記の特に有利な混合水酸化物では、イオン交換の際に、陰イオン ( A ) の有利に 15 モル % 以上、特に有利に 30 モル % 以上が、单一電荷の有機陰イオン ( O A ) に代えられる。  
20

【 0 0 2 9 】

正電荷無機粒子 ( A T ) の変性は、別々の方法で、本発明による被覆剤への加入混合の前に実施されることが有利であり、この際、この方法は特に有利に水性媒体中で実施される。単一電荷有機陰イオン ( O A ) で変性化の電気的に電荷された無機粒子 ( A T ) は、有利に 1 合成段階で製造される。そのようにして製造された粒子は、極めて僅かしか固有色を示さず、これは無色であることが有利である。

【 0 0 3 0 】

单一電荷の有機陰イオン ( O A ) で変性化の陽性電荷の粒子 ( A T ) は、合成段階で、  
30  
殊に陽イオン及び有機陰イオンの金属塩から製造され得る。この際、有利に单一電荷の有機陰イオン ( O A ) のアルカリ性水溶液中で、二価の陽イオン  $M^{2+}$  及び三価の陽イオン  $M^{3+}$  の塩の水性混合物を、所望の化学量論が調整されるまで装入させる。この添加は、有利に  $CO_2$  を含まない雰囲気中で、有利に不活性ガス雰囲気下に、例えば、窒素下に、攪拌しながら 10 ~ 100 の温度で、有利に室温で行われ、この際、水性反応混合物の pH 値は、有利にアルカリ性水酸化物、有利に  $NaOH$  の添加により、8 ~ 12、有利に 9 ~ 11 の範囲に保持される。金属塩の水性混合物の添加後に、生じた懸濁液を前記の温度で 0.1 ~ 10 日間、有利に 3 ~ 24 時間老化させ、生じた沈殿を、有利に遠心分離により分離させ、脱イオン水で数回洗浄する。その後に、精製した沈殿から、水を用いて、固体含量 5 ~ 50 質量 %、有利に 10 ~ 40 質量 % を有する、单一電荷の有機陰イオン ( O A ) で変性させた陽性電荷の粒子 ( A T ) の懸濁液を生成させる。  
40

【 0 0 3 1 】

そのように製造した、変性化陽性電荷の無機粒子 ( A T ) の懸濁液を、本発明による被覆剤の製法で、原則的に各相で、即ち、被覆剤の残余成分の添加前、添加の間及び / 又は添加後に加入混合させることができる。

【 0 0 3 2 】

通例、個々の層としてではなく積層として得られかつ使用される、変性化陽性電荷の無機粒子 ( A T ) として取得される層状複混合水酸化物の結晶化度は、選択される合成パラメーター、使用される陽イオンの種類、 $M^{2+}$  /  $M^{3+}$  陽イオンの比率及び使用される陰イオンの種類及び量に依存し、かつできるだけ大きな値を取り入れるべきである。  
50

## 【0033】

混合水酸化物相の結晶化度は、干渉性散乱領域の計算値として、相応するレントゲン回析線の分析から、例えば、Mg-Alをベースとする混合複水酸化物の場合には、反射[003]及び[110]が表示され得る。即ち、例えば、Eliseev et. al.は、検査されるMg-Alをベースとする混合複水酸化物の領域度の成長への熱的老化の影響を示し、かつこれを、<sup>27</sup>Al NMRスペクトルでの相応する信号の相対的強度を介して示される八面体配位のアルミニウムとしての混合水酸化物層への、なお現存する四面体配位アルミニウムの漸進的組込みによって説明している (Doklady Chemistry 387(2002), 777)。

## 【0034】

## 液晶水性調製剤 (WZ) の他の成分

10

液晶水性調製剤は、更にコートで常用の添加剤を有効量で含有することができる。即ち、液晶水性調製剤 (WZ) 中に、有利な無機粒子 (AT)、有利なポリエステル (PES) 及び被膜形成重合体 (FP)、殊に水に分散可能なポリウレタン (PUR) の他に、殊に水に混合可能な又は水溶性の溶剤が、(WZ) の不揮発成分に対して、40質量%まで、有利に30質量%まで、特に有利に20質量%までの割合で含有されていてよい。好適なコート添加剤の更なる例は、例えば、教科書Johan Bielemanの "Lackadditive", Verlag Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998に記載されている。

## 【0035】

## 液晶水性調製剤 (WZ) の製造

20

液晶水性調製剤 (WZ) は、先ず、変性化の電気的荷電の無機粒子 (AT) 以外の全ての調製剤成分を混合させることによって有利に製造される。生じた混合物中に、変性化の正電荷の無機粒子 (AT) 又は有利に、前記の方法により有利に製造された、変性化の電気的荷電の無機粒子 (AT) の懸濁液を、有利に懸濁液が一様に分散されるまで（これは光学的方法により、殊に視覚検査により鑑視される）攪拌下に装入させる。生じる混合物を、有利に10～50、有利に室温で、2～30分間、有利に5～20分間、超音波での攪拌下に、無機粒子AT製剤の微細な均一分散が達成されるまで処理し、この際、特に有利な1実施態様では、超音波源の先端を混合物中に浸漬させる。超音波処理の間に、混合物の温度は10～60Kほど上昇する。そのようにして製造された分散液を、有利に少なくとも12時間室温で攪拌下に老化させる。その後に、分散液を有利に水で、10～70質量%、有利に15～60質量%の固体含量に調整する。

30

## 【0036】

## 液晶水性調製剤 (WZ) の特性

調製剤 (WZ) は液晶特性を有する。これは、殊に交差偏光板下に、本発明による成分 (AT) の濃度に依存して等方相の他に存在し得る、複屈折位相を示す。複屈折位相の組織は、それがネマチック相に起因されるような組織と極めて等しい。

## 【0037】

本発明による水性調製剤の超小角X線散乱により、及びKryo-Bruechen (Kryo-REM) の走査型電子顕微鏡による画像スキャンによって、典型的なラメラ層構造を描くことができ、又はその平均層距離に関して第1順位の最高強度から特徴付けることができる。

## 【0038】

40

## 被膜形成の水に分散可能な重合体 (FP)

本発明による効果水性ベースコートは、液晶水性調製剤 (WZ) の他に、更なる成分として、効果水性ベースコートの不揮発成分に対して、水に分散可能な被膜形成重合体 (FP) 有利に5～80質量%、特に有利に10～60質量%を含有する。そのような水に分散可能な被膜形成重合体は、例えば、WO A 02/053658に記載され、この際、本発明では、有利に、前記のポリエステル (PES) と異なる水に分散可能なポリエステル、水に分散可能なポリアクリレート、水に分散可能なポリウレタン及び/又は水に分散可能なアクリル化ポリウレタンの群からの被膜形成重合体 (FP) が使用される。

## 【0039】

本発明の有利な1実施態様で、水に分散可能な被膜形成重合体 (FP) は、少なくとも

50

1種の水に分散可能なポリウレタン( PUR )を含有し、これは、ポリエステル構成要素( P E S B )の構成要素の全体に対して、1~40モル%、有利に2~35モル%、特に有利に5~30モル%の割合で前記の二官能モノマー単位を有する、特に有利に少なくとも1種のポリエステル構成要素( P E S B )を含有する。

【 0 0 4 0 】

本発明の意において、水に分散可能とは、ポリウレタン( PUR )が、水相で、平均粒径<500、有利に<200及び特に有利に<100nmを有する凝集体を形成する、又は分子的に分散して溶解していることを意味する。ポリウレタン( PUR )から成る凝集体の大きさは、自体公知の方法で、ポリウレタン( PUR )での親水基の導入によって調節され得る。

10

【 0 0 4 1 】

水に分散可能なポリウレタン( PUR )中に、その中和後に、ポリウレタン( PUR )が水中に安定して分散され得るように作用する、有利に陰イオン形成能力を有する基が組み込まれている。陰イオン形成能力を有する好適な基は、有利にカルボン酸残基である。陰イオン形成能力を有する基の中和のために、有利に同様にアンモニア、アミン及び/又はアミノアルコール、例えば、ジエチルアミン及びトリエチルアミン、ジメチルアミノエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モルホリン及び/又はN-アルキルモルホリンが使用される。

【 0 0 4 2 】

ポリウレタン( PUR )のポリエステル構成要素( P E S B )の二官能モノマー単位( D M E )は、官能基( G r )の間に12~70個の炭素原子を有する脂肪族スペーサー基( S P )を有する。ポリエステル構成要素( P E S B )の有利なスペーサー基( S P )及びモノマー単位( D M E )は、水に分散可能なポリエステル( P E S )の説明に示されている。

20

【 0 0 4 3 】

ポリエステル構成要素( P E S B )のモノマー単位( D M E )として、前記の規準を満たす二量体の脂肪アルコール及び/又は二量体のオレフィン系不飽和脂肪酸及び/又はその水素化誘導体、例えば、殊にFa. UnichemaのPripol(登録商標)系の二量体脂肪酸が極めて特に有利である。

【 0 0 4 4 】

30

更なる成分として、ポリウレタン( PUR )の有利なポリエステル構成要素( P E S B )は、場合により更なるモノマー単位の他に、有利に次のモノマー単位( M E n n )を含有する：

ポリエステル構成要素( P E S B )の構成要素の全体に対して、1~80モル%、有利に2~75モル%、特に有利に5~70モル%の割合で、2~12個の炭素原子を有する非分枝鎖の脂肪族及び/又は環状脂肪族ジオール( M E 1 1 )、例えば、殊にエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール及び/又は1,4-ジメチロールシクロヘキサン、特に有利に1,4-ブタンジオール及び/又は1,6-ヘキサンジオール。本発明の意における非分枝鎖とは、脂肪族及び/又は環状脂肪族炭素単位が他の脂肪族置換基を持たないことを意味する。

40

ポリエステル構成要素( P E S B )の構成要素の全体に対して、1~40モル%、有利に2~35モル%、特に有利に5~30モル%の割合で、4~12個の炭素原子を有する脂肪族、環状脂肪族及び/又は芳香族ジカルボン酸( M E 2 2 )、例えば、殊にテレヒドロフタル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オルトフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,2-シクロヘキサンジ酸、1,4-シクロヘキサンジ酸又はその無水物、特に有利にイソフタル酸。

【 0 0 4 5 】

モノマー単位( D M E )、( M E 1 1 )、( M E 2 2 )及び場合により他のモノマー単

50

位の反応は、一般に周知のポリエステル化学法により行なわれる。反応温度は、140～240、有利に150～200であることが有利である。特定の場合には、エステル化反応を触媒することが有利であり、この際、触媒として、例えば、テトラアルキルチタネート、亜鉛アルコキシレート又は錫アルコキシレート、ジアルキル錫オキシド又はジアルキル錫オキシドの有機塩が使用される。

#### 【0046】

水に分散可能なポリウレタン( PUR )は、有利に、ポリエステル構成要素( PESB )及び場合により他の、1ポリオール単位当たり少なくとも2個のヒドロキシル基を有する低分子及び/又は高分子ポリオールから構成され、これは有利に、ビスイソシアナト化合物及び/又はその混合物及び/又はその二量体、三量体又は四量体の付加体、例えば、殊にビウレット又はイソシアヌレート、例えば、有利にヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、TMXDI、4,4'メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、4,4'メチレンビス(フェニルイソシアネート)、1,3ビス(1イソシアナト1メチルエチル)ベンゾール)、特に有利にヘキサメチレンジイソシアネート及び/又はイソホロンジイソシアネート、及び陰イオン形成能力を有する化合物、例えば、殊に2,2ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸と反応してポリウレタンに変換される。ポリウレタン( PUR )は、ポリオール、有利にトリオール、特に有利に1,1,1トリス(ヒドロキシメチル)プロパンの配分使用によって分枝鎖構成されることが有利である。ポリウレタンの水分散可能性は、陰イオン形成能力を有する基の中和によって、有利にアミン、特に有利にジエタノールアミンを用いて達成され、この際、中和可能な基の全体に対して、中和度80～100%が有利である。

#### 【0047】

本発明のもう1つの実施態様では、被膜形成重合体( FP )、殊に水に分散可能なポリウレタン( PUR )は、例えば、既に水に分散可能なポリエステル( PES )で説明した架橋結合可能な官能基( a )を有する。ヒドロキシル基が特に有利であり、この際、DIN EN ISO 4629による被膜形成重合体( FP )のヒドロキシル価は、有利にKOH 0～200、有利に0～100mg/不揮発成分gであり、かつ殊に、DIN EN ISO 4629による水に分散可能なポリウレタン( PUR )のヒドロキシル価は、有利にKOH 0～50、有利に0～30mg/不揮発成分gである。

#### 【0048】

##### 効果水性ベースコートの効果顔料( EP )

効果顔料( EP )とは、表面被覆に特殊な装飾効果をもたらす全ての顔料が解される。効果顔料( EP )とは、例えば、車両塗装及び工業用塗装において又はインク製造及び着色剤製造において、常用可能な全ての効果付与顔料のことである。この種類の効果顔料( EP )の例は、純粋な金属顔料、例えば、アルミニウム顔料、鉄顔料又は銅顔料、干渉顔料、例えば、二酸化チタン被覆マイカ、酸化鉄被覆マイカ、混合酸化物被覆マイカ、金属酸化物被覆マイカ又は液晶顔料である。

#### 【0049】

本発明により、効果顔料( EP )として、薄片状の金属顔料、有利にアルミニウム顔料、例えば、殊にリーフィング顔料又はノンリーフィング顔料(これについて、BASF Handbuch Lackiertechnik, Seiten 164ff, Vincentz-Verlag, Hannover, 2002参照)、及び/又はマイカ顔料、干渉顔料及び真珠箔顔料(これについて、BASF Handbuch Lackiertechnik, Seiten 165ff, Vincentz-Verlag, Hannover, 2002参照)が有利である。

#### 【0050】

本発明による効果水性顔料中の効果顔料( EP )の含量は広汎に変化し得て、所望する効果顔料( EP )の不透明度に及び光学的効果の強度に依る。本発明による効果水性ベースコートは、有利に、効果水性ベースコートの不揮発成分に対して、効果顔料( EP )又は異なった効果顔料( EP )を含む混合物0.1～50質量%、有利に0.5～40質量%、特に有利に1～30質量%及び極めて特に有利に2～25質量%を含有する。

10

20

30

40

50

## 【0051】

## 効果水性ベースコートの他の成分

更に、本発明による水性ベースコートは、相補基として、被覆剤の硬化の際にポリエスチル( P E S )及び/又は被膜形成重合体( F P )の、殊にポリウレタン( P U R )の官能基( a )と共有結合の形成下に反応する、少なくとも2個の官能基( b )を有する架橋結合剤( V )を含有することができる。

## 【0052】

架橋結合剤( V )において、官能基( a )として特に有利なヒドロキシル基と反応する官能性の相補基が有利であり、この際、( b )は、場合により遮断されたポリイソシアネート基及び/又は場合によりアルコールと部分的又は完全にエーテル化しているメチロール基の群から有利に選択される。好適なポリイソシアネート及び好適なメチロール基含有成分の例は、例えば、E P A 1 1 9 2 2 0 0 に記載されている。10

## 【0053】

更に、本発明による水性調製剤は、常用のコート添加剤を有効量で含有することができる。即ち、例えば、公知量の更なる着色顔料及び常用の充填剤が被覆剤の成分であってよい。顔料及び/又は充填剤は有機又は無機化合物から成ってよく、例えば、E P A 1 1 9 2 2 0 0 に挙げられている。他の使用可能な添加剤は、例えば、他の結合剤、例えば、ポリウレタン又はポリアクリレート、殊にポリウレタン、UV吸収剤、ラジカル受容体、スリップ添加剤、重合抑制剤、消泡剤、乳化剤、湿潤剤、流展剤、被膜形成助剤、レオロジー調整添加剤及び有利に官能基( a )、( b )及び/又は後記の基( c )の反応のための触媒、及び官能基( a )、( b )及び/又は( c )のための付加的な架橋結合剤である。好適なコート添加剤の更なる例は、例えば、Johan Bielemanの教本 "Lackadditive", Verlag Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998に記載されている。20

## 【0054】

本発明による効果水性ベースコートの製造及び塗装及び生じるベースコート層の特性評価

本発明による効果水性ベースコートの製造は、コート分野で常用かつ公知の全方法により、好適な混合攪拌機、例えば、攪拌釜、溶解機又はウルトラタラックス中で行なわれ得る。水性調製剤( W Z )を有利に前以って装入させ、水に分散可能な被膜形成重合体( F P )、効果顔料( E P )及び場合により前記の更なる成分を攪拌下に添加する。本発明による効果水性ベースコートを、有利に水で、有利に5~50質量%、特に有利に10~45質量%、殊に20~40質量%の固体含量に調整する。30

## 【0055】

生じる本発明による効果水性ベースコート、殊に、効果顔料( E P )の添加前の、水性調製剤( W Z )及び被膜形成重合体( F P )を含む混合物から成る前駆体は、同様に液晶特性を有する。

## 【0056】

本発明による効果水性ベースコートは、ベースコート層の形成のために、生じる層中の揮発成分を除去するための熱処理後に、乾燥層厚が5~50μm、有利に6~40μm、特に有利に7~30μm、殊に8~25μmであるような湿潤被膜厚で塗装されることが有利である。本発明による効果水性ベースコートの塗装は、常用の塗装法で、例えば、スプレー、ナイフ塗装、はけ塗り、注入、浸漬又はローラー塗りによって行なわれ得る。スプレー塗装法を適用する場合には、圧縮空気スプレー、エアーレススプレー、高回転スプレー及び静電的スプレー塗装( E S T A )が有利である。40

## 【0057】

本発明による効果水性ベースコートの塗装は、通例、最高70~80°の温度で実施され、従って、好適な塗装粘度は、短時間に作用する熱的負荷で被覆剤の変化又は損傷及びその場合により再加工すべきオーバースプレーが生じることなく達成され得る。

## 【0058】

本発明による効果水性ベースコートからの塗装層の有利な熱処理は、自体公知の方法で50

、例えば、空気循環炉中の加熱又は赤外線ランプの照射によって行なわれる。熱硬化は、80～180、有利に100～160の温度で、1分間～2時間、有利に2分間～1時間、特に有利に10～45分間行なわれることが有利である。熱的に強い負荷能力を有する支持体、例えば、金属が使用される場合には、熱処理は、180以上の温度でも実施され得る。しかし一般に、160～180の温度を超えないことが推奨される。これに対して、熱的に最大限までしか負荷能力を持たない支持体、例えば、プラスチックが使用される場合には、硬化過程に必要な温度及び時間は、この最大限に決めるべきである。熱硬化は、30秒間～2時間、有利に1分間～1時間、殊に2～30分間の一定の静止時間後に行なわれ得る。静止時間は、殊に塗装されたベースコート層の流展のため及びガス抜きのため又は揮発成分、例えば、溶剤又は水の蒸発のために役立てる。静止時間は、この際、塗装層の損傷又は変化、例えば、時期尚早の完全な架橋結合が生じない限り、80までの高められた温度の使用を通じて支持されかつ短縮され得る。

#### 【0059】

本発明による効果水性ベースコートは、自動車系塗装、自動車修繕塗装及び工業的塗装、殊に金属コイル被覆（コイルコーティング（Coil Coating））の範囲での多数の使用に好適である。

#### 【0060】

本発明による効果水性ベースコートは、金属支持体及び／又はプラスチック支持体上のOEM層構造におけるベースコート層として有利に使用され、これは、金属支持体では、支持体から見て、電解的析出の腐食保護層、有利に陰極析出層、その上に塗装された中塗層及び中塗層の上に塗装された上塗層から成り、この上塗層は本発明による効果水性ベースコート及び最終的なクリアコートから構成されている。この際、電気浸漬コート、殊に陰極浸漬コートは、サーフェイサーワーク塗装の前に有利に硬化される。次の段階で、サーフェイサーワークが塗装され、形成された中塗層は硬化されることが有利である。その後に、更なる2段階で、先ず本発明による効果水性ベースコート及び最後にクリアコートが塗装される。この際、有利な1方法では、第一段階で本発明による効果水性ベースコートを塗装し、かつ1～30分間、有利に2～25分間、20～90、有利に室温～85の温度で曝気させ、かつ次の段階でクリアコート、有利に2成分クリアコートを上塗させ、この際、ベースコート及びクリアコートと一緒に硬化させる。

#### 【0061】

本発明のもう1つの実施態様では、中塗層を、本発明による効果水性ベースコートを含む層の塗装前に、1～30分間、有利に2～20分間、40～90、有利に50～85の温度で曝気させる。その後に、中塗層、ベースコート層及びクリアコート層と一緒に硬化させる。

#### 【0062】

そのように製造されたOEM層構造は、スメクタイト含有ベースコートを有するOEM層構造に比べて、ベースコート層の明らかに高められた角度依存反射特性（輝度）を示す。この際、輝度 $L^*$ は、角度依存的に分光光度計で測定される。小さい視野角での輝度対大きな視野角での輝度の比率（Flop）は、スメクタイト含有ベースコートの突出した値に相応する値を有する。本発明による効果水性ベースコートで製造した被覆物は、この突出した特性のほかに、特徴的な耐湿性、中塗層及び殊にクリアコート層への特徴的な接着性及び硬化後の特徴的な固有色安定性を有する。更に、本発明による効果水性ベースコートを用いて、比較的低い焼成温度及び良好な上塗外観を有する被覆物が実現可能である。

#### 【0063】

次の例につき、本発明を詳説する。

#### 【0064】

例

例1：本発明によるポリエステル（PES）の水性分散液の合成

アンカー攪拌機、窒素導入口、還流冷却機及び蒸留ブリッジを備えた反応器中に、1,6ヘキサンジオール10.511g、2,2ジメチル1,3プロパンジオール9

10

20

30

40

50

. 977 g、シクロヘキサン 1, 2 ジカルボン酸アンヒドリド 6.329 g、二量体の脂肪酸 (Pripol (登録商標) 1012, Firma Unichema, 二量体含量少なくとも 97 質量%、三量体含量高々 1 質量%、モノマー含量高々痕跡量) 23.410 g 及びシクロヘキサン 0.806 g を装入させる。反応器内容物を、窒素雰囲気中攪拌下に、反応混合物がDIN EN ISO 3682による酸価 KOH 8 ~ 12 mg / 不揮発成分 g 及び粘度 3.7 ~ 4.2 dPas (Fa. ICIのコーンプレート粘度計中 23 で 2 ブトキシエタノール中の反応混合物の 80 質量% 溶液として測定) を有するまで、220 に加熱する。その後に、シクロヘキサンを溜去させ、反応混合物を 160 に冷却させる。

## 【0065】

その後に、反応混合物に、1, 2, 4 ベンゾールトリカルボン酸アンヒドリド 10.511 g を添加し、160 に加熱し、生じるポリエステルがDIN EN ISO 3682による酸価 KOH 38 mg / 不揮発成分 g、DIN EN ISO 4629によるヒドロキシル価 KOH 81 mg / 不揮発成分 g、質量平均分子量 M<sub>w</sub> 約 19000 ダルトン (規格DIN 55672-1~ -3 により、ゲル透過クロマトグラフィーによって標準としてポリスチロールを用いて測定) 及び粘度 5.0 ~ 5.5 dPas (Fa. ICIのコーンプレート粘度計中 23 で 2 ブトキシエタノール中の反応混合物の 50 質量% 溶液として測定) を有するまでこの温度で保持する。

## 【0066】

反応混合物を 130 に冷却させ、N, N デメチルアミノ 2 エタノール 2.369 g を添加する。更に 95 への冷却後に、脱イオン水 17.041 g 及び 2 ブトキシエタノール 19.046 g を添加する。生じる分散液を更に N, N デメチルアミノ 2 エタノール及び脱イオン水の添加により、pH 値 7.4 ~ 7.8 及び不揮発成分 60 質量% に調整する。

## 【0067】

例 2：本発明によるポリウレタン (PUR) の水性分散液の合成  
アンカー攪拌機、窒素導入口、還流冷却機及び蒸留ブリッジを備えた反応器中に、1, 6 ヘキサンジオール 30 g、ベンゾール 1, 3 ジカルボン酸 16 g、オリゴマーの脂肪酸 (Pripol (登録商標) 1012, Firma Uniqema, 二量体含量少なくとも 97 質量%、三量体含量高々 1 質量%、モノマー含量高々痕跡量) 54 g 及びキシロール 0.9 g を装入させる。反応器内容物を、窒素雰囲気中攪拌下に、反応混合物がDIN EN ISO 3682による酸価 KOH 4 mg 以下 / 不揮発成分 g 及び粘度 11 ~ 17 dPas (Fa. ICIのコーンプレート粘度計中 50 で測定) を有するまで 230 に加熱する。生じるポリエステル溶液は、不揮発成分 73 質量% を有する。

## 【0068】

アンカー攪拌機、窒素導入口、還流冷却機及び蒸留ブリッジを備えたもう 1 つの反応器中に、前記のポリエステル溶液 21.007 g、2, 2 デメチル 1, 3 プロパンジオール 0.205 g、2, 2 ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 1.252 g、2 ブタノン 5.745 g 及び 3 イソシアナトメチル 3, 3, 5 トリメチルシクロヘキシルイソシアネート 5.745 g を装入させる。反応器内容物を窒素雰囲気中攪拌下に、反応混合物が、N メチルピロリドン中 2 : 1 希釀物として、イソシアネート含量 0.8 ~ 1.1 質量% 及び粘度 5 ~ 7 dPas (Fa. ICIのコーンプレート粘度計中 23 で測定した) を有するまで 82 に加熱する。その後に、反応混合物に 1, 1, 1 トリス (ヒドロキシメチル) プロパン 0.554 g を添加し、82 に加熱し、かつ反応混合物が N メチルピロリドン中 1 : 1 希釀物としてイソシアネート含量 0.3 質量% 以下及び粘度 12 ~ 13 dPas (Fa. ICIのコーンプレート粘度計中 23 で測定した) を有するまでこの温度で保持する。反応混合物を 2 ブトキシエタノール 5.365 g で希釀し、N, N デメチルアミノ 2 エタノール 0.639 g を添加する。生じる混合物を脱イオン水 60 g 中に入れ、この際、温度を 80 で保持する。その後に、2 ブトキシエタノールを、反応混合物に対して、0.25 質量% 以下の残留含量になるまで溜去させる。生じる分散液を更に N, N デメチルアミノ 2 エタノール及び脱イオン水の添加によ

10

20

30

40

50

り、pH値7.2～7.4及び不揮発成分27質量%に調整する。

【0069】

例3：ハイドロタルサイトの合成及び変性化

4 アミノベンゾールスルホン酸(4absa)の0.21モル水溶液に、ZnCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O(0.52モル)及びAlCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O(0.26モル)を含む水性混合物を、室温で窒素雰囲気及び持続的攪拌下に3時間に渡って添加する。この際、pH値を、3モルのNaOH溶液の添加によりpH=9で一定に保持する。金属塩の水性混合物の添加後に、生じる懸濁液を室温で3時間老化させる。生じる沈殿を遠心分離によって分離し、脱イオン水で4回洗浄する。

【0070】

生じる白色反応生成物Zn<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>(4absa)・2H<sub>2</sub>Oの懸濁液(LDH懸濁液)は、固体含量27.1質量%及びpH値9を有する。

【0071】

例4：本発明による効果水性ベースコートの前駆体の製法

液晶水性調製剤(WZ)の製造のために、製造例3によって製造したハイドロタルサイト懸濁液13.5gを、攪拌下に、脱イオン水9.0gで希釈した製造例1によるポリエステル水性分散液(PES)15.0gを含む混合物中に室温で装入させ、かつ12時間攪拌する。液晶調製剤でしばしば観察されるシュリーレンを有する粘稠性の白色分散液が生じる。

【0072】

交差偏光下に、ネマチック液晶の複屈折相が、等方性の非複屈折相のほかに検知可能である。超小角X線散乱は、ラメラ構造に典型的であるような最大強度を示す。散乱ベクトル $q \sim 0.085 [1/nm]$ (シンクロトロン放射光研究所HASYLAB, DORIS, BW4, DESY, Hamburgで測定した、波長=1.38nmの放射線について)での第1順位の最大強度は75nmの中間層間隔に相応する。

【0073】

その後に、液晶水性調製剤(WZ)に、製造例2によるポリウレタン水性分散液(PUR)85.0gを被膜形成重合体(FP)として攪拌下に添加する。各々分散液に対して、ポリエステル(PES)7.4質量%、ポリウレタン(PUR)18.7質量%、2ブトキシエタノール6.4質量%及びハイドロタルサイト3.0質量%を含有する、保存可能なミルク状低粘性分散液が生じる。小角X線散乱は、ラメラ構造に典型的であるような最大強度を示す。散乱ベクトル $q \sim 0.30 [1/nm]$ (波長=0.154nmのCuK放射線について)での第1順位の最大強度は21nmの中間層間隔に相応する。交差偏光下に、複屈折相は検知不可能である。液体被膜の加熱相(100で5分間)後に、なお未だ均一の相は、交差偏光フィルター及び暴光パラメーターの同一調整下に、高められた強度を有する。

【0074】

例5(比較例)：スメクタイト成分を有するPES/PUR分散液の製造

製造例1によるポリエステル水性分散液(PES)15.0gに、製造例2によるポリウレタン水性分散液(PUR)85.0gを攪拌下に混合させる。その後に、混合物に対して、合成のスメクタイト化合物(Fa. LaPorteのLaponite登録商標)RD)3質量%及び混合物に対して、ポリプロピレングリコール(Fa. BASFのPluriol P600)3質量%を含む混合物20.0gを攪拌下に添加させる。澄明な無定形の分散液が生じる。

【0075】

例6及び7(比較例)：効果顔料含有の水性ベースコートの製造、その塗装及びその特性

例6(本発明による)及び7(比較例)による効果水性ベースコートの製造のために、例4による調製剤(WZ)中に及び例5(比較例)による分散液中に、二酸化チタンで被覆したマイカ含量(Fa. BASF SEのExterior Mearin Fine Pearl)5.0gを加入攪拌する。

10

20

30

40

50

## 【0076】

OEMコート構造を有する試料の製造のために、Fa. Chemetallの陰極浸漬コートを施した予備処理鋼製パネル（鋼製パネルの厚さ：750 μm、陰極浸漬コートの厚さ21+/-2 μm）を使用する。

## 【0077】

この鋼製パネルに、商慣習の黒色サーフェイサーコート（Fa. BASF Coatings AGのFU 43-9000）を塗装し、145°で20分間硬化させる。生じる中塗層の乾燥層厚は、25+/-2 μmである。

## 【0078】

黒色サーフェイサーコートを被覆した鋼製パネル上に、例6（本発明による）及び7（比較例）による効果水性ベースコートを、自動スプレー塗装により塗装し、この際、Fa. Koehneのスプレー装置を使用する。生じる水性ベースコート層を、室温で10分間暴気させ、その後に80°で10分間乾燥させる。生じる水性ベースコート層の乾燥層厚は、20+/-5 μmである。

## 【0079】

水性ベースコートを被覆した鋼製パネル上に、商慣習の2成分クリアコート（Fa. BASF Coatings AGのFF99-0140及びSC29-0199）を、スプレー塗装により塗装する。生じるクリアコート層を室温で10分間乾燥させる。引き続いて、140°で20分間硬化させる。生じるクリアコート層の乾燥層厚は、45+/-5 μmである。

## 【0080】

そのように被覆した鋼製パネルで、分光光度計（Fa. X-RiteのMA 68 II）を用いて、角依存的に5観察角度で、次の表1に示されている輝度L1\*～L5\*を測定する。

## 【0081】

表1：本発明による例6による効果水性ベースコート及び例7（比較）による効果水性ベースコートを含む層の輝度Ln\*

## 【表1】

被覆物	例6による	例7による（比較）
	例4による効果水性ベースコート	例5による効果水性ベースコート（比較）
角度（度）	輝度(L*)	輝度(L*)
15	101,8	90,7
25	84,6	72,4
45	57,7	48,0
75	42,6	35,1
115	38,6	31,6

## 【0082】

測定データは、例7による公知技術水準のスメクタイト含有水性ベースコートを含む層を有する構造に比べて、例6による本発明による効果水性ベースコートを含む層を有する構造の明らかに改善された輝度を示す。トップ効果、輝度値L5\*（115°の角度で）対L1\*（15°の角度で）の比率L5\*/L1\*では、例6による本発明による効果水性ベースコートは、例7による公知技術水準によるスメクタイト含有水性ベースコートに等しい。

10

20

30

40

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 9 D 167/03	(2006.01) C 0 9 D 167/03
C 0 9 D 175/06	(2006.01) C 0 9 D 175/06
C 0 9 D 5/00	(2006.01) C 0 9 D 5/00 D
C 0 9 D 5/29	(2006.01) C 0 9 D 5/29

(73)特許権者 510133942

ユニヴェルシテ プレーズ パスカル  
 Universite Blaise Pascal  
 フランス国 クレルモン-フェラン アヴェニュ カルノ 34  
 34, avenue Carnot, F-63000 Clermont-Ferrand,  
 France

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100167852

弁理士 宮城 康史

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 ホルスト ヒンツェ-ブリューニング

ドイツ連邦共和国 ミュンスター トーマス-マン-ヴェーク 9

(72)発明者 ハンス-ペーター シュタイナー

ドイツ連邦共和国 ゼンデンホアスト テメンカンプ 1 アー

(72)発明者 ファブリス ルルー

フランス国 ル サンドル リュ デュルシィ セプタンブル 23

(72)発明者 アンヌ-リーズ トルティエ-テュイリエ

フランス国 クレルモン-フェラン リュ ド ブランザ 40

(72)発明者 トーマス シュティンブリング

フランス国 クレルモン-フェラン リュ デ ヌフ ソレユ 23

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 特表平09-506138 (JP, A)

特開平08-060096 (JP, A)

特表2003-503196 (JP, A)

特開2006-257328 (JP, A)  
特表2005-515230 (JP, A)  
特開平05-311100 (JP, A)  
特開2003-327916 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 201/00  
C09D 5/00  
C09D 5/02  
C09D 7/12  
C09D 167/00  
C09D 167/02  
C09D 167/03  
C09D 175/06  
C09D 5/29