(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0014396
(43) 공개일자 2014년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/06 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C01F 7/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7029858
(22) 출원일자(국제) 2010년03월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년12월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/001420
(87) 국제공개번호 WO 2010/130312
국제공개일자 2010년11월18일
(30) 우선권주장
10 2009 021 070.9 2009년05월13일 독일(DE)

(71) 출원인
바스프 코팅스 게엠베하
독일 데-48165 뮌스터 글라수리트스트라쎄 1
유니버시트 블레즈 파스칼
프랑스 에프-63000 클레르몽 페랑 애비뉴 카르노 34
(72) 발명자
힌체-브루어닝, 호르스트
독일 48165 뮌스터 토마스-만-베크 9
슈타이너, 한스-피터
독일 48324 젠덴호르스트 테멘캄프 1아
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **내충격성 층을 형성시키기 위한 코팅제**

(57) 요 약

본 발명은 수성 코팅 조성물을 기준으로 1 중량% 내지 99 중량% 비율의 적어도 하나의 액정 수성 제조물(WZ), 적어도 하나의 막-형성 폴리머(FP), 및 적어도 하나의 가교제(V)를 포함하는 수성 코팅 조성물에 관한 것으로서, 여기서 액정 수성 제조물(WZ)은, 바람직하게 하나 이상의 가교 가능한 반응성 작용기(a)를 함유하고, 작용기(Gr) 사이에 12개 내지 70개의 탄소 원자의 지방족 스페이서 기(SP)를 갖는 이작용성 모노머 단위(DME)를 폴리에스테르 구성 단위 전체를 기준으로 7 내지 50 mol% 비율로 사용하여 제조된, 수성 제조물(WZ)의 비휘발성물 분획을 기준으로 10 중량% 내지 99.9 중량%의 적어도 하나의 수분산성 폴리에스테르(PES), 및 수성 제조물(WZ)의 비휘발성물 분획을 기준으로 0.1 중량% 내지 30 중량%의, 층 형태의 양으로 하전된 무기 입자(AT)를 포함하는, 수성 코팅 조성물에 관한 것이다. 상기 무기 입자(AT)에 대하여, 추가로 삽입 가능하지 않은 개개의 층들이 50 초과의 평균 층 두께(d)에 대한 평균 층 직경(D)의 비 D/d를 가지고 무기 입자(AT)의 전하가 1가로 하전된 유기 음이온(OA)에 의해 일부 또는 전부 상쇄된다.

(72) 발명자

르루, 파브리스

프랑스 에프-63670 레 상드레 루 둘시 쎕떵브흐 23

트루티어-투일레즈, 안네- 리세

프랑스 에프-63100 클레르몽-페랑 루 데 블랑자트 40

스팀플링, 토마스

프랑스 에프-63000 클레르몽-페랑 루 데 네프 솔레일 23

특허청구의 범위

청구항 1

수성 코팅 조성물을 기준으로 1 중량% 내지 95 중량% 비율의 하나 이상의 액정 수성 제조물(WZ),

하나 이상의 막-형성 폴리머(FP), 및

하나 이상의 가교제(V)를 포함하는 수성 코팅 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 액정 수성 제조물(WZ)이,

바람직하게 하나 이상의 가교 가능한 반응성 작용기(a)를 함유하고, 작용기(Gr) 사이에 12개 내지 70개의 탄소 원자의 지방족 스페이서 기(SP)를 갖는 이작용성 모노머 단위(DME)를 폴리에스테르 구성 단위 전체를 기준으로 7 내지 50 mol% 비율로 사용하여 제조된, 수성 제조물(WZ)의 비휘발성물 분획을 기준으로 10 중량% 내지 99.9 중량%의 하나 이상의 수분산성 폴리에스테르(PES), 및

수성 제조물(WZ)의 비휘발성물 분획을 기준으로 0.1 중량% 내지 30 중량%의, 층 형태의 양으로 하전된 무기 입자(AT)를 포함하며,

여기서 상기 무기 입자(AT)의 추가로 삽입 가능하지 않은 개개의 층들이 50 초과의 평균 층 두께(d)에 대한 평균 층 직경(D)의 비 D/d를 가지고 무기 입자(AT)의 전하가 1가로 하전된 유기 음이온(OA)에 의해 일부 또는 전부 상쇄되는, 수성 코팅 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서, 수분산성 폴리에스테르(PES)가 모노머 단위(DME) 이외에, 추가 구성 단위로서,

(ME1): 수분산성 폴리에스테르(PES)의 구성 단위 전체를 기준으로 1 내지 40 mol%의, 2개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 비분지된 지방족 및/또는 지환족 디올,

(ME2): 수분산성 폴리에스테르(PES)의 구성 단위 전체를 기준으로 1 내지 50 mol%의, 4개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 분지된 지방족 및/또는 지환족 디올,

(ME3): 임의적으로, 수분산성 폴리에스테르(PES)의 구성 단위 전체를 기준으로 0 내지 30 mol%의, 4개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 분지된 지방족, 지환족 및/또는 방향족 디카복실산, 및

(ME4): 임의적으로, 수분산성 폴리에스테르(PES)의 구성 단위 전체를 기준으로 0 내지 40 mol%의, 3개 이상의 카복실산 기를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 방향족 폴리카복실산을 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 막-형성 폴리머(FP)가 구성 단위로서 이작용성 모노머 단위(DME)를 포함한 폴리에스테르 구성 단위(PESB)를 포함한 하나 이상의 수분산성 폴리우레탄(PUR)을 포함하는 수성 코팅 조성물.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 가교제(V)가, 코팅 조성물이 경화될 때, 폴리에스테르(PES) 및/또는 막-형성 폴리머(FP)의 작용기(a)와 반응하여 공유 결합을 형성시키는 두 개 이상의 가교 가능한 작용기(b)를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 입자(AT)가 하나 이상의, 하기 화학식의 혼합된 히드록사이드를 포함하는 수성 코팅 조성물:

$$(M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2)(A_{x/y}^{y-})\cdot nH_2O$$

상기 식에서, M^{2+}는 2가 양이온이며, M^{3+}는 3가 양이온이며, (A)는 원자가 y를 갖는 음이온이며, 음이온(A) 중 일부 또는 전부는 1가로 하전된(singly charged) 유기 음이온(OA)으로 대체된다.

청구항 7

제 6항에 있어서, 유기 음이온(OA)이 음이온성 기(AG)로서 카복실산 기, 설폰산 기 및/또는 포스폰산 기를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 8

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 유기 음이온(OA)이 음이온성 기(AG) 이외에 히드록실, 에폭시 및/또는 아미노 기의 군으로부터 선택된 추가 작용기(c)를 함유하는 수성 코팅 조성물.

청구항 9

OEM 코트 시스템에서 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 수성 코팅 조성물의 용도.

청구항 10

프라이머 코트, 서페이서 코트, 베이스코트, 및 클리어코트로 이루어진 OEM 코트 시스템으로서, 코트 중 하나 이상이 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 수성 코팅 조성물을 포함하는 OEM 코트 시스템.

명 세 서

배 경 기 술

[0001] 금속 기판 상에 스톤칩-저항 코팅의 제공은 자동차 제작 분야에서 특히 중요하다. 서페이서 또는 안티스톤칩 프라이머는 여러 요건들을 갖추어야 한다. 이에 따라, 경화 후 서페이서 코트는 특히 다수의 충격에 대해 높은 수준의 스톤칩 저항을 제공함과 동시에 프라이머, 보다 특히 음극 전기코트, 및 베이스코트에 대한 효과적인 접착력을 제공하고, 약 20 내지 35 ㎛의 코트 두께에서 양호한 충전 성질(기판의 구조의 마스킹), 및 최종 클리어코트에 대한 양호한 외형을 제공해야 한다. 또한, 적합한 코팅 물질은 특히 환경적 이유로 바람직하게 낮은 유기 용매 함량을 가지거나 유기 용매가 거의 존재하지 않아야 한다. 서페이서용 코팅 조성물은 공지된 것으로 예를 들어 EP-A 0 788 523호 및 EP-A-1 192 200호에 기재되어 있다. 상기 문헌에서는 특히 비교적 낮은 코트 두께에서 스톤칩 저항을 확보하도록 의도된 서페이서용 결합제로서 수-희석 가능한 폴리우레탄이 기재되어 있다. 종래 기술의 서페이서가 생산-라인 자동차 피니싱에서 사용되는 OEM 코트 시스템(음극 전기코트/서페이서/베이스코트/클리어코트)에서 스톤칩 시험에 대해 수행될 때, 양호한 스톤칩 저항, 다시 말해서 비교적 적은 수의 결함에도 불구하고, OEM 코트 시스템에서의 조절되지 않은 크랙 확대, 및 금속과 전기코트 사이의 경계에서의 후속 박리의 결과로서 보호되지 않은 금속 기판이 노출되는 코팅 필름에서 결점이 존재한다.

[0002] WO-A-01/04050호에는 양호한 배리어 성질을 갖는 수성 코팅 조성물용 무기 음이온성 또는 양이온성 적층 충전제가 기재되어 있는데, 이는 충전제에서의 층들 간의 거리를 넓히기 위하여 유기 화합물로 개질되며, 상기 화합물은 적어도 4개의 원자에 의해 분리된 적어도 두 개의 이온 기를 갖는다. 사용되는 양이온성 충전제는, 혼합된 히드록사이드, 특히 히드로탈시트 타입일 수 있다. WO-A-01/04050호에 기재된 코팅 조성물은 가스 및 액체에 대한 매우 양호한 배리어 성질을 갖는 코팅을 위해 사용되며, 이러한 충전제는 경화 작업에 영향을 미치지 않도록 의도된다. WO-A-01/04050호에 기재된 코팅 조성물은 OEM 코트 시스템에 사용하는데 단지 제한된 적합성을 갖는데, 왜냐하면 도포된 코트에서 유기 개질제의 여러 전하가 높은 국소적 전하 밀도를 발생시켜, 경화된 코트의 흡습성을 거시적으로 증가시키고, 그 결과 코트의 결로 저항에 대해 악영향을 미치기 때문이다. OEM 노트 시스템에서 충격 노출 후 결함을 개선시키기 위한, 특히 노출된 기판의 표면적을 감소시키기 위한 코팅 조성물의 사용이 기재되어 있지 않다.

[0003] WO-A-2007/065861호에는 히드록사이드, 보다 특히 히드로탈시트 타입이 기재되어 있으며, 여기서 이는 반대이온으로서 적어도 8개의 탄소 원자를 갖는 적어도 2개의 음이온을 함유하며, 이러한 음이온은 예를 들어 히드록실, 아미노 또는 에폭시드 기와 같은 추가 작용기를 함유하는 것이 가능하다. 이에 따라 개질된 소수성 히드로탈시트는 폴리머, 특히 고무형 폴리머를 위한 삽입 가능한 충전제로서 사용하기 위한 것으로 기재되어 있다. 코팅 조성물에서 히드로탈시트의 사용은 WO-A-2007/065861호에 개괄적으로 기재되어 있다. 소수성 히드로탈시트는

OEM 코트 시스템을 위한 수성 코팅 조성물에 사용하는데 있어 단지 제한된 적합성을 갖는데, 왜냐하면, 분자 수준에서 바람직하게 수분산성 결합제와의 이의 혼화성이 불량하기 때문이다. OEM 코트 시스템에서 충격 노출 후 결합을 개선시키기 위한, 특히 노출된 기판의 표면적을 감소시키기 위한 코팅 조성물의 사용은 WO-A-2007/065861호에 기재되어 있지 않다.

발명의 내용

[0004] **과제 및 해법**

[0005] 종래 기술을 고려하여, 본 발명에 의해 다루어지는 과제는 금속과 음극 전기코트 사이의 경계에서 OEM 코트 어셈블리의 박리의 현저한 감소, 및 이에 따른 충격 노출 후 노출된 기판의 표면적의 현저한 감소와 함께, "현저하게" 개선된 결함 시나리오(blemish scenario)를 갖는, 환경적으로 유리한 수성 코팅 물질을 기반으로 한 스톤칩-저항 코팅을 제공하기 위한 것이다. 또한, 이러한 스톤칩 저항 코팅은 물을 흡수하는 것에 대한 낮은 경향, 코트가 경화될 때 변색에 대한 낮은 경향을 나타내야 한다.

[0006] 수성 코팅 조성물이 발견되었는데, 이는 놀랍게도 이러한 문제점들을 해소하며, 이러한 수성 코팅 조성물은 수성 코팅 조성물을 기준으로 1 중량% 내지 99 중량% 비율의 액정 수성 제조물(WZ)를 포함하고, 또한 가교제(V)를 포함하는데, 상기 액정 수성 제조물(WZ)은 적어도 하나의 가교 가능한 반응성 작용기(a)를 함유하고 작용기 사이에 12개 내지 70개의 지방족 스페이서 기(SP)를 갖는 이작용성 모노머 단위(DME)를 폴리에스테르 구성 성분 전체를 기준으로 7 내지 50 mol%의 비율로 사용하여 제조된, (WZ)의 비휘발성 분획을 기준으로 바람직하게 10 중량% 내지 99.9 중량%의 적어도 하나의 수분산성 폴리에스테르(PES), 및 (WZ)의 비휘발성 분획을 기준으로 0.1 중량% 내지 30 중량%의 층 형태의 양으로 하전된 무기 입자(AT)를 함유하며, 여기서 상기 무기 입자(AT)의 추가로 삽입 가능하지 않은 개개 층들은 50 초과의 평균 층 두께(d)에 대한 평균 층 직경(D)의 비 D/d를 가지며 무기 입자(AT)의 전하는 1가로 하전된 유기 음이온(OA)에 의해 적어도 일부 상쇄된다. 추가 성분으로서, 본 발명의 수성 코팅 조성물은 적어도 하나의 막-형성, 바람직하게 수분산성 폴리머(FP), 바람직하게 수분산성 폴리우레탄(PUR)을 포함하며, 이는 특히 바람직하게 이작용성 모노머 단위(DME)를 갖는 적어도 하나의 수분산성 폴리에스테르 구성 단위(PESB)를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] **액정 수성 제조물(WZ)**

[0008] 본 발명의 수성 코팅 조성물은 액정 수성 제조물(WZ)을, 수성 베이스코트 물질을 기준으로 1 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게 5 중량% 내지 95 중량%의 비율로 포함한다. 액정 수성 제조물(WZ)은 적어도 하나의 가교 가능한 반응성 작용기(a)를 함유하고 작용기들 사이에 12개 내지 70개의 탄소 원자의 지방족 스페이서 기(SP)를 갖는 이작용성 모노머 단위(DME)를 폴리에스테르 구성 단위 전체를 기준으로 7 내지 50 mol%의 비율로 함유하는, 수성 제조물(WZ)의 비휘발성물 비율을 기준으로 바람직하게 10 중량% 내지 99.9 중량%, 바람직하게 15 중량% 내지 95 중량%의 적어도 하나의 수분산성 폴리에스테르(PES), 및 (WZ)의 비휘발성물 분획을 기준으로 0.1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게 1 중량% 내지 20 중량%의, 층 형태의 양으로 하전된 무기 입자(AT)를 포함하며, 여기서 상기 무기 입자(AT)의 추가로 삽입 가능하지 않은 개개의 층들은 50 초과의 평균 층 두께(d)에 대한 평균 층 직경(D)의 비 D/d를 가지며 무기 입자(AT)의 전하는 1가로 하전된 유기 음이온(OA)에 의해 적어도 일부 상쇄된다.

[0009] **수분산성 폴리에스테르(PES)**

[0010] 바람직하게, 액정 수성 제조물(WZ)은 작용기들 사이에 12개 내지 70개의 탄소 원자의 지방족 스페이서 기(SP)를 갖는 이작용성 모노머 단위(DME)를 전체 폴리에스테르 구성 단위를 기준으로 7 내지 50 mol% 비율로 사용함으로써 제조되고 바람직하게 적어도 하나의 가교 가능한 반응성 작용기(a)를 함유하는, 비휘발성물 분획(WZ)을 기준으로 10 중량% 내지 99.9 중량%, 바람직하게 15 중량% 내지 95 중량%의 적어도 하나의 수분산성 폴리에스테(PES)를 포함한다.

[0011] 본 발명의 목적을 위한 수분산성은 수성 상의 폴리에스테르(PES)가 500 nm 미만, 바람직하게 200 nm 미만, 더욱 바람직하게 100 nm 미만의 평균 입자 직경을 갖는 응집물을 형성하거나, 분자적으로 용해됨을 의미한다. 폴리에스테르(PES)로 이루어진 응집물의 크기는 통상적인 방식으로 폴리에스테르(PES) 상에 친수성 기를 도입함으로써 조절될 수 있다.

[0012] 수분산성 폴리에스테르(PES)는 바람직하게 음이온을 형성시킬 수 있고 중화 이후에, 폴리에스테르(PES)가 수중에서 안정하게 분산될 수 있게 하는 기를 포함한다. 음이온의 형성시킬 수 있는 적합한 기는 바람직하게 카복실산 기이다. 음이온을 형성시킬 수 있는 기를 중화시키기 위하여, 마찬가지로 암모니아, 아민 및/또는 아미노알코올, 예를 들어 디에틸아민 및 트리에틸아민, 디메틸아미노에탄올아민, 디이소프로판올아민, 모르폴린 및/또는 N-알킬모르폴린을 사용하는 것이 바람직하다.

[0013] 수분산성 폴리에스테르(PES)는 바람직하게 1,000 내지 100,000 달톤, 더욱 바람직하게 1,500 내지 50,000 달톤의 질량평균 분자량 Mw (표준물로서 폴리스티렌을 이용하여 스탠다드(standard) DIN 55672-1 내지 -3에 따라 겔투과 크로마토그래피로 측정)을 갖는다.

[0014] 본 발명의 폴리에스테르의 이작용성 모노머 단위(DME)는 작용기(Gr) 간에 12개 내지 70개의 탄소 원자를 갖는 지방족 스페이서 기(SP)를 함유한다.

[0015] 바람직한 지방족 스페이서 기(SP)는 15개 내지 60개, 매우 바람직하게 18개 내지 50개의 탄소 원자를 함유한다. 또한, 스페이서 기(SP)는 4개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지환족 또는 방향족 구조 단위, 전체 탄소 원자를 기준으로 최대 30 mol%, 바람직하게 최대 25 mol%, 더욱 바람직하게 최대 20 mol%의 비율의 에틸렌성 불포화 구조 단위, 및 헤테로원자, 예를 들어 바람직하게 산소, 황 및/또는 질소를 함유할 수 있다.

[0016] 모노머 단위(DME)의 바람직한 작용기(Gr)는 히드록실 및/또는 카복실산 기 및/또는 카복실산 무수물 기이다. 각 경우에 2개의 히드록실 기 또는 2개의 카복실산 기를 갖는 모노머 단위가 특히 바람직하다.

[0017] 바람직하게 사용되는 모노머 단위(DME)에는 12개 내지 70개, 바람직하게 15개 내지 60개, 더욱 바람직하게 18개 내지 50개의 탄소 원자의 스페이서 기(SP)를 갖는 디올 및/또는 디카복실산 및/또는 이들의 무수물이 있다.

[0018] 특히 바람직한 모노머 단위(DME)에는 상술된 기준을 충족하는 다이머 지방 알코올 및/또는 다이머 올레핀성 불포화 지방산 및/또는 이들의 수소첨가된 유도체, 예를 들어 특히 Unichema로부터의 Pripol® 시리즈의 다이머 지방산이 있다.

[0019] 모노머 단위(DME)는 수분산성 폴리에스테르(PES)의 전체 구성 단위를 기준으로, 7 내지 50 mol%, 바람직하게 8 내지 45 mol%, 더욱 바람직하게 9 내지 40 mol%의 비율로 사용된다.

[0020] 추가 구성 단위로서, 수분산성 폴리에스테르(PES)는 바람직하게 하기 모노머 단위(MEn)를 포함한다:

[0021] - 수분산성 폴리에스테르의 구성 단위 전체를 기준으로 1 내지 40 mol%, 바람직하게 2 내지 35 mol%, 더욱 바람직하게 5 내지 30 mol% 비율의, 2개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 비분지된 지방족 및/또는 지환족 디올(ME1), 예를 들어, 특히 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올 및/또는 1,4-디메틸올시클로헥산, 더욱 바람직하게 1,4-부탄디올 및/또는 1,6-헥산디올. 본 발명의 목적을 위한 비분지된(unbranched)은 지방족 및/또는 지환족 탄소 단위가 추가 지방족 치환체를 함유하지 않는 것을 의미함;

[0022] - 수분산성 폴리에스테르의 구성 단위 전체를 기준으로 1 내지 50 mol%, 바람직하게 2 내지 40 mol%, 더욱 바람직하게 5 내지 35 mol% 비율의, 4개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 분지된 지방족 및/또는 지환족 디올 (ME2), 예를 들어 특히, 네오펜틸 글리콜, 2-메틸-2-프로필프로판디올, 2-에틸-2-부틸프로판디올, 2,2,4-트리메틸 1,5-펜탄디올, 2,2,5-트리메틸-1,6-헥산디올, 더욱 바람직하게 네오펜틸글리콜. 본 발명의 목적을 위한 분지된(branched)은 지방족 및/또는 지환족 탄소 단위가 추가 지방족 치환체를 함유하는 것을 의미함;

[0023] - 임의적으로 수분산성 폴리에스테르의 구성 단위 전체를 기준으로 0 내지 30 mol%, 바람직하게 2 내지 25 mol%, 더욱 바람직하게 5 내지 20 mol% 비율의, 4개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 방향족 비카르복실산(ME3), 예를 들어 특히 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세박산, 말레산, 푸마르산, 이소프탈산, 테레프탈산, 오르소프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 1,2-시클로헥산디카복실산, 1,4-시클로헥산디카복실산 및/또는 이들의 무수물, 더욱 바람직하게 1,2-시클로헥산디카복실산; 및

[0024] - 임의적으로 수분산성 폴리에스테르의 구성 단위 전체를 기준으로 0 내지 40 mol%, 바람직하게 0 내지 35 mol%, 더욱 바람직하게 0 내지 30 mol%의 비율의, 적어도 3개의 카복실산 기를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 방향족 폴리카복실산(ME4), 예를 들어 특히 벤젠트리카복실산, 예를 들어, 벤젠-1,2,4-트리카복실산 및 벤젠-1,3,5-트리카복실산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 글리세르산, 말산 및/또는 이들의 유도체, 더욱 바람직하게 벤젠트리카복실산, 예를 들어 벤젠-1,2,4-트리카복실산 및 벤젠-1,3,5-트리카복실산.

[0025] 모노머 단위 (DME), (ME1), (ME2) 및 존재하는 경우 (ME3) 및 (ME4)의 반응은 일반적으로 폴리에스테르 화학의 공지된 방법에 따라 일어난다. 반응 온도는 바람직하게 140℃ 내지 240℃, 바람직하게 150℃ 내지 200℃이다. 특정 경우에, 에스테르화 반응을 촉진시키는 것이 적절하며, 이러한 경우에, 사용되는 촉매의 예는 테트라알킬 티타네이트, 아연 알콕실레이트 및/또는 주석 알콕실레이트, 디알킬주석 옥사이드 또는 디알킬주석 옥사이드의 유기 염을 포함한다.

[0026] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 우선, 제 1 단계에서 모노머 단위 (DME), (ME1), (ME2), 및 사용되는 경우 (ME3)는 임의적으로 적합한 용매에서 서로 반응되어 폴리에스테르 폴리올을 수득하는데, 이는 그 자체로 본 발명의 수성 폴리에스테르(PES)로서 사용될 수 있으며, 디올 (ME1), (ME2), 및 임의적으로 (DME) 모두의 총합 대 디카복실산 (ME3) 및 임의적으로 (DME) 모두의 총합의 몰비는 3.5:1 내지 1.5:1, 바람직하게 3:1 내지 1.75:1, 및 더욱 바람직하게 2.5:1 내지 2:1이며; 임의적으로 제 2 단계에서, 폴리에스테르 폴리올은 모노머 단위(ME4)와 반응되어 본 발명의 수분산성 폴리에스테르(PES)를 제공한다. DIN EN ISO 3682에 따른 수분산성 폴리에스테르(PES)의 산가는 바람직하게 10 내지 80 mg KOH/g, 더욱 바람직하게 20 내지 60 mg KOH/g 비휘발성 분획이다.

[0027] 또한, 수분산성 폴리에스테르(PES)는 가교 가능한 반응성 작용기(a)를 지니는데, 이는 본래 자체적으로 및/또는 폴리에스테르(PES)의 다른 작용기 및/또는 본 발명의 수성 이펙트 베이스코트 물질의 다른 성분, 특히 가교제(V)와 반응하여 공유 결합을 형성시킬 수 있는 모든 기를 갖는 것이 적합하다. 이러한 종류의 기는 상술된 모노머 구성 단위(DME) 및/또는 (MEn)에 의해 또는 이러한 기를 함유한 다른 구성 단위에 의해 도입된다.

[0028] 자체적으로 반응하는 기(a)의 예로서, 메틸올, 메틸올 에테르, N-알콕시메틸아미노, 및 특히 알콕시실릴 기가 언급될 수 있다. 히드록실, 아미노 및/또는 에폭시 기가 특히 기(a)로서 바람직하다. 히드록실 기가 특히 바람직한데, DIN EN ISO 4629에 따른 수분산성 폴리에스테르(PES)의 히드록실 가는 바람직하게 10 내지 500, 더욱 바람직하게 50 내지 200 mg KOH/g 비휘발성물 분획이다.

[0029] **무기 입자(AT)**

[0030] 바람직한 액정 수성 제조물(WZ)에서, 비휘발성물 분획(WZ)을 기준으로, 0.1 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게 1 중량% 내지 20 중량%의 고형물 또는 바람직하게 현탁된 양으로 하전된 무기입자(AT)를 포함하는데, 이러한 무기 입자는 층 형태를 가지고, 여기서 무기 입자(AT)의 추가로 삽입될 수 없는 개개의 층은 50 초과의 평균 층 두께(d)에 대한 평균 층 직경(D)의 비 D/d를 가지고 무기 입자(AT)의 전하는 1가로 하전된 유기 음이온(OA)에 의해 적어도 일부 상쇄된다. 평균 층 두께(D)는 SEM(Scanning Electron Microscopy) 그래프의 평가로서 결정될 수 있으며, 층 두께(d)는 X-선 구조 분석에 의해 실험적으로, 개개의 판 상에서의 AFM(Atomic Force Microscopy)에 의한 프로파일 측정에 의해, 및 분자 구조가 알려진 경우 수학적으로 결정된다. 양으로 하전된 무기 입자(AT)의 평균 층 직경(D)은 바람직하게 100 내지 1000 nm, 더욱 바람직하게 200 내지 500 nm이며; 평균 층 두께(d)는 바람직하게 1.0 nm 미만, 특히 바람직하게 0.75 nm 미만이다.

[0031] 양으로 하전된 무기 입자(AT)는 통상적인 방법에 따라 층 형태의 미네랄 중의 본래 존재하거나 합성된 반대이온(A)을 1가로 하전된 유기 음이온(OA)과 교환시키거나, 1가로 하전된 유기 음이온(OA)의 존재 하에 합성을 수행함으로써 형성될 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 예를 들어 양으로 하전된 유기 입자(AT)는 개개의 층들 사이의 틈새를 팽창시킬 수 있는 적합한 액체 매질에 현탁되며, 여기서 유기 음이온(OA)은 용액 중에 존재하고, 이후에 다시 분리된다 (Langmuir 21 (2005), 8675).

[0032] 이온 교환이 일어날 때, 합성으로부터의 반대이온(A) 중 바람직하게 15 mol% 초과, 더욱 바람직하게 30 mol% 초과는 1가로 하전된 유기 음이온(OA)에 의해 대체된다. 유기 반대이온의 크기 및 공간적 배치에 따라, 층 구조는 일반적으로 넓어지며, 전기적으로 하전된 층들 간의 거리는 바람직하게 적어도 0.2 nm, 더욱 바람직하게 적어도 0.5 nm 까지 넓어진다.

[0033] 본 발명에 따르면, 층 형태의 양으로 하전된 무기 입자(AT), 예를 들어, 보다 특히 하기 화학식의 혼합된 히드록사이드가 바람직하다:

[0034] $$(M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2)(A_{x/y}^{y-})\cdot nH_2O$$

[0035] 상기 식에서, M^{2+}는 2가 양이온이며, M^{3+}는 3가 양이온이며, 음이온(A)는 반대이온으로서 원자가 y를 가지며, x는 0.05 내지 0.5의 값을 가지며, 반대이온(A)의 일부는 1가로 하전된 유기 음이온(OA)에 의해 대체된다.

[0036] 특히 바람직한 2가 양이온 M^{2+}는 칼슘, 아연 및/또는 마그네슘 이온이며, 특히 바람직한 3가 양이온 M^{3+}는 알루미

늄 이온이며, 특히 바람직한 음이온(A)은 포스페이트 이온, 설페이트 이온 및/또는 카보네이트 이온인데, 왜냐하면 이러한 이온은 본 발명의 코트가 경화될 때 음영(shade)의 변화를 거의 나타내지 않을 수 있게 하기 때문이다. 혼합된 히드록사이드의 합성은 공지되어 있다[Eilji Kanezaki, Preparation of Layered Double Hydroxides, in Interface Science and Technology, Vol. 1, Chapter 12, page 345ff - Elsevier, 2004, ISBN 0-12-088439-9]. 이러한 합성은 대개 일정하게 유지되는 규정된 염기성 pH 수준에서 수성 상의 양이온 염의 혼합물로부터 일어난다. 생성물은 틈에 삽입된 무기 반대이온(A)으로서 금속 염의 음이온을 함유한 혼합된 히드록사이드이다. 합성이 이산화탄소의 존재하에서 일어나는 경우에, 생성물은 일반적으로 카보네이트 이온(A)이 삽입된 혼합된 히드록사이드이다. 합성이 이산화탄소 및/또는 카보네이트의 부재 하 및 1가로 하전된 음이온(OA) 또는 이들의 산성 전구체의 존재 하에 수행되는 경우에, 생성물은 일반적으로 틈에 삽입된 유기 음이온(OA)을 갖는 혼합된 히드록사이드이다 (동반침전 방법 또는 주형 방법(template method)). 혼합된 히드록사이드의 제조를 위한 다른 합성 경로는 삽입할 요망되는 음이온의 존재하에의 금속 알콕사이드의 가수분해이다(US-A-6,514,473). 또한, 카보네이트 이온(A)이 삽입된 혼합된 히드록사이드 상에서의 이온 교환에 의해 삽입을 위한 1가로 하전된 유기 음이온(OA)을 도입하는 것이 가능하다. 이는, 예를 들어 삽입을 위한 요망되는 음이온(OA)의 존재 하에 비정질의 하소된 혼합 옥사이드를 재수화시킴으로써 이루어질 수 있다. 800℃ 미만의 온도에서 삽입된 카보네이트 이온(A)을 함유한 혼합된 히드록사이드의 하소(calcining)는 층 구조를 유지시키면서, 비정질의 혼합 옥사이드를 수득한다(재수화 방법).

[0037] 대안적으로, 이온 교환은 삽입시킬 유기 음이온의 산성 전구체의 존재 하에 수성 또는 수성-알코올성 매질에서 이루어질 수 있다. 이러한 경우에, 삽입을 위한 1가로 하전된 유기 음이온(OA)의 전구체의 산 농도에 따라, 묽은 미네랄 산으로의 처리가 카보네이트 이온(A)을 제거하기 위해 요구된다.

[0038] 전하의 적어도 일부 상쇄를 위해 및 상술된 혼합된 히드록사이드를 넓어지게 하기 위해 사용되는 1가로 하전된 유기 음이온(OA)의 전하 캐리어는 음이온성 기(AG), 특히 바람직하게 카복실산, 설폰산 및/또는 인산의 1가로 하전된 음이온이다. 1가로 하전된 유기 음이온(OA)은 바람직하게 1000 달톤 미만, 더욱 바람직하게 500 달톤 미만의 분자량을 갖는다.

[0039] 본 발명의 다른 구체예에서, 1가로 하전된 유기 음이온(OA)은 추가적으로, 코팅 조성물이 경화될 때, 적절한 경우 폴리머(EP)의 작용기(a)와 반응하여 공유 결합을 형성하는 작용기(c)를 지닌다. 히드록실, 에폭시 및/또는 아미노 기의 군으로부터 선택된 작용기(c)가 특히 바람직하다.

[0040] 작용기(c)는 바람직하게 스페이서에 의해 1가로 하전된 유기 음이온(OA)의 음이온성 기(AG)로부터 분리되는데, 여기서 스페이서는 임의적으로 치환된 지방족 화합물 및/또는 질소, 산소 및/또는 황과 같은 헤테로 원자로 임의적으로 개질되고 총 2개 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게 3개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지환족 화합물, 질소, 산소 및/또는 황과 같은 헤테로원자로 임의적으로 개질되고 총 2개 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게 3개 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 임의적으로 치환된 방향족 화합물, 및/또는 상술된 지환족 화합물 및 방향족 화합물의 하위구조물의 군으로부터 선택되며, 하위구조물은 작용기(c)와 음이온성 기(AG) 사이에 특히 적어도 3개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 함유한다.

[0041] 특히 바람직하게, 1가로 하전된 유기 음이온(OA)의 스페이서는 임의적으로 음이온성 기(AG)에 대해 m- 또는 p-위치에 작용기(c)를 함유한 임의적으로 치환된 페닐 또는 시클로헥실 라디칼이다. 본원에서, 특히 작용기(c)로서 히드록실 및/또는 아미노 기, 및 음이온성 기(AG)로서 카복실레이트 및/또는 설포네이트가 사용된다. 본 발명의 다른 구체예에서, 유기 음이온(OA)은 상술된 작용기(c) 중 적어도 두 개를 함유한다.

[0042] 작용기(c)를 갖는 1가로 하전된 유기 음이온(OA)으로서 m- 또는 p-아미노벤젠설포네이트, m- 또는 p-히드록시벤젠설포네이트, m- 또는 p-아미노벤조에이트 및/또는 m- 또는 p-히드록시벤조에이트가 특히 바람직하고, 두 개의 작용기(c)를 갖는 1가로 하전된 유기 음이온(OA)으로서 3-히드록시-4-아미노벤젠설포네이트, 3-아미노-4-히드록시벤젠설포네이트, 3-히드록시-4-아미노벤조에이트 및/또는 3-아미노-4-히드록시벤조에이트가 특히 바람직하다.

[0043] 합성에 의해서 바람직하게 음이온(A)으로서 카보네이트를 함유하는 상술된 특히 바람직한 혼합된 히드록사이드의 경우에, 이온 교환은 바람직하게 1가로 하전된 유기 음이온(OA)에 의해 음이온(A)의 바람직하게 15 mol% 초과, 더욱 바람직하게 30 mol% 초과를 대체한다.

[0044] 양이온으로 하전된 무기 입자(AT)의 개질은 바람직하게 본 발명의 코팅 조성물로의 도입 이전에 별도의 공정에서 수행되며, 이러한 공정은 특히 바람직하게 수성 매질 중에서 수행된다. 1가로 하전된 유기 음이온(OA)으로 개질된 전기적으로 하전된 무기 입자(AT)는 바람직하게 하나의 합성 단계에서 제조된다. 이러한 방식으로 제조

된 입자는 단지 매우 약한 고유 칼라를 가지고, 바람직하게 무색이다. 1가로 하전된 유기 음이온(OA)으로 개질된 양으로 하전된 입자(AT)는 특히 양이온의 금속 염, 및 유기 음이온으로부터 하나의 합성 단계에서 제조될 수 있다. 이러한 경우에, 바람직하게 2가 양이온 M^{2+} 및 3가 양이온 M^{3+}의 염의 수성 혼합물은 요망되는 화학양론이 확립될 때까지 1가로 하전된 유기 음이온(OA)의 알칼리 수용액에 도입된다. 이러한 첨가는 교반하면서 바람직하게 CO_2-부재 대기에서, 바람직하게 불활성 가스 대기, 예를 들어 질소 하에서, 10℃ 내지 100℃의 온도에서, 바람직하게 실온에서 일어나며, 수성 반응 혼합물의 pH는 바람직하게 알칼리 히드록사이드, 더욱 바람직하게 NaOH를 첨가함으로써 8 내지 12의 범위, 바람직하게 9 내지 11의 범위로 유지된다. 금속 염의 수성 혼합물을 첨가한 후에, 얻어진 현탁액은 상술된 온도에서 0.1 내지 10일, 바람직하게 3 내지 24 시간 동안 에이징되며, 얻어진 침전물은 바람직하게 원심분리에 의해 분리되고, 탈이온수로 반복적으로 세척된다. 이후에, 정제된 침전물로부터, 물을 이용하여 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게 10 중량% 내지 40 중량%의 고형물 함량을 갖는 1가로 하전된 유기 음이온(OA)으로 개질된 양으로 하전된 입자(AT)의 현탁액이 얻어진다.

[0045] 이에 따라 제조된, 개질된 양으로 하전된 무기 입자(AT)의 현탁액은 대체로 코팅 조성물을 생산하기 위한 본 발명의 공정의 임의의 시기 동안에, 즉 코팅 조성물의 다른 성분들을 첨가하기 전, 동안 및/또는 후에 포함될 수 있다.

[0046] 일반적으로 개별 층으로서가 아니라 오히려 층 스택(layer stack)으로서 얻어지고 이러한 형태로 사용되는 개질된 양으로 하전된 무기 입자(AT)로서의 층 형태의 얻어진 이중 혼합된 히드록사이드의 결정도는 선택된 합성 파라미터, 이용되는 양이온의 특성, M^{2+}/M^{3+} 양이온의 비율, 및 사용되는 음이온의 특성 및 양에 의존적이고, 가능한 한 큰 값을 채택해야 한다.

[0047] 혼합된 히드록사이드 상의 결정도는 상응하는 X-선 회절 라인의 분석으로부터 간섭성 산란 도메인의 계산된 크기로서 표시될 수 있으며, 이의 예는 Mg-Al-기반 혼합된 이중 히드록사이드의 경우에 [003] 및 [110] 반사를 나타낸다. 이에 따라, 예를 들어 엘리시브 등(Eliseev et al.)은 조사된 Mg-Al-기반 혼합된 이중 히드록사이드의 도메인 크기의 성장 시에 열적 에이징의 효과를 나타내고, ^{27}Al NMR 스펙트럼에서 상응하는 신호의 상대적 세기에 의해 도시된, 팔배위(octahedrally coordinated) 알루미늄 형태의 혼합된 히드록사이드 층에 현존하는 사배위 알루미늄의 점진적 혼입에 의해 이를 설명한다 (Doklady Chemistry 387 (2002), 777).

[0048] **액정 수성 제조물(WZ)의 추가 성분**

[0049] 액정 수성 제조물(WZ)은 유효량의 통상적인 코팅 첨가제를 추가로 포함한다. 이에 따라, 액정 수성 제조물(WZ)에서, 바람직한 무기 입자(AT), 바람직한 폴리에스테르(PES), 및 필름 형성 폴리머(FP), 보다 특히 수분산성 폴리우레탄(PUR) 이외에, 특히 수분산성 또는 수용성 용매가 (WZ)의 비휘발성물 분획을 기준으로, 최대 40 중량%, 바람직하게 최대 30 중량%, 더욱 바람직하게 최대 20 중량%의 비율로 존재할 수 있다. 적합한 코팅 첨가제의 다른 예는, 예를 들어 문헌["Lackadditive" [Additives for Coatings] by Johan Bieleman, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998]에 기재되어 있다.

[0050] **액정 수성 제조물(WZ)의 제조**

[0051] 액정 수성 제조물(WZ)은 바람직하게 먼저 층 형태의 개질된, 양으로 하전된 무기 입자(AT) 및 적절한 경우 가교제(V)를 제외한 제조물의 모든 성분들을 혼합함으로써 제조된다. 무기 입자(AT) 또는 바람직하게 상술된 공정에 의해 제조된 무기 입자(AT)의 현탁액은 바람직하게, 현탁액이 균질하게 분산될 때까지, 얻어진 혼합물에 교반하면서 도입되며, 이러한 것은 광학적 방법, 보다 특히 시각적 검사에 의해 모니터링된다.

[0052] 얻어진 혼합물은 바람직하게 10℃ 내지 50℃, 바람직하게 실온에서 2분 내지 30분, 바람직하게 5분 내지 20분 동안, 무기 입자(AT)의 제조물의 보다 균질한 분산물을 얻기 위하여 교반 및 초음파와 함께 처리되며; 하나의 특히 바람직한 구체예에서, 초음파 소스의 첨단은 혼합물에 침지된다. 초음파 처리 동안에, 혼합물의 온도는 10 내지 60K 까지 상승할 수 있다. 이에 따라 얻어진 분산물은 바람직하게 교반하면서 실온에서 적어도 12 시간 동안 에이징된다. 이후에, 분산물은 바람직하게 물을 이용하여 10 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게 15 중량% 내지 60 중량%의 고형물 함량으로 조정된다.

[0053] **액정 수성 제조물(WZ)의 성질**

[0054] 제조물(WZ)은 액정 성질을 갖는다. 특히, 교차 편광기(crossed polarizer) 하에서, 이는 복굴절 상을 나타내는데, 이는 본 발명의 성분(AT)의 농도에 따라 등방성 상(isotropic phase)과 나란히 존재할 수 있다. 복굴절 상

의 구성은 네마틱(nematic) 상으로 여겨지는 부류의 구성과 밀접하게 매칭된다.

[0055] 본 발명의 수성 제조물 상의 극소각 X-선 산란(ultra-small-angle X-ray scattering), 및 극저온 파괴 샘플의 주사전자현미경 이미지화(cryo-SEM)를 이용하여, 통상적인 라멜라(lamellar) 층 구조를 이미화시키고, 1차 최대 강도(1st-order intensity maxima)로부터 이의 평균 면 간격(interplanar spacing)의 측면에서 이들을 특징분석하는 것이 가능하다.

[0056] **막-형성 수분산성 폴리머(FP)**

[0057] 액정 수성 제조물(WZ) 이외에, 추가 성분으로서, 본 발명이 수성 이펙트 베이스코트 물질은 수성 이펙트 베이스코트 물질의 비휘발성물 분획을 기준으로 바람직하게 5 중량% 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게 10 중량% 내지 60 중량%의 수분산성, 막-형성 폴리머(FP)를 포함한다. 이러한 종류의 수분산성 막-형성 폴리머는 예를 들어, WO-A-02/053658호, EP-A-0 788 523호 및 EP-A-1 192 200호에 기재되어 있으며, 본 발명에서, 상술된 폴리에스테르(PES)와 상이한 수분산성 폴리에스테르, 수분산성 폴리아크릴레이트, 수분산성 폴리우레탄 및/또는 수분산성 아크릴화된 폴리우레탄의 군으로부터의 막-형성 폴리머(FP)를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게, 막-형성 폴리머(FP)는 수분산성 폴리에스테르(PES)의 문맥에서 이미 기술된 바와 같이, 가교 가능한 작용기(a), 특히 히드록실기를 수반한다.

[0058] 본 발명의 하나의 바람직한 구체예에서, 수분산성 막-형성 폴리머(FP)는 특히 바람직하게 폴리에스테르 구성 단위(PESB)의 구성 단위 전체를 기준으로, 1 내지 40 mol%, 바람직하게 2 내지 35 mol%, 더욱 바람직하게 5 내지 30 mol%의 비율로 상술된 이작용성 모노머 단위(DME)를 갖는 적어도 하나의 폴리에스테르 구성 단위(PESB)를 포함하는 적어도 하나의 수분산성 폴리우레탄(PUR)을 포함한다.

[0059] 본 발명의 목적을 위한 수분산성은, 수성 상의 폴리우레탄(PUR)이 500 nm 미만, 바람직하게 200 nm 미만, 및 더욱 바람직하게 100 nm 미만의 평균 입자 직경을 갖는 응집물을 형성하거나 분자 분산 용액으로 존재함을 의미한다. 폴리우레탄(PUR)으로 이루어진 응집물의 크기는 통상적인 방식으로 폴리우레탄(PUR) 상에 친수성 기를 도입함으로써 조절될 수 있다.

[0060] 수분산성 폴리우레탄(PUR)은 바람직하게 음이온을 형성시킬 수 있고 이의 중화 후에 폴리우레탄(PUR)이 수중에서 안정하게 분산될 수 있게 하는 기를 포함한다. 음이온을 형성시킬 수 있는 적합한 기는 바람직하게 카복실산 기이다. 음이온을 형성시킬 수 있는 기를 중화시키기 위하여, 마찬가지로 암모니아, 아민, 및/또는 아미노알코올, 예를 들어 디에틸아민 및 트리에틸아민, 디메틸아미노에탄올아민, 디이소프로판올아민, 모르폴린 및/또는 N-알킬모르폴린을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리우레탄(PUR)의 폴리에스테르 구성 단위(PESB)의 이작용성 모노머 단위(DME)는 작용기(Gr) 사이에 12개 내지 70개의 탄소 원자를 갖는 지방족 스페이서 기(SP)를 함유한다. 바람직한 스페이서 기(SP) 및 폴리에스테르 구성 단위(PESB)의 모노머 단위(DME)는 수분산성 폴리에스테르(PES)의 설명에 기재되어 있다.

[0061] 폴리에스테르 구성 단위(PESB)의 매우 특히 바람직한 모노머 단위(DME)는 다이머 지방 알코올 및/또는 다이머 올레핀성 불포화 지방산 및/또는 이들의 수소첨가된 유도체, 예를 들어 특히 Unichema로부터의 Pripol® 시리즈의 다이머 지방산으로서, 이는 상술된 기준을 만족시킨다.

[0062] 추가 구성 단위로서, 폴리우레탄(PUR)의 바람직한 폴리에스테르 구성 단위(PESB)는 적절한 경우에, 추가 모노머 단위 이외에, 바람직하게 하기 모노머 단위(MEnn)를 포함한다:

[0063] 폴리에스테르 구성 단위(PESB)의 구성 단위 전체를 기준으로, 1 내지 80 mol%, 바람직하게 2 내지 75 mol%, 더욱 바람직하게 5 내지 70 mol%의 비율의, 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 비분지된 지방족 및/또는 지환족 디올(ME11), 예를 들어 특히, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올 및/또는 1,4-디메틸올시클로헥산, 더욱 바람직하게 1,4-부탄디올 및/또는 1,6-헥산디올. 본 발명의 목적을 위한 비분지되는(unbranched)은 지방족 및/또는 지환족 탄소 단위가 추가 지방족 치환체를 함유하지 않음을 의미한다.

[0064] 폴리에스테르 구성 단위(PESB)의 구성 단위 전체를 기준으로, 1 내지 40 mol%, 바람직하게 2 내지 35 mol%, 더욱 바람직하게 5 내지 30 mol%의 비율의, 4개내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족 및/또는 방향족 디카복실산(ME22), 예를 들어 특히, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세박산, 말레산, 푸마르산, 이소프탈산, 테레프탈산, 오르소프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 1,2-시클로헥산디카복실산, 1,4-시클로헥산디카복실산, 및/또는 이들의 무수물, 더욱 바람직하게 이소프탈산.

[0065] 모노머 단위 (DME), (ME11), (ME22), 및 적절한 경우에 추가 모노머 단위의 반응은 폴리에스테르 화학의 일반적으로 널리 공지된 방법에 따라 일어난다. 반응 온도는 바람직하게 140 내지 240℃, 바람직하게 150 내지 200℃이다. 특정 경우에, 에스테르화 반응을 촉매화시키는 것이 적절하며, 사용되는 촉매의 예에는 테트라알킬 티타네이트, 아연 알콕실레이트, 및 주석 알콕실레이트, 디알킬주석 옥사이드 또는 디알킬주석 옥사이드의 유기 염이 있다.

[0066] 수분산성 폴리우레탄(PUR)은 바람직하게 폴리에스테르 구성 단위(PESB) 및 적절한 경우, 폴리올 단위 당 적어도 2개의 히드록실 기를 갖는, 저분자량 및/또는 고분자량의 추가 폴리올로부터 합성되며, 이는 바람직하게 비스이소시아네이토 화합물 및/또는 이의 혼합물 및/또는 이들의 다이머, 트라이머, 또는 테트라머 부가물, 예를 들어 특히 뷰렛 또는 이소시아누레이트, 예를 들어 바람직하게, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, TMXDI, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실 이소시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트), 1,3-비스(1-이소시아네이토-1-메틸에틸)벤젠, 더욱 바람직하게 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 이소포론 디이소시아네이트, 및 음이온을 형성시킬 수 있는 화합물, 예를 들어 특히 2,2-비스-(히드록시메틸)프로피온산과 반응하여 폴리우레탄을 형성시킨다. 폴리우레탄(PUR)은 바람직하게 폴리올, 바람직하게 트리올, 더욱 바람직하게 1,1,1-트리스(히드록시메틸)-프로판의 조화된 사용의 결과로서 분지된 구조를 갖는다.

[0067] 폴리우레탄의 수분산성은 바람직하게 아민, 더욱 바람직하게 디에탄올아민과 음이온을 형성시킬 수 있는 기의 중화를 통해 달성되며, 여기서, 전체 중화 가능한 기를 기준으로 80 내지 100%의 중화도가 바람직하다.

[0068] 본 발명의 다른 구체예에서, 막-형성 폴리머(FP), 특히 수분산성 폴리우레탄(PUR)은 수분산성 폴리에스테르(PES)에 대해 이미 기술된 바와 같이 가교 가능한 작용기를 지닌다. 히드록실 기가 특히 바람직한데, DIN EN ISO 4629에 따른 막-형성 폴리머(FP)의 히드록실가는 바람직하게 0 내지 200, 더욱 바람직하게 0 내지 100 mg KOH/g 비휘발성 분획이며, 특히 DIN EN ISO 4629에 따른 수분산성 폴리우레탄(PUR)의 히드록실가는 바람직하게 0 내지 50, 더욱 바람직하게 0 내지 30 mg KOH/g 비휘발성 분획이다.

[0069] **가교제(V)**

[0070] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 가교제(V)는 바람직하게, 코팅 조성물이 경화될 때, 보완기로서 수분산성 폴리에스테르(PES) 및/또는 막-형성 폴리머(FP), 특히 폴리우레탄(PUR)과 반응하여 공유 결합을 형성시키는 적어도 두 개의 작용기(b)를 함유한다. 작용기(b)는 방사선 및 열에 의해 반응될 수 있다. 열적으로 가교 가능한 기(b)가 바람직하다.

[0071] 가교제(V)는 본 발명의 수성 코팅 조성물에, 수성 코팅 조성물의 비휘발성물 분획을 기준으로 바람직하게 2 중량% 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게 5 중량% 내지 40 중량%의 비율로 존재한다.

[0072] 히드록실, 아미노 및/또는 에폭시 기의 군으로부터 선택된 바람직한 작용기(a)와 반응하는 가교제(V) 중의 보완적 작용기(b)가 바람직하다. 특히 바람직한 보완기(b)는 카복실기, 임의적으로 블로킹된 폴리이소시아네이트 기, 카바메이트 기, 및/또는 메틸올 기의 군으로부터 선택되며, 여기서 이는 적절한 경우 알코올로 일부 또는 전부 에테르화된다.

[0073] 작용기(a)로서 특히 바람직한 히드록실기와 반응하는 가교제(V) 중의 보완적 작용기(b)가 매우 바람직한데, (b)는 바람직하게, 임의적으로 블로킹된 폴리이소시아네이트 기 및/또는 메틸올 기의 군으로부터 선택되며, 여기서 이는 적절한 경우 알코올로 일부 또는 전부 에테르화된다.

[0074] 적합한 폴리이소시아네이트 및 적합한 블로킹제의 예는 예를 들어 EP-A-1 192 200호에 기재되어 있으며, 블로킹제는 도포 전 및 동안 둘 모두에서, 이소시아네이트 기와, 본 발명의 방법을 위해 사용되는 폴리머(P)의 반응성 기(a), 및 본 발명의 방법을 위해 사용되는 코팅 조성물의 다른 성분들 중의 다른 반응성 기와의 원치않는 반응을 방해하는 기능을 갖는다. 블로킹제는, 블로킹된 이소시아네이트 기가 코팅 조성물의 열적 가교가 일어나는 온도 범위 내에서, 보다 특히 120℃ 내지 180℃의 온도 범위에서만 다시 탈블로킹되고 작용기(a)와의 가교 반응을 시작하도록 선택된다.

[0075] 메틸올 기를 함유한 성분으로서, 특히 예를 들어, EP-A-1 192 200호에 기술된 종류의 수분산성 아미노 수지를 사용하는 것이 가능하다. 아미노 수지, 특히 멜라민-포름알데히드 수지를 사용하는 것이 바람직하며, 이는 100℃ 내지 180℃, 바람직하게 120℃ 내지 160℃의 온도에서 작용기(a), 특히 히드록실 기와 반응한다.

[0076] **본 발명의 수성 코팅 조성물의 추가 성분**

[0077] 상술된 결합제 및 가교제(V) 이외에, 본 발명의 코팅 조성물은 추가의 임의적으로 작용화된, 바람직하게 수분산

성 결합제 성분을, 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로 최대 40 중량%, 바람직하게 최대 30 중량%의 비율로 포함할 수 있다.

[0078] 본 발명의 코팅 조성물은 유효량의 통상적인 코팅 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 이에 따라, 예를 들어, 공지된 양의 칼라 및 이펙트 안료, 및 통상적인 충전제는 코팅 조성물의 일부일 수 있다. 안료 및/또는 충전제는 유기 또는 무기 화합물로 이루어질 수 있고, EP-A-1 192 200호에 예로서 기술되어 있다. 또한, 사용될 수 있는 추가 첨가제에는, 예를 들어 UV 흡수제, 자유-라디칼 스캐빈저, 슬립 첨가제, 중합 억제제, 소포제, 에멀젼제, 습윤제, 흐름조절제, 막-형성 보조제, 유동 조절제, 및 바람직하게 작용기 (a), (b) 및/또는 기 (c)의 반응을 위한 촉매, 및 작용기 (a), (b) 및/또는 (c)에 대한 추가 가교제가 있다. 적합한 코팅 첨가제의 다른 예는 예를 들어 문헌["Lackadditive" [Additives for Coatings] by Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998]에 기재되어 있다.

[0079] 상술된 첨가제는 본 발명의 코팅 조성물 중에, 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 바람직하게 최대 40 중량%, 더욱 바람직하게 최대 30 중량%, 및 특히 바람직하게 최대 20 중량%의 비율로 존재한다.

[0080] **본 발명의 수성 이펙트 베이스코트 물질의 제조 및 도포, 및 얻어진 베이스코트 필름의 특징분석**

[0081] 본 발명의 수성 이펙트 베이스코트 물질은 코팅 분야에서 공지되고 통상적인 모든 공정에 의해, 적합한 혼합 어셈블리, 예를 들어 교반 탱크, 용해기 또는 울트라투락스(Ultraturrax)에서 제조될 수 있다. 바람직하게, 수성 제조물(WZ)은 초기에 도입되며, 막-형성 수분산성 폴리머 (FP), 가교제(V) 및 적절한 경우, 상술된 추가 성분들은 교반하면서 첨가된다. 본 발명의 수성 이펙트 베이스코트 물질은 물로 바람직하게 5 중량% 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게 10 중량% 내지 45 중량%, 더욱 바람직하게 20 중량% 내지 40 중량%의 고형물 함량으로 조정된다.

[0082] 본 발명의 얻어진 수성 이펙트 베이스코트 물질, 특히 가교제(V)를 첨가하기 전의 수성 제조물(WZ) 및 막-형성 폴리머(EP)의 혼합물로 이루어진 전구체는 바람직하게 마찬가지로 액정 성질을 갖는다.

[0083] 본 발명의 수성 코팅 조성물은, 경화 후에 고려되는 코트에서 건조 코트 두께가 1 내지 100 ㎛, 바람직하게 5 내지 75 ㎛, 더욱 바람직하게 10 내지 60 ㎛, 특히 15 내지 50 ㎛가 되는 습윤 필름 두께로 도포된다. 본 발명의 방법에서 코팅 조성물의 도포는 통상적인 도포 방법, 예를 들어 분무, 나이프 코팅, 스프레딩(spreading), 푸어링(pouring), 딥핑, 또는 롤링에 의해 일어날 수 있다. 분무 도포 방법이 사용되는 경우에, 가압 공기 분무, 에어리스(airless) 분무, 고속 회전 분무, 및 정전기 분무 도포(ESTA)가 바람직하다.

[0084] 본 발명의 수성 코팅 조성물의 도포는 일반적으로 70℃ 내지 80℃ 이하의 온도에서 수행되며, 이에 따라 적합한 도포 점도는 짧은 열적 노출 없이 달성될 수 있는데, 이러한 짧은 열적 노출은 적절한 경우에 재가공될 수 있는 코팅 조성물 또는 이의 오버스프레이에 대한 변화 또는 손상을 동반한다.

[0085] 본 발명의 코팅 조성물의 도포된 필름의 바람직한 열 처리는 공지된 방법에 의해, 예를 들어 가압된 공기 오븐에서의 가열에 의해 또는 적외선 램프로의 조사에 의해 일어난다. 유리하게, 열적 경화는 80℃ 내지 180℃, 바람직하게 100℃ 내지 160℃의 온도에서 1분 내지 2 시간, 바람직하게 2분 내지 1 시간, 더욱 바람직하게 10 내지 45분 동안에 일어난다. 높은 열부하를 견디기 위한 용량을 갖는 기판, 예를 들어 금속이 사용되는 경우에, 열 처리는 또한 180℃ 보다 높은 온도에서 수행될 수 있다. 그러나, 일반적으로 말하면, 160℃ 내지 180℃의 온도를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 다른 한편으로, 열부하를 견디는 능력에 대한 최대 한계를 갖는 플라스틱과 같은 기판이 사용되는 경우에, 경화 작업을 위해 요구되는 온도 및 시간은 이러한 최대 한계와 일치되어야 한다. 열적 경화는 30초 내지 2 시간, 바람직하게 1분 내지 1 시간, 보다 특히 2 내지 30분의 특정 잔류 시간 후에 일어날 수 있다. 잔류 시간은 특히 도포된 베이스코트 필름의 흐름 및 탈기를 위해 또는 휘발성 성분, 예를 들어 용매 또는 물의 증발을 위해 제공된다. 잔류 시간은 최대 80℃의 상승된 온도의 도포를 통해 촉진되고 짧아질 수 있으며, 단 이는 도포된 필름에 대한 임의의 손상 또는 변화, 예를 들어 조기의 완전한 가교에 의해 달성되지 않는다.

[0086] 상기 코팅 조성물은 본 발명에 따르면 그속 기판 및/또는 플라스틱 기판 상에 OEM 코트 시스템에서 스톤칩 저항을 증가시키기 위해 사용되며, 이는 금속 기판의 경우에, 기판에서부터 볼 때, 전해적으로 증착된 내부식성 코트, 바람직하게 음극 증착된 코트, 이에 도포된 서페이서 코트, 서페이서 코트에 도포된 톱코트로 이루어지며, 상기 톱코트는 바람직하게 칼라-부여 베이스코트 물질 및 최종적인 클리어코트 물질로 이루어진다. 본 발명에 따라 제조된 코팅 조성물은 이러한 경우에 OEM 코트 시스템에서 적어도 하나의 코트를 구성시키기 위해 사용된다. 바람직하게 본 발명에 따라 제조된 코팅 조성물은 서페이서 코트를 구성시키기 위해 사용된다.

[0087] 본 발명에 따라 제조된 코팅 재료가 서페이서로 사용될 때, 본 발명의 코팅 조성물을 도포하기 전에, 전기코트 물질, 보다 특히 음극 코팅 재료가 경화되는 것이 바람직하다. 추가의 바람직한 공정에서, 우선 베이스코트 물질 및 최종적으로 클리어코트 물질은 본 발명의 코팅 조성물로부터 형성된 필름에 두개의 추가 스테이지로 도포된다. 이러한 경우에, 바람직한 공정에서, 먼저, 본 발명의 코팅 조성물의 필름이 경화되고, 이후에 바람직하게 제 1 단계에서, 수성 베이스코트 물질이 도포되고, 1 내지 30분, 바람직하게 2 내지 25분의 시간 동안에 40 ℃ 내지 90℃, 바람직하게 50℃ 내지 85℃의 온도에서 플래싱된(flash off) 후에, 제 2 단계에서, 클리어코트 물질, 바람직하게 이-성분 클리어코트 물질로 오버코팅되며, 베이스코트 및 클리어코트는 동시에 경화된다.

[0088] 본 발명의 다른 바람직한 구체예에서, 본 발명의 코팅 조성물로 형성된 서페이서 코트는, 베이스코트 필름의 도포 전에, 1 내지 30분, 바람직하게 2 내지 20분 동안에, 40℃ 내지 90℃, 바람직하게 50℃ 내지 85℃의 온도에서 플래싱된다. 이후에, 서페이서 코트, 베이스코트 필름, 및 클리어코트 필름은 동시에 경화된다.

[0089] 이러한 방식으로 형성된 OEM 코트 시스템은 충격 응력, 보다 특히 스톤 칩핑에 대해 우수한 내성을 나타낸다. 종래 기술의 서페이서를 구비한 OEM 코트 시스템과 비교하여, 특히 표면의 손상 비율의 감소가 관찰되며, 표면이 완전히 마멸되는 비율, 다시 말해서 보호되지 않은 기판의 비율적 구역의 매우 현저한 감소가 관찰된다. 이러한 우수한 성질 이외에, 본 발명의 코팅 조성물로 형성된 코팅은 우수한 응축 내성, 부식 보호 코트 및 톱코트, 보다 특히 베이스코트에 대한 우수한 내성, 및 경화 후 고유 칼라의 우수한 안정성을 나타내며, 이는 또한 본 발명에 따라 제조된 코팅 조성물을 톱코트 성분으로서 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 코팅 조성물을 이용함으로써, 비교적 낮은 베이킹 온도 및 양호한 톱코트 외형을 갖는 코팅이 실현될 수 있다.

[0090] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 의도된 것이다.

[0091] **실시예 1: 본 발명의 폴리에스테르(PES)의 수성 분산물의 합성**

[0092] 고정 교반기, 질소 유입구, 환류 콘덴서, 및 증류 브릿지를 구비한 반응기를 10.511 g의 1,6-헥산디올, 9.977 g의 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 6.329 g의 시클로헥산-1,2-디카복실산 무수물, 23.410 g의 다이머 지방산 (Pripol®1012; Unichema, 다이머 함량 적어도 97 중량%, 트라이머 함량 1 중량% 이하, 모노머 함량 소량), 및 0.806 g의 시클로헥산으로 채웠다. 반응기의 내용물을 질소 분위기에서 교반하면서, 220℃에서, 반응 혼합물이 8 내지 12 mg KOH/g 비휘발성물 분획의 DIN EN ISO 3682에 따른 산가 및 3.7 내지 4.2 dPa의 점도(ICI 콘/플레이트 점도계에서 23℃에서 2-부톡시에탄올 중의 반응 혼합물의 80 중량% 용액으로서 측정)를 가질 때까지 가열하였다. 이후에, 시클로헥산을 증류시키고, 반응 혼합물을 160℃로 냉각시켰다.

[0093] 이후에, 반응 혼합물을 10.511 g의 1,2,4-벤젠-트리카복실산 무수물과 혼합시키고, 160℃로 가열하고, 얻어진 폴리에스테르가 38 mg KOH/g 비휘발성물 분획의 DIN EN ISO 3682에 따른 산가, 81 mg KOH/g 비휘발성물 분획의 DIN EN ISO 4629에 따른 히드록실가, 약 19,000 달톤의 중량평균 분자량 Mw(표준물로서 폴리스티렌을 이용하여 DIN 스탠다드 55672-1 내지 -3에 따라 겔투과 크로마토그래피를 이용하여 측정), 및 5.0 내지 5.5 dPa의 점도(ICI 콘/플레이트 점도계에서 23℃에서 2-부톡시에탄올 중의 반응 혼합물의 50 중량% 용액으로서 측정)를 가질 때까지 이러한 온도를 유지시켰다.

[0094] 반응 혼합물을 130℃로 냉각시키고, 2.369 g의 N,N-디메틸아미노-2-에탄올을 첨가하였다. 95℃로 추가 냉각시킨 후에, 17.041 g의 탈이온수 및 19.046 g의 2-부톡시에탄올을 첨가하였다. 얻어진 분산액을 추가 N,N-디메틸아미노-2-에탄올 및 탈이온수의 첨가로 7.4 내지 7.8의 pH 및 60 중량%의 비휘발성물 비율로 조정하였다.

[0095] **실시예 2: 본 발명의 폴리우레탄(PUR)의 수성 분산물의 합성**

[0096] 고정 교반기, 질소 유입구, 환류 콘덴서, 및 증류 브릿지를 구비한 반응기를 30 g의 1,6-헥산디올, 16 g의 벤젠-1,3-디카복실산, 54 g의 올리고머 지방산 (Pripol®1012, Uniqema, 다이머 함량 적어도 97 중량%, 트라이머 함량 1 중량% 이하, 모노머 함량 소량), 및 0.9 g의 자일렌으로 채웠다. 반응기의 내용물을 질소 분위기에서, 및 교반하면서 230℃에서, 반응 혼합물이 4 mg KOH/g 비휘발성물 분획의 DIN EN ISO 3682에 따른 산가, 및 11 내지 17 dPa의 점도(ICI 콘/플레이트 점도계에서 50℃에서 측정)를 가질 때까지 가열하였다. 얻어진 폴리에스테르 용액은 73 중량%의 비휘발성물 비율을 갖는다.

[0097] 고정 교반기, 질소 유입구, 환류 콘덴서, 및 증류 브릿지를 구비한 다른 반응기를 21.007 g의 상술된 폴리에스테르 용액, 0.205 g의 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1.252 g의 2,2-비스-(히드록시메틸)프로피온산, 5.745 g의 2-부타논 및 5.745 g의 3-이소시아네이토메틸-3,3,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트로 채웠다. 반응기의 내용물을 질소 분위기에서 교반하면서 82℃에서, N-메틸피롤리돈 중 2:1 희석물 형태의 반응 혼합물이 0.8 내지

1.1 중량%의 이소시아네이트 함량 및 5 내지 7 dPa의 점도(ICI 콘/플레이트 점도계에서 23℃에서 측정)를 가질 때까지 가열하였다. 이후에, 반응 혼합물을 0.554 g의 1,1,1-트리스-(히드록시메틸)프로판과 혼합하고, 80℃로 가열하고, N-메틸피롤리돈 중 1:1 희석물 형태의 반응 혼합물이 0.3 중량% 미만의 이소시아네이트 함량 및 12 내지 13 dPa의 점도(ICI 콘/플레이트 점도계에서 23℃에서 측정)를 가질 때까지 이러한 온도에서 유지시켰다.

[0098] 반응 혼합물을 5.365 g의 2-부톡시에탄올로 희석시키고, 0.639 g의 N,N-디메틸아미노-2-에탄올과 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 60 g의 탈이온수에 주입하고, 온도를 80℃로 유지시켰다. 이후에, 2-부톡시에탄올을, 반응 혼합물을 기준으로, 0.25 중량% 미만의 잔류 수준까지 증류시켜 제거하였다. 추가의 N,N-디메틸아미노-2-에탄올 및 탈이온수를 첨가하여 얻어진 분산액을 7.2 내지 7.4의 pH 및 27 중량%의 비휘발성물 비율로 조정하였다.

[0099] **실시예 3: 히드로탈시트(hydrotalcite)의 합성 및 개질**

[0100] 0.21 몰의 4-아미노벤젠설폰산 (4-absa) 수용액을 질소 분위기 하, 실온에서 계속 교반하면서 3시간에 걸쳐 $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.52 몰) 및 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.26 몰)의 수성 혼합물과 혼합하였다. 3몰의 NaOH 용액을 첨가하여 pH를 9로 일정하게 유지시켰다.

[0101] 금속 염의 수성 혼합물을 첨가한 후에, 얻어진 현탁액을 실온에서 3 시간 동안 에이징시켰다. 얻어진 침전물을 원심분리하여 분리시키고, 탈이온수로 4차례 세척하였다. 백색 반응 혼합물 $Zn_2Al(OH)_6(4\text{-absa}) \cdot 2H_2O$의 얻어진 현탁액(LDH 현탁액)은 27.1 중량%의 고형물 함량 및 9의 pH를 갖는다.

[0102] **실시예 4: 본 발명의 코팅 조성물용 전구체의 포뮬레이션**

[0103] 액정 수성 제조물(WZ)을 제조하기 위하여, 13.5 g의 제조 실시예 3에서 제조된 히드로탈시트 현탁액을 교반하면서 실온에서 9.0 g의 탈이온수로 희석된 15.0 g의 제조 실시예 1로부터의 수성 폴리에스테르 분산액(PES)의 혼합물에 주입하고, 혼합물을 12 시간 동안 교반하였다. 이는 액정 제조물에서 흔히 관찰되는 종류의 줄무늬(streak)를 갖는 점성의 백색 분산물을 형성시킨다.

[0104] 교차 편광기 하에서, 등방성, 비복굴절 상과 나란히 네마틱, 액정, 복굴절상을 감지하는 것이 가능하다. 극소각 X-선 산란은 라멜라 구조에서 통상적인 종류의 최대 강도를 나타낸다. 산란 벡터 q ~0.085 [1/nm] (싱크로트론 방사선 실험소 HASYLAB, DORIS, BW4, DESY, Hamburg에서 측정, 파장 λ=1.38 nm를 갖는 방사선에 대한)에 대한 1차 최대 강도는 75 nm의 층간 간격에 해당한다.

[0105] 이후에, 액정 수성 제조물(WZ)을 교반하면서 막-형성 폴리머(FP)로서 85.0 g의 제조 실시예 2로부터의 수성 폴리우레탄 분산물(PUR)과 혼합하였다. 이의 결과물은 각 경우에 분산물을 기준으로 7.4 중량%의 폴리에스테르(PES), 18.7 중량%의 폴리우레탄(PUR), 6.4 중량%의 2-부톡시에탄올 및 3.0 중량%의 히드로탈시트를 함유한 저점도의 저장 안정성, 우윳빛 분산물이다.

[0106] 소각 X-선 산란은 라멜라 구조에서 통상적인 종류의 최대 강도를 나타낸다. 산란 벡터 q ~0.30 [1/nm] (파장 λ=0.154 nm를 갖는 CuKα 방사선에 대한)에 대한 1차 최대 강도는 21 nm의 층간 간격에 해당한다. 교차 편광기 하에서, 복굴절상이 나타나지 않았다. 덮혀진 액체 필름의 가열 시기(100℃에서 5분) 후에, 항상 균질한 상은 교차 편광 필터 및 노출 파라미터의 동일한 셋팅 하에서 증가된 강도를 갖는다.

[0107] **실시예 5: 본 발명의 코팅 조성물의 제조, 이의 도포 및 이의 성질**

[0108] 본 발명의 코팅 조성물을 제조하기 위하여, 실시예 4로부터의 본 발명의 코팅 조성물의 전구체를 밤새 에이징시켰다. 이후에, 가교제(V)로서, 4.05 g의 멜라민-포름알데히드 수지(Ineos Melamines GmbH로부터의 MAPRENAL MF 900)를 교반하면서, 100 g의 실시예 4로부터의 전구체에 첨가하였다. 본 발명의 수성 코팅 조성물의 비휘발성물 분획을 기준으로 가교제(V)의 비율은 12 중량%이다.

[0109] 이러한 방식으로 제조된 본 발명의 수성 코팅 조성물을 분무(Koehne로부터의 Automatic Coater)에 의해 음극 전기코트 물질로 사전 코팅된 사전 처리된 강철판(Chemetall로부터의 강철판: 베이킹된 음극 전기코트의 두께: 21 ± 2 ㎛, 기판의 두께: 750 ㎛)에 도포하였다. 본 발명의 수성 코팅 조성물의 얻어진 필름을 140℃에서 20분 동안 경화시켜 30 ± 3 ㎛의 건조 필름 두께를 수득하였다.

[0110] 비교 목적을 위하여, 상업적 서페이서 (BASF Coatings AG로부터의 FU43-9000: 참조 서페이서)를 이러한 방식으로 음극 전기코트로 사전 처리된 사전 처리된 강철판에 도포하고, 마찬가지로 30 ± 3 ㎛의 건조 필름 두께를 얻기 위하여, 제조업자의 설명서에 따라 150℃에서 20분 동안 경화시켰다.

[0111] OEM 코트 시스템을 형성시키기 위하여, 이러한 방식으로 사전 코팅된 판넬을 먼저 별도의 단계에서 상업적 수성 베이스코트 물질(BASF Coatings AG로부터의 FV95-9108)로 도포한 후에 80℃에서 10분 동안 플래싱시킴으로써 추가적으로 처리한 후에, 용매형 2-성분 클리어코트 물질(BASF Coatings AG로부터의 FF95-0118)로 도포함으로써 추가적으로 처리하였다. 수성 베이스코트 필름 및 클리어코트 필름을 140℃에서 20분 동안 동시에 경화시켰으며, 이후에 베이스코트는 약 15 ㎛의 건조 필름 두께를 가지며, 클리어코트는 약 45 ㎛의 건조 필름 두께를 갖는다.

[0112] 이러한 방식으로 코팅된 판넬을 23℃ 및 50% 상대 습도에서 3일 동안 저장하였다.

[0113] 상기 기술된 바와 같이 생산된 코팅된 강철판을 각각 500 g의 냉각된 철 과립(Wuerth, Bad Friedrichshall로부터의 4 내지 5 mm 입자 직경)을 이용하고 충격 장치(bombardment apparatus)(Erichsen로부터의 model 508 VDA) 상에서 2 bar의 공기 압력으로 셋팅하여, DIN 55996-1 스톤칩 시험하였다.

[0114] 이러한 방식으로 손상된 시험 판넬을 세정한 후에, 이러한 판넬을 산성 구리 염의 용액에 침지시키고, 구리 원소를 강철 기판의 영역에 증착시키고, 여기에 충격은 코팅을 완전히 제거하였다.

[0115] 각각 10 cm^2에 걸친 손상되고 후처리된 시험판 상의 손상 패턴을 이미지 가공 소프트웨어(SIS-Analyse, BASF Coatings AG, Munster)를 이용하여 캡쳐하였다. 각 경우에 전체 표면적을 기준으로, 충격에 의해 손상된 표면의 비율, 및 완전히 마멸된 표면의 비율을 평가하였다. 참조 서페이서로 생성된 코트 시스템과 비교하여, 서페이서 물질로서 본 발명의 코팅 조성물로 생성된 코트 시스템은 손상된 표면적의 비율의 감소 및 완전히 마멸된 표면적의 비율, 즉 보호되지 않은 금속 기판의 면적 백분율의 매우 현저한 감소를 나타낸다.

[0116] 음극 전기코트 물질의 코트, 및 베이스코트에 대한 접착성은 우수하고, 층 경계에서 상당히 감소된 박리를 나타낸다. 또한, 본 발명의 코팅 조성물로 생성된 코팅은 우수한 결로 저항(condensation resistance)을 가지고, 베이킹 후 고유 칼라를 실질적으로 변화시키지 않는다.