



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0032103
 (43) 공개일자 2009년03월31일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>B05D 5/00</i> (2006.01) <i>C09D 5/36</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7001874</p> <p>(22) 출원일자 2009년01월29일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2009년01월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/005792
 국제출원일자 2007년06월29일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2008/000509
 국제공개일자 2008년01월03일</p> <p>(30) 우선권주장
 10 2006 030 059.9 2006년06월29일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 코팅스 악티엔게젤샤프트
 독일 데-48165 윈스터 글라수리트스트라체 1</p> <p>(72) 발명자
 바움가르트, 후베르트
 독일 48163 윈스터 암 도른부쉬 44아
 아우슈트루프, 베르톨트
 독일 59394 노르트키르헨 슈만트포트 4
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 남상선</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 칼라 및/또는 이펙트 부여 다층 코팅을 생성시키는 방법

(57) 요약

본 발명은 칼라- 및/또는 이펙트-부여 코팅 물질 (A) 및 투명 코팅 물질 (B)을 이용한 윗-온-윗 방법에 의해 칼라- 또는 이펙트-부여 베이스 코트 (A) 및 투명 액체 코트 (B)를 포함하는 칼라- 또는 이펙트-부여 다층 코팅을 생성시키는 방법에 관한 것이다. 코팅 물질 (A)은 구조적으로 점성인 분말 수성 분산액 (A1)을 별도로 제조하고, 이러한 수성 분산액은 자유-라디칼 중합에 의해 경화가능하며, 휘발성 유기 화합물을 실질적으로 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않으며, 이의 분산 상 (disperse phase)으로서, 저장 및 도포 조건하에 치수적으로 안정하며, 양성자 상호관계 스펙트로스코피 (proton correlation spectroscopy)에 의해 측정할 경우 z-평균(z-mean) 평균 입자 크기가 80 내지 750nm인 고체 및/또는 고도로 점성인 입자 (A11)을 포함하며, 이러한 입자는 -70 내지 +500℃의 유리 전이 온도, 2 내지 10eq/kg의 올레핀계 불포화 이중 결합 함량 및 0.05 내지 15eq/kg의 산성 기 함량을 갖는 하나 이상의 자유-라디칼 가교성 결합제 (A111)를 (A)에 기초하여 50 내지 100 중량%의 양으로 포함하며; 상기 수성 분산액 (A1)을 코팅 물질 (A)의 다른 구성원 (A2)과 혼합시키고, 생성 혼합물 (A)를 균질화시킴으로써 제조된다.

(72) 발명자

리헤르트, 미하엘

독일 48282 엠스테텐 디임쇼프 105

베그너, 에곤

독일 48268 그레펜 브룩테러슈트라쎬 6

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 하나 이상의 칼라 (color) 및/또는 이펙트 (effect) 코팅 물질 (A)을 비코팅되거나 코팅된 기재에 도포하는 단계,
 - (2) 생성된 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)을 완전하게 경화시키지 않으면서 건조시키는 단계,
 - (3) 하나 이상의 투명 코팅 물질 (B)을 건조된 코팅 및/또는 이펙트 필름 (A)에 도포하는 단계, 및
 - (4) 적어도 생성된 투명 필름 (B)을 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)과 함께 경화시켜 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A) 및 투명 탑코트 (B)를 제공하는 단계에 의해, 하나 이상의 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A) 및 하나 이상의 투명 탑코트 (B)를 포함하는 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 생성시키는 방법으로,
- 상기 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A) 또는 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질들 (A)중 하나 이상이,
- (5) 하나 이상의 구조적으로 점성인 분말 수성 분산액 (A1)을 별도로 제조하는 단계로서, 이러한 수성 분산액은 자유-라디칼 중합에 의해 경화가능하며, 휘발성 유기 화합물을 실질적으로 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않으며, 이의 분산 상 (disperse phase)으로서, 저장 및 도포 조건하에 치수적으로 안정하며, 양성자 상호관계 스펙트로스코피 (proton correlation spectroscopy)에 의해 측정할 경우 z-평균(z-mean) 평균 입자 크기가 80 내지 750nm인 고체 및/또는 고도로 점성인 입자 (A11)을 포함하며, 이러한 입자는 -70 내지 +50℃의 유리 전이 온도, 2 내지 10eq/kg의 올레핀계 불포화 이중 결합 함량 및 0.05 내지 15eq/kg의 산성 기 함량을 갖는 하나 이상의 자유-라디칼 가교성 결합제 (A111)를 (A)에 기초하여 50 내지 100 중량%의 양으로 포함하는 단계;
 - (6) 상기 수성 분산액 (A1)을 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)의 다른 구성물 (A2)과 혼합시키는 단계, 및
 - (7) 생성 혼합물 (A)를 균질화시키는 단계에 의해 제조되는,
- 하나 이상의 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A) 및 하나 이상의 투명 탑코트 (B)를 포함하는 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 생성시키는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 분말 분산액 (A1)의 치수적으로 안정한 입자 (A11)의 결합제 (A111)가 1000 내지 50000 달톤의 수평균 분자량을 갖는 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 분말 분산액 (A1)의 치수적으로 안정한 입자 (A11)의 결합제 (A111)의 올레핀계 불포화 이중 결합이 (메트)아크릴레이트, 에트아크릴레이트, 크로토네이트, 신나메이트, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 디시클로펜타디에닐, 노르보르네닐, 이소프레닐, 이소프로페닐, 알릴 또는 부테닐 기; 디시클로펜타디에닐 에테르, 노르보르네닐 에테르, 이소프레닐 에테르, 이소프로페닐 에테르, 알릴 에테르 또는 부테닐 에테르 기; 또는 디시클로펜타디에닐 에스테르, 노르보르네닐 에스테르, 이소프레닐 에스테르, 이소프로페닐 에스테르, 알릴 에스테르 또는 부테닐 에스테르 기로 구성된 군으로부터 선택된 기에 존재하는 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 분말 분산액 (A1)의 치수적으로 안정한 입자 (A11)의 결합제 (A111)의 올레핀계 불포화 이중 결합이 (메트)아크릴레이트 기에 존재하는 방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항중의 어느 한 항에 있어서, 분말 분산액 (A1)의 치수적으로 안정한 입자 (A11)의 결합제 (A111)가 올리고머 및 폴리머 에폭시 (메트)아크릴레이트, 우레탄 (메트)아크릴레이트 및 카보네이트 (메트)아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 분말 분산액 (A1)의 치수적으로 안정한 입자 (A11)의 결합제 (A111)가 올리고머 또는 폴리머 우레탄 (메트)아크릴레이트인 방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항중의 어느 한 항에 있어서, 분말 분산액 (A1)의 치수적으로 안정한 입자 (A11)가 양성자 상호관계 스펙트로스코피에 의해 측정할 경우 z-평균 평균 입자 크기가 80 내지 400nm인 방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항중의 어느 한 항에 있어서, 분말 분산액 (A1)이, 잔류물 없이 또는 실질적으로 잔류물 없이 열로 분해될 수 있는 염; 결합제 (A111) 이외의, 물리적으로, 열적으로 및/또는 활성선에 의해 경화가능한 결합제; 중화제: 열경화성 가교제; 열경화성 반응 희석제; 활성선에 의해 경화가능한 반응 희석제; 불투명 및 투명한 칼라 및/또는 이펙트 안료; 분자 분산성의 가용성 염료 (dye); 불투명 및 투명 충전제; 나노입자; 광 안정화제; 항산화제; 탈휘발제 (devolatilizer); 습윤제; 에멀션화제; 슬립 첨가제 (slip additives); 중합 억제제; 자유-라디칼 중합 개시제 특히, 광개시제, 열불안정성 자유-라디칼 개시제; 부착 촉진제; 흐름 조절제 (flow control agents); 필름 형성 보조제; 유동성 보조제 (rheological assistants), 예컨대, 증점제 및 구조적으로 점성인 침강 방지제, SCA; 난연제; 부식 억제제; 자유-흐름 보조제 (free-flow aid); 왁스; 건조제; 살생제 (biocides); 및 소광제 (matting agent)로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제 (A112)를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항중의 어느 한 항에 있어서, 분말 분산액 (A1)이 수성 매질 (A12)중에 입자 (A11)를 분산시킴으로써 제조되는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 입자 (A11)가

- 유기 용매중에 이온 안정화 결합제 (A111) 및 필요에 따라, 첨가제 (A112)를 용해시키고,
- 중화제 (A112)의 도움으로 생성 용액을 물 (A12)에 분산시키고,
- 생성된 분산액을 물 (A12)로 희석시켜, 먼저 유중수 에멀션을 형성시키고, 추가의 희석시 수중유 에멀션을 형성하도록 반전시키고,
- 수중유 에멀션으로부터 유기 용매를 제거하는 것을 포함하는 이차 분산 공정에 의해 수성 매질 (A12)중에 분산되는 방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항중의 어느 한 항에 있어서, 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템이 단일-코트 또는 멀티코트 프라이머 코트, 전착 코트, 부식 제어 코트, 안티스톤칩 프라이밍 코트 (antistonechip priming coat) 및/또는 서페이스 코트 (surfacers coat)를 포함하는 방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항중의 어느 한 항에 있어서, 건조된 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A1)이 단계 (2) 이후 단계 (3) 전에 활성선에 노출되는 방법.

청구항 13

제 1항 내지 제 12항중의 어느 한 항에 있어서, 건조된 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A) 및 투명 층 (B)이 단계 (4)에서 열에 의해 함께 경화되는 방법.

청구항 14

제 1항 내지 제 13항중의 어느 한 항에 있어서, 건조된 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A) 및 투명 층 (B)이 단계 (4)에서 열 및 활성선에 의해 함께 경화되는 방법.

청구항 15

제 12항 내지 제 14항중의 어느 한 항에 있어서, UV 방사선이 활성선으로서 사용되는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 생성시키는 신규한 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 자유-라디칼 중합에 의해 경화될 수 있는 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 물질 및 클리어코트 물질을 이용한 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 생성시키는 방법은 독일 특허 출원 DE 197 36 083 A1에 공지되어 있다.

<3> 자유-라디칼 중합은 통상적으로, 올레핀계 불포화 이중 결합을 갖는 화합물들에서 발생한다. 자유-라디칼 중합은 열에 의해 또는 활성선 (actinic radiation)에 의해 개시되고 유지될 수 있다.

<4> 본원의 활성선은 전자기 방사선 예컨대, 근적외선 (NIR), 가시광선, UV 방사선, X-방사선 또는 감마 방사선, 특히, UV 방사선 또는 입자 방사선 예컨대, 전자 빔, 양성자 빔, 베타 방사선, 알파 방사선 또는 중성자 빔 특히, 전자 빔을 의미한다.

<5> 공지된 공정은 베이스코트 및 클리어코트가 서로 필름 부착에 의해 연결되는, 응결-저항성을 갖는 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 제공한다.

<6> 그러나, 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템에 있어서, 시장의 계속적으로 증가되는 요구 특히, 자동 차제조업자 및 이들의 소비자들의 증가되는 요구로 인해, 특히, 레벨링 (leveling), 광택, 이미지 선명도 (DOI), 칼라 로커스 (color locus)의 안정도, 안료 배향 (pigment orientation)과 관련하여, 특히 작은판 형상 (platelet-shaped) 이펙트 안료, 기재 부착, 인터코트 부착, 스톤칩 저항, 마손 저항, 스크래치 저항, 풍화 안정도, 에칭 저항성, 화학적 안정도, 나무 송진 저항성, 응결 저항성, 조류배설물 저항성 및 재도장성을 위한 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템의 개발이 이루어지고 있다.

<7> 이러한 증가되는 요구는 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 생성시키는 공정을 계속적으로 개발시켜, 이들 성능이 매우 특별하게 개선되고, 시장의 요건에 가장 최적으로 적합하게 되게 해야 한다. 이를 위해, 광범위하게 변화될 수 있으나, 여전히 현존하는 코팅 라인에서 수행될 수 있는 공정이 특히 요구된다.

<8> 논의된 문제점

<9> 본 발명의 목적은

<10> (1) 하나 이상의 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)을 비코팅되거나 코팅된 기재에 도포하고,

<11> (2) 생성된 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)을 완전하게 경화시키지 않으면서 건조시키고,

<12> (3) 하나 이상의 투명 코팅 물질 (B)을 건조된 코팅 및/또는 이펙트 필름 (A)에 도포하고,

<13> (4) 적어도 생성된 투명 필름 (B)을 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)과 경화시켜 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A) 및 투명 탑코트 (B)를 제공함으로써,

<14> 하나 이상의 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A) 및 하나 이상의 투명 탑코트 (B)를 포함하는 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 생성시키는 신규한 방법을 제공하는 것으로서,

<15> 상기 방법은 종래의 단점을 더 이상 갖지 않으며, 대신에, 경화 방법에 있어서 광범위하게 변화될 수 있으나, 여전히 현존하는 라인에서 수행될 수 있으며, 레벨링, 광택, 이미지 선명도, 칼라 로커스의 안정도, 안료 배향과 관련하여, 특히 작은판 형상 이펙트 안료, 기재 부착, 인터코트 부착, 스톤칩 저항, 마손 저항, 스크래치 저항, 풍화 안정도, 에칭 저항성, 화학적 안정도, 나무 송진 저항성, 응결 저항성, 조류배설물 저항성 및 재도장성을 위한, 특히, 레벨링 및 이미지 선명도에 있어서 현저하게 개선된 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 제공할 수 있다.

<16> 해결책

- <17> 따라서, (1) 하나 이상의 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)을 비코팅되거나 코팅된 기재에 도포하는 단계,
- <18> (2) 생성된 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)을 완전하게 경화시키지 않으면서 건조시키는 단계,
- <19> (3) 하나 이상의 투명 코팅 물질 (B)을 건조된 코팅 및/또는 이펙트 필름 (A)에 도포하는 단계, 및
- <20> (4) 적어도 생성된 투명 필름 (B)을 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)과 경화시켜 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A) 및 투명 탑코트 (B)를 제공하는 단계에 의해,
- <21> 하나 이상의 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A) 및 하나 이상의 투명 탑코트 (B)를 포함하는 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 생성시키는 신규한 방법이 밝혀졌으며, 이는
- <22> (5) 하나 이상의 구조적으로 점성인 분말 수성 분산액 (A1)을 별도로 제조하는 단계로서, 이러한 수성 분산액은 자유-라디칼 중합에 의해 경화가 가능하며, 휘발성 유기 화합물을 실질적으로 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않으며, 이의 분산 상 (disperse phase)으로서, 저장 및 도포 조건하에 치수적으로 안정하며, 양성자 상호관계 스펙트로스코피 (proton correlation spectroscopy)에 의해 측정할 경우 z-평균(z-mean) 평균 입자 크기가 80 내지 750nm인 고체 및/또는 고도로 점성인 입자 (A11)을 포함하며, 이러한 입자는 -70 내지 +50°C의 유리 전이 온도, 2 내지 10eq/kg의 올레핀계 불포화 이중 결합 함량 및 0.05 내지 15eq/kg의 산성 기 함량을 갖는 하나 이상의 자유-라디칼 가교성 결합제 (A111)를 (A)에 기초하여 50 내지 100 중량%의 양으로 포함하는 단계;
- <23> (6) 상기 수성 분산액 (A1)을 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)의 다른 구성원 (A2)과 혼합시키는 단계, 및
- <24> (7) 생성 혼합물 (A)를 균질화시키는 단계에 의해,
- <25> 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A) 또는 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)중 하나 이상을 제조하는 것을 포함한다.
- <26> 하나 이상의 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A) 및 하나 이상의 투명 탑코트 (B)를 포함하는 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 생성시키는 이러한 신규한 방법은 하기에서 "본 발명의 방법"으로서 불려졌다.

이점

- <27> 종래 기술 관점에서, 본 발명이 기초하는 목적이 본 발명의 방법에 의해 달성될 수 있다는 점은 놀랍고 당업자가 예견할 수 없는 것이다.
- <28> 특히, 본 발명의 방법은 종래의 단점을 더 이상 갖지 않으며, 대신에, 경화 방법에 있어서, 광범위하게 변화될 수 있으나, 현존하는 라인에서 여전히 수행될 수 있고, 현저하게 재현가능한 결과를 산출할 수 있다는 점이 놀랍다.
- <29> 게다가, 본 발명의 방법은 레벨링, 광택, 이미지 선명도, 칼라 로커스의 안정도, 안료 배향에 있어서, 특히 작은판 형상 이펙트 안료, 기재 부착, 인터코트 부착, 스톤칩 저항, 마손 저항, 스크래치 저항, 풍화 안정도, 에칭 저항성, 화학적 안정도, 나무 송진 저항성, 응결 저항성 및 조류배설물 저항성에 있어서, 특히, 레벨링 및 이미지 선명도가 현저하게 개선된 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 제공한다.

발명의 상세한 설명

- <30> 본 발명의 방법은 하나 이상의 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A) 및 하나 이상의 탑 코트 (B)를 포함하는 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 생성시키는데 사용된다. 또한, 이들은 하나 이상의 추가의 통상적인 공지된 코팅 시스템 예컨대, 단일-코트 또는 멀티코트 프라이머 코트, 전착 코트, 부식-제어 코트, 안티스톤칩 프라이머 코트 및/또는 서페이스 코트 (surfacers coat), 특히 전착 코트 및 안티스톤칩 프라이머 코트 또는 서페이스 코트를 포함할 수 있다.
- <31> 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A)는 칼라링을 위한 및/또는 물리적 및/또는 화학적 이펙트를 부여하는 작용을 하며, 이러한 예로는 광학 이펙트 예컨대, 금속 이펙트, 간섭 이펙트, 플롭 이펙트 (flop effect) 또는 형광, 부식 제어, 전기 전도성 및 자기 차폐가 있으며; 그러나, 특히 이들은 칼라링 및/또는 금속 이펙트, 간섭 이펙트 및 플롭 이펙트를 부여하는 작용을 한다.
- <32> 투명 탑코트 (B)는 투명할 수 있으며, 광택을 띠거나 광택이 없을 수 있다. 이들은 또한, 색채를 띠거나 무색일 수 있다. 바람직하게는, 이들은 무색이고, 투명하고, 광택을 띠는 클리어코트 (B)이다.

- <34> 본 발명의 방법에 의해 생성되는 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템은 매우 다양한 기재일 수 있다.
- <35> 기재는 바람직하게는, 금속, 플라스틱, 나무, 세라믹, 돌, 직물, 섬유 복합재, 가죽, 유리, 유리 섬유, 유리 먼 (glass wool) 및 암면 (rock wool), 미네랄-결합 및 수지-결합 건축 자재 예컨대, 플라스틱보드 및 시멘트 슬랩 (cement slab) 또는 루핑 청글 (roofing shingles), 및 이들 물질의 복합재로 이루어진다.
- <36> 해당 기재는 바람직하게는,
- <37> - 근력, 더운 공기 또는 바람에 의해 작동되는 육, 해 또는 공 수송 수단, 예컨대, 사이클, 철도 트롤리, 젓는 배, 보트 (sailboat), 열기구, 가스 기구 또는 세일플레인 (sailplane), 및 이들의 부품,
- <38> - 육, 해 또는 공의 동력 수송 수단 예컨대, 모터사이클, 다용도차 (utility vehicle) 또는 모터 비히클, 특히 자동차, 수상 또는 수중 크래프트 또는 에어크래프트, 및 이들의 부품,
- <39> - 고정 부체 (stationary floating bodies) 예컨대, 부표 또는 항구 장치의 부품,
- <40> - 건축물의 내부 및 외부,
- <41> - 문, 창문 및 가구, 및
- <42> - 할로우 글래스웨어 (hollow glassware),
- <43> - 작은 공업 부품 예컨대, 너트, 볼트, 허브 캡 (hub cap) 또는 휠 림 (wheel rim),
- <44> - 컨테이너 예컨대, 코일, 프라이트 컨테이너 (freight container) 또는 패키징,
- <45> - 전기 소자 예컨대, 전자 와인딩, 예를 들어, 코일,
- <46> - 광 소자,
- <47> - 기계 소자, 및
- <48> - 백색 가전 예컨대, 가정용 기기, 보일러 및 라디에이터이다.
- <49> 특히, 기재는 자동차 및 이의 부품이다.
- <50> 본 발명의 방법은 소위 윗-온-윗 (wet-on-wet) 방법으로 불리며, 이는
- <51> (1) 하나 이상의 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)을 비코팅되거나 코팅된 기재에 도포하고,
- <52> (2) 생성된 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)을 완전하게 경화시키지 않으면서 건조시키고,
- <53> (3) 하나 이상의 투명 코팅 물질 (B)을 건조된 코팅 및/또는 이펙트 필름 (A)에 도포하고,
- <54> (4) 적어도 생성된 투명 필름 (B)을 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)과 경화시켜 칼라 및/또는 이펙트 베이스코트 (A) 및 투명 탑코트 (B)를 제공하는 것을 포함한다.
- <55> 단계 (4)에서, 적합하다면, 이전에 도포된 필름 예컨대, 전자코트 (electrocoat) 필름 또는 서페이스 필름을 경화시키는 것이 가능하다.
- <56> 이러한 종류의 방법은 공지되어 있다 (예를 들어, 독일 특허 출원 DE 100 27 292 A1, 페이지 13, 문단 [0109], 내지 페이지 14, 문단 [0118]).
- <57> 이러한 방법의 과정에서, 통상적으로 공지된 스프레이 도포 기법을 이용하는 것이 바람직하다.
- <58> 본 발명의 공정에 있어서, 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A) 또는 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)중 하나 이상은,
- <59> (5) 하나 이상 특히, 하나의 구조적으로 점성인 분말 수성 분산액 (A1)을 별도로 제조하는 단계로서, 이러한 수성 분산액은 자유-라디칼 중합에 의해 경화가능하며, 휘발성 유기 화합물을 실질적으로 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않으며, 이의 분산 상 (disperse phase)으로서, 저장 및 도포 조건하에 치수적으로 안정하며, 양성자 상호관계 스펙트로스코피 (proton correlation spectroscopy)에 의해 측정할 경우 z-평균(z-mean) 평균 입자 크기가 80 내지 750nm인 고체 및/또는 고도로 점성인 입자 (A11)을 포함하며, 이러한 입자는 -70 내지 +50℃의 유리 전이 온도, 2 내지 10eq/kg의 올레핀계 불포화 이중 결합 함량 및 0.05 내지 15eq/kg의 산성 기 함량을 갖는 하나 이상의 자유-라디칼 가교성 결합체 (A111)를 (A)에 기초하여 50 내지 100 중량%의 양으로 포함하는 단

계;

- <60> (6) 상기 수성 분산액 (A1)을 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)의 다른 구성원 (A2)과 혼합시키는 단계, 및
- <61> (7) 생성 혼합물 (A)를 균질화시키는 단계에 의해 제조된다.
- <62> 분말 분산액 (A1)은 실질적으로 또는 전혀 유기 용매가 존재하지 않는다.
- <63> "실질적으로 함유하지 않는"은 해당 분말 분산액 (A1)의 용매 함량이 10 중량% 미만, 바람직하게는, 5 중량% 미만, 특히 2 중량% 미만임을 의미한다.
- <64> "전혀 함유하지 않는"은 용매 함량이 유기 용매에 대한 통상적으로 공지된 검출 한계치 미만이라는 것을 의미한다.
- <65> 분말 분산액 (A1)은 구조적으로 점성이다.
- <66> "구조적으로 점성인"으로서 불리되는 점도 성향은 한 편으로는, 도포의 필요성 및 다른 한편으로는, 분말 분산액 (A1)의 저장 안정도 및 고정 안정도에 있어서의 요건을 고려한 상태를 기술한다. 이동 상태에서, 예컨대, 분말 분산액 (A1)이 예를 들어, 코팅 장치의 서킷 (circuit) 주변으로 펌핑될 때 및 도포 동안, 분말 분산액 (A1)은 우수한 처리 특성을 보장하는 저점도 상태를 채택한다. 응력의 부재하에서, 반대로 점도가 증가한다. 고정 상태 예컨대, 저장 동안의 더 높은 점도는 분말 분산액 (A1)의 고체 입자 (A11)의 고정이 매우 크게 억제되거나, 저장 기간 동안 약간의 고정 및/또는 응집화가 발생하는 경우에도, 분말 분산액 (A1)은 교반에 의해 회복될 수 있음을 의미한다.
- <67> 구조적으로 점성인 성향은 바람직하게는, 분말 분산액 (A1)의 수성 상 (A12)에 존재하는 바람직하게는, 적합한 증점제 (A112), 특히 비이온성 및 이온성 증점제 (A112)에 의해 지정된다.
- <68> 구조적으로 점성인 성향에 있어서, $1000s^{-1}$ 의 전단율에서는 50 내지 1500mPas, $10s^{-1}$ 의 전단율에서는 150 내지 8000mPas 및 또한, $1s^{-1}$ 의 전단율에서는 180 내지 12000mPas의 점도 범위로 지정되는 것이 바람직하다.
- <69> 분말 분산액 (A1)은 이의 분산 상으로서 고체 및/또는 고도로 점성이 치수적으로 안정된 입자 (A11)를 포함한다.
- <70> "치수적으로 안정된"은 구조적으로 점성인 분말 수성 분산액의 저장 및 도포의 통상적이고 공지된 조건하에, 입자 (A11)는 단지 약간의 응집물이 존재하고/거나 존재하더라도, 더 작은 입자로 와해되며, 대신에, 응력의 영향 하에서도 이들의 원래 형태를 실질적으로 또는 전체적으로 보존한다.
- <71> 입자 (A11)는 양성자 상호관계 스펙트로스코피에 의해 측정할 경우, z-평균 평균 입자 크기가 80 내지 750nm, 바람직하게는, 80 내지 600nm, 특히, 80 내지 400nm이다.
- <72> 양성자 상호관계 스펙트로스코피는 $1\mu m$ 미만의 크기를 갖는 분산된 입자를 측정하는 통상의 공지된 방법이다. 측정은 예를 들어, 맬버른® 제타사이저 1000 (Malvern®Zetasizer 1000)에 의해 수행될 수 있다.
- <73> 입자 크기 분포는 임의의 필요한 방식으로 조절될 수 있다. 입자 크기 분포는 바람직하게는, 적합한 습윤제 (A112)의 사용에 의해 달성된다.
- <74> 분말 분산액 (A1)중의 입자 (A11)의 양은 매우 다양할 수 있으며, 해당 경우의 요건에 의해 좌우된다.
- <75> 바람직하게는, 양은 분말 분산액 (A1)을 기초로 하여, 5 중량% 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는, 10 중량% 내지 60 중량%, 매우 바람직하게는, 15 중량% 내지 50 중량%, 특히 15 중량% 내지 40 중량%이다.
- <76> 입자 (A11)는
- <77> - -70 내지 $+50^{\circ}C$, 바람직하게는, -60 내지 $+20^{\circ}C$, 특히, -60 내지 $+10^{\circ}C$ 의 유리 전이 온도,
- <78> - 결합제 (A111)의 2 내지 10eq/kg, 바람직하게는, 2 내지 8eq/kg, 더욱 바람직하게는, 2.1 내지 6 eq/kg, 매우 바람직하게는, 2.2 내지 6 eq/kg, 매우 특히 우선적으로는, 2.3 내지 5 eq/kg, 특히 2.5 내지 5 eq/kg의 올레핀계 불포화 이중 결합 함량,
- <79> - 결합제 (A111)의 0.05 내지 15 eq/kg, 바람직하게는, 0.08 내지 10 eq/kg, 더욱 바람직하게는, 0.1 내지 8 eq/kg, 매우 바람직하게는, 0.15 내지 5 eq/kg, 매우 특히 우선적으로는, 0.18 내지 3 eq/kg, 특히, 0.2 내지

2 eq/kg의 산성 기 함량을 갖는 하나 이상, 특히 하나의 자유 라디칼 가교성 결합제 (A111)을 포함한다.

- <80> 산성 기의 양은 DIN EN ISO 3682에 따라 산가에 의해 결정된다.
- <81> 입자 (A11)는 각각의 경우, (A11)에 기초하여 50 내지 100 중량%, 바람직하게는, 55 내지 100 중량%, 더욱 바람직하게는, 60 내지 99 중량%, 매우 바람직하게는, 70 내지 99 중량%, 특히, 80 내지 99 중량%의 양으로 결합제 (A111)를 함유한다.
- <82> 따라서, 입자 (A11)는 결합제 (A111)로 이루어질 수 있다. 바람직하게는, 입자 (A11)는 추가로, 하기 기술된 하나 이상의 첨가제 (A112)를 포함한다.
- <83> 결합제 (A111)의 올레핀계 불포화 이중 결합은 바람직하게는, (메트)아크릴레이트, 에트아크릴레이트, 크로토네이트, 신나메이트, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 디시클로펜타디에닐, 노르보르네닐, 이소프레닐, 이소프로페닐, 알릴 또는 부테닐 기; 디시클로펜타디에닐 에테르, 노르보르네닐 에테르, 이소프레닐 에테르, 이소프로페닐 에테르, 알릴 에테르 또는 부테닐 에테르 기; 또는 디시클로펜타디에닐 에스테르, 노르보르네닐 에스테르, 이소프레닐 에스테르, 이소프로페닐 에스테르, 알릴 에스테르 또는 부테닐 에스테르 기, 바람직하게는, (메트)아크릴레이트 기로 구성된 군으로부터 선택된 기중에 존재한다. 특히, 올레핀계 불포화 이중 결합은 아크릴레이트 기에 존재한다.
- <84> 결합제 (A111)는 올리고머 또는 폴리머이다.
- <85> "올리고머"는 해당 결합제 (A111)가 3 내지 12개 모노머 구조 유닛으로 구성된다. 구조 유닛은 유사하거나 상이할 수 있다.
- <86> "폴리머"는 해당 결합제 (A111)이 8개 초과 모노머 구조 유닛으로 이루어짐을 의미한다. 여기서, 구조 유닛은 유사하거나 상이할 수 있다.
- <87> 8 내지 12개 모노머 구조 유닛으로 이루어진 결합제 (A111)가 올리고머 또는 폴리머로서 간주되는지의 여부는 이의 수 평균 분자량에 주로 좌우된다.
- <88> 결합제 (A111)의 수평균 분자량은 매우 다양할 수 있으며, 해당 경우의 요건, 특히, 공정에 유리한 점도 및 결합제 (A111)의 용도에 의해 좌우된다. 따라서, 결합제 (A111)의 점도는 전형적으로, 분말 분산액 (A1)이 도포되고 생성된 습식 필름이 건조된 후, 입자 (A11)의 필름이 용이하고 아무 문제없이 달성되도록 조절된다.
- <89> 수-평균 분자량은 바람직하게는, 1000 내지 50000 달톤, 더욱 바람직하게는, 1500 내지 40000 달톤, 특히, 2000 내지 20000 달톤이다.
- <90> 분자량의 다분산도는 마찬가지로 매우 다양하며, 바람직하게는, 1 내지 10, 특히, 1.5 내지 8이다.
- <91> 적합한 결합제 (A111)는 상기 기술된 특성의 프로필을 갖는 모든 올리고머 및 폴리머를 포함한다.
- <92> 결합제 (A111)는 바람직하게는, 올리고머 및 폴리머 에폭시 (메트)아크릴레이트, 우레탄 (메트)아크릴레이트, 및 카보네이트 (메트)아크릴레이트로부터 선택된다. 우레탄 (메트)아크릴레이트가 특히 사용된다.
- <93> 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111)는 바람직하게는,
- <94> (a1) 두개 이상의 이소시아네이트 기를 함유하며, 지방족, 방향족 또는 지환족 디- 및 폴리이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물과
- <95> (a2) 하나 이상, 특히 하나의 이소시아네이트-반응성 작용기, 바람직하게는, 히드록실기, 티올기, 및 일차 및 이차 아미노기로 구성된 군으로부터 선택된 기, 특히, 히드록실기, 및 자유-라디칼 중합성 올레핀계 불포화 이중 결합, 바람직하게는, (메트)아크릴레이트 기, 특히 아크릴레이트 기를 갖는 하나 이상, 특히 하나의 상기 기술된 기를 갖는 하나 이상의 화합물,
- <96> (a3) 하나 이상, 특히, 하나의 이소시아네이트-반응성 작용기, 및 바람직하게는, 카르복실산, 포스폰산, 포스핀산, 설펜산 및 설펜산 기로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상, 특히 하나의 산성 기, 바람직하게는, 카르복실산 및 설펜산 기 특히, 카르복실산기를 갖는 하나 이상의 화합물,
- <97> (a4) 필요에 따라, 2개 이상, 특히 2개의 이소시아네이트-반응성 작용기를 갖는 하나 이상의 화합물과 반응시킴으로써 제조된다.
- <98> 적합한 화합물 (a1)의 예는 평균 2 내지 6개, 바람직하게는, 2 내지 5개, 특히 2 내지 4개의 이소시아네이트 작

용기를 갖는 통상의 공지된 디- 및 폴리이소시아네이트이다.

- <99> "지방족"은 해당 이소시아네이트기가 지방족 탄소 원자에 연결됨을 의미한다.
- <100> "지환족"은 해당 이소시아네이트기가 지환족 탄소 원자에 연결됨을 의미한다.
- <101> "방향족"은 해당 이소시아네이트기가 방향족 탄소 원자에 연결됨을 의미한다.
- <102> 적합한 지방족 디이소시아네이트 (a1)의 예로는 지방족 디이소시아네이트, 예컨대, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 테트라데카메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트의 유도체, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥산 디이소시아네이트 또는 1,3- 또는 1,4-비스(이소시아노메틸)시클로헥산이 있다.
- <103> 적합한 지환족 디이소시아네이트 (a1)의 예로는 1,4-, 1,3- 또는 1,2-디이소시아네이토시클로헥산, 테트라메틸시클로헥산 디이소시아네이트, 비스(4'-이소시아네이토-시클로헥실)메탄, (4'-이소시아네이토시클로헥실)(2'-이소시아네이토시클로헥실)-메탄, 2,2-비스(이소시아네이토시클로헥실)프로판, 2,2-(4'-이소시아네이토시클로헥실)-(2'-이소시아네이토-시클로헥실)프로판, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-(이소시아네이토메틸)-시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트), 2,4- 또는 2,6-디이소시아네이토-1-메틸시클로헥산 또는 예컨대, 헨켈 (Henkel)에 의해 상표면 DDI 1410으로 판매되고, 특허 WO 97/49745 및 WO 97/49747에 기술된 다이머 지방산으로부터 유래된 디이소시아네이트, 예컨대, 2-헵틸-3,4-비스(9-이소시아네이토노닐)-1-헵틸시클로헥산이 있다.
- <104> 적합한 방향족 디이소시아네이트 (a1)의 예로는 2,4- 또는 2,6-톨릴이텐 디이소시아네이트 또는 이들의 이성질체 혼합물, m- 또는 p-크실렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄 또는 이들의 이성질체 혼합물, 1,3- 또는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1-클로로-2,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 디페닐렌 4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토-3,3'-디메틸비페닐, 3-메틸-디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 1,4-디이소시아네이토벤젠 또는 4,4'-디이소시아네이토-디페닐 에테르가 있다.
- <105> 지방족 및 지환족 디이소시아네이트 (a1), 특히, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 이소포론 디이소시아네이트 및/또는 디(이소시아네이토시클로헥실)메탄이 사용되는 것이 선호된다.
- <106> 적합한 폴리이소시아네이트 (a1)의 예로는 트리아이소시아네이트 예컨대, 노난 트리아이소시아네이트 (NTI) 및 또한, 상기 기술된 디이소시아네이트 및 트리아이소시아네이트 (a1)를 기재로 하는 폴리이소시아네이트 (a1), 특히, 이소시아누레이트, 비우렛 (biuret), 알로파네이트, 이미노옥사디아진디온, 우레탄, 카르보다이미드, 우레아, 우레톤이민 및/또는 우레트디온 기를 갖는 올리고머가 있다. 적합한 이러한 폴리이소시아네이트 (a1)의 예 및 이의 제조 방법은 특허 및 특허 출원 CA 2,163,591 A 1, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A 1, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A 1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303 150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500 A 1, EP 0 566 037 A 1, US 5,258,482 A, US 5,290,902 A, EP 0 649 806 A 1, DE 42 29 183 A 1 또는 EP 0 531 820 A 1에 기술되어 있다.
- <107> 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트의 올리고머 (a1)을 사용하는 것이 선호된다.
- <108> 적합한 화합물 (a2)의 예로는
- <109> (a21) 분자에서 바람직하게는, 2 내지 20개 탄소 원자 및 2개 이상의 히드록실 기를 갖는 디올 및 폴리올 예컨대, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,1-디메틸-1,2-에탄디올, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 펜타에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-1,4-부탄디올, 1,4-디메틸-올시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 글리세롤, 트리메틸올-에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 디트리메틸올-프로판, 에리트리톨, 소르비톨, 평균 분자량이 162 내지 2000인 폴리테트라히드رو푸란, 평균 분자량이 134 내지 400인 폴리-1,3-프로판디올, 또는 분자량이 150 내지 500인 폴리에틸렌 글리콜, 특히 에틸렌 글리콜과;
- <110> (a22) 알파,베타-비포화된 카르복실산 예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 푸마르산, 말산, 아

크릴아미도글리콜산, 및 메타크릴아미도글리콜산, 특히, 아크릴산의 모노에스테르이다.

- <111> 적합한 화합물 (a2)의 추가의 예로는 상기 기술된 디올 및 폴리올 (a21)의 모노비닐 에테르이다.
- <112> 적합한 화합물 (a2)의 추가의 예는 상기 기술된 알파, 베타-불포화된 카르복실산 (a22)과
- <113> (a23) 아미노 알코올 예컨대, 2-아미노에탄올, 2-(메틸아미노)에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올 또는 2-(2-아미노에톡시)에탄올,
- <114> (a24) 티오알코올 예컨대, 2-머캅토에탄올, 또는
- <115> (a25) 폴리아민 예컨대, 에틸렌디아민 또는 디에틸렌트리아민의 모노에스테르 또는 모노아미드이다.
- <116> 특히, 2-히드록시에틸 아크릴레이트가 사용된다.
- <117> 적합한 화합물 (a3)의 예는
- <118> (a31) 히드록시카르복실산 예컨대, 히드록시아세트산 (글리콜산), 2- 또는 3-히드록시프로피온산, 3- 또는 4-히드록시부티르산, 히드록시피발릭산, 6-히드록시카프로산, 시트르산, 말산, 타르타르산, 2,3-디히드록시프로피온산 (글리세르산), 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산, 트리메틸올아세트산, 살리실산, 3- 또는 4-히드록시벤조산, 또는 2-, 3- 또는 4-히드록시신남산,
- <119> (a32) 아미노산 예컨대, 6-아미노카프로산, 아미노아세트산 (글리신), 2-아미노프로피온산 (알라닌), 3-아미노프로피온산 (베타-알라닌) 또는 기타 필수 아미노산; N,N-비스(2-히드록시에틸)글리신, N-[비스(히드록시메틸)-메틸]글리신 또는 이미도디아세트산,
- <120> (a33) 당 산 예컨대, 글루콘산, 글루카르산, 글루쿠론산, 갈락투론산 또는 점액산 (갈락타르산),
- <121> (a34) 티올 카르복실산 예컨대, 머캅토아세트산, 또는
- <122> (a35) 설펜산 예컨대, 2-아미노에탄설펜산 (타우린), 아미노메탄설펜산, 3-아미노프로판설펜산, 2-[4-(2-히드록시에틸)-1-피페라지닐]에탄설펜산, 3-[4-(2-히드록시에틸)피페라지닐]프로판설펜산, N-[트리스(히드록시메틸)메틸]-2-아미노에탄설펜산, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-아미노에탄설펜산, 5-설포살리실산, 8-히드록시퀴놀린-5-설펜산, 페놀-4-설펜산 또는 설펜피발릭산이다.
- <123> 특히, 히드록시아세트산 (글리콜산) (a31)이 사용된다.
- <124> 산성 기는 이온화된 형태일 수 있다.
- <125> 적합한 반대이온의 예로는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 스트론튬, 바륨 또는 암모늄 이온 및 또한, 통상의 공지된 유기 아민으로부터 유래된 일차, 이차, 삼차 또는 사차 암모늄 이온이다.
- <126> 적합한 화합물 (a4)의 예는 상기 기술된 디올 및 폴리올 (a21), 아미노 알코올 (a23), 티오알코올 (a24) 또는 폴리아민 (a25)이다.
- <127> 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111)은 바람직하게는, 화합물 (a1), (a2) 및 (a3), 및 또한 필요에 따라, (a4)를 서로, 화합물 (a1)으로부터의 이소시아네이트기 3 당량에 있어서,
- <128> - 화합물 (a2)로부터의 이소시아네이트-반응성 작용기가 0.5 내지 3, 바람직하게는, 0.8 내지 2.5, 더욱 바람직하게는, 1.0 내지 2.2, 특히, 1.4 내지 1.8 당량이 되고,
- <129> - 화합물 (a3)으로부터의 이소시아네이트 반응성 작용기가 0.001 내지 1.5, 바람직하게는, 0.005 내지 1.0, 더욱 바람직하게는, 0.01 내지 0.8, 특히 0.1 내지 0.5 당량이 되고, 필요에 따라,
- <130> - 화합물 (a4)로부터의 이소시아네이트-반응성 작용기가 0 내지 2, 바람직하게는, 0.1 내지 1.8, 더욱 바람직하게는, 0.5 내지 1.5, 특히, 0.8 내지 1.3 당량이 되게 하는 몰비로 반응시킴으로써 제조된다.
- <131> 그러나, 0.2% 미만의 에폭시드 기 함량 (M = 42 달톤으로서 계산됨), 10 미만, 바람직하게는, 6 미만의 산가 및 특히, 4mg KOH/g 미만의 에폭시드 기 함량을 갖는 하나 이상의 반응 생성물로부터 제조되는 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111)을 사용하는 것이 가능하며, 이는 바람직하게는, 불포화 카르복실산의 하나 이상의 글리시딜 에스테르 및 하나 이상의 올레핀계 불포화 카르복실산, 및 또한 하나 이상의 폴리이소시아네이트로부터 제조가능하다.
- <132> 특히 적합한 반응 생성물의 한 예는, 글리시딜 메타크릴레이트와 아크릴산의 반응 생성물이다. 이러한 종류의

매우 특히 적합한 반응 생성물은, 각각의 경우에서 이들의 각각의 전반적인 양에 기초하여, 60 중량% 이상, 바람직하게는, 70 중량% 이상, 및 특히, 80 중량% 이상의 3-아크릴로일옥시-2-히드록시프로필 메타크릴레이트와 2-아크릴로일옥시-3-히드록시프로필 메타크릴레이트의 혼합물을 함유한다.

- <133> 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111) 및 이의 제조 방법은 독일 특허 출원 DE 103 57 712 A1, 페이지 3, 문단 [0008], 페이지 3, 문단 [0011] 내지 페이지 5, 문단 [0022], 및 또한, 페이지 9, 문단 [0050], 내지 페이지 13, 문단 [0061], 페이지 14, 문단 [0067], 및 페이지 15, 문단 [0070] 내지 페이지 16, 문단 [0075]에 상세히 기술되어 있다.
- <134> 방법에 있어서, 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111)의 제조 방법은 특색이 없으며, 대신, 물의 부재하에 5 내지 100°C에서 폴리이소시아네이트의 통상의 공지된 반응 조건하에 수행된다. 올레핀계 불포화된 이중 결합의 중합을 억제하기 위해, 산소 기체하에, 특히, 공기 또는 공기/질소 혼합물하에 처리하는 것이 바람직하다.
- <135> 분말 분산액 (A1)은 하나 이상의 분산상 (disperse phase) (A11) 및 연속상 (continuous phase) (A12)로 이루어진다. 가장 단순한 경우, 분산상 (A11)은 결합제 (A111)로 이루어지며, 연속상 (A12)은 물로 이루어진다. 그러나, 바람직하게는, 분말 분산액 (A1)은 추가로, 통상의 공지된 양의 하나 이상의 통상의 공지된 첨가제 (A112)를 포함한다.
- <136> 이의 물리화학적 특성에 따라, 첨가제 (A112)는 분산상 (A11) 즉, 치수적으로 안정한 입자 (A11)중에 존재할 수 있으며; 대안적으로, 이는 또한, 별도의 분산상 (A13)를 형성할 수 있다 (예컨대, 안료). 또한, 배타적으로 수성상 (A12)중에 존재할 수 있거나 (예컨대, 수용성 염), 수성상 (A12)과 분산상 (A11) 사이의 계면에서 축적될 수 있다 (예컨대, 습윤제). 첨가제 (A112)는, 특히 이 자체를 분산상 (A11) 및 수성상 (A12) 사이에 분배시키는 것이 가능하다 (예컨대, 분자 분산성의 용해된 유기 염료). 따라서, 당업자는 첨가제 (A112)가 분말 분산액 (A1)중에 어떠한 성향을 나타낼 지를 간단하게 예측할 수 있게 된다.
- <137> 첨가제 (A112)는 바람직하게는, 잔류물 없이 또는 본질적으로 잔류물 없이 열분해될 수 있는 염; 결합제 (A111) 이외의, 물리적으로, 열적으로 및/또는 활성선에 의해 경화가능한 결합제; 열경화성 가교제; 중화제; 열경화성 반응 희석제; 활성선에 의해 경화가능한 반응 희석제; 불투명 및 투명 칼라 및/또는 이펙트 안료, 특히 유기 및 무기 금속 이펙트 안료, 간섭 안료 (interference pigment), 형광 안료, 전기 전도성 안료, 자기 차폐 안료, 및 부식 억제 안료; 분자 분산성의 가용성 염료 (dye); 불투명 및 투명 유기 및 무기 충전제; 유기 및 무기 나노입자; 광 안정화제; 항산화제; 탈휘발제 (devolatilizer); 습윤제; 에멀션화제; 슬립 첨가제 (slip additives); 중합 억제제; 자유-라디칼 중합 개시제 특히, 광개시제; 열불안정성 자유-라디칼 개시제; 부착 촉진제; 흐름 조절제 (flow control agents); 필름 형성 보조제; 유동성 보조제 (rheological assistants), 예컨대, 증점제 및 구조적으로 점성인 침강 방지제, SCA; 난연제; 부식 억제제; 자유-흐름 보조제 (free-flow aid); 왁스; 건조제; 살생제 (biocides); 및 소광제 (matting agent)로 구성된 군으로부터 선택된다.
- <138> 바람직하게는, 분말 분산액 (A1)은 첨가제 (A112)로서 잔류물 없이 또는 본질적으로 잔류물 없이 열분해될 수 있는 염, 광안정화제, 습윤제, 에멀션화제, 흐름 조절제, 광개시제 또는 열불안정성 자유-라디칼 개시제, 및 유동성 보조제를 포함한다.
- <139> 적합한 첨가제 (A112)의 예는 하기 독일 특허 출원으로부터 공지되어 있다.
- <140> - DE 101 26 649 A1, 페이지 16, 문단 [0145], 내지 페이지 18, 문단 [0189],
- <141> - DE 100 27 270 A1, 페이지 11, 문단 [0106] 및 [0107] 또는
- <142> - DE 101 35 997 A1, 페이지 3, 문단 [0022], 내지 페이지 4, 문단 [0033], 및 페이지 4, 문단 [0039] 및 [0040], 페이지 10, 문단 [0092] 내지 [0101].
- <143> 분말 분산액 (A1)이 열경화성 구성물 (A112)을 포함하는 경우, 이들은 바람직하게는, 40 중량% 미만, 더욱 바람직하게는, 30 중량% 미만, 특히 20 중량% 미만의 양으로 치수 안정적 입자 (A11)중에 존재한다.
- <144> 분말 분산액 (A1)은 바람직하게는, 독일 특허 출원 DE 199 08 013 A1, 독일 특허 DE 198 41 842 C2 또는 독일 특허 출원 DE 100 55 464 A1으로부터 공지되어 있는 이차 분산 공정에 의해 제조된다.
- <145> 이러한 공정에서, 결합제 (A111) 및 또한, 필요에 따라, 첨가제 (A112)는 고도로 휘발성인 유기 용매, 특히 수혼화성 용매중에 용해된다. 생성된 용액은 물 (A12)중의 중화제 (A112)의 도움으로 분산된다. 그 후, 희석은 물 (A12)과 교반되어 수행된다. 개시 생성물은 유중수 에멀션이며, 이는 추가의 희석시, 전환되어 수중유 에멀

션을 제공한다. 이러한 전환 지점은 일반적으로, 에멀션에 기초하여 50중량% 미만의 고체 함량에 도달하며, 희석 과정시 점도에서 상대적으로 급격한 하락에 의해 표면적으로 인지될 수 있다.

- <146> 수중유 에멀션은 결합제 (A111), 및 또한, 적합한 경우, 첨가제 (A112)의 물 (A12)중에서의 용융 에멀션화에 의해 직접적으로 제조될 수 있다.
- <147> 이와 관련하여, 에멀션화 전 또는 동안 유기 용액 및/또는 물 (A12)에 습윤화제 (A112)를 첨가하는 것이 유리하다. 바람직하게는, 이들은 유기 용액에 첨가된다.
- <148> 여전히 용매를 함유하는 이와 같이 수득된 에멀션은 후속하여 공비 증류에 의해 용매로부터 유리된다.
- <149> 본 발명에 있어서, 제거될 용매가 70°C, 바람직하게는, 50°C 미만, 및 특히, 40°C 미만의 증류 온도에서 증류 제거되는 것이 이롭다. 적합한 경우, 이러한 경우의 증류압은, 상대적으로 고비점 용매의 경우, 온도가 이러한 범위내에 유지되도록 선택된다.
- <150> 가장 간단한 경우, 공비 증류는 많은 날 동안 개방 용기에서 실온하에 에멀션을 교반시킴으로써 이루어질 수 있다. 바람직한 경우, 용매 함유 에멀션은 진공 증류에 의해 용매로부터 유리된다.
- <151> 고점도를 피하기 위해, 증발 또는 증류에 의해 제거된 물 및 용매의 양은 물 (A12)에 의해 대체된다. 물 (A12)은 증발 또는 증류 전, 후 또는 동안 나누어서 첨가될 수 있다.
- <152> 용매 제거 후, 분산된 치수적으로 안정한 입자 (A11)의 유리전이 온도가 증가하며, 종래의 용매-함유 에멀션 대신에, 구조적으로 점성인 분말 수성 분산액 (A1)이 형성된다.
- <153> 적합하게는, 치수적으로 안정한 입자 (A11)가 습식 상태에서 기계적으로 분쇄되며, 이러한 작업은 또한 습식 분쇄 (wet grinding)로도 불린다. 이와 관련하여, 분쇄를 위한 물질의 온도가 70°C, 더욱 바람직하게는, 60°C, 특히 50°C를 초과하지 않는 조건을 이용하는 것이 바람직하다. 분쇄 작업 동안 특정 에너지 투입량은 바람직하게는, 10 내지 1000, 더욱 바람직하게는, 15 내지 750, 특히, 20 내지 500 Wh/g이다.
- <154> 습식 분쇄는 매우 다양한 장치를 사용하여 수행될 수 있으며, 이는 높거나 낮은 전단력 영역 (shear field)을 생성한다.
- <155> 낮은 전단력 영역을 생성시키는 적합한 장치의 예로는 통상의 공지된 교반 탱크, 슬롯 균질기, 마이크로플루다이저 (microfluidizer) 또는 용해기이다.
- <156> 높은 전단력 영역을 생성시키는 적합한 장치의 예로는 통상의 공지된 교반기 밀 (agitator mill) 또는 인라인 용해기 (inline dissolver)이다.
- <157> 높은 전단력 영역을 생성하는 장치를 사용하는 경우가 특히 바람직하다. 이들 장치중, 교반기 밀이 특히 본 발명에 유리하며, 따라서, 매우 특히 바람직하게 사용된다.
- <158> 습식 분쇄의 경우, 일반적으로, 분말 분산액 (A1)은 적합한 장치 예컨대, 펌프, 특히 기어 펌프에 의해 상기 기술된 장치에 보조되고, 목적하는 입자 크기가 도달될 때 까지 상기 장치를 통해 순환된다.
- <159> 분말 분산액 (A1)은 바람직하게는, 사용되기 전에 여과된다. 이는 통상의 공지된 여과 장치 및 필터를 이용해 수행된다. 필터의 메쉬 크기는 매우 다양할 수 있으며, 입자 크기 및 입자 크기 분포에 의해 주로 좌우된다. 따라서, 당업자는 이러한 변수에 기초하여 적합한 필터를 결정하는 것이 용이할 수 있다. 적합한 필터의 예로는 모노필라멘트 플랫 필터 또는 백 필터이다. 이들은 상표명 풍® (Pong®) 또는 쿠노® (Cuno®)으로 시중에서 입수가능하다.
- <160> 상기 기술된 분말 분산액 (A1)은 공정 단계 (6)에서 본 발명의 공정의 일부로서 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)의 다른 구성물 (A2)과 혼합되며, 그 후, 생성 혼합물 (A)는 공정 단계 (7)에서 균질화된다.
- <161> 본 발명의 공정의 일부로서 사용되는 분말 분산액 (A1)의 양은 매우 다양할 수 있으며, 해당 경우의 요건에 현저하게 적합하게 될 수 있다. 사용된 분말 분산액 (A1)의 양은 바람직하게는, 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)이 이의 전체 양에 기초하여 1 내지 20 중량%, 바람직하게는, 2 내지 17.5 중량%, 특히, 5 내지 15 중량%의 결합제 (A111)을 함유하게 하는 양이다.
- <162> 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)을 제조하는데 유리하게 사용될 수 있는 적합한 구성물 (A2)의 예는 국제 특허 출원 WO 92/15405, 페이지 2, 라인 35 내지 페이지 12, 라인 14, 독일 특허 출원

- <163> - DE 44 37 535 A1, 페이지 2, 라인 24, 내지 페이지 6, 라인 59,
- <164> - DE 199 14 98 A1, 칼럼 4, 라인 23, 내지 칼럼 15, 라인 63,
- <165> - DE 199 48 004 A1, 페이지 3, 라인 14, 내지 페이지 17, 라인 5,
- <166> 독일 특허 DE 100 43 405 C1, 칼럼 5, 문단 [0030] 내지 [0033] 및 칼럼 9, 문단 [0062], 내지 칼럼 11, 문단 [0070]에 공지되어 있다. 바람직하게는, 이들은 통상의 공지된 유효량으로 사용된다.
- <167> 공정 단계 (1)을 유도하는 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)은 완전하게 경화되지 않으면서 공정 단계 (2)에서 건조된다.
- <168> 건조는 기체, 액체 및/또는 고체, 고온 매질, 예컨대, 고온 공기, 가열된 오일 또는 가열된 물, 또는 마이크로파 복사선, 적외선 및/또는 근적외선 (NIR)을 사용하여 촉진될 수 있다. 바람직하게는, 습식 필름은 송풍 오븐에서 23 내지 150°C, 더욱 바람직하게는, 30 내지 120°C, 특히, 50 내지 100°C에서 건조된다.
- <169> 본 발명에 있어서, 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)을 공정 단계 (3) 전에 활성화선 특히, UV 선에 노출시키는 것이 유리하다. 이는 통상의 공지된 방법 및 하기 기술된 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 노출은 존재하는 자유-라디칼 중합가능한 올레핀계 불포화 이중 결합의 완전한 자유-라디칼 중합화에 충분한 용량을 이용하여 수행될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 존재하는 자유-라디칼 중합가능한 올레핀계 불포화 이중결합의 전부가 자유-라디칼 중합되지는 않는 양으로 사용된다.
- <170> 칼라 및/또는 이펙트 코팅 물질 (A)은 바람직하게는, 공정 단계 (4)에서 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)의 완전한 경화가 5 내지 25 μ m, 바람직하게는, 5 내지 20 μ m, 특히 5 내지 15 μ m의 필름 두께를 유도하게 하는 습식 필름 두께로 공정 단계 (1)에서 도포된다.
- <171> 공정 단계 (3)에서, 칼라 및/또는 이펙트 필름 (A)는 하나 이상의 투명 코팅 물질 (B)로 코팅된다.
- <172> 투명 코팅 물질 (B)은 공정 단계 (4)에서 투명 필름 (B)의 완전한 경화가 투명, 광택, 무광택, 담색 또는 무색인 투명 탑코트 (B)를 유도하는 조성물을 가질 수 있다. 투명 탑코트 (B)는 바람직하게는, 무색, 투명 및 광택 클리어코트이다.
- <173> 따라서, 투명 코팅 물질 (B)로서, 열, 활성화선 또는 열과 활성화선 모두 (이중 경화)에 의해 경화가능한 통상의 공지된 클리어코트 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 적합한 클리어코트 물질의 예는 독일 특허 DE 100 43 405 C1, 칼럼 8, 문단 [0054], 또는 독일 특허 출원 DE 199 48 004 A1, 페이지 18, 라인 7 내지 30에 공지되어 있다.
- <174> 공정 단계 (3)에서, 투명 코팅 물질 (B)은 공정 단계 (4)에서 이들의 완전한 경화가 바람직하게는, 10 내지 100 μ m, 더욱 바람직하게는, 20 내지 80 μ m, 및 특히 25 내지 70 μ m의 필름 두께를 유도하게 하는 습식 필름 두께로 도포된다.
- <175> 공정 단계 (4)에서, 적어도 상기 기술된 필름 (A) 및 (B)는 함께 경화된다.
- <176> 경화가 이중 경화에 의해서 뿐만 아니라, 필요에 따라 열 단독에 의해 수행될 수 있다는 것은 본 발명의 공정의 큰 이점이다. 이는 특히, 완전한 경화가 삼차원적으로 복잡함 기재의 섀도우 존 (shadow zone) 예컨대, 자동차 몸체에 도포하려고 할때 특히 중요하다.
- <177> 방법에 있어서, 열 경화는 특색이 있지 않으나, 대신, 상기 기술된 장치 및 방법에 의해 수행될 수 있다.
- <178> 방법에 있어서, 활성화선 경화는 특별한 특징이 없으며, 대신, 독일 특허 출원 DE 198 18 735 A 1, 칼럼 10, 라인 31 내지 61, 독일 특허 출원 DE 102 02 565 A1, 페이지 9, 문단 [0092], 내지 페이지 10, 문단 [0106], 독일 특허 출원 DE 103 16 890 A1, 페이지 17, 문단 [0128] 내지 [0130], 국제 특허 출원 WO 94/11123, 페이지 2, 라인 35, 내지 페이지 3, 라인 6, 페이지 3, 라인 10 내지 15, 및 페이지 8, 라인 1 내지 14, 또는 미국 특허 US 6,743,466 B2, 칼럼 6, 라인 53, 내지 칼럼 7, 라인 14에 기술된 것과 같은 통상의 공지된 장치 및 기법에 의해 수행될 수 있다.
- <179> 본 발명의 공정에서 생성된 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템은 자동차 마감에 부과되는 모든 요건 (유럽 특허 EP 0 352 298 B1, 페이지 15, 라인 42, 내지 페이지 17, 라인 40)을 충족시키며, 이들 외관에 있어서, 클래스 A 표면에 충분히 상응한다.

- <180> 실시예
- <181> 제조예 1
- <182> UV-개시된 자유-라디칼 중합에 의해 경화가능한 분말 분산액 (A1-1)의 제조
- <183> 분말 분산액 (A1-1)의 제조에 있어서, 특히, 결합제 (A111-1)을 하기 지정된 방식으로 제조하였다.
- <184> 이소프로페닐리덴디시클로헥사놀을 히드록시에틸 아크릴레이트중에서 60℃에서 교반시키면서 대충 분산시켰다. 이러한 현탁액에 폴리이소시아네이트, 펜타에리트리톨 트리/테트라-아크릴레이트, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 1,6-디-3차-부틸-p-크레솔, 및 메틸 에틸 케톤을 첨가하였다. 디부틸틴 디라우레이트를 첨가한 후, 반응 혼합물이 더 뜨거워졌다. 유리 이소시아네이트 기 함량이 일정하게 될 때 까지 이를 수 시간 동안 75℃에서 교반하였다. 그 후, 글리콜산 및 메탄올을 첨가하고, 유리 이소시아네이트 기가 더 이상 검출되지 않을 때 까지 혼합물을 교반하였다.
- <185> 히드록실-함유 화합물 및 폴리이소시아네이트를 하기 기술된 당량비를 제공하는 양으로 사용하였다:
- <186> 이소프로페닐리덴디시클로헥사놀 33.7 eq OH
- <187> 2-히드록시에틸 아크릴레이트 24.7 eq OH
- <188> 펜타에리트리톨 트리/테트라아크릴레이트 (평균 OH 가: 100 내지 111 mg KOH/g) 24.7 eq OH
- <189> 바소낫® (Basonat®) HI 100 (BASF AG) 56.25 eq NCO
- <190> 국제 특허 출원 WO 00/39183에 따른 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 2-히드록시에틸 아크릴레이트의 알로파네이트 18.75 eq NCO
- <191> 데스모두르® (Desmodur®) W (Bayer AG) 25 eq NCO
- <192> 히드로퀴논 모노메틸 에테르 고흥물에 기초하여 0.05중량%
- <193> 1,6-디-삼차-부틸-p-크레솔 고흥물에 기초하여 0.1중량%
- <194> 메틸 에틸 케톤 70중량%의 고체 함량에 상응
- <195> 디부틸틴 디라우레이트 고흥물에 기초하여 0.02 중량%
- <196> 글리콜산 6.8 eq OH
- <197> 메탄올 10.1 eq OH
- <198> 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111-1)는 70 중량%의 고흥물 함량, 2.5℃의 유리전이 온도, 2.93 eq/kg의 올레핀계 불포화 이중 결합 함량 및 18.85 mg KOH/g의 산가를 갖는다.
- <199> 추가적으로, 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111-2)를 상기 기술된 방식으로 제조하였으며, 여기서 데스모두르® W는 국제 특허 출원 WO 00/39183에 따른 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2-히드록시에틸 아크릴레이트로부터 형성된 등량의 알로파네이트로 대체하였다. 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111-2)는 71 중량%의 고흥물 함량, 12.3℃의 유리전이 온도, 3eq/kg의 올레핀계 불포화 이중 결합 함량, 및 15.8 mg KOH/g의 산가를 갖는다.
- <200> 분말 분산액 (A1-1)을 하기 언급된 순서 대로 구성분을 혼합하고, 유기 용매를 증류 제거하고, 제거된 유기 용매를 물로 대체하고, 생성된 혼합물을 균질화시키는 이차 분산 공정에 의해 제조하였다:
- <201> - 751.123 중량부의 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111-1),
- <202> - 493.696 중량부의 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111-2),
- <203> - 26.289 중량부의 메틸 에틸 케톤,
- <204> - 12.137 중량부의 루테솔® AT 50 (BASF 악티엔게젤샤프트로부터의 시중의 습윤제),
- <205> - 20.861 중량부의 트리에틸아민,
- <206> - 총 35.052 중량부의, 5:1의 중량비의 이르가큐어® (Irgacure®) 184 (시바 스페셜티 케미칼스 (Ciba Specialty Chemicals)로부터의 시중의 광개시제) 및 루시린® (Lucirin®)TPO (BASF 악티엔게젤샤프트로부터의

시중의 공개시제),

<207> - 1660.842 중량부의 탈이온수,

<208> - 24 중량부의 아크리솔® (Acrysol®) RM-8W (롬 앤 하스 (Rohm and Haas)로부터의 시중의 결합 증점제), 및

<209> - 24 중량부의 탈이온수.

<210> **제조예 2**

<211> **열 개시된 자유-라디칼 중합에 의해 경화가능한 분말 분산액 (A1-2)의 제조물**

<212> 분말 분산액 (A1-2)는 하기 언급된 순서 대로 구성분을 혼합하고, 유기 용매를 증류 제거하고, 제거된 유기 용매를 물로 대체하고, 생성된 혼합물을 균질화시키는 이차 분산 공정에 의해 제조하였다:

<213> - 755.198 중량부의 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111-1),

<214> - 496.374 중량부의 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111-2),

<215> - 52.864 중량부의 메틸 에틸 케톤,

<216> - 12.203 중량부의 루테솔®AT 50 (BASF 악티엔게젤샤프트)로부터의 시중의 습윤제,

<217> - 20.974 중량부의 트리에틸아민,

<218> - 13.745 중량부의 개시제 BK (트리에틸포스페이트/톨루엔중의 올리고머 벤즈피나콜 실릴 에테르, 베이어 디스트리뷰션 서비스 GmbH (Bayer Distribution Service GmbH)),

<219> - 13.216 중량부의 시중의 흐름 제어 첨가제 Byk® N (Byk Chemie),

<220> - 1635.428 중량부의 탈이온수,

<221> - 24 중량부의 아크리솔® RM-8W (롬 앤 하스로부터의 시중의 결합성 증점제), 및

<222> - 24 중량부의 탈이온수.

<223> **제조예 3**

<224> **열 개시된 자유-라디칼 중합에 의해 경화가능한 분말 분산액 (A1-3)의 제조**

<225> 분말 분산액 (A-13)의 제조를 위해, 특히, 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111-3)을 하기 지시에 따라 제조하였다:

<226> 9290g의 글리시딜 메트아크릴레이트, 70g의 트리페닐포스핀 및 14g의 2,6-디-3차-부틸-4-메틸페놀을 적합한 교반 용기에 충전시켰다. 5l/h로 공기를 혼합물로 통과시키고, 10l/h로 혼합물 위로 통과시켰다. 혼합물을 교반하면서 70°C로 가열하였다. 이 온도에서, 4710g의 아크릴산을 5시간에 걸쳐 계량 첨가하였다. 온도를 초기에 81°C로 증가하였다. 발열성 열이 진정된 후, 반응 혼합물을 65 내지 70°C로 고정시켰다. 첨가 말기 후, 온도를 90°C로 증가시켰다. 90°C에서 6시간 후, 취해진 샘플이 9.4mg KOH/g의 산가를 갖는 것으로 밝혀졌다. 후속적으로, 14g의 트리페닐포스핀을 첨가하였다. 90°C에서 추가의 6시간 후, 취해진 샘플이 1.8 mg KOH/g의 산가를 갖는 것으로 측정되었다. 반응 혼합물을 추가의 24시간 동안 90°C에서 교반한 후, 이의 에폭시드 함량을 측정하였다. 이는 0.1중량%이었다.

<227> 교반기 및 기체 유입 튜브를 갖는 폴리이소시아네이트의 반응에 적합한 반응 용기에서, 헥사메틸렌 디이소시아네이트에 기초한 1724.22g의 폴리이소시아네이트 (데스모두르® XP 2410 (Bayer AG)), 1155g의 부틸 아세테이트, 4.09 g의 2,6-디-3차-부틸-4-메틸페놀 및 2.04 g의 주석 촉매 (데스모라피드® (Desmorapid®) Z (Bayer AG))를 0.3 l/h 공기와 함께 유입시키고, 이러한 초기 충전물을 교반하면서 60°C로 가열하였다. 이 온도에서, 2304.65g의 상기 기술된 반응 생성물을 2시간에 걸쳐 교반시키면서 초기 충전물에 계량 첨가하였다. 생성된 반응 혼합물을 0.1 중량% 미만의 이소시아네이트 함량에 도달할 때 까지 추가의 10시간 동안 60°C에서 교반하였다. 생성된 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111-3)은 76.6중량%의 고체 함량, 2°C의 유리전이 온도, 20mg KOH/g의 산가, 및 3.89eq/kg의 올레핀계 불포화된 이중 결합 함량을 갖는다.

<228> 분말 분산액 (A1-3)은 하기 언급된 순서 대로 구성분 (메틸 에틸 케톤의 용액중)을 혼합하고, 유기 용매를 증류 제거하고, 제거된 유기 용매를 물로 대체하고, 생성된 혼합물을 균질화시키는 이차 분산 공정에 의해 제조하였

다:

- <229> - 1021.995 중량부의 우레탄 (메트)아크릴레이트 (A111-3),
- <230> - 9.866 중량부의 루테솔®AT 50 (BASF 악티엔게젤샤프트로부터 시중의 습윤제),
- <231> - 20.974 중량부의 트리에틸아민,
- <232> - 11.13 중량부의 개시제 BK (트리에틸포스페이트/톨루엔중의 올리고머 벤즈피나콜 실릴 에테르, (베이어 디스트리뷰션 서비스 게엠베하(Bayer Distribution Service GmbH)),
- <233> - 10.4 중량부의 시중의 흐름 제어 첨가제 Byk® N (Byk Chemie),
- <234> - 1327.372 중량부의 탈이온수,
- <235> - 19.2 중량부의 아크리솔® RM-8W (롬 앤 하스로부터의 시중의 결합성 증점제), 및
- <236> - 19.2 중량부의 탈이온수.
- <237> **실시예 1 내지 3 (본 발명) 및 C1 (비교예)**
- <238> **멀티코트 페인트 시스템 1 내지 3 및 C1 (실시예 1 내지 3 및 C1)의 생성**
- <239> 실시예 1 내지 3의 멀티코트 칼라 페인트 시스템 1 내지 3의 생성에 있어서, 베이스코트 물질 1 내지 3을 먼저 제조하였다.
- <240> 베이스코트 물질 1:
- <241> 8.1 중량부의 3중량% 강도의 합성 소듐 마그네슘 필로실리케이트 (라포니트® (Laponite®) (Laporte)) 수용액, 10중량부의 탈이온수 및 0.14 중량부의 트리메틸아민을 용기에 충전시켰다. 6.5 중량부의 탈이온수 및 비스칼렉스®(Viscallex®) HV 30 (메타크릴레이트 공중합체를 기재로 하는 시바 스페셜티 케미칼스의 시판되는 결합성 증점제)의 혼합물을 첨가한 후, 생성 혼합물을 균질화시켰다. 그 후, 0.4중량부의 녹코® (Nopco®) DSX 1550 (소수성 폴리우레탄을 기재로 하는 코그니스 도이츨랜드 게엠베하 (Cognis Deutschland GmbH))로부터의 시판되는 결합성 증점제 및 7.8 중량부의 탈이온수를 첨가하고, 그 후, 반응 혼합물을 균질화시켰다.
- <242> 이를 초기 배치로 사용하면서, 제조예 1로부터의 33.9중량부의 분말 분산액 (A1-1), 0.3 중량부의 테트라메틸테시네디올 (부틸 글리콜중 50 강도%), 9.45 중량부의,
- <243> - 57 중량부의 독일 특허 출원 DE 44 37 535 A1의 아크릴화된 폴리우레탄 분산액,
- <244> - 2 중량부의 폴리프로필렌 글리콜,
- <245> - 25 중량부의 탈이온수,
- <246> - 10 중량부의 모나크 (Monarch) 1400 카본 블랙,
- <247> - 6 중량부의 중화액 (디메틸에탄올아민, 물중의 10 강도%)부터 제조된 카본 블랙 페이스트;
- <248> 2.6 중량부의 부틸 글리콜, 2.4 중량부의 1-프로폭시-2-프로판올, 1.2 중량부의 솔벤트나프타® (Solventnaphtha®), 및 2.4 중량부의 셸솔® T(Shellsol®) T의 혼합물을 계량 첨가하고, 생성된 혼합물을 균질화시켰다.
- <249> 이 혼합물에 2.4 중량부의 1-프로폭시-2-프로판올중의 1 중량부의 프리폴 (Pripol)® 2033 (유니케마 (Uniqema))로부터의 시중의 지방 디올) 용액을 계량 첨가한 후, 생성 혼합물을 다시 균질화시켰다.
- <250> 최종적으로, 혼합물을
- <251> - 48.2 중량부의 독일 특허 출원 DE 44 37 535 A1의 아크릴화된 폴리우레탄 분산액,
- <252> - 3 중량부의 폴리프로필렌 글리콜,
- <253> - 28 중량부의 탈크,
- <254> - 19 중량부의 탈이온수,
- <255> - 1.4 중량부의 Byk 케미로부터의 시중의 분산제 디스퍼비크 (Disperbyk)® 184, 및

- <256> - pH 8에 상응하는 중화 용액 (디메틸에탄올아민, 물중의 10 강도%)로부터 제조된 3.3 중량부의 탈크 페이스트,
- <257> 2 중량부의 트리부틸 포스페이트, 및 0.66 중량부의 탈이온수에 계량 첨가한 후, 생성된 베이스코트 물질 1을 균질화시켰다. 베이스코트 물질 1을 사용하여 멀티코트 페인트 시스템 1을 생성시켰다.
- <258> 베이스코트 물질 2:
- <259> 베이스코트 물질 2를 베이스코트 물질 1과 동일한 방식으로 제조하였으며, 단 제조예 1의 분말 분산액 (A1-1)을 제조예 2의 분말 분산액 (A1-2)으로 대체하였다. 베이스코트 물질 2를 사용하여 멀티코트 페인트 시스템 2를 생성시켰다.
- <260> 베이스코트 물질 3:
- <261> 베이스코트 물질 3을 베이스코트 물질 1과 동일한 방식으로 제조하고, 단 제조예 1의 분말 분산액 (A1-1)을 제조예 3의 분말 분산액 (A1-3)으로 대체하였다. 베이스코트 물질 3을 사용하여 멀티코트 페인트 시스템 3를 생성시켰다.
- <262> 실시예 C1에 있어서, 베이스코트 물질 C1을 베이스코트 물질 1을 제조하는 것과 동일한 방식으로 제조하고, 단 분말 분산액 (A1-1) 대신에, 33.9중량부의 폴리우레탄 수지 수성 분산액을 사용하였다. 베이스코트 물질 C1을 사용하여 멀티코트 페인트 시스템 C1을 생성시켰다.
- <263> 두개의 일련의 멀티코트 칼라 페인트 시스템 1 내지 3 및 C1을 생성시켰다.
- <264> 제 1 시리즈에 사용된 테스트 패널은 통상의 공지된 음극 증착되고, 베이킹되고, 매끄러운 전자코트 (electrocoat)로 코팅된 매끄러운 스틸 패널이다.
- <265> 제 2 시리즈에 사용된 테스트 패널은 통상의 공지된 음극 증착되고, 거칠게 전자코팅된 거친 스틸 패널이다.
- <266> 두 시리즈 모두, 전자코트 위에 베이스코트 물질 2, 3 및 C1 각각의 코트를 도포하였다. 이러한 도포 후, 베이스코트 필름 2, 3 및 C1을 각각 80°C에서 10분 동안 초기에 건조시켰다.
- <267> 또한, 두 시리즈 모두, 시중의 수성 서페이스 (바스프 코팅스 AG로부터의 콜로르프로® (Colorpro®) I)의 코트를 도포하고, 필름을 10분 동안 80°C에서 건조시켰다. 이러한 필름 상단에 베이스코트 물질 1의 필름을 도포하였다. 생성된 베이스코트 필름 (1)을 마찬가지로 10분 동안 80°C에서 건조시키고, 공기중에서 1.5 J/cm²의 용량으로 UV 방사선에 노출시켰다 (IST로부터의 철-도핑된 수은 증기 램프: 라이트 버그 씨 (Light Bug C)로 측정된 용량).
- <268> 후속하여, 건조된 베이스코트 필름 2, 3 및 C1, 및 건조되고 UV-노출된 베이스코트 필름 1의 상단에 시중의 클리어코트 물질의 코트 (바스프 코팅스 AG로부터의 프로글로스 (ProGloss®))를 도포하였다. 생성된 클리어코트 필름을 140°C에서 20분 동안 베이스코트 필름 1 내지 3 및 C1과 함께 경화시켰다.
- <269> 멀티코트 페인트 시스템 1은 하기 구성을 갖는다:
- <270> - 클리어코트 20±2μm
- <271> - 기능성 코트 또는 서페이스 15±2μm
- <272> - 베이스코트 12±2μm, 및
- <273> - 클리어코트 35±5μm.
- <274> 멀티코트 페인트 시스템 2 및 3 및 C1은 하기 구성을 갖는다:
- <275> - 전기코트 20 ±2μm,
- <276> - 베이스코트 18±2μm, 및
- <277> - 클리어코트 35±5μm.
- <278> 멀티코트 페인트 시스템 1 내지 3 및 C1의 베이스코트 1 내지 3 및 C1은 20μm 이상의 높은 팽창 리미트 (popping limit)를 나타낸다. 이들의 코트간 부착은 일정한 기후 조건하에 240시간에 걸쳐 수분 노출 전 및 후에 현저하였다 (단면 절단 테스트: GTO). 스톤칩 저항 또한 매우 우수하였다 (VDA: 2 내지 2.5 등급).
- <279> 멀티코트 페인트 시스템 1 내지 3의 레벨링 및 이미지 선명도 (DOI)를 멀티코트 페인트 시스템 C1의 레벨링 및

이미지 선명도 (DOI)와 비교하였다. 결과를 표에 수집하였고, 멀티코트 페인트 시스템 C1 (기준으로 작용)의 것과 비교하여 변화 값만 기록하였다.

<280> 표: 실시예 C1의 멀티코트 페인트 시스템 C1의 레벨링 및 이미지 선명도 (DOI)와 비교하여 실시예 1 내지 3의 멀티코트 페인트 시스템 1 내지 3의 레벨링 및 이미지 선명도 (DOI)

<281>

특성	멀티코트 페인트 시스템:		
	1	2	3
레벨링:			
1st 시리즈:			
장파	-4.2	-4.2	-3.7
단파	-11.3	-11.2	-15.5
2nd 시리즈:			
장파	-4	-3.9	-5.5
단파	-8.2	-8.3	-9.3
이미지 선명도 (DOI):			
1st 시리즈:	1.4	1.5	4.1
2nd 시리즈:	1.4	1.4	1.6

<282>

표의 결과는 멀티코트 페인트 시스템 1 내지 3이 멀티코트 페인트 시스템 C1 보다 더욱 우수한 레벨링 및 현저하게 더 높은 이미지 선명도 (DOI)를 나타내었으며, 기재에서 예를 들어, 전기코트의 빈약한 스틸 퀄리티 또는 빈약한 레벨링으로 인해 발생하는 비편평성을 매우 크게 증가된 정도로 보완할 수 있었다. 또한, 각각의 클리어코트의 일부상에 더욱 우수한 레벨링 및 더욱 우수한 이미지 선명도 (DOI)를 나타내었다.