(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4787410号
(P4787410)

(45)発行日　平成23年10月5日(2011.10.5)　(24)登録日　平成23年7月22日(2011.7.22)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 201/00	(2006.01)	C09D	201/00	ZAB
C09D 5/44	(2006.01)	C09D	5/44	A
C09D 7/12	(2006.01)	C09D	7/12	

請求項の数 9　(全 9 頁)

(21)出願番号	特願2000-601090 (P2000-601090)
(86)(22)出願日	平成12年2月22日 (2000.2.22)
(65)公表番号	特表2002-537471 (P2002-537471A)
(43)公表日	平成14年11月5日 (2002.11.5)
(86)国際出願番号	PCT/EP2000/001434
(87)国際公開番号	WO2000/050522
(87)国際公開日	平成12年8月31日 (2000.8.31)
審査請求日	平成19年2月7日 (2007.2.7)
(31)優先権主張番号	199 08 144.1
(32)優先日	平成11年2月25日 (1999.2.25)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100127926
弁理士　結田　純次
(74)代理人　100091731
弁理士　高木　千嘉
(74)代理人　100080355
弁理士　西村　公佑

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カソード電着塗料、その製造および使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

結合剤を含み、架橋剤、顔料および／またはその他の添加剤を含みまたは含まずに、水性で鉛を含まない、カソードで付着可能（ＣＤＬ）な塗料であって、

一つまたはそれ以上のビスマスのアルカンスルホン酸塩および／または一つまたはそれ以上の有機ビスマス化合物のアルカンスルホン酸塩（ここでアルカンスルホン酸塩はアルキル基が置換されていても良い）を、ビスマス金属として計算して樹脂固形物に基づいて０．２～２重量％の総量で含むことを特徴とする上記塗料。

【請求項２】

アルカンスルホン酸塩としてメタンスルホン酸塩を含むことを特徴とする請求項１に記載のＣＤＬ塗料。

【請求項３】

請求項１または２に記載のスルホン酸塩をＣＤＬ塗料またはＣＤＬ結合剤の水性分散液中に配合することを特徴とする請求項１または２に記載のＣＤＬ塗料の製造法。

【請求項４】

１）顔料および／または充填剤ならびにＣＤＬ結合剤および／またはペースト樹脂を含む顔料ペーストの形態、２）ＣＤＬ結合剤もしくはペースト樹脂を含む触媒ペーストの形態、または３）懸濁液もしくは溶液からなる触媒調合剤の形態でスルホン酸塩を配合することを特徴とする請求項３に記載の方法。

【請求項５】

浸漬浴中に入れた電気伝導性の表面を有する基板をカソードとして接続するカソード浸漬塗装法であって、請求項１または２に記載のＣＤＬ塗料を浸漬浴として使用することを特徴とする上記方法。

【請求項６】

請求項１または２に記載のＣＤＬ塗料のカソード浸漬塗装における使用。

【請求項７】

電気伝導性の表面を有する基板のカソード浸漬塗装によるプライマー層の製造における請求項１または２に記載のＣＤＬ塗料の使用。

【請求項８】

自動車またはその部品のラッカー塗装における請求項６または７に記載の使用。

【請求項９】

請求項５の方法によって得られるラッカーコーティングを有する基板。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、カソードで付着可能な浸漬ラッカー（ＣＤＬ）、その製造およびカソード浸漬塗装によって電気伝導性基板をコーティングする方法におけるその使用に関する。

【０００２】

広く多様なＣＤＬ塗料が知られている。特許文献は、架橋触媒として多くの異なる金属化合物、特にスズおよび／またはビスマス化合物を含む、生態学上好都合な、鉛を含まないＣＤＬ塗料の多くの例を開示している。例えば、WO 93／24578 ＣＤＬからは、触媒として脂肪族ヒドロキシカルボン酸のビスマス塩を含むＣＤＬ塗料が知られている。WO 98／10024 は、ビスマスおよびアミノカルボン酸の触媒活性混合物を含むＣＤＬ塗料を記載している。EP-A-0 509 437 は、架橋触媒として芳香族カルボン酸から誘導されたジアルキルスズジカルボキシレートおよびさらなる触媒としてビスマスまたはジルコニウム化合物を含むＣＤＬ塗料を記載している。

【０００３】

ＣＤＬ浴は連続的にポンプで循環されており、剪断応力がかかっている。ＣＤＬ塗料の品質の重要な基準は、その剪断安定性である。ＣＤＬ塗料の場合、剪断不安定は沈降として現れる。このような沈降は、実際問題として、特にＣＤＬコーティングを水平位置の基板表面に施用する工程中にＣＤＬ層に汚れの混入をまねくことになる。このような沈降現象は、ＣＤＬ浴の篩分け残留物を測定することによって実験室で定量化することができる。

【０００４】

本発明の目的は、良好な剪断安定性を有する鉛を含まないカソードで付着可能な塗料を提供することである。この目的は、結合剤および場合により架橋剤、顔料および／またはラッカーに慣用的に使用される添加剤を含む、鉛を含まない水性ＣＤＬ塗料であって、その塗料は、バナジウム、マンガン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、銀、スズ、ランタン、セリウムおよび／またはビスマスのスルホン酸塩および／または有機金属化合物、好ましくはスズのスルホン酸塩を金属として計算して樹脂固形物（結合剤、存在するすべての架橋剤およびＣＤＬ塗料において含まれる他のすべての樹脂、例えばペースト樹脂に基づいて）に基づいて０．２～２重量％の総量で含むことを特徴とする前記塗料を用いて達成できることがわかった。

【０００５】

本発明の鉛を含まないＣＤＬ塗料は、カソードで付着することができる、それ自体で知られている水性電気浸漬ラッカーであり、これに例えば鉛触媒に代わる架橋触媒としてバナジウム、マンガン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、銀、スズ、ランタン、セリウムおよび／またはビスマスのスルホン酸塩および／または有機金属系スルホン酸塩、好ましくはスズのスルホン酸塩を加えたものである。

【０００６】

本発明のＣＤＬ塗料は、例えば１０～３０重量％の固形物含量を有する水性塗料である。固形物含量は、樹脂固形物、本発明に必須のスルホン酸塩または有機金属系スルホン酸塩

、何らかの顔料および／または充填剤ならびに配合しうるさらなる添加剤の含有物から構成される。樹脂固形物は、カチオン置換基またはカチオン基に転化することができる置換基、および化学的に架橋できる基を有する慣用のＣＤＬ結合剤、ならびに何らかのＣＤＬペースト樹脂および配合しうる架橋剤から構成される。カチオン基は、カチオン基またはカチオン基に転化することができる塩基性基、例えばアミノ、アンモニウム、例えば第４級アンモニウム、ホスホニウムおよび／またはスルホニウム基であることができる。塩基性基を有する結合剤が好ましい。アミノ基のような窒素を含む塩基性基は、特に好ましい。このような基は、第４級の形で存在することができるか、またはそれらは、慣用の中和剤、特に無機または有機酸、例えばスルホン酸、例えばアミドスルホン酸（スルファミン酸）またはメタンスルホン酸、乳酸、ギ酸、酢酸を用いて当業者に知られている方法でカチオン基に転化される。中和度は、例えば２０～８０％である。

【０００７】

カチオン性または塩基性結合剤は、例えば、第一級、第二級および／または第三級アミノ基を含み、そのアミン価が例えば２０～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇである樹脂であることができる。ＣＤＬ樹脂の重量平均モル質量（Ｍｗ）は、好ましくは３００～１０，０００である。本発明で使用できる樹脂に制限はない。多くの異なる自己架橋性ＣＤＬ結合剤および広範囲の特許文献から知られている外部手段によって架橋するＣＤＬ結合剤／架橋剤の組合せを使用することができる。このようなＣＤＬ樹脂の例は、アミノ（メタ）アクリレート樹脂、アミノエポキシ樹脂、末端二重結合を有するアミノエポキシ樹脂、第一級ＯＨ基を有するアミノエポキシ樹脂、アミノポリウレタン樹脂、アミノ基を含むポリブタジエン樹脂または改質されたエポキシ樹脂－二酸化炭素アミン反応生成物である。このような結合剤は自己架橋することができるか、または当業者によく知られている知られている架橋剤との混合物で使用される。このような架橋剤の例は、アミノプラスチック樹脂、ブロックトポリイソシアネート、末端二重結合を有する架橋剤、ポリエポキシ化合物、環状炭酸エステル基を有する架橋剤、またはエステル交換および／またはアミド交換ができる基を含む架橋剤である。

【０００８】

ＣＤＬ結合剤および配合しうる何らかの架橋剤、ならびに本発明に必須のスルホン酸塩の含有物に加えて、本発明のＣＤＬ塗料は、顔料、充填剤および／またはラッカーに慣用的に使用される添加剤を含むことができる。適切な顔料および／または充填剤は、慣用の無機および／または有機顔料である。例としては、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化鉄、カオリン、タルクまたは二酸化ケイ素、フタロシアニン顔料およびキナクリドン顔料、ならびに防食顔料、例えばリン酸亜鉛である。顔料の性質および量は、ＣＤＬ塗料の使用意図の如何で変更しうる。クリヤコーティングを得る場合、顔料は使用しないか、または例えば超微粉化二酸化チタンまたは二酸化ケイ素のような透明顔料しか使わない。不透明コーティングを施す場合、ＣＤＬ浴は着色顔料を含むのが好ましい。

【０００９】

本発明で存在するスルホン酸塩に加えて、ＣＤＬ塗料は、ラッカーに慣用的に使用される、例えば慣用的にＣＤＬ塗料に使用される添加剤を含むことができる。その例は、湿潤剤、くぼみ防止剤、流展剤、消泡剤、およびＣＤＬ塗料に慣用的に使用される有機溶剤である。このような溶剤の例はアルコール、例えばシクロヘキサノール、２－エチルヘキサノール；グリコールエーテル、例えばメトキシプロパノール、エトキシプロパノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコールジエチルエーテル；　ケトン、例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン；炭化水素である。

【００１０】

本発明のＣＤＬ塗料は、バナジウム、マンガン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、銀、スズ、ランタン、セリウムおよび／またはビスマスのスルホン酸塩および／または有機金属系スルホン酸塩、好ましくは上記金属のスルホン酸塩および特に好ましくはスズのスルホン酸塩を含む。ビスマスのスルホン酸塩および有機スズスルホン酸塩が好ましい。また、以下では略して「スルホン酸塩」として一緒に引用されているスルホン酸塩および有機金属系ス

ルホン酸塩は、一つまたはそれ以上の一または多塩基性、好ましくは水溶性のスルホン酸から誘導された塩である。本発明のＣＤＬ塗料に含まれるスルホン酸塩を誘導することができるスルホン酸の例は、アミドスルホン酸および／または有機スルホン酸、例えばＮ－アルキルアミドスルホン酸、例えばＮ－$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{4}$－アルキルアミドスルホン酸；アルカンスルホン酸（これはアルキル基において置換されることができる）、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヒドロキシエタンスルホン酸、ヒドロキシプロパンスルホン酸；アリールスルホン酸（これはアリール基において置換されることができる）、例えばベンゼンスルホン酸、ベンゼン二スルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、１－または２－ナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸である。好ましいのは、一塩基性のスルホン酸の塩である。特に好ましいのは、一塩基性アルカンスルホン酸の塩、特にメタンスルホン酸の塩である。

【００１１】

本発明のＣＤＬ塗料中のスルホン酸塩の比率は、金属として計算し、ＣＤＬ塗料の樹脂固形物に基づいて０．２～２重量％、好ましくは０．５～１．５重量％である。スルホン酸塩または有機金属系スルホン酸塩は、水性相または分散相中に溶解または微細に分配されて本発明のＣＤＬ塗料中に存在することができる。金属スルホン酸塩または有機金属スルホン酸塩は、スルホン酸を適切な金属化合物、例えば金属酸化物、水酸化物もしくは炭酸塩、例えば好ましくは酸化ビスマスと、または適切な有機金属化合物、例えばヒドロカルビル金属酸化物、例えば好ましくはジアルキルスズオキシド、例えばジブチルスズオキシドもしくはジオクチルスズオキシドと反応させることによって製造することができる。混合物中の一つまたはそれ以上の金属化合物および／または混合物中の一つまたはそれ以上の有機金属化合物を一つまたはそれ以上のスルホン酸と反応させることができる。塩形成は、例えば水の存在下、場合により有機溶剤との混合物中で実施することができる。

【００１２】

金属または有機金属化合物のスルホン酸との反応による塩形成は、化学量論的にまたは不十分な量もしくは過剰のスルホン酸を用いて実施することができる。金属スルホン酸塩の場合、これを好ましいビスマススルホン酸塩の例を用いて説明すると、例えば酸化ビスマス対一塩基性スルホン酸のモル比が１：２～例えば８、好ましくは１：３～７、化学量論反応に相当する１：６のモル比で酸化ビスマス（$Ｂｉ_{2}Ｏ_{3}$）を一塩基性スルホン酸と反応させて形成することができる。同様のことが有機金属スルホン酸塩に適用され、好ましいジアルキルスズスルホン酸塩の例を用いて説明すると、例えばジブチルスズオキシド対一塩基性スルホン酸のモル比が１：０．５～例えば３、好ましくは１：１～２．５、化学量反応に相当する１：２のモル比でジブチルスズオキシド（$Ｂｕ_{2}ＳｎＯ$）を一塩基性スルホン酸と反応させて形成することができる。反応後、過剰のスルホン酸は、形成したスルホン酸塩から分離することができるし、またはそれとともに本発明のＣＤＬ塗料に入れて一つの中和剤としてもしくは中和剤としてその中に含まれる酸全体の一部として働かせることができる。スルホン酸塩は、このように単離して本発明のＣＤＬ塗料の製造に使用することができるし、または単離して精製することなく、スルホン酸塩の製造からの反応媒体のさらなる構成要素との混合物で、例えば水溶液の形態で使用される。

【００１３】

スルホン酸塩は、種々のやり方でＣＤＬ塗料に配合することができる。例えば、スルホン酸塩は、希釈剤として実質的な量の水を添加する前に、場合によりすでに中和されたＣＤＬ結合剤溶液に加えることができ、次いで撹拌しながら均質化する。その代わりに、対応するスルホン酸を結合剤のための中和剤として使用する場合、例えば金属酸化物、水酸化物または有機金属酸化物を用いて対応するスルホン酸塩をその場で形成させることもでき、その場合一般に１００％を超える中和度に相当するＣＤＬ結合剤の中和に必要なスルホン酸の量に合わせて増量されたスルホン酸を使用するのが都合がよい。スルホン酸塩を仕上がった水性ＣＤＬ結合剤分散液にまたは仕上がったＣＤＬ塗料それ自体に、例えばスルホン酸塩溶液の形態で、例えばスルホン酸塩水溶液の形態で加えるのは好ましい。また、スルホン酸塩溶液の形態の添加は、本発明のＣＤＬ塗料の製造における初期の段階でも行

われる。

【００１４】

本発明のＣＤＬ塗料が顔料入りであるかまたは透明であるかどうかにかかわらず、それは例えばいわゆる単一成分法によって完全に製造することができる。顔料入りＣＤＬ塗料の場合、単一成分原液は、例えばＣＤＬ塗料に適したペースト樹脂のＣＤＬ結合剤の有機溶液中に、顔料および充填剤を分配、例えば分散し、そして場合によりミル処理し、さらなる有機的に溶解されたＣＤＬ結合剤を加え、酸で中和し、そして一般に水で希釈することによって製造される。原液は、水が少ないかまたは水を含まなくてもよく、一般に中和されている。新しいＣＤＬ浴を製造する場合、原液を水と混合し、または固形物の埋合わせをする場合、ＣＤＬの付着によって固形物の減少したＣＤＬ浴の中味と混合する。本発明に必須のスルホン酸塩の添加は、上に記載した全ての添加法に従って実施することができる。

【００１５】

本発明のＣＤＬ塗料が顔料入りであるかまたは透明であるかどうかにかかわらず、それは、例えばいわゆる二成分方法によっても製造することができる。その場合、本発明に必須のスルホン酸塩の添加は、下記のように実施することができる。

【００１６】

本発明のＣＤＬ塗料を製造するために使用できる二成分ＣＤＬ物質は、ａ）溶剤を含まないかまたは低溶剤の形態の結合剤成分、ＣＤＬ結合剤を含む水性分散液、および場合により架橋剤（ＣＤＬ分散液）ならびにｂ）別々の顔料ペーストおよび／または触媒ペーストである。不透明顔料で着色されたＣＤＬ塗料の場合、不透明顔料を含む顔料ペーストｂ）を使用する。透明ＣＤＬ塗料の場合、透明顔料を含む顔料ペーストｂ）を使用することができる。成分ａ）および／または成分ｂ）は、スルホン酸塩を含むことができる。

【００１７】

二成分ＣＤＬ物質は、好ましくはａ）溶剤を含まないまたは低溶剤のＣＤＬ結合剤を含む水性分散液の形態の結合剤成分および場合により架橋剤（ＣＤＬ分散液）ならびにｂ1）別個の顔料ペーストおよび／またはｂ2）触媒スルホン酸塩を含む別個のペーストまたはｂ3）スルホン酸塩を含む別個の触媒調合剤である。不透明顔料で着色されたＣＤＬ塗料の場合、不透明顔料を含む顔料ペーストｂ1）を使用する。透明ＣＤＬ塗料の場合、透明顔料を含む顔料ペーストｂ1）を使用することができる。顔料ペーストｂ1）を使用する場合、それはスルホン酸塩触媒を含むことができ、その場合触媒ペーストｂ2）または触媒調合剤ｂ3）は必要でない。顔料ペーストｂ1）がスルホン酸塩触媒を含まない場合、または顔料ペーストｂ1）を使わずにＣＤＬ塗料を製造する場合、触媒ペーストｂ2）または好ましくは触媒調合剤ｂ3）を使用する。

【００１８】

成分ａ）およびｂ）またはａ）およびｂ1）および／またはｂ2）またはｂ3）の水によるまたはＣＤＬ付着によって固形物の減少したＣＤＬ浴の中味による希釈は、例えば別々にであるが平行して水に添加することによって（新しいＣＤＬ浴の製造）、または固形物の減少したＣＤＬ浴（固形物の埋合わせ）によって別々に実施するのが好ましい。

【００１９】

顔料ペーストｂ1）は、スルホン酸塩を含むことができるし、または含まなくてもよい。顔料ペーストｂ1）は、ＣＤＬ結合剤中、好ましくはＣＤＬペースト樹脂中に、顔料および充填剤、場合によりスルホン酸塩を分散することによって製造することができる。このような樹脂は、当業者に知られている。ＣＤＬ浴に使用できるペースト樹脂の例は、EP-A-0 183 025 および EP-A-0 469 497 に記載されている。

【００２０】

触媒ペーストｂ2）は、例えば有機溶剤および／または水の存在下で適切な金属または有機金属化合物をスルホン酸と予備混合、例えば予備分散し、続いて分散し、そして場合により得られた混合物をＣＤＬ結合剤と共に、好ましくはＣＤＬペースト樹脂および水と共にミル処理することによって製造することができる。

【００２１】
触媒調合剤ｂ3）は、微細に分割された懸濁液、例えばコロイドまたは分子の溶液であることができ、最も単純な場合、それは金属スルホン酸塩または有機金属スルホン酸塩の水溶液である。
【００２２】
ＣＤＬコーティング層は、本発明のＣＤＬ塗料を用いて、電気伝導性である、例えば電気伝導性であるか、または電気伝導性にされた、例えば金属化によって電気伝導性にされたプラスチック基板上に、または特に金属基板上に、慣用の方法でカソードに付着させることができる。従って、また本発明はこのような基板上に本発明のＣＤＬ塗料をカソード付着させる方法を提供する。
【００２３】
全ての慣用の金属でできている部品、例えば自動車産業で慣用的に使用される金属部品、特に自動車ボディおよびその部品は金属基板として使用することができる。例としては、例えば亜鉛メッキされてないまたは純粋な亜鉛、亜鉛－ニッケル合金もしくは亜鉛－鉄合金で亜鉛メッキされた、アルミニウム、マグネシウムまたはその合金、および特にスチールの部分である。金属基板は、慣用の方法でリン酸処理および不動態化することができる。また、例えばスチール上に本発明のＣＤＬ塗料を付着させたプライマーコートの腐食防止は、光沢のあるスチール上またはリン酸処理のみ施され、不動態化されていないスチール上で顕著である。種々の基板は、ワークピース（混合構成）上で一緒にして存在させることができる。また、すでに部分的にまたは完全にプレコートされた金属部分またはプラスチック部分をワークピース上に存在させて、この部分を、例えば変化させずに、すなわちＣＤＬコーティング層を、特に本発明の方法の間にそれらの表面に付着させずに本発明の方法を通過させることもできる。本発明のＣＤＬ塗料で被覆した後、コーティグは、例えば直接および／または間接燃焼焼付炉中、例えば１３０～２００℃の目的温度で、焼付けによって架橋される。コーティングが例えばＣＤＬプライマーコートである場合、次いでさらなる次の層を塗布することができる。
【００２４】
本発明のＣＤＬ浴は、鉛を含まず、剪断力にかけられたときでも、沈降現象を全くまたは極めて僅かしか示さない。
【００２５】
実施例１
（ビスマスヒドロキシカルボン酸塩の製造）：
脱イオン水およびヒドロキシカルボン酸を容器中に入れ、７０℃に加熱した。市販の酸化ビスマス（Bi_2O_3）を撹拌しながら少しずつ加えた。７０℃でさらに６時間撹拌した後、バッチを約２０℃に冷まし、そして撹拌することなく１２時間放置した。最後に、沈殿をろ過し、少量の水およびエタノールで洗浄し、そして４０～６０℃の温度で乾燥した。
【００２６】
以下の塩を所定の量を用いて製造した。
ビスマス乳酸塩：
酸化ビスマス４６６部(１mol) ＋ 水中の７０％乳酸９０１部(７mol)
ビスマスジメチロールプロピオネート：
酸化ビスマス４６６部(１mol) ＋ ジメチロールプロピオン酸９３８部(７mol)＋水２１５４部
【００２７】
実施例２
（ビスマスメタンスルホネートの製造）：
脱イオン水２９６ｇおよびメタンスルホン酸５７６ｇ（６mol）の混合物を容器中に入れ、そして８０℃に加熱した。市販の酸化ビスマス（Bi_2O_3）４６６ｇ（１mol）を撹拌しながら少しずつ加えた。３時間後、濁った液体が形成され、これを５４００ｇの脱イオン水で希釈して乳白色の溶液を得た。蒸発による溶液の濃縮の後、ビスマスメタンスルホ

ネートが残った。

【００２８】

実施例３

（ＣＤＬ分散液の製造）

ａ）ビスフェノールＡに基づくエポキシ樹脂のモノカーボネート８３２部（市販製品 Epikote 828）を市販のポリカプロラクトンポリオール（市販製品２０５）８３０部およびジグリコールジメチルエーテル７１２部と混合し、そしてエポキシ価が０になるまで７０～１４０℃で約０．３％BF_3エーテラートと反応させた。その生成物に、０．３％ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドを添加したトルイレンジイソシアネート１７４部と２－エチルヘキサノール１３７部との反応生成物３０７部を４０～８０℃で、触媒として０．３％Ｚｎアセチルアセトネートの存在下で加えた。反応はＮＣＯ値が約０になるまで実施し、次いでジグリコールジメチルエーテルを用いて７０重量％の固形物含量に混合物を調節した。

【００２９】

ｂ）ビスフェノールＡ（市販製品 Epikote 1001）に基づくエポキシ樹脂の重炭酸塩１７５９部に、０．３％ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドを添加したトルイレンジイソシアネート３４８部と２－エチルヘキサノール２７４部との反応生成物６１８部を６０～８０℃でゆっくりと加えた。ＮＣＯ値が約０になるまで反応を続けた。

【００３０】

ｃ）メトキシプロパノール２３１５部に溶解したビスヘキサメチレントリアミン８６０部に、２－エチルヘキサノール１３７部とトルイレンジイソシアネート１７４部とベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド触媒（０．３％）との反応生成物６２２部を、温度で２０～４０℃の温度で加え、そしてＮＣＯ含量が約０になるまで反応を実施した。そして反応生成物ｂ）４７３７部および反応生成物ａ）３２４６部（それぞれジグリコールジメチルエーテル中７０％）を加え、そして混合物を６０～９０℃で反応させた。約３２mgＫＯＨ／ｇのアミン価で反応を終了した。得られた生成物を約８５％の固形物含量に真空蒸留した。

【００３１】

ｄ1）　ギ酸３０mmol／樹脂１００ｇを用いて中和を実施した。次いで、混合物を７０℃に加熱し、２時間の間に固形物含量に基づいて１．５重量％のビスマスがバッチ中に存在するような量で、乳酸ビスマス（実施例１から）を撹拌しながら少しずつ加えた。次いで、６０～７０℃でさらに6時間撹拌を実施した。冷ました後、脱イオン水を用いてバッチを４０重量％の固形物含量を有する分散液に転化した。

ｄ2）　ｄ1）に記載した操作に従ったが、乳酸ビスマス塩の代わりにビスマスメタンスルホネート（実施例２）を使用した。

【００３２】

実施例４

（顔料ペーストの製造）

酢酸（５０％）１５部、市販の湿潤剤（５０％）３０部および脱イオン水３７４部を高速撹拌機の下で、EP-A-0 469 497 A1 実施例１のペースト樹脂（５５％）２２３部に加えた。カーボンブラック５部、発熱性シリカ５部および二酸化チタン５６０部をそれに加えた。混合物を、脱イオン水で約５０％の固形物含量に調節し、そしてビーズミルでミル処理した。安定な顔料ペーストが形成された。

【００３３】

実施例５

（ビスマスを含むＣＤＬ浴の製造、比較）

ギ酸（５０％）４．５部および脱イオン水１７６０部を実施例３ｄ1）の分散液８１５．５部に加えた。実施例４の顔料ペースト４２０部をよく撹拌しながら加えた。得られたＣＤＬ浴を、予め計量したメッシュサイズ３０μｍの篩を通して注いだ。篩を乾燥した後、ＣＤＬ浴の篩分け残留物を再計量して測定した。それは、１０mg／Ｌ未満のＣＤＬ浴であっ

た。ＣＤＬ浴をカバーをかけて、マグネティックスターラ（テフロン(R)－コーティングされた磁石のかき混ぜ棒）を用いて４８時間撹拌することによって剪断力にかけた。次いでＣＤＬ浴の篩分け残留物を再び測定した：８３mg／Ｌ ＣＤＬ浴。

【００３４】

実施例６

（ビスマスを含むＣＤＬ浴の製造、本発明）

ギ酸（５０％）４.５部および脱イオン水１７６０部を実施例３ｄ2）の分散液８１５.５部に加えた。実施例４の顔料ペースト４２０部をよく撹拌しながら加えた。

剪断力にかける前および後の篩分け残留物を実施例５と同様の方法で測定した。それは、剪断力にかける前および後の両方で１０mg／Ｌ未満のＣＤＬ浴であった。

フロントページの続き

(72)発明者　クラウスイェルク・クライン
ドイツ連邦共和国デー－４２２８９ヴッパータール．リヒャルト－シュトラウス－アレー３３
(72)発明者　ヴァルター・キューヒルト
ドイツ連邦共和国デー－４２８５７レムシャイト．アカーシュトラーセ１６

審査官　阿川　寛樹

(56)参考文献　国際公開第９７／０４６６２９（WO，Ａ１）
特開平０８－２２５９８５（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０５３８９１（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５０２５５１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D　1/00- 10/00,101/00-201/10
B01J　21/00- 37/36