Crosslinking effect of organic titanium compounds for water soluble resins

UDC
547.182.1:542.957
:667.621.264

FURUYA Akio, NAGAMI Kôichi
Dainippon Toryo Co., Ltd.*

The effect of organic titanium compounds as crosslinking agent for water soluble resins was investigated.

As model resins, acrylic polymers of organic solvent system having various functional groups were prepared to select the most suitable combination of organic titanium compounds and functional groups.

Functional groups employed were OAC, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}>\text{O}$ and $-\text{CONH}_2$.

Films were prepared from the mixture of above resins and organic titanium compounds including alkoxide, acylate and chelate type by baking on steel panels.

The results of resistance for organic solvents of the baked films were as follows :

1) Carboxyl and hydroxyl groups in resins were excellent functional groups for organic titanium compounds, other groups had little function for organic titanium compounds.

2) Chelate compounds, especially diisopropoxy titanium bis acetylacetone, were most excellent as crosslinking agent. Alkoxide type was not suitable because they cause gel when mixed with above resins. Acylate type was inferior than chelate type in resistance for organic solvents.

3) The suitable amount of organic titanium compounds to be added to resins was twice in mole ratio for functional groups contained in resins.

Above results indicate that when organic titanium compounds are applied for water soluble resin system as crosslinking agent, resins should have carboxyl or hydroxyl group as functional group. Hence water soluble alkyd resins were prepared because they have both carboxyl and hydroxyl group. Chelate type was selected from organic titanium compounds to investigate crosslinking effect and water soluble melamine-formaldehyde resins were adopted to compare with organic titanium compounds in crosslinking effect for water soluble alkyd resins.

The films were prepared by baking on steel panels from the mixture 80 parts of water soluble alkyd resins and 20 parts of organic titanium compounds or water soluble melamine-formaldehyde resins.

Water resistance, chemical resistance, and salt spray resistance were investigated and the results were as follows :

1) The films prepared from water soluble resins were improved in water resistance, chemical resistance and salt spray resistance by using organic titanium compounds as crosslinking agent.

2) As comparing with water soluble melamine-formaldehyde resins, films crosslinked with organic titanium compounds were superior than that of melamine-formaldehyde resins in water resistance, chemical resistance and salt spray resistance when baked at lower temperature as conventional. This indicate that water soluble resin may be baked at lower temperature than usual if organic titanium compounds are used as crosslinking agent.

Melamine-formaldehyde resin system was superior than organic titanium compound system when sufficiently baked, but parallel use of organic titanium compounds and water soluble melamine-formaldehyde resins gave more excellent results.

* 12-1 Daito-cho, Turumi-ku, Yokohama, Japan.

有機チタニウム化合物の水溶性 樹脂塗料に対する架橋効果

UDC
547.182.1:542.
957:667.621.264

古谷昭夫*・永見浩一*

要 旨

有機チタニウム化合物を塗料用水性樹脂の架橋剤として応用し、その架橋効果を調べることを目的として実験を行なった。

水性樹脂に対し所定量の有機チタニウム化合物を加えたものをフィルムにし焼付け、耐溶剤性から架橋効果を調べた結果、

1) 有機チタニウム化合物に対応する樹脂中の官能基としては COOH 基, OH 基が好結果を示した。

2) 有機チタニウム化合物の種類では diisopropoxy titanium bis acetylacetone が好結果を示した。

3) 水性メラミン樹脂を架橋剤として使用した焼付塗膜と比較した結果、低温焼付け時では有機チタニウム化合物の方が耐水、耐塩水噴霧性がすぐれ、水性焼付塗料の低温焼付乾燥の可能性を示している。高温焼付けではメラミン樹脂を架橋剤として使用した方がすぐれ、また両者の併用がさらに良好な結果を示した。

1. 緒 言

有機チタニウム化合物の化学的性質を利用して塗料の性質改善を行なう研究が多く発表されている。すなわち塗膜の接着力の向上、硬化促進、耐水、耐薬品性の向上、耐候性の向上、塗膜のしわ寄り防止、顔料分散の改良、あるいは耐熱塗料への応用などがある。これらはすべて有機溶剤を使用する塗料の系で行なわれており、水を溶媒とする塗料すなわち水性塗料についてはその例は全くない。

最近水性樹脂焼付塗料が著しい発展を遂げているが、従来この架橋剤としては水性メラミン樹脂が多く用いられている。

筆者らは有機チタニウム化合物の反応性に着目し、水性樹脂に対する架橋剤として応用し架橋効果を調べた。

2. 実 験

2.1 供試有機チタニウム化合物

有機チタニウム化合物は大別すると、
エステル類

昭 41. 1. 31 受理

* 大日本塗料株式会社研究部
横浜市鶴見区大東町 12-1

アシレート類

キレート類

に分けられるが、いずれも水性樹脂塗料に応用する場合、水中で加水分解せず、アルカリ側で安定であることが必要である。

この実験においては有機チタニウム化合物は表-1 にあげた種類を選んだ。これらのサンプルは、松本製薬(株)より提供を受けた。

2.2 種々な官能基に対する架橋効果

まずこれらの有機チタニウム化合物がどのような官能基と反応を行なうか調べるため、モデル樹脂としてメタクリル酸ブチルを母体とし、これに種々な官能性ビニルモノマーを組合せ共重合体を作り、それぞれの官能基に対する有機チタニウム化合物の架橋効果を、焼付塗膜の耐溶剤性の測定により調べた。

モデル樹脂は常法により作製した。重合液組成並びに生成物の性状を表-2 に示す。

表-2 における V-1 は有機チタニウム化合物との反応性は考えられないが、他の官能基を有する樹脂との比較対照の意味で加えた。

官能基を有する共重合体と有機チタニウム化合物との架橋反応は次のようになると考えられる。

1) チタニウムエステル類

表-1 使用した有機チタニウム化合物の種類

記 号	有 機 チ タ ニ ウ ム 化 合 物	
TR-1	tetra isopropyl titanate	Ti (O iso Pr) ₄
TR-5	tetra <i>n</i> -tutyl titanate	Ti (O <i>n</i> Bu) ₄
TR-51	<i>n</i> -butyl titanate 4 量体	(Bu O) ₃ -Ti-[O Ti(O Bu) ₂]-O Ti(O Bu) ₃
TR-52	<i>n</i> -butyl titanate 12 量体	(Bu O) ₃ -Ti-[O Ti(O Bu) ₂] ₁₀ -O Ti(O Bu) ₃
TA-52	diisopropoxy Ti bis isopropionate	(iso Pr COO) ₂ Ti(O iso Pr) ₂
TA-2	diisopropoxy Ti malonate	CH ₂ ⟨ $\begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix}$ ⟩Ti(O iso Pr) ₂
TA-4	Poly Ti propionate	(Et COO) ₃ Ti[OTi(Et COO) ₂] _n O Ti(Et COO) ₃ <i>n</i> =8~9
TC-1	tri isopropoxy Ti acetylacetone	Ti (O iso Pr) ₃ acetylacetone
TC-2	di isopropoxy Ti bis acetylacetone	Ti (O iso Pr) ₂ (acetylacetone) ₂
TC-5	di isopropoxy Ti diethyacetacetate	Ti (O iso Pr) ₂ (ethylacetacetate)
TC-6	Ti acetylacetone 2 量体	(iso Pr O) Ti(acetylacetone) ₂ -O (iso Pr O) Ti-(acetylacetone) ₂ -
TC-56	Ti methylol melaminat	
TC-4	isopropyl titanate monotriethanolamine	Ti(O iso Pr)O·C ₂ H ₄ N(C ₂ H ₄ OH) ₂

いずれも iso-propanol の 50 % 溶液である。

表-2 使用した樹脂の重合液組成 (官能基濃度 5 モル %)

	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-9
メタクリル酸ブチル	142.0	142.0	142.0	142.0	142.0	142.0
酢酸ビニル		4.5				
アクリル酸			3.8			
β-ヒドロキシエチル メタクリレート				6.8		
無水マレイン酸					5.2	
アクリルアミド						6.8
トルエン	142.0	146.5	145.8	148.8	147.2	148.8
過酸化ベンゾイル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
計	285.5	294.5	293.1	299.1	295.9	299.1
不揮発分 (%)	49.9	49.3	49.2	49.2	49.5	49.7
粘度(ストークス, 20°C)	6.7	3.5	30.0	10.3	6.5	5.5

V-2

V-3

V-4

V-5

V-9

表-2 の各種アクリル樹脂溶液に有機チタニウム化合物を添加し、かきまぜ、混合し、混合溶液の状態を観察した結果を表-3 に示す。有機チタニウム化合物の添加割合はアクリル樹脂中の官能基 1 モルに対して 1/2 モルとした。また混合直後にゲル化を起こすものについては *n*-ブタノールを加えそのゲル化防止効果を調べた。

表-3 より有機チタニウム化合物の種類によっては、活性な官能基を有する樹脂溶液中で反応を起こしてお

表-3 各種有機チタニウムと樹脂溶液との混合溶液安定性

	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-9
TR-1	△	×	×	×	△	△
TR-5	◎	◎	×	△	△	△
TR-51	◎	◎	×	◎		
TR-52	◎	◎	×	◎		
TA-52	◎	△	×	◎		
TA-2	△	◎	△	△	△	△
TA-4	◎	◎	◎	◎		
TC-1	◎	◎	○	○	◎	△
TC-2	◎	◎	○	○	◎	△
TC-5	◎	△	×	○	△	△
TC-6	◎	◎	◎	◎		
TC-56	△	△	△	△	△	△

(注) ◎ 相溶性よく1週間の経時粘度変化のないもの
 ○ 混合によりゲル化を起こすがブタノールの添加により安定化するもの
 △ 白濁, 二層分離, 粘度上昇を示すもの
 × ゲル化し, ブタノール添加によっても安定化しないもの

り, 特に官能基としては, COOH 基との反応性の高いことがうかがわれる。混合直後にゲル化を起こすものでも, セロソルブ系, アルコール系溶剤を加えることにより, ゲル化を防げるものがある。この現象は脱アルコール反応を伴う組合せの系で明白であり, アルコールの添加により平衡状態がある程度保たれるためと考える。

表-3 のうちゲル化しない試料について, 乾燥塗膜の溶剤浸液試験を行なった。

試験方法は溶剤洗浄により清浄にしたガラス板 (50×100×1.5 mm) に混合溶液を 6 mil のアプリケーションで塗り, 室温で 48 時間乾燥したものおよび熱風式乾燥炉で 100°C 20 分焼付けならびに 140°C 20 分焼付けを行なったものを試験片として溶剤に 1 時間浸液後引上げ, 24 時間風乾後重量を測定し塗膜残存率を算出した。

これを式に示すと次のようになる。

塗膜残存率(%) =

$$\frac{(\text{溶剤浸液前塗膜重量}) - (\text{溶剤浸液後塗膜重量})}{(\text{溶剤浸液前塗膜重量})} \times 100$$

浸液溶剤としてはトルエンとアセトンを使用した。

樹脂 V-1 はいずれの有機チタニウム化合物を混合したものも, 溶剤浸液後 10 分前後で塗膜は完全に溶解した。その他の樹脂の乾燥塗膜のトルエン浸液試験結果は図-2 に示した。

また V-3, V-4 については, メラミン樹脂を添加した場合も実験しその結果を併記した。

各樹脂について TC-2 を使用し 140°C 20 分焼付けした塗膜のトルエンおよびアセトンに 1 時間浸液した結果を図-1 に示す。

V-2 について TC-2 を使用し, その添加量を樹脂中の官能基に対し 0.5 モル, 1 モル, 2 モル, 3 モルと変えたものを同様な方法でガラスに塗布し, 140°C 20 分焼付けした試験片について, トルエンおよびアセトン浸液試験を行なった。結果を図-2 に示す。

以上の溶剤浸液試験の結果から, 有機チタニウム化合物の架橋反応について考察すると,

1) V-1 の残存率が 0 であることから塗膜残存率の高

図-1 官能基を異にする樹脂に対する有機チタニウム化合物による架橋塗膜の溶剤浸液試験
 試験樹脂中の官能基: 有機チタニウム化合物=2:1 トルエン 1 時間浸液

図-2 TC-2 混合系の焼付け塗膜の耐溶剤性
樹脂官能基: TC-2=2:1 (モル比)
焼付温度 140°C 20 分

して、メラミン樹脂を使用した場合には全くないことであり、水溶性樹脂塗料の焼付温度の低温化または常温硬化への可能性がうかがわれる。

3) 水溶性樹脂塗料に応用する場合、有機チタニウム化合物は樹脂溶液との混合状態、安定性および硬化塗膜の耐溶剤性からみてキレート類に属するものがよいようである。

4) 有機チタニウム化合物の樹脂に対する添加量は、樹脂中の官能基に対し 2 モル当量が溶剤浸漬試験の結果からみて適量であるようである。

2.3 水溶性樹脂に対する架橋効果

2.3.1 各種水溶性樹脂に対する架橋効果。

水溶性樹脂塗料に用いられている市販水溶性樹脂は多数あるが、これを大別すると、マレイン化油系、アルキド系、フェノール系、アクリル系になる。これらのうち代表的な樹脂を試作し、有機チタニウム化合物と水溶性メラミン樹脂による架橋効果を比較した。有機チタニウム化合物は前記の知見により、キレート類を中心に使用した。

試験片は試作水溶性と有機チタニウム化合物、または水溶性メラミン樹脂を固型分重量比で 9:1 に混合し、脱脂した JIS-G-3310 軟鋼板 (70×150×0.8mm) に 6 mil アプリケーターで塗布し、熱風式乾燥炉で 140°C 20 分焼付けたものとした。試験結果を表-4 に示す。

いもの程架橋反応が進んでいることを示すと考えられ、特に残存率の高い COOH 基・OH 基を多く樹脂中に有する水溶性樹脂に対し、有機チタニウム化合物は有効な架橋剤となる可能性を示すことが考えられる。

2) 有機チタニウム化合物の中には、室温乾燥塗膜でも架橋効果が認められるものがあり、これは架橋剤と

有機チタニウム化合物の中には水溶性ワニスと混合するとゲル化を起こすものがあるが、表-4 からみると TC-2 は混合溶液は安定であり、塗膜性能は架橋剤としてメラミン樹脂を使用するよりも一段と耐水性が向上することが認められる。また、特に水溶性樹脂の中ではアルキド樹脂系において著しく効果のあることがわかる。これは水溶性アルキド樹脂が他の樹脂に比べて樹脂中に水酸基を多く持っているからでありすべての他の樹脂の持っているカルボキシル基は、塩基と塩の形になっているためフリーなカルボキシル基ほど十分な反応性をもっていないためと考えられる。

表-4 水溶性樹脂に対する有機チタニウム化合物の架橋効果

水溶性樹脂	架橋剤種類	混合溶液状態	スオード硬度	ゴバン目試験	エリクセン値 (mm)	*耐水性
マレイン化油系 (文献 1)	TC-2	○	3~4	A	>8	36
	TC-4	○	2~3	A	>8	10
	TC-5	ゲル化				
	メラミン樹脂なし	○	8	A	>8	24
アルキド系 A (文献 2)	TC-2	○	5~6	A	>8	60
	TC-4	○	<2	A	>8	5
	TC-5	ゲル化				
	メラミン樹脂なし	○	4~5	A	>8	10
アルキド系 B (文献 3)	TC-2	○	13~14	A	>8	>120
	TC-4	○	12~13	A	>8	36
	TC-5	ゲル化				
	メラミン樹脂なし	○	10	A	7.5	72
アクリル系 (文献 4)	TC-2	○	7~8	A	>8	36
	TC-4	○	6~7	A	>8	10
	TC-5	ゲル化				
	メラミン樹脂なし	○	9~10	A	>8	24
フェノール系 (文献 5)	TC-2	ゲル化				
	TC-4	ゲル化				
	TC-5	ゲル化				
	メラミン樹脂なし	○	5~6	A	>8	24

* 塗膜に白化などの異常現象の起こるまでの時間を示す。

2.3.2 水溶性アルキド樹脂に対する架橋効果

これまでの実験から、有機チタニウム化合物の架橋効果は樹脂中の官能基の種類および濃度に深く関係のあることがわかる。水溶性樹脂においては、特にアルキド樹脂に対して明らかな効果が認められるので酸価、水酸価の異なる水溶性アルキド樹脂を試作し、有機チタニウム化合物の架橋効果との関係、およびこの樹脂を塗料化し塗膜性能を調べた。

水溶性アルキドは次のように試作した。

トール油脂脂肪酸	70 g	以上をカキマゼ
アミノ油脂脂肪酸	70 g	機をつけた三つ口
無水フタル酸	70 g	フラスコ中に仕込
ペンタエリトリット	100 g	み、かきまぜなが
	310 g	ら、N ₂ ガス中で

180~230℃ で酸価が約 35 になるまで縮合する。つぎに、180℃ に冷却し各々 15 g, 30 g, 60 g の無水フタル酸を加え、約 15 分間この温度に保っておき、160℃ に冷却後 15 g の過酸化水素水 (30 %) をゆっくり添加する。放冷後ジェチルアミンで中和水溶性化し水を加えて 50 % 水溶液とする。ジェチルアミン中和前のワニスの酸価は各々 57, 62, 67 の三種であった。この三種のアルキドワニスに TC-2 を、アルキド樹脂分: TC-2=8:2 になるように混ぜ、130℃ 30 分間加熱乾燥させたものを試験片として耐水試験を行なった。ワニス配合並びに耐水試験の結果は次のとおりである。

ワニス配合並びに耐水試験結果。

アルキド樹脂試料	No. 1	No. 2	No. 3
トール油脂脂肪酸	70	70	70
アミノ油脂脂肪酸	70	70	70
無水フタル酸	70	70	70
ペンタエリトリット	100	100	100
無水フタル酸 (後添加)	15	30	60
酸 価	57	62	67
耐 水 性*	6.5	20	20

* (白化または光沢減少など塗膜に異常現象を認めるまでの時間)

上記の結果を見ると試料 No. 1 の酸価の低い、したがって水酸価の高い試料の耐水性が劣るようである。これは一つの理由として樹脂中の水酸基が架橋反応で十分に消費されないためではないかと推定される。

次にアルキド樹脂試料 No. 3 を用い下記配合塗料を作製し前記と同様にして軟鋼板に塗布した試験片について塗膜の性能試験を行なった。結果を図-3 に示す。

塗料 M	塗料 MT	塗料 T
カーボンブラック	0.2	" "

図-3 架橋剤を異にする水溶性アルキド樹脂塗膜の性能比較 (水溶性アルキド No. 3 使用)

チタン白	12.0	"	"
防セイ顔料	1.0	"	"
体質顔料	10.0	"	"
沈殿防止剤	0.5	"	"
アルキド No. 3 (50%溶液)	40.0	"	"
水溶性メラミン樹脂 (50%溶液)	3.5	1.8	—
TC-2 (50%溶液)	—	2.2	4.0
水	20.0	20.0	20.0

水溶性アルキド樹脂に対し有機チタニウム化合物を架橋剤として使用した場合、水溶性メラミン樹脂を使用する場合と比べて、140℃ 程度の低温焼付条件下で耐水、耐塩水噴霧性がすぐれた結果を示した。160℃ 程度の高温焼付けでは水溶性メラミン樹脂を用いた方が性能はすぐれていた。また両者併用した場合の性能はさらによい成績を示した。

本研究にご指導賜った東京理科大学木島一郎先生、並びにご協力を受けた松本製薬株式会社に厚く感謝します。

参 考 文 献

- 1) U. S. P. 3, 098, 834 July 23. 1963.
- 2) U. S. P. 2, 634, 245 April 7. 1953.
- 3) official digest, 35, No. 459 p. 380 1963.
- 4) 特許公報, 昭 34-8730.
- 5) Brit. p. 842, 414 July 27, 1960.
(昭 40. 11. 18 関西支部研究発表会にて発表)