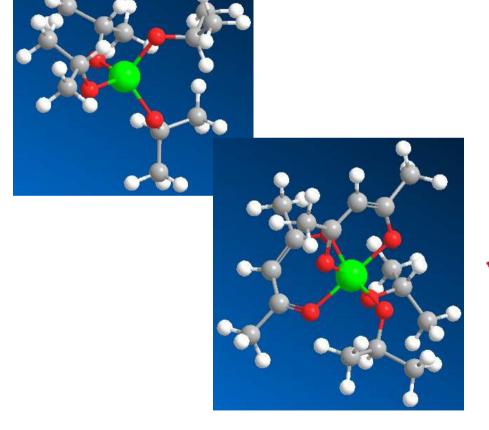
## 水溶性チタン系架橋剤

~有機チタン化合物の水系架橋剤としての応用~





 研究グループ グループリーダー

 橋本 隆治

# 講演内容

- 1. 有機チタン化合物の概要
- 2. 水溶性チタン化合物と水系架橋剤としての応用
  - 2-1. 水溶性チタン化合物-1 水系樹脂の架橋: PVAの架橋
  - 2-2. 水溶性チタン化合物-2 ロングポットライフ型架橋剤
  - 2-3. 水溶性チタン化合物-3 その他の水系樹脂に対する架橋効果
- 3. 有機ジルコニウム化合物: 概要と水溶性ジルコニウム化合物

# 講演内容

- 1. 有機チタン化合物の概要
- 2. 水溶性チタン化合物と水系架橋剤としての応用
  - 2-1. 水溶性チタン化合物-1 水系樹脂の架橋: PVAの架橋
  - 2-2. 水溶性チタン化合物-2 ロングポットライフ型架橋剤
  - 2-3. 水溶性チタン化合物-3 その他の水系樹脂に対する架橋効果
- 3. 有機ジルコニウム化合物: 概要と水溶性ジルコニウム化合物

### 【有機チタン化合物】







【有機ジルコニウム化合物】







☆ほとんどの製品が<u>液体</u>

### 【有機チタン化合物の構造】



### ☆ジルコニウム化合物も同様な構造を有する 化合物が得られる

### 【有機チタン化合物:当社オルガチックスシリーズ】

分類	製品名	官能基/配位子	用途	
	TA-10	<i>i-</i> プロポキシド	・エステル化触媒	
	TA-21	<i>n-</i> プトキシド	・ポリオレフィン重合触媒     ・絶縁ワニス架橋剤	
アルコキシド 	TA-23	<i>n-</i> プトキシド	・無機塗料用バインダー ・酸化チタン膜形成剤	
	TA-30	2-エチルヘキソキシド	・セラミックス焼結剤	
	TC-100	アセチルアセトネート	・印刷インキ用架橋剤 ・溶剤系樹脂の密着性向上 ・塗料用ドライヤー ・表面処理剤 ・触媒(シリコーン硬化、 ウレタン化等)	
	TC-401	アセチルアセトネート		
溶剤系   キレート	TC-201	オクチレングリコレート		
	TC-750	エチルアセトアセテート		
	TC-1040	リン酸エステル		
水系 キレート	TC-400	トリエタノールアミネート	・水系架橋剤 ・PVA樹脂耐水化剤 ・水系樹脂と金属の密着性 向上剤 ・酸化チタン膜形成剤 ・水系分散剤	
	TC-310	ラクテート		
	TC-300	ラクテートアンモニウム塩		
	TC-315	ラクテート		

### 【アルコキシド化合物の性状】 ~有機チタン化合物の外観と会合~

構造式	外観	会合度
Ti(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	固体	8
Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	液状	2.4
Ti(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	液状	1.4
$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	液状	1.2
$Ti(OC(CH_3)_3)_4$	液状	1.0

☆アルコキシ基の種類によって外観が異なる ☆チタンテトラメトキシドは会合により大分子 となるため、固体

### 【アルコキシド化合物の性状】 ~加水分解反応~

$$RO \longrightarrow OR$$
 +  $H_2O \longrightarrow RO \longrightarrow OR$  +  $RO \longrightarrow OR$  +  $RO \longrightarrow OR$  +  $RO \longrightarrow OR$  +  $RO \longrightarrow OR$  [A]

[A] + 
$$Ti(OR)_4 \longrightarrow (RO)_3Ti - O - Ti(OR)_3 + ROH$$

$$X [(RO)_3Ti-O-Ti(OR)_3] + XH_2O \longrightarrow -Ti(OR)_2O \xrightarrow{}_{2x} + 2X ROH$$

★ジルコニウムも同様の反応機構

- ◆加水分解速度
- ①低級アルコキシドほど速い
- ②分岐・立体障害が大きいほど速い 3級アルキル>2級アルキル>1級アルキル ③ジルコニウムアルコキシド>チタンアルコキシド
- ◆反応速度

テトラエトキシシラン: 4.  $12 \times 10^{-6}$  (L/mol·sec)

チタンアルコキシド : O.  $7 \times 10^{-3}$ 以上 (L/mol·sec)

1) J. D. Wright and N. A. J. M. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials Chemistry and Applications", Golden and Breach Science Publishers, pp. 53-54.

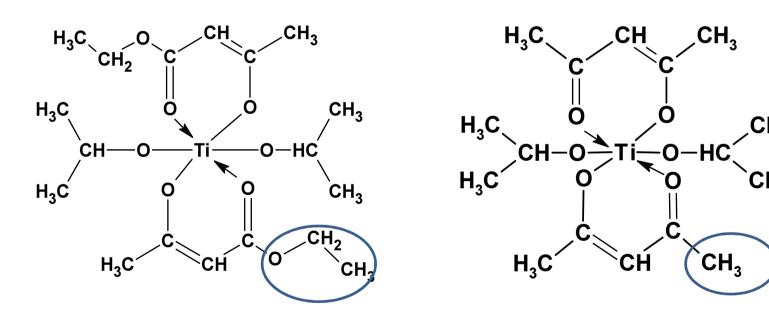
### 【有機チタン化合物の性質】 ~キレート~

◆反応性 アルコキシドと比較して、

アルコキシド(速い) >>キレート(遅い)

$$H_3C$$
  $CH_3$   $H_2O$  が攻撃し易い  $H_3C$   $CH_3$   $CH_3$ 

### 配位子の種類では、



電子供与性: $-CH_3 > -OCH_2CH_3$ ケト基のTi原子への配位力アセチルアセトン > アセト酢酸エチル

### 【エステル交換反応】

~有機チタン、ジルコニウム化合物の基本的反応~

1. アルコール交換反応

$$Ti(OR)_4 + nR'OH \Longrightarrow Ti(OR)_{4-n}(OR')_n + nROH$$

☆基本的には平衡反応 ☆加水分解反応も同様に進行するが、不可逆 ☆R'が高分子鎖の場合は、架橋反応

2. 有機酸との反応

$$Ti(OR)_4 + nR'COOH \longrightarrow Ti(OR)_{4-n}(OCOR')_n + nROH nROH + nR'COOH  $\longrightarrow R'COOR + H_2O$  エステル化触媒:  $Ti(OR)_3(OCOR') + ROH$$$

### [HSAB則から考えた反応性]

Ti<sup>4+</sup>、Zr<sup>4+</sup>: Hard Acid (エネルギー順位が低いLUMO)

OH-、H<sub>2</sub>O、ROH、RO-、RCOO-、RNH<sub>2</sub>: Hard Base (エネルギー順位が高いHOMO)

### 【オルガチックスの機能・用途】

#### 触媒

ウレタン化 エステル化 シリコーン硬化 オレフィン重合 エステル交換







#### 酸化金属膜形成剤 M-O-M

プラスチックフィルム、 ガラス、金属

M-OR + HO-XM:Ti,Zr

M-O-X + HOR







架橋剤 R'-0-M-0-R'

ワニス、インキ 塗料、水系樹脂

密着性向上剤 R'-O-M-O-基材

金属、プラスチック、 セラミックス

表面処理剤 M-O-基材

充填材、樹脂、 セラミックス、金属

### 一休み

### <弊社販売のその他製品のご紹介>



### 特殊シリコン化合物

- ・オルガチックスSIシリーズ
  - :シリルイソシアネート化合物(Si-NCO)
- ・オルガチックスSICシリーズ
  - :シリルイソシアネートを使用したコーティング剤

用途:酸化ケイ素膜形成材料、離型性付与剤等

# 講演内容

- 1. 有機チタン化合物の概要
- 2. 水溶性チタン化合物と水系架橋剤としての応用
  - 2-1. 水溶性チタン化合物-1 水系樹脂の架橋: PVAの架橋
  - 2-2. 水溶性チタン化合物-2 ロングポットライフ型架橋剤
  - 2-3. 水溶性チタン化合物-3 その他の水系樹脂に対する架橋効果
- 3. 有機ジルコニウム化合物: 概要と水溶性ジルコニウム化合物

### 【オルガチックスの機能・用途】

#### 触媒

ウレタン化 エステル化 シリコーン硬化 オレフィン重合 エステル交換







酸化金属膜形成剤 M-O-M

プラスチックフィルム、 ガラス、金属

M-OR + HO-XM:Ti,Zr

M-O-X + HOR







架橋剤 R'-0-M-0-R'

ワニス、インキ 塗料、水系樹脂

密着性向上剤 R'-O-M-O-基材

金属、プラスチック、 セラミックス

表面処理剤 M-O-基材

充填材、樹脂、 セラミックス、金属

### 【架橋剤としての利用】

#### チタンアルコキシド化合物

#### チタンキレート化合物

架橋剤ハンドブックより

### 架橋により塗膜の耐溶剤性や、耐熱性を向上

## 架橋剤の用途例

### 溶剤系

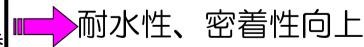
- ・グラビアインキの架橋
- ・耐熱塗料の架橋
- ・電線ワニスの架橋



耐熱性、密着性、耐溶剤性向上

### 水系

- ・水溶性塗料の架橋
- ・ポリビニルアルコールの架橋



## 水溶性チタン化合物

### なぜ水溶性チタンなのか?

- \*水系材料の環境負荷の低さ
- \*Ti,Zr化合物の安全性の高さ
- →安全性の高いTi、Zrを水溶性化し、使用範囲を広げる

### 水溶性チタン化合物の種類

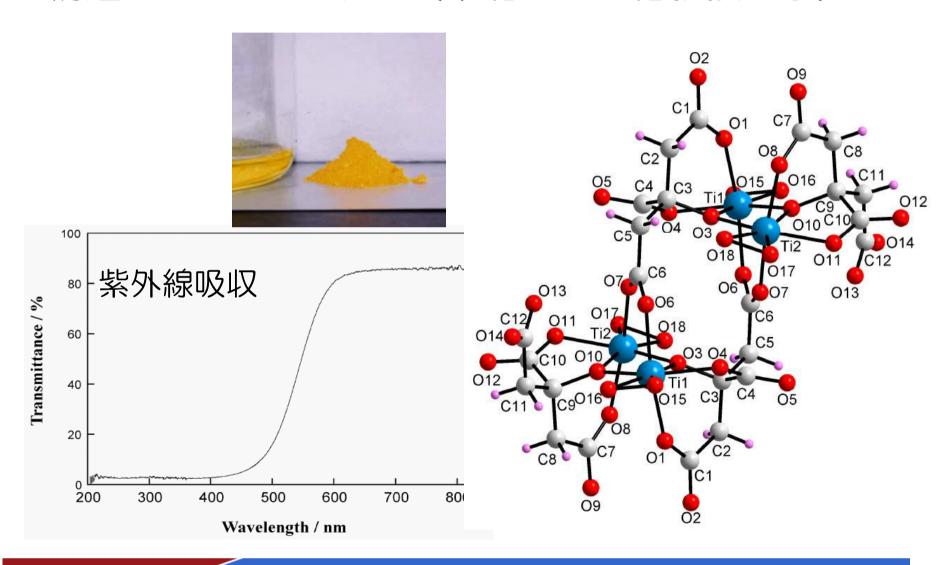
- 1. 無機系化合物 四塩化チタン水溶液、硫酸チタニルなど
- 2. ペルオキソチタネート\*無機系\*キレート系 垣花、等(東北大学)
- 3. アミン系水溶性チタネート \*岐阜大学(高橋、大矢、等)
- 4. オキシカルボン酸キレートチタン アルカノールアミンキレートチタン

等

### 表2-1 ペルオキソチタネート

構造/組成	研究者/出願人	文献/特許	用途
[O <sub>2</sub> TiCA] <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> CA:クエン酸	垣花(東北大)	現代化学(2000 年) 特開2000- 159786	1. 他金属との複合酸化物原料 2. 酸化チタン形成剤
TPT/ニトリロ三酢 酸+Bu <sub>2</sub> NH+ 過酸化水素水	ナガセケムテックス (旧 帝国化学)	特開平11- 228113 特開2001- 10816	金属薄膜形成剤
TiCl <sub>4</sub> +アンモニア水 +過酸化水素水	佐賀県	特開平9-71418	光触媒原料 安定な水溶液

### チタンペルオキソクエン酸錯体 構造とUVスペクトル(東北大・垣花教授より)



### アミン系水溶性チタネート

特開2001-322815

:岐阜大学(高橋、大矢、等)

Ti(OPr i)<sub>4</sub> +アミン+水 → 水溶性チタン

[工業化へのメリットと課題]

- 〇安価で工業的大量生産が可能
- ●水に溶解するまで時間がかかる
- ●大量の水を添加する必要あり、成分濃度が低い

"ジオールの使用"による解決 > 各種水溶性Tiキレート

表2-2 ジオールの安定化効果

No	ベースの配合 モル比	水モル比	液の状態
1	ジエチルアミン/ TPT	5	白濁
2	= 1 / 1	50	白濁
3	[岐阜大{高橋研(現大矢研)}特許]	100	白濁 → 透明
4	<b>ジエチルアミン</b> / TPT / <b>EG</b> =1/1/4	5	透明液体
5		50	透明液体
6	(当社方法)	100	透明液体

EG:エチレングリコール

★グリコールの使用によってチタンの安定化が可能

### オキシカルボン酸キレートチタン

### 表2-3 オキシカルボン酸キレートチタン

	COOH/Ti (刊比)	外観	水への溶解性
乳酸キレート	1.0	淡黄色微濁 液体	自由に溶解
	2.0	淡黄色液体	自由に溶解
乳酸アンモニウム キレート	2.0	淡黄色液体	自由に溶解
リンゴ酸キレート	2.0	淡黄色液体	自由に溶解
クエン酸キレート	2.0	淡黄色液体	自由に溶解

\*リンゴ酸キレート及びクエン酸キレート:新規化学物質

### アルカノールアミンキレートチタン

### 表2-4 アルカノールアミンキレートチタン

	アミン/Ti (モル比)	外観	水への 溶解性
ジエタノールアミン	2.0	黄色液体	自由に 溶解
/TPT	3.0	黄色液体	自由に 溶解
トリエタノールアミン /TPT	2.0	黄色液体	自由に 溶解

<sup>\*</sup>水には溶解するが、発熱反応を伴うことより、加水分解している。 加水分解物も水に溶解している。

## 水溶性チタンの工業的利用への検討

- 有機チタン化合物の代表的用途
  - 樹脂架橋剤
  - 触媒
  - 酸化チタン膜形成剤



当社にて、

「水溶性樹脂の架橋剤(耐水化剤)」 を検討

- PVA(ポリビニルアルコール)
- その他の水系(水溶性)樹脂

## 架橋剤としての作用機構

チタンキレートによる水系樹脂の架橋反応例

### 有機チタンによるPVAの架橋反応

各種水溶性樹脂の架橋性能を評価する基準

不溶化率:架橋度の指標として採用

#### [測定方法]

製膜したサンプルに対して約100倍重量の水 (場合により有機溶剤)を加えて煮沸、30分処理。 乾燥後に重量測定、以下の式に従って不溶化率を算出

#### [サンプル製膜法]

5%樹脂溶液と所定量の架橋剤を混合し、PPまたは アルミ製のカップに約5gを注入、所定温度で硬化・ 乾燥、製膜する

膜厚=120~130μm

不溶化率二

熱水濾過残量

処理前サンプル重量

 $-\times100(\%)$ 

#### 表2-5. PVAの架橋例①

化合物	配位子	不溶化率	膜性状
_		0%	無色透明
TC-310	乳酸	77%	無色透明
TC-400	トリエタノール	84%	淡黄色透明
	アミン		

架橋条件: チタン化合物/PVA=20wt%、105℃×2hr

不溶化率の測定法:水煮沸×30min(試料/水=1/100重量比)

# 水溶性有機チタン化合物とその PVA架橋膜の外観

Ti液外観

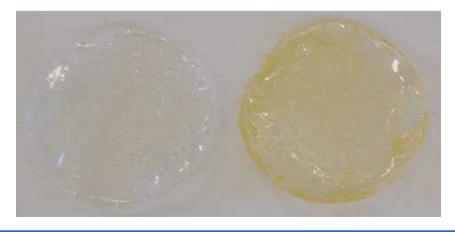




TC-310

TC-400





# 代表的水溶性チタン化合物による PVAの架橋

- 水溶性チタン添加量の影響
- 架橋温度の影響
- pHの影響
- 有機チタン添加後のポリマー溶液の 安定化法

## I. 水溶性チタン添加量の影響

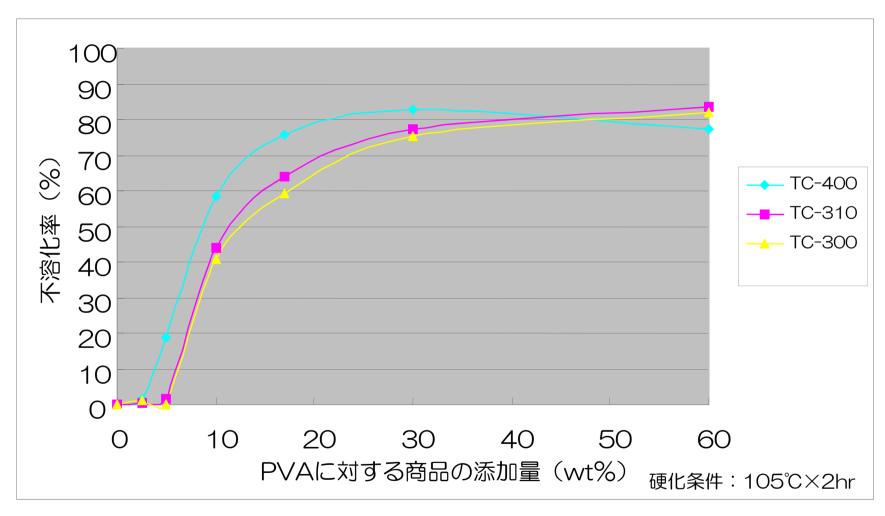


図2-1. 水溶性チタンの添加量と架橋度の関係

# Ⅱ. 架橋温度の影響

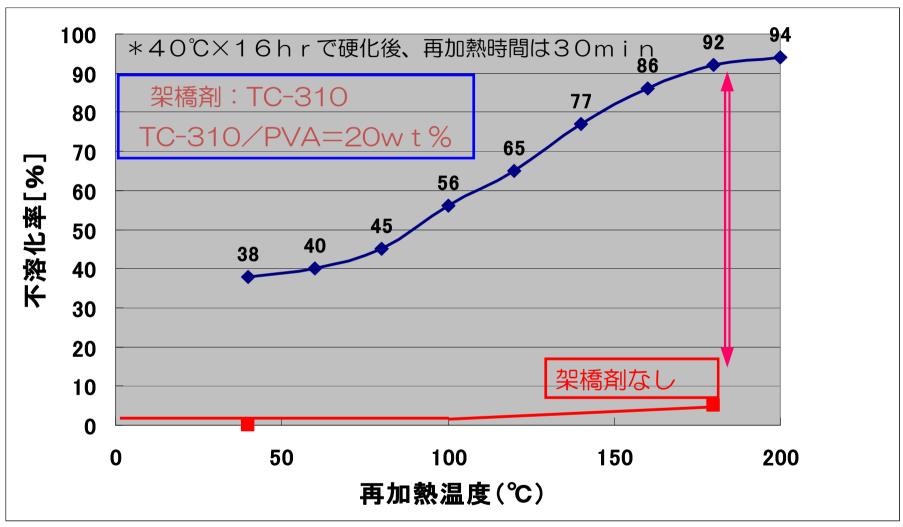


図2-2. 加熱温度と架橋度の関係①

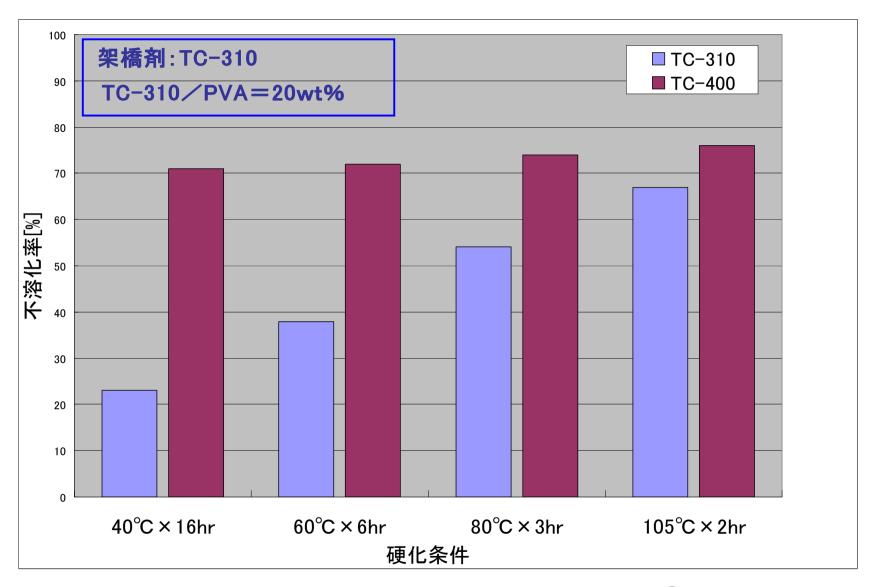
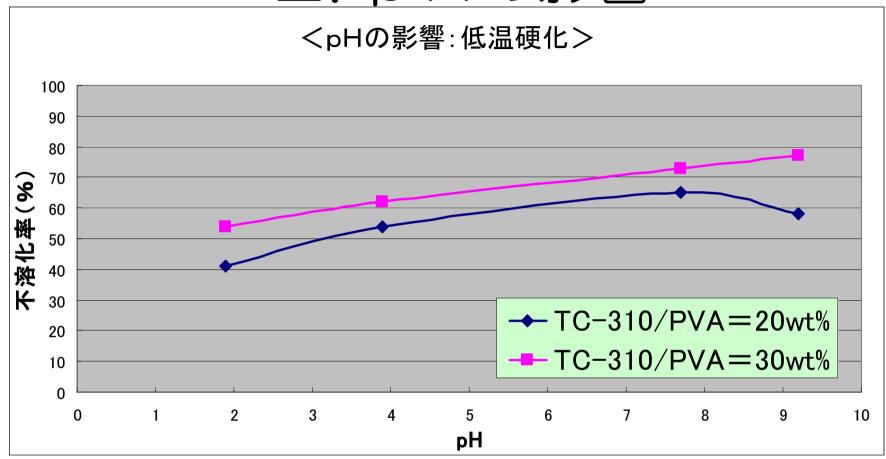


図2-3. 架橋温度と架橋度の関係②

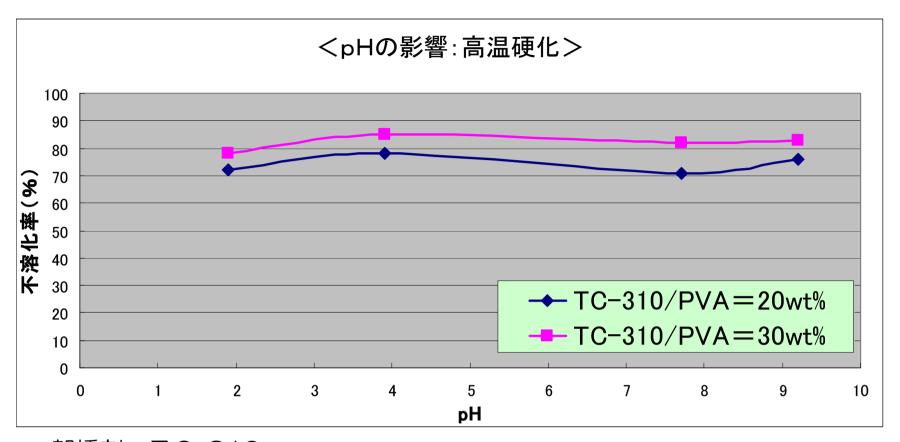
## Ⅲ. pHの影響



\*架橋剤:TC-310 \*Ti/PVA:重量比

\*硬化条件:40℃×16時間

図2-4. pHと架橋度の関係①



\*架橋剤: TC-310 \*Ti/PVA:重量比

\*硬化条件:105℃×2時間

図2-5. pHと架橋度の関係②

## 架橋条件の影響

### 添加量の影響

不溶化率はチタン化合物30wt%添加で飽和状態

### 硬化温度の影響

TC-310 (乳酸キレート)

・・・硬化温度が高いほど不溶化率が増加

TC-400(トリエタノールアミンキレート)

・・・低温硬化においても高い不溶化率であり、 硬化温度の影響をほとんど受けない。

p H の影響: TC-310(乳酸キレート)

低温で硬化した場合:pH増大→不溶化率増加

高温で硬化した場合:pHの影響をほとんど受けない。

# IV.有機チタン添加後のポリマー溶液の安定化法

TC一400(アルカノールアミンキレート)



PVAを架橋する能力は高く、不溶化率も高い

しかし、

非常に高い反応性により、PVA水溶液に配合すると 短時間でゲル化

### 表2-6. PVA-水溶性チタン安定化検討(不溶化率)

チタン化合物	添加剤の種類			
	なし	Α	В	С
	ゲル化	液状		
TC-400	77	62	2	62
	84	67	2	76

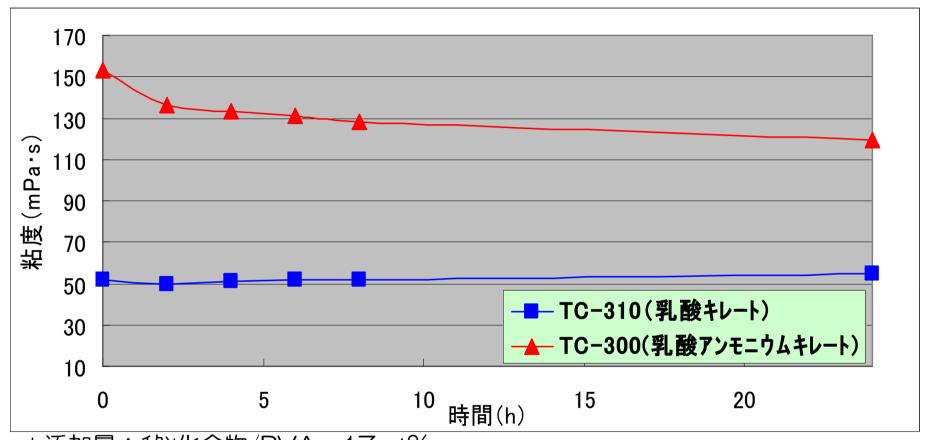
#### \*不溶化率(%)

硬化条件:上段 40℃×16hr 下段 105℃×2hr

\* チタン化合物 / P V A = 20wt%

★ある種の添加剤を配合することによって反応性を コントロール可能

### PVA配合時の安定性(乳酸キレート類)



\*添加量:チタン化合物/PVA=17wt%

図2-6. Ti化合物/PVA混合液の粘度変化(25℃)

★乳酸キレート類を使用した場合、粘度変化が小さく、 液状を維持

## 有機チタンによるPVAの架橋反応

### Ⅰ.化合物の種類の影響(表2-3)

<架橋性能>

### Ⅱ.架橋膜の性状

使用するチタン化合物の種類により低着色の膜も 得られる

### Ⅲ、架橋条件の影響

### 1)チタン濃度依存性

★チタン化合物/PVA=30wt%で不溶化率は飽和

### 2) 架橋温度の影響

- ★105℃で硬化→チタン化合物の種類にかかわらず 最大約80%の不溶化率
- ★40°Cで硬化 →アルカノールアミンキレート: 高い不溶化率

このシュールしょ

乳酸キレート:不溶化率は低い

### <u>3)pHの影響</u>

★架橋温度によって異なる

→40℃で硬化した場合に影響大

### Ⅳ.有機チタン添加後のポリマー溶液の安定性

★乳酸チタン系では比較的粘度変化は小さい

★TC-400:溶液安定性(ポットライフ)が低く、

短時間でゲル化

特定の添加剤の添加により、溶液が安定化

## 講演内容

- 1. 有機チタン化合物の概要
- 2. 水溶性チタン化合物と水系架橋剤としての応用
  - 2-1. 水溶性チタン化合物-1 水系樹脂の架橋: PVAの架橋
  - 2-2. 水溶性チタン化合物-2 ロングポットライフ型架橋剤
  - 2-3. 水溶性チタン化合物-3 その他の水系樹脂に対する架橋効果
- 3. 有機ジルコニウム化合物: 概要と水溶性ジルコニウム化合物

## ロングポットライフ型架橋剤

チタン化合物	添加剤の種類			
	なし	Α	В	С
TC-400	77	62	2	62
	84	67	2	76

#### \*不溶化率(%)

硬化条件:上段 40℃×16hr 下段 105℃×2hr

- ★添加剤の効果・・・ 液状をキープし、高い不溶化率を維持している。
- ★TC-400(トリエタノールアミンキレート)+α
  架橋性能を低下させずにポットライフが長い架橋剤ができるのでは?

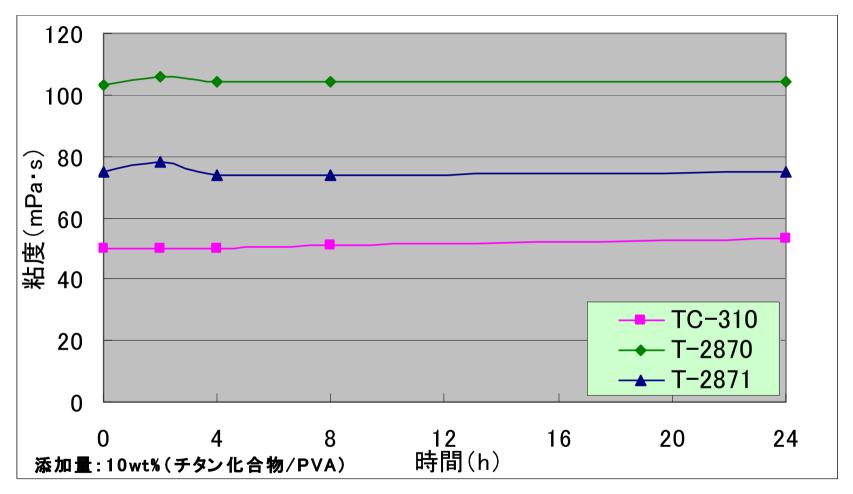


図2-9.PVA配合時の経時における粘度変化

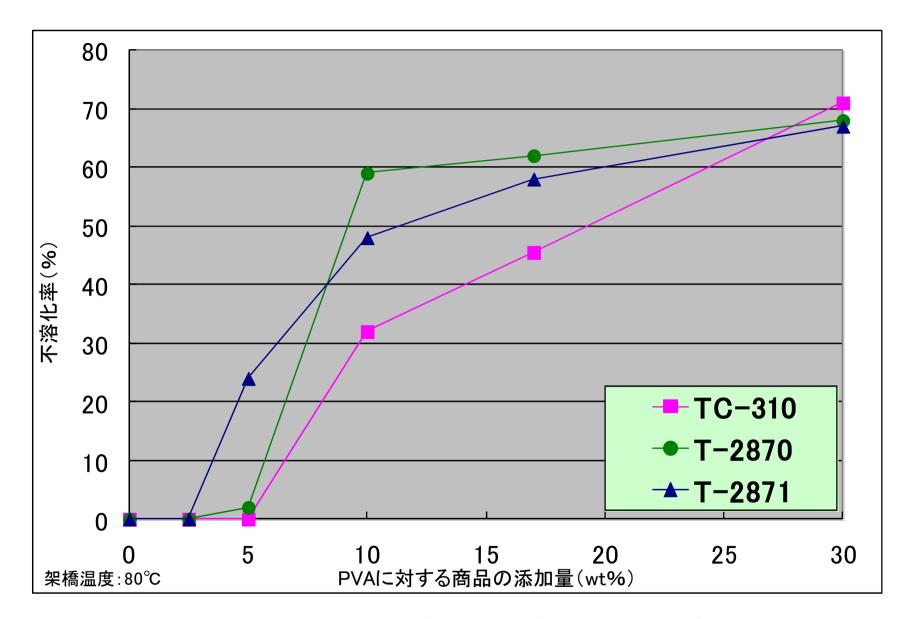


図2-10.架橋剤の添加量と不溶化率

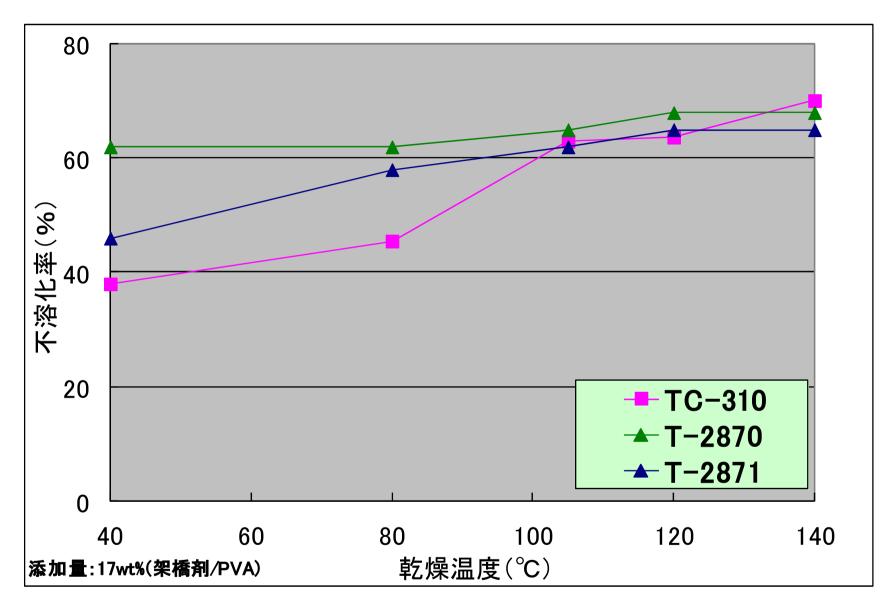


図2-11.乾燥温度と不溶化率

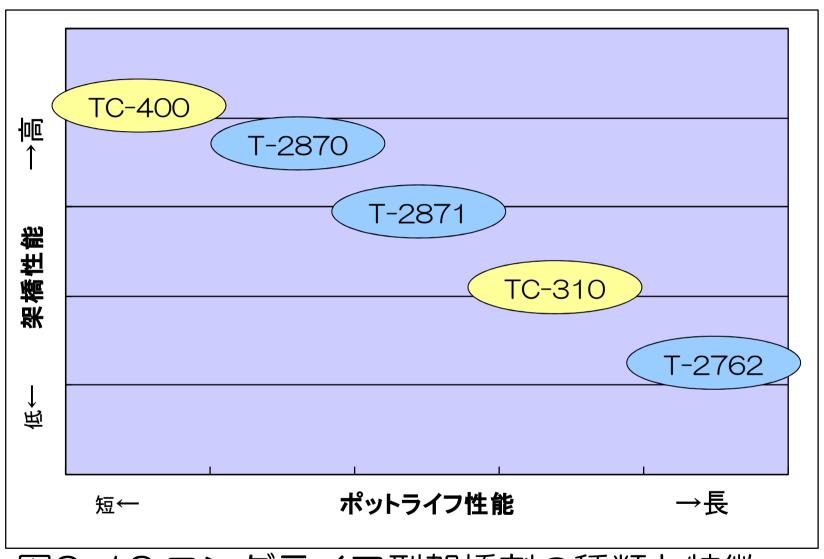


図2-12.ロングライフ型架橋剤の種類と特徴

## ロングポットライフ型架橋剤の効果

TC一400と特定の添加剤の組み合わせ

- ⇒PVA溶液を安定化
- ⇒架橋剤の性能保持
  - ・・・→ポットライフ確保

## 講演内容

- 1. 有機チタン化合物の概要
- 2. 水溶性チタン化合物と水系架橋剤としての応用
  - 2-1. 水溶性チタン化合物-1 水系樹脂の架橋: PVAの架橋
  - 2-2. 水溶性チタン化合物-2 ロングポットライフ型架橋剤
  - 2-3. 水溶性チタン化合物-3 その他の水系樹脂に対する架橋効果
- 3. 有機ジルコニウム化合物: 概要と水溶性ジルコニウム化合物

### 表2-8 その他の水系樹脂の架橋

水溶性樹脂 (商品名)	チタン化合物 (Ti/官能基)	硬化条件	不溶化率(%)
EVOH	TC-310, TC-400 (1/52)	105℃ ×2hr	50~60 水/IPA=1/1 ~90℃で測定
ポリアクリル酸	TC-400 (1/20)	125℃ ×2hr	70
メチルセルロース	TC-400 (1/13)	105℃ ×2hr	30
ポリアクリルアミド*)	TC-310 (1/30)	105℃ ×5hr	73

<sup>\*)</sup> すぐにゲル化し、溶液安定性に難

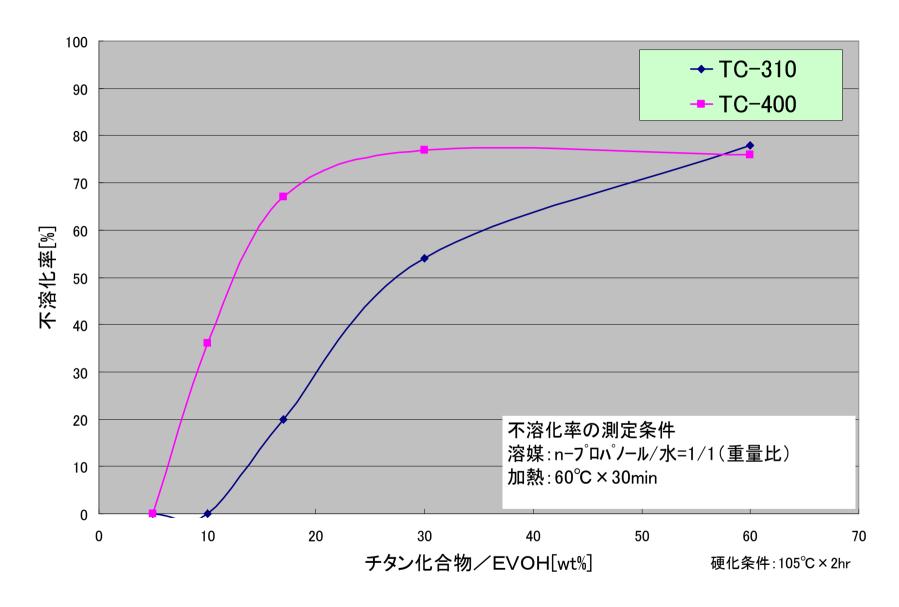


図2-13. EVOH: TC-310,TC-400の添加量と架橋度

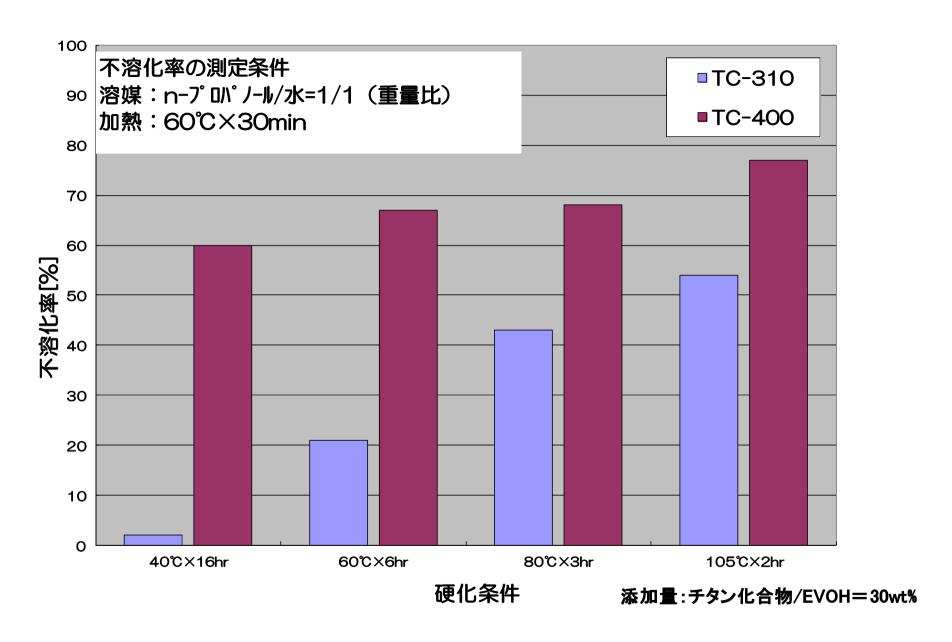


図2-14. EVOH: 架橋温度と架橋度

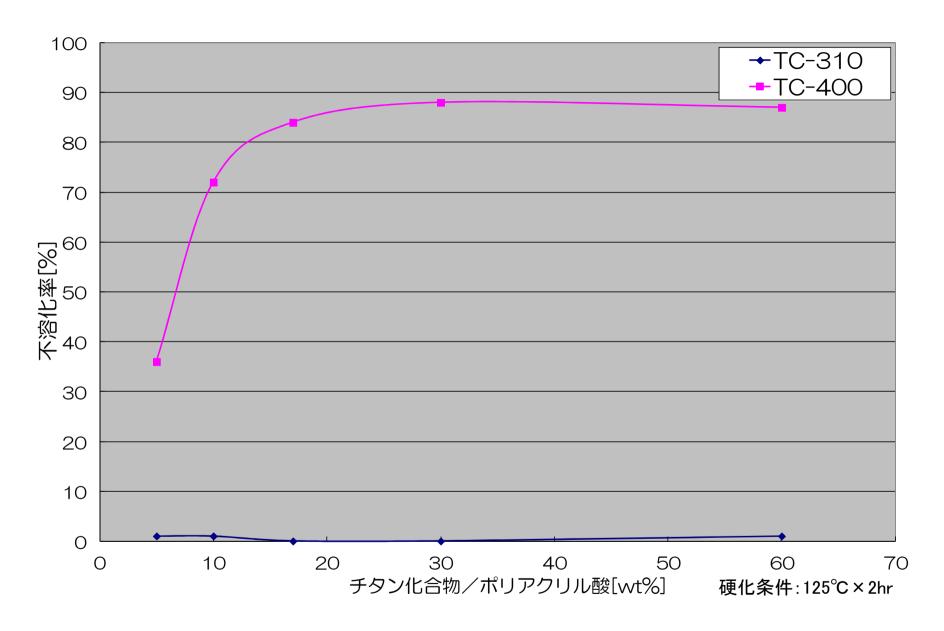


図2-15.ポリアクリル酸: TC-310,TC-400添加量と架橋度

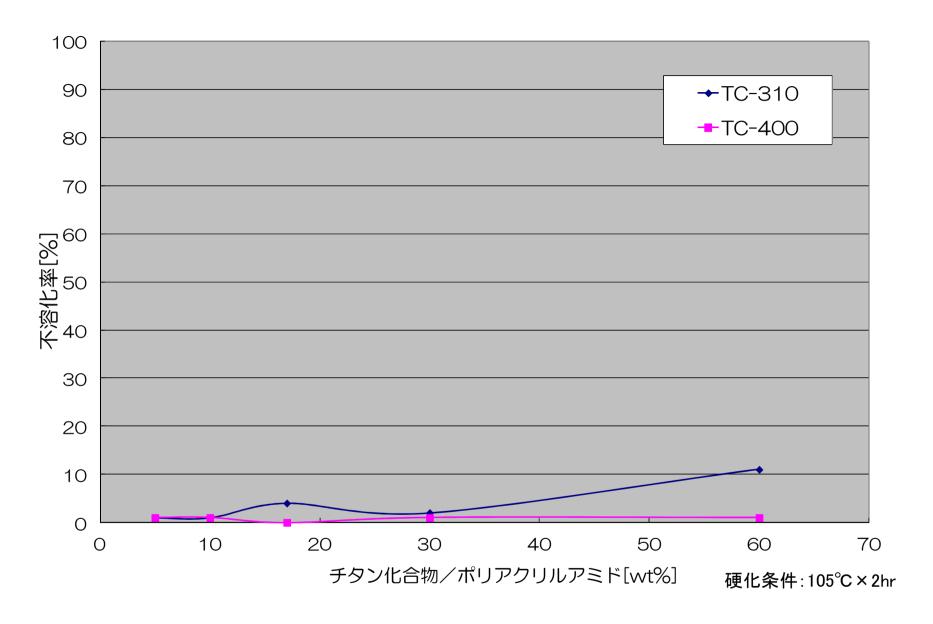


図2-16.アクリルアミド: TC-310,TC-400添加量と架橋度

### その他の水系樹脂に対する架橋効果

### チタン化合物の架橋効果:

### PVA ≥ EVOH>PAA≥アクリルアミド

- 対水酸基→最も効果的: PVA、EVOH (セルロースに対しては効果が小さい)
- 対カルボキシル基、アミド基
   硬化温度およびチタン成分の増量が必要。
   (アクリルアミドでは溶液安定性に難(ゲル化))
- 3. 対アミノ基:チタン化合物による架橋は困難

## 水溶性チタン架橋剤使用における副次効果及び架橋以外の利用

- 1. 金属・セラミックス基材との密着性向上 金属またはセラミックスの表面の官能基との反応 を利用
- 2. 酸化チタン薄膜形成剤または光触媒原料
- 3. 無機金属酸化物等のバインダー
- 4. 他金属との複合酸化物形成用原料

### 水溶性チタン化合物による金属との密着性向上効果

オレフィン系樹脂皮膜と亜鉛メッキ鋼板の密着性

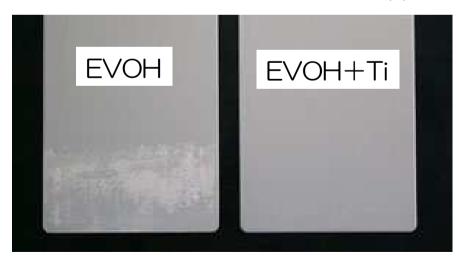
皮膜形成条件:5%EVOH+水/NPA(1/1重量比)

架橋剤としてチタン化合物を使用:Ti/OH=1/50

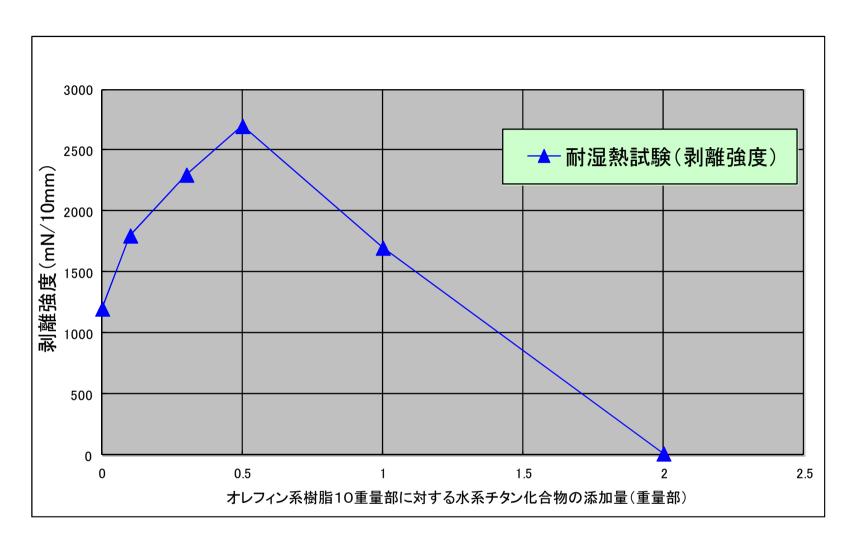
硬化条件:250℃×20sec

### [結果]

ある種の水溶性Tiキレート錯体に密着性向上の効果有り



試験片外観変化 ジンコートMO(パルテック) 沸騰水浸漬 30分



\*耐湿熱条件:55℃、99%RH下にて6時間静置

\*剥離強度 : 180° 剥離試験

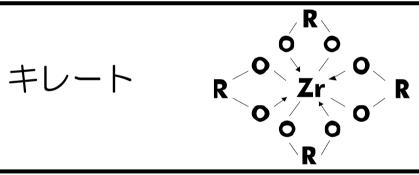
図2-17 TC-400を使用した樹脂皮膜の密着性向上

## 講演内容

- 1. 有機チタン化合物の概要
- 2. 水溶性チタン化合物と水系架橋剤としての応用
  - 2-1. 水溶性チタン化合物-1 水系樹脂の架橋: PVAの架橋
  - 2-2. 水溶性チタン化合物-2 ロングポットライフ型架橋剤
  - 2-3. 水溶性チタン化合物-3 その他の水系樹脂に対する架橋効果
- 3. 有機ジルコニウム化合物: 概要と水溶性ジルコニウム化合物

## 3-1.有機ジルコニウム化合物の分類





- i.  $\beta$ -ジケトン・ケトエステル
- ii. ヒドロキシアミネート
- iii. ジオレート
- iv. ヒドロキシアシレート

Zr:4価8配位

5s(2),4d(2)

### 有機ジルコニウム化合物:当社製品

分類	製品名	官能基/配位子	用途	
アルコキシド	ZA-45	ノルマルプロポキシド	・エステル化触媒 ・ポリオレフィン重合触媒	
	ZA-65	ノルマルブトキシド	・酸化ジルコニウム膜形成剤 ・セラミックス焼結剤	
キレート	ZC-150	アセチルアセトネート	・白色インキ、塗料用架橋角・カップリング剤 ・触媒(シリコーン硬化、 ウレタン化等)	
	ZC-540	アセチルアセトネート		
	ZC-700	アセチルアセトネート		
	ZC-580*	エチルアセトアセテート	・溶剤系樹脂の密着性向上	
溶剤系アシレート	ZC-320*	ステアレート	・撥水剤 ・カップリング剤	
	ZC-200*	2-エチルヘキサノエート	・触媒(ウレタン化)	
水系 アシレート	ZC-126*	塩化ジルコニウム +アミノカルボン酸	・水系架橋剤 ・PVA樹脂架橋剤	
	ZC-300*	ラクテート		

\*:受注生産品

### 【有機ジルコニウム化合物の性質】

- ◆アルコキシドの反応性(特に加水分解性) ジルコニウム化合物>チタン化合物 チタン:4価6配位 ジルコニウム:4価8配位
- ◆キレートの反応性(特に加水分解性) 有機チタン化合物と同様
- ◆外観 キレート化合物は有機チタン化合物に比べ、 着色が小さい

## 有機ジルコニウム化合物:外観



**ZA-65** 



ZC-540



ZC-126

## 3-2. 水溶性ジルコニウム化合物

- 1. 水溶性Zr化合物の分類 基本的にチタン同様の安定化手法
  - ◆ 無機系
  - ◆ 有機系:有機酸塩
  - ◆ キレート系:アルコキシZrとのキレート錯体
    - ①ヒドロキシカルボン酸系:グリコール酸、乳酸
    - ②アルカノールアミン系:トリエタノールアミン
- 2. 当社水溶性Zr化合物
  - ◆ ZC-126

## 水溶性Zr化合物 ZC-126

組成:ジルコニウム+アミノカルボン酸水溶液

無色微濁の安定な水溶液

- 水溶液安定性はpH依存性あり

(pH≥5は安定性に難)

- PVAの架橋剤として作用(膜は無色)
- ZC-126+5%PVA水溶液:

粘度変化無し(60℃×2週間) =安定性高い

\*TC-310では、同条件下で粘度上昇、ゲル化)

## 水溶性Zr化合物による架橋反応

### PVAの架橋

チタンと同様の方法で硬化性、不溶化率を評価

- ・添加量の影響
- · pHの影響
- ・ 架橋温度の影響

## 表3-1. PVAの架橋

架橋剤	組成/構造	На	不溶化率
酢酸ジルコニル		3.5	10
ZC-126	Zr/アミノカルボン酸	3.0	14
塩化ジルコニル		1~2	40
炭酸ジルコニウムアンモニウム		8~9	10
TC-310	Ti/乳酸	1.0	40
Z r / アルカノールアミン		9~10	15~40
	グリオキザール		О

5%PVA水溶液 架橋剤添加量:Zr/PVA官能基=1/67(モル比)

有機架橋剤/PVA=1/12.5 (wt比)

硬化条件:40℃×16hr

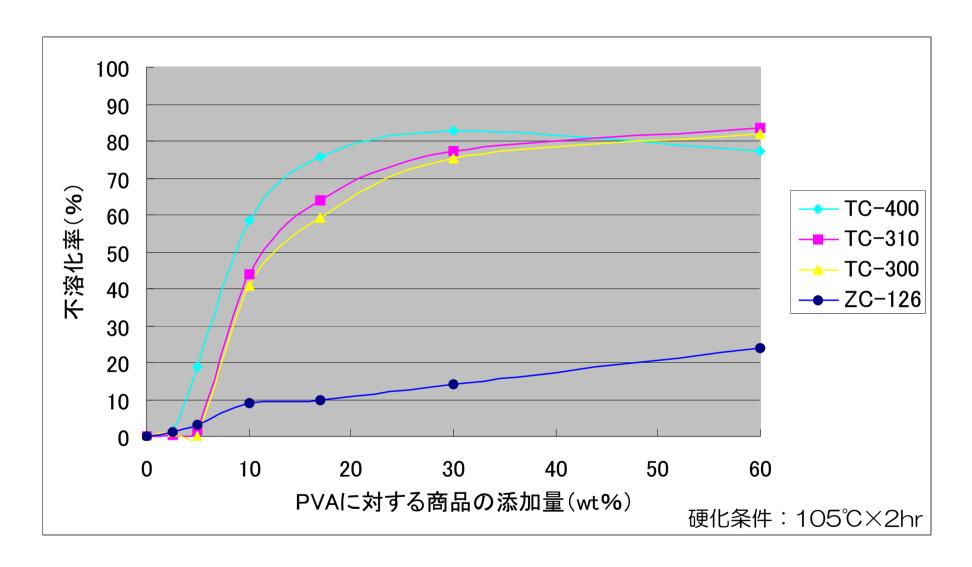


図3-1.水溶性ジルコニウムの添加量のと架橋度の関係

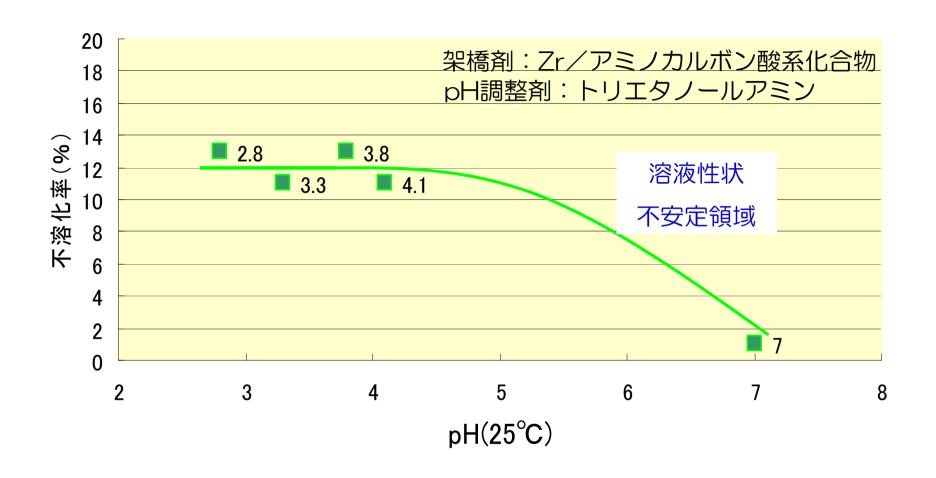


図3-2. pHとPVA架橋度の関係

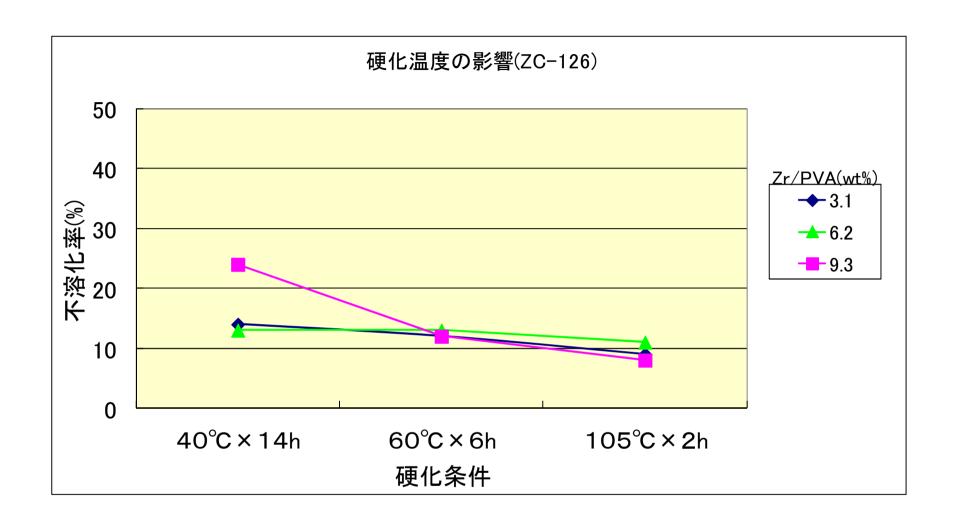


図3-3. 水系ジルコニウム化合物 (ZC-126) による PVA架橋~架橋温度の影響~

## 水溶性Zr化合物による架橋反応

## PVAの架橋

チタンと同様の方法で硬化、不溶化率を評価

- 1. 最大の特徴は無色耐水性膜の形成
- 2. 不溶化率はチタン系より小
- 3. アミノカルボン酸系キレート錯体 pH安定領域が広く、使用しやすい (これまでの水溶性Zr化合物対比)

### 水溶性Zr化合物の応用展開

- ▶ 最大の特徴は着色が少ないこと
- ➤ 架橋剤としてはTiより低活性であるが実用上 は許容範囲か
  - →架橋密度の選択肢

### ◆変性PVAと選択架橋

これまでの話:完全ケン化型PVA(官能基:水酸基)

変性PVA:アセトアセチル基変性PVA

(官能基:水酸基、アセチル基、アセトアセチル基)

### 乾燥温度と不溶化率の関係

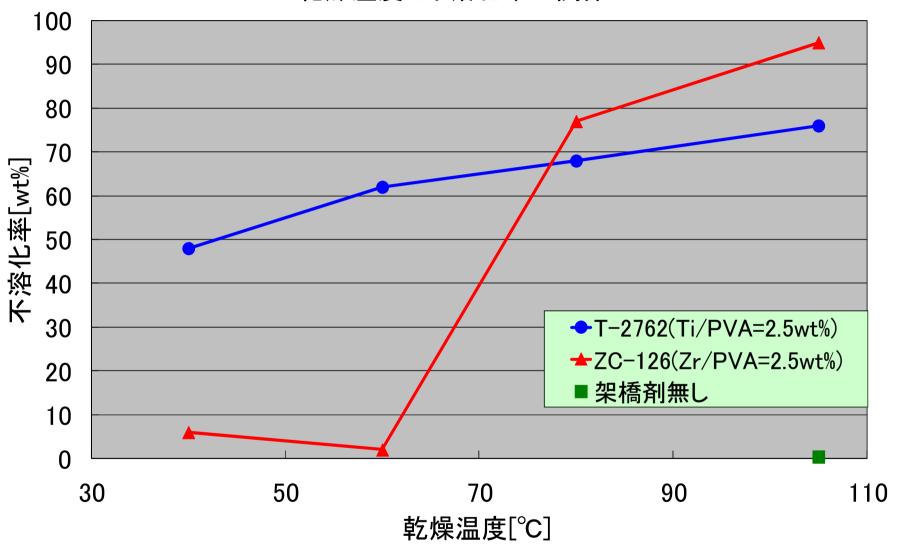


図3-4.変性PVAを使用した架橋性能

## 水溶性チタン化合物および水溶性ジルコニウム化合物環境に優しく、安全性が高い

- (1)架橋剤
  - ▶PVA、その他水酸基含有水溶性樹脂への応用と展開
- (2) 金属/無機基材~樹脂間の密着性付与
  - ▶水系樹脂の機能向上
- (3) 金属、セラミックス、樹脂等の

表面処理剤・機能性付与剤

- (4)酸化チタン・ジルコニウム形成剤
  - ▶薄膜形成性と機能設計:光触媒、屈折率調整
  - ▶安定な水溶液の提供
- (5) 他金属との複合酸化物形成剤またはその原料

## マツモトファインケミカルが 目指すもの

安全且つ、環境に優しい有機金属化合物の提供

- ①水溶性チタン・ジルコニウム化合物の用途開発 水系樹脂組成物への応用 表面処理・改質、密着性向上、機能膜の形成
- ②チタン、ジルコニウム以外の水溶性金属化合物の 開発

必要な機能に応じた化合物設計

## ご静聴ありがとうございました お気軽にご相談ください



http://www.m-chem.co.jp/