

化合物の特徴とその応用

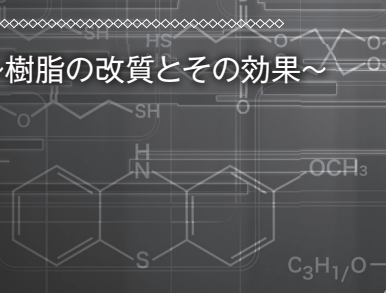
第8回 架橋剤としての機能と応用（溶剤系編） ～樹脂の改質とその効果～

マツモトファインケミカル(株)

大豆生田 勉 Omameuda tsutomu

研究グループ 主任研究員

〒272-0023 千葉県市川市南八幡 5-13-2 TEL 047-393-6321



はじめに

工業製品や建造物などに使用される塗料や、包装材料などに使用されるインキは、樹脂、顔料、溶剤などにより構成されている。これら塗料、インキ皮膜の脱落の防止などを目的に、有機チタン、有機ジルコニウム化合物による樹脂の“架橋反応”を用いて、皮膜強度を向上させることがある。特に食品包装材用のインキにおいては架橋剤に耐熱性向上を期待する例が多く、有機チタン、有機ジルコニウム化合物はこれらの分野でも重要な役割を担っており、今なお注目されている。

樹脂の架橋構造

水酸基を有する樹脂の架橋において、有機チタン、有機ジルコニウム化合物の反応性は加水分解速度と同様、アルコキシド化合物は反応性が高く、キレート化合物は反応性が低い。アルコキシド化合物を樹脂に添加すると、局所的なゲル発生や短時間での増粘といった問題が生じるため、反応性とハンドリングの面でキレート化合物が選択され

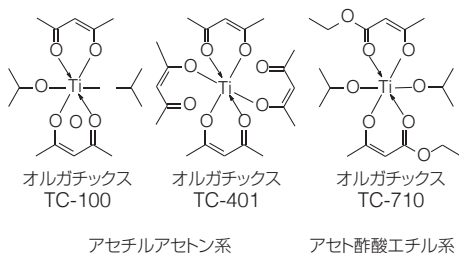


図1 Tiキレートの構造

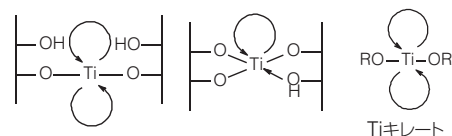
ることが多い。架橋剤に用いられる代表的なTiキレート化合物を図1に示す。

図2に示すように、水酸基含有樹脂のTiキレートによる架橋は、Tiキレートからアルコキシル基あるいはキレートが脱離し、樹脂の水酸基と共有結合および配位結合の形成によりおこると推定される。同様に、カルボキシル基含有樹脂では、Tiキレートからアルコキシル基あるいはキレートが脱離し、樹脂のカルボキシル基とアシレート構造および配位結合の形成によると推定される。このような架橋反応により3次元構造、かつ高分子構造を形成し、耐熱性や耐溶剤性といった性能が向上される。

塗料の架橋

水酸基やカルボキシル基を有する樹脂を使用した塗料では、架橋剤に有機チタン、有機ジルコニウム化合物を使用した例が古くから知られている。たとえば、アルキド樹脂などは、有機チタン

水酸基含有樹脂の架橋構造



カルボキシル基含有樹脂の架橋構造

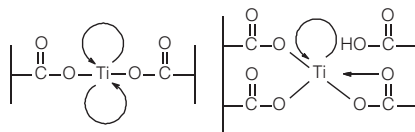


図2 Tiキレートにより架橋した樹脂の構造

表 1 インキの架橋性能

架橋剤	耐熱性	密着性	耐油性	保存安定性
未添加	<160℃	×	×	-
TC-401	180℃≤	◎	◎	◎
TC-710	180℃≤	○	○	○

塗布条件

基材: OPPフィルム

塗布: バーコーターNo.6

乾燥: 室温下で1日

評価基準

密着性: ◎(剥離なし) >○>△>×(50%以上剥離)

耐油性: ◎(膜脱落なし) >○>△>×(25%以上脱落)

保存安定性: ◎(1.5秒差未満)>○>×(3秒差以上)

化合物による架橋効果について詳細に検討されている¹⁾。これによると、架橋剤としてTiキレートを追加することにより、耐溶剤性や耐薬品性が向上し、特に耐アルカリ性に対して著しい向上効果が認められたとある。また、Tiキレート添加による副次的な効果として硬化促進(乾燥促進)効果も認められている。

インキの架橋

食品包装用グラビア印刷インキの架橋剤として、アセチルアセトンキレートであるTC-401は古くより使用されている。昨今ではインキの色調などの点から赤褐色であるアセチルアセトンキレート以外の架橋剤の要求があり、^{とうおうしょく}橙黄色のアセト酢酸エチルキレートであるTC-710が用いられる場合がある。

Tiキレートによる架橋性能について、ポリウレタンと硝化綿を使用したインキを用い、①耐熱性、②密着性、③耐油性、④保存安定性を評価した(表1)。評価手順は以下の通りである。インキに対してTiキレートを2wt%添加した後、フィルム上に塗布・乾燥して皮膜を形成。その後、①耐熱性はインキ皮膜上にアルミ箔を重ね、所定温度のヒートシールバーを1kgf/cm²で1秒間圧着。冷却後、アルミ箔を剥がし、インキのアルミ箔への転写状況を確認。②密着性はインキ皮膜上にセロハンテープを張り付けたあと強くひき剥がし、剥離状況を確認。③耐油性はインキ皮膜上に溶かしバターを塗布し、擦過した後の表面状態を確認。④保存安定性はインキの初期および50℃×7日間保管後の粘度をザーンカップNo.4にて測定し、その差を比較。

架橋剤未添加に比べ、Tiキレートを添加した

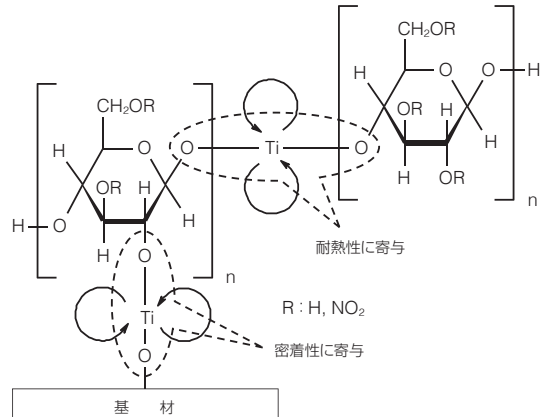


図 3 Tiキレートで架橋したインキの推定構造

インキの保存安定性において、TC-401は粘度変化が少ないが、TC-710では若干の増粘が認められた。この差はTiキレートの構造に起因すると推定される。TC-710は反応性の高いi-プロポキシル基が存在しており、インキ中の硝化綿と反応することで樹脂が高分子化し、増粘につながったと推定する。一方、ほかの項目については、架橋剤未添加に比べ上回っている。なお、TC-401とTC-710において耐熱性は同等であるが、密着性、耐油性において差が認められており、これもまた、Tiキレートの構造に起因すると推定される。密着性や耐油性においては、樹脂の高分子化も関与するが、基材との相互作用も考える必要がある。基材表面の水酸基や吸着水が、Tiキレートと共有結合や二次結合などを形成することによって密着性が発現すると考えられる(図3)。TC-401に比べて反応性が高いTC-710は、前述のように硝化綿との反応によって、基材表面との相互作用を発現する官能基が減少しており、これがTC-401との物性差に現れたと推定する。

今後の展開

今回は有機チタン、有機ジルコニウム化合物におけるカップリング剤としての機能について紹介する。

参考文献

1) 井手文雄、松尾博(1958). 有機チタン化合物の応用に関する研究色材, 31, 2-11.