

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴ C07F 9/02, 9/141, 9/40 C08K 9/04, C09C 3/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 87/ 02362</p> <p>(43) 国際公開日 1987年4月23日 (23.04.87)</p>
--	-----------	---

<p>(21) 国際出願番号 PCT / JP85 / 00568 (22) 国際出願日 1985年10月12日 (12.10.85)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP / JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐藤正之 (SATO, Masayuki) [JP / JP] 〒155 東京都世田谷区代田2-12-13 Tokyo, (JP) 小林範行 (KOBAYASHI, Noriyuki) [JP / JP] 〒299-01 千葉県市原市有秋台東2-4 Chiba, (JP) 船本昭彦 (FUNAMOTO, Akihiko) [JP / JP] 〒270-11 千葉県我孫子市白山1-13-11 Chiba, (JP) 片岡義敏 (KATAOKA, Yoshitoshi) [JP / JP] 〒299-01 千葉県市原市有秋台東2-4 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 伊藤晴之 ,外 (ITO, Haruyuki et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AT (欧州特許) ,BE (欧州特許) ,CH (欧州特許) , DE (欧州特許) ,FR (欧州特許) ,GB (欧州特許) , IT (欧州特許) ,LU (欧州特許) ,NL (欧州特許) , SE (欧州特許) ,US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
--	--

(54) Title: ORGANOTITANIUM COMPOUNDS AND SURFACE-TREATING AGENTS

(54) 発明の名称 有機チタン化合物および表面処理剤

(57) Abstract

Novel organotitanium compounds comprising alkoxytitanium acylate derivatives wherein phosphorous diester (or phosphonic diester) is coordinated, and are useful as effective ingredients of surface-treating agents. The compounds can improve the surface of fillers to be added to a polymer system. Application of the compounds to a complex system comprising an organic medium and a filler enables to reduce the viscosity of the system, improve the dispersibility of the filler in the system, and improve the mechanical properties of complex hardened products.

(57) 要約

本発明が提供する新規な有機チタン化合物は、亜リン酸ジエステル（ホスホン酸ジエステル）が配位したアルコキシチタンアシレート誘導体であり、表面処理剤の有効成分として有用な化合物である。

該化合物は、固形物質、特に高分子系に添加される充填剤の表面に適用することにより、充填剤の表面を改質する。

有機媒質と充填剤とからなる複合系に、該化合物を適用することにより、該複合系の減粘、充填剤の複合系中における分散の向上、該複合系硬化物の機械的特性の向上を計ることができる。

(57) 要約

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

有機チタン化合物および表面処理剤

技 術 の 分 野：

本発明は、新規な有機チタン化合物に係り、さらに詳しくは、亜リン酸ジエステル（ホスホン酸ジエステル）が配位したアルコキシチタンアシレート誘導体に関する。

また、該化合物を有効成分として含有してなる表面処理剤に関する。

さらに詳しくは、固体物質、たとえば、高分子物質と充填剤とを複合させた複合高分子系において、充填剤の高分子媒質への分散性を該充填剤の表面を改質することにより改善し、かつ、該複合高分子系の物性を改良することを目的として使用される有機チタン系表面処理剤およびその有効成分である有機チタン化合物に関する。

背 景 技 術：

従来、高分子系は、寸法安定性および耐熱性等を改善することを目的として、充填剤を添加混合した複合系として使用されている。

しかしながら、高分子系の充填剤による複合化は、加工性の低下あるいは機械的性質の低下を招来する。

これらの課題を解決する手段として、界面活性剤あるいは金属石鹼等を、該複合系に添加使用する方法が知られている。

しかしながら、これらの方法では、未だ十分満足すべき結果は得られていない。

さらに、これらの欠点の解決法として、シラン系化合物、いわゆる、シランカップリング剤を前記複合系に添加使用することが知られている。

(Encyclopedia of Chemical Technology, 第6巻, 第627頁, Interscience Publishers(1967))

しかしながら、シランカップリング剤は、該複合系を構成する高分子系の化学的組成、充填剤の種類等により、必ずしも有効ではない。(ポリマーダイジェスト, 第34巻, 3月号, 第23頁(1982)、プラスチックエージ, 3月号, 第61頁(1981))

シランカップリング剤に代わるものとして、有機チタン化合物を有効成分とする有機チタン系カップリング剤の使用が、提案されている。(ポリマーダイジェスト, 第34巻, 3月号, 第23頁(1982)、同第34巻, 5月号, 第40頁(1982))

しかしながら、公知の有機チタン系カップリング剤は、前記文献に述べられているように、複合系中における充填剤の分散性の向上は認められるものの、複合系樹脂硬化物の強度の増大効果が少ない。

また、これらの有機チタン化合物は、高分子媒質に充填剤を配合する場合、混合系の減粘効果があっても、充填剤の高分子媒質への分散性が不足し、使用する高分子媒質によっては、逆に増粘する恐れもある。

さらに、これら有機チタン系カップリング剤の使用法、複合系の処理方法も、煩雑である。

発明の目的：

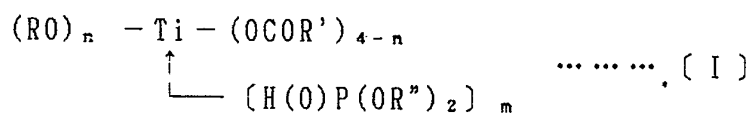
本発明は、充填剤を高分子媒質に分散するに際し、充填剤および高分子媒質の種類による不適合が少なく、かつ分散性、充填高分子系の物性の改

善に極めて優れた有機チタン系表面処理剤およびその有効成分である新規な有機チタン化合物を提供することを、その目的とする。

発明の開示：

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、従来有機チタン系表面処理剤の有効成分として使用されている、アルコキシチタンアシレートに、亜リン酸ジエステル（ホスホン酸ジエステル）を配位させた新規な誘導体が、高分子媒質と充填剤とのカップリング性に優れることを見出し、本発明を完成した。

本発明は、下記一般式〔I〕



（式中、Rは、1～8個の炭素原子を有するアルキル基およびアルケニル基よりなる群から選ばれた同種または異種を、

R'は、1～22個の炭素原子を有する置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基およびアリール基よりなる群から選ばれた同種または異種を、

R''は、3～22個の炭素原子を有する置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基およびアリール基よりなる群から選ばれた同種または異種を表し、

nは、1～3の正数、および、

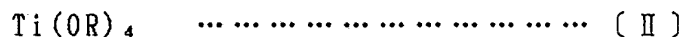
mは、1または2である。）

で表される有機チタン化合物、および、該有機チタン化合物を有効成分として含有してなる表面処理剤である。

本発明において、前記有機チタン化合物は、下記(A)、(B)および(C)成

分を反応させることにより、合成される。

(A)成分：一般式〔Ⅱ〕で表されるテトラアルコキシチタン類



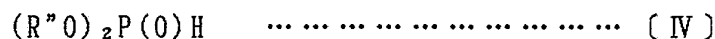
(式中、Rは、前記と同じ意味を表す。)

(B)成分：一般式〔Ⅲ〕で表されるカルボン酸類



(式中、R'は、前記と同じ意味を表す。)

(C)成分：一般式〔Ⅳ〕で表される亜リン酸ジエステル類またはその互変異性体であるホスホン酸ジエステル類



(式中、R''は、前記と同じ意味を表す。)

本発明において、前記一般式〔Ⅰ〕および一般式〔Ⅱ〕中の、-(OR)基は、Rが、1~8個の炭素原子を有するアルキル基、アルケニル基の同種または異種である加水分解性の基である。

前記一般式〔Ⅰ〕で表される有機チタン化合物において、Rの炭素数が8を越える長鎖の置換基を有する化合物では、加水分解性が小さく、表面処理剤の有効成分として使用する場合に、充填剤との親和性が低下する。

また、一般式〔Ⅰ〕で表される有機チタン化合物の合成において、(A)成分が、前記一般式〔Ⅱ〕中の、Rの炭素数が8を越える長鎖の置換基を有するテトラアルコキシチタン類では、(B)および(C)成分との反応性が小さい。

前記一般式〔Ⅰ〕で表される有機チタン化合物の合成に使用される、前記一般式〔Ⅱ〕で表される(A)成分の代表的な化合物として、たとえば、 $\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti(OC}_8\text{H}_{17})_4$ 、 $\text{Ti(OCH}_2\text{CH=CH}_2)_4$ 、

$Ti(C_4H_9O)(C_3H_7O)_3$ 等が挙げられる。

前記一般式〔I〕中の $-(OCOR')$ 基および一般式〔III〕中の $R'COO-$ 基は、 R' が、1~22個の炭素原子を有する置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基およびアリアル基であり、高分子媒質と親和性のある親油性のカルボン酸残基である。

R' の置換基として、たとえば、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、エポキシ基等が挙げられる。

一般式〔I〕で表される有機チタン化合物においては、 R' は、異なってもよい。

一般式〔I〕で表される有機チタン化合物の合成において、(B)成分が、一般式〔III〕中の、 R' の炭素数が22を越える長鎖の置換基を有するカルボン酸類では、常温で固形状であるため、合成反応時の取扱いが困難である。

一般式〔I〕で表される有機チタン化合物の合成に使用される、一般式〔III〕で表される(B)成分の代表的な化合物として、たとえば、
 CH_3COOH 、 C_2H_5COOH 、 C_3H_7COOH 、 C_4H_9COOH 、 $C_5H_{11}COOH$ 、 $C_{12}H_{25}COOH$ 、
 $C_{17}H_{35}COOH$ 、 $CH_2=CHCOOH$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOH$ 、 $CH_2=CHCH_2COOH$ 、
 $C_8H_{17}CH=CHC_7H_{14}COOH$ 、 C_6H_5COOH 、 $CH_3C_6H_4COOH$ 、
 $C_6H_{13}CH(OH)CH_2CH=CHC_7H_{14}COOH$ 、 NH_2CH_2COOH 、 $NH_2C_8H_{16}COOH$ 、
 $C_6H_5CH_2COOH$ 、 $NH_2C_6H_4COOH$ 、 $C_6H_5C_6H_4COOH$ 、 HOC_6H_4COOH 、 HSC_6H_4COOH 、
 $CH_3(CH_2)_7CH \underset{\substack{\diagdown \\ O}}{-} CH(CH_2)_7COOH$ 等があげられる。

本発明において、前記一般式〔I〕中の配位基 $(H(O)P(OR'')_2)$ 、および、一般式〔IV〕で表される $H(O)P(OR'')_2$ 化合物は、 R'' が、3~22個の炭素原子を有する置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基およびア

リール基の同種または異種である亜リン酸ジエステルまたはその互変異性体であるホスホン酸ジエステルである。

R"の置換基として、たとえば、ハロゲン原子、アルキル基等が挙げられる。

一般式〔I〕で表される有機チタン化合物において、R"が、炭素数3未満または22を越える場合、該化合物を表面処理剤の有効成分として使用しても、いずれも期待される高分子媒質と充填剤とのカップリング効果が認められない。

一般式〔I〕で表される有機チタン化合物の合成に使用される、一般式〔IV〕で表される(C)成分の代表的な化合物として、たとえば、
 $(C_4H_9O)_2P(O)H$ 、 $(C_8H_{17}O)_2P(O)H$ 、 $(C_{12}H_{25}O)_2P(O)H$ 、
 $[(C_4H_9O)(C_8H_{17}O)]P(O)H$ 、 $(C_6H_5O)_2P(O)H$ 、 $(HOC_6H_4C_3H_7O)_2P(O)H$ 、
 $(CH_2=CHCH_2O)_2P(O)H$ 、 $(C\ell CH_2CHC\ell CH_2O)_2P(O)H$ 、
 $(CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4O)_2P(O)H$ 、 $(CH_3CH_2OCH_2CH_2O)_2P(O)H$ 等が挙げられる。

本発明の有機チタン化合物は、前記一般式〔I〕で表すように、アルコキシチタンアシレートに、亜リン酸ジエステル（ホスホン酸ジエステル）が配位していることにより、その極性により有機チタン化合物の有機媒質への溶解性が增大する。

したがって、アルコキシチタンアシレートの有する加水分解性と親油性とを保持した上、さらに、多種の高分子媒質との親和性が增大する。

また、一般式〔I〕で表される有機チタン化合物の合成において、亜リン酸ジエステル（ホスホン酸ジエステル）の存在により、(B)成分が官能基を有するカルボン酸である場合に起こり得る、有機チタン化合物の結晶

化が防止される。

本発明の有機チタン化合物は、充填剤と親和性の大きい加水分解性の $-(OR)$ 基、有機媒質と親和性の大きい $-(OCOR')$ および $-(H(O)P(OR'')_2)$ 基を有することにより、有機チタン系表面処理剤の有効成分として、適している。

本発明の有機チタン化合物は、下記合成方法の何れを採用しても合成できる。

- (a) 前記 (A)、(B) および (C) の3成分を同時に反応させる方法。
- (b) 前記 (A) および (B) 成分を反応させた後、ついで、(C) 成分を反応させる方法。
- (c) 前記 (A) および (C) 成分を反応させた後、ついで、(B) 成分を反応させる方法。

(B) 成分が、官能基を有するカルボン酸である場合には、(a) または (c) の方法、より好ましくは、(c) の方法が採用される。

反応は、(B) 成分の種類によっても異なるが、通常、室温～150℃の反応温度下に、0.5～48時間攪拌保持して行われる。

反応生成物を、表面処理剤として使用する場合は、(A)、(B) および (C) 各成分の反応割合は、(A) 成分の1モルに対し、(B) 成分0.5～3.0モル および (C) 成分0.5～3.0モルであり、好ましくは (A) 成分の1モルに対し、(B) 成分1.0～2.0モル、および (C) 成分1.0～2.0モルである。

上記各成分の反応割合において、(B) 成分が (A) 成分1モルに対し、0.5モル未満では、反応生成物中の一般式〔I〕で表される化合物の生成率が低く、反応生成物を、表面処理剤として使用する場合は、目的とする効果が少なく、また、3.0モルを越えても、反応生成物の表面処理剤としての効

果は、期待されるほど増大しない。

また、遊離の脂肪酸あるいはエステル等が認められてこれらが逆効果を呈すことがある。

(C)成分が、(A)成分1モルに対し、0.5モル未満では、目的とする効果が小さく、また、3.0モルを越えると、効果はかえって減少する。

反応生成物を、表面処理剤として使用する場合、一般式〔I〕で表される1種の化合物を単独で使用してもよく、また、2種以上の化合物の混合物を使用してもよい。

さらに、合成時に、原料として、前記(A)、(B)および(C)各成分を2種以上の混合物として合成した反応生成物も、表面処理剤として使用することができる。

本発明の有機チタン系表面処理剤は、広範囲の有機媒質と充填剤との複合系に、その混合系の減粘化、充填剤の有機媒質への分散性の改良、複合系の物理的性質の改良等のために配合して使用される。

有機媒質として、たとえば、アマニ油、キリ油、大豆油、脱水ヒマシ油、マレイン化油、ロジン、ロジンエステル、アクリル樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ゴム、環化ゴム、ニトロセルロース、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等の主に高分子媒質が挙げられる。

また、可塑剤として、高分子媒質に予め配合されるジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート等も挙げることもできる。

一方、充填剤として、前記有機媒質に混合して複合系とするための、多くの充填剤が挙げられる。

これらの充填剤は、「高分子材料の単価を低減し、加工性および物理的性質を改善し、色彩効果を付与する等の目的のために高分子材料に添加される比較的不活性な固体物質」（充てん高分子の物性，第8～9頁，佐藤弘三著；理工出版社(1978)）および「塗料工業で称されている顔料および体質顔料」（同書，第9頁）を含むものである。

充填剤として、たとえば、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、マイカ、タルク、ウオラストナイト、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、酸化鉄、シリカ、カーボンブラック、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、ガラス繊維、木粉、紙・繊維粉末、合成および天然繊維等が挙げられる。

本発明の表面処理剤の使用方法として、下記方法の何れを採用してもよく、また、これらの方法には限定されない。

- (a) 表面処理剤を、有機媒質に予め添加しておく方法
- (b) 表面処理剤を、有機媒質と充填剤とを混合する際、同時に添加する方法
- (c) 表面処理剤を、充填剤表面に予めコーティングしておく方法

また、本発明の表面処理剤は、目的を損なわない範囲内で他種の表面処理剤と併用することができる。

表面処理剤の使用量は、前記一般式〔I〕で表される有機チタン化合物として、充填剤100重量部に対し、0.1ないし5重量部、好ましくは0.5～2重量部である。

表面処理剤の使用量が、充填剤100重量部に対し、0.1重量部未満ではその効果は小さく、また5重量部を越えて添加使用しても、期待される程の効果の増加は望めない。

発明を実施するための最良の形態：

本発明を実施するための最良の形態を、実施例、試験例挙げて、具体的に説明する。

ただし、本発明の範囲は、以下の実施例により、何んら限定されるものではない。

なお、下記例中の「部」は、特記した場合を除き重量部を表す。

実施例1 有機チタン化合物の合成：

(1) 化合物(T-1)

攪拌機、温度計、冷却器を備えた1ℓの四ツ口フラスコ中にテトライソプロポキシチタン：284 g (1モル)を仕込み、攪拌下に温度が35℃を越えないように注意しつつ1時間にわたり、メタクリル酸：86 g (1モル)を添加した。

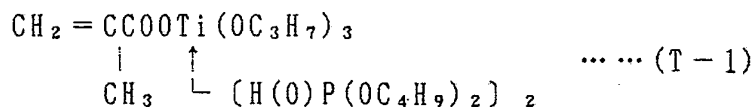
ついで、生成した淡黄褐色透明液中に、ジブチルヒドロゼンフォスファイト：388 g (2モル)を、前記と同様に温度が40℃を越えないように注意しつつ1時間にわたり添加した。

ジブチルヒドロゼンフォスファイトの添加終了後、さらに、1時間攪拌保持した。

得られた反応生成物を、40℃に保持し、10Torrに減圧して59 gの揮発分を溜出させ、溜出残として化合物(T-1)を得た。

得られた溜出物は、イソプロパノールであった。

溜出残の反応生成物は、Vapor Pressure Osmometerにより測定した分子量および元素分析値より、下記化合物(T-1)と推定した。



	(測定値)	(計算値)
C;	50.1 %	49.9 %
H;	9.4 %	9.2 %
P;	9.1 %	8.9 %
TiO ₂ ;	11.2 %	11.4 %
分子量;	662	698

(2) 化合物(T-2)および対比化合物 (CT-1)

攪拌機、温度計、冷却器を備えた2ℓの四ツ口フラスコ中にテトラn-ブトキシチタン: 340g (1モル) を仕込み、攪拌下に温度が40℃以上にならしないように注意しつつ、イソステアリン酸: 284g (1モル) を1時間にわたり滴下した。

イソステアリン酸: 滴下終了後、40℃に保持し、10 Torrに減圧し、n-ブタノール: 73g を回収した。

得られた溜出残は、淡黄色の透明液であり、この化合物を対比化合物 (CT-1) とした。

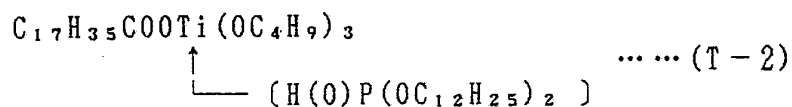
対比化合物 (CT-1) は、分析の結果トリn-ブトキシチタンモノイソステアレートであった。

ついで、対比化合物 (CT-1): 227g を、前記と同様な四ツ口フラスコに仕込み、攪拌下に温度が40℃を越えないように注意しつつ、ジラウリルヒドロゼンフォスファイト: 210g (0.5モル) を1時間にわたり滴下し、滴下終了後さらに2時間攪拌保持した。

反応液を40℃×7 Torrに減圧処理したが、溜出物はほとんど認められなかった。

反応生成物は、淡黄色透明な液であった。

得られた反応生成物は、分子量および元素分析値より、下記化合物 (T-2) と推定した。



	(測定値)	(計算値)
C;	67.5 %	66.9 %
H;	12.2 %	11.8 %
P;	3.0 %	3.2 %
TiO ₂ ;	8.0 %	8.2 %
分子量;	925	968

(3) 化合物 (T-3) および対比化合物 (CT-2)

攪拌機、温度計、冷却器を備えた 2 ℓ の四ツ口フラスコ中にテトライソプロポキシチタン: 568g (2 モル) を仕込み、攪拌下に温度が 45℃ を越えないように注意しつつジブチルヒドロゼンフォスファイト: 388g (2 モル) を 1 時間にわたり添加した。

ジブチルヒドロゼンフォスファイトの添加終了後、約 1 時間攪拌保持し、殆んど無色の透明液を得た。

得られた反応液を、45℃ × 5 Torr に減圧処理したが、溜出物は殆んど認められなかった。

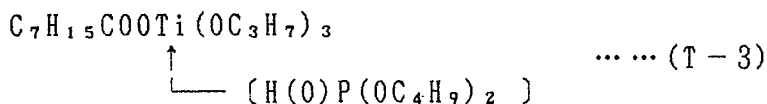
得られた反応生成物を、対比化合物 (CT-2) とした。

対比化合物 (CT-2): 478g をとり、前記と同様な 2 ℓ の四ツ口フラスコ中に入れ、攪拌下に温度を 45℃ に保ちつつ、2 エチルヘキサン酸: 144g (1 モル) を 30 分間にわたり添加した。

2 エチルヘキサン酸の添加終了後、さらに 1 時間攪拌保持し、ついで、

45℃×20Torrの条件で減圧処理し、溜出物としてイソプロパノール:59gを回収し、反応生成物を、溜出残として得た。

得られた反応生成物は、分子量および元素分析値より、下記化合物(T-3)と推定した。



	(測定値)	(計算値)
C;	54.0 %	53.3 %
H;	10.0 %	9.9 %
P;	5.3 %	5.5 %
TiO ₂ ;	14.0 %	14.2 %
分子量;	525	562

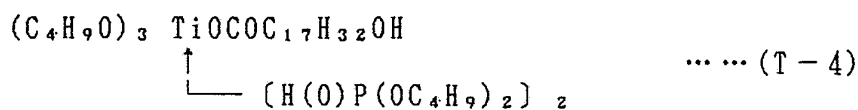
(4) 化合物(T-4)

攪拌機、温度計、冷却器を備えた2ℓの四ツ口フラスコ中にテトラ-n-ブトキシチタン: 340g(1モル)を仕込み、外部を水冷して温度が35℃以下に抑制しつつ、ジブチルヒドロゼンフォスファイト: 388g(2モル)を20分間にわたり徐々に添加し、添加終了後さらに45分攪拌を継続した。

ついで、リシノレイン酸(中和価; 179、ヨウ素価; 89、ヒドロキシル価; 168・伊藤製油製): 296gを、攪拌下に1時間にわたり徐々に添加し、添加終了後、さらに1時間攪拌保持した。

得られた反応液を、60℃×10Torrの条件で減圧処理し、n-ブタノール: 72g(0.97モル)を溜出回収し、粘稠な褐透明な液体を得た。

得られた反応生成物は、元素分析値より、下記化合物(T-4)と推定した。



	(測定値)	(計算値)
C;	58.2 %	58.0 %
H;	18.1 %	17.8 %
P;	6.6 %	6.5 %
TiO ₂ ;	8.3 %	8.4 %

(5) 化合物(T-5)および対比化合物(CT-3)

攪拌器、温度計、冷却器を備えた1ℓの四ツ口フラスコ中にテトラ-n-ブトキシチタン: 340g(1モル) をとり、攪拌下に温度が50℃を越えないように注意しつつ、ジブチルヒドロゼンフォスファイト: 194g(1モル) を1時間にわたり添加し、添加終了後、約1時間攪拌を継続した。

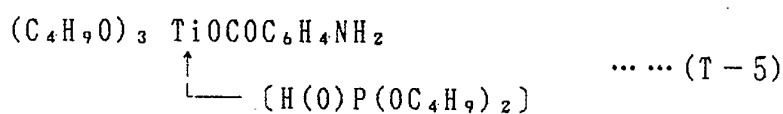
得られた反応液の一部をとり、50℃×20Torrの条件で減圧処理しても、溜出物は認められなかった。

前記と同様な四ツ口フラスコに、得られた反応液: 262g をとり、40℃に保ち攪拌しつつp-アミノ安息香酸: 68.5g(0.5モル) を約2gずつ、前に添加した結晶の消失を待って逐次添加した。

約2時間にわたりp-アミノ安息香酸を添加した後、さらに2時間攪拌保持し、褐色透明液を得た。

得られた反応液を、50℃×10Torrの条件で減圧処理し、n-ブタノール: 36gを回収し、反応生成物を得た。

得られた反応生成物は、分子量および元素分析値より、下記化合物(T-5)と推定した。



	(測定値)	(計算値)
C;	55.0 %	54.3 %
H;	9.0 %	8.8 %
N;	2.4 %	2.3 %
P;	5.3 %	5.2 %
TiO ₂ ;	13.0 %	13.4 %
分子量;	553	597

また、p-アミノ安息香酸の添加量を 20g とした以外は、化合物(T-5)の合成と同一の条件で反応および処理を行い対比化合物(CT-3)を得た。

得られた化合物(T-5)および対比化合物(CT-3)は、20倍量のエポキシ樹脂(エピコート 828)およびポリエーテル(Diol-1000・三井日曹ウレタン製)に溶解した。

さらに、ジブチルヒドロゼンフォスファイトを使用しない以外は、化合物(T-5)の合成と全く同一の条件で反応処理して橙赤色の高粘度液を得た。

得られた反応生成物は、本反応例とほぼ同量のn-ブタノールの溜出を見るが、非常に高粘度のあめ状物質であり、前記エポキシ樹脂およびポリエーテルに、完全には溶解しなかった。

(6) 化合物(T-6)および対比化合物(CT-4)

攪拌機、温度計、冷却器を備えた 2 l の四ツ口フラスコ中にテトラ-n-ブトキシチタン: 340g(1モル)を仕込み、外部を水冷して温度を 40℃以下に抑制しつつ、ジラウリルヒドロゼンフォスファイト: 836g(2モ

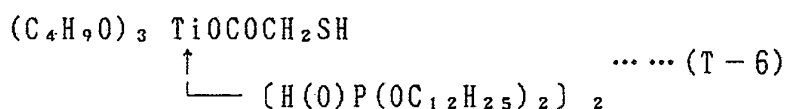
ル) を1時間にわたり徐々に添加し、添加終了後、さらに30分間攪拌を継続した。

攪拌を継続しつつ温度を40℃に保持し、チオグリコール酸: 92g (1モル) を1時間にわたり添加し、添加終了後さらに1時間攪拌を継続した。

一昼夜放置後、10Torrの減圧下で60℃に加熱して副成n-ブタノールを溜去し、反応生成物を得た。

n-ブタノールの溜出量は、72gであった。

得られた橙黄色透明液体の反応生成物は、元素分析値より、下記化合物(T-6)と推定した。



	(測定値)	(計算値)
C;	63.0 %	62.3 %
H;	11.5 %	11.1 %
S;	2.7 %	2.7 %
P;	5.3 %	5.2 %
TiO ₂ ;	6.9 %	6.7 %

また、チオグリコール酸を添加しない以外は、化合物(T-6)の合成と全く同一の条件で操作し、対比化合物(CT-4)を得た。

対比化合物(CT-4)は、減圧処理してもn-ブタノールの溜出は認められなかった。

また、ジラウリルヒドロゼンフォスファイトを添加せずに、チオグリコール酸を直接テトラ-nブトキシチタンに添加すると、黄色の結晶が生成した。

得られた生成結晶は、10倍重量のトルエン、i-プロパノール、ポリエーテル類、エポキシ樹脂（エピコート 828）に溶解しなかった。

実施例 2 表面処理剤としての使用

(1) 有機媒質 - 充填剤複合系の減粘

(a) エポキシ樹脂 - 酸化チタン系

エポキシ樹脂（エピコート-828・油化シエルエポキシ^(株)製）：100部、実施例 1 で合成した各有機チタン化合物：0.5部および酸化チタン（石原産業^(株)製）：50部をボールミルで良く混練し、この混練物の25℃における粘度を測定した。

また、比較として市販の表面処理剤を、同一の条件で使用し、得られた混練物の25℃における粘度を測定した。

〔市販表面処理剤〕

KR-TTS : $Ti(OC_3H_7)(OCOC_{17}H_{33})_3$ (ケンリッヒ社製)

KR-41B : $Ti(OC_3H_7)_4 \cdot [P(OC_3H_7)_2OH]_2$ (ケンリッヒ社製)

粘度の測定結果を、第 1 表に示す。

(b) エポキシ樹脂 - 炭酸カルシウム系

エポキシ樹脂（エピコート-828・前出）：100部、実施例 1 で合成した各有機チタン化合物：1.0部および炭酸カルシウム（白石工業^(株)製）：100部をボールミルで良く混練し、この混練物の25℃における粘度を測定した。

また、比較として市販の表面処理剤（前出）および有機チタン化合物の合成原料であるジブチルヒドロゼンフォスファイト（DBHP）を、同一の条件で使用し、得られた混練物の25℃における粘度を測定した。

粘度の測定結果を、第1表に示す。

第 1 表

	有機チタン 化合物 (表面処理剤)	粘 度 CPS (25℃)	
		(a) TiO ₂ 系	(b) CaCO ₃ 系
実 施 例	T-1	22,000	56,000
	T-2	23,000	65,000
	T-3	23,000	57,000
	T-4	24,000	————
	T-5	26,000	————
	T-6	30,000	————
比 較 例	————	63,000	86,000
	CT-1	66,000	100,000 <
	CT-2	24,000	————
	CT-3	25,000	————
	CT-4	35,000	————
	KR-TTS	64,000	100,000 <
	KR-41B	41,000	77,000
DBHP	————	87,000	

第1表に示すように、有機ホスホン酸でキレート化した本発明の有機チタン化合物は、有機媒質-充填剤系における減粘効果が優れている。

(2) 有機媒質 - 充填剤複合系における充填剤の分散

(a) エポキシ樹脂 - 酸化チタン系

エピコート-828(前出): 100部、実施例1で合成した各有機チタン化合物: 0.5部、酸化チタン(前出): 50部およびキシレン: 37部をペイントシェーカーを使用して所定の時間良く混合し、この混合物の25℃における粘度を測定した。

さらに、得られた混合物を、内径8cm、高さ15cmの試験ビンに液高10cmになるように入れ、蓋をして室温で1週間静置した後、沈降物の有無により、充填物の分散安定性を調べた。

また、比較として、前出の市販表面処理剤および本発明の有機チタン化合物の合成原料として使用したジブチルヒドロゼンフォスファイト(DBHP)およびジラウリルヒドロゼンフォスファイト(DLHP)を使用し、同様に処理して粘度および分散性を調べた。

この結果を第2表に示す。

(b) ポリエーテルポリオール - 炭酸カルシウム系

ポリエーテルポリオール(Diol-3000・三井日曹ウレタン[®]製): 100部、ジオクチルフタレート: 30部、実施例1で合成した各有機チタン化合物: 0.6部および炭酸カルシウム(前出): 60部を混練し、この混練物の25℃における粘度を測定した。

さらに、得られた混練物の混合1ヶ月後の炭酸カルシウムの沈降の有無を前記と同様にして調べ、また、沈降物の再分散性の難易により分散安定性を調べた。

また、比較として、前出の市販表面処理剤および本発明の有機チタン化合物の合成原料として使用したジブチルヒドロゼンフォスファイト(DB

HP) を使用し、同様に処理して粘度および分散性を調べた。

結果を、第 2 表に示す。

第 2 表中、◎は、沈降がなく、再分散が極めて容易、

○は、沈降するが、再分散が容易であることを示す。

第 2 表

	有機チタン 化合物 表面処理剤	(a) エポキシ系		(b) ポリエーテル系	
		粘度 CPS	分散安定性	粘度 CPS	分散安定性
実 施 例	T-1	160	沈降無	680	◎
	T-2	350	沈降無	700	◎
	T-3	265	沈降無	660	◎
	T-4	—	—	780	◎
	T-5	—	—	820	◎
	T-6	—	—	810	◎
比 較 例	—	770	沈降有	7,100	◎
	CT-1	490	沈降有	8,200	◎
	CT-2	—	—	650	○
	CT-3	—	—	810	○
	CT-4	—	—	920	○
	KR-TTS	480	沈降有	8,200	◎
	KR-41B	380	沈降有	700	○
	DBHP	610	沈降有	2,300	◎
DLHP	560	沈降有	—	—	

表中 DBHPは、ジブチルヒドロゼンフォスファイト、

DLHPは、ジラウリルヒドロゼンフォスファイトを表す。

第2表に示すように、本発明の有機チタン化合物は、有機媒質-充填剤複合系における減粘効果が優れるばかりでなく、混合系中における充填剤の分散安定性も優れている。

(3) 樹脂-充填剤複合硬化物

(a) ウレタン系硬化物

ヘンシエルミキサーを使用し、炭酸カルシウム（前出）：60部を、実施例1で合成した各有機チタン化合物：1.0部により被覆処理した。

ついで、得られた処理物にポリエーテルポリオール（MN-3050K・三井日曹ウレタン（株）製）：100部、ポリエーテルポリオール（MNT-300・三井日曹ウレタン（株）製）：10.5部を加えて良く混練し、この混練物の25℃における粘度を測定した。

さらに、得られた混練物にイソシアネート化合物（MDI-LK・三井日曹ウレタン（株）製）を、NCO/OH=1.05の割合で加えて室温で混合した後、モールドに流し込んで120℃で4時間加熱硬化した。

得られた硬化物を、100℃で4日間熱処理を行い、熱処理前後の硬度、引張強度および破断伸びを測定した。

また、比較として表面処理剤の無配合系、前出の市販表面処理剤および本発明の有機チタン化合物の合成原料として使用したジブチルヒドロゼンフォスファイト（DBHP）ならびにジラウリルヒドロゼンフォスファイト（DLHP）を用いた配合系で、上記と同様の方法で諸試験を行った。

これらの結果を第3表に示す。

第 3 表

	有機チタン 化合物 表面处理剂	混練物 粘度 CPS	硬 度 ショアー A	引張強度 Kg/cm ²	破断伸び %
実 施 例	T-1	1300	79/77	38.3/38.6	92.5/95.5
	T-2	1200	81/80	38.0/38.6	91.8/93.0
	T-3	1200	80/79	39.0/39.5	92.1/93.0
	T-4	1400	85/84	46.0/46.0	88.6/89.0
	T-5	1600	88/87	47.5/47.0	87.0/86.2
	T-6	1300	87/86	46.5/46.7	88.0/88.0
比 較 例	—	2800	78/73	36.8/34.2	86.5/96.7
	CT-1	3000	76/75	35.7/34.2	72.5/70.0
	CT-2	1300	72/64	35.8/33.2	91.0/90.0
	CT-3	1300	79/78	37.8/37.8	89.5/89.0
	CT-4	1400	74/70	36.8/33.8	91.0/90.0
	KR-TTS	3100	76/74	35.8/35.0	73.0/70.0
	KR-41B	1200	73/65	36.1/32.5	91.0/91.5
	DBHP	2600	71/63	34.1/31.0	91.0/81.0
	DLHP	2500	72/60	34.5/31.0	92.0/93.5

表中、分子は、熱処理前の値、分母は、熱処理後の値を示す。

(b) ポリプロピレン系硬化物.....

ヘンシエルミキサーを用いて炭酸カルシウム（前出）：100部を、実施例1で合成した各有機チタン化合物：1.5部により被覆処理した。

ついで、得られた処理物を、ポリプロピレン樹脂（宇部興産製）：100

部に添加し、165～170℃に加熱した二本ロールで15分間混練して粉碎した。

得られた粉碎物の熔融粘度をメルトインデクサー(JIS-k-6760)により測定した。

また、これら粉碎物を熱プレス(200℃×500 kg/cm²)により7分間で成型し、アイゾット衝撃値(JIS-k-6740)、引張強度および破断伸び等を測定した。

これらの結果を第4表に示す。

第 4 表

	有機チタン 化合物 表面処理剤	メルトイン デックス g/10分	アイゾッ ト衝撃値 Kg/cm ²	引 張 度 Kg/cm ²	破 断 伸 び %
実 施 例	T-1	5.3	4.7	265	41
	T-2	6.0	5.9	251	56
	T-3	5.8	5.6	258	49
比 較 例	—	2.5	3.6	255	31
	CT-3	5.0	4.1	240	39
	KR-TTS	5.0	4.0	240	42
	PP	6.5	7.0	295	約600

表中、PPは、純ポリプロピレンを表す。

(c) エポキシ系硬化物

ヘンシエルミキサーを用い、炭酸カルシウム(ホワイトンSSB 白石工業製): 1kg を、実施例1で合成した各有機チタン化合物: 10gを含む濃

度2%のi-プロパノール溶液に添加し、室温で2時間攪拌した後、減圧乾燥し、被覆処理粉末を得た。

得られた被覆処理粉末：100g と、エポキシ樹脂（エピコート828・前出）：200gとを、ボールミルにより混練した。

得られた混練物：50gに対し、ピロメリット酸：100g と無水メチルナジック酸：400g との混合物のうち35g をとって混合し、注型脱泡した後、100℃で2時間加熱し、さらに、180℃で2時間加熱し成型物を得た。

得られた成形物の曲げ強度を、第5表に示す。

第 5 表

	有機チタン 化合物 表面処理剤	曲げ強度 Kg/mm ²		有機チタン 化合物 表面処理剤	曲げ強度 Kg/mm ²
実施例	T-3	15.6	比較例	CT-4	12.8
	T-5	17.2		KR-TTS	10.2
	T-6	16.8		KR-41B	9.8
比較例	—	14.2		DLHP	11.0
	CT-3	14.8			

(4) 有機媒質-充填剤複合塗膜

アクリル-酸化チタン系

アクリル樹脂（アクリディック A-166・大日本インキ化学工業製）：100部、実施例1で合成した各有機チタン化合物：2.4部、酸化チタン（前出）：240部およびキシレン：200部をよく混合し、混合物を得た。

得られた混合物の25℃における粘度測定、レベリング性および塗膜試験

を行った。

また、比較として、前出の市販表面処理剤を使用した。

結果を第6表に示す。

第6表中、レベリング性は、良好なものから順に、A, B, Cの3段階で表示した。

また、塗膜の光沢は、光沢計GM-3型を使用した、60度鏡面反射率を示す。

第 6 表

有機チタン化合物表面処理剤	粘 度 CPS	レベリ ング性	光 沢 %	鉛 筆 硬 度
T-1	2700	A	18.0	HB
T-2	2500	A	17.0	HB
T-3	2400	A	18.5	H
—	40000	C	12.5	HB
CT-2	4900	B	17.5	HB
KR-TTS	2900	B	13.0	HB
KR-41B	5800	B	14.0	HB

(4) 鋼板の被覆

実施例1で合成した各有機チタン化合物をn-ヘキサンで8倍に希釈し、この希釈液をクロメート処理鋼板上に乾燥膜厚が約1 μ になるように吹付塗装し、80 $^{\circ}$ Cで30分間乾燥を行い被覆鋼板を得た。

得られた被覆鋼板の、指紋汚染性およびソルトスプレーによる、48時間および168時間の防錆性試験を行った。

試験結果を、第7表に示す。

第 7 表

	有機チタン化合物 表面処理剤	指 紋 汚 染 性	錆 の 発 生	
			48時間	168 時間
実 施 例	T-1	なし	なし	なし
	T-2	なし	なし	なし
	T-3	なし	なし	なし
比 較 例	—	あり	あり	あり
	KR-TTS	あり	なし	なし
	DBHP	なし	なし	あり

第 9 表に示すように、本発明の有機チタン化合物により、指紋汚染性がなく、かつ、防錆性の優れた被膜を、鋼板上に被覆することができる。

産業上の利用可能性：

本発明の有機チタン化合物を有効成分として含有してなる表面処理剤は、特に高分子媒質と充填剤との複合系に配合して用いることにより、前記実施例に示すように、数多くの諸効果が得られ、特に充填剤を高分子媒質中に分散させるに際し、その、混合系の減粘化、充填剤の分散性の改良および複合系の物理的性質の改良に極めて優れた効果がある。

具体的には、以下に列挙する効果が得られる。

(a) 塗料、印刷インキにおいて

- i) 光沢や隠ぺい力の向上
- ii) レベリング性の向上
- iii) 混合系の粘度低下

- iv) 溶剤（希釈剤）の節減
 - v) 充填剤の充填比率の増加
 - vi) 製造時の混合時間の短縮
- (b) 成形加工用高分子化合物において
- i) 流動性の向上
 - ii) 充填剤の充填比率の増加
 - iii) 物理的性質の改良
 - iv) 混合分散時間の短縮

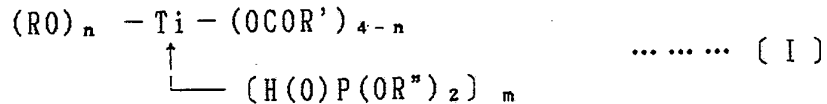
本発明の有機チタン系表面処理剤の上記性質は、多種の有機媒質と充填剤との各種混合系、たとえば、塗料、印刷インキ等に対する顔料の分散、注型もしくは成型加工により成形される樹脂材料への充填剤の分散、繊維複合材料における繊維とマトリックスである樹脂体間の親和性あるいは金属面と塗料間の接着等の如き、物体と有機高分子媒質との複合系等に適用される。

また、該表面処理剤は、鋼板の表面処理剤としても利用可能であり、前記実施例に示したように、表面処理剤を鋼板にコーティングすることにより、その指紋汚染性および防錆性等を改良することもできる。

本発明は、産業上広範囲に応用されうる表面処理剤およびその有効成分である新規有機チタン化合物を提供する物であり、その産業的意義は極めて大きい。

請求の範囲

1 下記一般式



〔式中、Rは、1～8個の炭素原子を有するアルキル基およびアルケニル基よりなる群から選ばれた同種または異種の基を、

R'は、1～22個の炭素原子を有する置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基およびアリール基よりなる群から選ばれた同種または異種の基を、

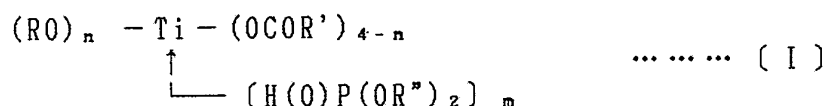
R''は、3～22個の炭素原子を有する置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基およびアリール基よりなる群から選ばれた同種または異種の基を表し、

nは、1～3の整数、および、

mは、1または2である。〕

で表される有機チタン化合物。

2 下記 (A)、(B)および (C)成分を反応させることを特徴とする一般式



〔式中、R、R'、R''、n およびmは、前記と同じ意味を表す。〕

で表される有機チタン化合物の製造方法。

(A)成分： 下記一般式〔II〕で表されるテトラアルコキシチタン類



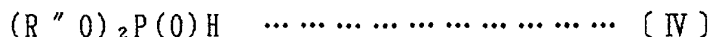
〔式中、Rは、前記と同じ意味を表す。〕

(B)成分： 下記一般式〔III〕で表されるカルボン酸類



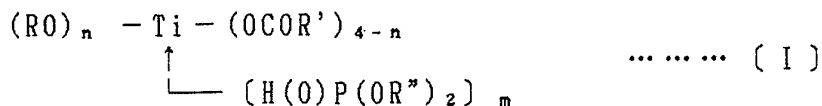
〔式中、R'は、前記と同じ意味を表す。〕

(C)成分： 下記一般式〔IV〕で表される亜リン酸ジエステル類またはホスホン酸ジエステル類



〔式中、R''は、前記と同じ意味を表す。〕

3 下記一般式



〔式中、R,R',R'',n およびmは、前記と同じ意味を表す。〕

で表される有機チタン化合物を有効成分として含有してなる表面処理剤。

4 請求の範囲第3項において、請求の範囲第2項に記載の(A),(B)および(C)各成分を、(A)成分の1モルに対し、(B)成分 0.5 ~ 3.0モルおよび(C)成分0.5~3.0モルの範囲で反応させた反応生成物からなる表面処理剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP85/00568

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ C07F9/02, 9/141, 9/40, C08K9/04, C09C3/08		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07F9/02, 9/141, 9/40, C08K9/04, C09C3/08	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category [*]	Citation of Document. ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	Polymer Digest Vol.34, March, 1982 (Tokyo) Tominaga Kenji, "Titanate Coupling-zai no Kino to sono Oyo (1)", P.23-32, Especially, see Tables 1 to 4 (P.24-26)	
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
December 23, 1985 (23. 12. 85)		January 6, 1986 (06. 01. 86)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁴ C07F 9/02, 9/141, 9/40, C08K 9/04, C09C 3/08		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
I P O	C07F 9/02, 9/141, 9/40, C08K 9/04, C09C 3/08	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	ポリマーダイジエスト第34巻3月号, 1982 (東京) 富長健治「チタネートカップリング剤の機能とその応用(1)」 P 23-32 特に表1-4 (P 24-26) 参照	
<p>*引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 23.12.85	国際調査報告の発送日 01.01.86	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 小野新次郎	4 H 7 0 0 9 