



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104136564 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201380010193. 2

C09D 5/44 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 02. 20

C09D 7/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 175/04 (2006. 01)

2012-034922 2012. 02. 21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/054134 2013. 02. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/125562 JA 2013. 08. 29

(71) 申请人 日东化成株式会社

地址 日本大阪府大阪市东淀川区西淡路 3
丁目 17 番 14 号

(72) 发明人 笹冈真一 羽田英男 石田稔和

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

代理人 龚敏 王刚

(51) Int. Cl.

C09D 201/00 (2006. 01)

权利要求书4页 说明书37页

(54) 发明名称

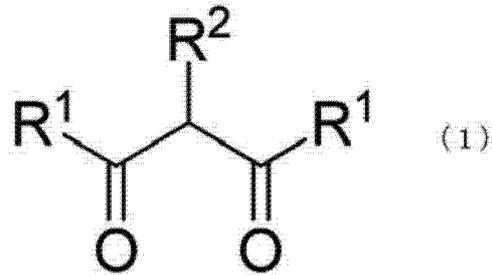
电沉积涂料组合物, 电沉积涂料组合物用催
化剂

(57) 摘要

本发明的目的是提供: 不含有机锡化合物的
阳离子电沉积涂料组合物, 其中没有有机锡, 且在
与目前所用之相同烘焙条件下, 可以确保良好的
涂膜固化性。本发明提供电沉积涂料组合物, 其含
有钛化合物 (A) 以及基体树脂 (B), 上述钛化合物
(A) 是特定结构的钛化合物。

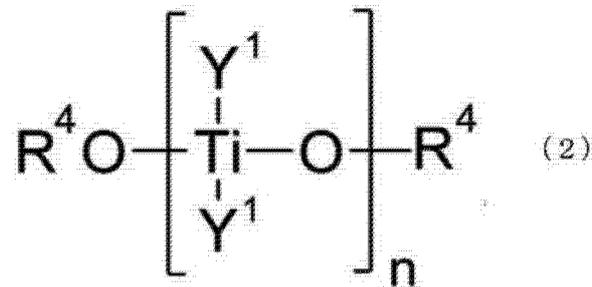
1. 一种含钛化合物 (A) 及基体树脂 (B) 的电沉积涂料组合物, 其中, 所述钛化合物 (A) 为下列化学式 (2) ~ (5) 中的至少一种钛化合物:

【化 1】



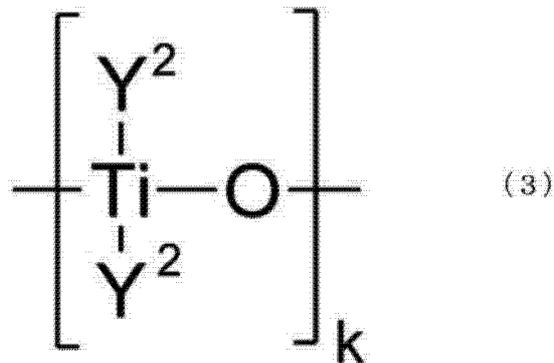
式中, R^1 相互之间相同或不同, 是烃基、烷氧基或 1,2 级氨基; R^2 是氢原子或烃基;

【化 2】



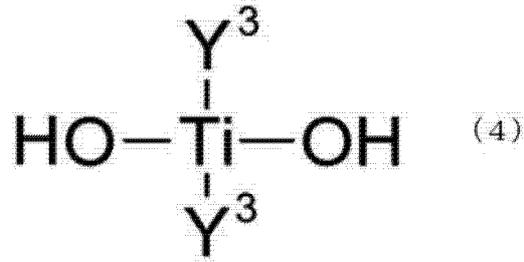
式中, n 表示 1 ~ 10 的整数; Y^1 表示 $:\text{OR}^4$ 或从所述化学式 (1) 的二羰基化合物 (a-11) 而来的 1,3-二羧酸酯, $2n$ 个 Y^1 中的 m 个是所述 1,3-二羧酸酯, R^4 相互之间相同或不同, 是氢原子或烃基, $(2n+2-m)$ 个 R^4 中至少有 1 个氢原子, 所述 m 的范围为: $1 \leq m \leq 2n$,

【化 3】



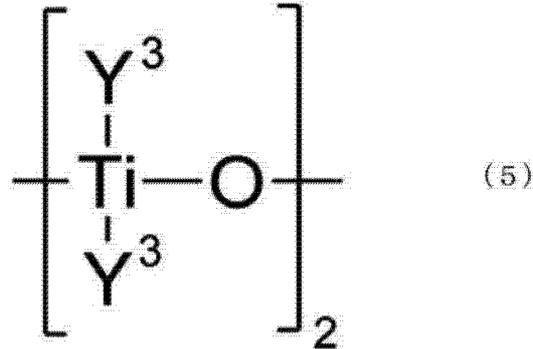
式中 k 表示 2 以上的整数, Y^2 是羟基、烷氧基或从所述化学式 (1) 的二羰基化合物 (a-11) 而来的 1,3-二羧酸酯, $2k$ 个 Y^2 中至少有一个所述 1,3-二羧酸酯, Ti 侧末端和 O 侧末端互相结合,

【化 4】



式中, Y³ 是氢氧基、或从所述化学式 (1) 的二羰基化合物 (a-11) 而来的 1, 3- 二羧酸酯, 2 个 Y³ 中至少有 1 个所述 1, 3- 二羧酸酯,

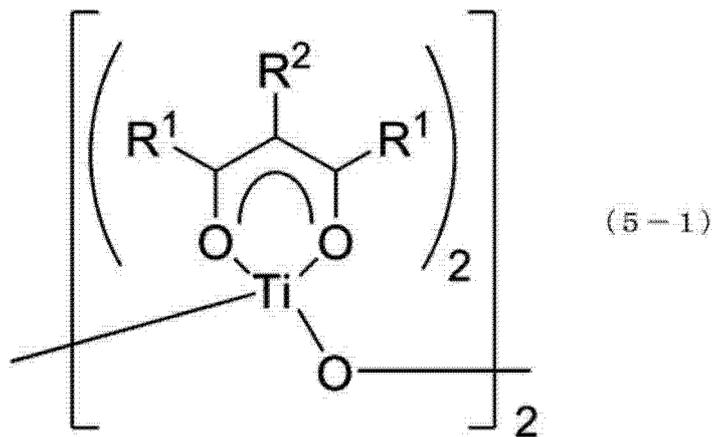
【化 5】



式中, Y³ 是氢氧基、或从所述化学式 (1) 的二羰基化合物 (a-11) 而来的 1, 3- 二羧酸酯, 2 个 Y³ 中至少有 1 个所述 1, 3- 二羧酸酯, Ti 侧末端和 O 侧末端互相结合。

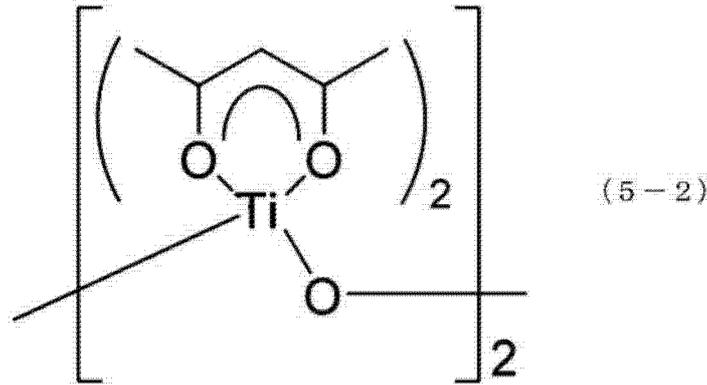
2. 根据权利要求 1 中所述的电沉积涂料组合物, 其中, 所述钛化合物 (A) 是所述化学式 (4) 或 (5) 中所示的 1 种以上的钛化合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 中所述的电沉积涂料组合物, 其中, 所述钛化合物 (A) 是下述化学式 (5-1) 中所示的一种以上的钛化合物,



式中, Ti 侧末端和 O 侧末端互相结合。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 任意一项中所述的电沉积涂料组合物, 其中, 所述钛化合物 (A) 是下述化学式 (5-2) 中所示的钛化合物,



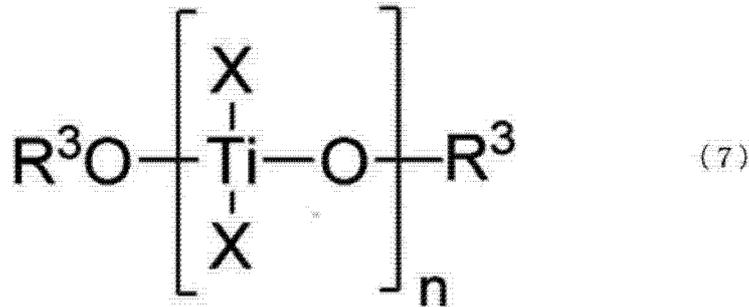
式中, Ti 侧末端和 O 侧末端互相结合。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 任意一项中所述的电沉积涂料组合物,其中还含有金属化合物 (D)。

6. 根据权利要求 5 中所述的电沉积涂料组合物,其中,用所述钛化合物 (A) 对所述金属化合物 (D) 进行涂层。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 任意一项中所述的电沉积涂料组合物,其中,所述电沉积涂料组合物还含有填充剂,用所述钛化合物 (A) 对所述填充剂涂层。

8. 一种含有钛化合物 (A) 以及基体树脂 (B) 的电沉积涂料组合物,其中,所述钛化合物 (A) 是下述化学式 (7) 中所示的 1 种以上的钛络合物 (a-1) 和水反应而得的产物,

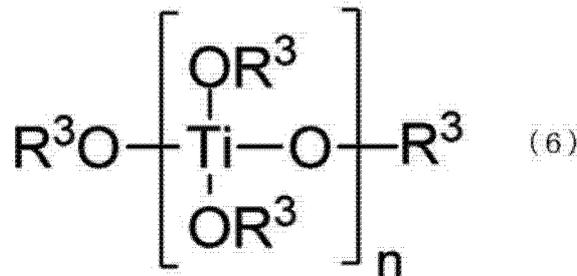


式中, n 表示 1 ~ 10 整数; X 是 OR³ 或从所述化学式 (1) 的二羧基化合物 (a-11) 而来的 1, 3- 二羧酸酯; 2n 个 X 中至少有 1 个所述 1, 3- 二羧酸酯; R³ 互相相同或不同, 是烃基。

9. 根据权利要求 8 中所述的电沉积涂料组合物,其中,

所述钛络合物 (a-1) 是:所述化学式 (1) 中所示的 1 种以上的二羧基化合物 (a-11) 和 1 种以上下述化学式 (6) 中所示的烷氧基钛化合物 (a-12) 反应而得;

所述二羧基化合物 (a-11) / 所述烷氧基钛化合物 (a-12) 的摩尔比是 1 ~ 30,



式中, R³ 互相相同或不同, 是烃基; n 表示 1 ~ 10 的整数。

10. 根据权利要求 8 或 9 中所述的电沉积涂料组合物,其中,

所述水 / 所述钛络合物 (a-1) 的摩尔比是 1 以上。

11. 根据权利要求 8 ~ 10 任意一项中所述的电沉积涂料组合物, 其中所述电沉积涂料组合物还含有金属化合物 (D)。

12. 根据权利要求 11 中所述的电沉积涂料组合物, 其中, 所述钛络合物 (a-1) 和水的反应是在所述金属化合物 (D) 的存在进行的。

13. 根据权利要求 8 ~ 12 任意一项中所述的电沉积涂料组合物, 其中, 所述钛络合物 (a-1) 和水的反应是在填充剂的存在下进行的。

14. 根据权利要求 1 ~ 13 任意一项中所述的电沉积涂料组合物, 其中, 所述基体树脂 (B) 含有封闭型异氰酸酯基, 或所述电沉积涂料组合物含有封闭型聚异氰酸酯化合物组成的固化剂 (C)。

15. 一种钛化合物 (A) 构成的电沉积涂料组合物用催化剂, 其中, 所述钛化合物 (A) 是所述化学式 (2) ~ (5) 中所示的一种以上钛化合物。

16. 根据权利要求 15 所述的电沉积涂料组合物用催化剂, 其中, 所述电沉积涂料组合物还含有金属化合物 (D), 用所述钛化合物 (A) 对所述金属化合物 (D) 进行涂层。

17. 根据权利要求 15 或 16 中所述的电沉积涂料组合物用催化剂, 其中, 所述电沉积涂料组合物还含有填充剂, 使用所述钛化合物 (A) 对所述填充剂进行涂层。

18. 一种电沉积涂料组合物用催化剂, 其由所述化学式 (7) 中所示的 1 种以上钛络合物 (a-1) 和水反应而得的钛化合物 (A) 构成。

19. 根据权利要求 18 中所述的电沉积涂料组合物用催化剂, 其中, 所述钛络合物 (a-1) 和水的反应是在金属化合物 (D) 的存在下进行的。

20. 根据权利要求 18 或 19 中所述的电沉积涂料组合物用催化剂, 其中, 所述钛络合物 (a-1) 和水的反应是在填充剂的存在下进行的。

电沉积涂料组合物,电沉积涂料组合物用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及的是:不含有有机锡的电沉积涂料组合物、及含有所述组合物且促进进交联反应的催化剂;其中,所述电沉积涂料组合物的特点是,在与目前所用的同样的烘焙条件下,可以确保良好的涂膜固化性。

背景技术

[0002] 为了保护金属材料的腐食,维持其使用过程中的良好外观,在其表面上一般施以涂层。就电沉积涂层而言,对于汽车、电器等袋状构造部件的涂层,与空气喷涂涂层或静电喷雾器涂层相比,其布散能力(Throwing power)好,环境污染性少,因而作为底层涂层被广泛使用。特别是阳离子电沉积涂层,因为可以连续涂布,被广泛使用于汽车车身等大型、且对耐蚀性要求高的被涂物上。

[0003] 阳离子电沉积涂层案下述步骤进行:通常将含阳离子性树脂及固化剂的粘合剂成分分散于含有机酸等中和剂的水溶液中,形成阳离子电沉积涂料组合物,将作为阴极的被涂物浸于所述涂料组合物中,加上电压进行涂层。

[0004] 在涂层的过程中,在电极间加上电压的话,发生电化学反应,在阴极(被涂物)表面析出电沉积涂膜。这样形成的电沉积涂膜中含有阳离子性树脂和固化剂,所以电沉积涂层结束后,烘焙所述涂膜,涂膜固化,形成所需的固化涂膜。

[0005] 使用于阳离子电沉积涂料组合物中的阳离子性树脂,从耐蚀性的观点看,使用胺改性环氧树脂;使用的固化剂是:以醇等阻断剂(Blocking agent)阻断聚异氰酸酯(Polyisocyanate)而得到的封闭型聚异氰酸(Blocked polyisocyanate)。

[0006] 并且,为了提高作为涂膜诸性能指标的固化性,添加催化剂,以催化固化剂的交联反应,所用的代表性的催化剂是有机锡化合物。

[0007] 但是有机锡化合物可能使与涂布生产线上的烘培炉的除臭催化剂中毒,另外,最近所使用的有机锡化合物因为环保的原因以后可能被限制使用,人们强烈期待开发出一种阳离子性电沉积涂料组合物,其中所使用的催化剂替代有机锡化合物。

[0008] 作为代替上述有机锡化合物的催化剂,有人提出使用硼酸锌、有机酸季胺盐、锌化物等的阳离子性电沉积涂料组合物(专利文献1~3)。

但是这些化合物作为催化剂的效果不够,固化性,防腐蚀性达不到实用的要求。

另外有人提出:含有金属螯合化合物、具有含氧配位体的四价有机钛、锆、钪络合物,含锆、钛等氟金属离子的阳离子性电沉积涂料组合物(专利文献4~6)。

但是仅有这些化合物,涂膜固化性不够,所以还需要同时使用有机锡化合物。这样,至今也不存在:不含有有机锡化合物、在与目前所用的同样的烘焙条件下,可以确保良好的涂膜固化性的阳离子性电沉积涂料组合物。

【现有技术文献】

【专利文献】

[0009] 【专利文献1】日本特开平7-331130号公报

- 【专利文献 2】日本特开平 11-152432 号公报
 【专利文献 3】日本特开 2000-336287 号公报
 【专利文献 4】日本特开平 2-265974 号公报
 【专利文献 5】日本特表 2011-513525 号公报
 【专利文献 6】日本特开 2006-257268 号公报

发明内容

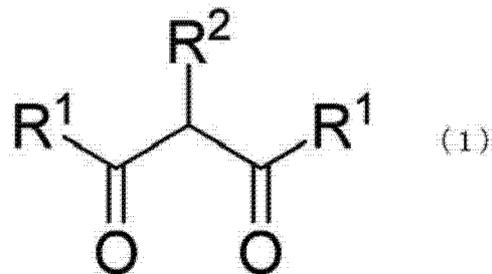
【发明要解决的课题】

[0010] 本发明鉴于上述情况,其目的是:提供一种不含有机锡化合物、在与目前所用的同样的烘焙条件下,可以确保良好涂膜固化性的阳离子性电沉积涂料组合物。

【解决课题的手段】

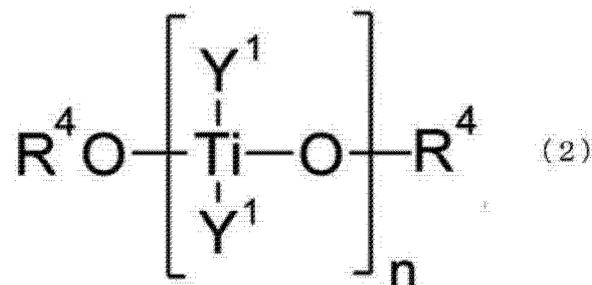
[0011] 本发明提供一种含钛化合物(A)及基体树脂(B)的电沉积涂料组合物,其中,上述钛化合物(A)含有下列化学式(2)~(5)中的至少一种钛化合物。

【化 1】



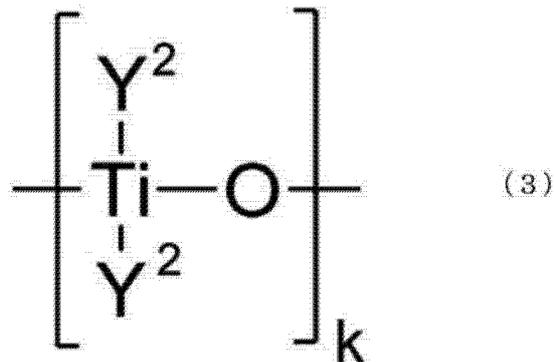
(式中 R1 相同或不同,是烃基、烷氧基(Alkoxy group)或 1,2 级氨基;R2 表示:氢原子或烃基。)

【化 2】



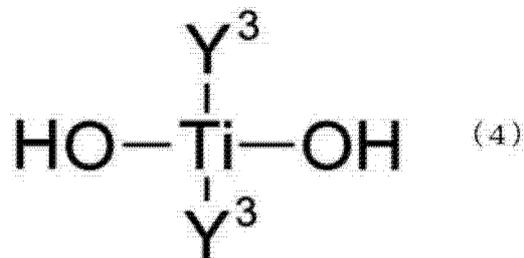
(式中,n 表示 1~10 的整数;Y¹ 表示:OR⁴或从上述化学式(1)的二羰基(Dicarbonyl)化合物(a-11)而来的 1,3-二羧酸酯(1,3-dicarbonylate),2n 个 Y¹ 中的 m 个(1 ≤ m ≤ 2n)是上述 1,3-二羧酸酯,R⁴ 相互之间相同或不同,是氢原子或烃基,(2n+2-m) 个 R⁴ 中至少有 1 个氢原子。)

【化 3】



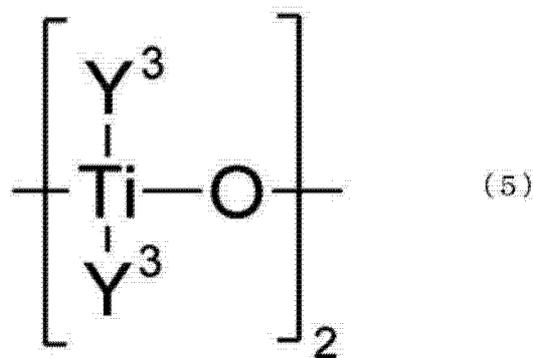
(式中 k 表示 2 以上的整数, Y^2 是羟基、烷氧基或从上述化学式 (1) 的二羰基化合物 (a-11) 而来的 1, 3- 二羧酸酯, 2k 个 Y^2 中至少有一个上述 1, 3- 二羧酸酯, Ti 侧末端和 O 侧末端互相结合。)

【化 4】



(式中, Y^3 是羟基、或从上述化学式 (1) 的二羰基化合物 (a-11) 而来的 1, 3- 二羧酸酯, 2 个 Y^3 中至少有 1 个上述 1, 3- 二羧酸酯。)

【化 5】



(式中, Y^3 是羟基、或从上述化学式 (1) 的二羰基化合物 (a-11) 而来的 1, 3- 二羧酸酯, 2 个 Y^3 中至少有 1 个上述 1, 3- 二羧酸酯, Ti 侧末端和 O 侧末端互相结合。)

[0012] 本发明人对于应该可以解决上述课题的很多物质的催化性能进行了评估, 发现上述钛化合物 (A) 的特性非常好, 从而完成了本发明。

[0013] 如表 1-1 ~ 表 1-5 中所示、本发明人使用多种二羰基化合物和烷氧基钛化合物制造出钛化合物 (A), 在研究其催化活性时发现: 表 3-1 ~ 表 3-6 中所有的实施例均具有良好结果。

[0014] 另外为了研究上述催化活性是否是钛化合物 (A) 的特有性质, 针对以铝或锆为中心金属的 1, 3- 二羧酸酯络合物研究其催化活性, 如比较例 1 ~ 4 所示, 没有得到良好结果。另外, 在研究氧化钛、醋酸锌和关于氧化铈的催化活性时, 如比较例 5 ~ 8, 没有显示良好结

果。

[0015] 根据以上结果发现：本发明的钛化合物 (A) 显示的出色的催化活性，是钛化合物 (A) 特有的性质。

[0016] 并且研究在钛化合物 (A) 的水系溶液中的稳定性时，发现如表 4 为所示，得到好的结果。

【发明的效果】

[0017] 本发明可以提供一种不使用有机锡化合物的阳离子性电沉积涂料组合物，其固化性、防腐蚀性、表面平整性与混合了有机锡化合物相比，相同甚至更好。

【为了实施发明的形态】

[0018] 以下详细说明本发明。

[0019] 电沉积涂料组合物

本发明的电沉积涂料组合物含有钛化合物 (A) 以及基体树脂 (B)。

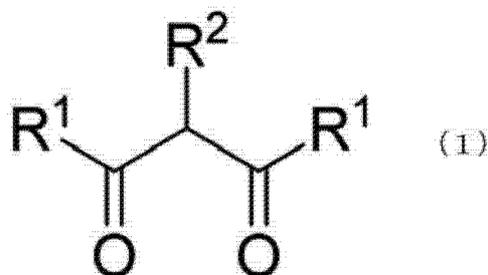
[0020] 钛化合物 (A)

钛化合物 (A) 是：上述化学式 (2) ~ (5) 中所示的至少一种钛化合物。对于这样的钛化合物 (A) 的制造方法，没有特别限定，不过作为一个示例，可以按照如下方法制得：钛化合物 (A)，使 1 种以上二羰基化合物 (a-11) 和 1 种以上烷氧基钛化合物 (a-12) 反应得到 1 种以上钛络合物 (a-1)，再水分解制得。所述水解，可以在具有金属化合物 (D) 以及 / 或填充剂 (filler) 的情况下进行。以下关于各构成要素详细说明。

[0021] (二羰基化合物 (a-11))

二羰基化合物 (a-11) 是化学式 (1) 中所示的 1,3-二羰基化合物。

化学式 (1)：



(式中， R^1 是互相相同或不同的烃基，烷氧基或 1 级、2 级氨基， R^2 表示氢原子或烃基。)

[0022] 化学式 (1) 中 R^1 表示：相互相同或不同的烃基，烷氧基或 1 级、2 级氨基， R^2 表示氢原子或烃基。。

[0023] 作为烃基，例如：甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，t-丁基，戊基，己基，环己基，庚基，辛烷基，十二烷基，十八烷基等饱和烃基；乙烯基，丙烯基，异戊二烯基，丁烯基，环戊二烯基，苯基，甲苯基，二甲苯基，具有取代基的芳基等不饱和烃基。其中优选碳原子数为 1 ~ 12 的烃基，特别优选甲基，苯基，具有取代基的芳基。

[0024] 作为烷氧基，甲氧基，乙氧基，丙氧基，异丙氧基，丁氧基，异丁氧基，t-丁氧基，戊氧基，己氧基，庚氧基，辛氧基，2-乙基己氧基，壬氧基，癸氧基，十二碳氧基，苯氧基等。其中优选碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基，特别优选甲氧基基，乙氧基，t-丁氧基。

[0025] 1 级或 2 级氨基是例如：有二甲氨基，二乙基氨基，二异丙氨基，苯氨基，甲基苯氨基，乙基苯氨基，取代基的芳氨基等。其中优选碳原子数为 1 ~ 12 的二级氨基。

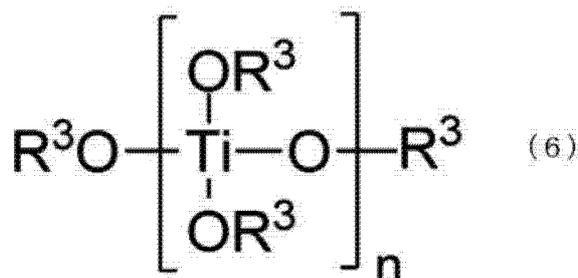
[0026] 化学式 (1) 中, R^2 表示氢原子或烃基。作为烃基, 例如有甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 基, 己基, 环己基, 庚基, 辛烷基, 十二烷基, 十八烷基等饱和烃基; 乙烯基, 丙烯基, 异戊二烯基, 丁烯基, 环戊二烯基, 苯基, 苄基等不饱和烃基。其中优选氢原子, 碳原子数为 1 ~ 12 烃基, 特别优选氢原子。

[0027] 二羰基化合物 (a-11) 有例如: 2, 4-戊二酮, 2, 4-己二酮, 2, 4-十五烷二酮, 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚烷二酮, 1-苯基-1, 3-丁二酮, 1-(4-甲氧基苯基)-1, 3-丁二酮等 1-芳基-1, 3-丁二酮, 1, 3-二苯基-1, 3-丙二酮, 1, 3-双(2-吡啶基)-1, 3-丙二酮, 1, 3-双(4-甲氧基苯基)-1, 3-丙二酮等 1, 3-二芳基-1, 3-丙二酮, 3-苄基-2, 4-戊二酮等酮类, 乙酰乙酸甲酯, 乙酰乙酸乙酯, 乙酰乙酸丁酯, 叔丁基乙酰乙酸酯, 乙基 3-氧代-己酸等酮酯, N, N-二甲基乙酰胺, N, N-二乙基乙酰胺, 乙酰乙酰苯胺等酮酰胺, 丙二酸二甲酯, 丙二酸二乙酯, 苯基丙二酸酯等丙二酸酯类, N, N, N', N'-四甲基丙二酰胺, N, N, N', N'-四乙基丙二酰胺等丙二酸酰胺等, 其中特别优选 2, 4-戊二酮, 1, 3-1 芳基-丁二酮, 1, 3-二芳基-1, 3-丙二酮等二酮类。

[0028] (烷氧基钛化合物 (a-12))

烷氧基钛化合物 (a-12) 是以下化学式 (6) 中所示的钛化合物。

化学式 (6) :



(式中, R^3 互相相同或不同, 是烃基; n 表示 1 ~ 10 的整数。)

[0029] 化学式 (6) 中, R^3 表示互相相同或不同的烃基。作为烃基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, t-丁基, 戊基, 己基, 环己基, 庚基, 辛烷基, 2-乙基己基等饱和烃基, 乙烯基, 丙烯基, 异戊二烯基, 丁烯基, 环戊二烯基, 苯基等不饱和烃基。其中优选碳原子数为 1 ~ 8 的烃基, 特别优选异丙基, 丁基。化学式 (6) 中, n 表示 1 ~ 10 的整数, 优选 1 ~ 7, 特别优选 1 ~ 4。

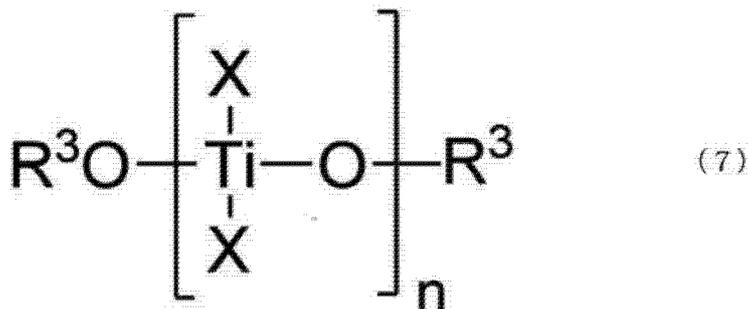
[0030] 作为烷氧基钛化合物 (a-12), 例如是四甲氧基钛, 四乙氧基钛, 四丙氧基钛, 四异丙氧基钛, 四丁氧基钛, 四(2-乙基己氧基)钛, 四丁氧基钛二聚物, 四丁氧基钛四聚体, 四丁氧基钛的七聚体, 四丁氧基钛十聚体, 特别优选四异丙氧基钛, 四丁氧基钛, 四丁氧基钛二聚体, 四丁氧基钛四聚体。

[0031] <钛络合物 (a-1)>

钛络合物 (a-1) 是: 1 种以上的二羰基化合物 (a-11) 和 1 种以上的烷氧基钛化合物 (a-12) 反应得到的。

[0032] 对于二羰基化合物 (a-11) / 烷氧基钛化合物 (a-12) 的反应摩尔, 没有特别限制, 例如是 1 ~ 30, 优选为 1 ~ 2n, 更加优选为 2 ~ 2n 的范围。在本反应中, 相对于 1 摩尔烷氧基钛化合物 (a-12) 的 OR^3 基, 可以使最多 1 摩尔的二羰基化合物 (a-11) 反应, 1, 3-二羧酸酯结合于钛原子, R^3OH 脱离。

[0033] 烷氧基钛化合物 (a-12) 有 $2n+2$ 个烷氧基, 在通常反应条件下, 最多 $2n$ 个烷氧基被置换为 1, 3- 二羧酸酯。因此钛络合物 (a-1) 为下述化学式 (7) 中所示。



(式中, n 表示 1 ~ 10 的整数, X 是 OR^3 或化学式 (1) 中二羧基化合物 (a-11) 而来的 1, 3- 二羧酸酯, $2n$ 个 X 中至少有 1 个上述 1, 3- 二羧酸酯, R^3 表示互相相同或不同的烃基。)

[0034] 各钛原子中, 优选 1 个以上的烷氧基被 1, 3- 二羧酸酯置换, 进一步优选在各钛原子中, 2 个烷氧基被 1, 3- 二羧酸酯置换。配位于各钛原子的 1, 3- 二羧酸酯之间, 可以同样也可以不同。

[0035] 对于反应形式, 没有特别限制, 可以是分批式, 连续式等, 哪种形式均可。例如, 使用分批式时, 可以是一边向反应釜中加入烷氧基钛化合物 (a-12) 进行搅拌, 一边滴加二羧基化合物 (a-11); 也可以是向反应釜中加入二羧基化合物 (a-11) 进行搅拌一边滴加烷氧基钛化合物 (a-12)。另外还可以在搅拌时, 向反应釜中同时滴加二羧基化合物 (a-11) 和烷氧基钛化合物 (a-12)。滴加结束后, 以适当的温度接着搅拌使反应进行完毕。反应时, 根据需要, 也可以使用溶剂。可以使用的溶剂, 没有特别限制, 例如是己烷, 环己烷, 庚烷, 甲苯, 二甲苯等烃系溶剂, 二乙基醚, 二丁醚, t - 丁甲基醚, 四氢呋喃, 二氧六环, 环甲基醚等醚系溶剂, 醋酸乙基, 醋酸丁等酯系溶剂, 丙酮, 甲基乙基酮, 甲基异丁酮等酮系溶剂, 乙基溶纤剂, 丁基溶纤剂, 二甘醇单丁醚等溶纤剂系溶剂, 甲醇, 乙醇, 异丙醇, n - 丙醇, n - 丁醇, 乙二醇等醇系溶剂, DMF 等酰胺系溶剂, DMSO 等亚砜系溶剂等。

[0036] 反应温度没有特别限制, 通常是 $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$, 优选为在 $20^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的范围内进行。对于反应时间, 因为从加入的二羧基化合物 (a-11) 的消耗程度, 生成的 R^3OH 的量来判断, 没有特别限制。通常, 混合搅拌二羧基化合物 (a-11) 和烷氧基钛化合物 (a-12) 之后, 在上述适当的反应温度下反应 5 分钟 ~ 24 小时, 优选为在 15 分钟 ~ 6 小时后 (达到完成反应的目的), 常压浓缩或减压浓缩, 将生成的 R^3OH 蒸馏到反应体系之外。

钛络合物 (a-1) 为上述反应系的浓缩物。这样得到的钛络合物 (a-1) 可以直接使用, 根据需要也可以蒸馏, 重结晶, 再沉淀等。

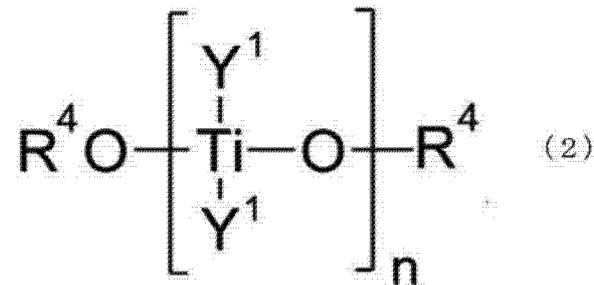
[0037] 钛化合物 (A)

钛化合物 (A) 可以由 1 种以上的钛络合物 (a-1) 和水反应而得。钛化合物 (A) 具有催化交联反应的作用。这个反应也在金属化合物 (D) 以及 / 或填充剂存在的情况下进行。

[0038] 钛化合物 (A) 优选为: 相对于 1 摩尔钛络合物 (a-1), 有 1 摩尔以上的水与其反应而得。反应所使用的水的量, 相对于 1 摩尔钛络合物 (a-1) 是例如 1 ~ 100 摩尔, 优选为 2 ~ 50 摩尔的范围。水的量太多的话钛化合物 (A) 的收率降低, 或单位体积的产量下降, 不经济。

[0039] 钛络合物 (a-1) 与水反应, 因水解, 烷氧基被羟基置换。化学式 (7) 中, $2n$ 个 X

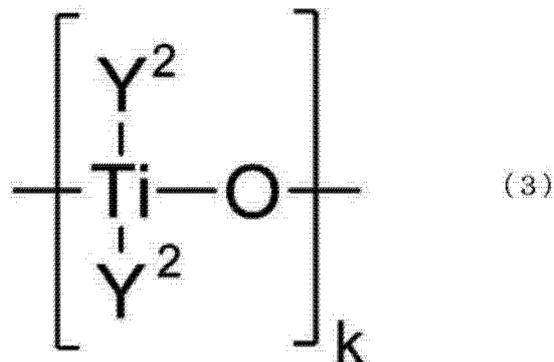
中有 m 个为 1,3-二羧酸酯时,烷氧基的数为 $2n+2-m$ 。这些烷氧基的全部或部分被氢氧基置换。因此钛络合物 (a-1) 和水的反应的产物,如下述化学式 (2) 所示。



(式中, n 表示 1 ~ 10 的整数, Y^1 由 OR^4 或化学式 (1) 的二羧基化合物 (a-11) 而来的 1,3-二羧酸酯, $2n$ 个 Y^1 中有 m 个 ($1 \leq m \leq 2n$) 是上述 1,3-二羧酸酯, R^4 为互相相同或不同氢或烃基, $(2n+2-m)$ 个 R^4 中至少有 1 个氢。)

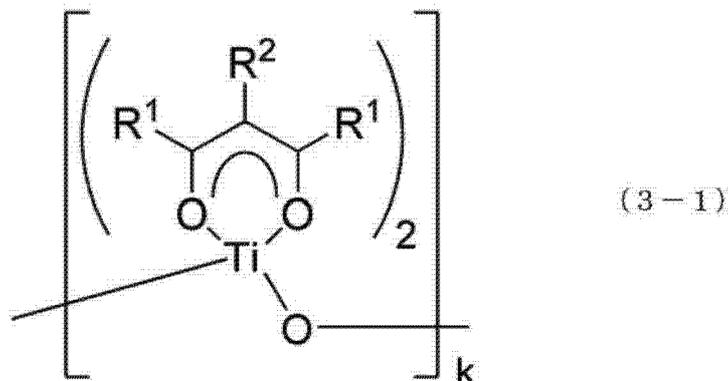
R^4 中烃基的例子与 R^3 的相同。

[0040] 化学式 (2) 的化合物,直接作为钛化合物 (A) 稳定存在的情况是有的,不过如果两端的烷氧基中至少有 1 个被氢氧基置换时,有时脱水或脱醇使两端结合。另外,发生脱水或脱醇之前或之后,因水解 Ti-O 链的 Ti-O 结合被切断,有时 Ti 原子数变化。因此钛化合物 (A) 有时成为下述化学式 (3) 中所示的结构。再者,在化学式 (3), (3-1), (5), (5-1), (5-2), Ti 侧末端和 O 侧末端互相结合。



(式中, k 表示 2 以上的整数, Y^2 是氢氧基、烷氧基或化学式 (1) 的二羧基化合物 (a-11) 而来的 1,3-二羧酸酯, $2k$ 个 Y^2 中至少有 1 个上述 1,3-二羧酸酯。)

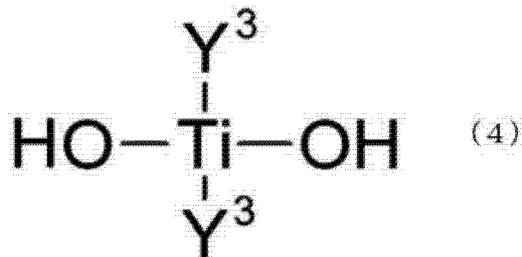
[0041] $2k$ 个 Y^2 全部为 1,3-二羧酸酯时的结构,如化学式 (3-1) 表示。



(式中, k 表示 2 以上的整数, R^1 及 R^2 的定义如化学式 (1) 一样。)

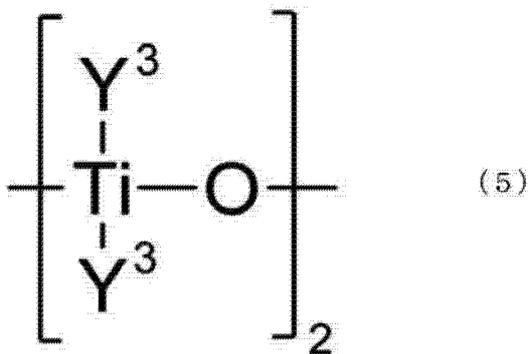
[0042] 使用大量的水,使水解充分进行的话, Ti-O 链的 Ti-O 结合被切断, Ti 原子成为 1

个,全部的烷氧基被氢氧基置换,成为化学式(4)的结构。



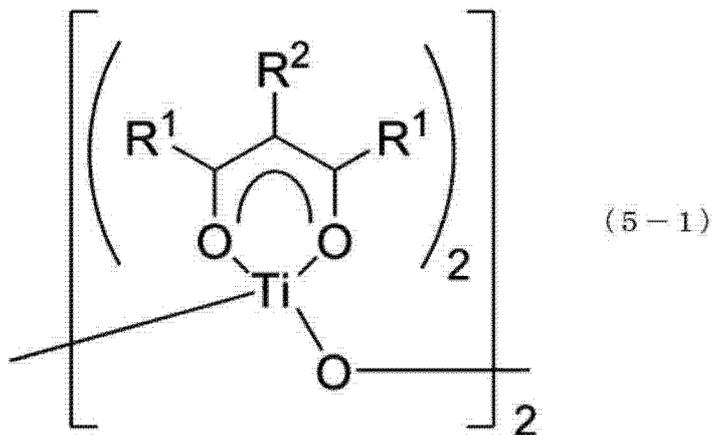
(式中, Y³ 是氢氧基、或化学式(1)的二羰基化合物(a-11)而来的1,3-二羧酸酯,2个 Y³ 中至少有1个上述1,3-二羧酸酯。)

[0043] 化学式(4)的结构有时不稳定,此时通过脱水反应,形成如化学式(5)中所示的二聚物。



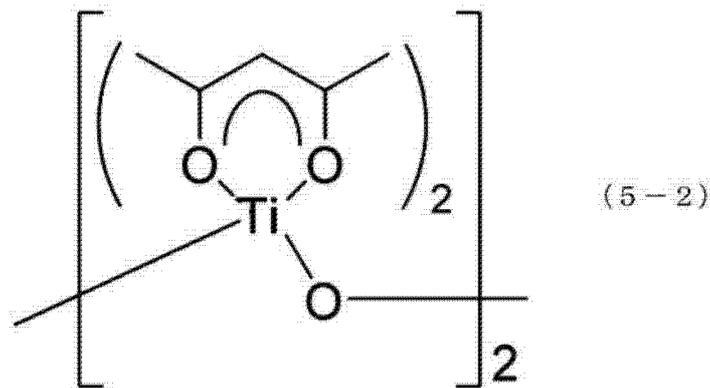
(式中, Y³ 是氢氧基、或化学式(1)的二羰基化合物(a-11)而来的1,3-二羧酸酯,2个 Y³ 中至少有1个上述1,3-二羧酸酯。)

[0044] Y³ 全部为1,3-二羧酸酯时的结构如化学式(5-1)所示。



与(式中, R¹ 及 R² 的定义与化学式(1)相同。)

[0045] 并且,使用的二羰基化合物(a-11)为乙酰丙酮时的结构为化学式(5-2)。



[0046] 如果钛络合物 (a-1) 和水反应的水解反应充分时, 钛化合物 (A) 可以变成化学式 (5) 中所示的单一化合物, 不过为了得到具有催化功能的钛化合物 (A), 没有必要使水解完全进行, 部分水解也可以。此时钛化合物 (A) 为化学式 (2) ~ (5) 中所示的化合物的混合物。可以从这样的混合物分离出特定的化合物作为发挥催化用, 也可以直接使用混合物发挥催化功能, 哪种都可以。

[0047] 另外, 钛络合物 (a-1) 的水解反应, 可以在金属化合物 (D) 以及 / 或填充剂存在下进行, 此时可以在水解反应前或反应中钛络合物 (a-1)、金属化合物 (D) 以及 / 或填充剂。通过这个反应, 可以得到含有钛化合物 (A)、金属化合物 (D) 以及 / 或填充剂的复合催化剂。像这样的在金属化合物 (D) 以及 / 或填充剂同时存在下进行钛络合物 (a-1) 的水解方法成为「共存水解法」。

[0048] 就金属化合物 (D) 而言, 可以使用下文所述的「金属化合物 (D)」中的列举的各种金属化合物。就填充剂而言, 可以使用对于电沉积涂布没有不利影响的填充剂及 / 或颜料催化剂分散糊中使用的分散性好的填充剂。例如二氧化硅, 高岭石, 高岭土, 纯化的粘土, 合成水滑石等无机填充剂, 商品名为霍夫曼矿物公司制造的 SILLITIN Z86, SILLITIN Z89, SILLICOLLOID P87, Evonik 公司制造的 AEROSIL (注册商标) 200, AEROSIL (注册商标) 300, Georgia Kaolin Co., Ltd. 公司制造的 Hydride PXN 等。另外, 也可以使用纤维素, 纤维素醋酸盐等有机填充剂等。填充剂的平均粒直径, 例如是 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$, 优选为 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$, 更加优选为 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 。填充剂的混合量, 例如是, 相对于钛络合物 (a-1) 100 质量份为 $0.1 \sim 30$ 质量份, 优选 $0.5 \sim 20$ 质量份, 更加优选 $1 \sim 10$ 质量份。

[0049] 另外, 钛络合物 (a-1) 水解而得的钛化合物 (A) 和金属化合物 (D) 混合制成的颜料催化剂分散糊, 和在金属化合物 (D) 的存在下水解钛络合物 (a-1) 而得的钛化合物 (A) 的复合催化剂, 以此制成的颜料催化剂分散糊, 比较两者催化分散糊的稳定性时, 如表 5 ~ 表 6 所示, 发现后者的稳定性更好。稳定性提高的理由不太清楚, 不过推测是: 可能是在金属化合物 (D) 的表面涂上了钛化合物 (A), 因此抑制了糊中金属化合物 (D) 的反应。

[0050] 另外发现: 利用在金属化合物 (D) 以及填充剂的存在下进行钛络合物 (a-1) 的水解而得的钛化合物 (A) 的复合催化剂, 制成的颜料催化剂分散糊, 稳定性更好。

[0051] 反应形式没有特别限制, 可以分钟批式, 连续式等, 哪种形式都可以。例如, 使用分钟批式时, 可以是一边向反应釜中加入钛络合物 (a-1) 进行搅拌, 一边滴加水; 也可以是一边向反应釜中水搅拌, 一边滴加钛络合物 (a-1)。滴加结束后, 接着搅拌使反应进行完毕。另外, 反应时根据需要也可以使用水以外的溶剂, 也可以在反应结束后添加水以外的溶剂。

另外,也可以在水溶液中含有不反应的基体树脂 (B) 等。

[0052] 能使用的溶剂,没有特别限制,例如是,甲醇,乙醇,异丙醇,n-丙醇,n-丁醇,乙二醇等醇系溶剂,己烷,环己烷,庚烷,甲苯,二甲苯等烃系溶剂,二乙基醚,二丁醚,t-丁甲基醚,四氢呋喃,二氧六环,环甲基醚等醚系溶剂,醋酸乙基,醋酸丁等酯系溶剂,丙酮,甲基乙基酮,甲基异丁酮等酮系溶剂,乙基溶纤剂,丁基溶纤剂,二甘醇单丁醚等溶纤剂系溶剂,DMF 等酰胺系溶剂,DMSO 等亚砜系溶剂等。就反应温度而言,如果使反应的水不固化就没有特别限制,通常在 0°C 到溶剂回流温度的范围内进行。反应时间没有特别限制,通常相对于 1 摩尔钛络合物 (a-1),1 摩尔以上的水反应后 5 分钟~24 小时,优选为 15 分钟~6 小时的范围进行。

[0053] 就钛化合物 (A) 或复合催化物而言可以使用的方法有:将反应体直接浓缩干燥固化,或将反应生成的固化物过滤或离心分离、干燥,或向反应体系中添加钛化合物 (A) 溶解度小的溶剂,过滤或离心分离沉淀的固形物、干燥,或将反应体系抽出,将抽出液浓缩干燥固化等方法。这样得到的钛化合物 (A) 或其复合催化物,可以直接使用,也可以根据需要使用溶剂洗,重结晶,再沉淀等方法加以精制。

[0054] 在本发明的电沉积涂料组合物中的钛化合物 (A) 的含有量,没有特别限制,不过通常是相对于电沉积涂料组合物中的基体树脂 (B) 和固化剂 (C) 的总固体含量 100 质量份为 0.5~10 质量份,优选为 1.0~7.0 质量份。添加量即使在上述范围外,涂料性能并不会产生特别的大问题,不过如果是在上述 0.5~10 质量份的范围内,其固化性,防腐蚀性,电沉积涂料稳定性等实用性能平衡。

[0055] 向本发明的电沉积涂料组合物中,除了上述钛化合物 (A) 以及基体树脂 (B),可以根据需要添加混合固化剂 (C),金属化合物 (D),中和剂 (E) 等其他添加剂等。

[0056] 基体树脂 (B)

基体树脂 (B) 可以通过环氧系,丙烯系,聚丁二烯系,醇酸系,聚酯系等中的任意一种树脂导入阳离子性基团。其中,优选胺加成环氧树脂中典型的多胺树脂。

[0057] 上述胺加成环氧树脂,例如是 (1) 聚环氧化合物和 1 级胺以及多胺,二级胺以及多胺,或 1 级、级混合多胺的加成物 (例如美国专利第 3,984,299 号说明书中的记载);(2) 聚环氧化合物和含伯氨基的酮亚胺化二级胺及多胺的加成物 (例如美国专利第 4,017,438 号说明书中记载);(3) 聚环氧化合物和酮亚胺化的含伯氨基的羟基化合物醚化而得的反应物 (例如日本特开昭 59-43013 号公报中记载) 等。

[0058] 为了制造上述胺加成环氧树脂而使用的聚环氧化合物是:1 个分子中至少有 2 个环氧基的化合物,其数平均分子量一般至少是 200,优选 400~4000,更加优选 800~3000,特别优选:多酚化合物和表氯醇反应而得的产物。

[0059] 为了形成上述聚环氧化合物可以使用的多酚化合物,例如有 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷,1,1-双(4-羟基苯基)乙烷,1,1-双(4-羟基苯基)异丁烷,2,2-双(4-羟基-t-丁基苯基)丙烷,4,4-二羟基二苯甲酮,双(2,4-二羟基苯基)甲烷,双(2-羟基萘基)甲烷,1,5-二羟基萘,4,4-二羟基二苯基砜,苯酚酚醛清漆 (Phenol novolac),甲酚酚醛清漆 (cresol novolac) 等。

[0060] 上述聚环氧化合物可以是多元醇,聚醚多元醇,聚酯多元醇,聚酰胺胺,聚羧酸,聚环氧化物化合物,多异氰酸酯化合物等部分反应的产物。另外上述聚环氧化合物,并且也可

以是将 ϵ -己内酯,丙烯酸类单体等接枝聚合的产物。

[0061] 基体树脂 (B) 可以是外部交联型及内部 (或自我) 交联型的,哪个类型都可以。交联反应,因为需要交联部和与其反应的活性氢含有部 (例如:氨基,氢氧基),如果基体树脂 (B) 同时含有交联部和活性氢含有部,成为内部交联型,如果基体树脂 (B) 只含有其中的一个,为外部交联型。

[0062] 作为内部交联型的类型,例如有,在基体树脂 (B) 的分子中,导入封闭型异氰酸酯基等。向基体树脂 (B) 中导入封闭型 (block) 异氰酸酯基的方法,可以采用已知的方法,例如部分封闭 (block) 的聚异氰酸酯化合物中的脱离聚异氰酸酯基和基体树脂中活性氢含有部反应可以导入。

[0063] 一般,考虑到涂膜的性价比,将含氢氧基,氨基等活性氢基的胺加成环氧树脂作为基体树脂 (B),将封闭型聚异氰酸酯作为固化剂 (C),这样的组合被广泛使用于汽车车身等大型、耐蚀性要求高的领域中。

[0064] 固化剂 (C)

上述基体树脂 (B 为外部交联型的树脂时,同时使用的固化剂 (C) 是例如:有交联部的交联剂 (例:封闭型聚异氰酸酯化合物) 或活性氢含有部的化合物 (例:含氨基,氢氧基等的树脂)。具体而言,如果基体树脂 (B) 含有活性氢含有部时,固化剂优选采用交联剂,基体树脂 (B) 含有交联部时,固化剂优选具有活性氢含有部的化合物。

[0065] 封闭型聚异氰酸酯化合物可以按如下方法制得:分别将理论量的聚异氰酸酯化合物和聚异氰酸酯封闭剂进行加成反应。

[0066] 聚异氰酸酯化合物,例如有,甲苯二异氰酸酯,苯二亚甲基二异氰酸酯,亚苯基二异氰酸酯,双(异氰酸酯甲基)环己烷,四亚甲基二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯,亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯等芳香族或脂肪族聚异氰酸酯化合物,以及过量的上述聚异氰酸酯化合物和乙二醇,丙二醇,三羟甲基丙烷,己三醇,蓖麻油等低分子活性氢含有化合物反应得到的含有末端聚异氰酸酯的化合物。

[0067] 作为聚异氰酸酯封闭剂 (Blocking agent),是在聚异氰酸酯化合物的聚异氰酸酯基上加成封闭的试剂,并且期望的时:通过加成生成的封闭型聚异氰酸酯化合物在常温下稳定且在约 100 ~ 200°C 加热时,封闭剂脱离重新生成聚异氰酸酯基。

[0068] 作为封闭剂,例如有

1-氯-2-丙醇,氯乙醇等卤代烃类,糠基醇,烷基取代的糠醇等杂环醇,苯酚,间甲酚,对-硝基苯酚,对-氯苯酚,壬基苯酚等酚类,甲基乙基酮肟,甲基异丁基酮肟,丙酮肟,环己酮肟等肟,乙酰丙酮,乙酰乙酸乙酯,丙二酸二乙酯等活性亚甲基化合物, ϵ -己内酰胺等内酰胺类,甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,2-乙基己醇等脂族醇,苄醇等芳香醇,乙二醇单甲醚,乙二醇单乙醚,乙二醇单丁醚,二甘醇单甲醚,二乙二醇单丁醚等乙二醇醚,

醇类及二醇醚类的封闭剂的解离温度比肟类,活性次甲基化合物类,内酰胺类的离解温度高。但是,醇类及二醇醚类比其他封闭剂价格低,在汽车车身等大型物、要求经济性的领域中被广泛使用。

[0069] 上述基体树脂 (B) / 固化剂 (C) 的固体含量质量比,优选为 20/80 ~ 90/10,更优选为 30/70 ~ 80/20。

[0070] 金属化合物 (D)

作为金属化合物 (D), 例如有镁, 铝, 钙, 铁, 铜, 锌, 铋组成的组中至少 1 种化合物)。

作为镁化合物, 例如有乙酸镁, 乳酸镁等羧酸盐, 双 (2, 4- 戊二酮酸) 镁 (II) 等螯合络合物。

作为铝化合物, 例如, 多磷酸铝等磷酸盐, 三 (2, 4- 戊二酮酸) 铝 (III) 等螯合络合物等。

作为钙化合物, 例如, 醋酸钙等羧酸盐, 双 (2, 4- 戊二酮酸) 钙 (II) 等螯合络合物等。

作为铁化合物, 例如, 三 (2- 乙基己烷酸) 铁 (III) 等羧酸盐, 三 (2, 4- 戊二酮酸) 铁 (III), 三 (1, 3- 二苯 -1, 3- 丙戊二酸) 铁 (III) 等螯合络合物等。

作为铜化合物, 例如, 醋酸铜, 乳酸铜, 安息香酸铜等羧酸盐, 双 (2, 4- 戊二酮酸) 铜 (II) 等螯合络合物等。

作为锌化合物, 例如, 醋酸锌, 乳酸锌, 二羟甲基丙酸锌, 安息香酸锌等羧酸盐, 双 (2, 4- 戊二酮酸) 锌 (II) 等螯合络合物等。

作为铋化合物, 例如, Bi_2O_3 等氧化铋, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 等氢氧化铋, 碱性硝酸铋 $4(\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2)$ ($\text{BiO}(\text{OH})$), 醋酸铋 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Bi}$, 醋酸氧化铋 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{BiO}$, 甲氧基醋酸铋 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2)_3\text{Bi}$, 甲氧基醋酸氧化铋 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{BiO}$, 琥珀酸氧化铋 $\text{O}(\text{BiO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{BiO})$, 乳酸铋等羧酸盐, p- 甲苯磺酸铋等磺酸盐, 三 (2, 4- 戊二酮酸) 铋 (III), (2, 4- 戊二酮酸) 铋 (III) 氧化物等螯合络合物等。

上述金属化合物 (D) 中, 考虑到固化性及容易获得原料, 特别优选氧化铋, 氢氧化铋, (2, 4- 戊二酮酸) 氧化铋 (III), 羧酸氧化铋, 铁螯合络合物, 铜螯合络合物。上述物质可以单独或 2 种以上组合使用。

[0071] 本发明的电沉积涂料组合物中的金属化合物 D 的含量, 没有特别限制, 通常是相对于钛化合物 (A) 100 质量份, 为 5 ~ 300 质量份, 优选 10 ~ 100 质量份。如果在上述范围, 可以达到提高固化性的效果。

[0072] 中和剂 (E)

本发明的电沉积涂料组合物, 可以进一步含有水分散上述成分的中和剂 (E)。作为中和剂 (E), 例如有醋酸, 甲酸, 丙酸, 乳酸等脂肪族羧酸。所述中和剂 (E) 的量, 根据上述基体树脂 (B) 中的氨基的量而变化, 可以达到水分散的量即可, 其用量使电沉积涂料的 pH 在 3.0 ~ 9.0 范围内即可。本发明中, 中和上述基体树脂 (B) 的氨基所需要的中和剂 (E) 的当量数是 0.25 ~ 1.5, 优选 0.5 ~ 1.25。如果在上述范围内的话, 可以提高组合物的光洁度, 即表面平整性, 布散能力 (Throwing power), 低温固化性等效果。

[0073] 其他的添加剂

本发明的电沉积涂料组合物, 根据需要可以混合着色颜料, 增量颜料 (Extender pigment), 有机溶剂, 颜料分散剂, 涂面调整剂, 表面活性剂, 氧化防止剂, 紫外线吸收剂等常用涂料添加物。

[0074] 电沉积涂料组合物的制造方法

本发明的电沉积涂料组合物, 可以一次性将上述成分混合而制得, 也可以按照如下方法制得。

例如, 首先, 混合基体树脂 (B) 和固化剂 (C), 加入中和剂 (E)。在只有水, 或水与亲水性有机溶剂的混合水性溶液中, 使上述基体树脂 (B) · 固化剂 (C) · 中和剂 (E) 的混合物分

散制得乳液 (Emulsion)。或者,混合基体树脂 (B) 和固化剂 (C),在加入了中和剂 (E) 的水溶液或加入了中和剂 (E) 的水和亲水性有机溶剂的混合溶液中,分散上述基体树脂 (B)·固化剂 (C) 的混合物制得乳液。

接着,在基体树脂 (B),以及水或水和亲水性有机溶剂的混合物中,添加中和剂 (E) 搅拌,成为均一溶液。在此,上述钛化合物 (A) 或其复合催化物中,按照所定的量加入其他添加物,颜料,颜料分散剂等混合后,需要的话使用球磨机等通常的分散装置将混合物中的固体加工到一定粒径以下,将其充分分散,制得颜料催化剂分散糊。

最后,将上述乳液和所定量的上述颜料催化剂分散糊充分混合,制得电沉积涂料组合物。

[0075] 电沉积涂料组合物的涂布方法

本发明的电沉积涂料组合物,通过电沉积涂布在所需的基材表面上。

电沉积涂布,一般可以按下述方法进行:用脱离子水等稀释使固体含量浓度为约 5 ~ 40 质量%,将 pH 调整为 3.0 ~ 9.0 范围内的本发明的电沉积涂料组合物组成的电沉积液,以通常浴温调整为 15 ~ 45°C、负载电压为 100 ~ 400v 的条件下进行。

[0076] 使用本发明的电沉积涂料组合物可以形成的电沉积涂膜的膜厚,没有特别限制,一般固化涂膜为 5 ~ 40 μm ,特别优选为 10 ~ 30 μm 的范围内。

另外,涂膜的烘培温度,在被涂物表面一般是 100 ~ 200°C 的范围,优选为 140 ~ 180°C 的适当温度,烘培时间是 5 ~ 60 分钟,优选为 10 ~ 30 分钟左右,优选保持被涂物表面。

具体实施方式

【实施例】

[0077] 以下以实施例更加详细地说明本发明。但是本发明不受其限定。再者,「份」以及「%」分别表示「质量份」以及「质量%」。

[0078] <钛化合物 (A) 的制造>

制造例 1

在氮气保护下,将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 口的 1L 圆底烧瓶中,加入四异丙氧钛 248.5g (0.874mol),搅拌的同时,将 2,4-戊二酮 87.5g (0.874mol) 在内温 20 ~ 30°C 的范围内用 1 小时滴加,在该温度范围内就这样搅拌 6 小时。用 50°C 的热水浴加热时,进行减压浓缩 (最终的减压度为 14mmHg),蒸馏出异丙醇,得到馏出物 52g、在 1L 圆底烧瓶内为红色浓缩液钛络合物 (a-1) 283g。在有浓缩液的烧瓶中,加入 THF 205g 搅拌成均一溶液。搅拌的同时,在内温 20 ~ 35°C 的范围内将离子交换水 48g (2.66mol) 以 1 小时滴入,在 28 ~ 30°C 下就这样搅拌 1 小时。以 50°C 的热水浴加热时进行减压浓缩 (最终减压度 130mmHg) 得到馏出物 202g。在有浓缩液的烧瓶中搅拌时在在 20 ~ 30°C 的范围下以 30 分钟滴加 675g 己烷,在该温度范围就这样搅拌 1 小时。将得到的浆液抽滤,得到黄色潮湿固体,以 50°C 的热水浴加热时进行减压干燥 (减压度 10 ~ 20mmHg) 4 小时,得到了干燥的黄色固体 115.0g。得到的黄色固体钛化合物 (A) 的以 ICP 发光分析装置分析其 Ti 含量值是 30.7%。

[0079] 制造例 2 ~ 16

改变二羰基化合物 (a-11) 的种类及加入量、烷氧基钛化合物 (a-12) 的种类及加入量、水的加入量、溶剂等,得到与制造例 1 同样的钛化合物 (A)。其结果如表 1-1 ~ 表 1-3 所示。

在钛络合物 (a-1) 的制造步骤中,反应溶剂为 THF,二羰基化合物 (a-11) 事先溶于 THF 中再滴加。在实施例 12 中,将二羰基化合物 (a-11) 预先溶于 150g THF 和 150g 甲苯的混合溶液中,进行滴加。

[0080] 制造例 17

在氮气保护下,于 500mL 三角烧瓶中,加入 2,4-戊二酮 30.0g(0.30mol) 和 1,3-二苯-1,3-丙二酮 67.2g(0.30mol)、THF216g,搅拌成为均一溶液。另外在氮气保护下,于具有搅拌装置、温度计、冷凝器的具有 4 个口的 1L 圆底烧瓶中,加入四异丙氧钛 85.4g(0.30mol),搅拌时,在内温 20 ~ 68°C 的范围将预先调制的 1,3-二羰基化合物的 THF 溶液以 1 小时滴入。此后用 80°C 的油浴加热 2 小时回流。将反应液冷却至 30°C,转移至 1L 茄形烧瓶中,以旋转蒸发器减压浓缩,蒸馏出 THF、异丙醇,得到橙黄色固体钛络合物 (a-1)144g。向其中加入 THF408g,使固体钛络合物溶解。另外于具有搅拌装置、温度计、冷凝器的具有 4 个口的 1L 圆底烧瓶中,加入预先调制的上述钛络合物 THF 溶液,搅拌时在内温 25 ~ 35°C 的范围内将离子交换水 36g(2.0mol) 以 30 分钟滴入,此后加热,在内温 50 ~ 53°C 下搅拌 2 小时。直接加热搅拌时,进行减压浓缩(最终减压度 250mmHg)得到馏出物 410g。在有浓缩液的烧瓶中搅拌,在内温 20 ~ 30°C 的范围内以 1 小时滴入庚烷 750g,在该温度范围内就这样搅拌 1 小时。将得到的浆液抽滤,得到黄色潮湿固体,由于 50°C 的热水浴一边加热一边进行减压干燥(减压度 10 ~ 20mmHg)5 小时,得到了干燥的黄色固体 88.0g。得到的黄色固体钛化合物 (A) 的以 ICP 发光分析装置分析其 Ti 含量值是 15.6%。

[0081] 制造例 18

在具有搅拌装置、温度计、冷凝器的具有 4 个口的 1L 圆底烧瓶中,加入制造例 1 中合成的钛络合物 (a-1);四异丙氧钛和 2,4-戊二酮的反应生成物 20.4g(0.063mol)、制造例 5 中合成的钛络合物 (a-1)、四异丙氧钛和 1,3-二苯-1,3-丙烷二酮的反应生成物 38.6g(0.063mol)、THF288g,搅拌溶解。接着,搅拌时在内温 25 ~ 35°C 的范围内以 5 分钟滴入离子交换水 5.4g(0.30mol),在 28 ~ 30°C 下就这样搅拌 3 小时。用 50°C 的热水浴加热时,进行减压浓缩(最终的减压度为 200mmHg),得到馏出物 280g。在有浓缩液的烧瓶中搅拌时,在内温 20 ~ 30°C 的范围下以 1 小时滴入 490g 己烷,在该温度范围内就这样搅拌 2 小时。将得到的浆液抽滤,得到黄色潮湿固体,以 50°C 的热水浴加热时进行减压干燥(减压度 10 ~ 20mmHg)6 小时,得到了干燥的黄色固体 38.0g。得到的黄色固体钛化合物 (A) 的以 ICP 发光分析装置分析其 Ti 含量值是 13.2%。

[0082] 制造例 19

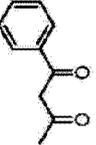
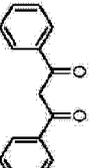
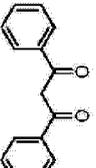
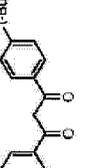
在氮气保护下,将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 口的 1L 圆底烧瓶中,加入四异丙氧钛 142.2g(0.50mol),搅拌的同时,将 2,4-戊二酮 50.0g(0.50mol) 在内温 20 ~ 30°C 的范围内以 1 小时滴入,在该温度范围内就这样搅拌 6 小时。用 50°C 的热水浴加热时,进行减压浓缩(最终的减压度为 14mmHg),蒸馏出异丙醇,得到馏出物 30g、在 1L 圆底烧瓶内为红色浓缩液钛络合物 (a-1)162g。在有浓缩液的烧瓶中,加入正庚烷 60g 搅拌成均一溶液。搅拌的同时,在内温 20 ~ 35°C 的范围内将离子交换水 27g(1.5mol) 以 1 小时滴入,在 20 ~ 30°C 下就这样搅拌 4 小时。并且,将正庚烷 350g 在内温 20 ~ 30°C 的范围内以 30 分钟滴入,在该温度范围内搅拌 30 分钟。将得到的浆液抽滤,得到黄色潮湿固体,以 50°C 的热水浴加热时进行减压干燥(减压度 10 ~ 20mmHg)4 小时,得到了干燥的黄色固体 76.0g。得到的黄

色固体钛化合物 (A) 的以 ICP 发光分析装置分析其 Ti 含量值是 27.5%。

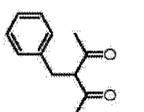
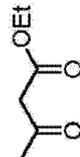
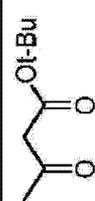
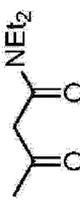
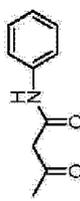
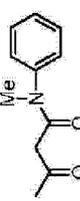
[0083] 制造例 20

在氮气保护下,将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 个口的 500ml 圆底烧瓶中,加入四异丙氧钛 71.1g(0.25mol) 搅拌时,将 2,4-戊二酮 50.0g(0.50mol) 在内温 20 ~ 50℃ 的范围内以 30 分钟滴入,用油浴加热保持内温为 87 ~ 90℃,在该温度范围内就这样搅拌 1 小时。之后,进行减压浓缩(最终的减压度为 14mmHg),蒸馏出异丙醇,得到馏出物 30g、在 500ml 圆底烧瓶内为红色浓缩液钛络合物(a-1)91g。在有浓缩液的烧瓶中,加入正庚烷 35g 搅拌成均一溶液。搅拌的同时,在内温 20 ~ 35℃ 的范围内将离子交换水 9.0g(0.50mol) 以 30 分钟滴入,在 20 ~ 30℃ 下就这样搅拌 5 小时。并且,将正庚烷 160g 在内温 20 ~ 30℃ 的范围内以 30 分钟滴,在该温度范围内搅拌 30 分钟。将得到的浆液抽滤,得到黄色潮湿固体,以 50℃ 的热水浴加热时进行减压干燥(减压度 10 ~ 20mmHg)4 小时,得到了干燥的黄色固体 63.5g。得到的黄色固体钛化合物 (A) 的以 ICP 发光分析装置分析其 Ti 含量值是 18.3%。

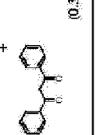
[0084] 【表 1-1】

表 1-1 制选例	钛络合物 (a-1) 的制选步骤					钛络合物 (a-1) 产量	钛化合物 (A) 的制选步骤					钛化合物 (A)	
	二羧基化合物 (a-1.1)	钛化合物 (a-1.2)	摩尔比 (a-1.1)/(a-1.2)	反应剂	反应温度 反应时间		H ₂ O	摩尔比 H ₂ O / (a-1)	反应溶剂	反应温度 反应时间	后处理 条件	外观 产量	T1含 量 分析值
1	2,4-戊二酮 87.5g (0.874mol)	Ti(OiPr) ₄ 248.5g (0.874mol)	1 / 1	无	(a-11) 滴下后 20~30℃ 6h	48.0g (2.66mol)	3 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 28~30℃ 1h	浓缩后 正己烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 115.0g	30.7%	T1
2	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2 / 1	无	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	9.0g (0.50mol)	2 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 50~55℃ 1h	浓缩后 正己烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 61.0g	18.1%	T2
3	 16.2g (0.10mol)	Ti(OiPr) ₄ 14.2g (0.050mol)	2 / 1	THF	(a-11) 滴下后 70~80℃ 3h	4.5g (0.25mol)	5 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 55~60℃ 3h	浓缩后 正己烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 13.2g	15.3%	T3
4	 70.0g (0.31mol)	Ti(OiPr) ₄ 88.8g (0.31mol)	1 / 1	THF	(a-11) 滴下后 40~45℃ 2h	16.8g (0.93mol)	3 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 3h	浓缩后 正己烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 87.2g	14.9%	T4
5	 89.7g (0.40mol)	Ti(OiPr) ₄ 56.8g (0.20mol)	2 / 1	THF	(a-11) 滴下后 70~80℃ 3h	28.8g (1.60mol)	6 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 55~60℃ 1h	浓缩后 正庚烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 77.2g	8.6%	T5
6	 56.8g (0.20mol)	Ti(OiBu) ₄ 34.0g (0.10mol)	2 / 1	THF	(a-11) 滴下后 70~80℃ 3h	18.0g (1.0mol)	1.0 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 55~60℃ 3h	浓缩后 正庚烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 52.9g	7.5%	T6

[0085] 【表 1-2】

表 1-2 制 例	钛络合物 (a-1) 的制造步骤					钛络合物 (a-1)	钛化合物 (A) 的制造步骤					钛化合物 (A)	
	二羧基化合物 (a-11)	钛化合物 (a-12)	摩尔比 (a-1) / (a-12)	反应溶剂	反应温度 反应时间		钛化合物 产量	摩尔比 H ₂ O/ (a-1)	反应溶剂	反应温度 反应时间	后处理 条件	外观 产量	Ti 含量 分析 值
7		Ti(OiPr) ₄ 14.2g (0.050mol)	2 / 1	THF	(a-11) 滴下后 70~80°C 3h	27.0g	5 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 55~60°C 3h	浓缩后 正己烷滴下 过滤过筛	黄色固体 17.7g	10.5%	T7
8		Ti(OEt) ₄ 22.8g (0.10mol)	2 / 1	无	(a-11) 滴下后 40~45°C 2h	39.0g	2 / 1	EtOH	H ₂ O 滴下后 20~30°C 3h	减压浓缩 干燥	黄色固体 28.0g	14.9%	T8
9		Ti(OiPr) ₄ 28.4g (0.10mol)	2 / 1	无	(a-11) 滴下后 40~45°C 2h	47.5g	2 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 20~30°C 3h	减压浓缩 干燥	黄色固体 34.2g	12.5%	T9
10		Ti(OiPr) ₄ 28.4g (0.10mol)	2 / 1	THF	(a-11) 滴下后 70~80°C 3h	47.2g	2 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 20~30°C 3h	减压浓缩 干燥	黄色固体 34.0g	13.1%	T10
11		Ti(OiPr) ₄ 20.0g (0.07mol)	2 / 1	THF	(a-11) 滴下后 70~80°C 3h	不减压浓 缩, 直接进 行下一步 骤	2 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 55~60°C 1h	减压浓缩 干燥	黄色固体 26.0g	13.2%	T11
12		Ti(OiPr) ₄ 14.2g(0.050mol) + Ti(OiBu) ₄ 17.0g(0.05mol)	2 / 1	THF 甲苯	(a-11) 滴下后 70~80°C 3h	57.0g	2 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 20~30°C 3h	减压浓缩 干燥	黄色固体 41.2g	11.0%	T12

【0086】 【表 1-3】

表 1-5 制造例	钛化合物 (a-1) 的制造步骤					钛化合物 (A) 的制造步骤					钛化合物 (A)		
	二羧基化合物 (a-1)	钛化合物 (a-1.2)	摩尔比 (a-1) 1) / (a-1) 2)	反应溶剂	反应温度 反应时间	钛化合物 (a-1) 产量	H ₂ O	摩尔比 H ₂ O / (a-1)	反应溶剂	反应温度 反应时间	后处理 条件	外观 产量	名称 分析 值
13	2,4-戊二酮 16.0g (0.16mol)	$\text{BuO}-\text{Ti}(\text{OBu})_2$ 22.0g (0.04mol)	4 / 1	无	(a-11) 滴下后 114~ 116℃ 3h	26.2g	3.6g (0.20mol)	5 / 1	无	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 3h	正己烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 15.0g	T13 17.9%
14	2,4-戊二酮 40.0g (0.40mol)	$\text{BuO}-\text{Ti}(\text{OBu})_2$ 48.5g (0.05mol)	8 / 1	无	(a-11) 滴下后 114~ 116℃ 3h	54.5g	5.4g (0.30mol)	5 / 1	无	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 3h	正己烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 32.0g	T14 21.9%
15	2,4-戊二酮 35.0g (0.35mol)	$\text{BuO}-\text{Ti}(\text{OBu})_2$ 40.0g (0.055mol)	1.4 / 1	无	(a-11) 滴下后 114~ 116℃ 3h	49.3g	2.7g (0.15mol)	5 / 1	MeOH	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 3h	正己烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 30.3g	T15 21.0%
16	2,4-戊二酮 20.0g (0.20mol)	$\text{BuO}-\text{Ti}(\text{OBu})_2$ 22.3g (0.01mol)	2.0 / 1	THF	(a-11) 滴下后 70~80℃ 3h	27.5g	1.8g (0.10mol)	1.0 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 55~60℃ 3h	液相后 正己烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 15.7g	T16 18.0%
17	2,4-戊二酮 30.0g (0.30mol) 	$\text{Li}(\text{OBu})_4$ 85.4g (0.30mol)	2 / 1	THF	(a-11) 滴下后 加热回流 3h	144.0g	36.0g (2.0mol)	6.7 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 50~53℃ 2h	液相后 正己烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 88.0g	T17 15.6%
18	制造例 1 的钛化合物 (a-1) 20.4g(0.063mol) 和 制造例 5 的钛化合物 (a-1) 38.6g(0.063mol) 的混合物						5.4g (0.30mol)	2.4 / 1	THF	H ₂ O 滴下后 28~30℃ 3h	液相后 正己烷滴下 沉淀过滤	黄色固体 38.0g	T18 13.2%
19	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 142.2g (0.50mol)	1 / 1	无	(a-11) 滴下后 20~30℃ 6h	162.0g	27.0g (1.50mol)	3 / 1	正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 4h	正庚烷添加 沉淀过滤	黄色固体 76.0g	T19 27.5%
20	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 71.1g (0.25mol)	2 / 1	无	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g	9.0g (0.50mol)	2 / 1	正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷添加 沉淀过滤	黄色固体 63.5g	T20 18.3%

[0087] <钛化合物 (A) 的复合催化物的制造>

按照下文的记载以及表 1-4 及表 1-5 所示的条件,制造钛化合物 (A) 的复合催化物,进行分析。结果如表 1-4 及表 1-5 所示。

[0088] 制造例 21

在氮气保护下,将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 个口的 1L 圆底烧瓶中,加入四异丙氧钛 142.2g(0.50mol) 搅拌时,将 2,4-戊二酮 50.0g(0.50mol) 在内温 20~30℃ 的范围内以 30 分钟滴入,在该温度范围内就这样搅拌 6 小时。50℃ 的热水浴下进行减压浓缩(最终的减压度为 14mmHg),蒸馏出异丙醇,得到馏出物 30g、在 1L 圆底烧瓶内为红色浓缩

液钛络合物 (a-1) 162g。在有浓缩液的烧瓶中,加入正庚烷 60g 搅拌成均一溶液。将氢氧化铋 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (三津和化学药品株式会社制造的试剂) 9.0g、高岭土 (AldRich 公司制造的试剂) 5.0g 加入搅拌 15 分钟。接着,搅拌时将离子交换水 27g (1.5mol) 在内温 20 ~ 35°C 的范围内以 1 小时滴入,在 20 ~ 30°C 的范围内就这样搅拌 4 小时。并且,将 350g 庚烷在内温 20 ~ 30°C 的范围内以 30 分钟滴入,在该温度范围就这样搅拌 30 分钟。抽滤得到的浆液,得到黄色湿固体 91.2g,以 50°C 的热水浴加热时进行减压干燥 (减压度为 10 ~ 20mmHg) 4 小时,将得到干燥的黄色固体钛化合物 (A) 的复合催化剂以 ICP 发光分析装置分析 Ti 的含量值为 23.0%, Bi 的含量值是 7.0%。

[0089] 制造例 22

在氮气保护下,将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 个口的 500mL 圆底烧瓶中,加入四异丙氧钛 71.1g (0.25mol), 搅拌时,将 2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol) 在内温 20 ~ 50°C 的范围内以 30 分钟滴入,用油浴加热保持内温为 87 ~ 90°C,就这样搅拌 1 小时。此后,以减压浓缩 (最终的减压度为 14mmHg), 蒸馏出异丙醇,得到馏出物 30g,在 500mL 圆底烧瓶内为红色浓缩液钛络合物 (a-1) 91g。在有浓缩液的烧瓶中,加入正庚烷 35g 搅拌成均一溶液。将氧化铋 Bi_2O_3 (5N Plus 公司制造的 varistor 等级) 33g 加入搅拌 15 分钟。接着,搅拌时将离子交换水 9g (0.5mol) 在内温 20 ~ 35°C 的范围内以 30 分钟滴入,在 20 ~ 30°C 的范围内就这样搅拌 5 小时。并且,将 160g 庚烷在内温 20 ~ 30°C 的范围内以 30 分钟滴入,在该温度范围内就这样搅拌 30 分钟。抽滤得到的浆液,得到黄色湿固体,以 50°C 的热水浴加热时进行减压干燥 (减压度为 10 ~ 20mmHg) 4 小时,得到干燥的黄色固体 94.7g,将得到的黄色固体的钛化合物 (A) 的复合催化剂以 ICP 发光分析装置分析 Ti 的含量值为 12.1%, Bi 的含量值是 30.0%。

[0090] 制造例 23

与制造例 22 同样,得到红色浓缩液钛络合物 (a-1) 91g,在有浓缩液的烧瓶中,加入正庚烷 35g 搅拌成均一溶液。搅拌时将氧化铋 Bi_2O_3 (5N Plus 公司制造的 varistor 等级) 33g、SILLITINZ86 (Hoffmann MineRal 公司制造) 11.5g 加入搅拌 15 分钟。接着,搅拌时将离子交换水 9g (0.5mol) 在内温 20 ~ 35°C 的范围内以 30 分钟滴入,在 20 ~ 30°C 的范围内就这样搅拌 5 小时。并且,将 160g 庚烷在内温 20 ~ 30°C 的范围内以 30 分钟滴入,在该温度范围内就这样搅拌 30 分钟。抽滤得到的浆液,得到黄色湿固体,以 50°C 的热水浴加热时进行减压干燥 (减压度为 10 ~ 20mmHg) 4 小时,得到干燥的黄色固体 94.7g,将得到的黄色固体的钛化合物 (A) 的复合催化剂以 ICP 发光分析装置分析 Ti 的含量值为 11.1%, Bi 的含量值是 26.0。

[0091] 制造例 24, 制造例 31, 制造例 35, 制造例 36

和制造例 23 同样操作,改变向得到的红色浓缩液钛络合物 (a-1) 的庚烷溶液中加入的金属化合物 (D) 的种类及量、添加物的种类及量,用同样的方法制得钛化合物 (A) 的复合催化剂。

[0092] 制造例 25, 制造例 27 ~ 制造例 30, 制造例 32, 制造例 34

和制造例 22 同样操作,改变向得到的红色浓缩液钛络合物 (a-1) 的庚烷溶液中加入的金属化合物 (D) 的种类及量,用同样的方法制得钛化合物 (A) 的复合催化剂。

[0093] 制造例 26

和制造例 22 同样操作,向得到的红色浓缩液钛络合物 (a-1) 的庚烷溶液中,加入 SILLITINZ86 (Hoffmann MineRal 公司制造) 7.5g 搅拌 15 分钟。接着,搅拌时,将离子交换水 9.0g (0.50mol) 在内温 20 ~ 35°C 的范围内以 30 分钟滴入,在 20 ~ 30°C 的范围内就这样搅拌 5 小时。并且,将庚烷 160g 在内温 20 ~ 30°C 的范围内以 30 分钟滴入,在该温度范围内就这样搅拌 30 分钟。抽滤得到的浆液,得到黄色湿固体,以 50°C 的热水浴一边加热一边进行减压干燥 (减压度 10 ~ 20mmHg) 4 小时,得到干燥的黄色固体 69.9g。将黄色固钛化合物 (A) 的复合催化物以 ICP 发光分析装置分析,其 Ti 的含量值是 16.5%。

[0094] 制造例 33

和制造例 22 同样操作,向得到红色浓缩液钛络合物 (a-1) 的庚烷溶液中,一边搅拌,一边加入双 (2,4-戊二酮酸) 锌 (II) (即 bis(2,4-pentanedionato)zinc(II)) 16.0g、SILLITINZ89 (Hoffmann MineRal 公司制造) 4g, 搅拌 15 分钟。接着,搅拌时将离子交换水 9.0g (0.50mol) 在内温 20 ~ 35°C 的范围内以 30 分钟滴入,在 20 ~ 30°C 的范围内就这样搅拌 5 小时。并且,将庚烷 160g 在内温 20 ~ 30°C 的范围内以 30 分钟滴加,加入 4g SILLITINZ89,在该温度范围内就这样搅拌 30 分钟。抽滤得到的浆液,得到黄色湿固体,以 50°C 的热水浴一边加热一边进行减压干燥 (减压度为 10 ~ 20mmHg) 4 小时,得到干燥的淡黄色固体 88.6g。将得到的淡黄色固钛化合物 (A) 的复合催化物以 ICP 发光分析装置分析 Ti 含量的值为 13.4%, Zn 含量的值为 4.1%。

[0095] 制造例 37

在氮气保护下,将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 个口的 500ml 圆底烧瓶中,加入四异丙氧钛 71.1g (0.25mol) 搅拌时,将 2,4-戊二酮 40.0g (0.40mol) 和 1-苯-1,3-丁烷二酮 16.2g (0.10mol) 的混合物在内温 20 ~ 50°C 的范围内以 30 分钟滴入,用油浴加热保持内温为 87 ~ 90°C,在该温度范围内就这样搅拌 1 小时。之后,进行减压浓缩 (最终的减压度为 14mmHg),蒸馏出异丙醇,得到馏出物 30g、在 500ml 圆底烧瓶内为红色浓缩液钛络合物 (a-1) 97g。在有浓缩液的烧瓶中,加入甲苯 100g 搅拌成均一溶液。将氧化铋 Bi₂O₃ (5N Plus 公司制造的 varistor 等级) 7.0g、SILLITINZ86 (Hoffmann MineRal 公司制造) 3.0g、纤维素 (Aldrich 制造的试剂, microcrystalline, powder) 3.0g 加入, 搅拌 15 分钟。接着,搅拌时将离子交换水 9g (0.5mol) 在内温 20 ~ 35°C 的范围内以 30 分钟滴入,在 20 ~ 30°C 的范围内就这样搅拌 5 小时。并且,将 160g 庚烷在内温 20 ~ 30°C 的范围内以 30 分钟滴入,在该温度范围内就这样搅拌 30 分钟。抽滤得到的浆液,得到黄色湿固体,以 50°C 的热水浴加热时进行减压干燥 (减压度为 10 ~ 20mmHg) 4 小时,得到干燥的黄色固体 81.2g,将得到的黄色固体的钛化合物 (A) 的复合催化物以 ICP 发光分析装置分析 Ti 的含量值为 14.6%, Bi 的含量值是 7.2%。

[0096] 制造例 38

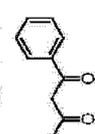
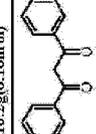
在氮气保护下,向 500ml 三角烧瓶中加入 1,3-二苯-1,3-丙烷二酮 44.9g (0.20mol)、THF 200g, 搅拌作为均一溶液。另外,在氮气保护下,将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 个口的 500ml 圆底烧瓶中,加入四丁氧基钛 (Tetra butoxytitanium) 34.0g (0.10mol), 搅拌时,在在内温 20 ~ 68°C 的范围内将预先调制好的 1,3-二羰基化合物 THF 溶液以 1 小时滴入。此后,以 80°C 的油浴加热 2 小时加热回流。将反应液冷却到 30°C,转移至 1L 的茄形烧瓶中,用旋转蒸发仪减压浓缩,蒸馏出 THF、丁醇,得到橙黄色固体钛络合物 (a-1) 64.1g。

向其中加入 THF 350g, 溶解固体钛络合物。另外, 将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 个口的 1L 圆底烧瓶中, 预先调制的上述钛络合物 THF 溶液, 氧化铋 Bi_2O_3 (5N Plus 公司制造, varistor 等级) 5.0g 搅拌 15 分钟。接着, 搅拌时将离子交换水 14.4g (0.8mol) 在内温 25 ~ 30°C 的范围内以 30 分钟滴入, 此后, 加热在内温 55 ~ 60°C 下搅拌 5 小时。就这样一边加热搅拌一边进行减压浓缩 (最终减压度为 250mmHg) 得到馏出物 320g。在有浓缩液的烧瓶中搅拌时, 将庚烷 350g 在内温 20 ~ 35°C 的范围内以 1 小时滴入, 在该温度范围内就这样搅拌 1 小时。抽滤得到的浆液, 得到黄色湿固体, 以 50°C 的热水浴一边加热一边进行减压干燥 (减压度为 10 ~ 20mmHg) 5 小时, 得到了干燥的黄色固体 52.0g。将得到的黄色固钛化合物 (A) 的复合催化物以 ICP 发光分析装置分析, 其 Ti 含量的值为 16.8%, Bi 含量的值是 7.9%。

[0097] 【表 1-4】

表1-4 制造例	钛络合物(a-1)的制造步骤				钛化合物(A)的复合催化剂的制造步骤				钛化合物(A)的复合催化剂							
	二羧基化合物(a-11)	钛化合物(a-12)	摩尔比(a-11)/(a-12)	反应温度/反应时间	钛络合物(a-1)产量	H ₂ O	摩尔比H ₂ O/(a-1)	金属化合物(D)	其他添加物	反应溶剂	反应温度/反应时间	后处理条件	外观产量	Ti含量分析值	其他金属含量分析值	名称
21	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 142.2g (0.50mol)	1/1	(a-11) 滴下后 20~30℃ 6h	162.0g	27.0g (1.50mol)	3/1	Bi(OH) ₃ 9.0g	高岭土 5g	正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 4h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 91.2g	23.0%	Bi:7.0%	TM1
22	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g	9.0g (0.50mol)	2/1	Bi ₂ O ₃ 33.0g		正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 94.7g	12.1%	Bi:30.0%	TM2
23	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g	9.0g (0.50mol)	2/1	Bi ₂ O ₃ 33.0g	SILLITINZ86 11.5g	正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 103.0g	11.1%	Bi:26.5%	TM3
24	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g	9.0g (0.50mol)	2/1	Bi ₂ O ₃ 16.0g	SHIKKOLDIP87 11.5g	正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 87.5g	12.3%	Bi:15.9%	TM4
25	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g	9.0g (0.50mol)	2/1	Bi ₂ O ₃ 6.5g		正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 67.3g	16.0%	Bi:8.0%	TM5
26	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g	9.0g (0.50mol)	2/1		SILLITINZ86 7.5g		H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h		黄色 固体 69.9g	16.5%		TM6
27	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g	9.0g (0.50mol)	2/1	羧基 硝酸 铋 16.0g		正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 77.0g	14.5%	Bi:14.1%	TM7
28	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g	9.0g (0.50mol)	2/1	MeOCH ₂ CO ₂ BiO 16.0g		正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 77.5g	14.7%	Bi:12.9%	TM8
29	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g	9.0g (0.50mol)	2/1	Bi(acac) ₃ 16.0g		正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 76.2g	14.7%	Bi:12.5%	TM9

[0098] 【表 1-5】

表 1 一 5 制 造 例	钛化合物(a-1)的制造步骤				钛化合物(A)的复合催化剂的制造步骤				钛化合物(A)的复合催化剂							
	二羧基化合物(a-11)	钛化合物(a-12)	摩尔比(a-11)/(a-12)	反应温度/反应时间	钛化合物(a-1)产量	H ₂ O	摩尔比H ₂ O/(a-1)	金属化合物(D)	其他添加物	反应溶剂	反应温度/反应时间	后处理条件	外观产量	Ti含量分析值	其他金属含量分析值	名称
30	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g (0.50mol)	9.0g (0.50mol)	2/1	Et(OH) ₂ 16.0g		正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 78.0g	14.8%	Et:15.7%	TMP0
31	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g (0.50mol)	9.0g (0.50mol)	2/1	CH ₃ CO ₂ HIO 6.5g	SILLITINZ86 6g	正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 73.4g	15.0%	Et:5.9%	TMP1
32	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g (0.50mol)	9.0g (0.50mol)	2/1	Zn(acac) ₂ 16.0g		正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 77.5g	14.7%	Zn:5.0%	TMP2
33	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g (0.50mol)	9.0g (0.50mol)	2/1	Zn(acac) ₂ 16.0g	SILLITINZ89 4g+4g	正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 88.6g	13.4%	Zn:4.1%	TMP3
34	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g (0.50mol)	9.0g (0.50mol)	2/1	B ₂ O ₃ , 6.5g + Zn(acac) ₂ , 6.5g		正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 73.3g	15.0%	Et:7.4% Zn:1.9%	TMP4
35	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g (0.50mol)	9.0g (0.50mol)	2/1	Mg(acac) ₂ 9.0g	AEROSIL300 3g + 纤维素 3g	正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 74.1g	15.1%	Mg:0.9%	TMP5
36	2,4-戊二酮 50.0g (0.50mol)	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 1h	91.0g (0.50mol)	9.0g (0.50mol)	2/1	Ca(acac) ₂ 9.0g	AEROSIL300 3g + 纤维素 3g	正庚烷	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 5h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 76.0g	14.2%	Ca:1.4%	TMP6
37	2,4-戊二酮 40.0g(0.40mol) 	Ti(OiPr) ₄ 71.1g (0.25mol)	2/1	(a-11) 滴下后 87~90℃ 3h	97.0g (1.00mol)	18.0g (1.00mol)	4/1	B ₂ O ₃ 7.0g	SILLITINZ86 3g + 纤维素 3g	甲苯	H ₂ O 滴下后 20~30℃ 8h	正庚烷 添加 沉淀过滤	黄色 固体 81.2g	14.6%	Et:7.2%	TMP7
38	2,4-戊二酮 44.9g (0.20mol) 	Ti(OBu) ₄ 34.0g (0.10mol)	2/1	(a-11) 滴下后 70~80℃ 3h	64.1g	14.4g (0.80mol)	8/1	B ₂ O ₃ 5.0g		THF	H ₂ O 滴下后 55~60℃ 5h	浓缩后 正庚烷 滴下 沉淀过滤	黄色 固体 52.0g	16.8%	Et:7.9%	TMP8

[0099] <基体树脂 (B) 的制造>

制造例 39

在氮气保护下,将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 个口的 3L 圆底烧瓶中,加入环氧树脂「JER1004AF」(三菱化学公司制造,环氧基的当量是 896g/eq,平均分子量约

1650)1425g(环氧基换算 1.59mol)、乙二醇单丁基醚(下文中,以丁基溶纤剂来表示)406g,用 120℃油浴加热搅拌使树脂溶解。将二乙醇胺 175.5g(1.67mol)用滴液漏斗在内温 95~115℃的范围内以 1 小时滴入,用 64g 丁基溶纤剂清洗滴液漏斗。就这样在内温 115~120℃的范围内加热搅拌 16 小时。之后,搅拌时,将丁基溶纤剂 597g 以 30 分钟滴入,就这样一边搅拌一边冷却至 50℃,得到二乙醇胺加成环氧树脂丁基溶纤剂溶液 B-1(固体含量 60%)2667g。测量 B-1 的氢氧值,减去溶剂丁基溶纤剂的氢氧值,得到校正的树脂固体含量的氢氧值是 199mgKOH/g(OH 基换算 3.55mmol/g)。计算得到的胺含量为 0.63mmol/g。

[0100] 制造例 40

在氮气保护下,将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 个口的 2L 圆底烧瓶中,加入环氧树脂「jER1007」(三菱化学公司制造,环氧基的当量是 1852g/eq,平均分子量约 2900)683g(环氧基换算 0.37mol)、丁基溶纤剂 258g,用 124℃油浴加热搅拌使树脂溶解。将二乙醇胺 41.0g(0.39mol)用滴液漏斗在内温 128~131℃的范围内以 1 小时滴入,用 37g 丁基溶纤剂清洗滴液漏斗。就这样在内温 120~130℃的范围内加热搅拌 16 小时。之后,搅拌时,将丁基溶纤剂 187g 以 30 分钟滴入,就这样一边搅拌一边冷却至 50℃,得到二乙醇胺加成环氧树脂丁基溶纤剂溶液 B-2(固体含量 60%)1205g。测量 B-2 的氢氧值,减去溶剂丁基溶纤剂的氢氧值,得到校正的树脂固体含量的氢氧值是 157mgKOH/g(OH 基换算 2.80mmol/g)。计算得到的胺含量为 0.32mmol/g。

[0101] <固化剂 (C) 封闭型聚异氰酸酯的制造>

制造例 41

在氮气保护下,将具有搅拌装置、温度计、冷凝器的有 4 个口的 3L 的圆底烧瓶中,加入聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯「Sumidur44v20」(住化拜耳氨甲酸酯株式会社制造,聚异氰酸酯基含有率是 31.5%)798g(聚异氰酸酯基换算 6.0mol),一边搅拌加热到内温 95℃。停止加热,一边搅拌,将丁基溶纤剂 1063g(9.0mol)在内温 95~120℃的范围内以 2 小时滴入。此后,加热在内温 115~120℃的范围内搅拌 5 小时。此后,停止加热,取样以确认 IR 光谱中聚异氰酸酯基的吸收(2241cm⁻¹)峰消失。一边搅拌,将丁基溶纤剂 290g 以 15 分钟滴入,就这样一边搅拌一边冷却至 50℃,得到以丁基溶纤剂封闭的聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯丁基溶纤剂溶液(固体含量 70%)2150g。计算本溶液中的封闭型异氰酸酯基的含量为 2.79mmol/g。

[0102] <乳化溶液的制造>

制造例 42

将制造例 39 中得到的二乙醇胺加成环氧树脂丁基溶纤剂溶液 B-1(固体含量 60%)100g、制造例 41 得到的聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯丁基溶纤剂溶液(固体含量 70%)128g、与丁基溶纤剂 21g 充分混合,得到基体树脂 (B) 以及固化剂 (C) 的固体含量为 60%的丁基溶纤剂溶液。

在具有 TK 均质混合器 MARKII 2.5 型 (PRIMIX 公司制造) 的 3L 烧杯中,加入离子交换水 880g、醋酸 3.6g、丁基溶纤剂 13g,以 1000rpm 搅拌混合。均质混合器的转速为 12000rpm,在保持内温为 15~20℃的同时,将上述基体树脂 (B) 以及固化剂 (C) 的丁基溶纤剂溶液以 6 小时滴入,在就这样在该温度范围内搅拌 6 小时,得到 1145g 固体含量 13%的乳化溶液 1。

[0103] 制造例 43

将以制造例 40 得到的二乙醇胺加成环氧树脂丁基溶纤剂溶液 B-2(固体含量 60%)100g、以制造例 41 得到的聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯丁基溶纤剂溶液(固体含量 70%)100g、和丁基溶纤剂 17g 充分混合,制得基体树脂(B)以及固化剂(C)的固体含量为 60%丁基溶纤剂溶液。

在具有 TK 均质混合器 MARKII 2.5 型(PRIMIX 公司制)的 3L 烧杯中,加入离子交换水 770g,醋酸 2g,丁基溶纤剂 11g,以 1000rpm 搅拌混合。

均质混合器的转速为 12000rpm,在保持内温为 15 ~ 20℃的同时,将上述基体树脂(B)以及固化剂(C)的丁基溶纤剂溶液以 6 小时滴入,在就这样在该温度范围内搅拌 6 小时,得到 1000g 固体含量 13%的乳化溶液 2。

[0104] <颜料催化剂分散糊的制造>

将以制造例 39 得到的二乙醇胺加成环氧树脂丁基溶纤剂溶液 B-1(固体含量 60%)500g、醋酸 18g、离子交换水 605g、「nonionK-220」(日油株式会社制造,表面活性剂)7g 充分混合,得到颜料催化剂分散糊用溶液 1130g(固体含量 26.5%)。

[0105] 制造例 P1

在具有搅拌机的 100ml 烧瓶中,加入上述颜料分散糊用溶液 22.5g、离子交换水 5.5g、制造例 1 得到的钛化合物(A)T15.0g,搅拌混合 10 分钟。向其中加入玻璃珠(粒径 2.5mm ~ 3.5mm)60g,就这样搅拌 2 小时,过滤掉玻璃珠,得到颜料催化剂分散糊 P1。

[0106] 制造例 P2 ~ P51

将钛化合物(A)或其复合催化物的种类、量、其他的添加物的种类、量变为表 2-1 ~ 表 2-5 中所示的,按照与制造例 P1 同样的方法制得颜料催化剂分散糊 P2 ~ P51。

[0107] 比较制造例 RP1

代替本发明的钛化合物,使用三(2,4-戊二酮酸)铝(III)5.0g,按照与制造例 P1 同样的方法制得颜料催化剂分散糊 RP1。

[0108] 比较制造例 RP2

代替本发明的钛化合物,使用专利文献 5 记载的四(2,4-戊二酮酸)锆(IV)5.0g,按照与制造例 P1 同样的方法制得颜料催化剂分散糊 RP2。

[0109] 比较制造例 RP3

代替本发明的钛化合物,使用二氧化钛 TiO_2 5.0g,使用与 P1 同样的方法得到颜料催化剂分散糊 RP3。

[0110] 比较制造例 RP4

代替本发明的钛化合物,使用醋酸锌 5.0g,使用与 P1 同样的方法尝试制造颜料催化剂分散糊,但是增粘凝胶化,不能过滤。

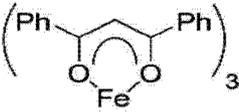
[0111] 比较制造例 RP5

代替本发明的钛化合物,使用氧化铋 Bi_2O_3 :5.0g,使用与 P1 同样的方法得到颜料催化剂分散糊 RP5。

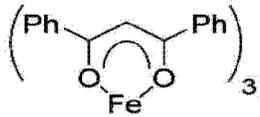
[0112] 【表 2-1】

表 2-1		颜料催化剂分散糊										
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
颜料催化剂分散糊用树脂溶液		22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
钛化合物 (A)	T1	5.0										
	T2		5.0									
	T3			5.0								
	T4				5.0							
	T5					5.0						
	T6						5.0					
	T7							5.0				
	T8								5.0			
	T9									5.0		
	T10										5.0	
	T11											5.0
离子交换水		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	

[0113] 【表 2-2】

表 2-2		颜料催化剂分散糊										
		P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22
颜料催化剂分散糊用树脂溶液		22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
钛化合物 (A)	T1								5.0			
	T2									5.0		
	T3										5.0	
	T5											5.0
	T12	5.0										
	T13		5.0									
	T14			5.0								
	T15				5.0							
	T16					5.0						
	T17						5.0					
T18							5.0					
金属化合物 (D)	Al(acac) ₃								2.6			
										1.3		
	Cu(acac) ₂										1.3	
	Bi(OH) ₃											1.3
离子交换水		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	

[0114] 【表 2-3】

表 2-3		颜料催化剂分散糊										
		P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29	P30	P31	P32	P33
颜料催化剂分散糊用树脂溶液		22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
钛 化合物 (A)	T 1			5.0								
	T 2				5.0	2.5						
	T 3											
	T 5											
	T 1 3	5.0										
	T 1 4		5.0			2.5						
	T 1 9						5.0					
	T 2 0							5.0	3.3	4.0	4.0	4.0
金属 化合物 (D)						0.6						
	Bi ₂ O ₃	1.3	1.3	1.3	1.3	0.7			1.7			
	碱性硝酸铋									1.0		
	MeOCH ₂ CO ₂ BiO										1.0	
	Bi(acac)O											1.0
离子交换水		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

[0115] 【表 2-4】

表 2-4		颜料催化剂分散糊								
		P34	P35	P36	P37	P38	P39	P40	P41	P42
颜料催化剂分散糊用树脂溶液		22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
钛 化合物(A)的 复合催化剂	TM1	5.0								
	TM2		5.0							
	TM3			5.0						
	TM4				5.0					
	TM5					5.0				
	TM6						5.0			
	TM7							5.0		
	TM8								5.0	
	TM9									5.0
离子交换水		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

[0116] 【表 2-5】

表 2-5		颜料催化剂分散糊								
		P43	P44	P45	P46	P47	P48	P49	P50	P51
颜料催化剂分散糊用树脂溶液		22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
钛化合物(A)的复合催化剂	TM10	5.0								
	TM11		5.0							
	TM12			5.0						
	TM13				5.0					
	TM14					5.0				
	TM15						5.0			
	TM16							5.0		
	TM17								5.0	
	TM18									5.0
离子交换水		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

[0117] 【表 2-6】

表 2-6		颜料催化剂分散糊			
		RP1	RP2	RP3	RP5
颜料催化剂分散糊用树脂溶液		22.5	22.5	22.5	22.5
金属化合物(D)	Al(acac) ₃	5.0			
	Bi ₂ O ₃				5.0
比较用化合物	Zr(acac) ₄		5.0		
比较用钛化合物	TiO ₂			5.0	
离子交换水		5.5	5.5	5.5	5.5

[0118] <电沉积涂料组合物的制造 1：通过混合乳化溶液和颜料催化剂分散糊进行制造>

实施例 1 ~ 32 及 34 ~ 57 及比较例 1 ~ 6 及 8

将如表 3-1 ~ 表 3-7 所示的乳化溶液、颜料催化剂分散糊按照如表 3-1 ~ 表 3-7 中所示的比例（质量份）混合，通过混合分散表示制造电沉积涂料组合物。

[0119] <电沉积涂料组合物的制造 2：通过乳化溶液和催化化合物的一次性混合进行制造>

实施例 33

将表 3-4 中所示的乳化溶液、钛化合物 (A) T13 按照表 3-4 中所示的比例（质量份）混合，通过混合分散制造电沉积涂料组合物。

[0120] 比较例 7

将表 3-7 中所示的乳化溶液，和代替本发明钛化合物的醋酸锌，按照表 3-7 所示比例（质量份）混合，通过混合分散制造电沉积涂料组合物。

[0121] <电沉积涂布、固化性确认试验>

在以实施例 1 ~ 57 及比较例 1 ~ 8 制得的电沉积涂料组合物中，浸润以「PalbondL3080」（日本 PARKERIZING 公司制造，磷酸锌处理剂）化学转化处理过的

0.8x70x150mm 的冷轧钢板（日本 Testpanel 公司制造的标准试验板，（社）日本防锈技术协会认定品），将其作为阴极进行电沉积涂布，共有 12 个试验板被涂布。电沉积条件是电压 300v，通电 15 秒，在电沉积槽内涂料的温度为 20 ~ 30℃。被电沉积涂布的涂膜用离子交换水清洗风干 6 小时。此后，将用吉尔恒温箱（Espec 制，GPHH-202 型）将试验板进行加热烘培。烘培的条件是 180℃ /20 分钟，170℃ /20 分钟，160℃ /20 分钟，150℃ /20 分钟，各条件均实施在 3 块试验板上。干燥的涂膜的膜厚约 20 μm。

针对得到的各电沉积涂膜，以浸于甲基异丁酮的纱布，加以 2kg/cm³ 的压力擦 30 次，目测判断外观，按照以下的基准评估涂膜的固化性。结果如表 3-1 ~ 表 3-7 所示。

◎：完全没有变化

○：涂膜表面的光泽降低

△：由于涂膜溶解物，纱布上明显着色，并且涂膜表面有伤痕

X：涂膜溶解，试验板基底露出

[0122] 另外表 3-1 ~ 表 3-7 及表 4 中，「钛化合物含有%」表示的是：相对于电沉积涂料组合物中的基体树脂 (B) 以及固化剂 (C) 的封闭型聚异氰酸酯的总固体含量，钛化合物 (A) 以及比较钛化合物的质量%。「其他金属化合物含有%」表示：相对于电沉积涂料组合物中的基体树脂 (B) 以及固化剂 (C) 的封闭型聚异氰酸酯的总固体含量，金属化合物 (D) 的质量%。另外，使用钛化合物 (A) 的复合催化剂时，通过 ICP 发光分析，得到复合催化剂中的钛元素含量值 (%)、其他金属元素含量值 (%)，根据这些分析值和复合催化剂的产量，算出复合催化剂中对应的钛化合物 (A) 的含量、其他金属化合物的含量。根据算出的钛化合物 (A)、其他金属化合物 (D) 的值，算出电沉积涂料组合物中的基体树脂 (B) 以及固化剂 (C) 封闭型聚异氰酸酯的总固体含量的质量%。

[0123] 【表 3-1】

表 3-1		实施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
乳化溶液 1		250	250	250	250	250	250	250	250	250	
乳化溶液 2											250
颜料催化剂 分散糊	P1	4.3	10.7								
	P2			1.1	4.3	8.6					
	P3						4.3				
	P4							4.3			
	P5								4.3		
	P6									4.3	
	P7										4.3
钛化合物 (A)		T1	T1	T2	T2	T2	T3	T4	T5	T6	T7
钛化合物含有%		2.0	4.7	0.5	2.0	3.8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
固化试验	180℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	170℃	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	160℃	○	◎	X	◎	◎	○	○	○	△	△
	150℃	X	◎	X	△	◎	X	X	X	X	X

[0124] 【表 3-2】

表 3-2		实施例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
乳化溶液 1								250	250	250	250
乳化溶液 2		250	250	250	250	250	250				
颜料催化剂 分散糊	P8	4.3									
	P9		4.3								
	P10			4.3							
	P11				4.3						
	P12					4.3					
	P13						4.3	4.3			
	P14								4.3		
	P15									4.3	
	P16										4.3
钛化合物 (A)		T8	T9	T10	T11	T12	T13	T13	T14	T15	T16
钛化合物含有%		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
固化试验	180°C	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	170°C	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	160°C	△	△	△	△	△	◎	◎	○	△	△
	150°C	X	X	X	X	X	○	△	△	X	X

[0125] 【表 3-3】

表 3-3		实施例									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
乳化溶液 1		250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
颜料催化剂分散糊	P17	4.3									
	P18		4.3								
	P19			4.5							
	P20				4.5						
	P21					4.5					
	P22						4.5				
	P23							4.5			
	P24								4.5		
	P25									4.5	
	P26										4.5
钛化合物 (A)		T17	T18	T1	T2	T3	T5	T13	T14	T1	T2
金属化合物(D)的金属				Al	Fe	Cu	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
钛化合物含有%		2.0	2.0	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
其他金属化合物含有%				1.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
固化试验	180℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	170℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	160℃	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	150℃	△	X	△	○	△	△	◎	○	○	◎

[0126] 【表 3-4】

表 3-4		实施例								
		31	32	33	34	35	36	37	38	39
乳化溶液 1		250	125	250	250	250	250	250	250	250
乳化溶液 2			125							
颜料催化剂分散糊	P20		2.2							
	P25		2.3							
	P27	4.5								
	P28				5.5					
	P29					5.5				
	P30						5.5			
	P31							5.5		
	P32								5.5	
	P33									5.5
钛化合物 (A) T13				0.65						
钛化合物 (A)		T2+T14	T2+T1	T13	T19	T20	T20	T20	T20	T20
金属化合物 (D)的金属		Fe+Bi	Fe+Bi				Bi	Bi	Bi	Bi
钛化合物含有%		2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	1.7	2.0	2.0	2.0
其他金属化合物含有%		0.5	0.5				0.8	0.5	0.5	0.5
固化试验	180℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	170℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	160℃	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
	150℃	◎	◎	X	△	○	◎	○	○	◎

[0127] 【表 3-5】

表 3-5		实施例								
		40	41	42	43	44	45	46	47	48
乳化溶液 1		250	250	250	250	250	250	250	250	250
颜料催化剂 分散 糊	P34	5.5								
	P35		5.5							
	P36			5.5						
	P37				5.5					
	P38					5.5				
	P39						5.5			
	P40							5.5		
	P41								5.5	
	P42									5.5
钛化合物(A)的复合催化剂		TM1	TM2	TM3	TM4	TM5	TM6	TM7	TM8	TM9
金属化合物 (D)的金属		Bi	Bi	Bi	Bi	Bi		Bi	Bi	Bi
钛化合物含有%		2.1	1.7	1.5	1.8	2.3	2.3	2.0	2.0	2.0
其他金属化合物含有%		0.3	0.8	0.8	0.5	0.2		0.5	0.5	0.5
固化试验	180℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	170℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	160℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	150℃	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎

[0128] 【表 3-6】

表 3-6		实施例								
		49	50	51	52	53	54	55	56	57
乳化溶液 1		250	250	250	250	250	250	250	250	250
颜料催化剂分散糊	P43	5.5								
	P44		5.5							
	P45			5.5						
	P46				5.5					
	P47					5.5				
	P48						5.5			
	P49							5.5		
	P50								5.5	
	P51									5.5
钛化合物(A)的复合催化剂		TM10	TM11	TM12	TM13	TM14	TM15	TM16	TM17	TM18
金属化合物 (D)的金属		Bi	Bi	Zn	Zn	Bi+Zn	Mg	Ca	Bi	Bi
钛化合物含有%		2.0	2.1	2.0	1.8	2.1	2.0	2.0	2.1	2.3
其他金属化合物含有%		0.5	0.2	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2
固化试验	180℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	170℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	160℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	150℃	◎	○	○	○	◎	△	△	○	△

[0129] 【表 3-7】

表 3-7		比较例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
乳化溶液 1		250	250	250	250	250	250	250	250
颜料催化剂分散糊	RP1	Al(acac) ₃	4.3	10.7					
	RP2	Zr(acac) ₄			4.3	10.7			
	RP3	TiO ₂					4.3	10.7	
	RP5	Bi ₂ O ₃							5.5
比较用化合物 醋酸锌									0.65
钛化合物含有%						2.0	4.7		
其他金属化合物含有%		2.0	4.7	2.0	4.7			2.0	2.5
固化试验	180℃	X	△	X	△	X	X	○	◎
	170℃	X	X	X	X	X	X	△	○
	160℃	X	X	X	X	X	X	X	X
	150℃	X	X	X	X	X	X	X	X

[0130] <颜料催化剂分散糊中的催化稳定性试验>

将制造例 P2, P23, P26, P27 制得的颜料催化剂分散糊放入玻璃制的样品瓶中塞严,在

用 40℃ 恒温槽保存 30 天。全部样品的外观没有变化。使用这些糊, 将与实施例 5, 实施例 27, 实施例 30, 实施例 31 相同的样条件制造电沉积涂料组合物, 对上述电沉积涂布进行第 2 次固化性确认试验。结果如表 4 所示。在固化性确认试验中, 第 1 次、第 2 次没有区别, 含有本发明的钛化合物的颜料催化剂分散糊在上述期间稳定, 在电沉积涂布中, 发挥出与第 1 次同样的高固化催化性能。

【表 4】

表 4		实施例			
		58	59	60	61
乳化溶液 1		250	250	250	250
颜料催化剂分散糊	P2 (40℃、30 天保存后)	8.6			
	P23 (40℃、30 天保存后)		4.5		
	P26 (40℃、30 天保存后)			4.5	
	P27 (40℃、30 天保存后)				4.5
钛化合物 (A)		T2	T13	T2	T2+T14
金属化合物 (D) 的金属				Bi	Fe+Bi
钛化合物含有%		3.8	2.0	2.0	2.0
其他金属化合物含有%			0.5	0.5	0.5
固化试验	180℃	◎	◎	◎	◎
	170℃	◎	◎	◎	◎
	160℃	◎	◎	◎	◎
	150℃	◎	◎	◎	◎

[0131] < 颜料催化剂分散糊中的催化稳定性试验 2 >

将颜料催化剂分散糊 P35, P36, P30, RP5 放入玻璃制样品瓶塞严, 在 35℃ 恒温槽中保存 10 天, 30 天, 60 天, 确认了经过各期间后的糊的再分散性及粘度的变化。用以下的基准判断再分散性。粘度的测定如下: 使用 E 型粘度计, 圆锥角 1° 34'、圆锥半径 2.4cm, 转速 5rpm, 测量温度为 25℃。另外, 保存样品的粘度, 摇晃混合使其分散后再进行测量。

[0132] (再分散性的判断基准)

◎: 震荡 1 分钟的话, 回到试验初期的外观。

○: 震荡 2 分钟的话, 回到试验初期的外观。

△: 震荡 5 分钟的话, 回到试验初期的外观。

X: 增粘固化。

[0133] 接着, 使用保存 60 天的颜料催化剂分散糊 P35, P36, P30, RP5, 以与实施例 41, 实施例 42, 实施例 36 相同的条件制造电沉积涂料组合物, 进行了上述电沉积涂布固化性确认试验。结果如表 5 ~ 表 7 所示。

[0134] 【表 5】

表 5		再分散性		
		10 日后	30 日后	60 日后
颜料催化剂分散糊				
P35	钛化合物(A)的复合催化剂 TM2	◎	○	○
P36	钛化合物(A)的复合催化剂 TM3	◎	◎	◎
P30	钛化合物(A)T20 和 Bi ₂ O ₃ 混合	○	△	△
RP5	Bi ₂ O ₃	X		

[0135] 【表 6】

表 6		粘度(mPa·S)			
		配制时	10 日后	30 日后	60 日后
颜料催化剂分散糊					
P35	钛化合物(A)的复合催化剂 TM2	12	12	14	13
P36	钛化合物(A)的复合催化剂 TM3	13	13	13	13
P30	钛化合物(A)T20 和 Bi ₂ O ₃ 混合	13	18	42	85
RP5	Bi ₂ O ₃	15	不能测定		

[0136] 【表 7】

表 7				
		62	63	64
乳化溶液 1		250	250	250
	P35 (35°C、60 天保存后)	5.5		
	P36 (35°C、60 天保存后)		5.5	
	P30 (35°C、60 天保存后)			5.5
钛化合物 (A)		T20	T20	T20
金属化合物 (D)的金属		Bi	Bi	Bi
钛化合物含有%		1.7	1.5	2.0
其他金属化合物含有%		0.8	0.8	0.5
固化试验	180°C	◎	◎	◎
	170°C	◎	◎	◎
	160°C	◎	◎	○
	150°C	◎	◎	△

[0137] 从表 5 ~ 表 6 结果,可以发现:

- (1) P36,其糊再分散性最好,没有粘度变化。
- (2) P35,其糊再分散性比 P36 稍差,没有粘度化。
- (3) P30,其糊再分散性比 P36, P35 稍差,且粘度上升。
- (4) RP5,增粘凝胶化,最终固化。

[0138] 得到这样的结果的原因,不太清楚,不过推测是如下机制。

RP5 中,糊中的醋酸通过与 Bi_2O_3 反应,发生凝胶化。

P30 中,水解得到钛化合物 (A) 后,因为钛化合物 (A) 和 Bi_2O_3 单纯地混合, Bi_2O_3 露出,糊中的醋酸与 Bi_2O_3 产生一些反应,其结果导致了再分散性的降低及粘度上升。

与此相对,P36 及 P35,因为在 Bi_2O_3 存在下钛络合物被水解, Bi_2O_3 表面以钛化合物涂层,其结果是 Bi_2O_3 与糊中的醋酸的接触被阻碍,抑制了不良反应,可以保持长期的、稳定的分散状态。

并且,在 P36 中,在分散性填充剂的 SILLITIN 的存在下水解钛络合物,通过所述填充剂的作用,再分散性得到进一步提高。

[0139] 因为这样的原因,P36 及 P35 中,在 35°C 下经过了 60 天粘度不变,如表 7 所示,使用它们的电沉积涂布固化试验的结果也显示了:与保存稳定性试验前一样的良好结果。另一方面,P30,因为在 35°C 下经过 60 天后的粘度稍微上升,糊的物理性质变化,所以使用它们的电沉积涂布固化试验的结果也显示了:与保存稳定性试验前相比,稍微降低。