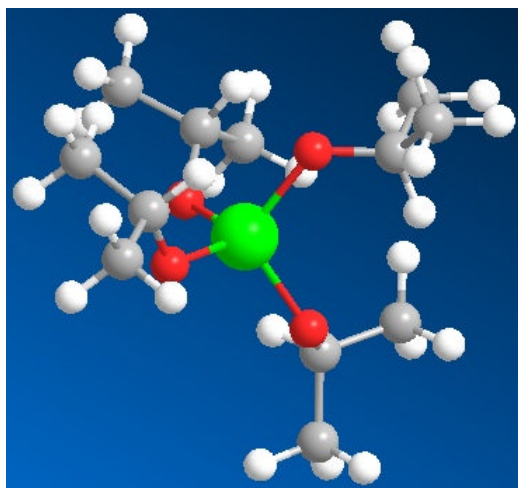


## 第3回マツモト技術講演会

# 有機金属化合物の特長と 触媒への応用



平成23年2月22日



研究グループ 研究員  
橋本 隆治

## 【講演内容】

1. はじめに マツモトグループ紹介
2. 製品紹介
3. オルガチックス製品の触媒への応用
  - 3-1. ポリウレタン化触媒
    - 3-1-1. ポリオール、イソシアネートの種類と触媒活性
    - 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性
  - 3-2. エステル化触媒
  - 3-3. シリコーンRTV硬化触媒（脱アルコール型）
4. マツモトグループからの提案
5. マツモトグループが目指すもの

# 1. はじめに マツモトグループ紹介

(株) マツモト交商

資本金：3,000万円

従業員：50名

本社：東京都中央区日本橋

大阪支店：大阪市北区梅田

営業担当

マツモトファインケミカル(株)

資本金：2,000万円

従業員：34名

本社：千葉県市川市

製造・製品開発担当

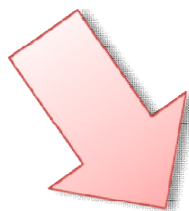
江戸時代に創業された  
歴史ある商社  
現在は、化粧品原料の販売と  
有機金属化合物の販売がメイン

チタンとジルコニウムをコア  
ビジネスとした、  
有機金属化合物の専門メーカー  
顧客ニーズ対応開発型の企業

お客様のニーズに即した製品・環境に優しい製品の  
開発を目指す

(株) マツモト交商  
化成部

マツモトファインケミカル(株)



平成23年4月1日 統合

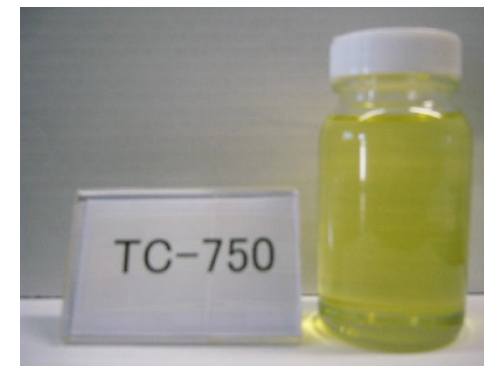
製販一体化体制

マツモトファインケミカル(株)

これまで以上にお客様のご要望に素早くお答え致します！

## 2. 製品紹介

### 【有機チタン化合物】

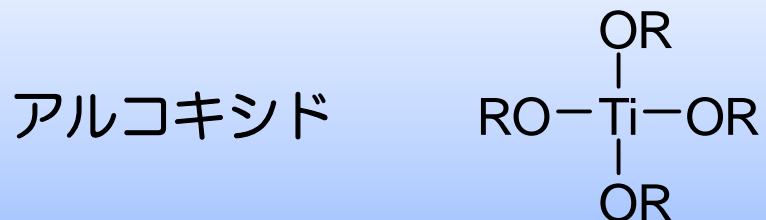


### 【有機ジルコニウム化合物】

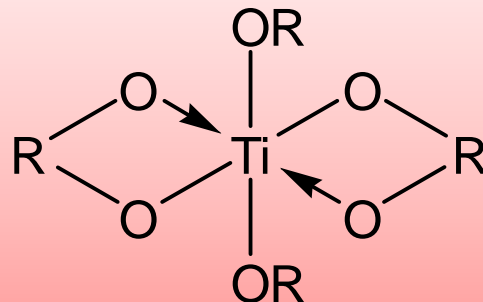


ほとんどの製品が液状

## 【有機チタン化合物の構造】

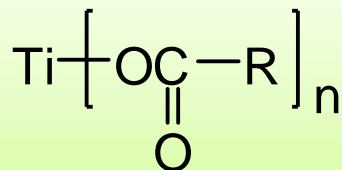


キレート



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

アシレート



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：当社オルガチックシリーズ】

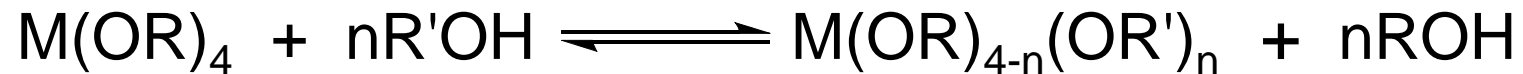
分類	製品名	官能基／配位子	用途
アルコキシド	TA-10	イソプロポキシド	<ul style="list-style-type: none"> <li>・エステル化触媒</li> <li>・ポリオレフィン重合触媒</li> <li>・絶縁ワニス架橋剤</li> <li>・無機塗料用バインダー</li> <li>・酸化チタン膜形成剤</li> <li>・セラミックス焼結剤</li> </ul>
	TA-25	ノルマルブトキシド	
	TA-22	ノルマルブトキシド	
	TA-30	2-エチルヘキソキシド	
溶剤系 キレート	TC-100	アセチルアセトネート	<ul style="list-style-type: none"> <li>・印刷インキ用架橋剤</li> <li>・溶剤系樹脂の密着性向上</li> <li>・塗料用ドライヤー</li> <li>・表面処理剤</li> <li>・触媒（シリコーン硬化、ウレタン化等）</li> </ul>
	TC-401	アセチルアセトネート	
	TC-200	オクチレングリコレート	
	TC-750	エチルアセトアセテート	
水系 キレート	TC-400	トリエタノールアミネート	<ul style="list-style-type: none"> <li>・水系架橋剤</li> <li>・PVA樹脂耐水化剤</li> <li>・水系樹脂と金属の密着性向上剤</li> <li>・酸化チタン膜形成剤</li> <li>・水系分散剤</li> </ul>
	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	
アシレート	TPHS	ステアレート	<ul style="list-style-type: none"> <li>・撥水剤</li> <li>・分散剤</li> </ul>

## 【有機ジルコニウム化合物： 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
アルコキシド	ZA-45	ノルマルプロポキシド	<ul style="list-style-type: none"> <li>・エステル化触媒</li> <li>・ポリオレフィン重合触媒</li> <li>・酸化ジルコニウム膜形成剤</li> <li>・セラミックス焼結剤</li> </ul>
	ZA-65	ノルマルブトキシド	
キレート	ZC-150	アセチルアセトネート	<ul style="list-style-type: none"> <li>・白色インキ、塗料用架橋剤</li> <li>・カップリング剤</li> <li>・触媒(シリコーン硬化、 ウレタン化等)</li> <li>・溶剤系樹脂の密着性向上</li> </ul>
	ZC-540	アセチルアセトネート	
	ZC-580	エチルアセトアセテート	
	ZC-700	アセチルアセトネート	
溶剤系 アシレート	ZB-320	ステアレート	<ul style="list-style-type: none"> <li>・撥水剤</li> <li>・カップリング剤</li> </ul>
水系 アシレート	ZB-126	塩化ジルコニウム +アミノカルボン酸	<ul style="list-style-type: none"> <li>・水系架橋剤</li> <li>・PVA樹脂架橋剤</li> </ul>

## 【オルガチックスの基本的反応】

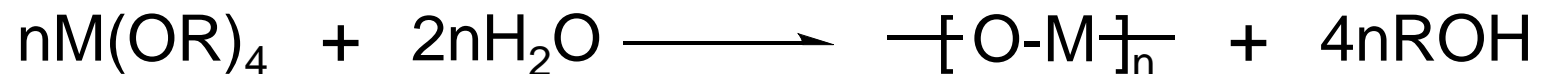
### ◆アルコール交換反応



M : Ti , Zr

- ・ 反応は基本的には平衡反応
- ・ R'が高分子鎖の場合は架橋反応

### ◆加水分解反応



M : Ti , Zr

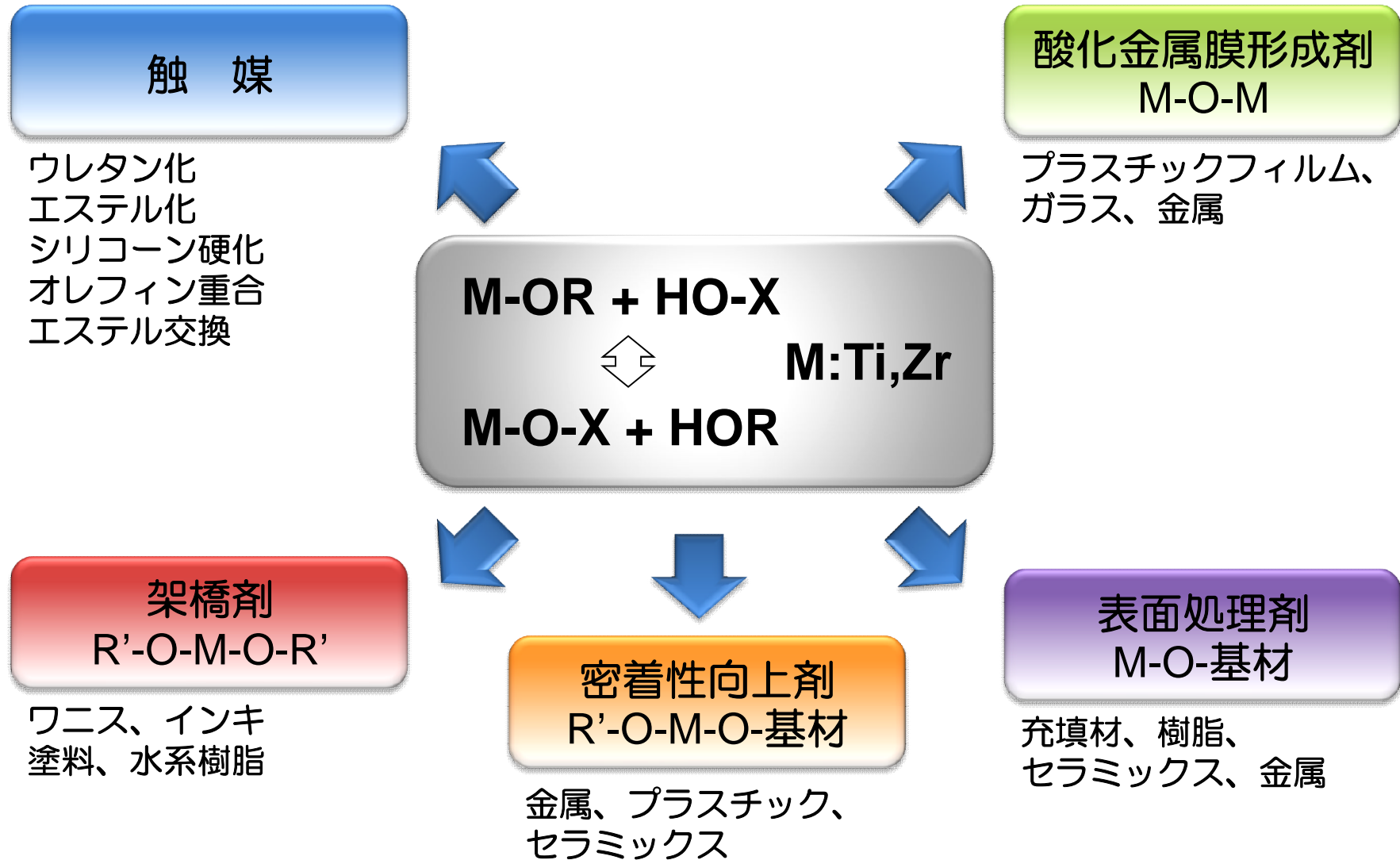
- ・ 反応は不可逆反応

※加水分解時の反応速度

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 :  $7 \times 10^{-4}$ 以上 (L/mol · sec)

# 【オルガチックスの機能・用途】



## 【講演内容】

1. はじめに マツモトグループ紹介
2. 製品紹介
3. オルガチックス製品の触媒への応用
  - 3-1. ポリウレタン化触媒
    - 3-1-1. ポリオール、イソシアネートの種類と触媒活性
    - 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性
  - 3-2. エステル化触媒
  - 3-3. シリコーンRTV硬化触媒（脱アルコール型）
4. マツモトグループからの提案
5. マツモトグループが目指すもの

### 3.オルガチックス製品の触媒への応用

なぜ今触媒か？

エステル化、シリコーン硬化、ウレタン化・・・等  
触媒として汎用的に有機スズ化合物を使用

しかし、有機スズ化合物は・・・

- ・ REACH規制、ロッテルダム条約等の規制
- ・ ジブチルスズ化合物、 ジオクチルスズ化合物の  
使用制限（特に国内の家電メーカー等）
- ・ トリブチルスズ：内分泌攪乱物質（環境ホルモン）

オルガチックスは・・・

☆ロッテルダム条約などの制約を受けない

☆有機スズ化合物と比較して、環境への負荷が小さい  
オルガチックスの分解物：

酸化チタン、酸化ジルコニウム



★有機スズ化合物の代替触媒として期待されている

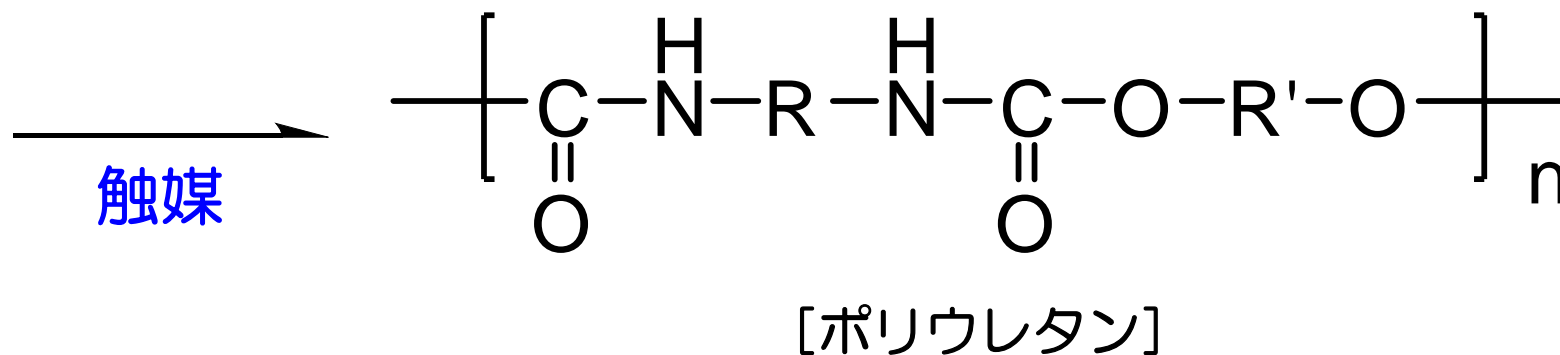
様々な反応における触媒があるが、本講演では、

- ・ ポリウレタン化触媒
- ・ エステル化触媒
- ・ シリコーン硬化触媒

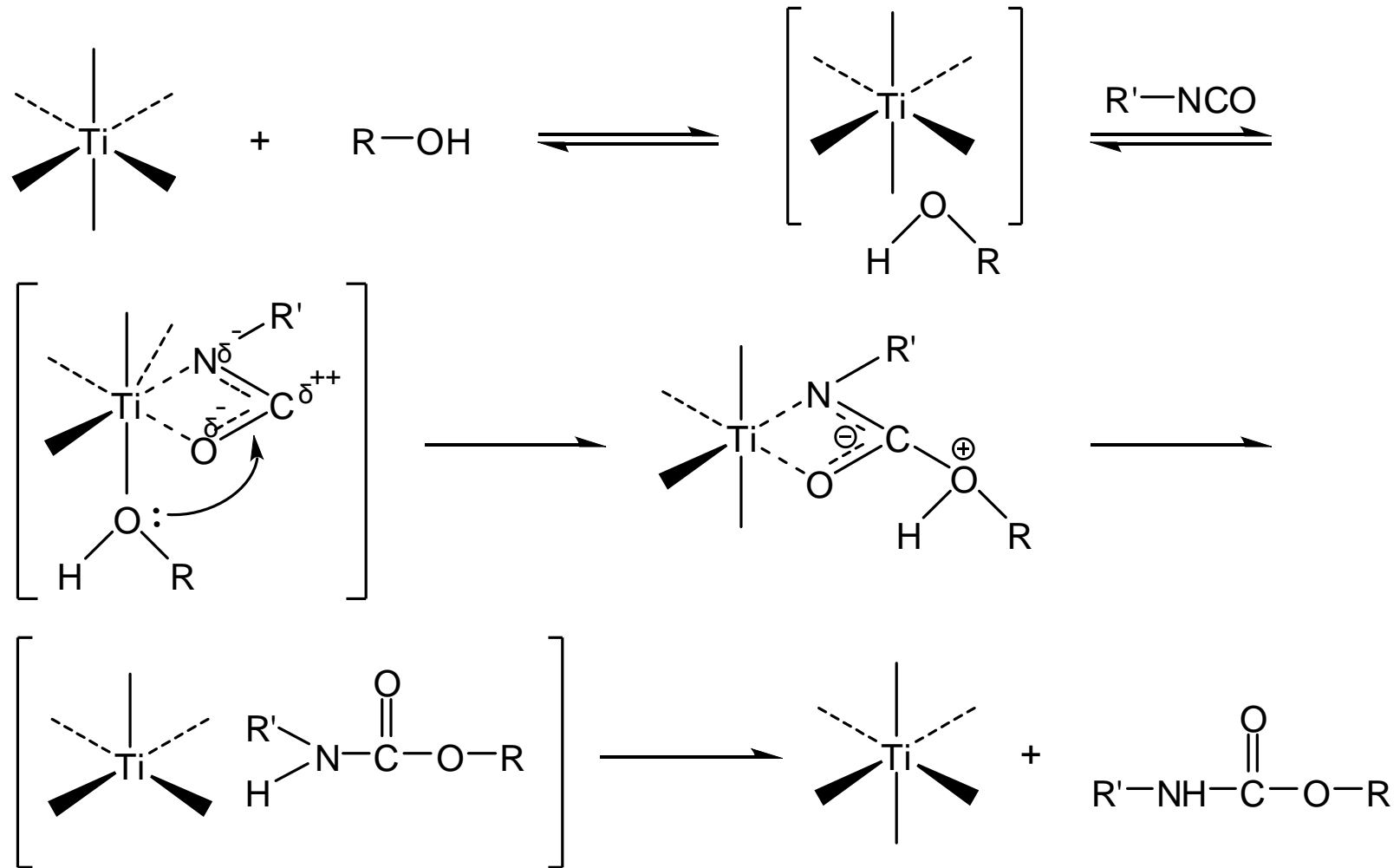
特にポリウレタン化触媒について、最新の検討内容を報告する

## 3-1. ポリウレタン化触媒

### 【ポリウレタン化の反応】



## 【触媒機構】



アルコール、イソシアネートがチタンに配位することで反応が進行

## 【オルガチックスを用いた触媒性能】

### 触媒性能の評価基準

簡易的方法として、触媒添加後の「**ゲル化時間**」を採用

### 具体的な方法

- ①ポリオール、イソシアネート、オルガチックスをガラス瓶中で混合（OH/NCO=1.0 モル比）
- ②室温下にて静置し、ゲル化するまでの時間を測定

## 【評価に用いた原料】

### ◆ポリオール

ポリエーテルポリオール：分子量1000  
ポリプロピレングリコール（PPG）

ポリエステルポリオール：分子量1000  
アジピン酸-ジエチレングリコール

\*ポリエステルポリオールに対し、7wt%のトルエンを添加

### ◆イソシアネート

芳香族系 トリレンジイソシアネート（TDI）

脂肪族系 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）

## ◆触媒

製品名	化学名	含有溶剤
TA-25	チタンテトラノルマルブトキシド	—
TA-30	チタンテトラ-2-エチルヘキソキシド	—
TC-401	チタンテトラアセチルアセトネート	2-プロパノール
TC-750	チタンジイソプロポキシ ビス (エチルアセトアセテート)	2-プロパノール

TA…チタンアルコキシド

TC…チタンキレート

製品名	化学名	含有溶剤
ZA-65	ジルコニウムテトラノルマルブトキシド	1-ブタノール
ZC-580	ジルコニウムジブトキシ ビス (エチルアセトアセテート)	1-ブタノール
ZC-700	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	トルエン、 メタノール
ZC-150*	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	—
比較対象 ジブチルスズジラウレート (DBTDL)		

ZA…ジルコニウムアルコキシド

ZC…ジルコニウムキレート

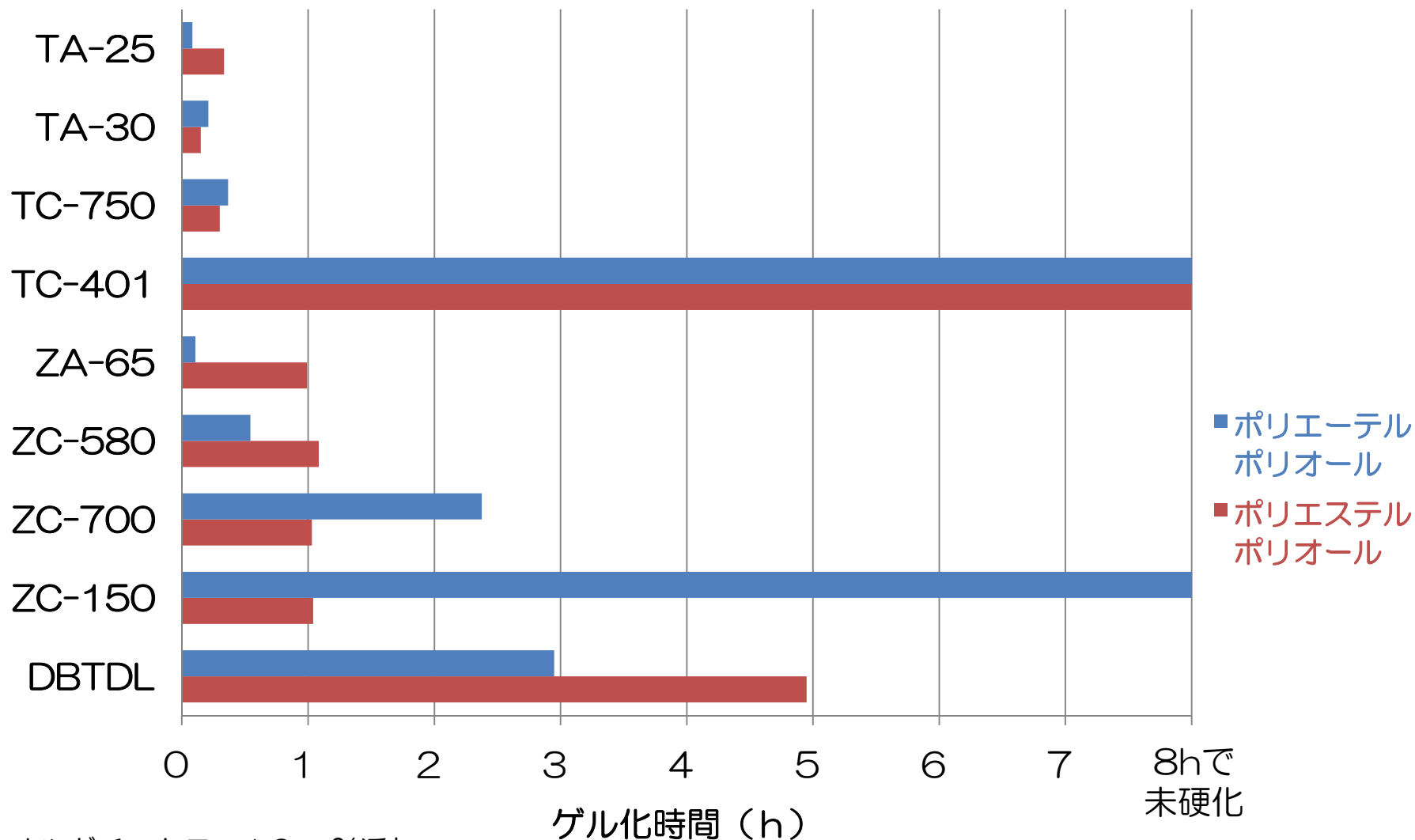
※ZC-150：トルエンに溶解させて使用（6wt%）

## 【講演内容】

1. はじめに マツモトグループ紹介
2. 製品紹介
3. オルガチックス製品の触媒への応用
  - 3-1. ポリウレタン化触媒
    - 3-1-1. ポリオール、イソシアネートの種類と触媒活性
    - 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性
  - 3-2. エステル化触媒
  - 3-3. シリコーンRTV硬化触媒（脱アルコール型）
4. マツモトグループからの提案
5. マツモトグループが目指すもの

### 3-1-1. ポリオール、イソシアネートの種類と触媒活性

TDI系におけるポリオールの種類と触媒活性

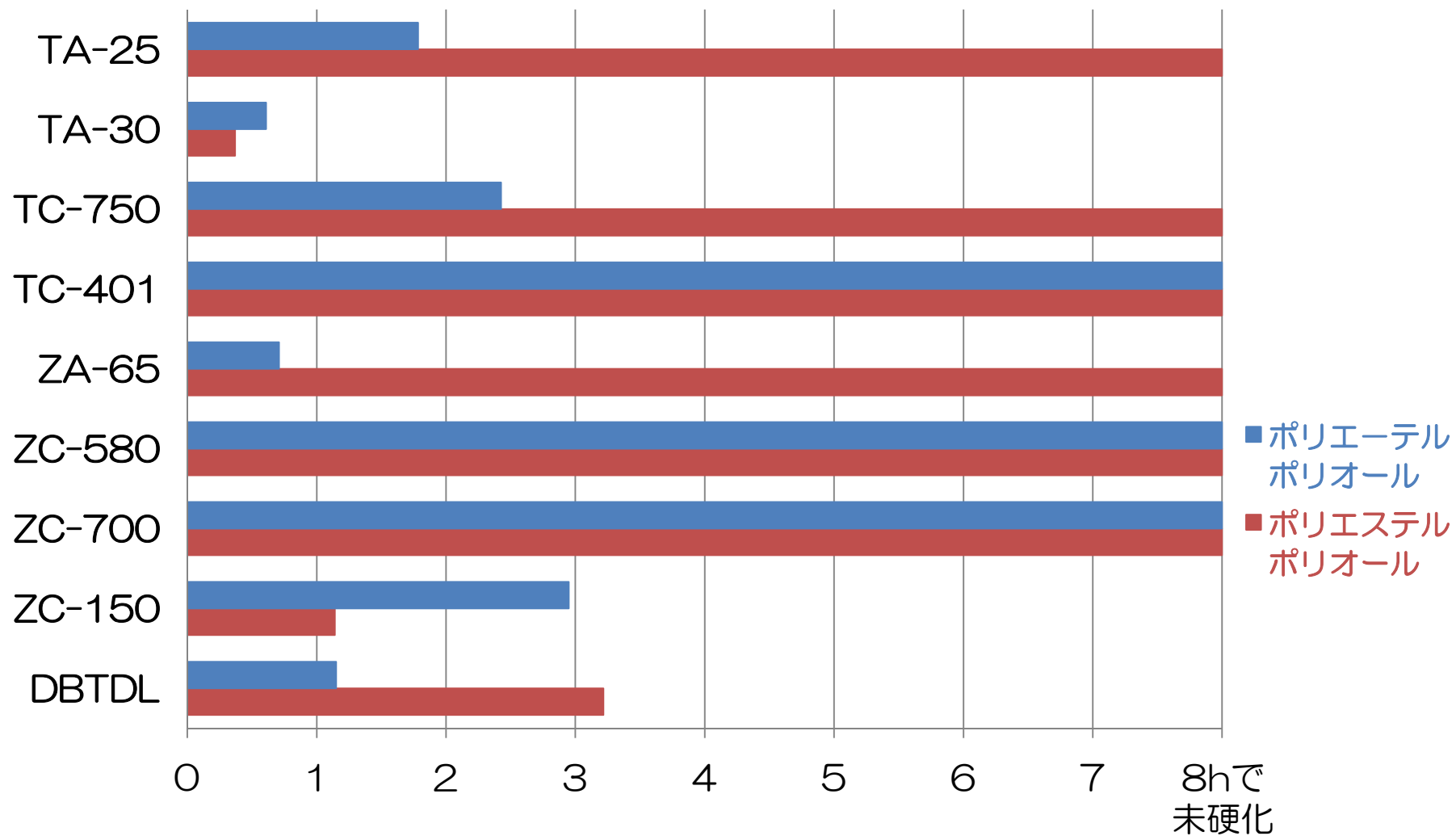


オルガチックス 1.0wt%添加  
DBTDL 0.1wt%添加

## 【TDI系におけるポリオールの種類と触媒活性】

<p>ポリエーテル ポリオール</p>	<p>アルコール &gt; キレート エチルアセトアセテート &gt; アセチルアセトナート</p>
<p>ポリエステル ポリオール</p>	<p>有機チタン化合物： アルコール &gt; キレート エチルアセトアセテート &gt; アセチルアセトナート</p> <p>有機ジルコニウム化合物： アルコール ≡ キレート エチルアセトアセテート ≡ アセチルアセトナート</p>

## HDI系におけるポリオールの種類と触媒活性



オルガチックス 1.0wt%添加  
DBTDL 0.1wt%添加

## 【HDI系におけるポリオールの種類と触媒活性】

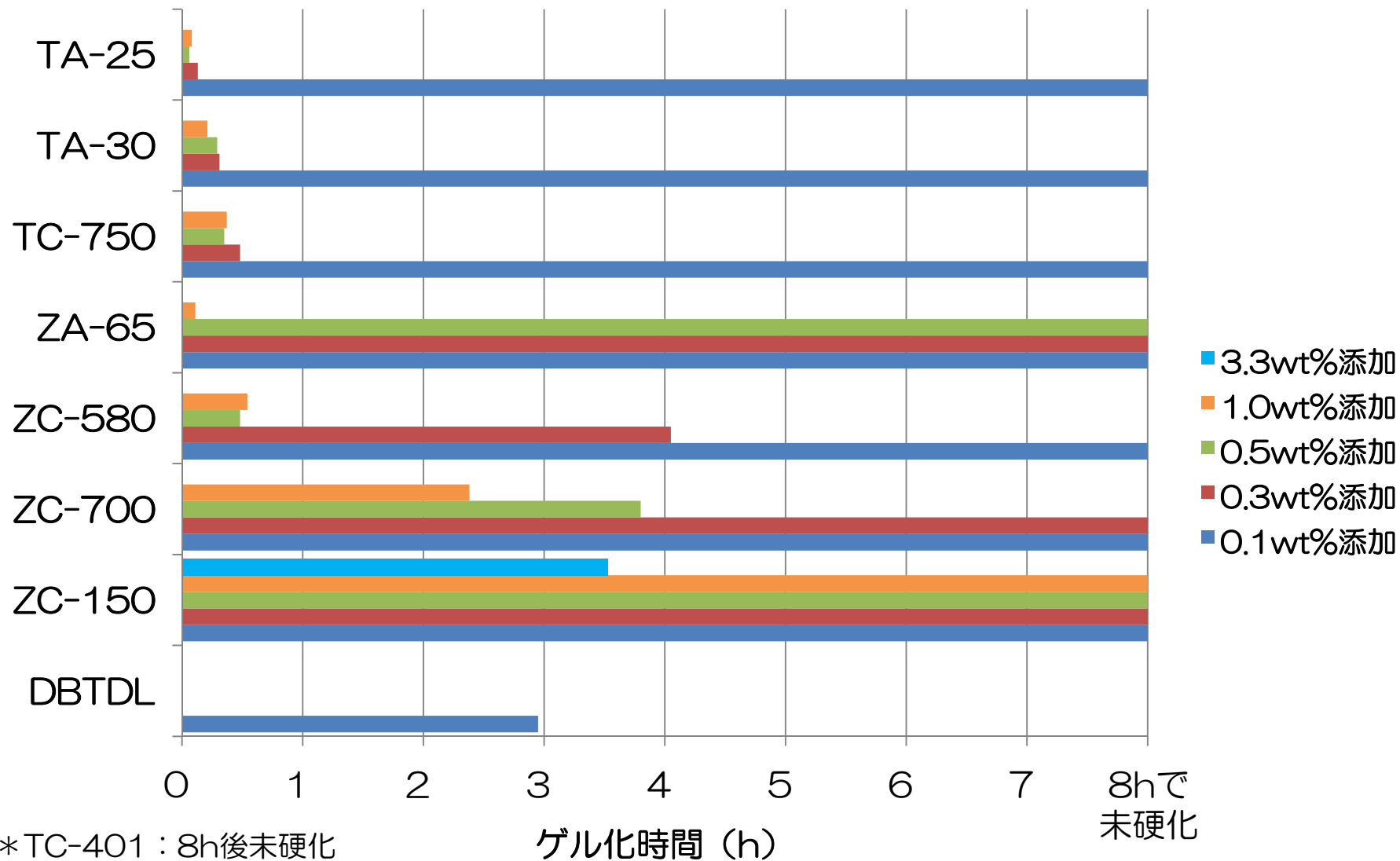
<p>ポリエーテル ポリオール</p>	<p>有機チタン化合物：  <span style="color: blue;">アルコキシド</span> &gt; キレート  <span style="color: blue;">エチルアセトアセテート</span> &gt; <span style="color: blue;">アセチルアセトネート</span></p> <p>有機ジルコニウム化合物：  <span style="color: blue;">アルコキシド</span> &gt; キレート  エチルアセトアセテート &lt; <span style="color: blue;">アセチルアセトネート</span></p>
<p>ポリエステル ポリオール</p>	<p>有機チタン化合物：  <span style="color: blue;">アルコキシド</span> &gt; キレート</p> <p>有機ジルコニウム化合物：  アルコキシド &lt; <span style="color: blue;">キレート</span></p>

## 【講演内容】

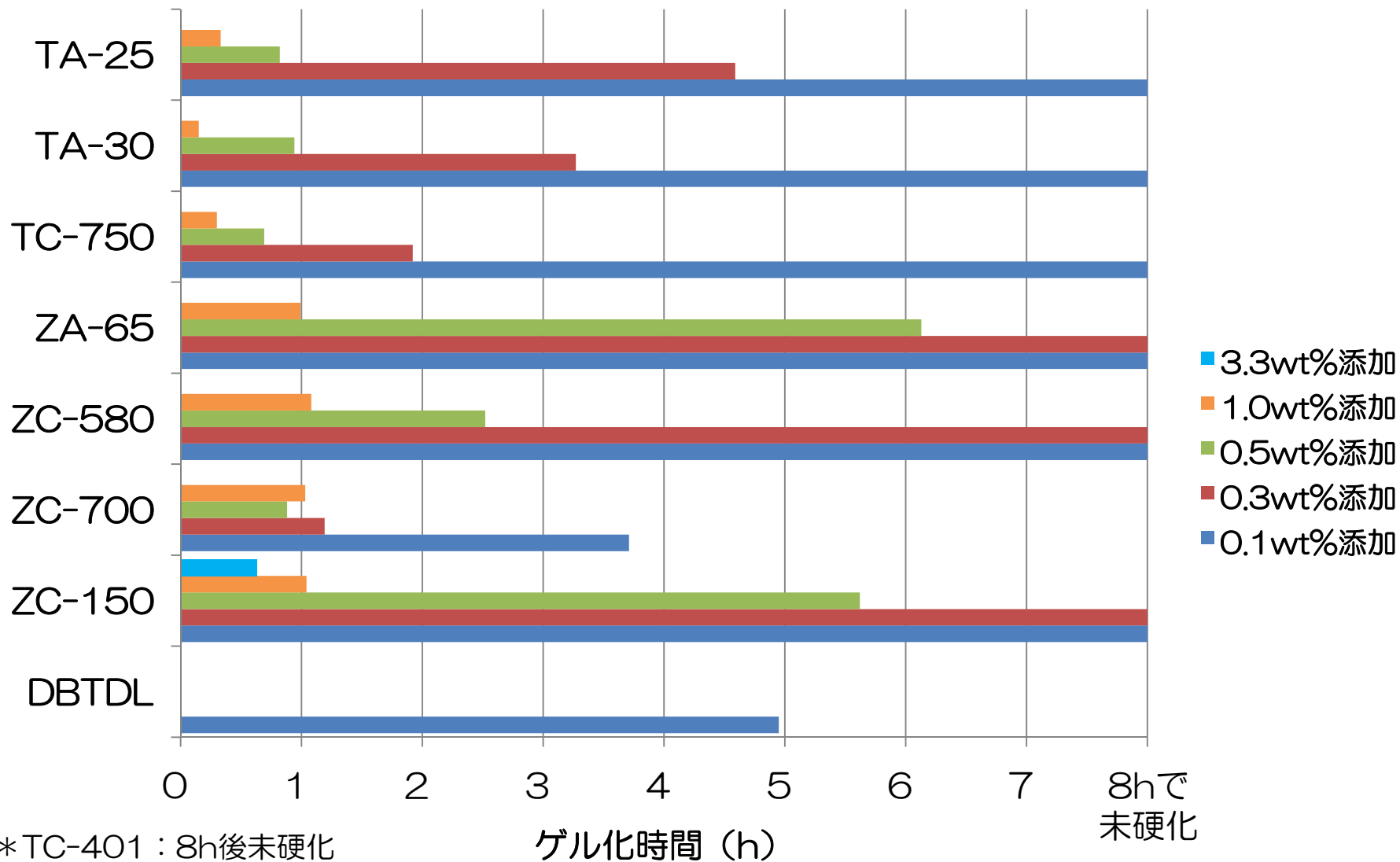
1. はじめに マツモトグループ紹介
2. 製品紹介
3. オルガチックス製品の触媒への応用
  - 3-1. ポリウレタン化触媒
    - 3-1-1. ポリオール、イソシアネートの種類と触媒活性
    - 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性
  - 3-2. エステル化触媒
  - 3-3. シリコーンRTV硬化触媒（脱アルコール型）
4. マツモトグループからの提案
5. マツモトグループが目指すもの

## 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性

ポリエーテルポリオール-TDI系における触媒添加効果



## ポリエステルポリオール-TDI系における触媒添加効果



## 【TDI系における触媒添加量と触媒活性】

全体的な傾向として

有機チタン化合物 > 有機ジルコニウム化合物  
添加量の増加に伴い、ゲル化時間が短くなる

DBTDL (0.1wt%) と同等の触媒活性を得るには

ポリエーテルポリオール系

有機チタン化合物 : 0.1~0.3wt%

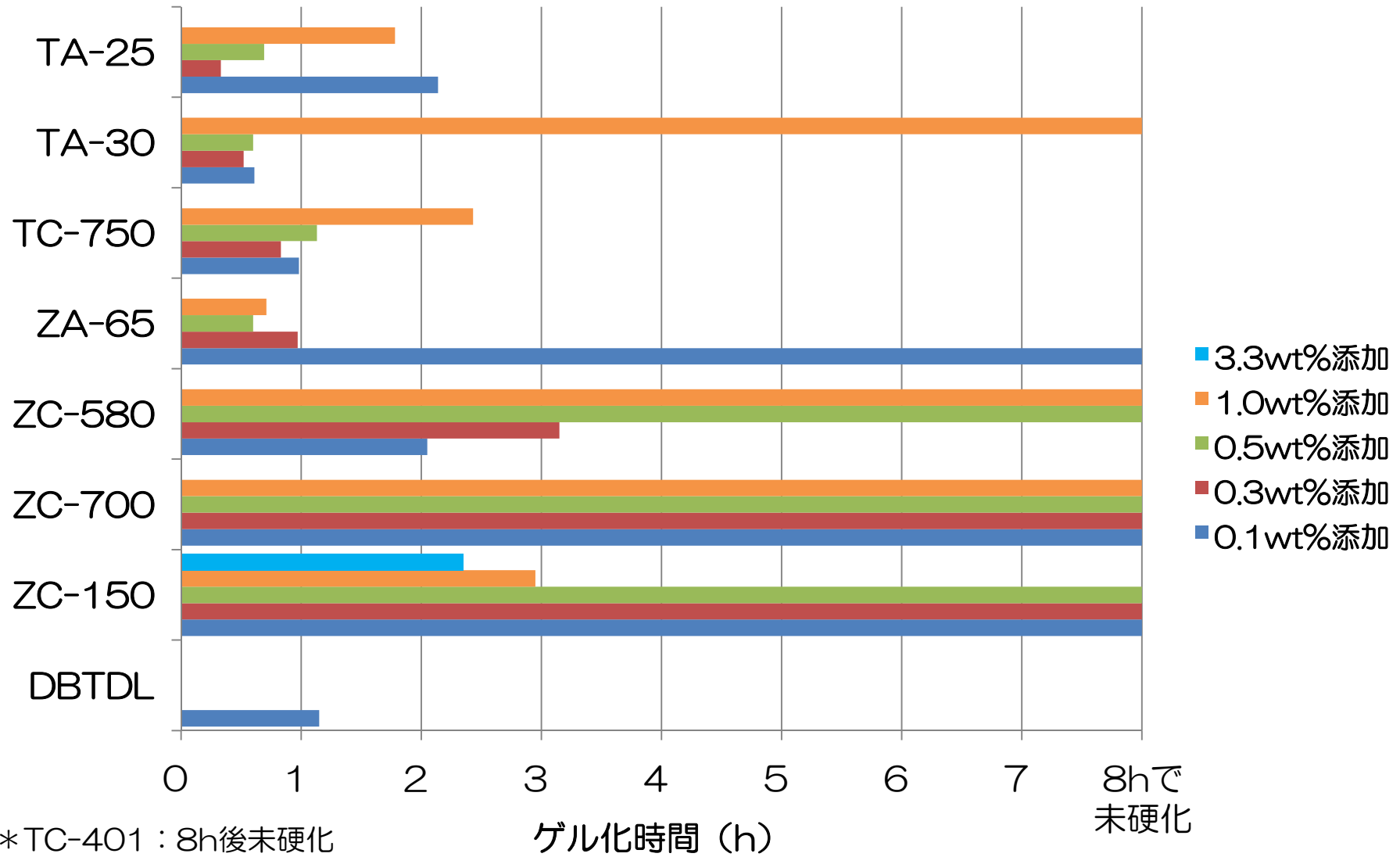
有機ジルコニウム化合物 : 0.3~1.0wt%

ポリエステルポリオール系

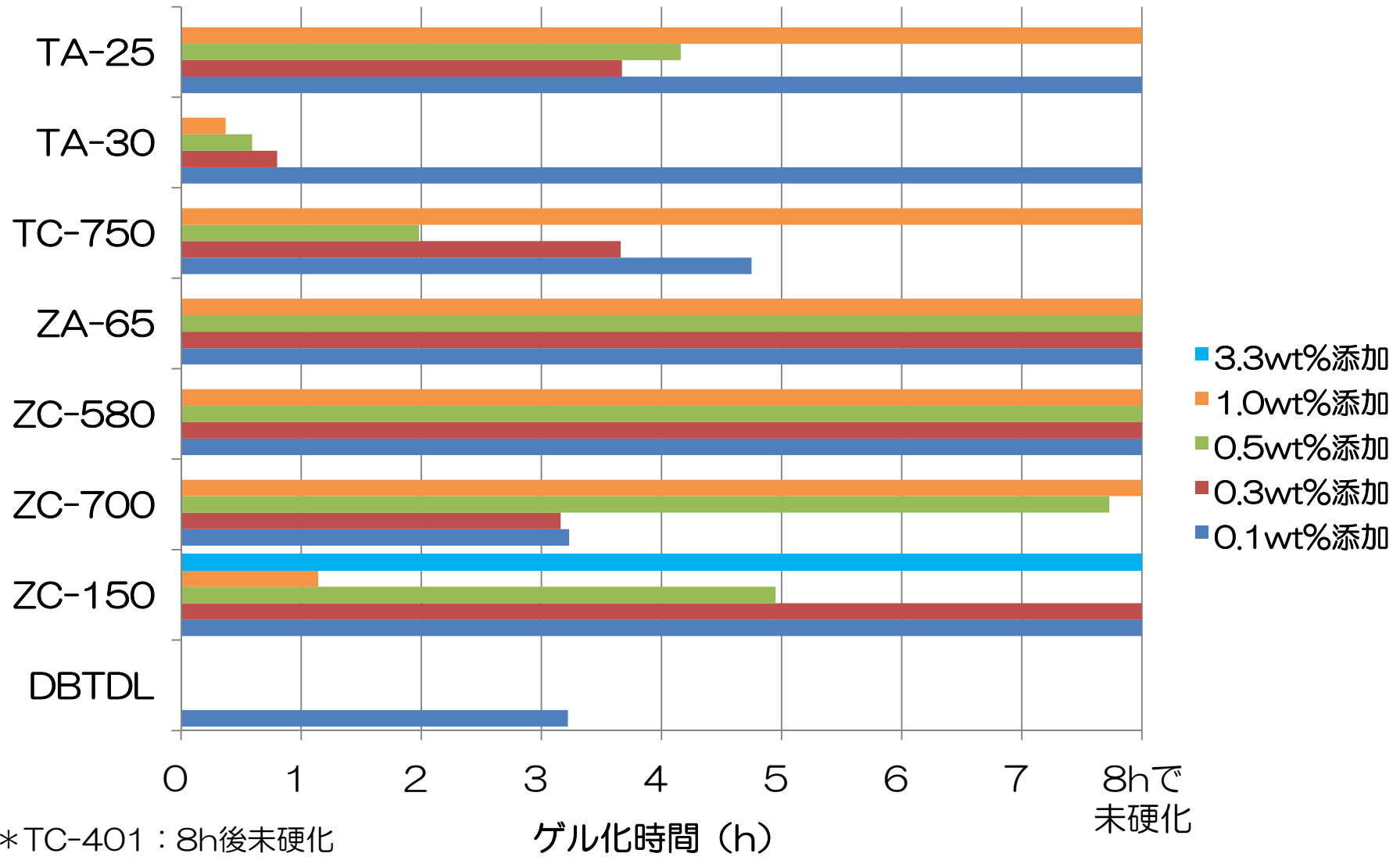
ZC-700 : 約0.1wt%

その他製品 : 0.5~1.0wt%

## ポリエーテルポリオール-HDI系における触媒添加効果



## ポリエステルポリオール-HDI系における触媒添加効果



## 【HDI系における触媒添加量と触媒活性】

全体的な傾向として

高い触媒活性を得るための最適添加量が存在

最適添加量は、製品によって異なる

DBTDL (0.1wt%) と同等の触媒活性を得るには

ポリエーテルポリオール系

有機チタン化合物：約0.5wt%

ZA-65 : 約0.3wt%

ZC-150 : 3.3wt%以上

ポリエステルポリオール系

TA-30 : 0.3wt%以上

TC-750 : 0.3~0.5wt%

ZC-700 : 0.3wt%

## 【HDI系における挙動の考察】

なぜ、添加量の増加に伴い、ゲル化時間が長くなるのか？



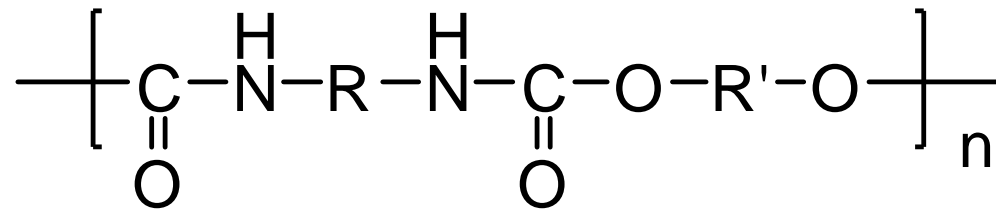
製品中に含まれるアルコールによるイソシアネートの  
キャッピングが起きていると推測

# 【キャッピングとは？】



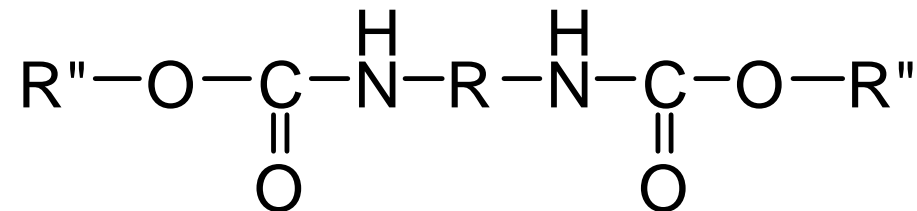
オルガチックスに  
含まれるアルコール

→  
ポリオールと反応



ポリマー化

→  
アルコールと反応



キャッピングにより  
ポリマー化せず

以上の結果より、ポリウレタン化触媒として、

製品名	化学名
TA-30	チタンテトラ-2-エチルヘキソキシド
TC-750	チタンジイソプロポキシ ビス（エチルアセトアセテート）
ZC-580	ジルコニウムジブトキシ ビス（エチルアセトアセテート）
ZC-700	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート
ZC-150	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート

を推奨致します

まずは、これらの製品をお試しく下さい

## 【ポリウレタン化触媒の今後の展開】

### ★更に触媒活性の高い製品の開発

- ・オルガチックス+ $\alpha$
- ・オルガチックスの配位子の変更
- ・
- ・

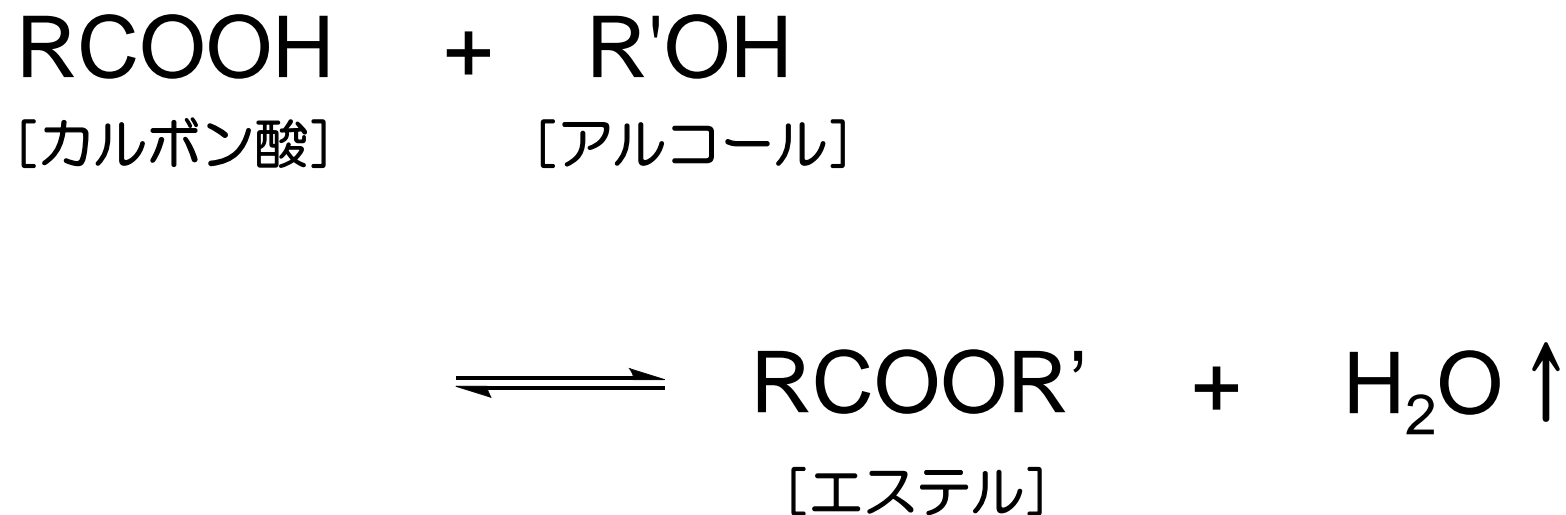
お客様のご要望に応じて、製品のカスタマイズも可能です  
まずは、ご相談ください

## 【講演内容】

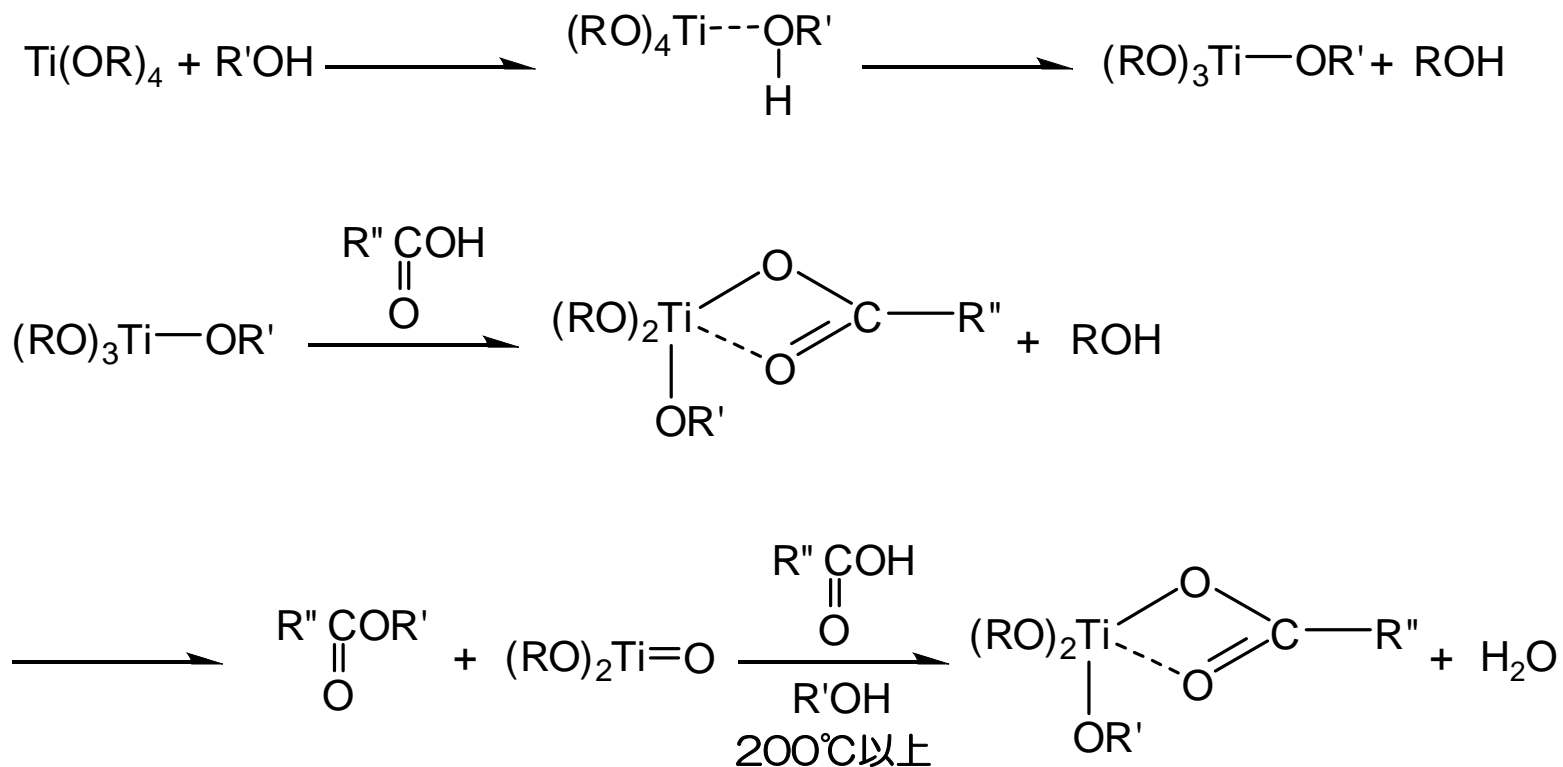
1. はじめに マツモトグループ紹介
2. 製品紹介
3. オルガチックス製品の触媒への応用
  - 3-1. ポリウレタン化触媒
    - 3-1-1. ポリオール、イソシアネートの種類と触媒活性
    - 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性
  - 3-2. エステル化触媒
  - 3-3. シリコーンRTV硬化触媒（脱アルコール型）
4. マツモトグループからの提案
5. マツモトグループが目指すもの

## 3-2. エステル化触媒

### 【エステル化の反応】



## 【触媒機構】



アルコール交換反応及びカルボン酸がチタンに配位する事で反応が進行

簡易的方法として、エステル化に伴い生成する水の量より、  
反応率を算出

## 評価条件

アルコール：2-エチルヘキサノール

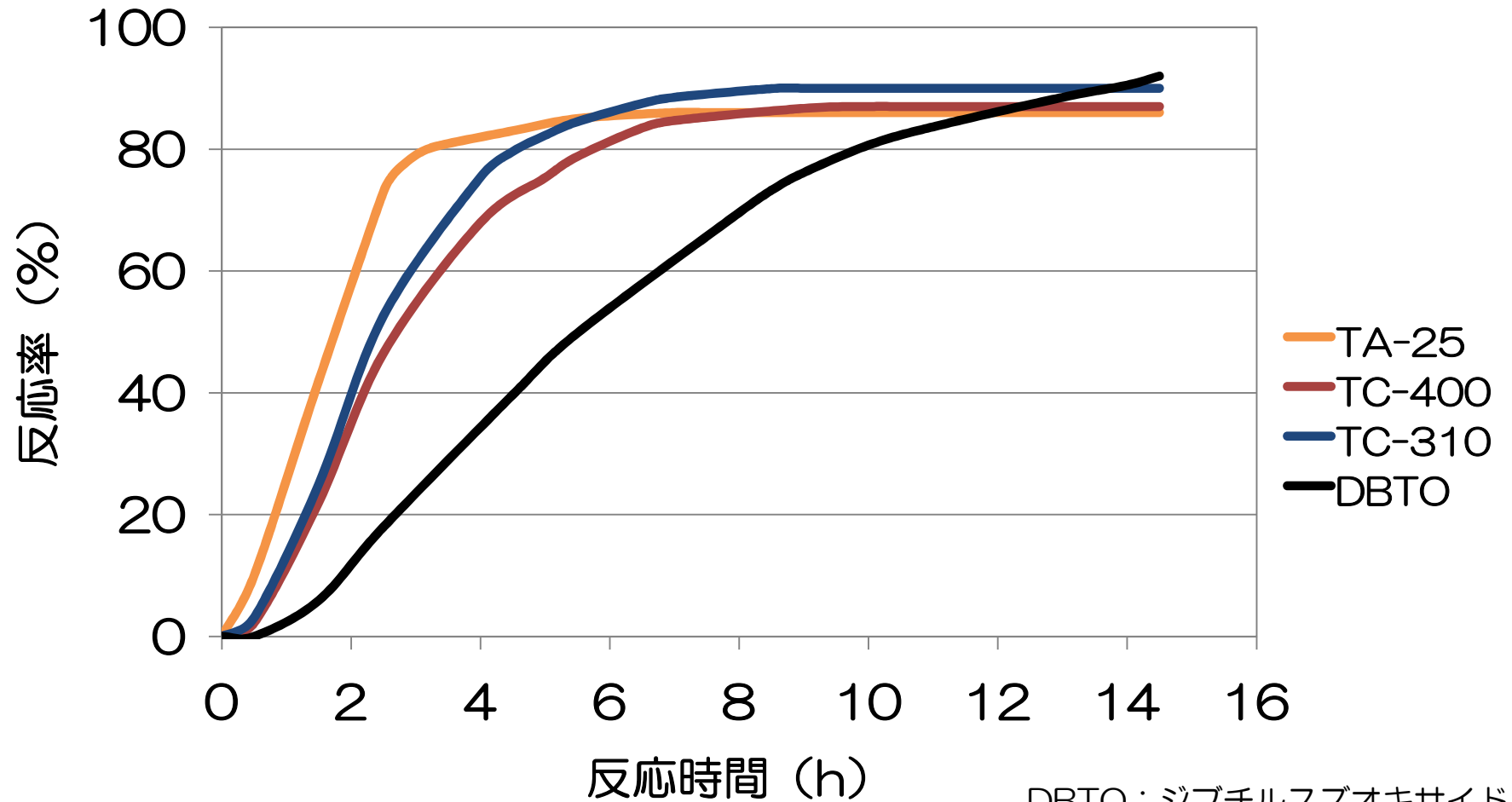
カルボン酸：イソフタル酸

OH/COOH=1.3 モル比

触媒添加量：0.1wt%

反応温度：190℃

## エステル化反応における触媒活性



オルガチックスは、スズ化合物に比較して初期活性が高い

## オルガチックスのエステル化触媒としての利用

★初期の触媒活性が高い

★エステル合成後は、最終的に酸化物となり活性を失う

→得られたエステル中の触媒は不活化される

反応率が不足している場合は、

①触媒の再添加

②反応温度UP

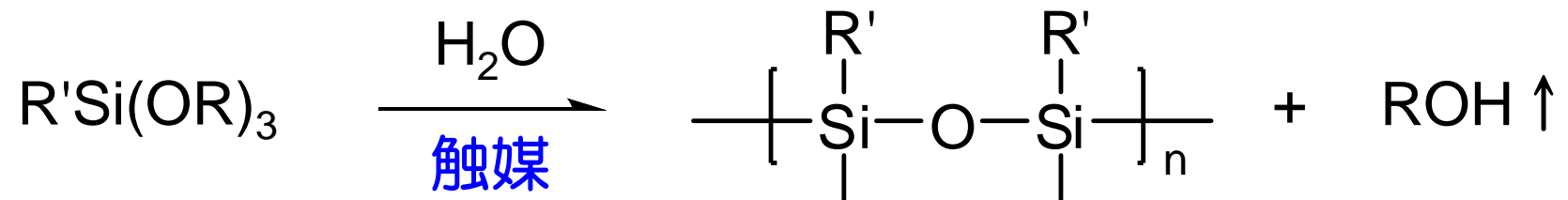
によって更に反応率の向上が可能

## 【講演内容】

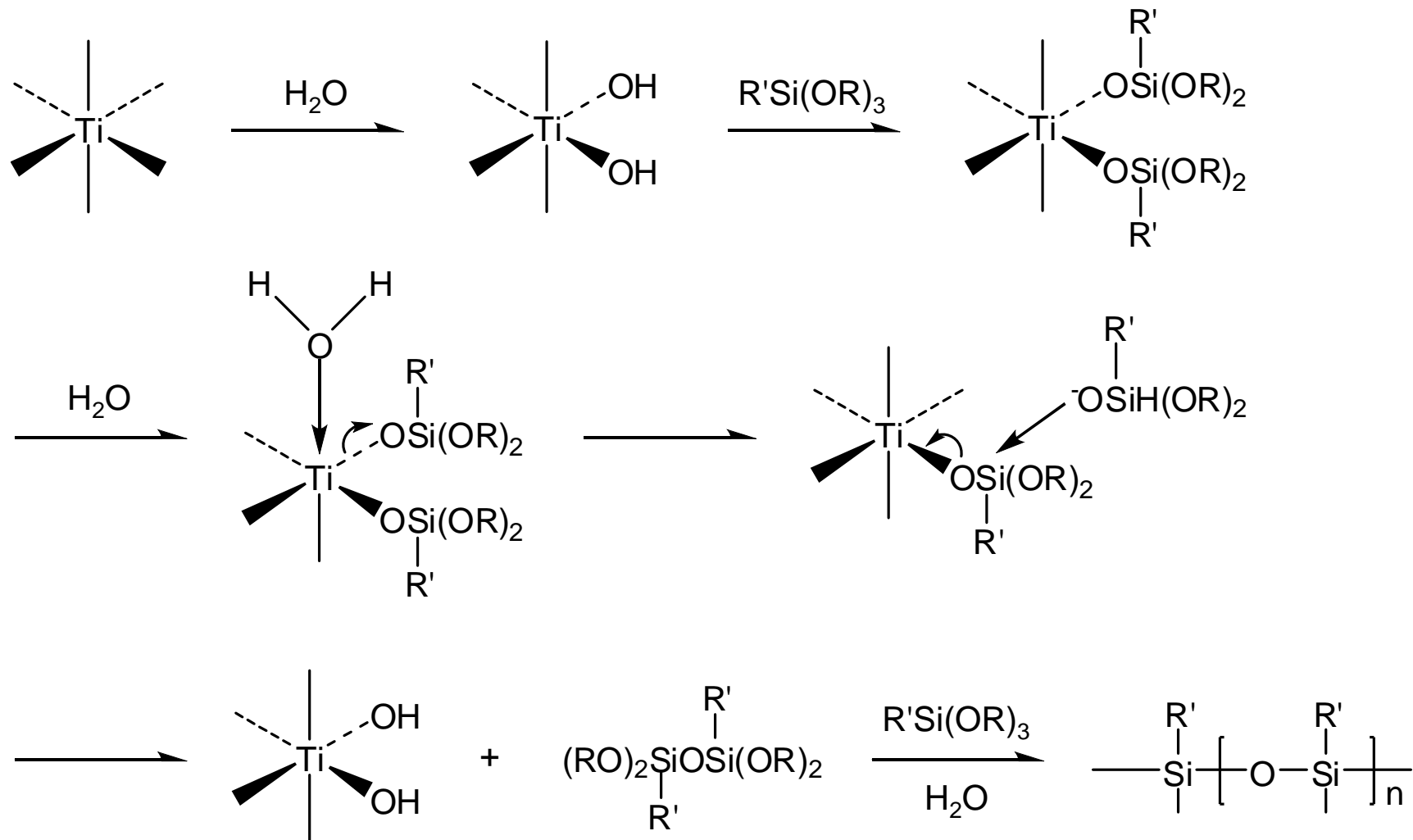
1. はじめに マツモトグループ紹介
2. 製品紹介
3. オルガチックス製品の触媒への応用
  - 3-1. ポリウレタン化触媒
    - 3-1-1. ポリオール、イソシアネートの種類と触媒活性
    - 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性
  - 3-2. エステル化触媒
  - 3-3. シリコンRTV硬化触媒（脱アルコール型）
4. マツモトグループからの提案
5. マツモトグループが目指すもの

### 3-3. シリコンRTV硬化触媒（脱アルコール型）

#### 【シリコンRTVの硬化反応】



## 【触媒機構】



Ti-O-Si結合の生成と脱離によって反応が進行

## 【触媒活性の評価】

シリコンRTVの内容

- ・ 充填剤
- ・ シリコンポリマー
- ・ 触媒
- ・ 架橋剤（トリアルコキシシラン）



シリコンポリマー、触媒、架橋剤の3成分系で評価

## 評価条件

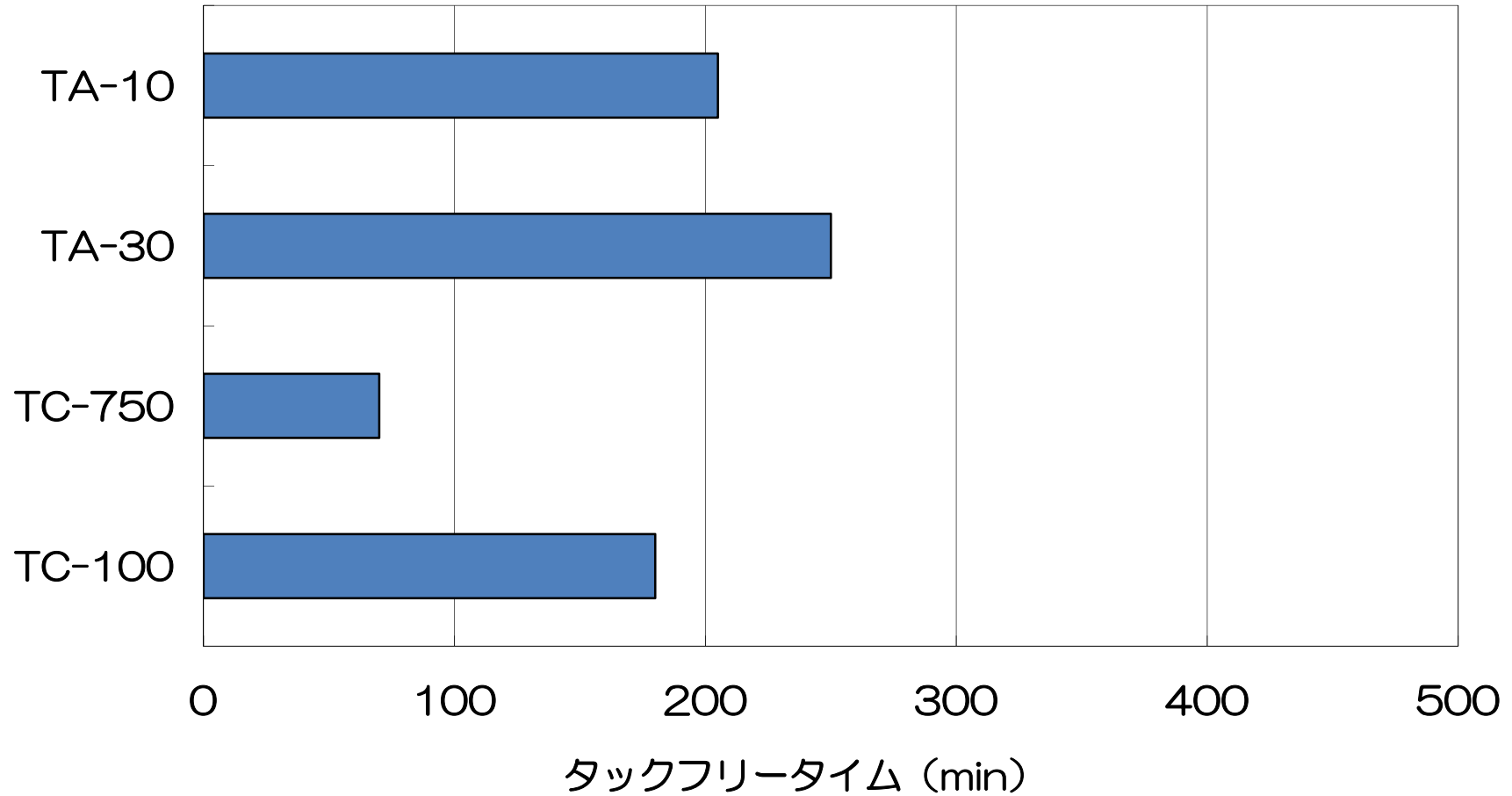
	評価に用いた原料	重量比
シリコンポリマー	両末端OHシリコンオイル	100
触媒	オルガチックス	2
架橋剤	メチルトリメトキシシラン	4

メチルトリメトキシシラン  
オルガチックス

両末端OHシリコンオイル

混合後、室温下にて開放状態で静置  
表面が硬化した時間（タックフリータイム）を測定

## シリコンRTV硬化触媒としての活性



★シリコンRTV硬化触媒として高い活性を示す

## 【講演内容】

1. はじめに マツモトグループ紹介
2. 製品紹介
3. オルガチックス製品の触媒への応用
  - 3-1. ポリウレタン化触媒
    - 3-1-1. ポリオール、イソシアネートの種類と触媒活性
    - 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性
  - 3-2. エステル化触媒
  - 3-3. シリコーンRTV硬化触媒（脱アルコール型）
4. マツモトグループからの提案
5. マツモトグループが目指すもの

## 4. マツモトグループからの提案

オルガチックスはウレタン化、エステル化、シリコーン硬化反応において高い触媒活性を有する製品です

当社と致しましては

反応の種類	オルガチックス
ウレタン化	TA-30、TC-750 ZC-580、ZC-150、ZC-700
エステル化	TC-310、TC-400
シリコーン硬化	TC-750

これら製品を、推奨致します

## 5. マツモトグループが目指すもの

★有機チタン、ジルコニウム化合物の更なる進化

- ・触媒における更なる技術蓄積
- ・環境に優しい高機能性材料の開発
  - オルガチックスの機能向上
  - 新規チタン、ジルコニウム化合物の設計

★お客様のご要望に即した化合物のご提供

- ・よりスピーディーに、そして確実に

お困りのことがありましたら、  
お気軽にご相談下さい

ご静聴ありがとうございました



**マツモトファインケミカル株式会社**

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



株式会社

**マツモト交商**

<http://www.matsumoto-trd.co.jp/>