



Technical Information

技 術 資 料

☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆

オルガチックスの エステル化・エステル交換 反応触媒への応用



マツモトファインケミカル株式会社

〒272-0023 千葉県市川市南八幡 5-13-2

TEL 047-393-6330 (ダイヤルイン)

FAX 047-393-1063

〒541-0048 大阪営業所／大阪府中央区瓦町 3-4-15 瓦町 SF ビル 6F

TEL 06-7654-6862 (ダイヤルイン)

FAX 06-7655-2087



Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.

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

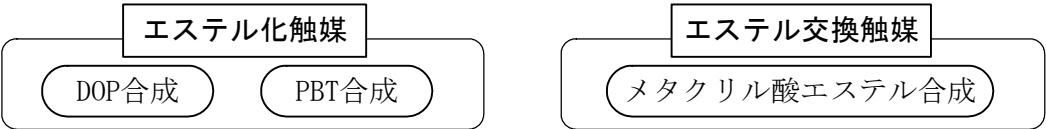
オルガチックスは、当社が開発した有機金属化合物の商標です。エステル化反応やエステル交換反応の触媒としての利用は、その多様な用途のひとつです。副反応が少なく、高品質なエステルを合成することができます。

また、有機スズ触媒や酸触媒の代替となる安全な触媒としても注目されています。

1. 特長

- 高い触媒活性
- 高い安全性
- 副反応が少なく、目的物の収率が高い

2. 用途



3. 推奨グレード

商品名	オルガチックス TA-8	オルガチックス TA-21	オルガチックス TA-23	オルガチックス TA-30	オルガチックス ZC-150	オルガチックス TC-310	オルガチックス TC-400
化学略名	トリイソプロピル チタネート(TPT)	テトラルマルブチル チタネート(TBT)	ブチルチタネート ダイマー(DBT)	チタンオクチル チタネート(TOT)	ジルコニウムテトラ アセチルアセトネート	チタンラクテート	チタントリエタノール アミネート
外観	無色～淡黄色 透明液体	淡黄色～黄色 透明液体	淡黄色～黄色 液体	淡黄色液体	白色～淡黄色 粉末	淡黄色液体	淡黄色～黄色 透明液体
成分濃度	99 %以上	99 %以上	95 %以上	99 %以上	99 %以上	44 %	79 %
含有溶剤	—	—	ブタノール	—	—	IPA、水	IPA
金属含有量	16.9 %	14.1 %	17.4 %	8.5 %	19.0 %	8.2 %	8.2 %
引火点	46 ℃以上	40 ℃	58 ℃	53 ℃	データなし	24.5 ℃	16.9 ℃
消防法	4-2(非水溶性)	4-2(非水溶性)	4-2(非水溶性)	4-2(非水溶性)	非該当	4-2(水溶性)	4-1(水溶性)
化審法	○	○	○	○	○	○	○
TCSA(米)	○	○	○	○	○	×	○
ECL(韓)	○	○	○	○	○	○	○
IECSC(中)	○	○	○	○	○	×	○
台湾	○	○	○	○	○	○	○
推奨 触媒反応	エステル化 エステル交換	エステル化 エステル交換	エステル交換	エステル交換	エステル交換	ポリエステル 重合	ポリエステル 重合

4. 触媒機構

4-1. エステル化反応の触媒機構

アルコールとカルボン酸が中心金属に配位することでエステル化反応が進行します。

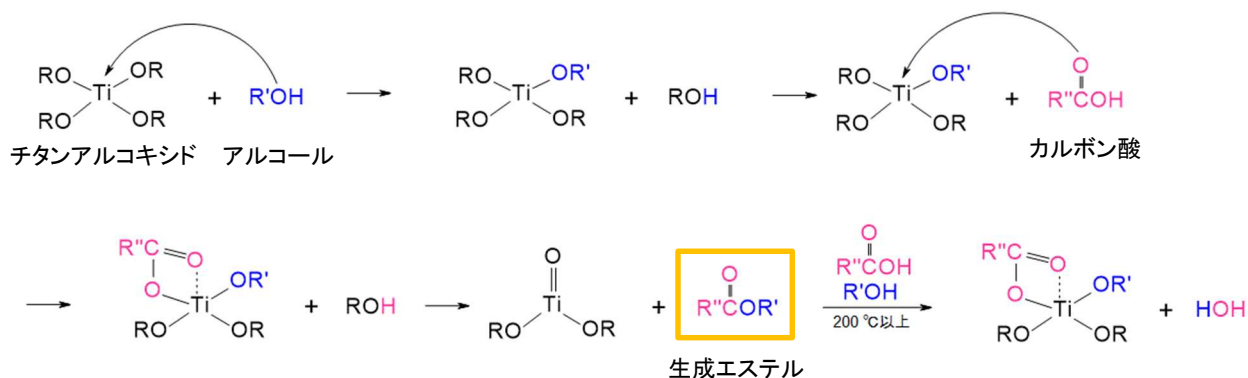


図 1. チタンアルコキシドを触媒としたエステル化反応の反応機構の一例
(参考文献：Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 25, 5th Edition, 122-123.)

4-2. エステル交換反応の触媒機構

アルコールとエステルが中心金属に配位することでエステル交換反応が進行します。

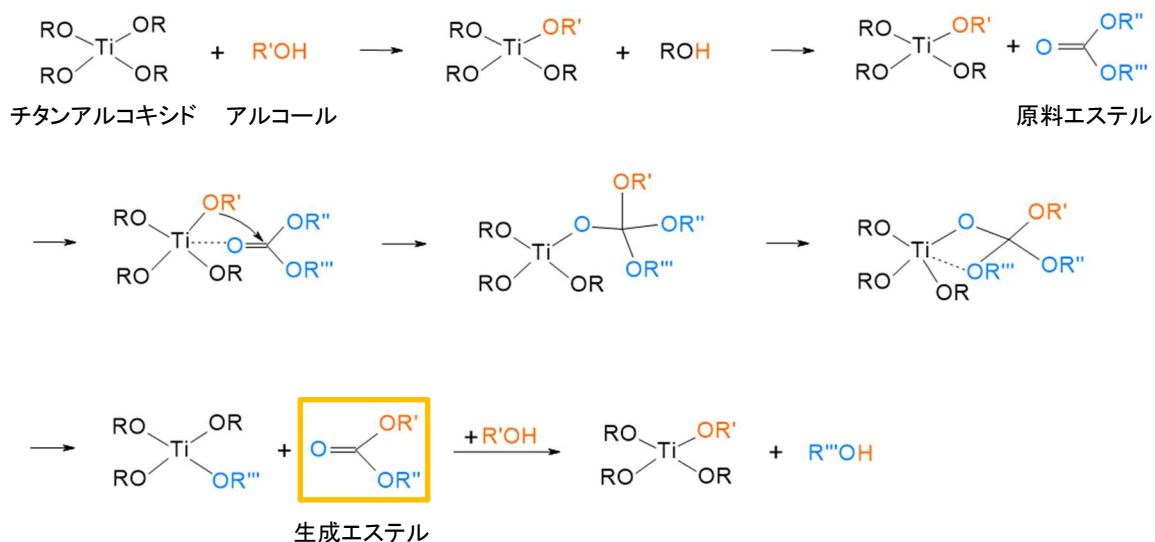


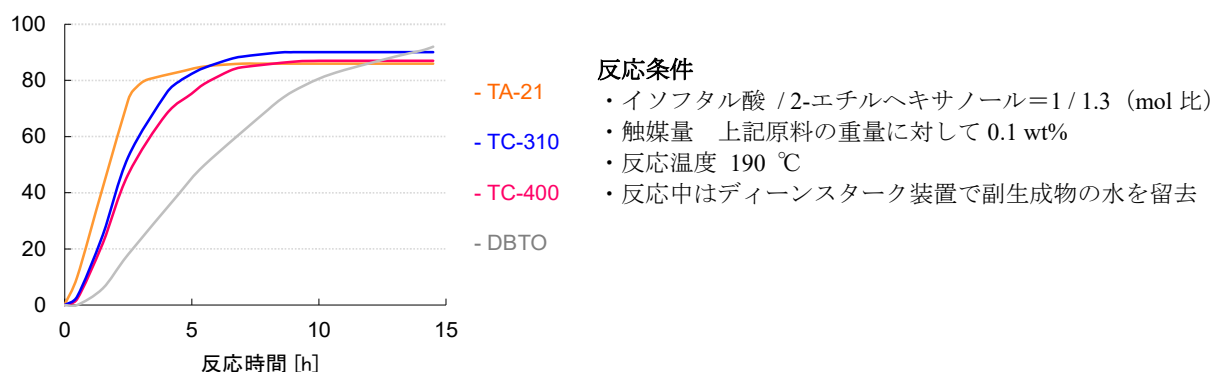
図 2. チタンアルコキシドを触媒としたエステル交換反応の反応機構の一例
(参考文献：茂本勇(2014). ポリエステル重合触媒の理論的研究 アンサンブル, 16 巻, 1270130.)

5. 触媒反応例

以下に、当社で行った反応例と公開特許の合成例を紹介します。

5-1. エステル化反応例

例 1. イソフタル酸と 2-エチルヘキサノールのエステル化反応（当社反応例）



例 2. テレフタル酸ジオクチル (DOTP) の製造方法例（特開 2006-273799）

表 1. 使用原料

使用原料	重量部
テレフタル酸	100
2-エチルヘキサノール	196
TA-8 (テトライソプロピルチタネート)	0.13

反応条件：220 °C × 4 時間反応

5-2. ポリエステル重合反応例

例 3. ポリブチレンテレフタレート (PBT) の製造方法例（特開昭 62-141022）

表 2. エステル化反応の使用原料

使用原料	重量部
テレフタル酸	755
1,4-ブタンジオール	696
TC-400 (チタントリエタノールアミネート)	0.75

反応条件：230 °C × 3.5 時間反応

表 3. 重縮合反応の使用原料

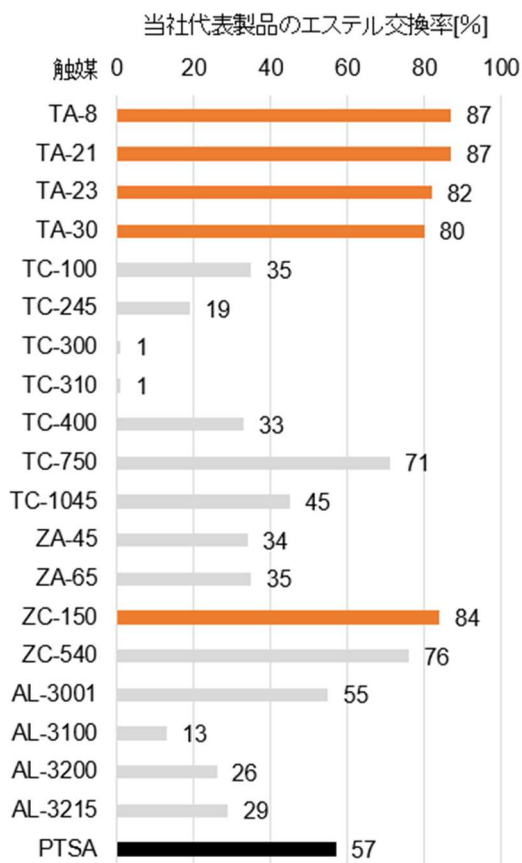
使用原料	重量部
エステル化で得られたポリマー	100
TC-400 (チタントリエタノールアミネート)	0.075

反応条件：1 mmHg 以下の減圧下で
245 °C × 3.5 時間反応

上記の通り、オルガチックスは**エステル化及びポリエステル重合反応を促進する触媒**として、十分な活性を有しております。

5-3. エステル交換反応例

例 4. メタクリル酸メチル (MMA) と *n*-ブタノールのエステル交換反応 (当社反応例)



反応条件

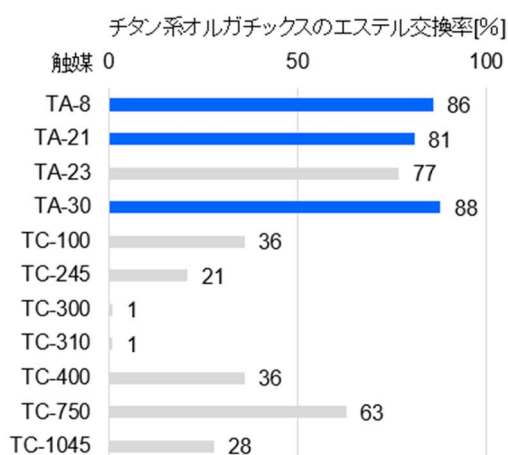
- 原料比: MMA/*n*-ブタノール/重合禁止剤 = 5 / 1 / 0.0005 (mol比)
- 触媒添加量: 0.1 wt% (MMA+アルコールの総量に対して)
- 重合禁止剤: フェノチアジン
- 反応温度: 90℃
- 反応時間: 5時間
- 比較触媒: PTSA (*p*-トルエンスルホン酸)
- 備考: 反応中はドライエアーを 30 mL/minにて吹き込み、重合反応を抑制し、所定時間後に副生成物のメタノールを留去した。

分析方法

ガスクロマトグラフィー (内部標準法)

比較触媒 (リファレンス) の PTSA を超える反応率を示した触媒は計 7 点あり、さらに 80 %を超える反応率を示したものは、TA-8、TA-21、TA-23、TA-30 及び ZC-150 の計 5 点でした。

例 5. メタクリル酸メチル (MMA) とベンジルアルコールのエステル交換反応 (当社反応例)



反応条件、分析方法

例4.と同じ条件にて、使用するアルコールを *n*-ブタノールからベンジルアルコールに変更した。

オルガチックスは、アルコールが *n*-ブタノールの場合でも、ベンジルアルコールの場合でも、エステル交換反応を促進します。

※データ取得は、チタン化合物のみ

6. 反応溶液の着色

使用する触媒の種類により、反応溶液の外観が変化することがあります。
5-3 例 4.にて示したエステル交換反応後の溶液の外観を以下に示します。

例 6. オルガチックスを使用した場合の反応後の溶液の外観について（当社反応例）

金属種	チタン系							
触媒	TA-8	TA-21	TA-23	TA-30	TC-100	TC-245	TC-400	TC-750
反応溶液の外観								
	微濁	淡黄色	淡黄色	淡黄色	黄色	無色	淡黄色	淡黄色

金属種	ジルコニウム系				アルミニウム系			
触媒	ZA-45	ZA-65	ZC-150	ZC-540	AL-3001	AL-3100	AL-3200	AL-3215
反応溶液の外観								
	無色	無色	微濁	無色	懸濁	黄色	橙色	赤橙色

図 5. オルガチックスを使用した反応溶液の外観の違い

外観補足

- TA-8 反応後に TA-8 の加水分解物（酸化チタン）が生じ、微濁液体となった。
- TC-300 触媒に水が含まれており、原料のエステルが加水分解した。（外観写真は割愛）
- TC-310 TC-300 と同じ。
- ZC-150 触媒が粉末であり、反応溶液に溶解しなかった残分が析出して微濁となった。
- AL-3001 反応中にアルミニウム *n*-ブトキシド（固体）が生じ、懸濁液体となった。
- AL-3100 触媒は粉末だが、反応中に溶解し、固形物は確認出来なかった。
- AL-3215 触媒は固体だが、反応中に溶解し、固形物は確認出来なかった。

例 7. 重合禁止剤による反応溶液の着色の違い（当社反応例）

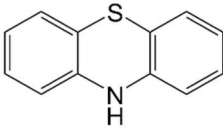
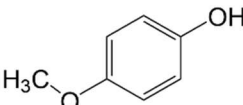
重合禁止剤		反応系（使用触媒: TA-8）	
名称	構造	MMA / <i>n</i> -ブタノール	MMA / ベンジルアルコール
フェノチアジン			
<i>p</i> -メトキシフェノール			

図 6. 重合禁止剤による反応溶液の着色の違い

オルガチックスは **OH 基や COOH 基**等と反応しやすいため、これらの官能基を持つ重合禁止剤を使用した場合、触媒や重合禁止剤の活性が減少し、反応率が下がることがあります。またチタン系など一部のオルガチックスは、フェノール類などと反応して強く着色することが知られております。

オルガチックスを使用する際は、**反応率の向上や反応溶液の着色低減のため、OH 基や COOH 基を持たない重合禁止剤（フェノチアジンなど）**の使用を推奨いたします。

7. オルガチックスの使用上の注意

一部の商品は、腐食性や引火性を示す事がございますので、ご使用の前には必ず SDS をお読み下さい。

最後に、本資料に記載された内容は、現時点で入手できたデータに基づく情報提供を目的としたものであり、いかなる記載内容も保証するものではありません

問い合わせ先 マツモトファインケミカル株式会社
営業部 千葉県市川市南八幡 5-13-2
Tel 047-393-6330
Fax 047-393-1063

大阪営業所 大阪市中央区瓦町 3-4-15
瓦町 SFビル 6F
Tel 06-7654-6862
Fax 06-7655-2087
URL : <http://www.m-chem.co.jp>