

有機チタン系オリゴマーの技術と 表面処理への展開

平成19年11月26日



マツモトファインケミカル株式会社

研究グループ マネージャー

杉山 茂樹

講演内容

はじめに: マツモトグループ紹介

1. 有機チタン化合物の概要

2. 有機チタン系オリゴマー

2-1. オリゴマーの基本的性質と有機チタン系オリゴマー

2-2. 有機チタン系オリゴマーの特性と用途

2-3. ハイブリッド有機チタン系オリゴマーの特性と用途

3. 有機チタン化合物による表面処理:

モノマー&オリゴマーと表面処理

まとめ & 今後の展開

はじめに: マツモトグループ紹介

マツモトグループ企業概要

株式会社マツモト交商

資本金:3,000万円

従業員:50名

本社:東京都中央区日本橋

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

マツモトファインケミカル株式会社

資本金:2,000万円

従業員:30名

本社:千葉県市川市

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

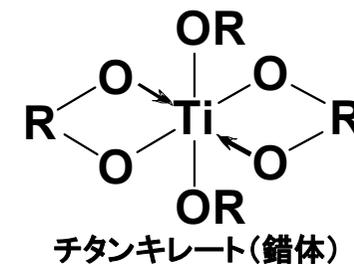
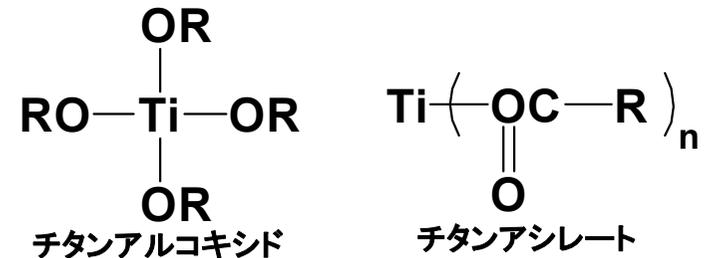
2007年4月に松本製薬工業から社名変更

お客様のニーズに即した商品・環境に優しい商品の開発を目指す

1. 有機チタン化合物の概要

有機チタン化合物とは

- A) Ti-C型: 有機基が直接結合したもの
- B) Ti-X-C型: 中間にX(O、N等)を介して有機基が結合したもの
- a. チタンアルコキシド
 - b. チタンアシレート
 - c. キレート配位型
 - i. β-ジケトン・ケトエステル
 - ii. ヒドロキシアミネート
 - iii. ジオレート
 - iv. ヒドロキシアシレート



工業的にはBが一般的

Ti: 4価6配位

4s(2), 3d(2)

HSAB則から予測される特徴

- Hard and Soft Acid and Base則による分類では、 Ti^{4+} は Zr^{4+} とともにHard Acid
⇒HardなBaseと相性が良い
 OH^- 、 H_2O 、 ROH 、 RO^- 、 RCOO^- 、 RNH_2 と好相性

HSAB則; R.G.Pearsonが1963に提唱した法則

その後フロンティア軌道法を用いてHOMOとLUMOのエネルギーレベルで説明されている

有機チタン化合物の性質

[1] 物理的性質

1. 性状

- ◆ C_1 は白色固体であるが、 C_2 以上では液体
- ◆ 殆どの有機溶剤に易溶(水には分解)。着色しやすい。

2. アルコキシド分子会合度

$C_1 \gg C_2(2.4) > n,i-C_3, n-C_4(1.4) > i-C_4(1.2) > t-C_4(1.0)$

固相ではテトラマー、液相ではモノマーからトリマーと言われている

テトラメトキシド; mp 210°C 、bp $170^\circ\text{C}/0.1\text{mmHg}$

テトライソプロポキシド; mp 17°C 、bp $97^\circ\text{C}/7\text{mmHg}$

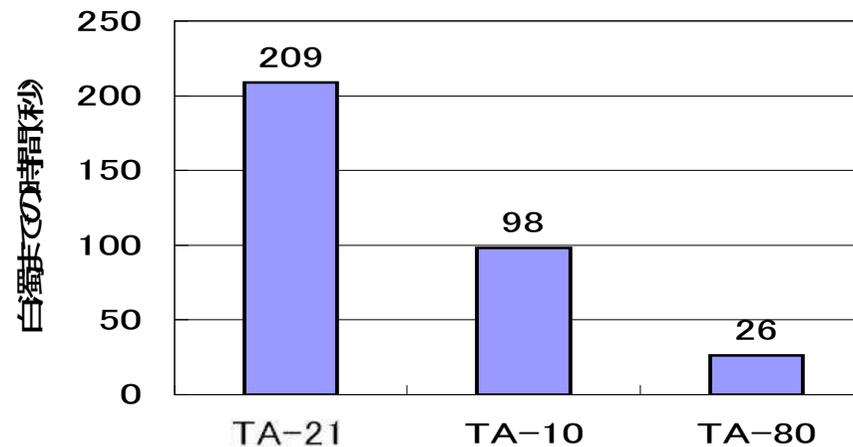
有機チタン化合物の性質

[2] 化学的性質

- 高い加水分解性 (アルコキシド)

TA-80 > TA-10 > TA-21

チタンアルコキシドの加水分解速度の比較



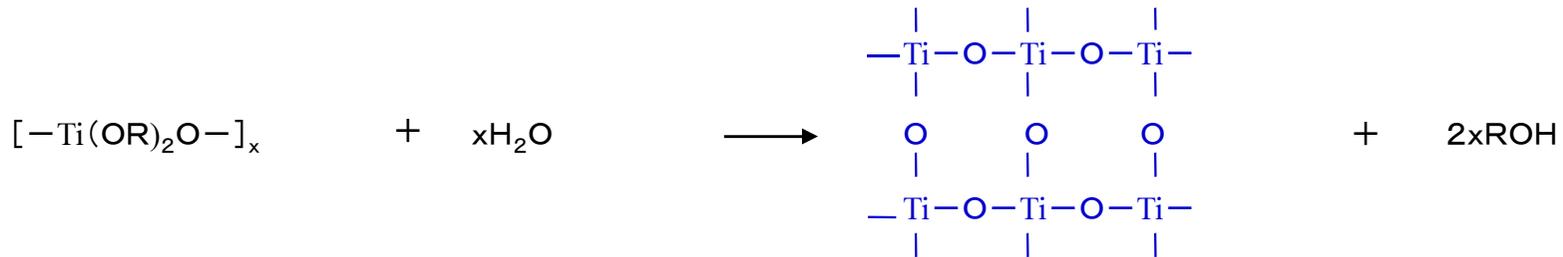
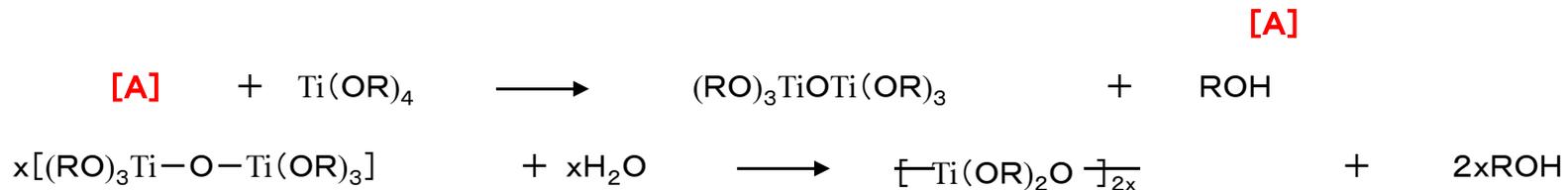
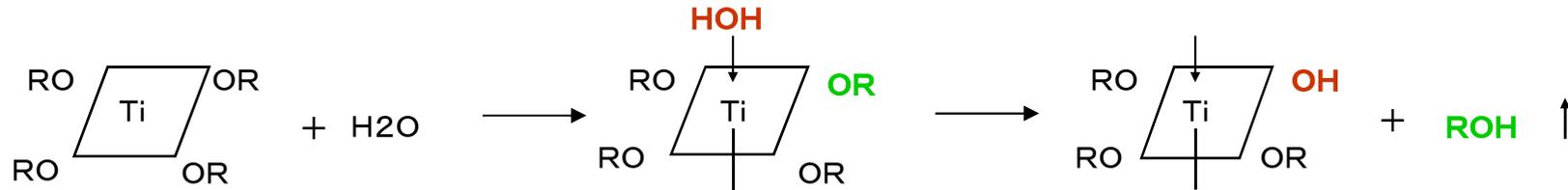
- エステル交換反応を起こしやすい

有機酸との反応 エステル化触媒反応

加水分解反応と機構

加水分解反応速度

- ① 低級アルコキシドほど速い: $C_3 \gg C_8$
- ② 分岐・立体障害が大きいほど速い: 3級 > 2級 > 1級アルキル



酸化チタン

エステル交換反応

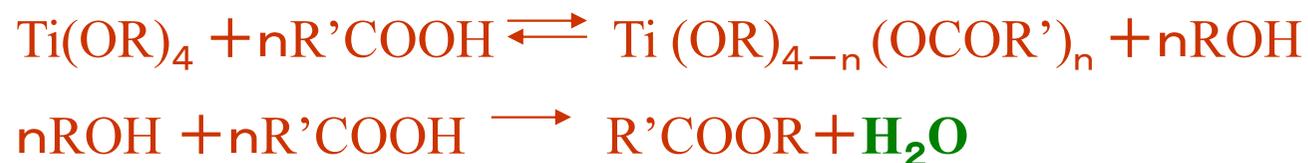
(有機チタン化合物の基本的反応)

1. アルコール交換反応



- ◆ 基本的には**平衡反応**
- ◆ 加水分解反応も同様に進行するが、**脱水縮合反応は不可逆**
- ◆ **架橋反応の場合**: R' が高分子鎖

2. 有機酸との反応

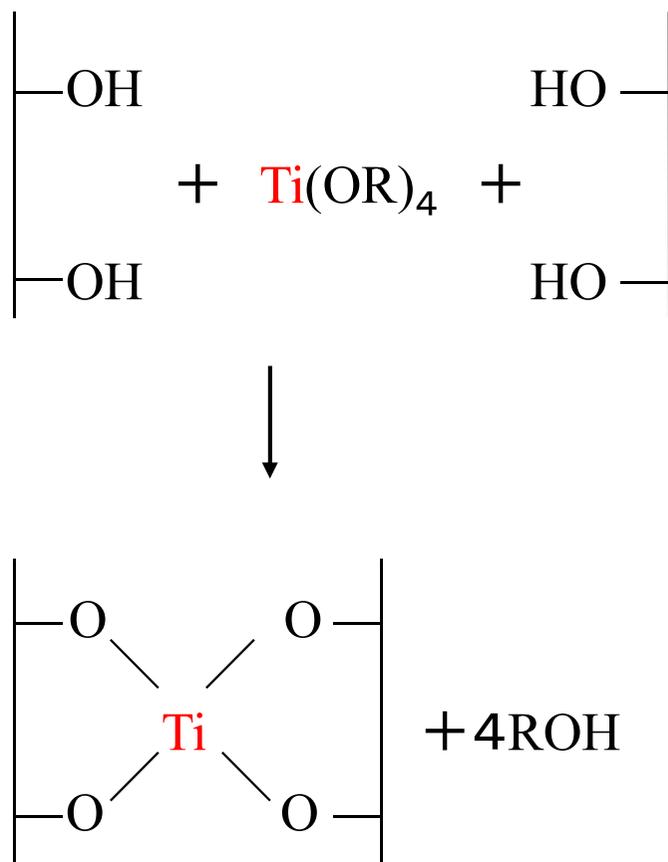


→エステル化触媒



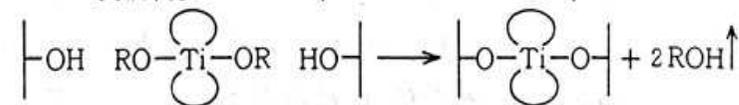
架橋剤としての作用機構

チタンアルコキシド化合物

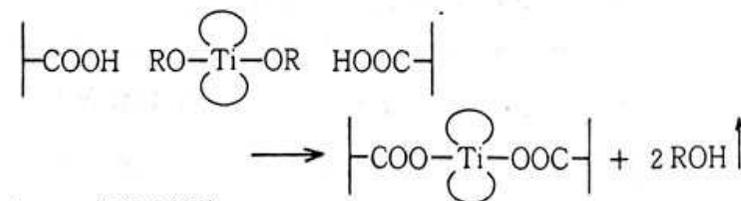


チタンキレート化合物

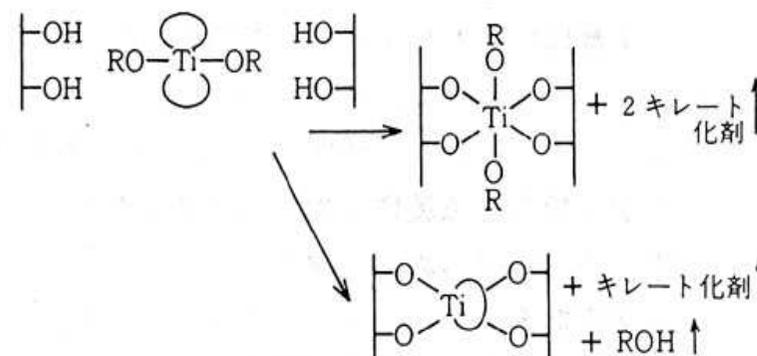
エステル交換(脱アルコール)



アシレート化(脱アルコール)



キレート交換(例)



[ただし (C) : キレート化剤]

架橋剤ハンドブックより

有機チタン化合物：当社製品（オルガチックス）

| 分類 | 品番 | 配位子 | 性質 | 用途 |
|--------|--------------------------------------|---|--------------------------------|---|
| アルコキシド | TA-10 TA-21 TA-30 TA-80 | i-C ₃ H ₇ O- n-C ₄ H ₉ O- C ₄ H ₉ (C ₂ H ₅)CHCH ₂ O- t-C ₄ H ₉ O- | 加水分解性大 アルコール、n-ヘキサン、トルエンに易溶 | 触媒：エステル化、オレフィン重合 架橋剤：絶縁ワニス 無機塗料バインダー、セラミックス焼結剤 酸化チタン膜形成剤 |
| アシレート | TPHS | C ₁₇ H ₃₅ COO- | アルコールに不溶、n-ヘキサン、トルエンに易溶 | 撥水剤、分散剤 |
| キレート | TC-100 TC-401 TC-201 TC-750 | C ₅ H ₇ O ₂ ⁻ , i-C ₃ H ₇ O- C ₅ H ₇ O ₂ ⁻ C ₈ H ₁₇ O ₂ ⁻ , C ₈ H ₁₇ O- C ₆ H ₉ O ₃ ⁻ , i-C ₃ H ₇ O- | 加水分解性大 アルコール、n-ヘキサン、トルエンに易溶 | 触媒：エステル化、シリコーン硬化、ウレタン硬化 架橋剤：塗料、インキ 表面処理剤 酸化チタン膜形成剤 |
| 水溶性チタン | TC-400 TC-300 TC-310 TC-315 | C ₆ H ₁₄ O ₃ N ⁻ , i-C ₃ H ₇ O- OH, OCH(CH ₃)COO ⁻ NH ₄ ⁺ OH, OCH(CH ₃)COOH OH, OCH(CH ₃)COOH | 水、アルコールに可溶、ヘキサンに不溶 | 架橋剤：水系ポリマー、塗料、インキ 密着性向上 水系分散剤 酸化チタン膜形成剤 |

有機チタン化合物：外観



←水溶性チタン化合物→



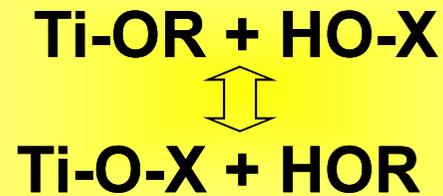
有機チタン化合物の機能・用途

触媒

オレフィン重合
エステル交換
エステル化
SR樹脂

酸化チタン膜形成剤 Ti-O-Ti

プラスチックフィルム、
ガラス、金属



架橋剤



ワニス、インキ

塗料、**水系樹脂**

表面処理剤



充填材、樹脂、
セラミックス、金属

密着性向上剤



金属、プラスチック、セラミックス

有機チタン化合物の用途： 触媒

- オレフィン重合
- エステル交換
- エステル化
- シリコーンRTV

有機チタン化合物の用途： 架橋剤

- ワニス
- インキ
- 塗料
- 水系樹脂 → 次のスライドで架橋を視覚体験

オリゴマーで機能拡大？

TC-400によるPVAのゲル化実験

水系チタン化合物による架橋反応

～ポリビニルアルコールの架橋～

有機チタン化合物の用途： 酸化チタン膜形成剤

- プラスチック
- ガラス
- 金属

オリゴマーで機能拡大

有機チタン化合物の用途： 密着性向上剤

- 金属
- プラスチック
- セラミックス

オリゴマーで機能拡大

有機チタン化合物の用途： 表面処理

- 充填材
- 樹脂
- セラミックス
- 金属

オリゴマーで機能拡大

2. 有機チタン系オリゴマーの世界

- オリゴマーとは
- 有機チタン系オリゴマーとは
- 特性と用途

オリゴマーとは

- IUPACの定義
 - 中程度の大きさの相対分子質量をもつ分子で、相対分子質量の小さい分子から実質的あるいは概念的に得られる単位*1の少数回の繰返しで構成された構造をもつものをいう。
 - ・ *1; 1個または数個の構成単位を除去することによりその性質が大きく変化するような分子は、中程度の相対分子質量をもつと見なされる。
- 一般的には:
 - 2~10ユニット程度、10~100ユニット程度、etc.
- 本稿では:
 - 2~100ユニット程度Ti-Oユニットを持つ有機チタン化合物を有機チタン系オリゴマーとして扱う

有機チタン系オリゴマー

- (ホモ)オリゴマー
 - $(\text{RO})_x(\text{TiO})_{y/2}$
- ハイブリッド(ヘテロ)オリゴマー
 - $(\text{RO})_x(\text{TiO})_{y/2}(\text{MO})_{z/2}$

2-1.オリゴマーの基本的性質と 有機チタン系オリゴマー

- オリゴマーの基本的性質
 - 反応性
 - モノマー→オリゴマー→ポリマー
 - 移動自由度
 - モノマー→オリゴマー→ポリマー
 - 架橋欠陥頻度
 - モノマー→オリゴマー→ポリマー

有機チタン系オリゴマーの基本的性質

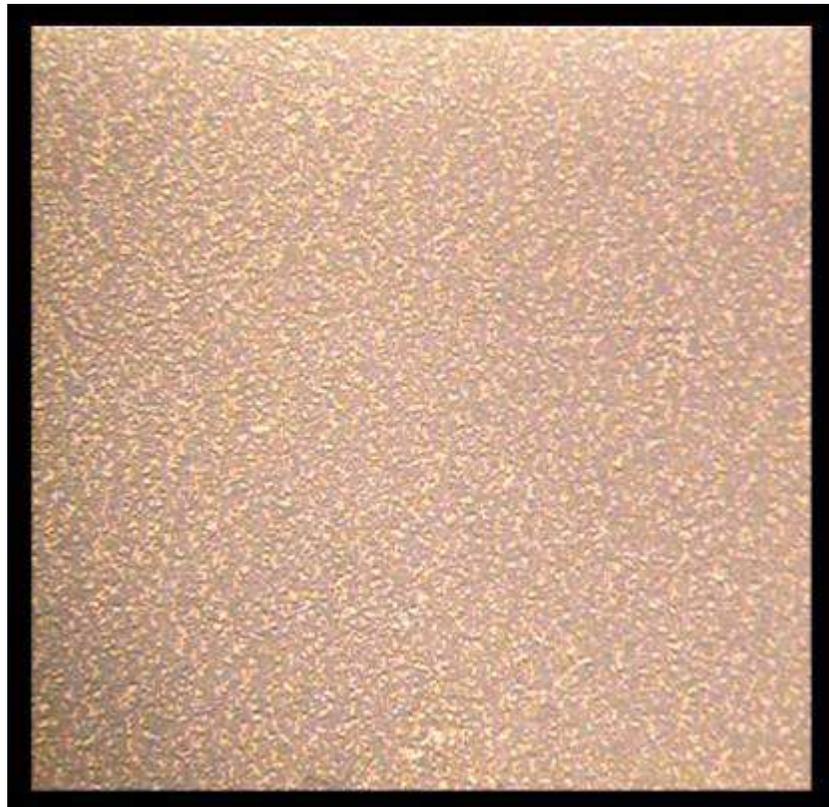
- 高い製膜性・濡れ性
- 安定性制御
- 密着性
- 表面処理性能向上
- 酸化チタン膜
- 有機チタン化合物の安全性継承

2-2. 有機チタン系オリゴマーの特性と用途

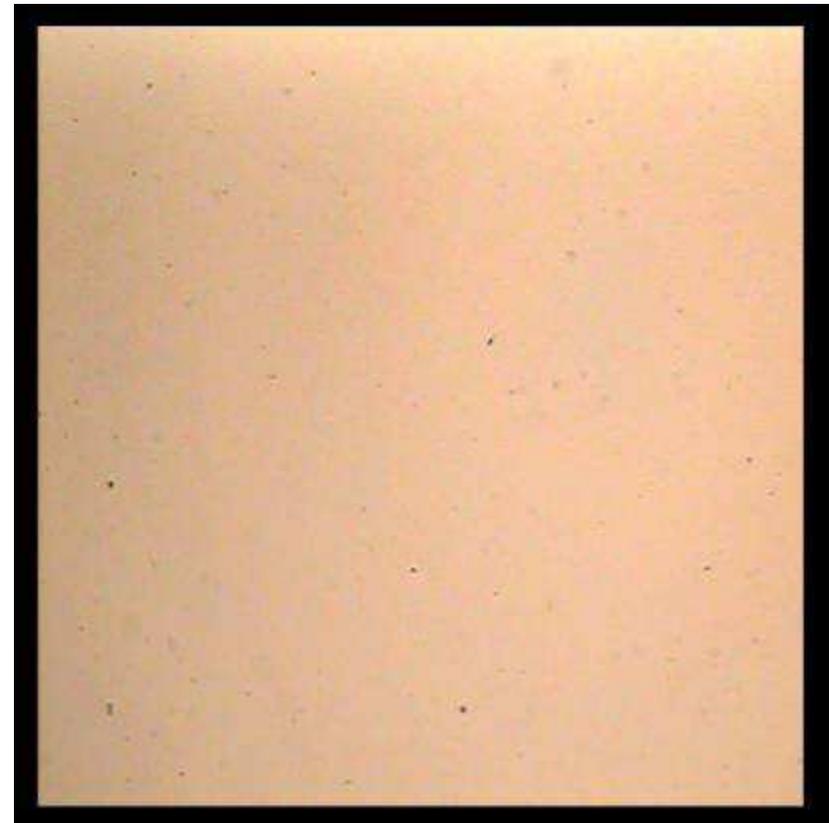
- 高い製膜性
- 濡れ性向上 ⇒ 表面処理性能の向上
- 膜欠陥の減少
- 部分加水分解構造
→ 高屈折率膜への近道
- 密着性 → 接着性能向上

有機チタンオリゴマーによる製膜性の向上

- 製膜写真



TA-21処理膜

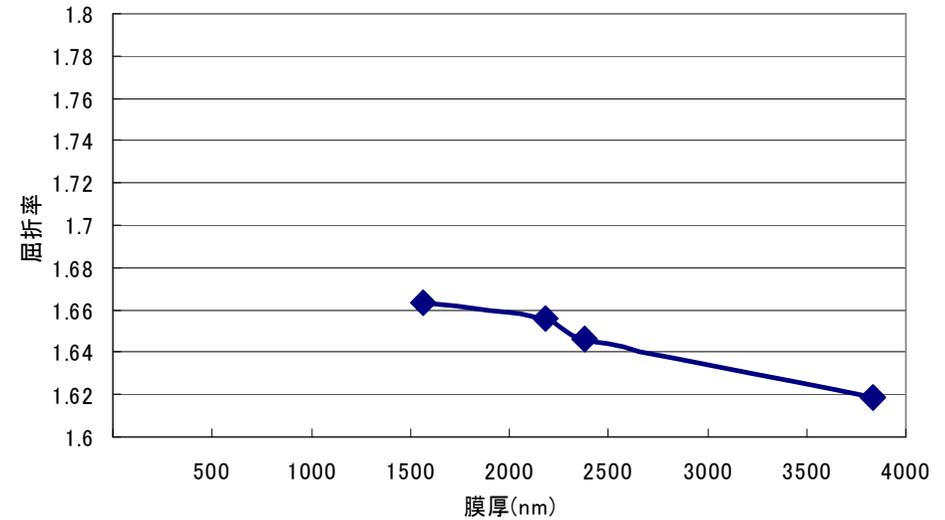


オリゴマー系処理膜

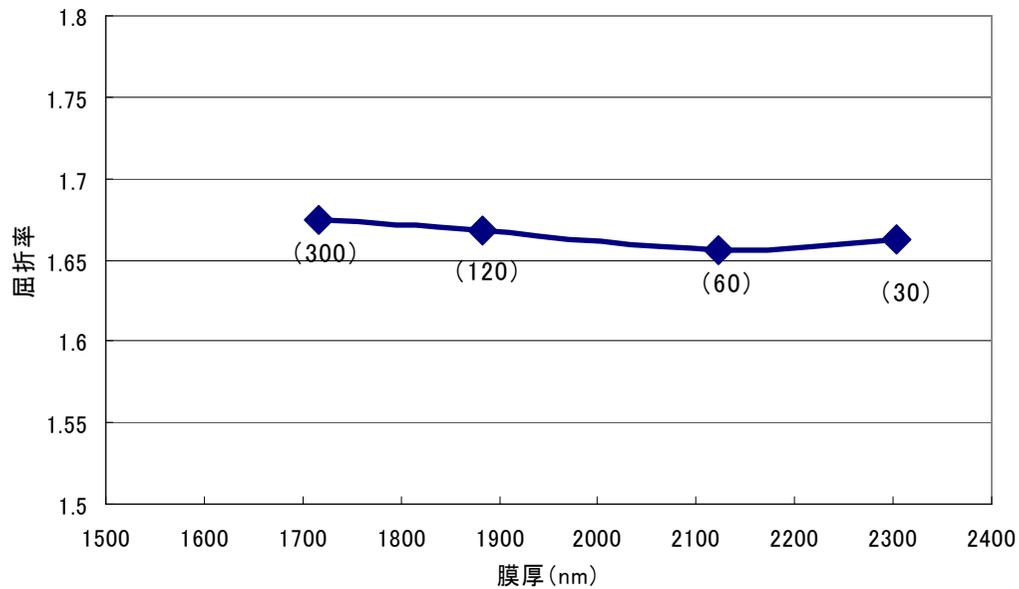
有機チタンオリゴマー薄膜の屈折率

- 100°C処理では1.6~1.7の屈折率

100°C30秒乾燥時の膜厚と屈折率の関係



100°C乾燥時の(乾燥時間)膜厚と屈折率の関係



有機チタンオリゴマー薄膜の諸物性

- 特性比較表(1例)

| 製膜条件 | 150°C/30秒 | 100°C/30秒 |
|------|-----------|-----------|
| 屈折率 | ≒1.7 | 1.6~1.7 |
| 鉛筆硬度 | 2H~3H | ~B |
| 接触角 | 60° | 60° |
| 透過率 | 下地並 | 下地並 |
| 可撓性 | ○ | ○ |

ハイブリッド有機チタン系オリゴマーの特性と用途

- 製膜性
 - 濡れ性の向上
 - 基材に合わせた親和性調整
 - 柔軟性・可撓性

ハイブリッド有機チタン系オリゴマーの特性と用途

- 安定性
 - アルコキシチタン:加水分解性大
 - オリゴマー:延長制御可能
 - ⇒プライマー、下地処理剤への展開可能性

ハイブリッド有機チタン系オリゴマーの特性と用途

- 耐溶剤性(1例)

| 製膜条件 | 150°C/30秒 | 100°C/30秒 |
|-------|-----------|-----------|
| IPA | ○ | ×(白化) |
| 酢酸エチル | ○ | ○ |
| トルエン | ○ | ○ |

ハイブリッド有機チタン系オリゴマーの特性と用途

- 密着性（基盤目試験：1例）

| 製膜条件 | 150°C/30秒 | 100°C/30秒 |
|----------|-----------|-----------|
| PET | 100/100 | 100/100 |
| OPP | — | 100/100 |
| ポリカーボネート | — | 100/100 |
| ガラス | 100/100 | 100/100 |

プライマーとしての応用

- ・ シーラント用プライマー
オルガチックス PC-601

2成分系シリコンシーラントへの適用例

| 初期/温水 | アクリル電着塗装 | ガラス | SUS | 硬化SR |
|--------|----------|-------|---------|---------|
| PC-601 | CF/CF | CF/CF | CF/CF | CF/CF |
| 比較A | AF/AF | CF/CF | CF/CF | AF/AF |
| 比較B | TCF/TCF | CF/CF | TCF/TCF | TCF/TCF |

プライマーとしての応用

- 接着剤 for 鋼板

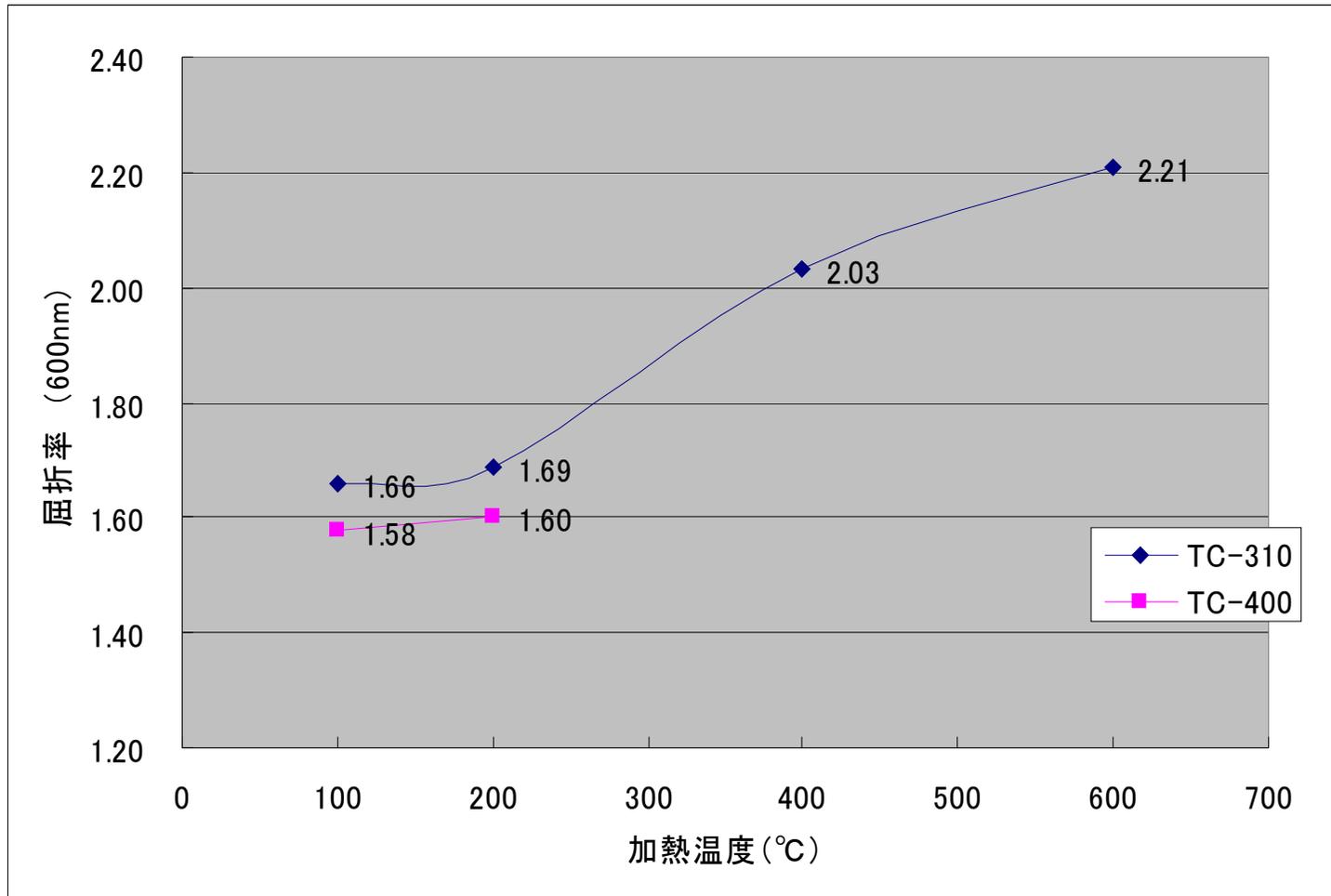
| 接着強度/MPa (破断状態) | 酢ビ | エポキシ | シアアクリレート | ゴム系 |
|--------------------|---------|----------|----------|---------|
| ブランク | 1.4(CF) | 27.7(AF) | 23.6(CF) | 3.0(CF) |
| A | 3.4(CF) | 18.4(MF) | 3.1(AF) | 6.0(CF) |
| B | 1.5(CF) | 8.2(AF) | 29.8(CF) | — |

3. 有機チタン化合物による表面処理

- 酸化チタン膜形成
- 粉体処理
- 水系粉体処理: 水系分散

酸化チタン膜形成

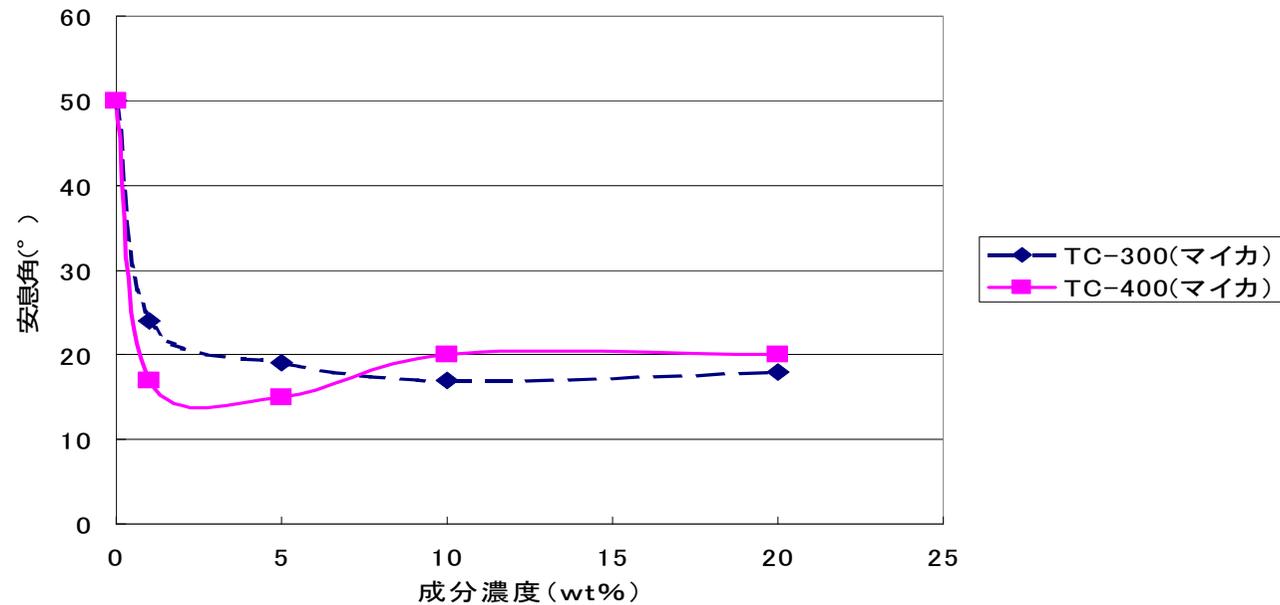
- 中・高屈折率膜



粉体処理

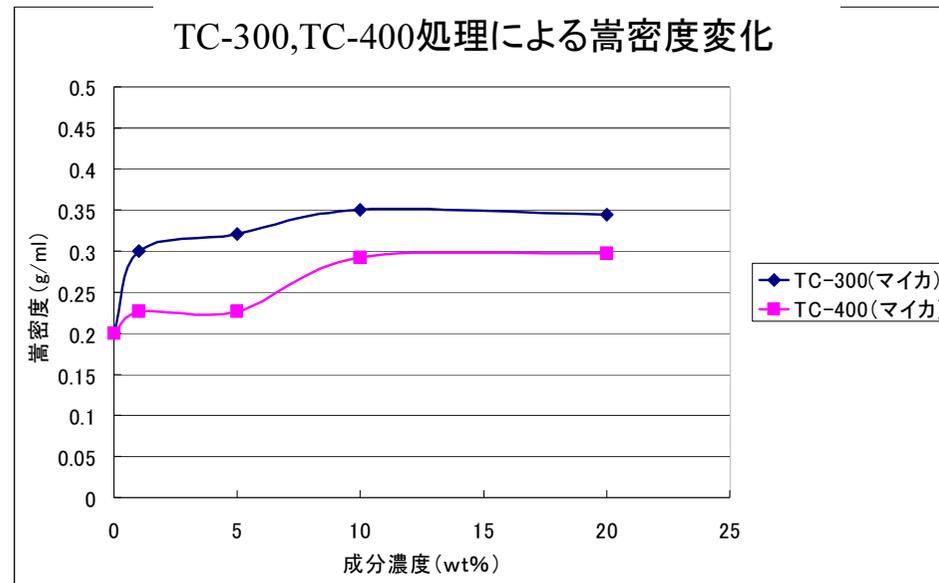
- 粉体の表面処理により粉体の流動性向上

TC-300,TC-400による表面処理:安息角



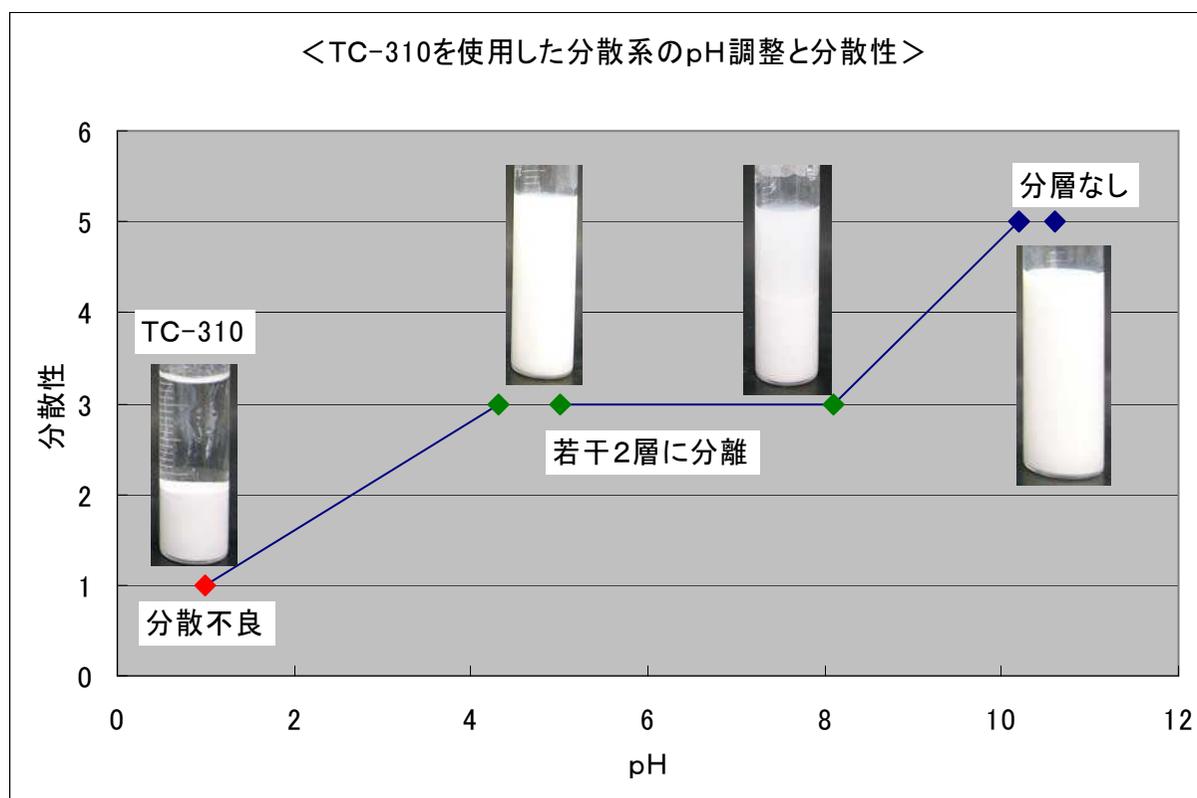
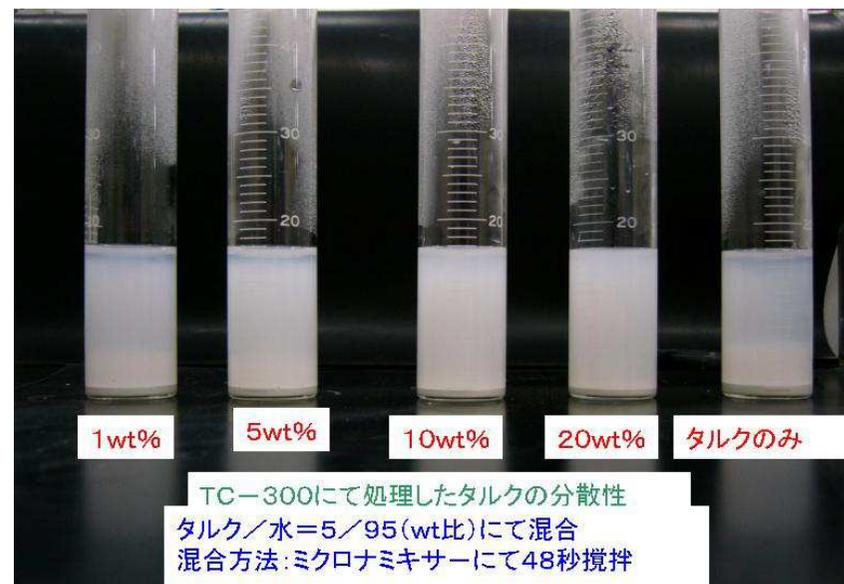
粉体処理

- 粉体の表面処理により嵩密度向上



水系粉体処理

- TC-300, TC-310
処理による親水
化処理と水分散
性の向上



おまけ：その他の表面処理剤

MFC商品紹介

- 高加水分解性シランを用いた表面処理コーティング剤：SICシリーズ
- SIC-330
- SIC-434
 - ラベル、離型紙のはく離性付与、粘着テープの背面処理
 - フィルム、ゴム等の滑り性付与
 - 多孔質部材の表面処理
 - Something new

まとめ：有機チタン系オリゴマーの特長性質

- 製膜性の向上
 - 濡れ性
 - 膜欠陥の減少
- 密着性
- 架橋構造の変化

まとめ：有機チタン系オリゴマーの用途と今後の展開

- 表面処理・表面改質
 - プライマー
 - 粉体処理
 - 酸化チタン膜形成
- 密着性向上剤
- 架橋剤

マツモトグループが目指すもの

- 安全性が高く環境に優しい有機チタン・ジルコニウム化合物の提供
 - 安全性の高い機能性有機金属化合物の提供
 - 水溶性チタン・ジルコニウム化合物の技術蓄積と用途開発
 - モノマー → オリゴマー、ハイブリッドオリゴマー → 水系化による用途・選択肢の拡がり
 - お客様の求める機能を高い安全性とともに提供する