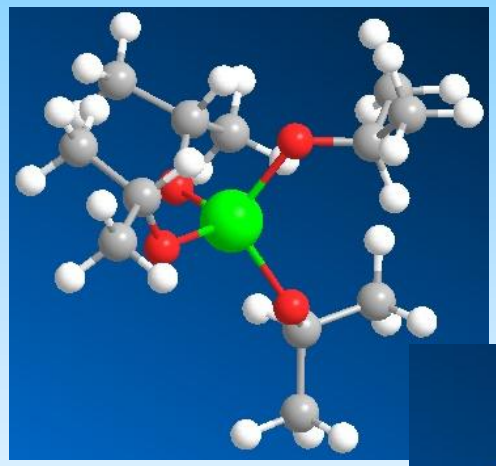
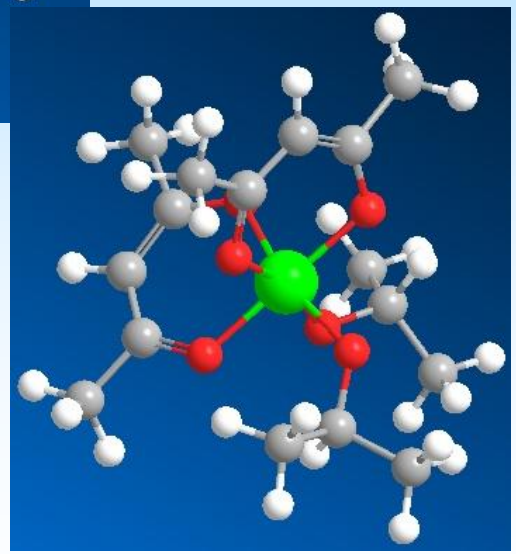
有機チタン・ジルコニウム化合物
～特性と応用展開～





平成21年2月20日

マツモトファインケミカル株式会社

研究グループ

橋本　隆治

当社の製品

有機チタン化合物

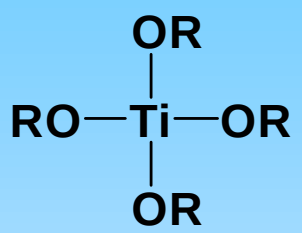
有機ジルコニウム化合物

ほとんどの製品が液状

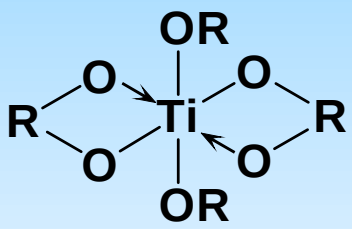
有機チタンや有機ジルコニウム化合物とは

化合物の構造：一例

アルコキシド

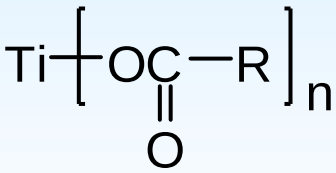


キレート



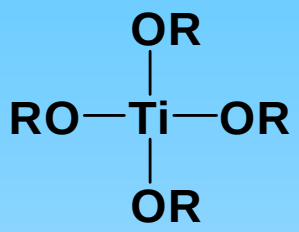
i. β-ジケトン・ケトエステル
ii. ヒドロキシアミネート
iii. ジオレート
iv. ヒドロキシアシレート

アシレート

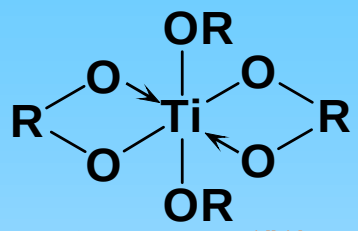


ジルコニウム化合物も同様な構造を有する化合物が得られる。

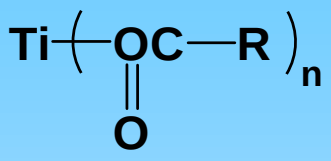
有機チタン化合物：当社製品（オルガチックス）



チタンアルコキシド



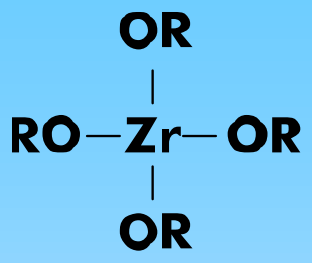
チタンキレート（錯体）



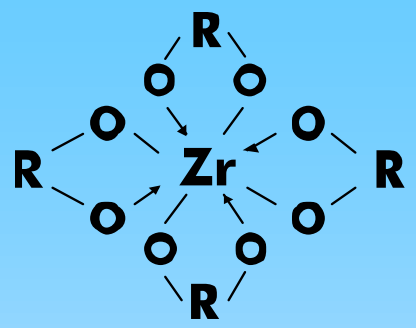
チタンアシレート

分類	製品名	構造	用途
アルコキシド	TA－10	イソプロポキシ	・触媒（エステル化、重縮合、ポリオレフィン、シリコーン硬化） ・架橋剤（絶縁ワニス、無機塗料、耐熱塗料） ・プライマー材料
	TA－21	n－ブトキシ	
	TA－23	n－ブトキシ	
	TA－30	オクトキシ	
キレート	TC－100	アセチルアセトンキレート	・触媒（エステル化、シリコーン硬化） ・架橋剤（塗料、インキ） ・酸化チタン膜材料 ・プライマー材料　反射防止膜
	TC－401	アセチルアセトンキレート	
	TC－750	アセト酢酸エチルキレート	
	TC－201	オクチレングリコールキレート	
水系キレート	TC－400	トリエタノールアミンキレート	・架橋剤（水溶性ポリマー、塗料、インキ） ・接着剤（有機、無機、金属間のバインダー） ・触媒（エステル化、重合） ・酸化チタン膜材料
	TC－310	乳酸キレート	
	TC－300	乳酸アンモニウムキレート	
	TC－315	乳酸キレート	
アシレート	TPHS	ステアリン酸	・撥水剤　・分散剤　・界面活性剤

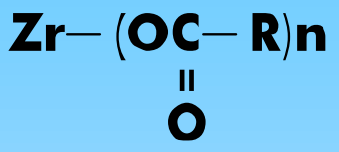
有機ジルコニウム化合物：当社製品



ジルコニウムアルコキシド



ジルコニウムキレート



ジルコニウムアシレート

分類	製品名	構造	用途
アルコキシド	ZA-45	n-プロポキシ	・触媒（重合、エステル化） ・セラミックス焼結剤　・架橋剤 ・シリコーンオイル耐熱安定化剤 ・プライマー材料
	ZA-65	n-ブトキシ	
キレート	ZC-150	アセチルアセトンキレート	・架橋剤 ・触媒（縮合、シリコーン硬化） ・防食塗膜 ・プライマー材料
	ZC-540	アセチルアセトンキレート	
	ZC-580	アセト酢酸エチルキレート	
	ZC-700	アセチルアセトンキレート	
アシレート	ZC-320	ステアリン酸	・撥水剤　・ドライヤー
水系ジルコニウム	ZC-126	塩化ジルコニル＋ カルボン酸誘導体	・架橋剤

有機チタン・ジルコニウム化合物の性質
～アルコキシド～

1．性状

構造式	外観	会合度
$Ti(OCH_3)_4$	固体	∞
$Ti(OCH_2CH_3)_4$	液状	２．４
$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	液状	１．４
$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$	液状	１．２

☆アルコキシ基の種類によって外観が異なる

☆チタンテトラメトキシドは会合によって大分子となるため、固体

☆ジルコニウム化合物も同様に会合している

$Zr(OCH(CH_3)_2)_4$　　会合度：３．０

$Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$　会合度：３．４

有機チタン・ジルコニウム化合物の性質
～キレート～

＜反応性＞

キレート（遅い）＜＜アルコキシド（速い）

アセチルアセトン
キレート
（遅い）
＜
アセト酢酸エチル
キレート
＜
グリコール
キレート
（速い）

＜キレート化合物の着色＞

有機チタン化合物＞＞有機ジルコニウム化合物

着色　大

オルガチックス
TC－100

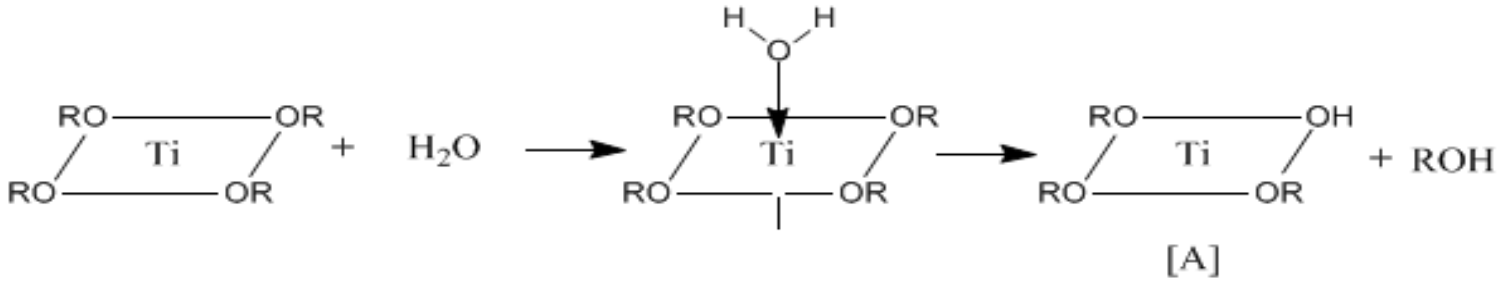
着色　小

オルガチックス
ZC－540

Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.

有機チタン化合物の反応性

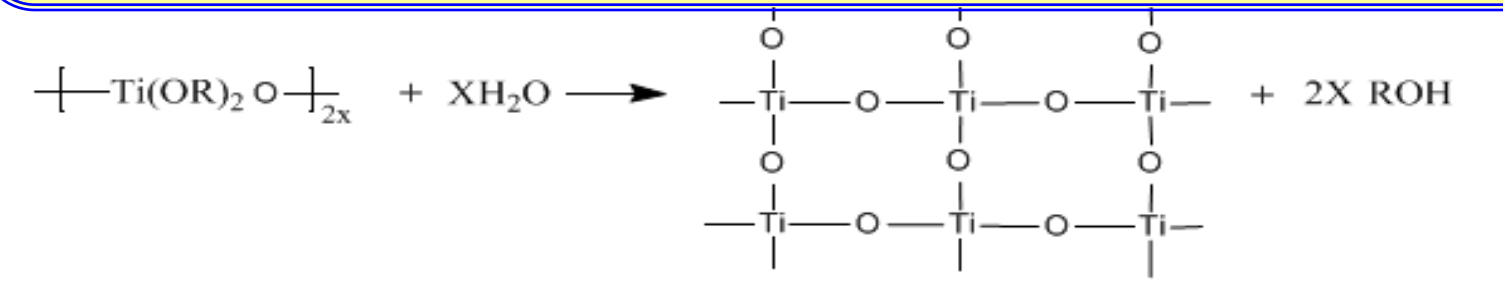
＜加水分解反応＞



加水分解反応速度

①低級アルコキシドほど速い：C_3＞＞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

加水分解時の反応速度

テトラエトキシシラン：4.12×10^{-6}（L/mol・sec）

チタンアルコキシド：0.7×10^{-3}以上（L/mol・sec）

有機チタン、ジルコニウム化合物の機能・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

酸化金属膜形成剤

Ti-O-Ti

Zr-O-Zr

プラスチックフィルム、
ガラス、金属

Ti-OR
Zr-OR **+ HO-X**

⇕

Ti-O-X
Zr-O-X **+ HOR**

架橋剤

R'-O-Ti-O-R'

R'-O-Zr-O-R'

ワニス、インキ

塗料、水系樹脂

密着性向上剤

R'-O-Ti-O-M

R'-O-Zr-O-M

金属、プラスチック、セラミックス

表面処理剤

Ti-O-M

Zr-O-M

充填材、樹脂、
セラミックス、金属

エステル交換反応

(有機チタン･ジルコニウム化合物の基本的反応)

＜基本反応式＞

$$M(OR)_4 + nR'OH \rightleftarrows M(OR)_{4-n}(OR')_n + nROH$$

☆平衡反応である･･･アルコキシドから発生するアルコールが系内に存在する限り平衡状態

★加水分解反応：同様に進行
ただし、脱水縮合反応は不可逆

★架橋反応　　：R'が高分子鎖

有機チタン、ジルコニウム化合物の機能・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

酸化金属膜形成剤

Ti-O-Ti

Zr-O-Zr

プラスチックフィルム、
ガラス、金属

Ti-OR
Zr-OR **+ HO-X**

⇕

Ti-O-X
Zr-O-X **+ HOR**

架橋剤

R'-O-Ti-O-R'

R'-O-Zr-O-R'

ワニス、インキ

塗料、水系樹脂

密着性向上剤

R'-O-Ti-O-M

R'-O-Zr-O-M

金属、プラスチック、セラミックス

表面処理剤

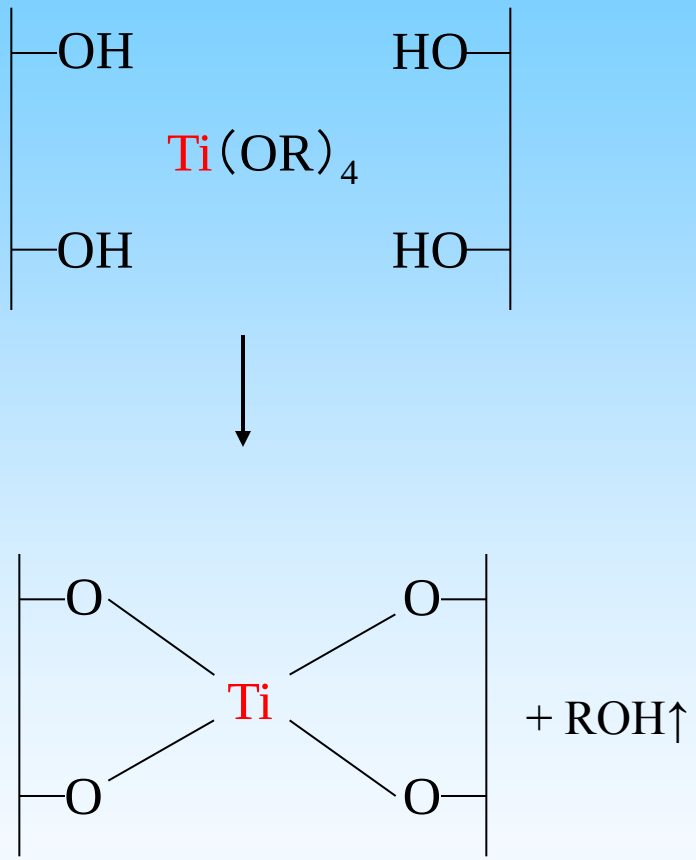
Ti-O-M

Zr-O-M

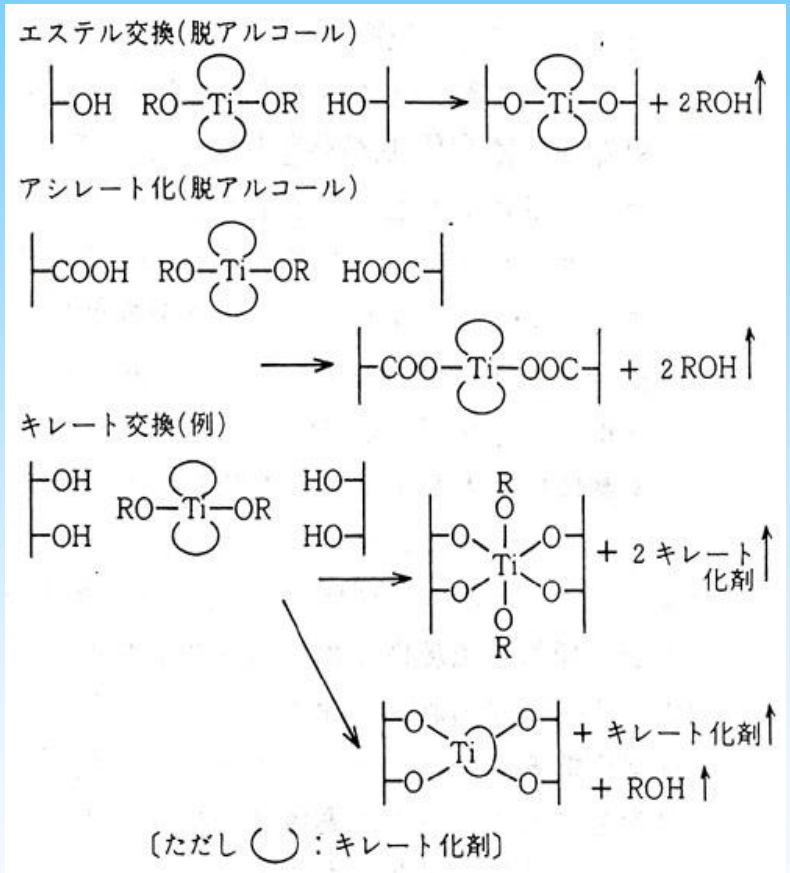
充填材、樹脂、
セラミックス、金属

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



架橋剤ハンドブックより

架橋により塗膜の耐溶剤性や、耐熱性を向上する

架橋剤の用途例

溶剤系

・グラビアインキの架橋
・耐熱塗料の架橋
・電線ワニスの架橋

→ 耐熱性、密着性、耐溶剤性向上

水系

・水溶性塗料の架橋
・ポリビニルアルコールの架橋

→ 耐水性、密着性向上

有機チタン、ジルコニウム化合物の機能・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

酸化金属膜形成剤

Ti-O-Ti

Zr-O-Zr

プラスチックフィルム、
ガラス、金属

Ti-OR
Zr-OR **+ HO-X**

⇕

Ti-O-X
Zr-O-X **+ HOR**

架橋剤

R'-O-Ti-O-R'

R'-O-Zr-O-R'

ワニス、インキ

塗料、水系樹脂

密着性向上剤

R'-O-Ti-O-M

R'-O-Zr-O-M

金属、プラスチック、セラミックス

表面処理剤

Ti-O-M

Zr-O-M

充填材、樹脂、
セラミックス、金属

有機チタン、ジルコニウム化合物の機能・用途：触媒

A）エステル化触媒

$$R\text{-}OH + R'\text{-}COOH \rightarrow R\text{-}COO\text{-}R' + H_2O$$

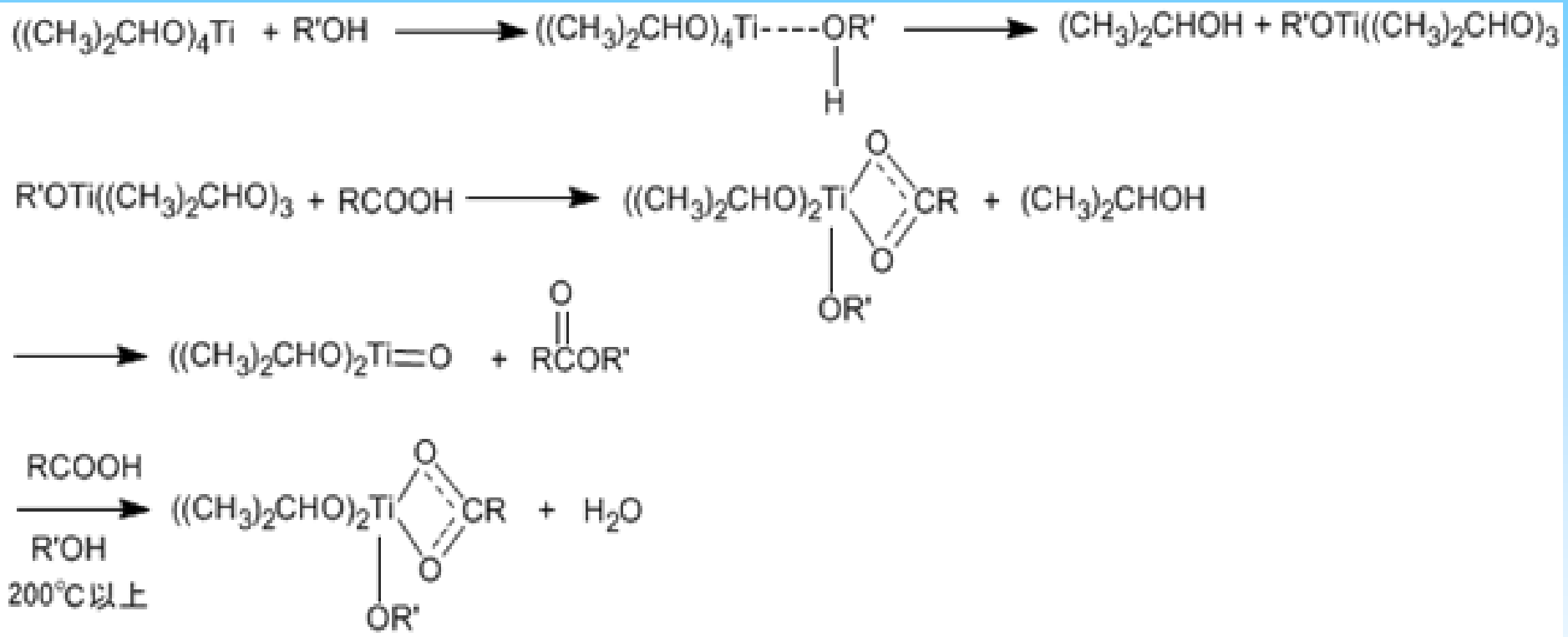
B）RTVシリコーン硬化触媒

$$nSi\text{-}OR + H_2O \rightarrow -Si\text{-}(O-Si)_n + R\text{-}OH$$

C）ウレタン化触媒

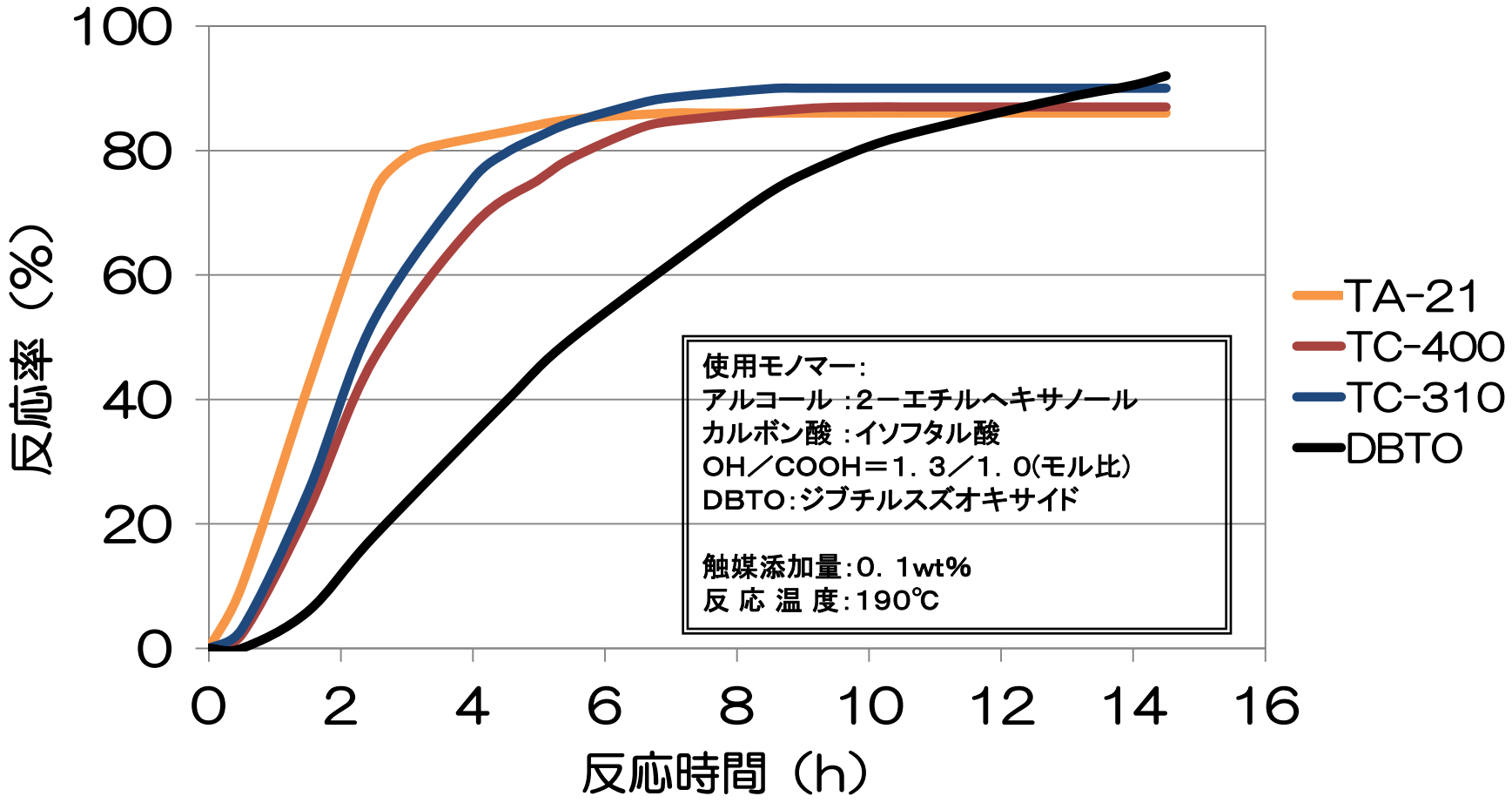
$$R\text{-}NCO + HO\text{-}R' \rightarrow R\text{-}NH\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}R'$$

A）エステル化触媒としての利用



チタンへの配位を利用し、アルコールと酸をエステル化

スズ化合物との活性比較：エステル化触媒



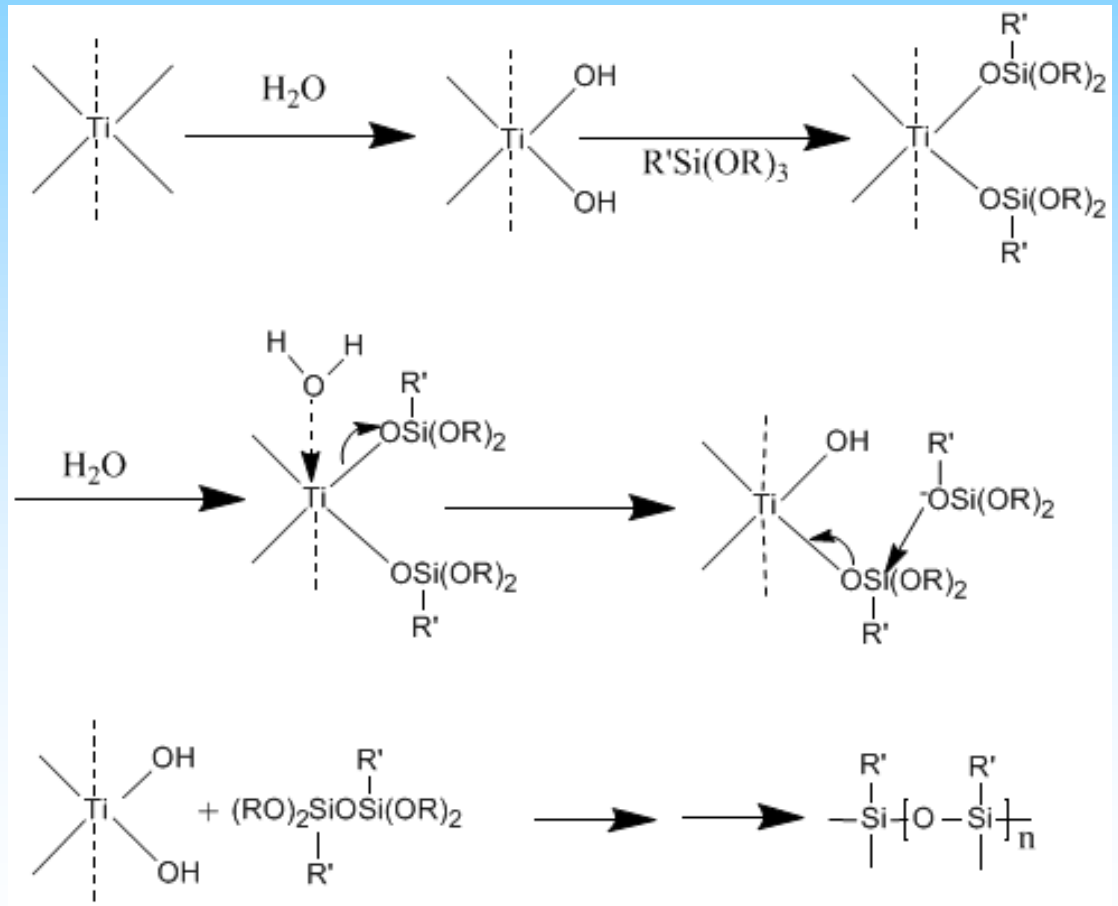
☆オルガチックスは、スズ化合物に比較して初期活性が高い
☆触媒活性が低下しても、再添加することで再度活性を発揮する

B）RTVシリコーン硬化触媒

有機チタン（オルガチックス）の触媒効果

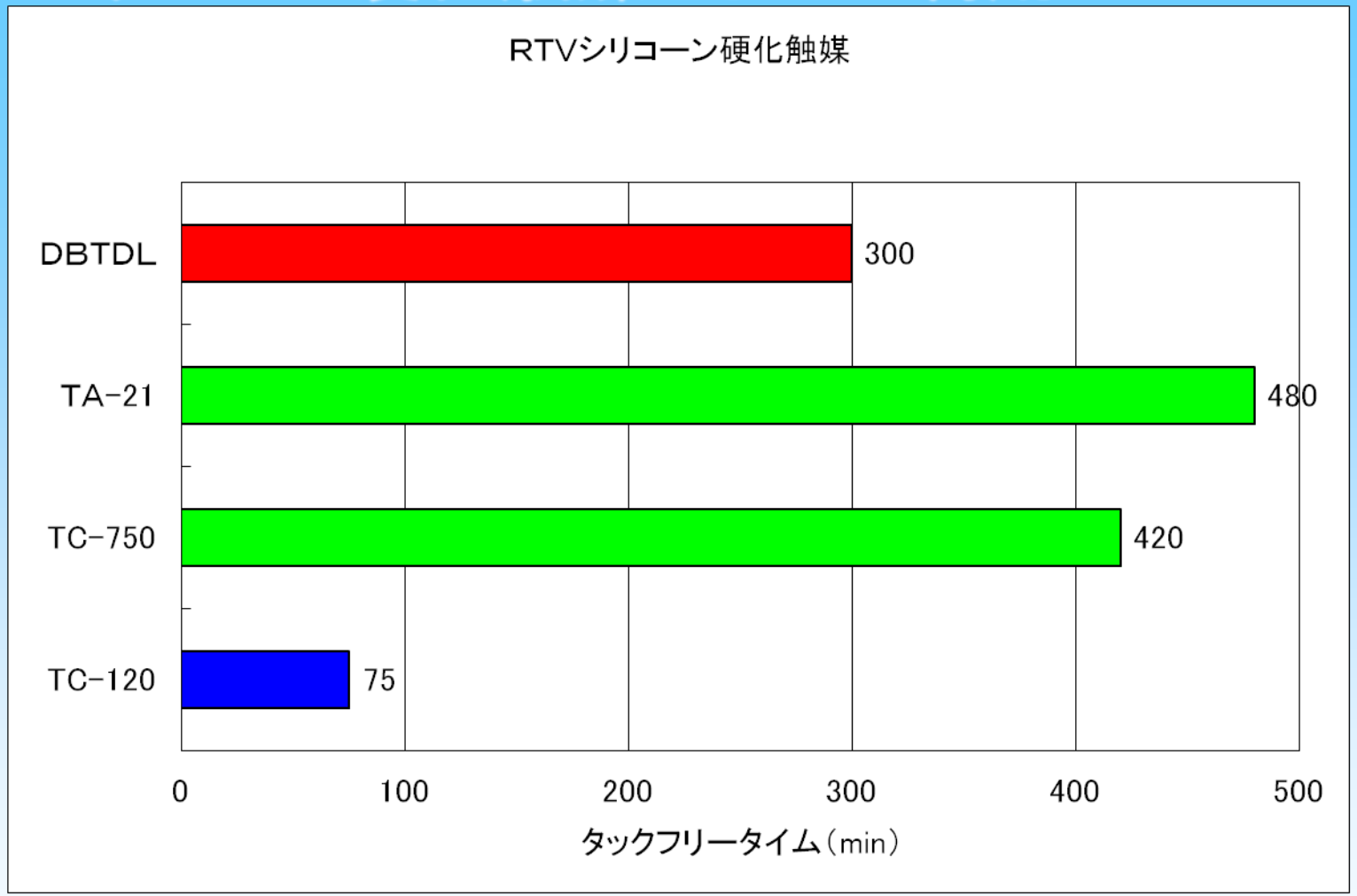
基本反応：

Si-OR
Si-OH
＋
Si-OR
Si-OH
→（触媒／水）
Si-O-Si



オルガチックスはシリコーンの縮合触媒として有効

RTVシリコーン硬化触媒としての利用



＊ 両末端OHシリコーンオイル/チタン/γ-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン/ビニルトリメトキシシラン
＊DBTDL：ジブチルスズジラウレート

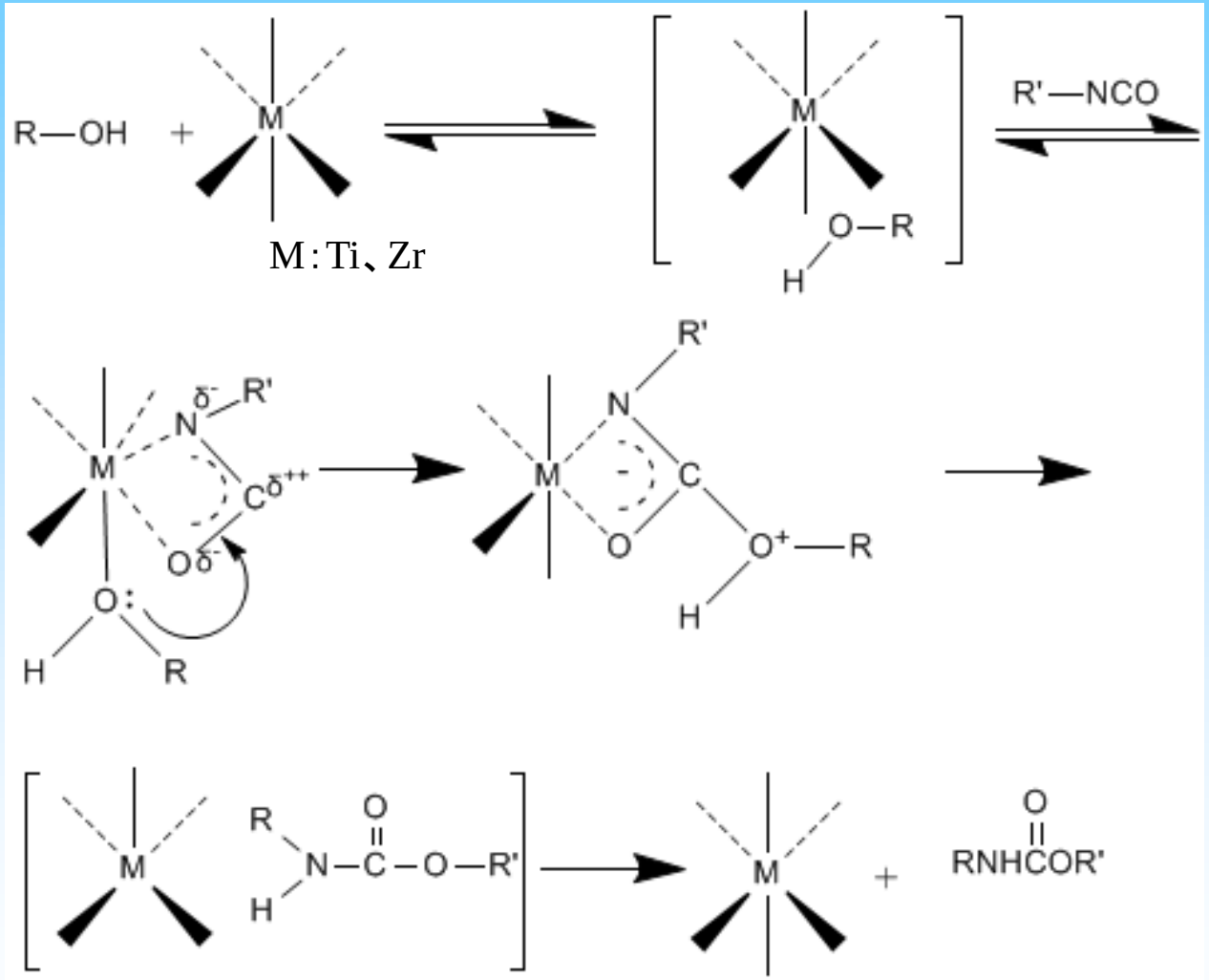
=100/2/1/4（重量比）

アミノシランが配合される変成シリコーンシーラントにも効果を発揮

Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.

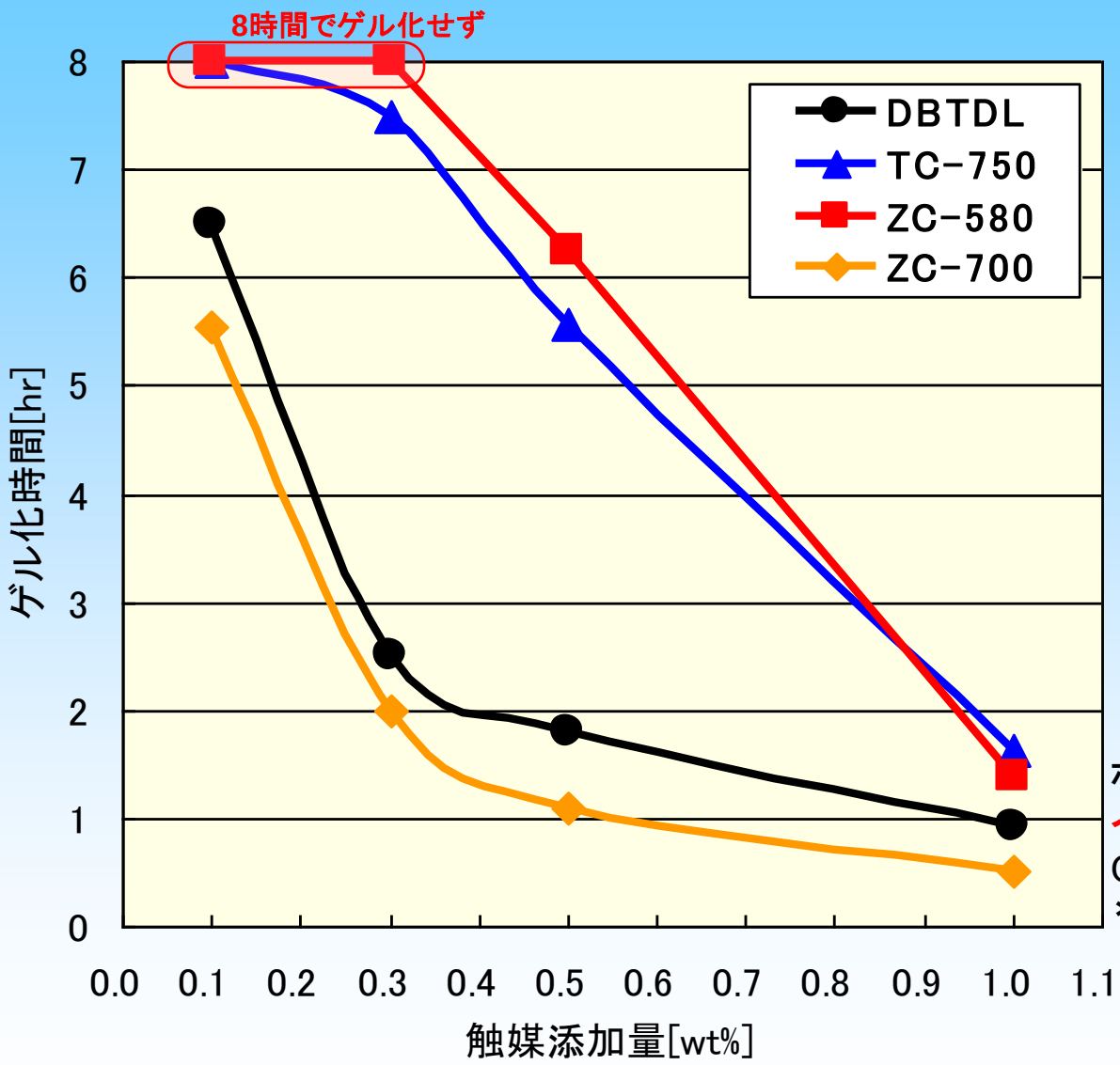
C）ウレタン化触媒

ウレタン化反応における触媒の作用機構（Robinのｽｷｰﾑ）：



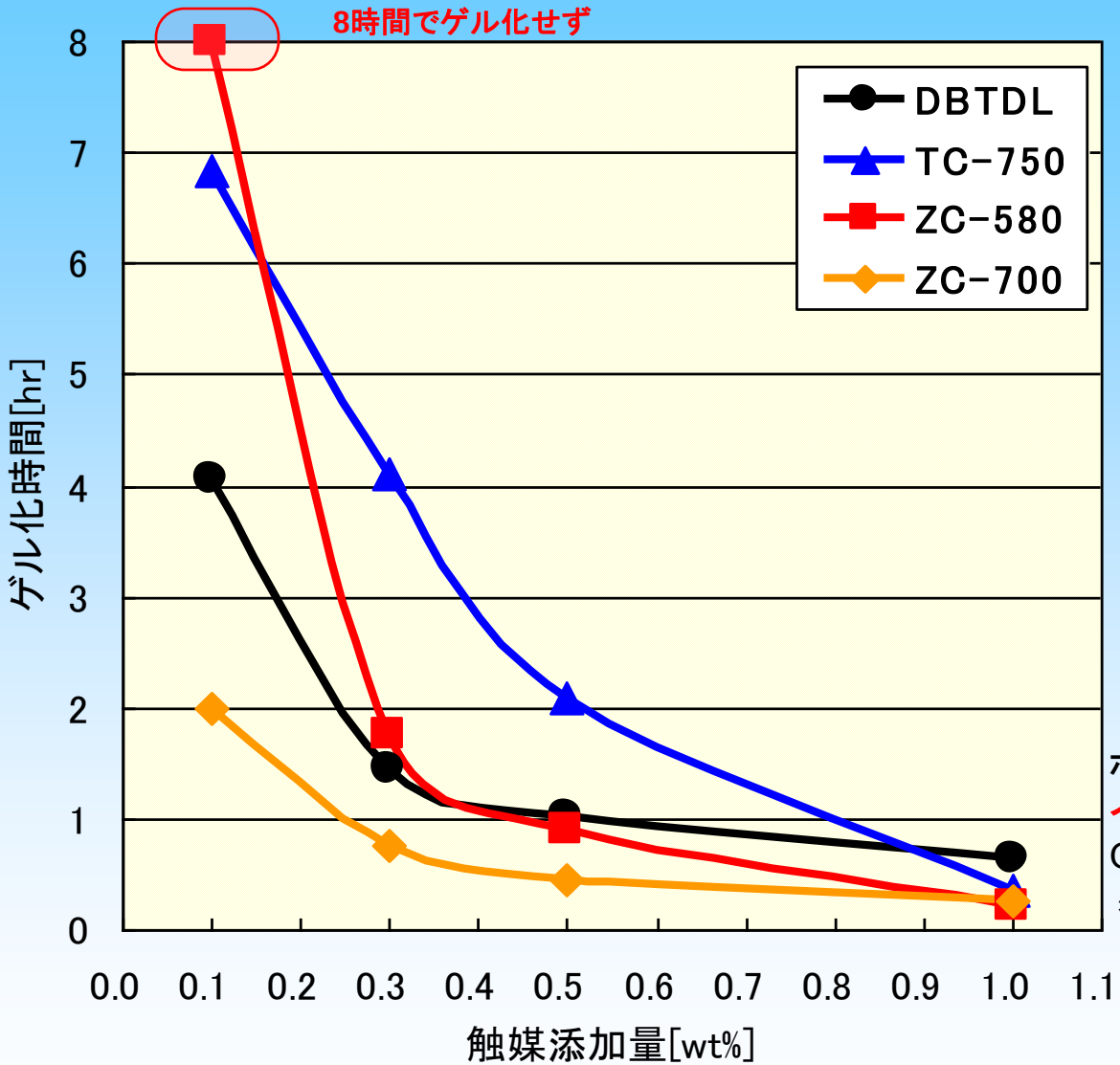
有機チタン化合物やジルコニウム化合物は、ウレタン化触媒としての機能を発揮する

ウレタン化触媒①（芳香族イソシアネートを使用）



ポリオール：アクリルポリオール
イソシアネート：トリレンジイソシアネート
OH／NCO＝1／1　モル比
＊DBTDL：ジブチルスズジラウレート

ウレタン化触媒②（脂肪族イソシアネートを使用）



ポリオール：アクリルポリオール
イソシアネート：1,6-ジイソシアナトヘキサン
OH／NCO＝1／1　モル比
＊DBTDL：ジブチルスズジラウレート

有機ジルコニウム化合物は、ウレタン化触媒として活性が高い

触媒の用途例

A）エステル化触媒

○フタル酸ジオクチル合成触媒

○ポリブチレンテレフタレート合成触媒

等

B）RTVシリコーン硬化触媒

○脱アルコール型シリコーンシーラント

○変成シリコーンシーラント

等

C）ウレタン化触媒

○ウレタン塗料

等

触媒としての有機チタン、ジルコニウム化合物

＜有機スズ化合物＞

：有機スズ化合物→トリブチルスズ、トリフェニルスズ
環境ホルモン作用有り。

・・・・有機スズ化合物全体の安全性に悪いイメージ

＜有機チタン、ジルコニウム化合物＞

分解物が酸化チタンや酸化ジルコニウムになる
など安全性が高い化合物として認知されている。

☆安全性が高く、触媒性能も良好な化合物
として期待されている

有機チタン、ジルコニウム化合物の機能・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

酸化金属膜形成剤

Ti-O-Ti

Zr-O-Zr

プラスチックフィルム、
ガラス、金属

Ti-OR
Zr-OR **+ HO-X**

⇕

Ti-O-X
Zr-O-X **+ HOR**

架橋剤

R'-O-Ti-O-R'

R'-O-Zr-O-R'

ワニス、インキ

塗料、水系樹脂

密着性向上剤

R'-O-Ti-O-M

R'-O-Zr-O-M

金属、プラスチック、セラミックス

表面処理剤

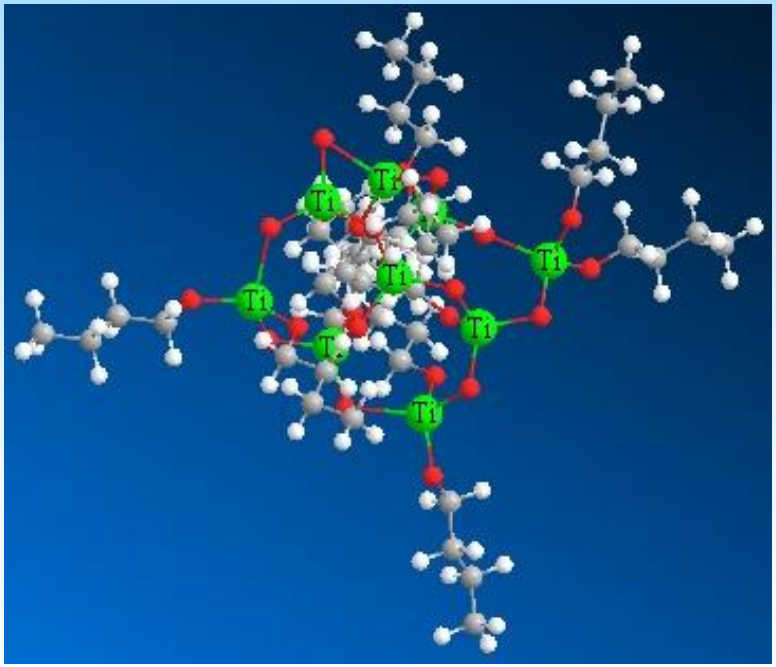
Ti-O-M

Zr-O-M

充填材、樹脂、
セラミックス、金属

開発品の紹介

・チタンオリゴマー系表面処理剤



チタンオリゴマーとは、

モノマー

チタンアルコキシド
チタンキレート
チタンアシレート

+水 →

チタンオリゴマー

【チタンオリゴマーは、モノマーと比較して】

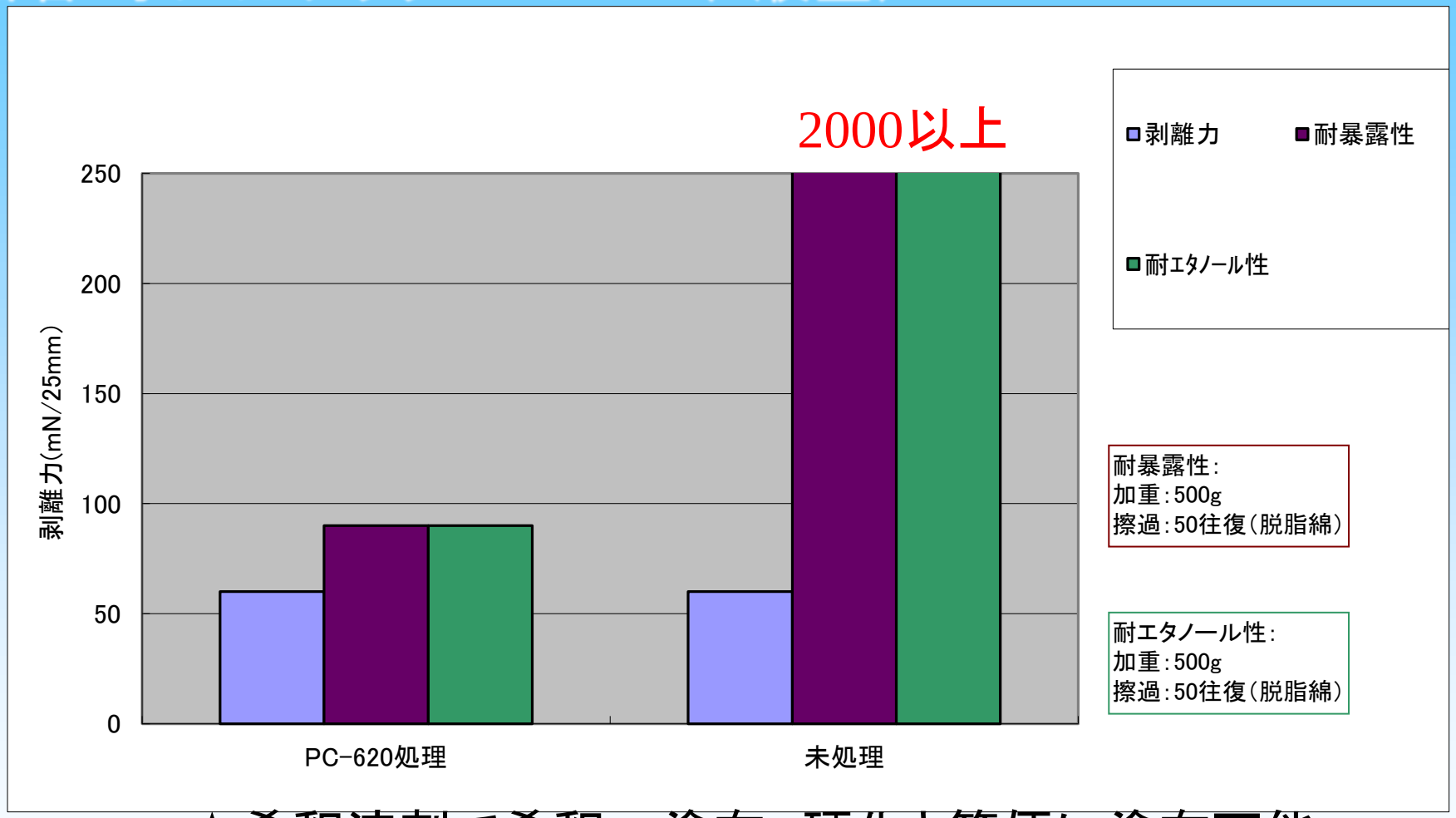
高い製膜性・濡れ性

安定性制御

密着性

有機チタン化合物の安全性継承

付加型シリコーン系離型層⇔PETフィルムの密着性向上
品名：オルガチックスPC-620（2液型）



☆希釈溶剤で希釈→塗布、硬化と簡便に塗布可能
★PETと離型層の密着性を向上
★高温、高湿度下での暴露による密着性低下を改善

Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.

マツモトグループの今後の展開

チタンオリゴマーの展開

- 表面処理･表面改質
- 酸化金属膜
- プライマー
- 密着性向上
- 水系チタンオリゴマー
- ･･････････まだまだたくさんの潜在用途

その他の
マツモトファインケミカルの製品

特殊シリコン化合物

・オルガチックスSIシリーズ

:シリルイソシアネート化合物

・オルガチックスSICシリーズ

:シリルイソシアネートを使用したコーティング剤

用途:酸化ケイ素膜形成材料、離型性付与剤等