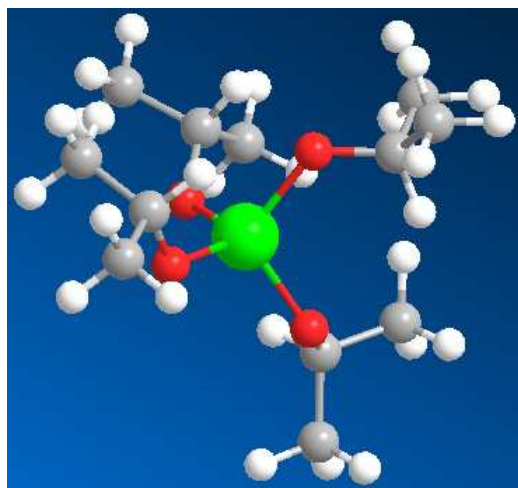


## 第3回マツモト技術講演会

# 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

## 2. 製品紹介

### 【有機チタン化合物】

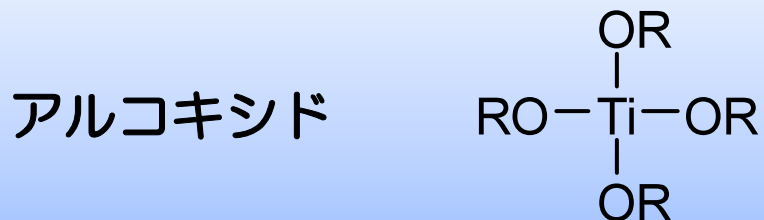


### 【有機ジルコニウム化合物】

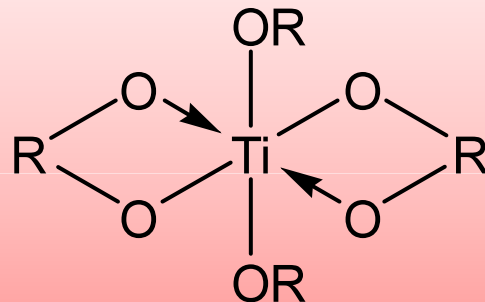


ほとんどの製品が液状

## 【有機チタン化合物の構造】

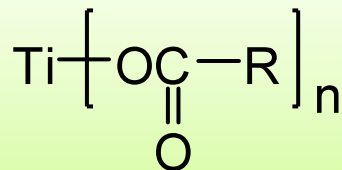


キレート



- 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：当社オルガチックスシリーズ】

分類	製品名	官能基／配位子	用途
アルコキシド	TA-10	<i>i</i> -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-21	<i>n</i> -ブトキシド	
	TA-23	<i>n</i> -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-201	オクチレングリコレート	
	TC-750	エチルアセトアセテート	
	TC-1040	リン酸エステル	
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	

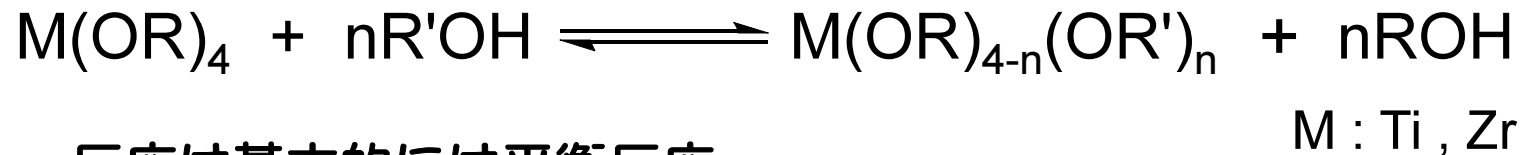
## 【有機ジルコニウム化合物： 当社オルガチックスシリーズ】

分類	製品名	官能基／配位子	用途
アルコキシド	ZA-45	<i>n</i> -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	<i>n</i> -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-700	アセチルアセトネート	
	ZC-580*	エチルアセトアセテート	
溶剤系 アシレート	ZC-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	ZC-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>

\* : 受注生産品

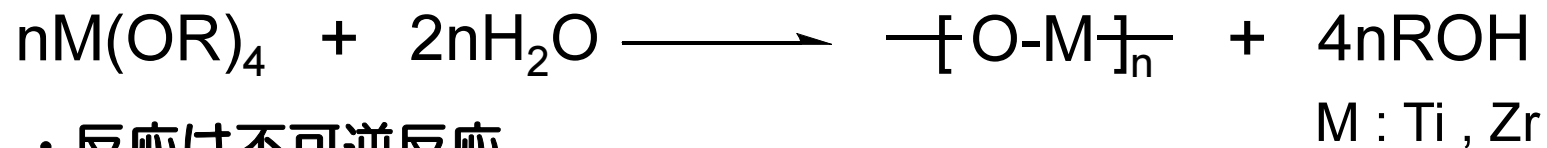
## 【オルガチックスの基本的反応】

### ◆アルコール交換反応



- ・ 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



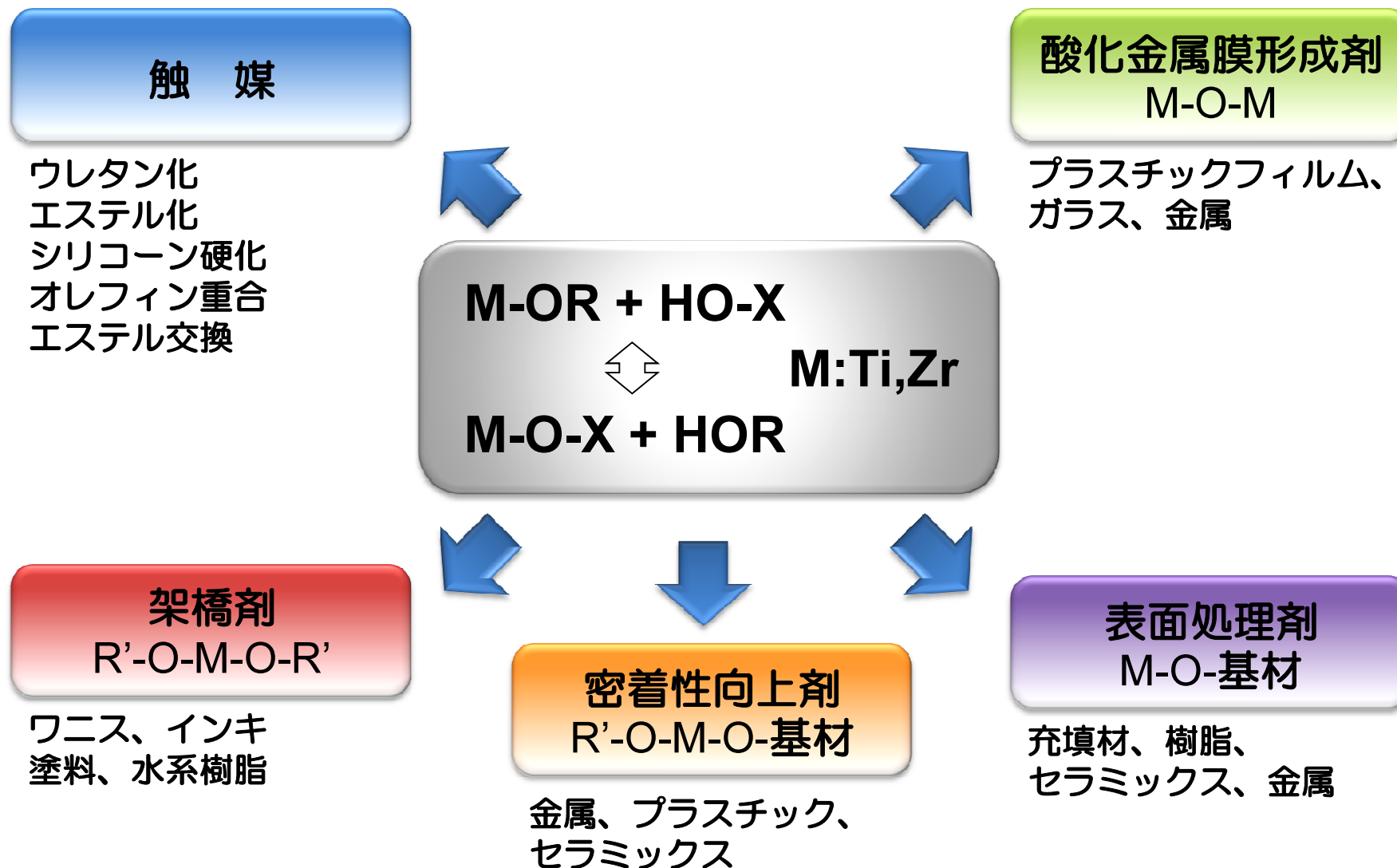
- ・ 反応は不可逆反応

### ※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

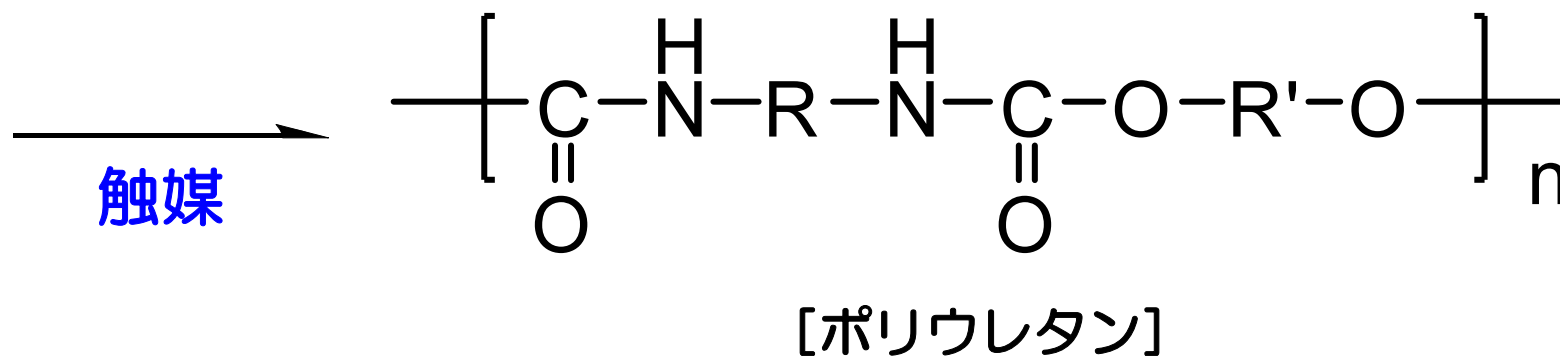
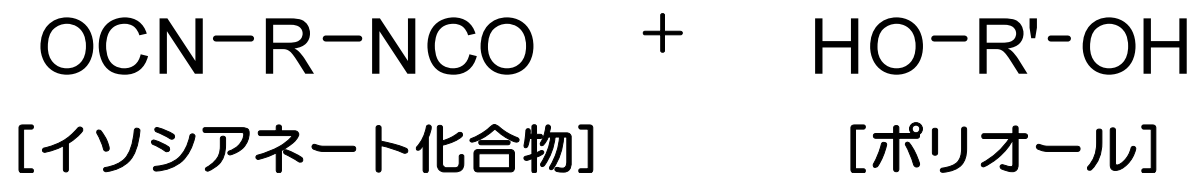
様々な反応における触媒があるが、本講演では、

- ・ 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

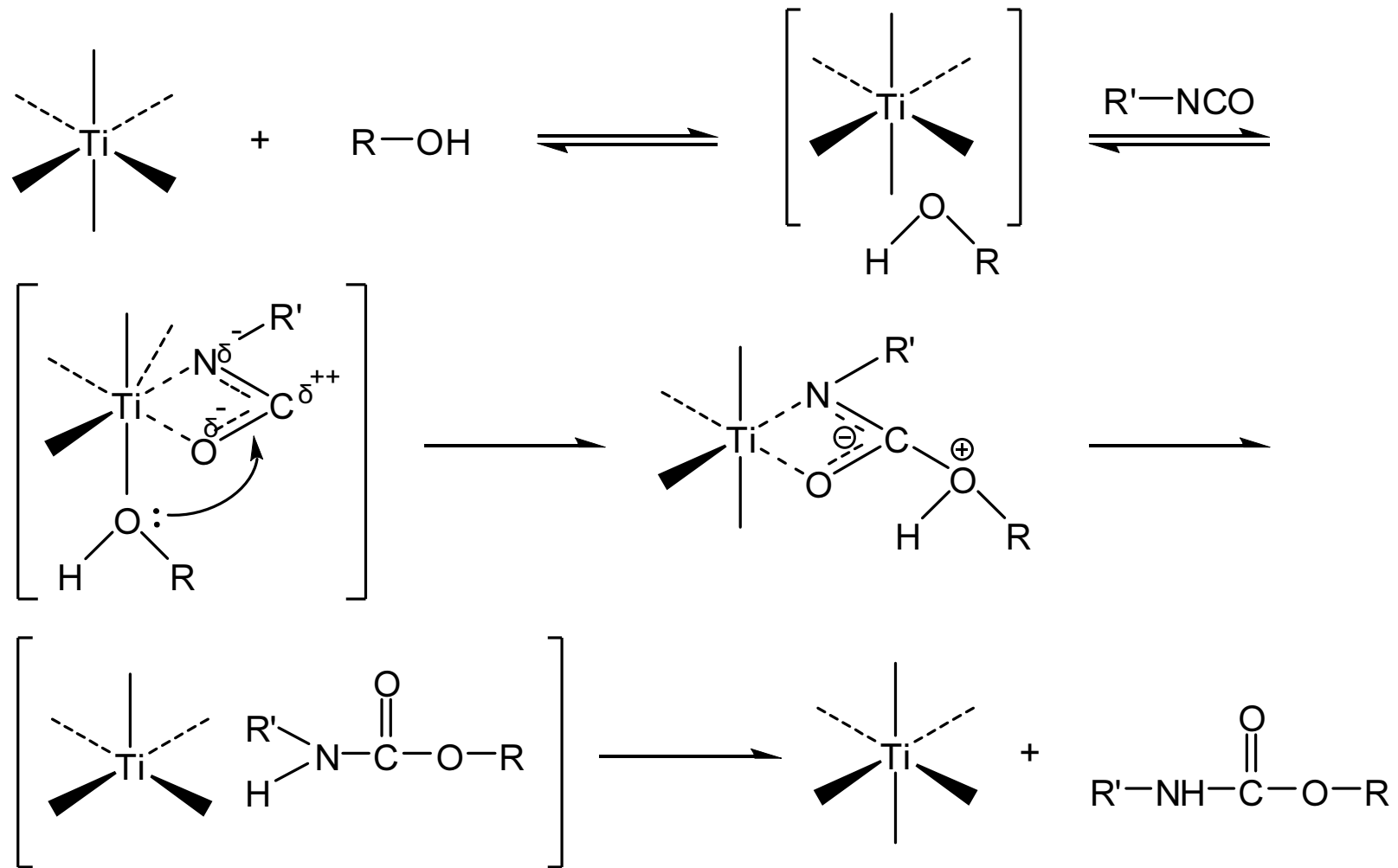
特にポリウレタン化触媒について、最新の検討内容を報告する

## 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-21	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

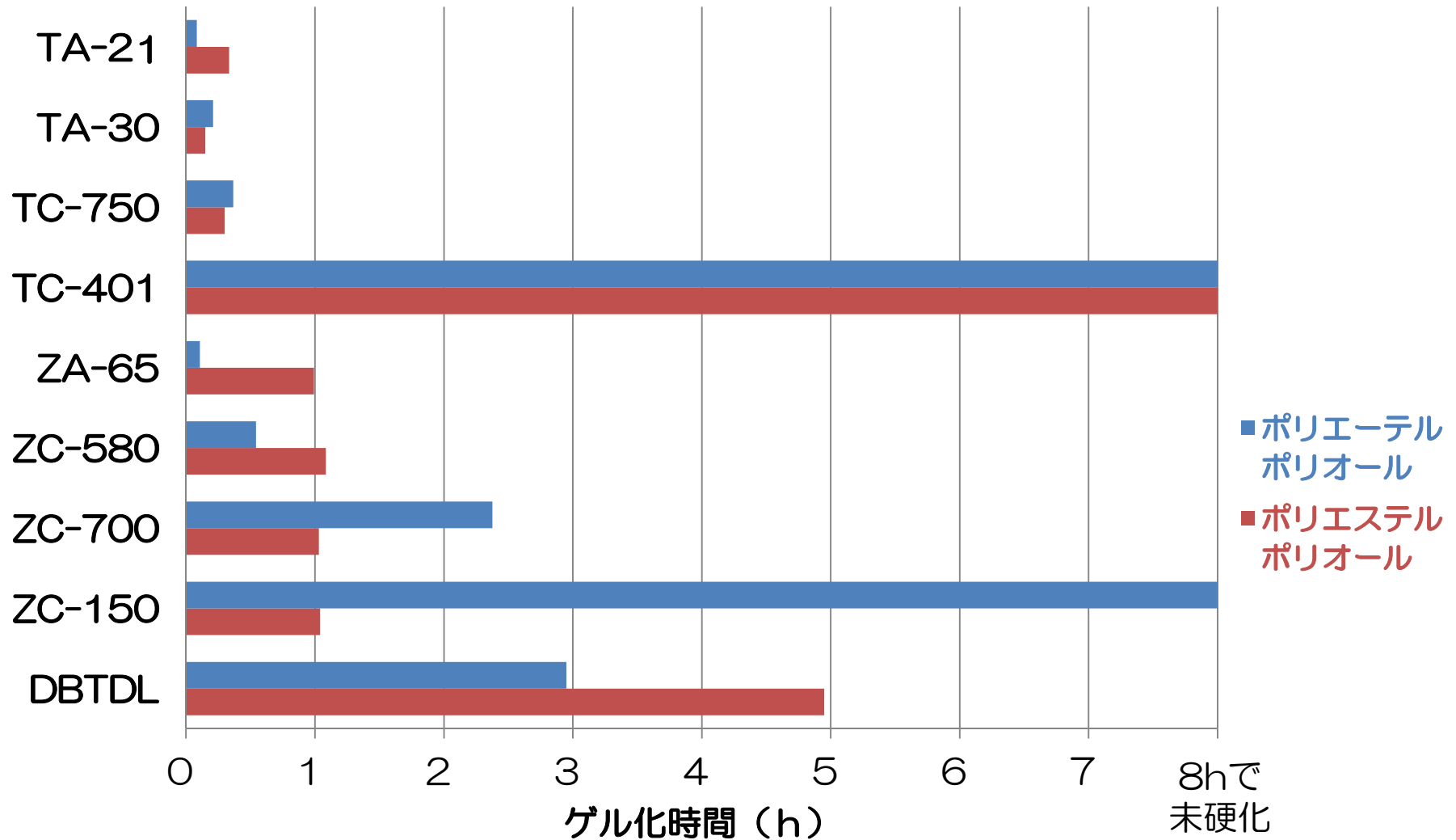
※ZC-150：トルエンに溶解させて使用（6wt%）

## 【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

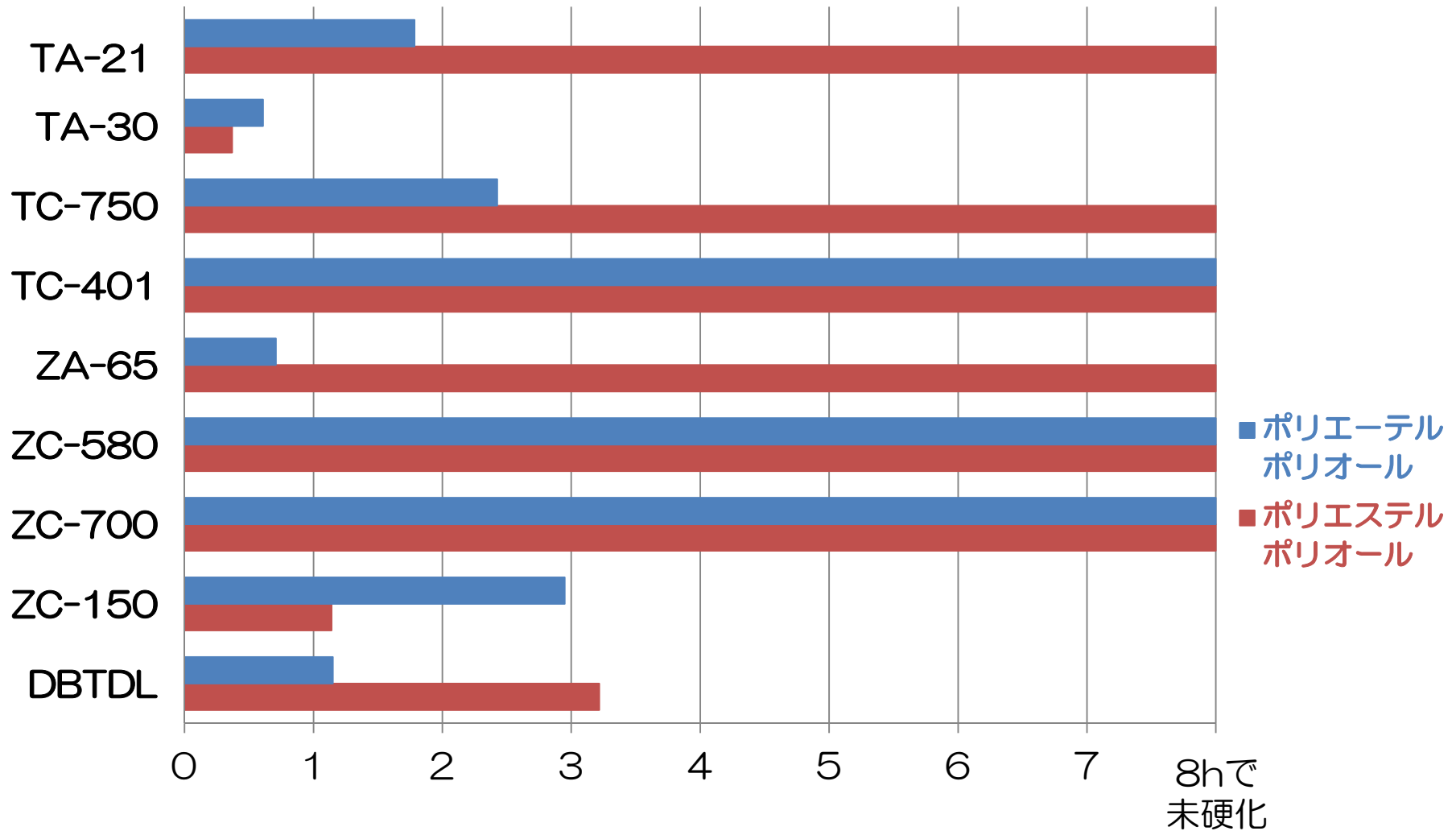


オルガチックス 1.0wt%添加  
DBTDL 0.1wt%添加

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

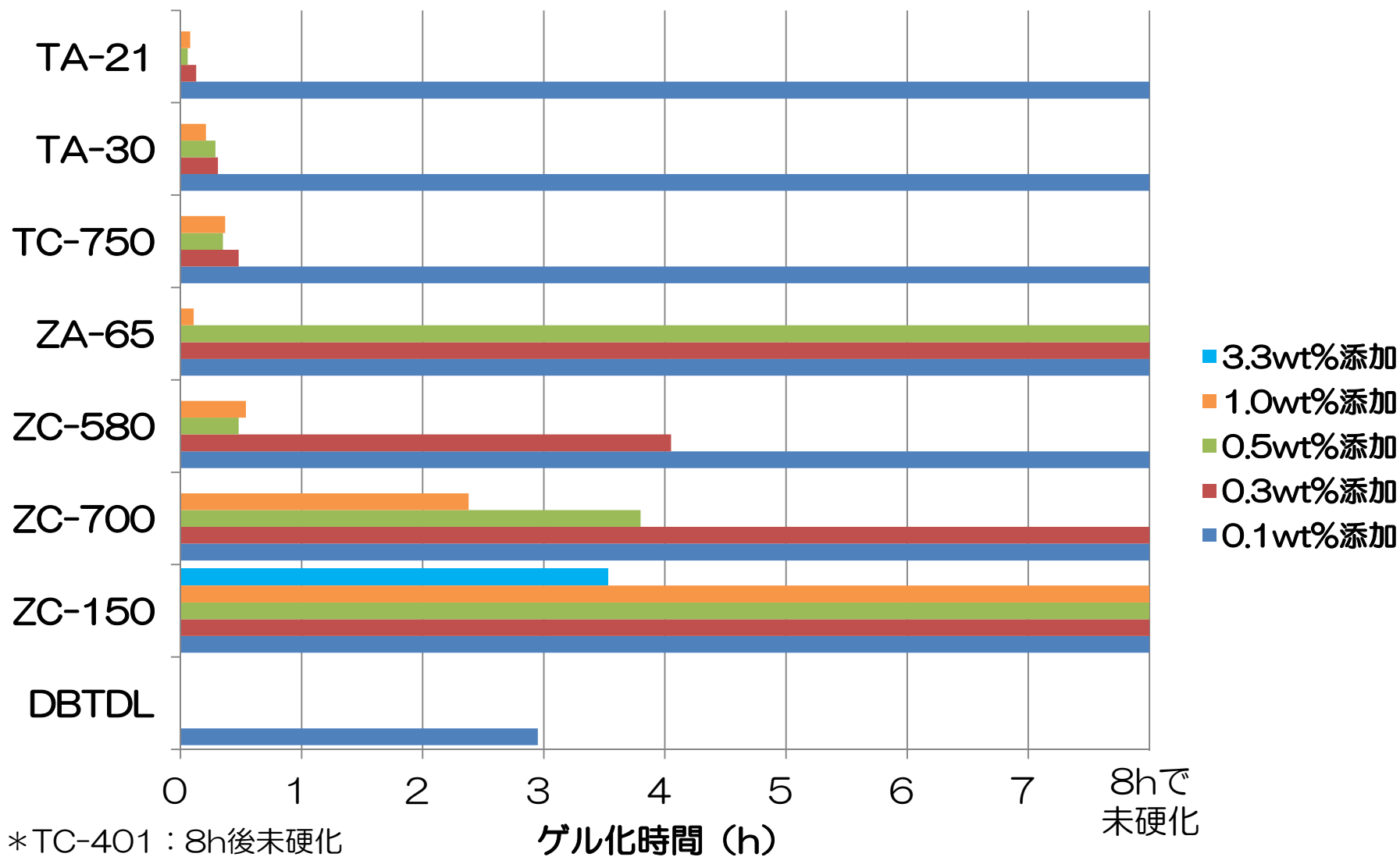
## 【講演内容】

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



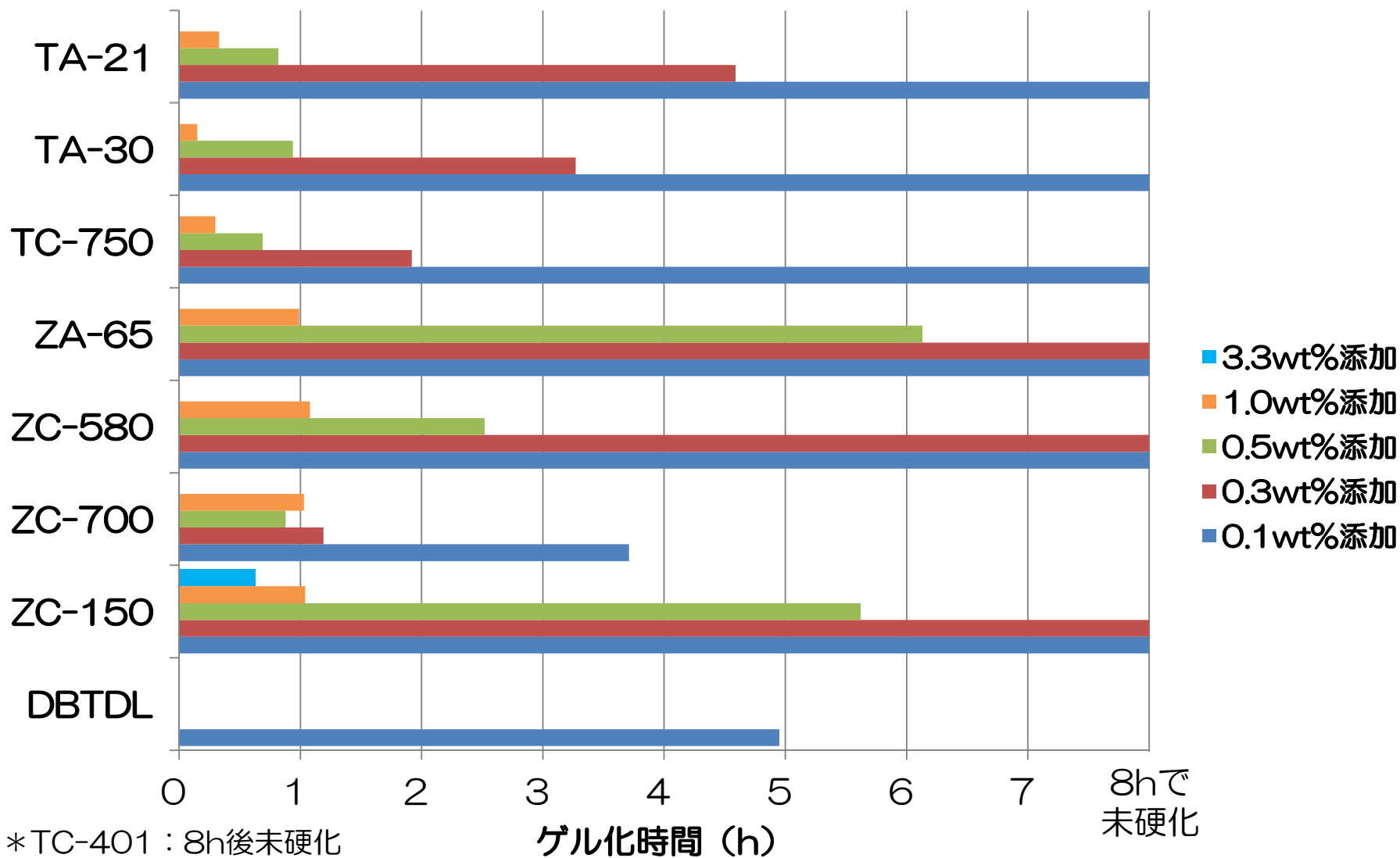
## 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性

ポリエーテルポリオール-TDI系における触媒添加効果



\*TC-401 : 8h後未硬化

## 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%

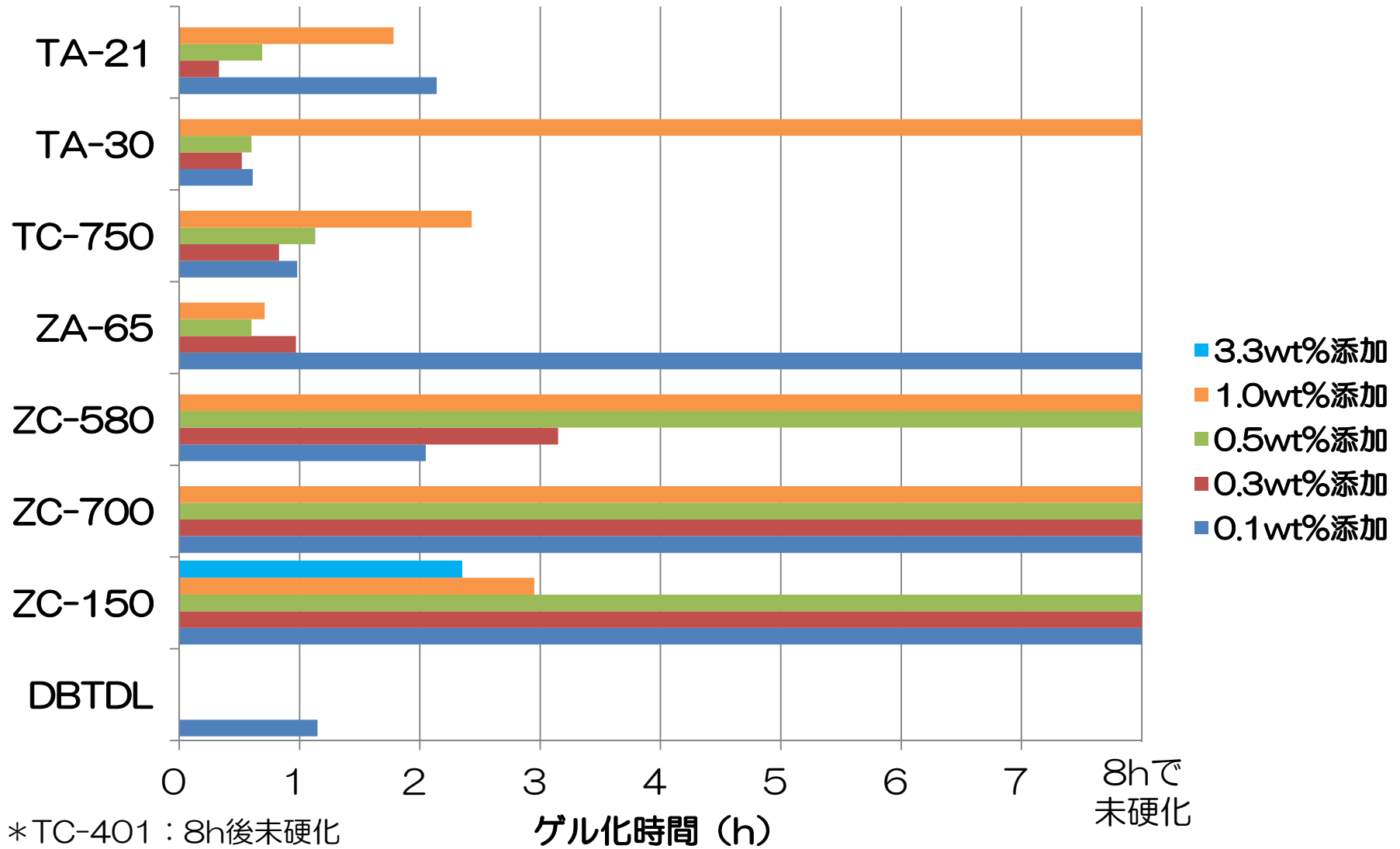
有機ジルコニウム化合物 : 0.3~1.0wt%

ポリエステルポリオール系

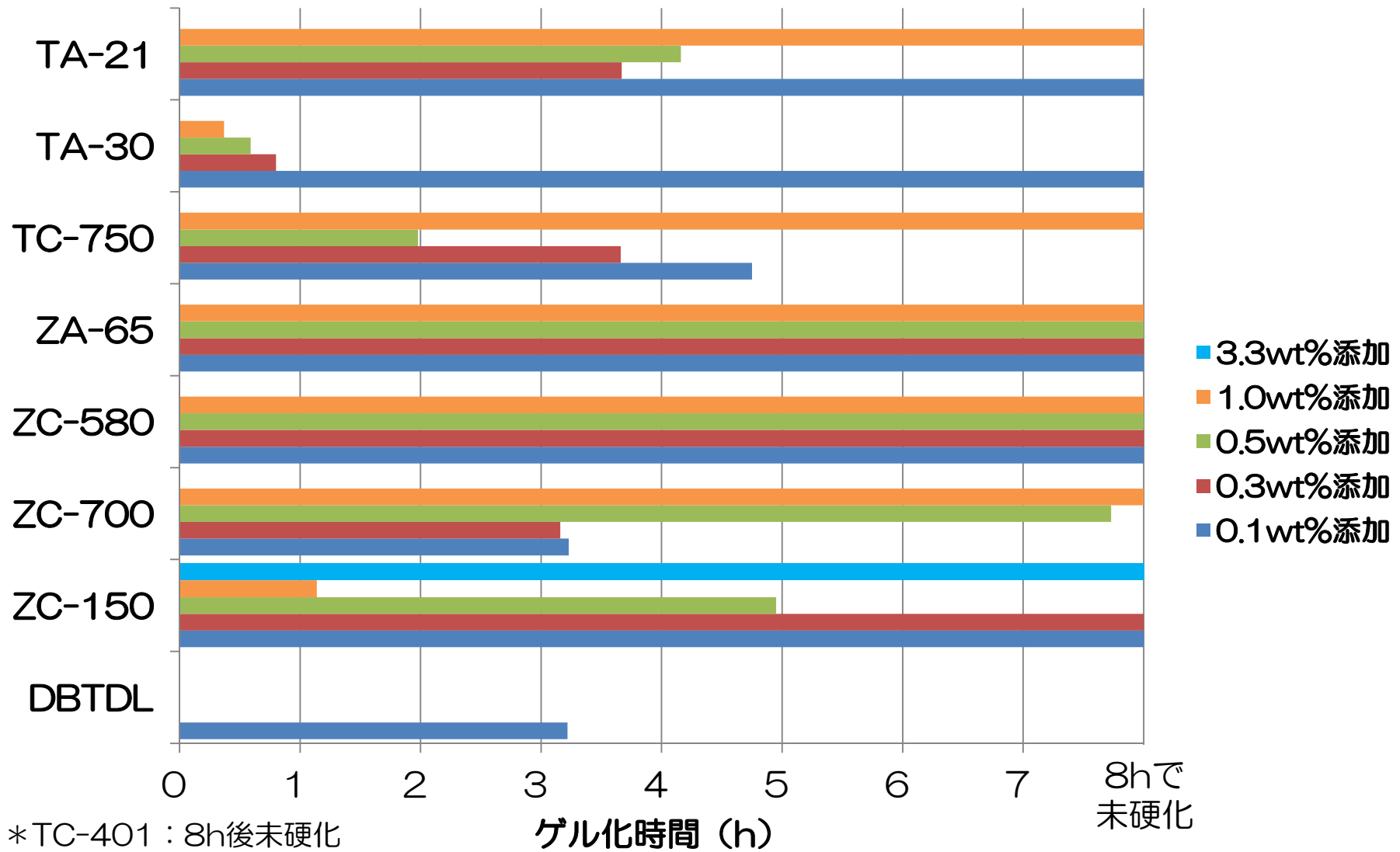
ZC-700 : 約0.1wt%

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？



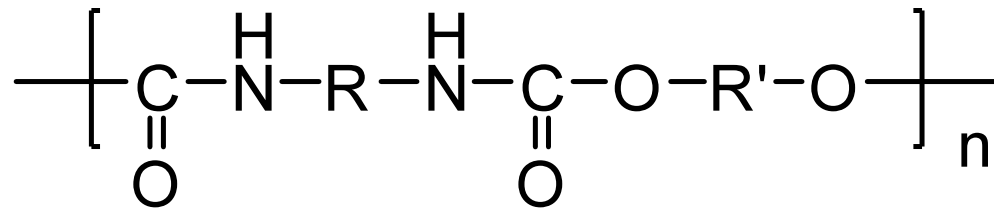
製品中に含まれるアルコールによるイソシアネートの  
キャッピングが起きていると推測

# 【キャッピングとは？】



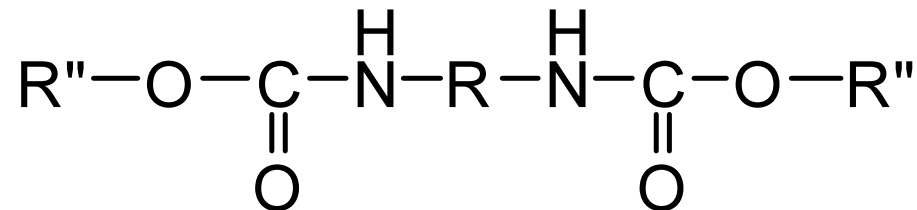
オルガチックスに  
含まれるアルコール

→  
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
- ・
- ・

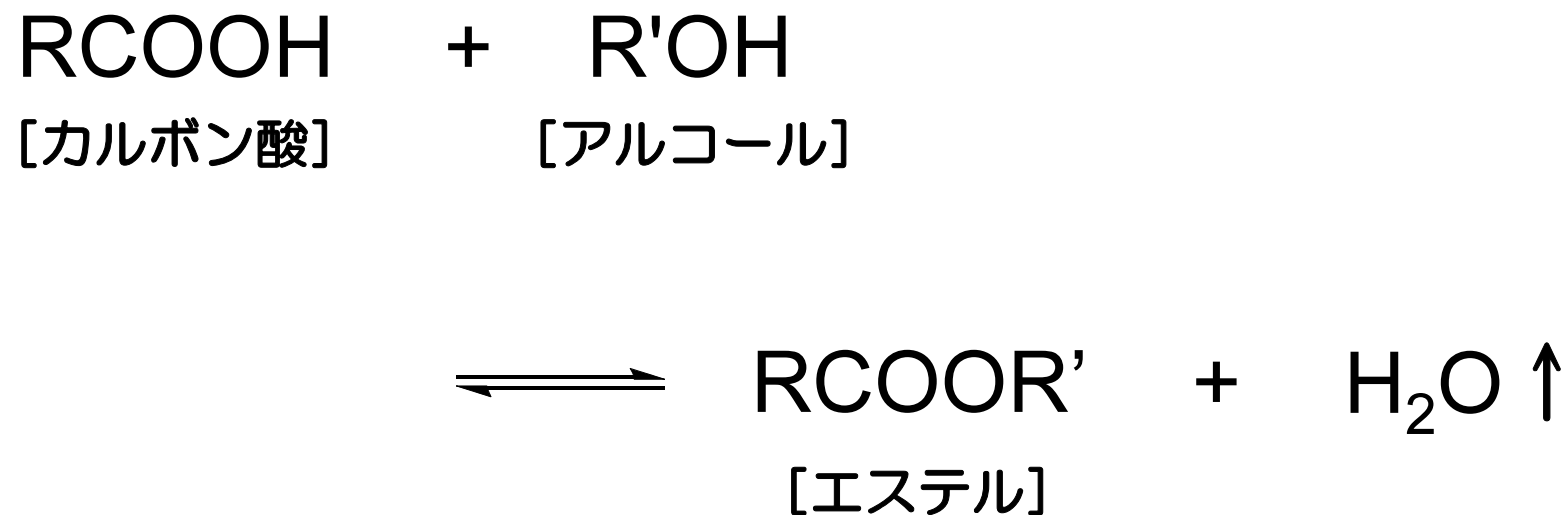
お客様のご要望に応じて、製品のカスタマイズも可能です  
まずは、ご相談ください

## 【講演内容】

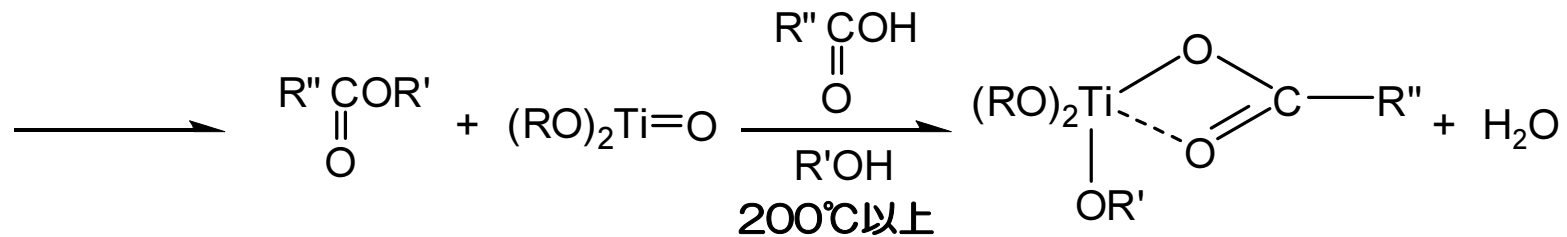
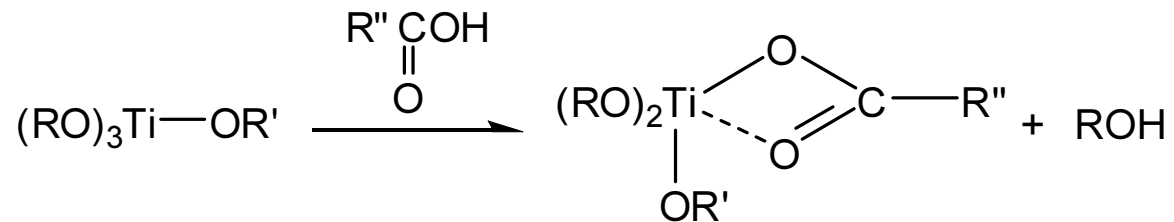
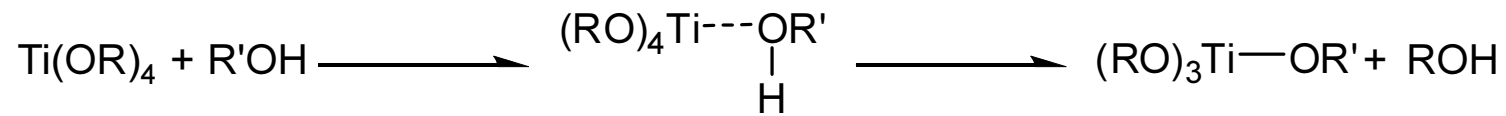
1. はじめに マツモトグループ紹介
2. 製品紹介
3. オルガチックス製品の触媒への応用
  - 3-1. ポリウレタン化触媒
    - 3-1-1. ポリオール、イソシアネートの種類と触媒活性
    - 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性
  - 3-2. エステル化触媒
  - 3-3. シリコーンRTV硬化触媒（脱アルコール型）
4. マツモトグループからの提案
5. マツモトグループが目指すもの

## 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

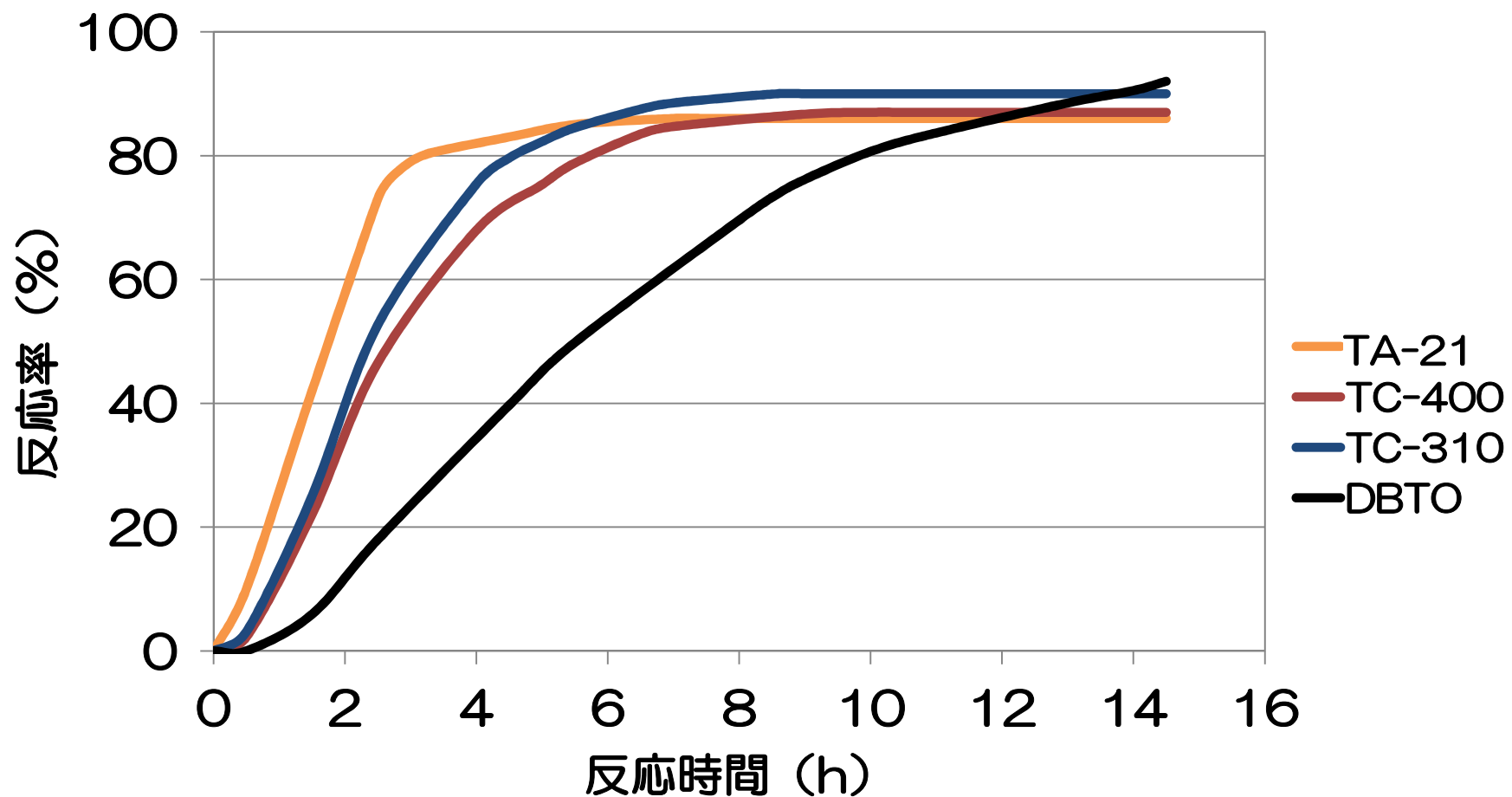
カルボン酸：イソフタル酸

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



DBTO : ジブチルスズオキシド

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

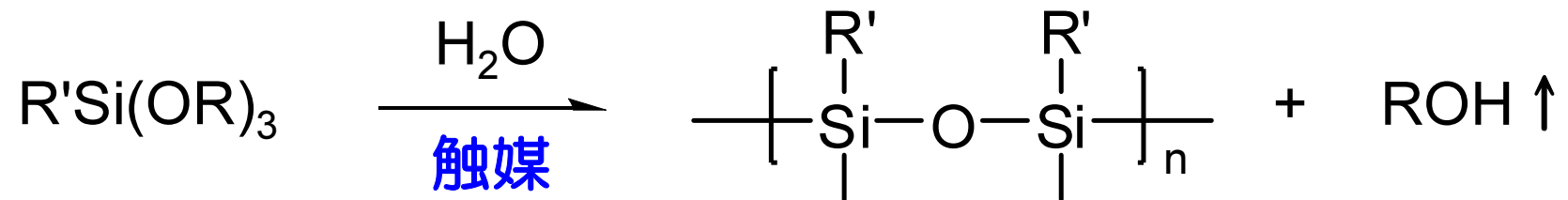


## 【講演内容】

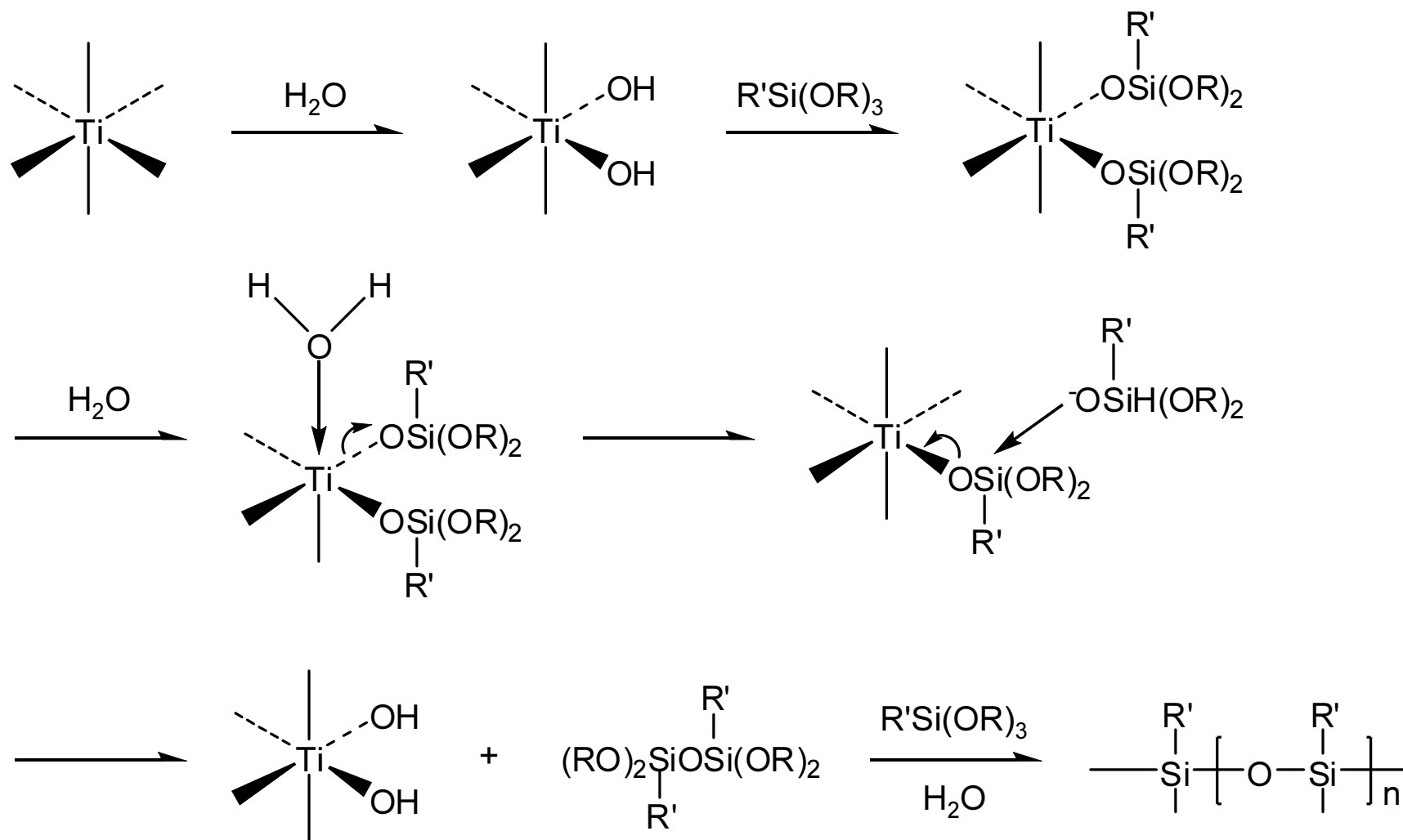
1. はじめに マツモトグループ紹介
2. 製品紹介
3. オルガチックス製品の触媒への応用
  - 3-1. ポリウレタン化触媒
    - 3-1-1. ポリオール、イソシアネートの種類と触媒活性
    - 3-1-2. 触媒添加量と触媒活性
  - 3-2. エステル化触媒
  - 3-3. シリコンRTV硬化触媒（脱アルコール型）
4. マツモトグループからの提案
5. マツモトグループが目指すもの

### 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

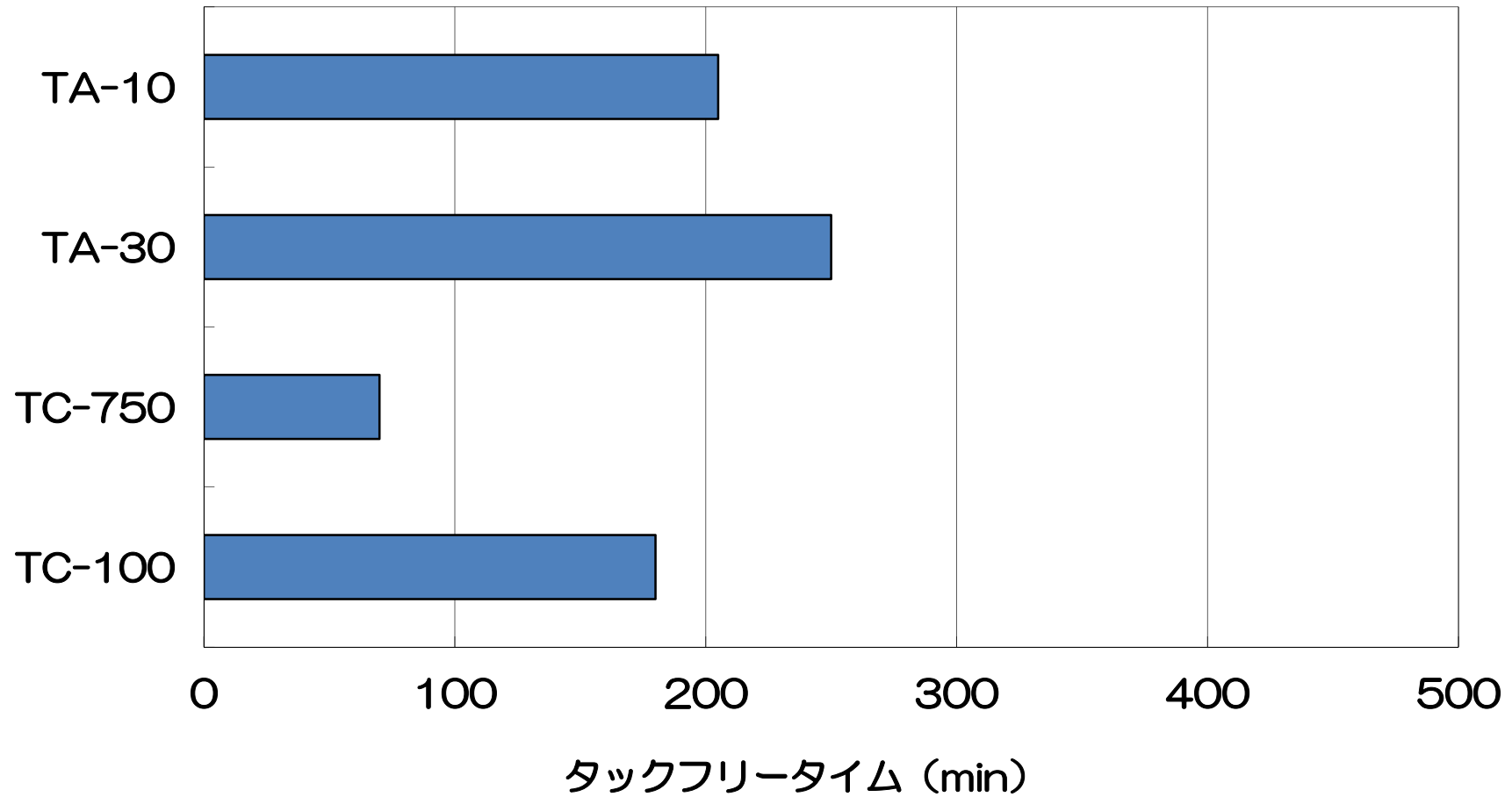
	評価に用いた原料	重量比
シリコンポリマー	両末端OHシリコンオイル	100
触媒	オルガチックス	2
架橋剤	メチルトリメトキシシラン	4

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