



Technical Information

技 術 資 料

☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆

オルガチックスの触媒への応用

エステル化触媒
ウレタン化触媒 としての利用
シリコーン硬化触媒

 **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／大阪市中央区瓦町 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.

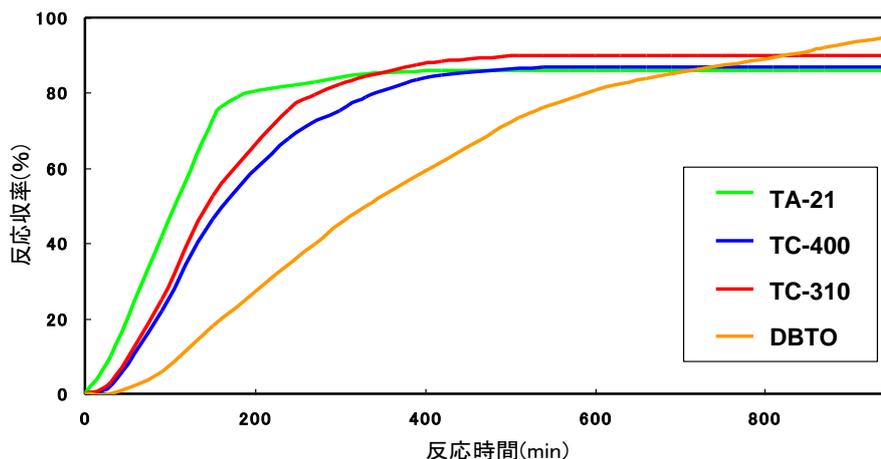
URL:<http://www.m-chem.co.jp/>

以下に当社で行った反応例や公開特許に記載される合成例を紹介します。

例 1：2-エチルヘキサノールとイソフタル酸のエステル化

ディーンスターク管を持つ反応器に 2-エチルヘキサノールとイソフタル酸を OH/COOH=1.3/1.0 (モル比)になるように仕込んだ後、触媒を 0.1wt%になるように仕込み、脱水をしながら 190℃にて反応を行った。触媒は、TA-21 (テトラブトキシチタン)、TC-310 (乳酸チタンキレート)、TC-400 (トリエタノールアミンチタンキレート) の 3 点と、比較として DBTO (ジブチルスズオキシド) を用いた。

＜図 2 エステル化反応における触媒性能＞



例 2：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)

＜エステル化＞

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

＜反応条件＞
 エステル化工程
 230℃×3.5時間反応

＜重縮合＞

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

重縮合工程
 減圧下 (1mmHg以下)
 245℃×3.5時間反応

例 3：テレフタル酸ジオクチル (DOP) の製造方法例 (特開 2006-273799)

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 (チタンテトライソプロポキシド)	0.13

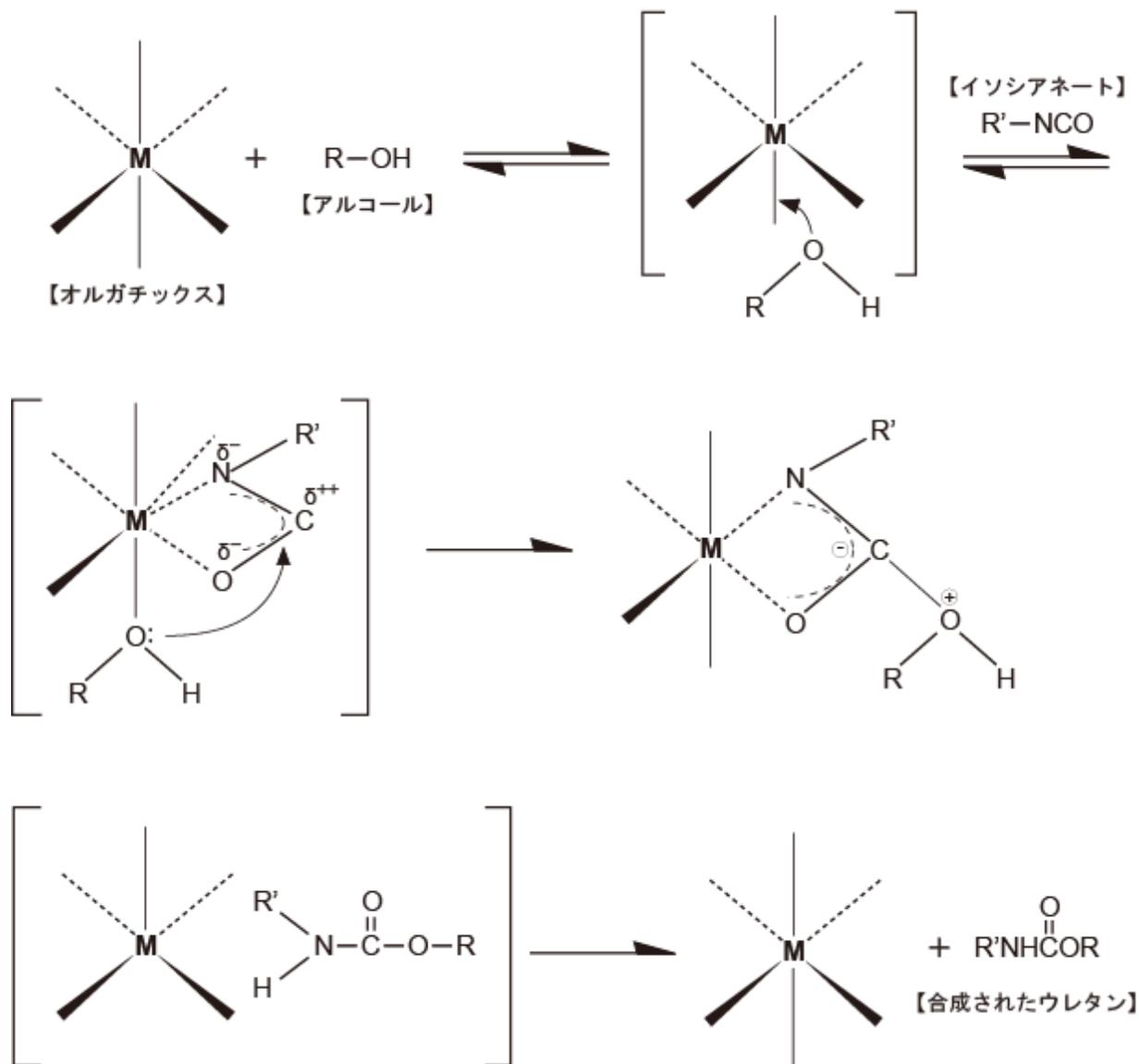
＜反応条件＞
 220℃にて4時間反応

上述のように、オルガチックスは初期活性が高く、PBT や DOP などを合成する際の触媒として有用です。

3-2 ウレタン化触媒

オルガチックスは、水酸基とイソシアネート基によるウレタン化反応への触媒活性を示します。一般的に使用されている有機スズ触媒と比較し、高い安全性を有しています。

<図3 オルガチックスのウレタン化反応機構 (J.Robins のスキーム図) >



ウレタン化反応において、まず図3の通り、オルガチックスに水酸基が配位した後イソシアネート基が配位し、反応が進行します。但し、オルガチックスと水酸基の配位結合は通常すみやかに行われるため、ウレタン化するには、オルガチックス、ポリオール、イソシアネートを同時に添加する方法が一般的です。

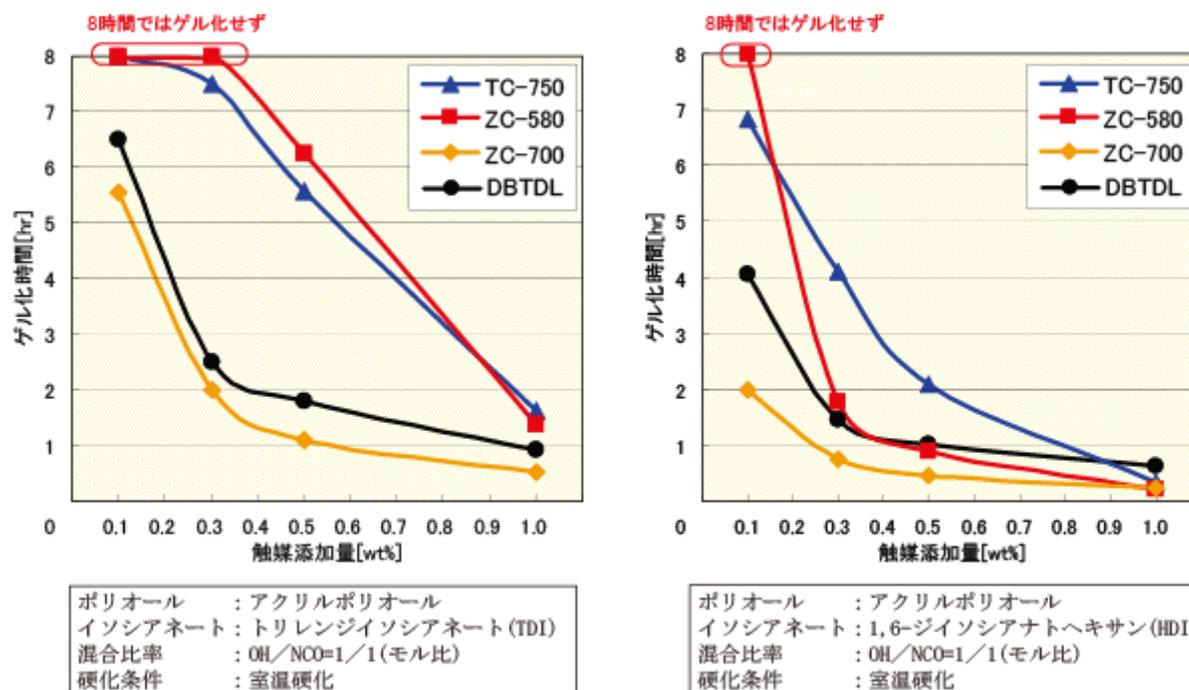
以下に当社で行った反応例や公開特許に記載される合成例を紹介します。

例1：アクリルポリオールとイソシアネート化合物のウレタン化

アクリルポリオール（オレスターQ164：三井化学社製）とトリレンジイソシアネートまたは1,6-ジイソシアナトヘキサンを OH/NCO=1/1（モル比）になるように室温下にて混合した後、触媒を添加した。室温下で静置した際のゲルタイムを測定し、触媒性能を比較した。触媒には、以下4点を使用した。

TC-750（チタンアセト酢酸エチルキレート）、ZC-580（ジルコニウムアセト酢酸エチルキレート）
ZC-700（ジルコニウムアセチルアセトンキレート）、DBTDL（ジブチルスズジラウレート）

<図4 アクリルポリオールとイソシアネート化合物の反応における触媒作用>



★ジルコニウム化合物である ZC-700 はスズ化合物と同等以上の触媒活性を示します。また、チタン化合物の場合は、添加量を 1.0wt%程度にするとスズ化合物と同等の触媒活性を示します。

例2：熱可塑性ポリウレタンの製造方法例（特開 2004-352800）

押し出し機シリンダーを使用した熱可塑性ポリウレタンの製造方法として以下の例があります。事前にポリオールと有機チタン化合物の反応物を触媒として使用した例です。

<触媒含有ジオールの合成例>

使用原料	重量部
ジエチルカーボネート	1445.5
3-メチル-1,5-ペンタンジオール	1681.5
TA-21 (テトラn-ブチルチタネート)	0.18

<ジオール合成例の反応条件>

ジエチルカーボネートと3-メチル-1,5-ペンタンジオールを180~190℃で反応する。TA-21を添加し、更に減圧下で反応を進める。

<ウレタン化反応>

2軸押し出し機のシリンダー系内でウレタン化反応を行う。
○ホッパー口からの原料供給量
混合ポリオール*1：72.47g/min
HDI：27.53g/min
○押し出し機温度：170~200℃

*1：混合ポリオール
触媒含有ジオール/1,4-ブタンジオール=874.1/125.9
(重量比)

3-3 シリコーン樹脂硬化触媒

オルガチックスは、Si-OH や Si-OR の縮合反応を促進する触媒活性を示します。この触媒活性を利用して、シリコーンシーラントの硬化触媒として使用されております。また、オルガチックスには、触媒としての効果だけではなく密着性向上効果もあることが知られております。

<図 5 シリコーン硬化触媒の反応機構>

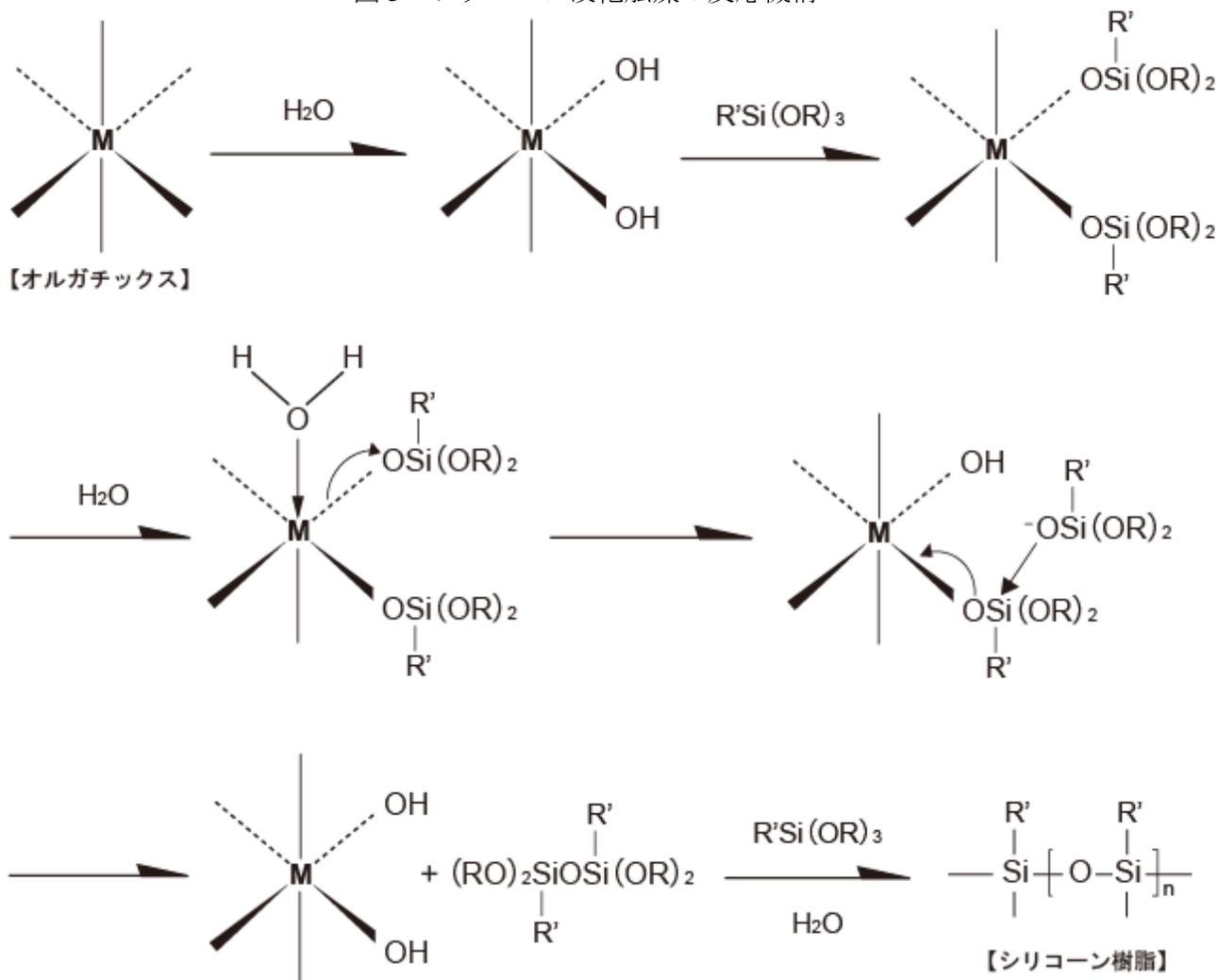


図 5 の通り、オルガチックスは SiOR の縮合反応触媒として作用を示しますが、その反応は空気中の水分を必要とする RTV (室温硬化) 型となります。

オルガチックスを使用したシリコーン硬化触媒の例として、RTV 型シリコーンの中でも脱アルコール型シリコーンシーラントの硬化触媒として研究がなされており、以下に紹介するような例での使用が可能です。

例 1：脱アルコール型 1 液型 RTV シリコーンへの利用（シリカ充填系：クリアー系シーラント）
 以下組成の RTV シリコーンに対し、チタンアルコキシドを触媒として使用すると着色の少ない硬化体を得る事ができます。

<代表例>

使用原料	重量部
シリコーンポリマー	85～90
ヒュームドシリカ	7～10
架橋剤	4～9
接着付与剤	0～3
無機顔料	1～2
硬化触媒（チタンアルコキシド）	1

例 2：脱アルコール型 1 液型シリコーン RTV への利用（炭酸 Ca 充填系：有色系シーラント）
 以下組成の RTV シリコーンに対し、チタンアセト酢酸エチルキレート（オルガチックス TC-750）を用いることで、チタンアルコキシドを使用したものより保存安定性に優れた RTV シリコーンを得る事ができます。

<代表例>

使用原料	重量部
シリコーンポリマー	40～60
表面処理炭酸カルシウム	35～55
架橋剤	2～5
接着付与剤	1～2
無機顔料	1～2
硬化触媒（オルガチックスTC-750）	1

硬化触媒にオルガチックスを使用する際の注意点

- チタンアルコキシドやチタンキレートシリコーンポリマーへ添加すると、一時的に粘度が急上昇することがあります。これは、シリコーンポリマーとチタン化合物が疑似架橋するためであり、しばらく攪拌を続けると本来の粘度に戻ります。
- 一般的なチタン化合物の場合、接着付与剤にアミノシランは使用できません。これは、チタン化合物とアミノシランのアミノ基が化学反応を起こし触媒活性が阻害されるためです。よってアミノ基のない接着付与剤を選択するもしくは、以下の例3のような触媒を選択する必要があります。
- チタン系触媒は、脱アルコール型の縮合反応のみに使用可能です。付加反応には触媒活性を示しません。また、縮合型でも脱オキシム、酢酸型などは、遊離物が触媒と反応し、失活したり、非常に発色することがございます。

4. オルガチックスの安全性

触媒として一般的に使用されている有機スズ化合物は、LD₅₀ 値が低く環境負荷物質として知られております。しかしオルガチックスは、下図の通り高い LD₅₀ 値を有しており、最終的に加水分解により酸化物に分解されるため環境負荷が少ないと考えております。

製品名	急性経口毒性 LD ₅₀
オルガチックスTA-8	7,460 μ L/kg
オルガチックスTA-21	3,122mg/kg
オルガチックスTC-310	>2,500mg/kg
オルガチックスTC-400	>2,500mg/kg
オルガチックスZC-150	719mg/kg
オルガチックスZC-700	272mg/kg
ジブチルスズジラウレート	175mg/kg
酸化チタン	60,000mg/kg (TDLo)

*ZC-700 は、ZC-150 を主成分としたトルエン溶液タイプです。

5. 触媒の除去方法

エステル化やエステル交換反応にオルガチックスを用いた場合、活性を失ったチタン化合物の除去が必要になる場合があります。除去方法としては、得られたエステルに水を加えて触媒を加水分解させた後、蒸留による除去が一般的に行われます。また、水と活性炭等の助剤を併用し、濾別する方法でも除去することができます。

6. 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 大阪府中央区瓦町 3-4-15

瓦町 SFビル 6F

Tel 06-7654-6862

Fax 06-7655-2087

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