



Technical Information

技 術 資 料

☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆

チタン有機化合物の 化学とその利用



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

〒530-0001 大阪営業所／大阪市北区梅田 3-4-5 毎日新聞ビル 3F

TEL 06-7655-8040 (ダイヤルイン)

FAX 06-6342-1199



Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.

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

1. チタンとその化合物

1.1 緒 言

1789年英国で発見された「チタン」は、言うまでもなくギリシャ神話の巨人「タイタン」に因んで命名された最も軽い遷移金属元素であり、その軽い事、高融点である事、丈夫である事等、材料としてすぐれた性質を持っている為、ロケット、航空機等をはじめ多くの分野で貴重な材料として広く使用されている。

この「チタン」は、クラーク数0.44で、水素(0.14)より多く第9位であり、炭素の16倍、銅の60倍もの高い存在量を示し、月面では地球上の鉄に相当する4~6%も存在すると言われる身近に豊富に存在する元素である。

この為「チタン」は金属材料としてばかりでなく、その無機、並びに有機化合物は日常の全ゆる面で我々の生活に関与している。代表的な無機物であるチタン酸化物は今世紀に作られた最も注目すべき無機顔料であり、又塩化物はチーグラー触媒の一成分としてポリエチレンはじめ各種の合成樹脂の重合には不可欠のものとなっている。

同様にチタン有機物についても合成と利用の研究が積極的に行われ、包装材料、塗料、インキ、電気材料として特異な性能を発揮して来ている。

この特異な性質には、下に示すチタン原子の電子配列から明らかな如く、空の3d軌道の存在(Kr殻形成のためには更に8個の電子受容が必要)と、2個の3d電子の挙動が起因していると考えられる。

チタン原子の電子配列

軌道	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
Ti	2	2	6	2	6	2	2	
Kr	2	2	6	2	6	10	2	6

1.2 チタン有機化合物の分類

チタンは通常4価の化合物として存在するが、それより低い原子価の有機化合物も報告されている。

原子価	結合型	名 称	分子型例	化 合 物 例
Ti(IV)	Ti—O	アルキルチタン	TiR ₄	テトラベンジルチタン
		アリールチタン		ジフェニルチタンジクロリド
		チタン—π錯体	Cp ₂ TiX ₂	ビス(シクロペンタジェニル)チタンジクロリド
	Ti—O—O	アルコキシチタン	Ti(OR) ₄	テトラエトキシチタン
		アリロキシチタン		テトラフェノキシチタン
	Ti—O—O	チタンアシレート	Ti—OOOR	ヒドロキシチタンステアレート
	Ti<O>R	チタンキレート	LnTi(OR) _{4-n}	ジプロポキシチタンビス(アセチルアセトネート)
	Ti—O—M	複合チタネート	M: Mg, Al, Si, Sn, Zr, P, 等	

原子価	結合型	名 称	分子型例	化 合 物 例
Ti(Ⅲ)	Ti—O—O	アルコキシチタン	Ti(OR) ₃	トリブトキシチタン
	Ti $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ R	チタンキレート	Ti(L) ₃	チタントリス(アセチルアセトネート)
	Ti—C	アリールチタン チタン—π錯体	TiR ₃ Cp ₂ TiX	トリフェニルチタン ビス(シクロペンタジェニル)チタンクロリド
Ti(Ⅱ)	Ti—C	アリールチタン チタン—π錯体	TiR ₂ Cp ₂ Ti	ジフェニルチタン ビス(シクロペンタジェニル)チタン
Ti(0)			Ti(C ₁₀ H ₈ N ₂) ₃	トリス(2,2-ビピリジル)チタン

杉山、技術ジャーナル昭43年384(日刊工業)

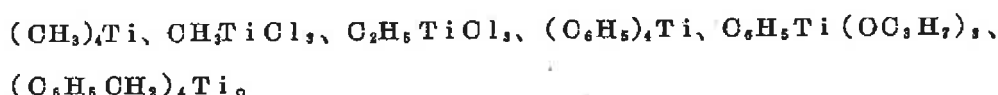
2. Ti—C化合物

Ti—C結合を有する化合物の合成はかなり以前から試みられたが、その最初の成功は、Nelsonらが $C_6H_5Ti(OC_2H_5)_3$ を合成、単離した1952年である(JAOS 74 2698(1952))。Ti—O—O化合物の初合成が1872年だったのにくらべ、非常に遅いが、それはTi—O化合物の不安定性に基因している。しかし不安定(O—Ti結合が弱い)ということは大きな反応性を意味し、高い触媒活性につながり、1953年のZiegler触媒の出現以来、研究が活発に行われている。

なお、Ti—O化合物には、(1) σ 結合化合物、(2) π 結合化合物、(3) π — σ 結合化合物の 3 通りの結合型式がある。

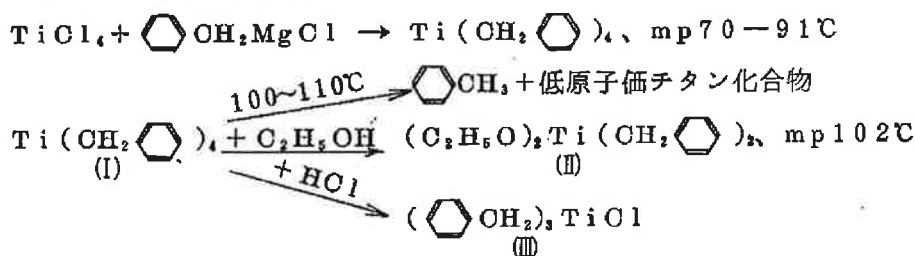
2.1 σ 結合型

σ 結合の化合物として代表的なものに次のようなものがある：



3つの結合型式の中でも最も不安定で、通常室温では数時間で分解するが、 C_6H_5-Ti や $C_6H_5CH_2-Ti$ 結合を有する芳香族系のは、脂肪族系のものにくらべ比較的安定である。

Ti—O σ 結合化合物の合成反応および主な反応を以下に示す：



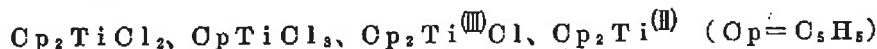
反応式中、化合物(I)、(II)、(III)はオレフィン重合活性を有する。

エチレン重合反応に対する活性：(Ⅳ) > (Ⅲ) > (Ⅰ)

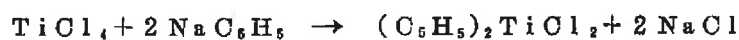
プロピレン重合反応に対する活性：(Ⅳ)のみ

2.2 π 結合型

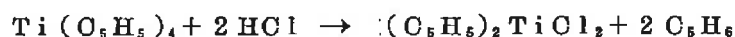
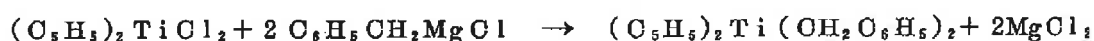
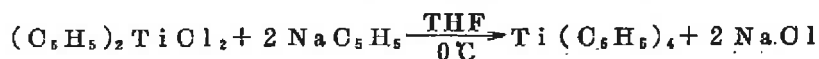
Ti—O π 結合化合物の例として次のような化合物がある：



π -結合化合物は一般に比較的安定である。最も代表的な化合物の一つであるビス(シクロペンタジェニル)チタンジクロリド Cp_2TiCl_2 はオレフィン等の重合触媒の成分として用いられる他、ポリエステル化(高重合度化、エステル交換)触媒としても有効である(特公昭45-2395)。通常、四塩化チタンとシクロペンタジェニルナトリウム(またはリチウム)との反応で得られ、更に2倍モル量のシクロペンタジェニルナトリウムを作用させればテトラキス(シクロペンタジェニル)チタンを生成する(ベンジルマグネシウムクロリドとの反応ではジベンジルビス(シクロペンタジェニル)チタンを生成)：

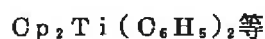


赤紫色結晶（空气中で安定）

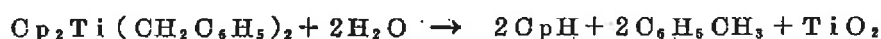
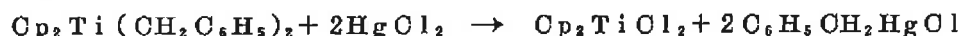
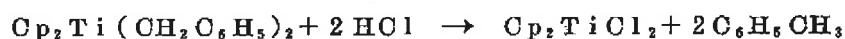


2.3 π - σ 結合型

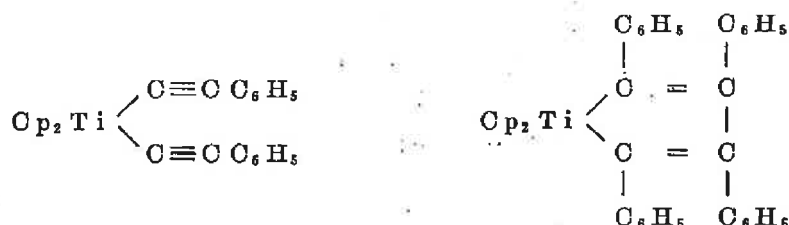
π - σ 結合型には次のような化合物がある：



この型の化合物では π -結合基により σ 結合も安定化される（ヒドリド Cp_2TiH_2 も単離されている）。 σ 性 $\text{Ti}-\text{O}$ 結合の反応の検討用としても使用される：



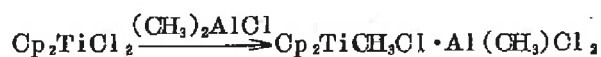
ベンジルチタンは σ 結合型、 π - σ 結合型とも安定であるが、これは共鳴安定化による。またフェニルエチニル、ジフェニルエチニル化合物の高い安定性は結合している C に H が結合していないことによる。



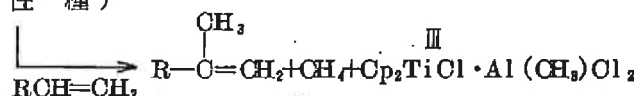
2.4 利用性

2.4.1 チーグラ-型触媒種

2.4.2 オレフィンのアルキル化

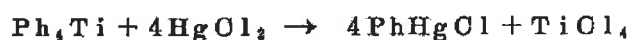


（活性種）



プロピレン→イソブチレン、 n -デセン→2-メチルデセン等のアルキル化反応の他、エチレンの重合も触媒する。上式では、 $\text{Ti}-\text{OH}_3$ に $\text{RCH}=\text{CH}_2$ が割込んで後、不均化が起る。

2.4.3 金属ハロゲン化物のアルキル化

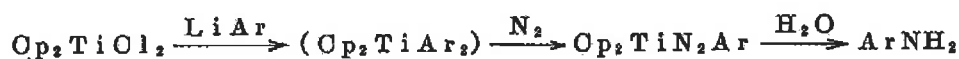


2.4.4 ベンゼン環の縮合反応

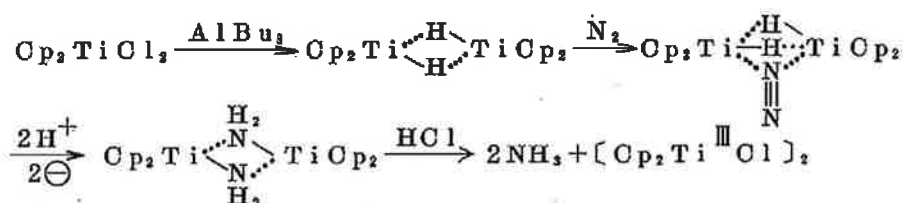
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ と LiC_6H_5 との反応中、トリフェニレンが生成する。

2.4.5 窒素固定反応

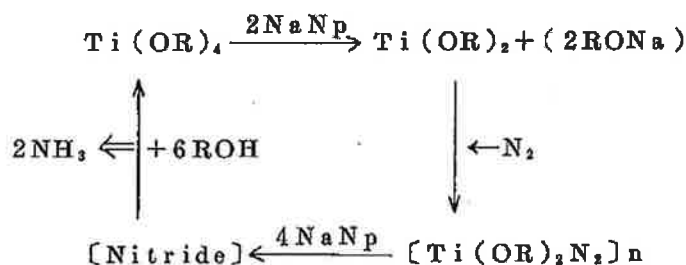
(1) アミン生成反応



(2) アンモニア生成

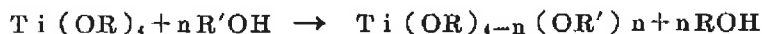
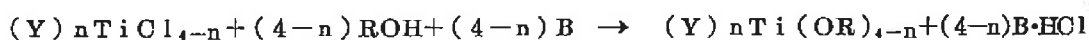
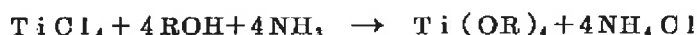


アルキルチタネートでもアンモニアが生成される(リサイクル)：



3. アルキルチタネート $Ti(OR)_4$

アルキルチタネート（テトラアルコキチタンともよばれる）はオルソチタン酸 $Ti(OH)_4$ のアルキルエステルと考えられ、一般式 $Ti(OR)_4$ で表される。チタン有機化合物の中でも最も代表的な化合物で、これを出発物質としてアシレートやキレート化合物が誘導される。チタン塩化物にアルコールを反応させて合成されるが、アルキルチタネートに別のアルコールを作用させることによりアルコキシ基を交換することができる：



3.1 有機基と化合物物性

アルキルチタネートにはアルキル基を異にする種々のテトラアルキルチタネートが知られている。アルキル基の最も小さいメチルチタネート $Ti(OCH_3)_4$ は溶剤に不溶の固体状 (m.p. 210°C) であるが、アルキル基がエチル以上中級鎖長までのものは液状であり、長鎖長の高級アルキルチタネートはワックス状の物質である。なお、アルキル基が芳香族のものは一般に有色（赤色～赤橙色固体）であるが、これは Back Coordination により光吸収波長が可視部にシフトされるためだと考えられる。

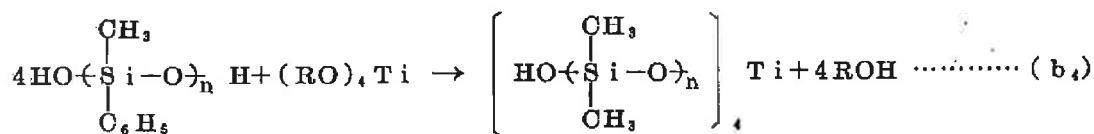
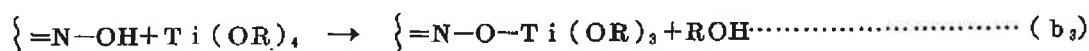
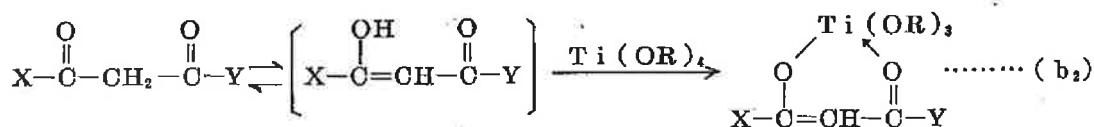
$Ti(OR)_4$ の化学的性質（加水分解、エステル交換、キレート化等）及び物理的性質（沸点、会合度、色、比重、屈折率、表面張力、熱分解性等）は R の大小ならびにその構造（R の枝分れ度合、環状／鎖状、脂肪族／芳香族、不飽和度等）により著しく影響され、例えば次の如くである。

R 基	融点°C	沸点°C / mmHg	比重 d^{25}_4	粘度 $^{25}_4$ cP	表面張力	引火点°C
n-プロピル	—	139 / 4	1.0329	16.1	—	—
iso-プロピル	20	97 / 7.5	0.971	4.5	—	—
n-ブチル	< -40	155 ~ 6 / 1	0.993	6.7	34.6 ²⁰	70.5
iso-ブチル		141 / 1	0.975 ⁵⁵	9.7.4		
sec-ブチル		90 ~ 2 / 1	0.926	1.9		
tert-ブチル		62 ~ 3 / 1	0.884	3.5		
n-オクチル		255 ~ 8 / 2	0.933 ²⁰	—		
sec-オクチル	< -25	248 ~ 9 / 1.1				

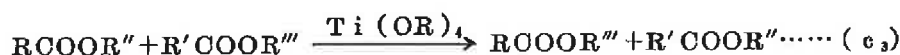
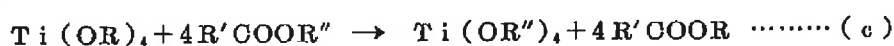
3.2 $Ti(OR)_4$ の化学的性質

3.2.1 加水分解

$Ti(OR)_4$ 、なかでも R が炭素数 4 以下のアルキルチタネートは水の存在ですみやかに加水分解を受け、重縮合物を生成する：



$\text{Ti}(\text{OR})_4$ はエステルとの間でも交換反応し（エステル交換反応、式 c）、有機酸のエステル化やエステル交換反応を触媒する（式 c₁、c₂、c₃）：

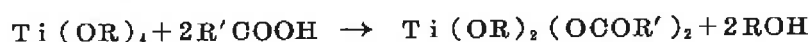
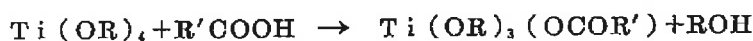


樹脂硬化反応やポリエステル製造、あるいは通常の方法では合成し難いエステルの合成に触媒として都合よく利用される（副反応が少い）。なお、高反応性の不飽和カルボン酸エステルの合成や、香料や医薬品等の特殊な不安定エステルの合成、エステル交換反応の触媒としては $\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{OR})_6]$ や $\text{Mg}[\text{Ti}(\text{OR})_6]$ 、 $\text{Zn}[\text{Ti}(\text{OR})_6]$ 等の複合アルコキシドや後述のアシレート類、キレート類でも作用を有している。

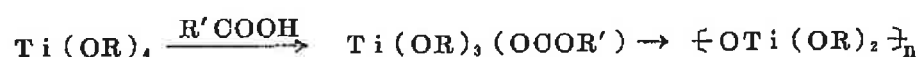
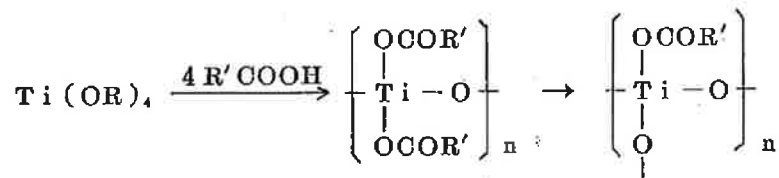
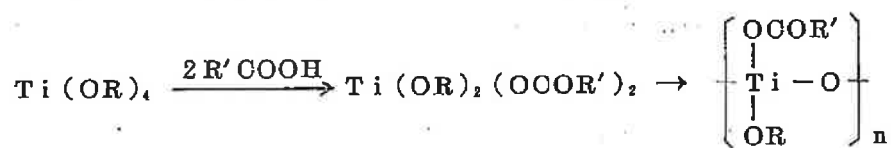
3.2.8 アシドリシス

(1) カルボン酸との反応

$\text{Ti}(\text{OR})_4$ はカルボン酸 $\text{R}'\text{COOH}$ と速やかに反応して各種アシレートを生ずる：



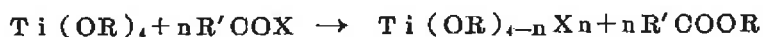
$\text{Ti}(\text{OR})_4$ に対するカルボン酸のモル比、あるいは反応条件によってはポリメリックなチタンアシレートやアルコキシチタンアシレートが生成する：



なお、 $\text{Ti}(\text{OR})_2\text{O}_n$ はアルキルチタネートの加水分解でも生成するが、上式で生成するアルコキシチタンポリマーは、硬度は加水分解法によるものに劣るが、平滑で、皮膜にせず架橋剤として使用するときは、この方法の方が加水分解法よりすぐれている（均一性の点で）。

(II) 酸ハライドとの反応

一般に次式により酸ハライドと反応する：



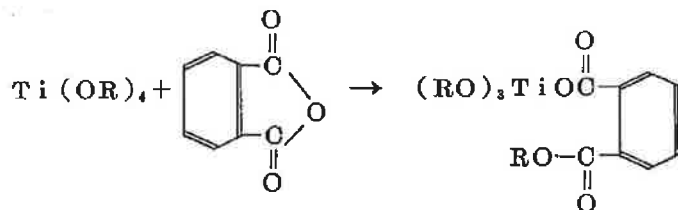
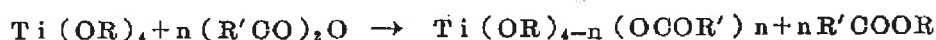
ここで生成したアルコキシチタンハロゲン化物は通常 $[\text{Ti}(\text{OR})_{4-n}\text{Cl}_n \cdot \text{R}'\text{COOR}]$ の付加物として単離されることが多い。

なお、この反応はポリオレフィン重合の触媒として用いられるチタンクロロアルコキシドの合成の一法として利用される：

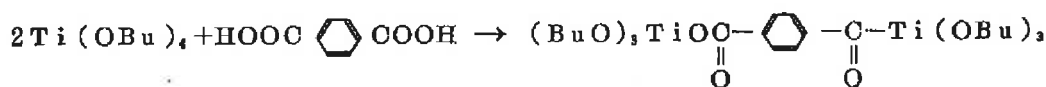
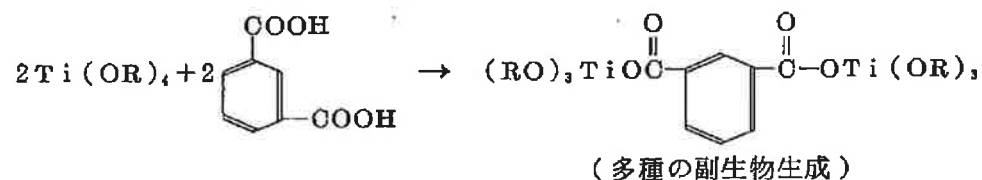


(III) 酸無水物、二塩基酸との反応

酸無水物との反応では相当するアシレートを生成する。生成物は種類により室温で分解重合縮合する：

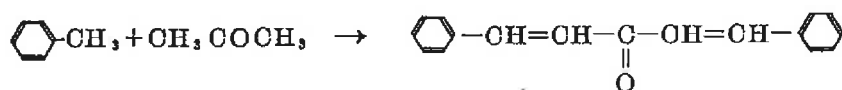
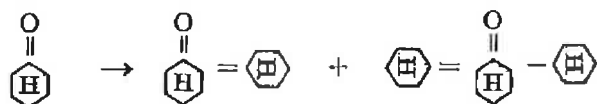
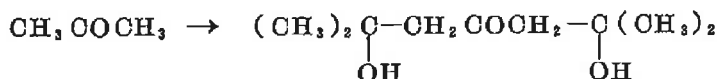


二塩基酸との反応では、一塩基酸の場合と異なり、安定な樹脂様化合物を生成する：



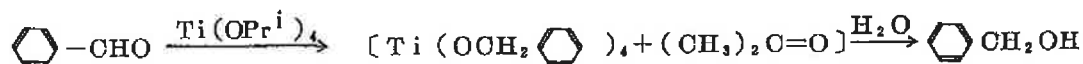
3.2.4 アルドール縮合触媒

$\text{Al}(\text{OR})_3$ と同様に、アルドール縮合反応を触媒する：



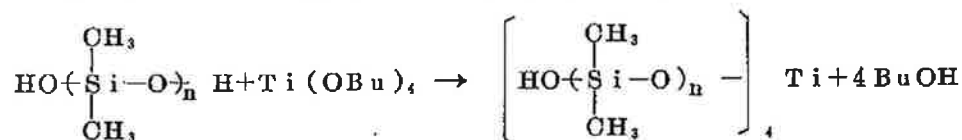
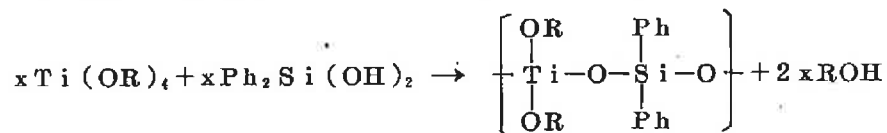
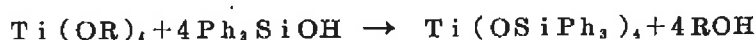
3.25 Meerwein Ponndorf 反応

$\text{Ti}(\text{OR})_4$ は $\text{Al}(\text{OR})_3$ と同様に Meerwein Ponndorf 反応を触媒する：

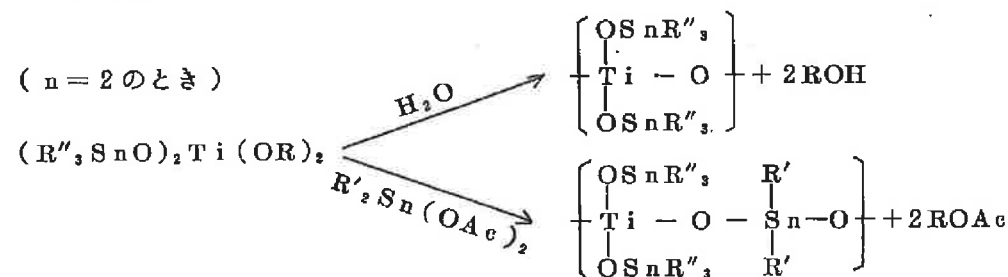
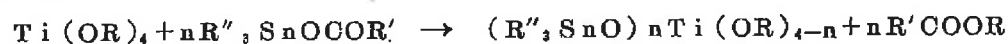


3.26 シラノールその他の有機金属化合物との反応

$\text{Ti}(\text{OR})_4$ は Si-OH や Si-O-COR' 等と速やかに反応する：



他の有機金属化合物とも同様に反応する：



3.27 熱分解

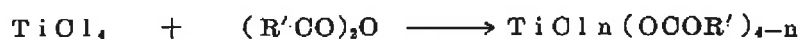
テトラアルキルチタネートは 350℃ もしくはそれ以上の温度で分解する。たとえばテトライソプロピルチタネートを熱分解するとプロピレン、イソプロパノール、チタン酸化物等を生成する。また、空気もしくは窒素ガスに低濃度に希釈した蒸気を加熱面に接触させると、表面に TiO_2 の透明皮膜が析出する。この熱分解生成 TiO_2 膜は加水分解により生成した TiO_2 皮膜より硬く、有機基残留も少い。

4. チタンアシレート

チタンアシレートはアルキルチタネートもしくは四塩化チタンにカルボン酸もしくは酸無水物を反応させて得られる：

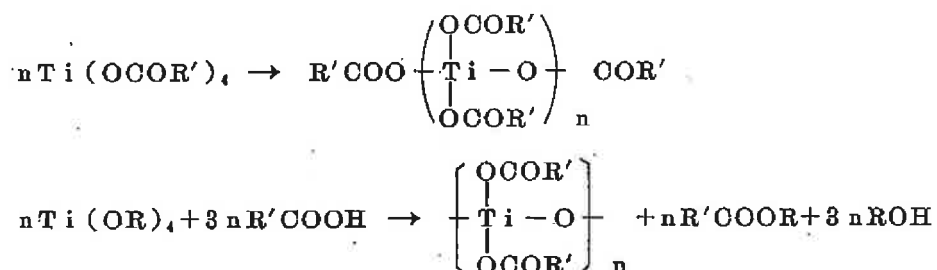


又は

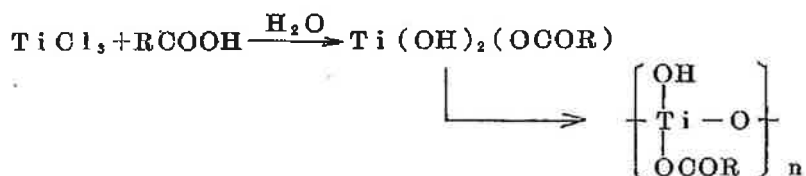


4.1 チタンアシレートの特 性

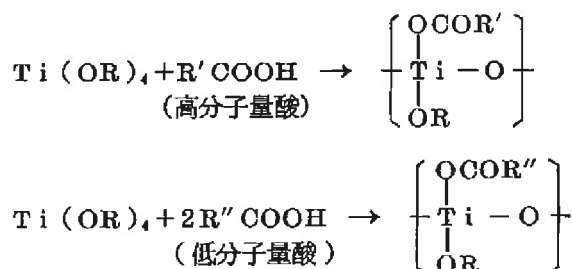
オルツァシレート $Ti(OCOR')$ は一般に室温付近では不安定であり、酸無水物を放出して縮合ジアシレートポリマーになる（縮合ジアシレートの生成には通常 8 モル以上の酸を反応させる）：



ヒドロキシチタンアシレートは四塩化チタンにカルボン酸を反応させ、部分的に加水分解して得られるが、通常重合体として存在する：



なお、アルキルチタネートに対するカルボン酸のモル比が2以下（高分子量酸では1、低分子量酸では2）ではアルコキシチタニルアシレートポリマーが生成する：



アシレートは一般に重縮合体として得られるが、その重合度は氷点降下法による測定ではかなり大きくでる。これは会合度が大きいためと考えられる。なおまた、中高級アシレートには溶剤に可溶なものが多い（ヒドロキン体は難溶）。

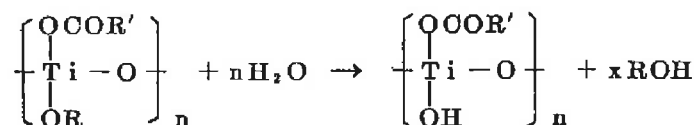
4.2 チタンアシレートの化学的性質

チタンアシレートの化学反応性は、概してアルキルチタネートとチタンキレートの中間的反応

性を示す。

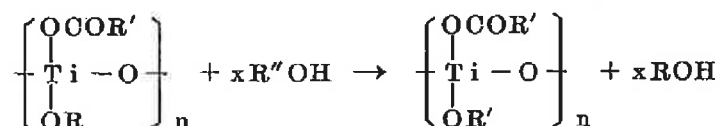
4.2.1 加水分解

有機溶剤に可溶なアルコキシチタニルアシレートに水を作用させる（室温）と、アルコキシ基が加水分解してヒドロキシチタニルアシレートを生成する。アシレート基の方は加水分解を受け難く、特に中高級脂肪酸（C4以上）のアシレートは安定である（NaOHを用いればケン化される）。



4.2.2 アルコリシス

アルコキシチタニルアシレートにアルコールを作用させると、アルコキシ基の方でアルコリシスが起こる：



アルコリシスは樹脂中のOHでも起る（樹脂変性）。このアシレート変性樹脂は鋼面に良好な密着性を示し、アシル基の選択によってはタワミ性の良好な防食皮膜を形成できる。

4.2.3 油脂変性

乾性油、半乾性油由来のチタンアシレートは空気乾燥性にすぐれている。トール油からは硬いアシレート膜が形成されるが、アシレート化は乾燥性改良に主眼がおかれ、アシレート自体をビヒクル基体として使用することは少い。

5. チタンキレート化合物

5.1 O配位キレート

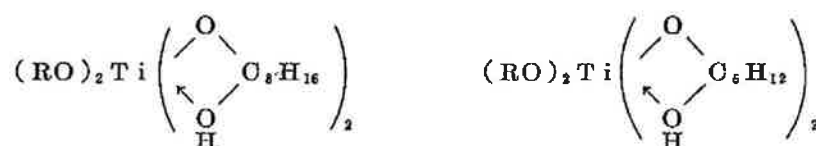
O配位チタンキレートの配位子としては、(1)グリコール、(2) β -ジケトン、(3)ヒドロキシカルボン酸、(4)ケトエステル、(5)ケトアルコールなどがある。

配位子の種類	化合物具体例
(1) グリコール	オクタンジオール、ヘキサンジオール
(2) β -ジケトン	アセチルアセトン
(3) ヒドロキシカルボン酸	乳酸、りんご酸、酒石酸、サリチル酸
(4) ケトエステル	アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル
(5) ケトアルコール	ジアセトンアルコール

チタンキレートの安定性は β -ジケトン>ケトエステル>ヒドロキシカルボン酸>グリコールの順で低下し、これはIRの吸収と対応する。

5.1.1 グリコールキレート化合物

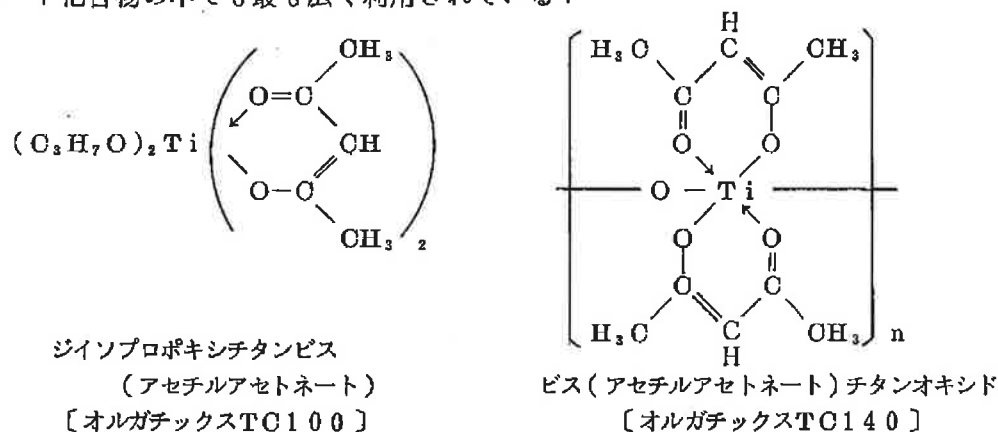
オクタンジオール、ヘキサンジオール等のキレートが一般的である：



チタンキレートのなかでは最も反応性が大きく、不飽和結合を含まず、淡色であることから、シリコン樹脂等の変性に主として用いられる。なお、低級グリコールは分子間高分子化の傾向が強く、実用に供することは少ない。

5.1.2 β -ジケトンキレート

β -ジケトンキレートとして工業的に利用できるのはアセチルアセトンキレートで、チタンキレート化合物の中でも最も広く利用されている：

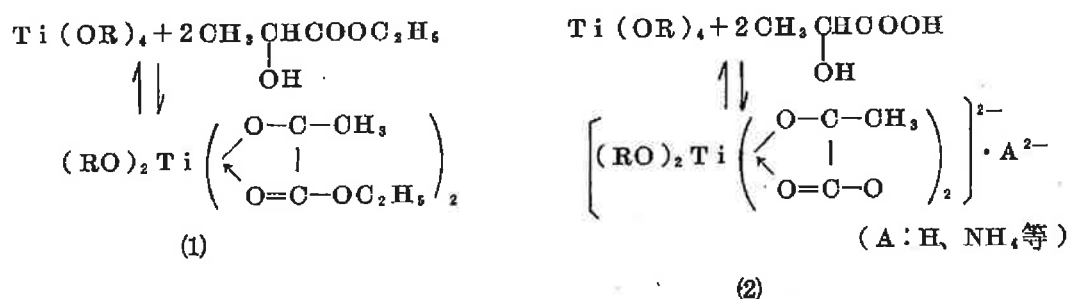


キレート環は加水分解、熱分解のいずれに対しても安定であり、環の脱離は一般に起らない

(強酸、強アルカリでは解離又は分解する)。アルキルチタネートに比し安定で、反応性はかなり抑えられているが、Ti-OR結合を有するため、相当の反応性を残している。Tiに結合しているORがOC₆H₅のアセチルアセトンキレートはTiとOC₆H₅の間のBack Coordinationにより非常に安定化されており(非水素)、その他、複合キレート(塩)にし、水素での安定性を改良したタイプもある。

5.1.8 ヒドロキシカルボン酸キレート

ヒドロキシカルボン酸エステルのキレート(1)と、ヒドロキシカルボン酸(又はその塩)のキレート(2)とがある：



エステルキレート(1)は $\nu_{\text{C=O}}$ のシフトが $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ と小さく、キレート環は弱い。

酸(又は塩)キレート(2)は水、アルコールに任意に溶解し、安定で、特に塩型はアルカリ域でも安定である。

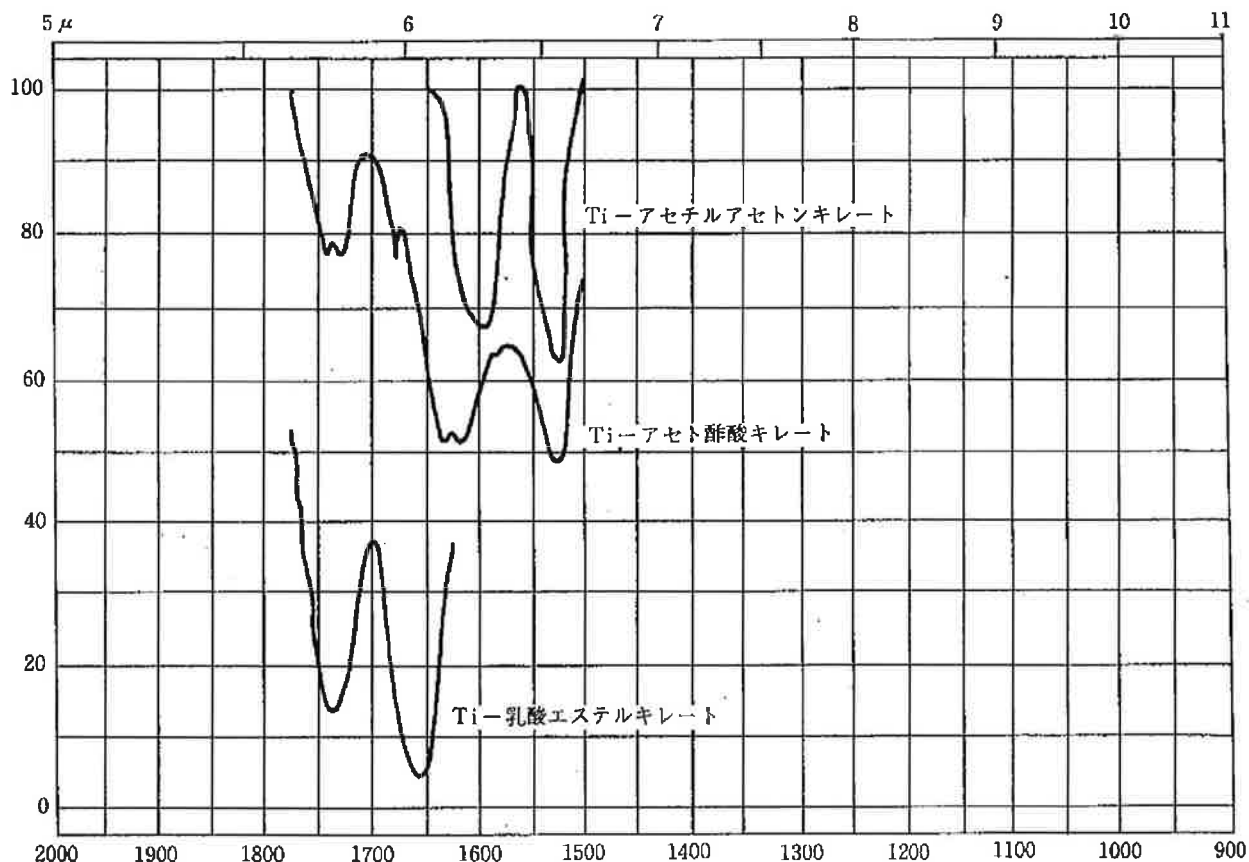
5.1.4 ケトエステル

アセト酢酸エステル(メチルまたはエチル)のキレートが最も一般的である：



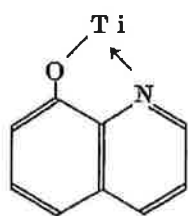
アセチルアセトンキレートとくらべ、キレート環は弱く、従って反応性は大きい。

Tiに結合しているORがOC₆H₅のケトエステルキレートはBack Coordinationにより安定化され、反応性は大きく抑制されている。このフェノキシチタンケトエステルキレートは溶解性がよく、C₆H₅O-Ti結合を含むもののなかでは最も利用性が大きい。なお、ケトエステル($\text{O}=\text{C} < \text{O}_\text{R}$)では $>\text{O}=\text{O}$ の電子密度が低く、IRで解離物のケト-エノール平衡が観測できる。

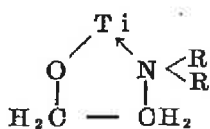


5.2 N配位タイプ

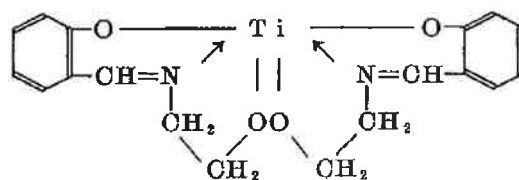
N配位チタンキレートの配位子としてはアミノアルコール、オキシキノリン、 Schiff ベースなどが代表的である：



オキシキノリン



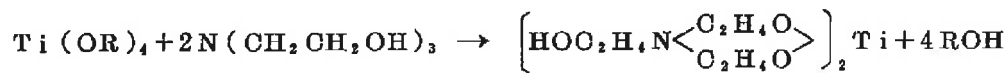
アミノアルコール



Schiff ベース

(サリシリデン-2-ヒドロキシエチルアミンの場合)

アミノアルコールのなかでもトリエタノールアミンキレートが最もよく知られているが、生成キレートは混合物と考えられ、構造の詳細は不明である。水、アルコールに可溶であるが、水溶液中では短時間（数時間）内に分解する。樹脂の重合、硬化剤として有用である。



5.3 O配位タイプ

シクロペンタジェニル化合物 (π -Complex)

5.4 その他の配位化合物

PやB、Sを介して配位したチタンキレートも知られており、最近特にSをリガンド成分として含むチタンキレート（チオアセトアセテート等）が多く報告されている。

5.5 水溶性チタンキレート化合物

既述の各種チタンキレート化合物中、特に水溶性のものを挙げると：

(1) トリエタノールアミンチタンキレート

水には可溶であるが、水中では不安定。

(2) ジイソプロポキシチタンビス（アセチルアセトネート） — オルガチックスTC100

単独では水に不溶（IPAで85%以下に希釈）。低濃度では不安定。

(3) チタンラクテート — オルガチックスTC310

酸性タイプ。水中で安定。

(4) アンモニウムチタンラクテート — オルガチックスTC300

アルカリ性タイプ。水中で安定。

(5) チタンアセチルアセトネートアンモニウムラクテート — オルガチックスTAAL

アセチルアセトンキレートの水系安定化物。水系で安定。

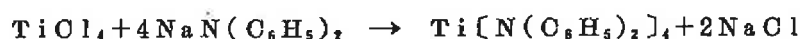
水溶性塗料、接着剤等に均一に溶解して加えるタイプとして実用上有効なのは(2)～(5)、とりわけ(4)と(5)が利用し易い。

この他、不均一系では、オルガチックスTC100の縮合物も利用出来る。

6. Ti-N結合化合物

Ti-N結合を有する化合物も最近多く報告され、その反応性の研究が行われている。

(合成)



このTi-N結合は挿入反応が容易に起るため、重合触媒、合成触媒としての利用が検討されている。たとえば、

A.D. Jenkins et al, Eur. Polym. 1971 7 (4) 289 (ANの重合反応)

N.O. Billingham et al, C.A. 75 49709 a (ニトリルの挿入反応)

J.D. Wilson et al, J.O.C. 1971 36 (12) 1613 (合成反応)

7. チタン化合物の毒性

チタン化合物、特にアルキルチタネートおよびその誘導体は、主として米国で行なわれた毒性試験の結果、全く毒性問題のないことが明らかにされ、食品包装材関係にも広く使用されている。

Hasbell Lafo. により(1)ラット経口投与によるALD (Aproximate Lethal Dose) と(2)蓄積毒性 (ALDの $\frac{1}{5}$ を2週間に10回経口投与)の試験結果が報告されているが、要約すると結果は次の通りである。

チタン化合物	ALD (g/Kg)	蓄 積 毒 性
テトライソプロピルチタネート	11.0	解剖により病理変化認められず。蓄積経口毒性は非常に低い。
テトラブチルチタネート	7.5	
テトラオクチルチタネート	7.5	
ジイソプロポキシチタン	5.0	10回投与後10日間飼育。解剖の結果、チタン化合物に起因する病理変化認められず。
ビス(アセチルアセトネート)		

8. チタン有機化合物（主としてTi—O—C型）の利用

ベンジルチタネートのようなTi—O結合を有する有機チタンや、 π 結合タイプのTi—O配位結合有機チタン等もZieglerタイプのオレフィン重合触媒として、あるいはエポキシ（オレフィンオキシド）の重合触媒に広く利用検討が行なわれているが、実際に多く利用されているのはTi—O—O結合を有する化合物である。

8.1 触媒としての利用

8.1.1 エステル化、エステル交換反応

チタン有機化合物を触媒として用いることにより、反応温度の低下、反応時間の短縮、アクリル酸エステル等の重合性の大きいもののエステル化、不安定化合物のエステル化が可能となる。実際には、 $Ti(OR)_4$ や $Ti(OR)_nCl_{4-n}$ 、 $M_2Ti(OR)_6$ 、Ti—アシレート（特にオギザレート）、 Cp_2TiCl_2 等々が用いられ、これらを触媒とする特許技術が多数開示されている（USP 3056818、3047515、2808419、2822348、3106570、日特公46-28526、45-20312等々）。

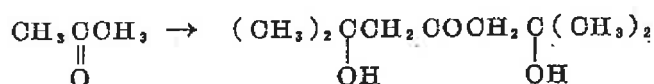
〔他の金属化合物との触媒活性比較〕



触媒（5%使用）	C_6H_5OH 留出速度 cc/hr
$Ti(OC_2H_5)_4$	> 8.4
$Al(OC_2H_5)_3$	7.0
$Si(OC_2H_5)_4$	0
$NaOC_2H_5$	5.0

用いた4種の化合物の中ではチタン化合物が最も活性が高いことがわかる。

8.1.2 アルドール縮合



8.1.3 メヤワインポンドルフ反応



8.2 架橋剤

分子中に—OH基、—COOH基、—COOR基、 $\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ -CH-CH- \end{smallmatrix}$ 基等を有する化合物と反応して架橋し、変性する。チタン変性では種々の性質が改良され、次のような効果が期待できる：

① 硬化温度の低下

② 硬化時間の短縮

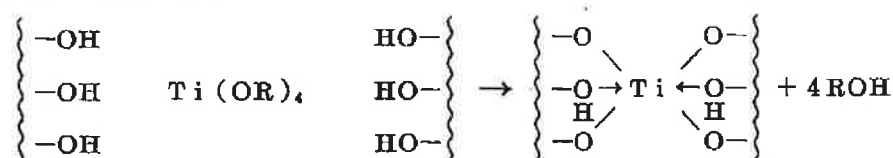
- ③ 皮膜軟化点の上昇
- ④ 硬度の改善
- ⑤ 耐溶剤性の改良
- ⑥ 密着性の改良
- ⑦ 防錆作用
- ⑧ 耐炎性の改良

チタン変性の際は①対象とする系に適したチタン化合物の選定、②最適添加量の確認、③反応条件（温度、時間、樹脂組成、化合物反応性との関連）についての留意が必要で、不適当なときは、ゲル化（粘度上昇）や皮膜脆化等を起す。

樹脂架橋への利用例は非常に多く、昭和35年～38年には $Ti(OR)_4$ やその比較的簡単な誘導体を使用する特許が多数発表されている。なお、40年以降は水溶性タイプや特殊キレート、オギザレート等を用いた技術が、また、46～47年にはオギザレートや $Ti-N$ 化合物、水溶性タイプを用いた例が増えている。

8.2.1 -OH反応型

セルロース類や、PVA、アセタール等のチタン変性は、分子中に存在する水酸基とチタン化合物との反応による：

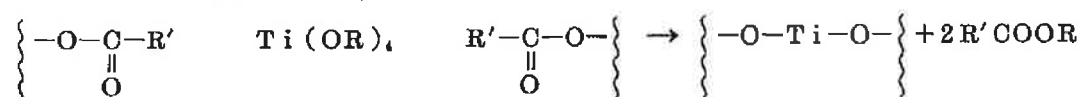


この反応は脱アルコールにより進行する平衡反応の一種であり、アルコールが存在しない系では反応が急速に進む（ゲル化する）が、アルコールが存在すると抑制される。その抑制（ゲル化防止）効果はアルコールの構造に依存し、例えばエチルセルロースをキシレン-アルコール（キシレン：アルコール＝8：2）混合液に10％加え溶解し、これに $Ti(OBu)_4$ を加えたときの系の粘度について、次のようなデータが発表されている（単位cps）：

CH_3OH 又は C_2H_5OH …ゲル化	$sec-C_4H_9OH$ ……370
$iso-C_4H_9OH$ ……部分的ゲル化	$tert-C_4H_9OH$ ……400
$n-C_4H_9OH$ ……275	エチルラクトート ……225
$iso-C_4H_9OH$ ……300	エチルセロソルブ ……250

なお、OH基との反応による変性は、紡糸関係（細い糸が得られる）や繊維処理（耐炎性、防腐効果の改善）にも利用することができる。

8.2.2 -COORとの反応（酢ビ等）



例えば、PVAcを $Ti(OPr)_4$ -アセト酢酸エチル（PVAc10に対し3の割合で）を用いて変性すると、電気特性と熱特性（軟化点：60→132℃）のいずれも改良される（電気学会誌1957年7月）。なお、最近は安定なキレート化合物を用いて酢ビエマルジョンの架橋が研究されているが、この場合、キレート化合物の選択が大事である（pH、ケン化度、界面活

性剤、エマルジョン安定剤等全体を考慮する必要がある)。また、酢ビの熱硬化タイプへの変性も可能である。

8.2.3 シリコン変性

OH、 --OCOR 官能シリコンの架橋剤、硬化触媒としても利用される。チタンで変性することにより、耐熱性や電気的特性が改良されるだけでなく、シリコンラッカー皮膜の表面特性も改良される。アルキルチタネートの他、グリコールキレートやアミノアルコールキレートが実用に供されている。

8.2.4 ホルマールの改質

ホルマール、ブチラール等の耐熱性改良は従来の方法では難しかったが、アルキルチタネートやチタンキレートを用いると容易に行うことが出来る。たとえば、次の配合比のブチラールワニスに電線に塗布したのち、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ の15%アルコール溶液をコーティングし、加熱すると、熱硬化性被覆が得られる。

〔配合比〕

ポリビニルブチラール(OH%: 30~35)	10部
フェノール樹脂	10部
ブタノール	40部
キシロール	40部

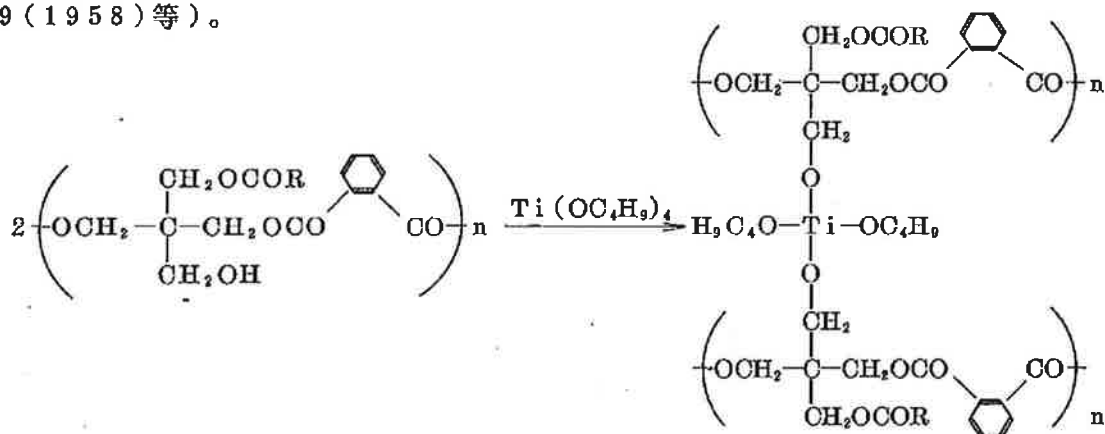
加熱条件

(銅線 0.35 mm、温度 250℃、火口長 4 m)

8.2.5 アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂

チタン化合物はアルキッドやポリエステル、エポキシ樹脂等についても乾燥性改良効果が大い。アルキルチタネートの他、チタンキレートも同様に用いられる。

たとえば、グリフタル酸樹脂の場合、チタン添加(2%)で乾燥時間が20時間から1時間に短縮され、吸水率の減少、耐アルカリ性の改良、硬度、接触角(低下)の改善、体積固有抵抗 $\tan \delta$ の改良もみられることが報告されている(色材協 31 2、121、248、416、419(1958)等)。



エポキシ樹脂についても、チタンの使用により硬化速度の増大、硬化温度の低下、耐溶剤・耐薬品性等が改良される（特公昭 31-8043、35-16685）。なお、アルキルチタネートでは添加時にゲル化し易いため、アミノアルコールや β -ジケトンのチタンキレートや、乾性油脂肪酸等のチタンアシレートが用いられる（Appl. Polym. Sci. 14 (11) 2671~2678 (1970) 等）。

また、ポリエステルについても、チタン変性は電線関係で広く実用化されており、後述の接着促進剤としての用途と共に、チタン有機化合物の最大の用途の一つとなっている。ポリエステルの場合、特に耐熱特性、耐衝撃性、耐熱軟化性、耐薬品性、耐ステレン性、耐アルカリ性等の改良が顕著である（特公昭 37-6467 等）。

8.3 接着性改良剤

加水分解法または熱分解法により基体表面に形成されたチタン酸化物皮膜は基体に対する結合力が強く、その表面は平滑で密で、高い表面エネルギーを有しており、極性物質だけでなく、非極性物質の接着性も著しく改善する。

基体としては、

セロファン、ポリエステル（マイラー）、ポリアミド（ナイロン）、ポリオレフィン、布、紙、ゴム、ポリアセタール、アルミ箔、アルミ板、鋼、クロムメッキ、ステンレス、ガラス等ほとんど全ゆるものが対象となり、また

チタン化合物としては、

チタンのアルコキシド（及びその縮合物）、キレート、アシレートが使用できる。これらのチタン有機化合物は単独で用いられることもあるが、通常は、加水分解性や形成皮膜強度の改良のため、低級アルキルと高級アルキル誘導体を混合して使用し、あるいは他の添加剤を加えて変性して使用されることが多い。

8.3.1 ラミネート時の接着促進

チタン化合物は、セロファン-ポリエチレンをはじめ、ポリアミド、アルミ箔、布、ポリエステル等のラミネートの接着促進処理剤として有効である。たとえば、溶剤（*n*-ヘキサン、トルエン、酢酸エチル、メタノール、イソプロパノール等）に 8~7% 溶解し、スプレーもしくはグラビア法等で塗布して行うが、セロファン-ポリエチレンの場合、80~150 m/分、乾燥炉 80~100℃、Tダイ温度 300~320℃でラミネートを行うと、200~400 g/20 mm の強度が期待できる。

8.3.2 金属表面の接着促進

チタン有機化合物溶液で金属表面を処理すると、接着性が改善され、良好で安定した接着（密着）が得られる。たとえば、電気、機械部品によく使用される光沢クロムは、その表面の金属の原子配列が特殊であるため接着し難く、接着強度のバラツキが大きい、表面をチタン

有機化合物で処理すると安定した接着が行える（鋼-ポリオレフィン、塗装等でも同様）。

シアノアクリレート接着剤でのクロムメッキ面への真ちゅう接着の事例

	チタン処理	未 処 理
引張せん断強度	1 6 4 Kg/cm ²	1 3 0 Kg/cm ²
κ 変動係数	6. 2	2 3. 8

8. 3. 3 粘着テープ

布、紙、ポリエステル、ポリアミド、金属箔ラミネート等を基材にして粘着テープを製造する際、粘着剤の基材への密着性の改良、あるいは背面離形剤の基材への結合性改良に、各種チタン化合物が処理剤として使用されている。有機溶剤にチタン化合物を数%溶かして塗布、乾燥して行われるが、この分野では米国特許が多い（USP 2912848、2947658、3061456等）。

8. 3. 4 そ の 他

接着促進処理剤としての利用はその他多くの方面で検討されている。

(i) フッ素樹脂等の接着性改良

USP 2898229 （テトラプロピルチタネートで表面処理）

USP 2888367 （クロロアルキルアルコキシチタンで処理）

USP 2786721 （テトラアルキルチタネートでシリコーン接着剤の接着性改良）

(ii) アルミ板の表面処理

感光剤-アルミニウムの結合改良前処理剤として有効で、印刷インキ等についても同様な接着促進効果がある。

＜例＞ $Ti(OR)_4$ 処理と水の接触角（アルミニウム面）

$Ti(OR)_4$	水の接触角*
テトラプロピルチタネート	23°
テトラブチルチタネート	40
テトラオクチルチタネート	75
テトラステアリルチタネート	80

*) 未処理：18°

〔日本印刷学会論文集 11 (2) 31 (1969)〕

8. 4 塗料関係

チタン化合物は、 $Ti-O$ 塗膜を利用して耐熱防蝕塗料に用いられる他、塗膜物性の改良（接着力向上、硬化促進、耐水・耐薬品性の改良、顔料の分散性改良、皮張しむ寄り防止、錆止め）のためにも、各種塗料に添加利用される。

8.4.1 耐熱塗料

ブチルチタネートをベースとして、650℃の温度に耐える塗料が調製できる。アルミニウムや亜鉛末、マイカ等を加えれば、塗膜性も改良され、耐熱性ばかりでなく、耐蝕性、可撓性、接着性にすぐれた塗膜が形成される。チタネートとしては縮合チタネート（縮合ブチルチタネート）が適している。

8.4.2 塗膜物性の改良

前述（8.2）の如く、チタン有機化合物は $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-OCOCH_3$ 等の官能基を有する樹脂と反応し、それらの物性を改良する。

（Ⅰ）塗膜の乾燥促進（日特 604964号、松本製薬）

アミニ油変性アルキッドや不飽和ポリエステル等の硬化促進剤として用いられるコバルトやマンガン、鉄、ジルコニウム、鉛等の金属石鹸類は、乾燥速度は十分といえず、表面が乾燥しても内部乾燥が悪い等の欠点があるが、 $Ti(OR)_4$ と金属石鹸（モル比1：1～2）との錯体は、内部硬化性よく、硬度も高まる。

たとえば、オクチル酸コバルトと $Ti(OC_8H_{17})_4$ の錯体（2：1）1部をアミニ油変性アルキッド（油長52%）の50%ミネラルスピリット溶液100部に加えて調製した組成物は、内部乾燥性、硬度、耐溶剤性とも優れている。

乾燥促進剤	内部乾燥 (分)	トルエン残留		硬度（スオードロッカー）		
		1日乾燥	2日乾燥	1日后	2日后	3日后
オクチル酸コバルト	200	81.7	88.1	16	20	30
Co-Ti 錯体	160	82.7	91.4	22	29	37

（Ⅱ）接着性改良

ポリオレフィンの接着前処理剤としての効果はチタン有機化合物の特性の一つであるが、塗料基材に添加しても同様の効果が期待でき、たとえば

- ポリエチレンのヒートシール印刷適性の改良（USP 2984641）
- 塩ビ等のガラス板やブリキ板等への密着性改良
- インキの非極性面への定着性改良（特公昭45-28719・松本製薬）

（Ⅲ）顔料分散

チタンアシレートが塗料中の顔料の分散剤として有効なことは知られているが、チタンのアルコキシドやキレート化合物も顔料分散を改良し、特にある種のチタンキレートは実用上有効な効果を示す。

（Ⅳ）皮張り、しわ寄りの防止

塗料にブチルチタネートを添加すると、皮張りが防止され、チタネート添加は「しわ」のでき易いワニスのしわ発生も防止できる〔高分子 8（89）441-447（1959）〕。

8.5 撥水・撥油処理剤

セルロース類や木材、羊毛、コンクリート、皮革等に対する耐久性ある撥水処理剤として各種のチタン化合物が使用されている。その効果発現は、セルロースOHのチタンによる架橋変性、撥水剤と基体との結合性改良、基体へのアルキル基（アシル基）の結合等により説明される。

$Ti(OR)_4$ 単独でも効果を示すが、通常はシリコンやワックスと併用され、耐久性、耐洗たく性、耐ドライクリーニング性に優れた撥水処理ができる。クロロアルコキシチタンあるいはクロロアルキルシリコンとチタン有機化合物の併用による撥水・撥油性の付与に関する特許も多い。

木材のチタン有機化合物での処理は、撥水性だけでなく、防霉性の改良、寸法安定効果、目地止め剤的效果も期待できる。またチタンアシレートあるいは $Ti(OR)_4$ の縮合物は、レンガ、コンクリート、大理石等の撥水剤としても有効。

8.6 固体表面の耐傷処理

基体表面に形成されるチタン酸化物皮膜は、条件を選択することにより透明で硬く、平滑で、カスリ傷の発生防止に有効である。従来、ガラス製品の耐傷性処理に用いられて来たが、最近プラスチック表面の耐傷性処理剤としても注目を集めている。

ガラス製品の場合（USP 2831780）は、チタン有機物を気相で処理するHOT END方式と、主として液相で処理するCOLD END方式があり、HOT END方式には蒸気圧の高いテトラプロピルチタネートが通常用いられる（空気との混合物を700～1100°F加熱ガラス面に吹きつけ熱分解させる）。

樹脂表面に形成されるチタン酸化物皮膜も耐傷性の付与、あるいは耐光性の改良に有効であり（Kinet. Mech. Polyreactions, Int. Symp. Macromol Chem., Prepr. 1969 (1) 167-70）、ポリカーボネート、ポリスチレン、塩ビ等について検討されている。また、その他、セラミック、シリコントランジスターの表面保護剤としての検討もある。

8.7 化粧品への利用

毒性の問題がないため、化粧品分野での利用についても、特許が多数開示されている。

8.7.1 発汗抑制剤、防臭剤

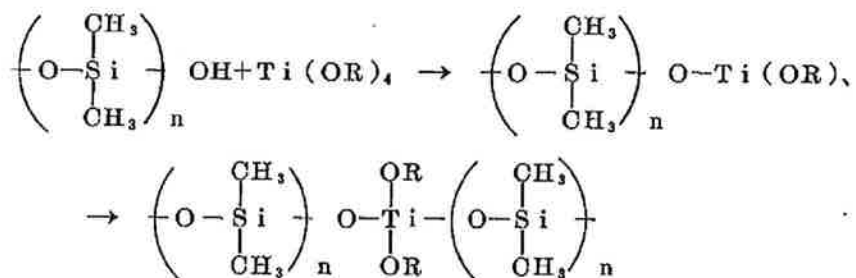
チタン化合物単独使用の場合はヒドロキシカルボン酸キレートが主として用いられる（USP 3090728他）が、アルミニウム化合物との併用についての報告も多い（USP 3018223他）。

8.7.2 歯みがき添加剤

シリコンと併用して歯石の付着防止に用いられる（USP 3120469）。

8.7.3 ヘアセット剤

シリコーン-Ti(OR)₄変性体がセミパーマネント・ヘア・セット剤として用いられる。



8.7.4 紫外線吸収剤

縮合チタネートが紫外線吸収剤として日焼けコントロール化粧品に利用される(USP 3697642)。

8.7.5 その他

殺菌剤、防腐剤、香料等の効果を長く持続させる(基体表面に結合)のに効果がある。

8.8 その他

その他、電気メッキ光沢剤(USP 3092559)、潤滑添加剤、消泡剤(USP 3083168)等としても有効。

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 大阪市北区梅田 3-4-5
Tel 06-7655-8040
Fax 06-6342-1199

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