



Technical Information

技 術 資 料

☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆ ☆

# オルガチックスの ウレタン化触媒への応用

 **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

〒541-0048 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 (ダイヤルイン)

FAX 06-7655-2087

 Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.

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

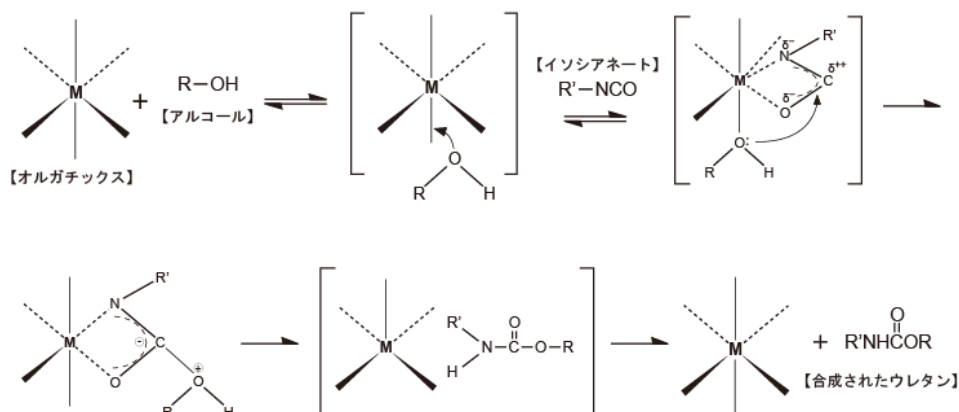
**オルガチックス**は、当社が開発した有機金属化合物の商標です。

有機チタン・ジルコニウム化合物は、多くの化学反応に対して有効な触媒として知られており、古くからオレフィン重合に使用する Ziegler-Natta 触媒として用いられております。近年では安全面に懸念のある有機スズ触媒の代替として、特にウレタン業界から注目されています。

## 1. 反応機構

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。

<図1 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、図1の通り、オルガチックスに OH 基が配位した後、NCO 基が配位して反応が進行します。但し、オルガチックスと OH 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、ポリオール、イソシアネートと触媒を同時に添加する方法が一般的です。

## 2. 常乾型ウレタン用触媒のご紹介

<表1. 常乾用ウレタン向け推奨グレード>

製品名	オルガチックス TA-30	オルガチックス TC-750	オルガチックス ZC-700	オルガチックス ZC-150	オルガチックス ZC-580※
組成	チタンテトラ-2-エチル ヘキソキシル	チタンジイソプロポキシ ビス(エチルアセトアセテート)	ジルコニウム テトラアセチルアセトネート	ジルコニウム テトラアセチルアセトネート	ジルコニウムジブトキシ ビス(エチルアセトアセテート)
外観	淡黄色液体	淡黄色～橙赤色液体	淡黄色液体	白色～淡黄色粉末	黄色～赤褐色液体
成分濃度	99%	95%以上	20%	99%	70%
溶媒 含有量	—	IPA: 5%以下	トルエン: 49% メタノール: 12% アセチルアセトン: 19%	—	1-ブタノール: 30%
化審法	登録済み	登録済み	登録済み	登録済み	登録済み
ECL(韓)					未登録
IECSC(中)					登録済み
TCSI(台)					登録済み
REACH(欧)	未登録	未登録	未登録	未登録	未登録
入目	15kg	15kg	9kg	1kg	15kg
特長	高活性	汎用タイプ	高活性・液体	粉末・ノントルエン	低着色 ※受注生産品









＜表 2. ポリオールとイソシアネートの組み合わせによる推奨グレード＞

有機チタン・ジルコニウム化合物は、ポリオールとイソシアネートの種類によって反応活性が変化します。代表的な組み合わせと、その推奨グレードをご紹介します。

	トリレン ジイソシアネート (TDI)	1,6-ヘキサメチレン ジイソシアネート (HDI)	4,4'-ジフェニルメタン ジイソシアネート (MDI)
ポリエーテル ポリオール	○ TA-30 ○ TC-750	○ TC-750 △ TA-30	◎ TA-30 ○ TC-750
ポリエステル ポリオール	◎ ZC-700 ○ TC-750	○ TC-750 △ TA-30	NO DATA
アクリル ポリオール	◎ ZC-700	◎ ZC-700 ○ ZC-580	NO DATA

＜表 3. オルガチックスを触媒として硬化したウレタンの外観＞

有機チタン・ジルコニウム化合物は、ウレタン化反応時に発色（黄変）する傾向があります。下表に示したように、チタン化合物と芳香族系化合物との組み合わせは強く黄変※することがあります。

	チタン化合物		ジルコニウム化合物	
	オルガチックス TA-30	オルガチックス TC-750	オルガチックス ZC-580	オルガチックス ZC-700
ポリエステルポリ オール ＋ 芳香族系 イソシアネート				
ポリエステルポリ オール ＋ 脂肪族系 イソシアネート				

※黄変の要因となる芳香族系化合物は、添加剤（紫外線吸収剤など）も含まれます。

黄変を低減するには、共役二重結合を持つ化合物との併用を避けるか、**ジルコニウム化合物**（ZC-580、ZC-700等）を使用することを推奨します。

### 3. 当社実験例及び公開特許記載の合成例

#### ◆評価方法

ポリオールとイソシアネートを OH/NCO=1/1（モル比）になるように室温下にて混合した後、触媒を所定量（樹脂の総重量（ポリオール+イソシアネート）に対しての重量%）添加し、室温下で静置した際のゲル化時間を測定した。

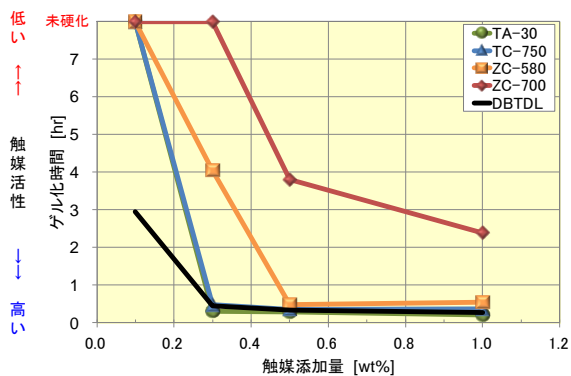
＜表 4. 触媒として用いた化合物＞

触媒	化合物名
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
DBTDL (比較例)	ジブチルスズジラウレート(有機スズ化合物)

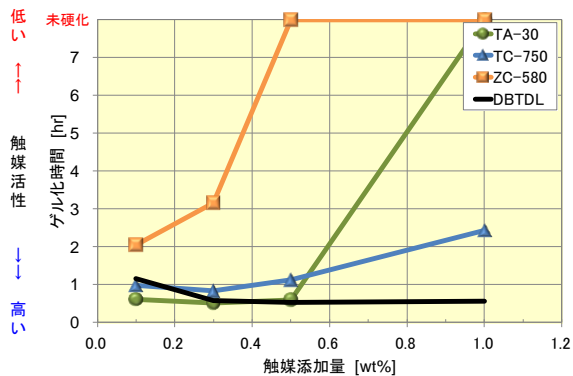
#### ◆実験例 I

主剤…ポリエーテルポリオール（AGC社製 エクセノール 1020）

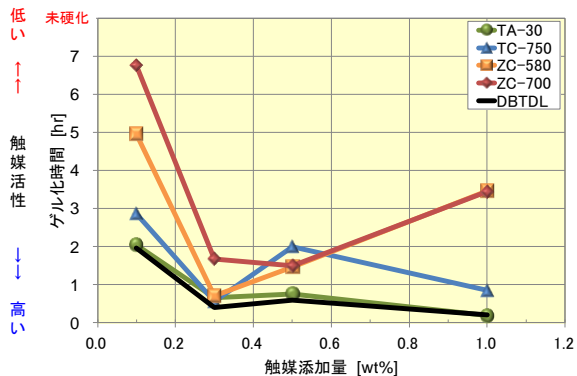
##### ①硬化剤：TDI



##### ②硬化剤：HDI



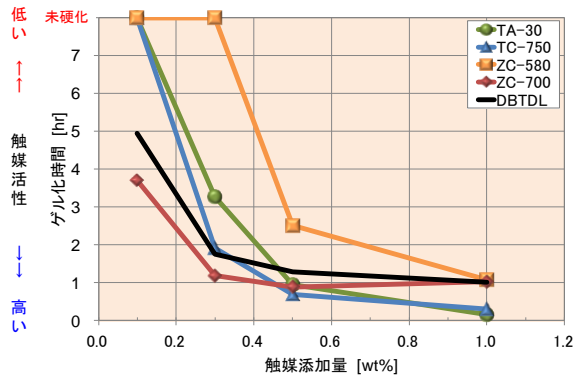
##### ③硬化剤：MDI



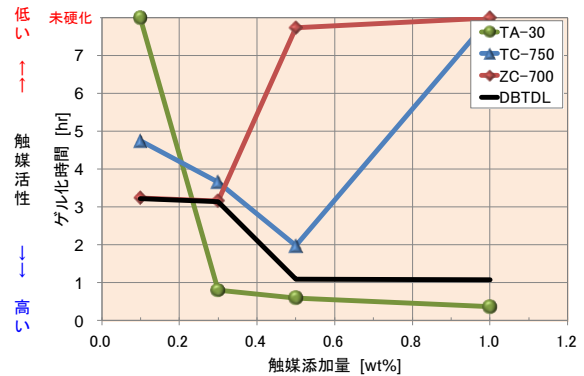
## ◆実験例 II

主剤：ポリエステルポリオール（DIC 社製 ポリライト OD-X-2376）

### ① 硬化剤：TDI



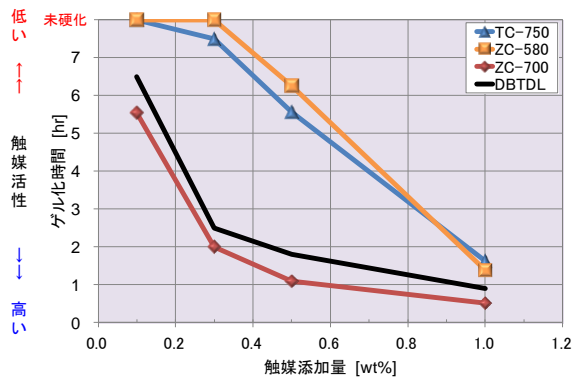
### ② 硬化剤：HDI



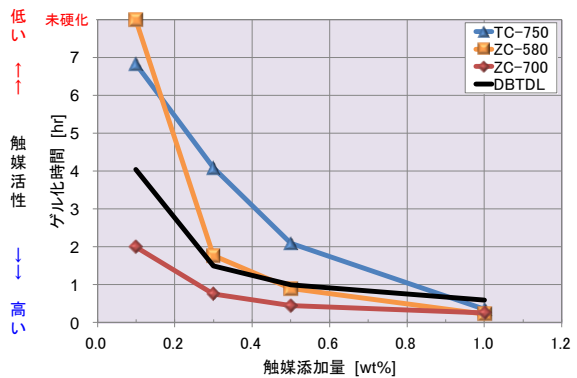
## ◆実験例 III

主剤：アクリルポリオール（三井化学社製 オレスター-Q164）

### ① 硬化剤：TDI



### ② 硬化剤：HDI



## ◆特許例

熱可塑性ポリウレタンの製造方法例（特開 2004-352800）

オルガチックス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。

<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軸押出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  
 ○押出機温度：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）

## 4. ブロックイソシアネート用触媒のご紹介

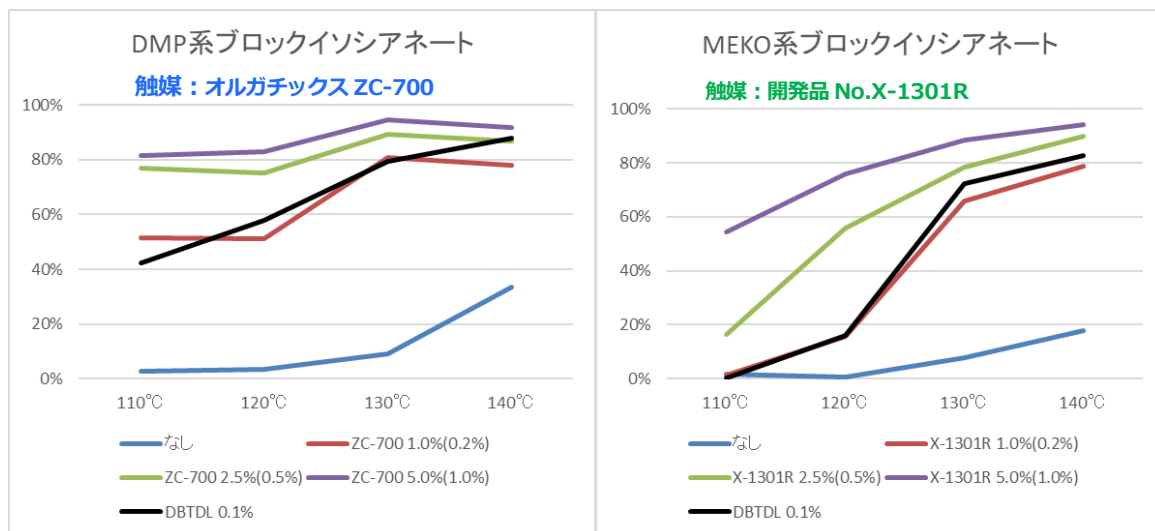
### 4-1. ブロックイソシアネート用触媒 : [オルガチックス ZC-700](#)・[開発品 No. X-1301R](#)

オルガチックスは、ブロックイソシアネートのウレタン化にも有効です。ブロック化剤によって触媒を使い分けることで、より低温硬化が可能です。ZC-700 はジルコニウム化合物、X-1301R は亜鉛化合物のため、触媒の脱スズ化も可能です。

### 4-2. 推奨グレード

対象BI	DMP(ジメチルピラゾール)系 ブロックイソシアネート	MEKO(メチルエチルケトオキシム)系 ブロックイソシアネート
推奨製品	オルガチックス <b>ZC-700</b>	サンプルNo. <b>X-1301R</b>
組成	ジルコニウム テトラアセチルアセトネート	亜鉛化合物
外観	淡黄色液体	淡黄色液体
成分濃度	20%	19%
溶媒 含有量	トルエン: 49% メタノール: 12% アセチルアセトン: 19%	MEK: 43% メタノール: 29% アセチルアセトン: 9%
備考	汎用品	開発品(受注生産品)

### 4-3. ゲル分率と触媒添加量のデータ



#### ゲル分率

アクリルポリオールとイソシアネートを OH/NCO=1/1 (モル比) にて配合。所定温度で 30 分焼き付け後、得られた樹脂をアセトンに 24 時間(25°C)浸漬し、樹脂の残存率をゲル分率として表示。

#### 触媒添加量

樹脂の重量 (ポリオール+イソシアネート) に対する触媒の重量%を色別に表示。有効成分濃度は、DBTDL=100%、ZC-700 及び X-1301R は約 20%のため、実質の触媒添加量を () 内に表示。

## 5. オルガチックスの安全性

有機スズ化合物は、様々な法規性の対象物質であり、環境負荷物質として知られております。一方、オルガチックスは、殆どの法規制の対象物質とはなっておらず、また表5の通り、有機スズ化合物に比べて高いLD50値も有しております。

さらにオルガチックスは、使用後（触媒反応終了後）に、最終的には加水分解して酸化物へ分解されるため、環境への負荷の少ない化合物だと考えております。

＜表5. オルガチックスの急性経口毒性＞

製品名	急性経口毒性 LD50
オルガチックスTA-21	3,122mg/kg
オルガチックスTA-30	2,000mg/kg
オルガチックスTC-750	3,980mg/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)

## 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>