

化合物の特徴とその応用

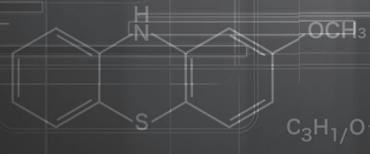
第4回 ウレタン化反応における触媒作用 ～環境を考えた選択～

マツモトファインケミカル(株)

大豆生田 勉 Omameuda tsutomu

研究グループ 主任研究員

〒272-0023 千葉県市川市南八幡 5-13-2 TEL 047-393-6321



はじめに

塗料や接着剤、シーラントなどの硬化において、ウレタン化反応は一般的に使用されている。触媒として汎用的に有機スズ化合物が使われてきたが、環境への負荷が懸念され、国内外でその使用について規制が高まっている。一方、有機スズ化合物に替わる触媒として、環境負荷の小さい有機チタン、有機ジルコニウム化合物が注目されつつある。本稿では、有機チタン、有機ジルコニウム化合物におけるウレタン化反応触媒としての可能性について、有機スズ化合物との比較を行いながら紹介する。

触媒としての作用機構

ウレタン化反応とは $R-OH + OCN-R' \rightarrow R-O-C(O)NH-R'$ で示される反応である。このウレタン化反応における金属触媒の作用機構として、Robinsのスキーム¹⁾が知られており、金属化合物にOH基が配位した後、NCO基が配位することで活性な状態を形成し、ウレタン結合を形成すると考えられている。

表1 触媒として用いた製品

製品名	化学名	成分濃度
オルガチックス TA-30	チタン2-エチルヘキソキシド	99%以上
オルガチックス TC-750	チタンエチルアセトアセテート	95%以上 2-プロパノール含有
オルガチックス ZC-700	ジルコニウムテトラアセチルアセトネート	20% トルエン、メタノール他含有

ウレタン化反応の実験例

では、実際に有機チタン、有機ジルコニウム化合物の触媒活性について、ゲル化時間を指標とした実験例で紹介する。

本実験では、ポリオールとイソシアネートとをOH基/NCO基=1.0モル比となるように混合し、触媒添加後、室温下でゲル化するまでの時間を測定している。ゲル化時間が短いほど触媒活性が高いことを示している。

ポリオールにポリエーテル、ポリエステル、アクリルの3種類、イソシアネートに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)の2種類を使用した。また、表1に示す有機チタン、有機ジルコニウム化合物を触媒とし、比較対象としてジブチルスズジラウレート(DBTDL)を用いた。

以下図1～3に、本実験で最も触媒活性を発現した有機チタン、有機ジルコニウム化合物の結果を示す。

一見すると全ての結果においてDBTDLと同等

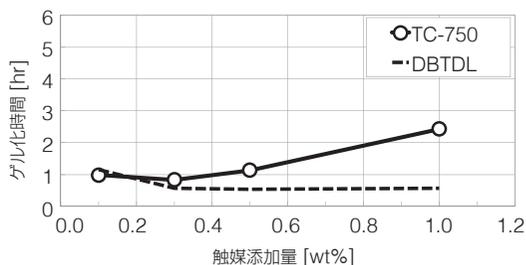


図1 ポリエーテルポリオール/HDI系の実験例

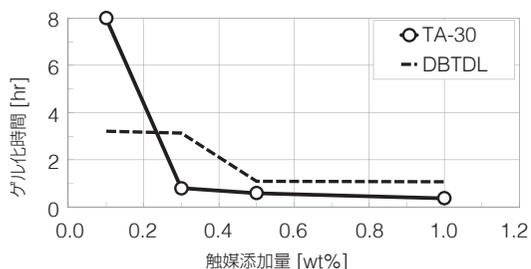


図2 ポリエステルポリオール/HDI系の実験例

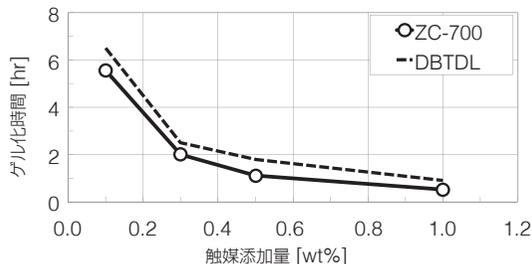


図3 アクリルポリオール/TDI系の実験例

程度の触媒活性を示すように見えるが、以下の点で異なっている。

①ポリエーテルポリオール/HDI系において、触媒量が多くなるにつれ触媒活性が低くなる。

これは、製品中に含まれるアルコールとイソシアネートとの反応が先行することによる硬化阻害と推察される。

②ポリオールの種類、イソシアネートの種類によって触媒活性を発現する化合物種が異なる。

なぜ、有機チタン、有機ジルコニウム化合物を触媒とした場合、このような現象が生じたのかは現在も当社で考察中であるが、推察として、中心金属と配位子との結合の強さが関与していると考えている。前述のように、触媒として作用するには、金属化合物にOH基が配位した後、NCO基が配位するが、このとき有機チタン、有機ジルコニウム化合物の配位子は中心金属から脱離する。この配位子の脱離しやすさや、OH基やNCO基の配位しやすさが関与していると考えている。

ブロックイソシアネートにおけるウレタン化反応の実験例

図4に示す実験例は、アクリルポリオールとブロックイソシアネート(メチルエチルケトンオキシム系ブロック剤)の反応について、加熱硬化物のゲル分率で触媒性能を評価したものである。本実験は、スズ代替触媒として安全性の観点で優れる有機亜鉛化合物[X-1301R(開発品、有効成分濃度20%)]を用いた例である。

X-1301RがDBTDLと同等程度の触媒活性を発現するには、より多くの添加量を必要とするが、硬化温度の低下に対して確実に寄与していることがわかる。

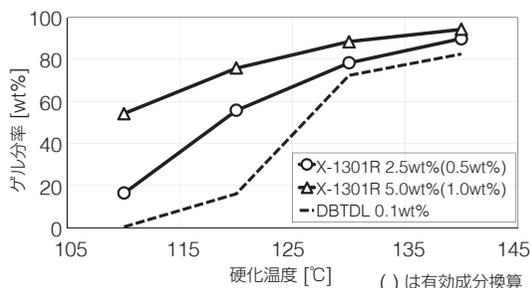


図4 ブロックイソシアネートの実験例

ウレタン化触媒における水銀化合物(例：ネオデカン酸水銀)の使用禁止、有機スズ化合物の見直しという流れの中で、ビスマス化合物(例：2-エチルヘキサン酸ビスマス)なども市場では見受けられる。これに対し有機チタン、有機ジルコニウム化合物は、反応系による使い分けや添加量の把握が必要となるが、触媒活性や環境負荷の面で他の代替触媒よりも優れているとの声が市場からも聴かれており、今後更なる使用範囲の広がりを期待する。

今後の展開

次回はエステル化、エステル交換反応における有機チタン、有機ジルコニウム化合物の触媒作用について実験例を交えて紹介する。

参考文献

1) J. Robins: J. Appl. Polym. Sci., 9, 821 (1965)