

研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム
FS ステージ シーズ顕在化タイプ 事後評価報告書

研究開発課題名	: ヒドロシリル化用白金代替触媒の開発と実用的触媒プロセスの構築
プロジェクトリーダー	: 信越化学工業株式会社
所属機関	: 信越化学工業株式会社
研究責任者	: 永島英夫（九州大学）

1. 研究開発の目的

シリコン工業用途に触媒として使用されている白金量は、2007年時点で年間5.6トンであり、白金価格を¥4000/1gで試算すると224億円にも達する。また、現在ではさらに使用量が増加しているものと推定される。しかも、使用された触媒の大部分が回収・再利用されていない。

そこで本研究では、シリコン製造用ヒドロシリル化触媒を貴金属である白金から、周期表第4周期の卑金属元素で代替する触媒技術開発を目的とした。

また合わせて、新規開発された触媒をシランカップリング剤等の低分子有機ケイ素化合物合成、変性シリコン合成、二液型シリコン硬化組成物等、実製品への適用の可能性を検討する。

2. 研究開発の概要

①成果

本研究の成果として、鉄とコバルトの2種類でヒドロシリル化反応に活性を示す触媒系を開発することができた。この触媒系は金属カルボン酸塩とイソシアニド化合物からなり、これら触媒前駆体は空気中で取り扱えるほど安定性は高く、市販品として購入できる化合物も利用でき、合成も容易である。

また、鉄触媒はオレフィン基質の適応範囲は狭いが触媒活性はコバルト触媒よりも優れ、コバルト触媒はオレフィン基質の適応性が広いと言った特徴を有していることも見出された。

両触媒系ともにオレフィンをヒドロシラン、ヒドロシロキサンオリゴマーだけではなく、ヒドロシロキサンポリマーにさえも付加反応させることができ、さらにはシロキサンポリマー間の架橋反応にも利用できる可能性を持つことが実証できた。

研究開発目標	達成度
<p>①鉄またはコバルトカルボン酸塩とイソシアニド配位子から調製される触媒の活性を向上すべく、触媒改良と助触媒検討を行う。</p> <p>本研究前に得られていた触媒活性力の10倍以上をめざし、TON>10³を目標とする。</p>	<p>①モデル実験を5種類選定し、金属塩、配位子、助触媒の系統的検討で最適化条件を見出し、鉄触媒の1点でTON=10⁴、他の4点もTON=10³を達成した。</p> <p>また、反応を20～50ミリモルスケールに上げて高反応性を再現できた。</p> <p>達成度 95%。</p>
<p>②低分子量ケイ素化合物合成、変性シリコン合成と二液型シリコン硬化反応において、触媒活性の向上と脱触媒工程の確立により、金属残存量の低減化を図る。</p> <p>シリコン中の残留金属量目標値を化学用途で</p>	<p>②標準的な反応条件では金属濃度 400～500ppm で安定した反応率を与えるが、既存の吸着剤処理で除去可能であり、残留量 3ppm 以下を達成した。</p> <p>触媒に起因する着色は、空気暴露で容易に脱色可能であることを見出した。</p>

<p>50ppm、電子材料用途で 5ppm とする。</p> <p>③低分子量ケイ素化合物と変性シリコーンの合成において、現行の白金触媒では反応しない基質を含め、各種構造・官能基を有するアルケンのヒドロシリル化を達成する。</p> <p>④4000～5000 種にもものぼるシリコーンの多品種製造検討に適した触媒と反応条件の迅速な最適化法を検討する。 簡便な不活性ガス置換と 10 個程度の並列反応からなるコンビナトリアル手法の検証を行う。</p> <p>⑤ビニルポリシロキサンとヒドロポリシロキサンからなる二液型シリコーン硬化反応を、不活性ガス雰囲気下、80℃×5 時間以内に架橋度 70%以上を達成する。</p>	<p>達成度 100%。</p> <p>③置換スチレン類、α オレフィン、アリルエーテル化合物との反応で、高収率で目的物を得た。 また、内部オレフィン、環状オレフィン、含窒素オレフィン化合物にも適応可能であることを見出した。 達成度 100%。</p> <p>④個別に温度・攪拌制御可能な6連磁気攪拌装置を利用し、GCと¹H-NMR分析を組み合わせることで実験結果の迅速な解析が可能であり、50ml～200mlスケールにも対応可能であることを確認した。 達成度 100%。</p> <p>⑤ポリマー系のモデル実験において、80℃ではゲル化までに 8 時間を要したが、120℃×3 時間で架橋度 70%を達成した。 達成度 90%。</p>
--	--

②今後の展開

本触媒系は取り扱いが容易で既存の装置・作業環境でも実施可能と期待でき、スケールアップに適した製造プロセスを検討する。

アルコキシヒドロシランが助触媒として有効であることは同シランの反応性が低いことを示しており、引き続き反応性向上方法を検討する。

既存製品で使用されている白金触媒を代替する用途だけではなく、白金触媒では対応できない基質適応性を利用し、新製品開発への応用を検討する。

3. 総合所見

概ね目標を達成し、次の研究開発フェーズに進むための成果が得られた。イノベーション創出が期待できる。産学が連携して短期間のうちに所定の成果を挙げた事は、高く評価できる。今後は、本系の触媒ならではの製品の開発も検討するなど、より多くの製品群へ本成果を展開されることを期待する。