

エチレンアミン類

その性質, 用途, 製造法について

山 田 静 夫

Ethyleneamines

Their Physical and Chemical Properties, Uses and Manufacturing Process

Shizuo YAMADA

Commercially, ethylenediamine and polyethylenepolyamines are produced from ethylenedichloride(EDC), ammonia and caustic soda or monoethanolamine and ammonia.

Ethyleneamines are water soluble and slightly viscous liquid with ammoniacal odor and chemical reactivities and are used in agricultural, chemical, textile, petroleum, rubber, plastic and resin industry.

In this article, the outlines of their physical and chemical properties, uses and manufacturing process are described.

1. ま え が き

エチレンアミン類には, エチレンジアミン(EDA) のほかにジエチレントリアミン(DETA), トリエチレンテトラミン(TETA), テトラエチレンペンタミン(TEPA), ペンタエチレンヘキサミン(PEHA), ピペラジン(P), 及び N-アミノエチルピペラジン(N-AEP) などのポリエチレンポリアミン(PA) がある。

これらエチレンアミン類は, 通常, 常温で僅かに粘性を有し, 水及びアセトン, ベンゼン等の有機溶媒によく溶け, 強いアンモニア臭を有する液体である。但し, ピペラジンは例外で, 融点 110°C の固体である。

エチレンアミン類は, 分子中に反応性に富む第1級アミン及び第2級アミンを有するために, 色々な試薬と反応して多くの誘導体を生成する。この結果, エチレンアミン類及びその誘導体の用途は, 繊維工業, 製紙工業, 農業, ゴム工業, 石油工業をはじめとして広い分野にわたっている。

エチレンアミン類は, 1871年に, A. W. Hofman によってエチレンジクロライドとアルコール性アンモニアとの反応生成物に石灰を作用させて初めて合成された。工業的には, 1936年に, アメリカの Union Carbide Corp (UCC 社) が初めて企業化した。¹⁾

我国においては, 1966年12月に, 日本曹達㈱の技術を基礎に, 製鉄化学㈱が, 初めて企業化した。次いで, 1967年6月に, 東洋曹達工業㈱の技術によって周南石油化学㈱が, 1968年12月に関東電化工業㈱が自社技術によって夫々企業化して市場に参入した。その後, 各社共に生産能力の増強を計り1976年6月現在の三社合計能力は, 9,560t に達した。我国における需要は, 1975年度において, 約 5,500t であった。

エチレンアミン類及びその誘導体は, その用途がかなり広い分野に広がって居り, 今後も, 新しい用途が次々と開拓される可能性が期待される点において興味もたれる。

ここでは, エチレンアミン類の需給推移, 性質, 用途, 及び製造法などについて概要を紹介する。

2. エチレンアミン類の需給推移

1966年に製鉄化学㈱が国産化するまでの我国における需要量は、UCC 社及び DOW 社よりの輸入品でまかなわれていた。(1966年のエチレンアミン類の需要は、1,600t であった。)

製鉄化学㈱の国産化以来、周南石油化学㈱、関東電化工業㈱が相次いで企業化を行ない、その後の生産能力増強もあって、1976年6月現在の我国におけるエチレンアミン類供給能力は、約 9,500t である。国産各社の生産能力を Table 1 にまとめた。²⁾

一方最近のエチレンアミン類の需要状況の推移を Fig. 1 及び Fig. 2 に示した。²⁾

Table 1 エチレンアミン類の供給能力 (1976.6現在)

メーカー名	工場所在地	現有能力 t/y	備考
製鉄化学	別府	3,000	日本曹達技術
周南石油化学	新南陽	5,000	東洋曹達技術
関東電化	水島	1,500	自社技術
合計		9,500	

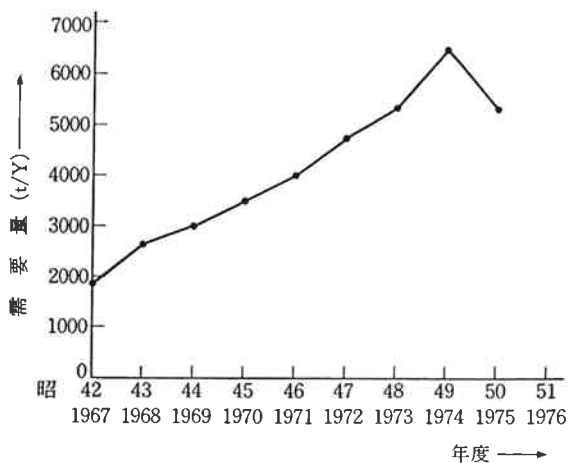


Fig. 1 エチレンアミン類の需要推移

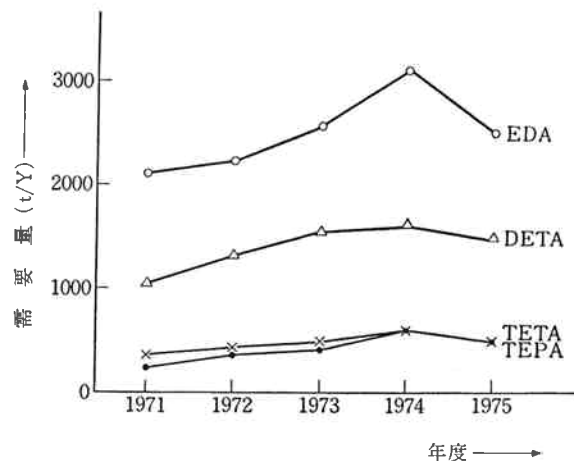


Fig. 2 品種別エチレンアミンの需要推移

エチレンアミン類の需要は、その主力である EDA を中心に順調な伸びをもって推移して来た。1974年度は、EDA が前年比 23% 増の 3,120t に達した。これは農業分野の殺菌剤向けが好調であったことと、加硫促進剤等ゴム薬向けとエチレン尿素樹脂向けを除いた他の分野が好調であったことによる。ポリアミンの中で TEPA は、石油添加剤、ポリアミド向けが夫々前年度比 70%、40% と相当な伸びを示した。結局、全エチレンアミン類の需要は、前年比 23% 増の 6,500t であった。しかし1975年は、前年度の仮需要の反動もあって1973年の水準である 5,400t とどまった。

さきに述べたように、エチレンアミン類には、EDA をはじめとして数種類のグレードがある。製造条件によっては、若干の生成比率を変化させることが出来るけれど、単一グレードを 100% 製造する訳にはいかない。

一般に、EDA, DETA, TETA ……の順に生成量が減少する。従って、グレード別に見て、生産と販売即ち需給のギャップが起こるケースが多い。このため、グレード別の需要如何によっては或るグレードが余ったり、反対に、生産割合から必然的にあるグレードについては供給を制限せざるを得ないケースもしばしば起こる。

エチレンアミン類誘導体の用途が多岐にわたっているので、一般の景気変動の影響を受けることは当然であるが、なかでも農業分野向けの用途が多い EDA は、その年の天候によって農業の需要が大きく変動するので天候に左右される点特異な性格を有する。参考のために外国における需給状況とメーカーを Table 2, 3 に示す。^{2) 3) 14)}

Table 2 エチレンアミン類の需要 (1975)

国名	t/y	備考
米 国	(34,000)	但し EDA のみ
欧 州	45,000	エチレンアミン類
日 本	5,500	"
そ の 他	?	

Table 3 エチレンアミン類のメーカー及び能力 (1975)

国名	メーカー	工場所在地	能力 (t/y)	備考
米 国	Dow Chem. U. C. C.	Free Port Tex.	28,000	
		Taft	34,000	
		Texas City	21,000	
欧 州	Dow Chem. BASF BAYER Monte Edison SIR	オ ラ ン ダ	12,500	
		西 独	6,000	
		"	7,000	
		伊	6,000	
		"	4,000	
共 産 圏	ブルガリア U. S. S. R.		4,000	
			6,000	

計 128,000 t/y

3. エチレンアミン類の物理的性質^{1),4)}

エチレンアミン類の種類を Table 4 に示した。直鎖状のエチレンアミン類は、一般式 $H_2N(C_2H_4NH)_nH$ ($n=1\sim 9$) で示される。高次のエチレンアミンのうちで、 $n=7$ で示されるヘプタエチレンオクタミンと $n=9$ で示されるノナエチレンデカミンは実験的に合成されているが市販されていない。

また、脂環式エチレンアミンとしては、N-AEP や P があげられる。

エチレンアミン類の物理的性質のうち主なものを Table 5 にまとめた。

Table 4 エチレンアミンの種類

一般式 $H_2N(C_2H_4NH)_nH$

名 称	略 号	n 数	分 子 式
エチレンジアミン	EDA	$n=1$	$H_2NC_2H_4NH_2$
ジエチレントリアミン	DETA	$n=2$	$H_2N(C_2H_4NH)_2H$
トリエチレンテトラミン	TETA	$n=3$	$H_2N(C_2H_4NH)_3H$
テトラエチレンペンタミン	TEPA	$n=4$	$H_2N(C_2H_4NH)_4H$
ペンタエチレンヘキサミン	PEHA	$n=5$	$H_2N(C_2H_4NH)_5H$
N-アミノエチルピペラジン	N-AEP		$HN\langle\begin{smallmatrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{smallmatrix}\rangle N-C_2H_4-NH_2$
ピペラジン	P		$HN\langle\begin{smallmatrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{smallmatrix}\rangle NH$

Table 5 エチレンアミン類の物理的性質

エチレンアミン	EDA	DETA	TETA	TEPA	PEHA	P	N-AEP
分子量	60.10	103.2	146.2	169.3	132.3	86.1	129.2
色	無色透明	無色透明	淡黄色	淡黄色			
比重 20/20°C	0.898	0.952	0.981	0.995 (分解)	1,000	0.876 ^②	0.986 (95%純度)
沸点(°C) 760mmHg	116.9	206.7	277.4	340	>340	148.5	222.2
50mmHg	49	123	183	237			
10mmHg	19	86	144	195			
蒸気圧(mmHg) 20°C	10.9	0.2	<0.01	<0.01			
粘度(cp) 20°C	1.6	7.1	26.7	96.2			<0.1
屈折率 n _D ²⁰	1.9565	1.4859	1.4986	1.5076			1.4990
pH 25%水溶液 25°C	12.8	12.5	12.4				
凝固点(°C)	10.8	-39	<-40 ^①	<-40 ^①	<-26 ^①	109.6	-17.6
引火点(°C) 開放式	43.3	102	143	185	185		93
消防法上の分類	第四類 第二石油類	第四類 第三石油類	第四類 第三石油類	第四類 第三石油類	第四類 第三石油類	準危険物	第四類 第三石油類
比熱 kcal/kg	0.64	0.57	0.55	0.54		0.604 (14.1°C)	

① 流動点 ② 124/4

Table 6 EDA の共沸物

圧力	組成	比重 20/20°C	沸点(°C)	共沸物		
				沸点 °C	組成 %	比重20/20°C
760mmHg	EDA	0.8995	116.9	119.0	81.6	0.953
	水	1.000	100.0		18.4	
2.0atm	EDA	0.8995	139.7	140.0	84.8	0.943
	水	1.000	120.9		15.2	
5.2atm	EDA	0.8995	174.9	175.0	92.5	0.922
	水	1.000	153.7		7.5	
100mmHg	EDA	0.8995	63.6	72.0	73.7	0.971
	水	1.000	51.6		26.3	
760mmHg	EDA	0.8995	116.9	124.7	35.7	0.849
	ブタノール	0.8109	117.7		64.3	
760mmHg	EDA	0.8995	116.9	120.5	50.0	0.856
	イソブタノール	0.8030	107.9		50.0	
733mmHg	EDA	0.8995	115.8	130.0	31.0	
	メチル セロソルブ	0.9663	123.4		69.0	
760mmHg	EDA	0.8995	116.9	103.0	30.0	
	トルエン	0.8683	110.6		70.0	

Table 7 エチレンアミン類の溶解度

溶 媒	EDA	DETA	TETA	TEPA	P
アセトン	∞	∞	∞	∞	
ベンゼン	∞	∞	∞	∞	
四塩化炭素	反応	反応	激しく反応	激しく反応	反応
エチルエーテル	∞	∞	∞	∞	不溶
n-ヘプタン	不溶	不溶	不溶	不溶	
メタノール	∞	∞	∞	∞	易溶
水	∞	∞	∞	∞	易溶

エチレンアミン類は、通常純粋な状態では、やや粘性があり、アンモニア臭を有する液体である。これらは、水及びベンゼン、エチルエーテル、メタノール等の有機溶媒には容易に溶けるが n-ペンタンをはじめとして直鎖状飽和炭化水素には余り溶けない。また、無機塩の EDA に対する溶解度は液体アンモニアに対する溶解度よりも少ないのが普通である。

EDA は、Table 6 に示すように、水、ブタノール、トルエン等と共沸化合物をつくる。

エチレンアミン類は、溶剤としての優れた性質を有し、多くの試薬に容易に溶解する。Table 7 にエチレンアミン類の他の試薬に対する溶解性をまとめた。なお、エチレンアミン類の蒸気圧、比重、粘度を Fig. 3~5 に示す。

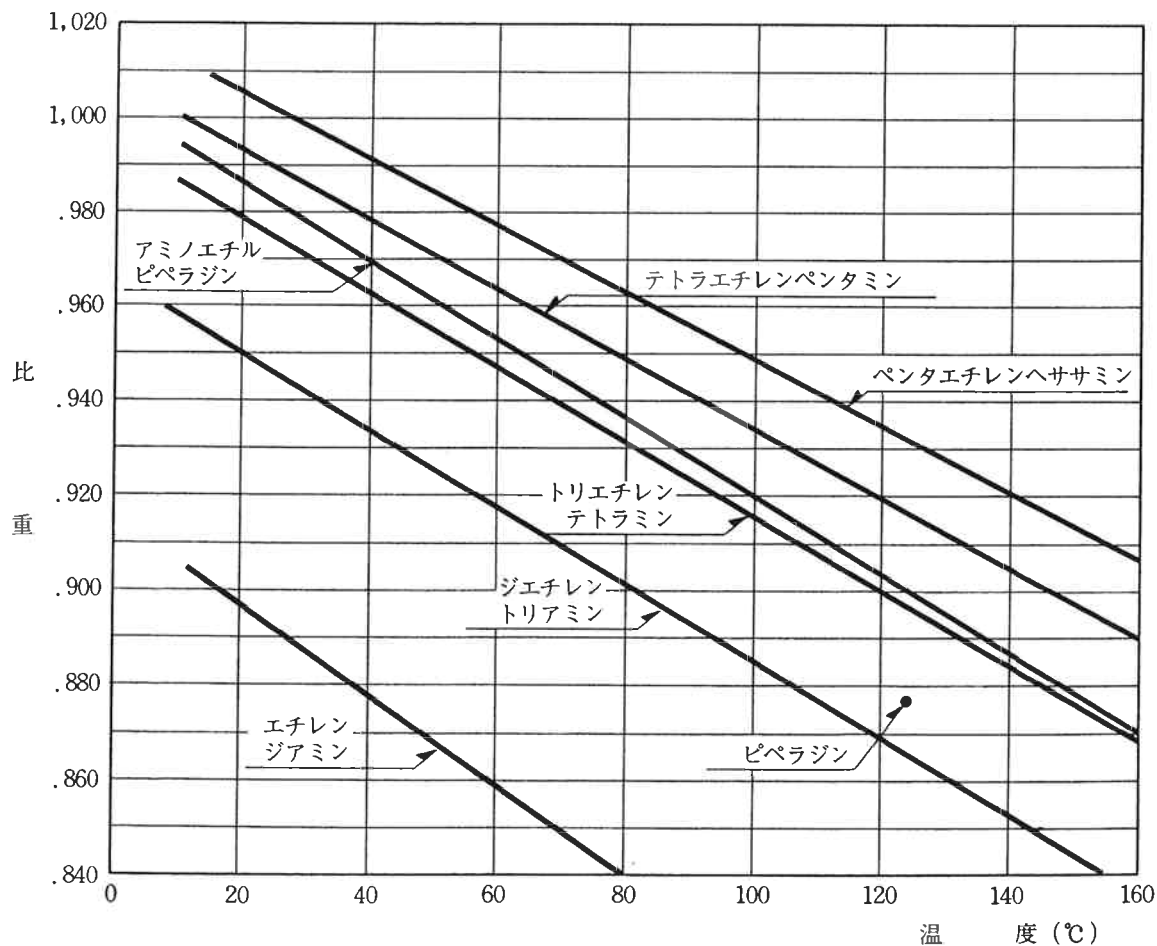


Fig. 3 エチレンアミン類の比重

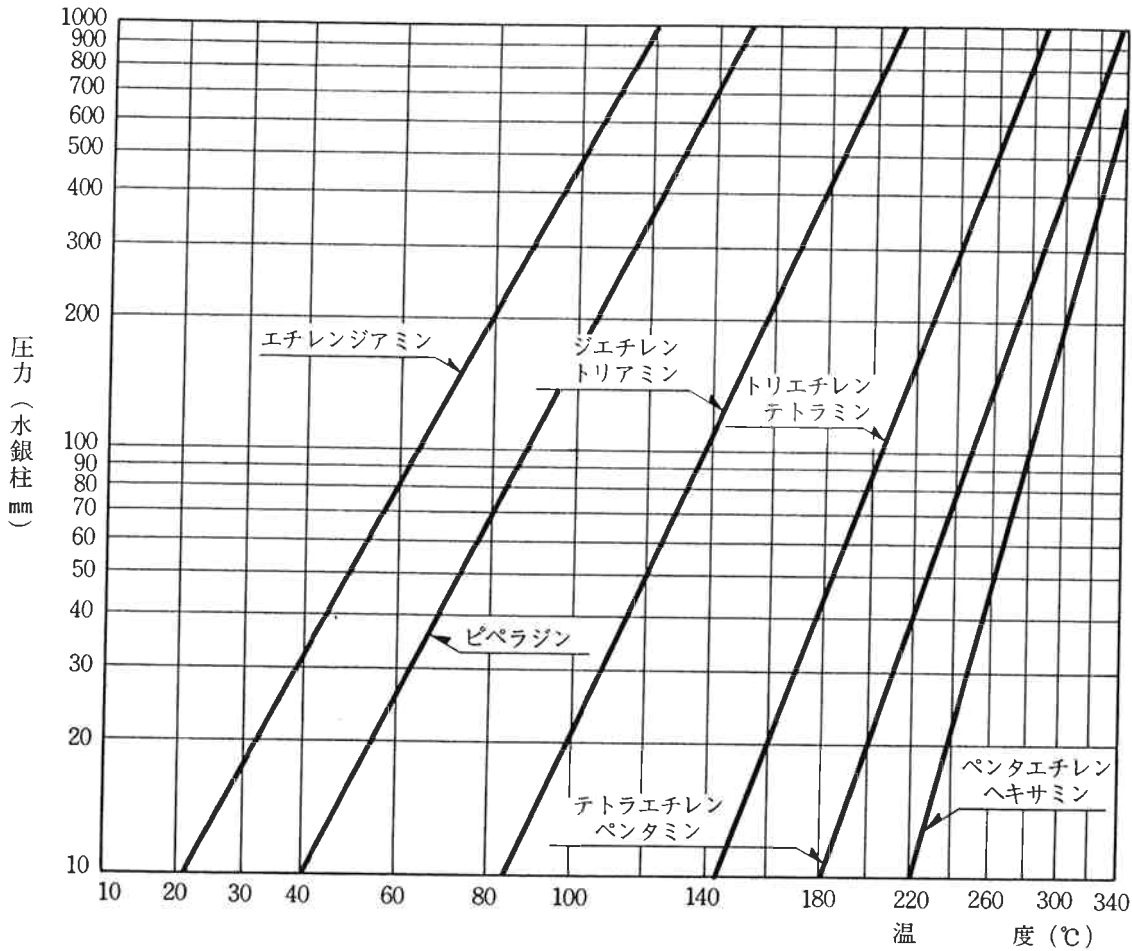


Fig. 4 エチレンアミン類の蒸気圧

4. エチレンアミン類の化学的性質^{1),4),5)}

エチレンアミン類は、第1級アミン及び第2級アミンとしての反応性を示すと共に、環状誘導体を形成する場合も多い。エチレンアミン類の代表的反応を Table 8 に示した。ここでは、エチレンアミン類の反応例のうち主なものについて述べる。これらは、EDA の例が多いけれども他のエチレンアミン類についても大体同じとみてよい。

Table 8 エチレンアミン類との代表的反応試薬

反 応 試 薬	生 成 物 の 例
無 機 酸	無 機 酸 塩
アルキレンオキサイド	グリコールエーテル類
アルデヒド	縮 合 物
有機酸及びその誘導体	ア ミ ド 類
尿素, 炭酸ガス, ホスゲン	エ チ レ ン 尿 素
有機ハロゲン化物	樹 脂 状 物
青 酸 化 合 物	E D T A 類
硫黄と二硫化炭素	エチレンビスジチオカーバメート, エチレンチオ尿素
環 化 反 応	ピ ペ ラ ジ ン 類

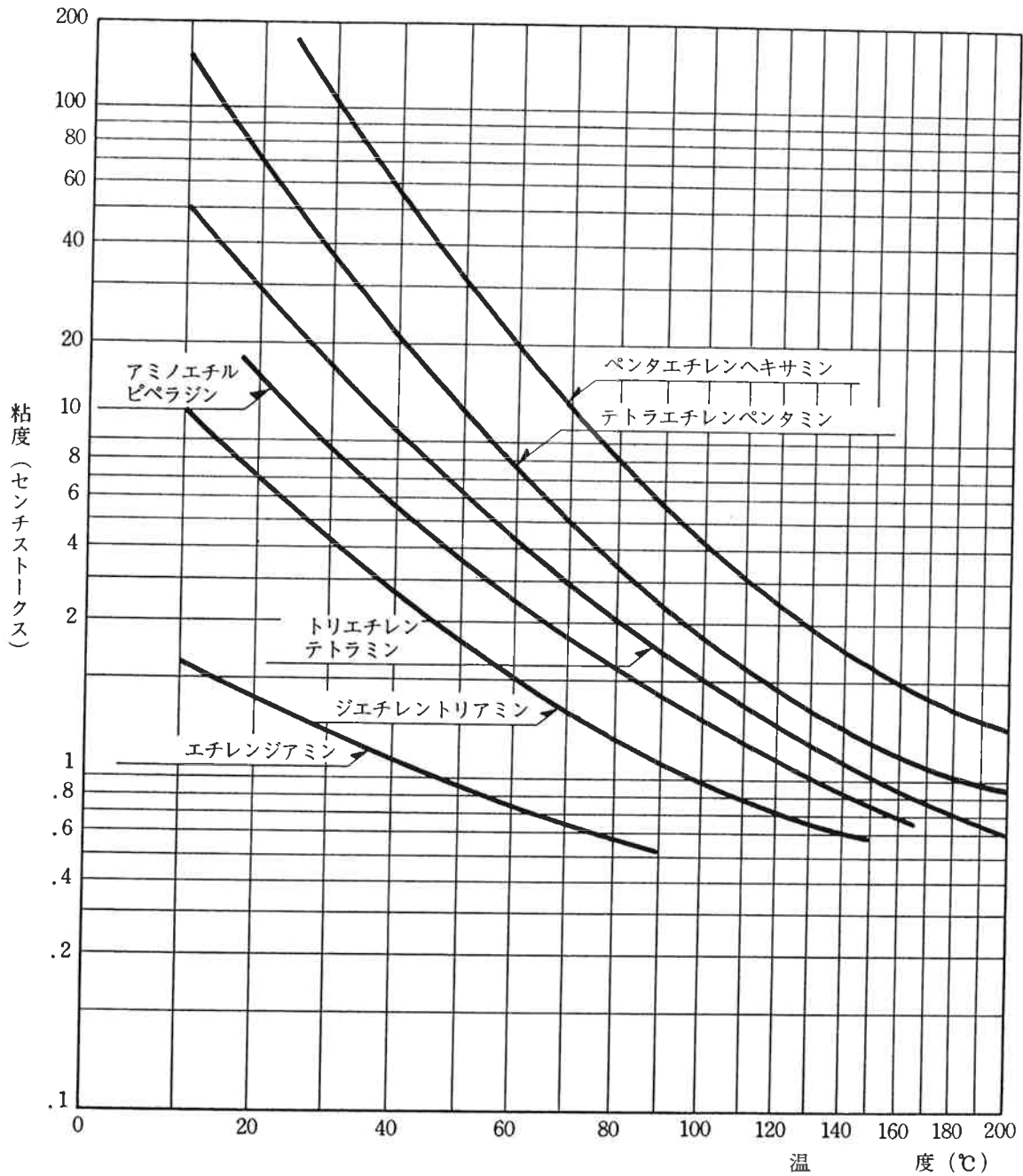
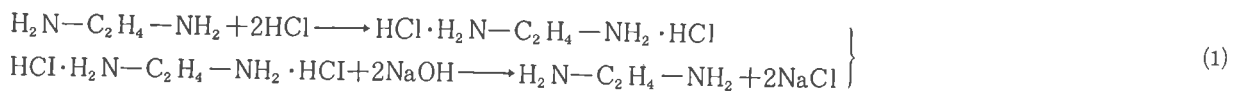


Fig. 5 エチレンアミン類の粘度

[1] 無機酸

エチレンアミン類は、低温で容易に無機酸と反応して相当する無機酸塩を生成する。これらの塩は、水に溶け易い結晶であり、苛性ソーダなどの強塩基の作用によってもとのエチレンアミン類となる。

例えば、EDA と塩酸との反応によって、EDA の二塩酸塩が生成する。また、低温で EDA と硝酸を食塩存在下に混合すると EDA の二硝酸塩が生成する。

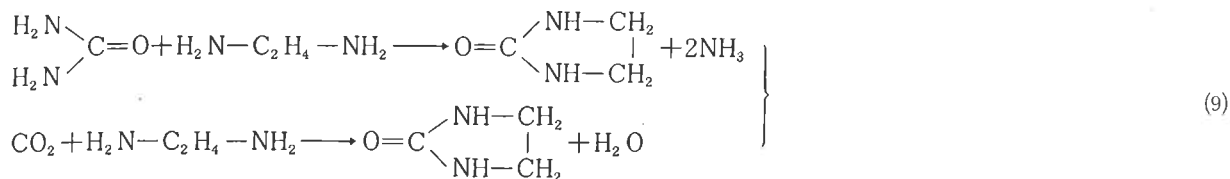


高温における EDA と硝酸との反応は少し異なって居り、生成した EDA 二硝酸塩から 2 分子の水が放出されて、エチレンジニトラミンになる。これは、爆薬として使用される。

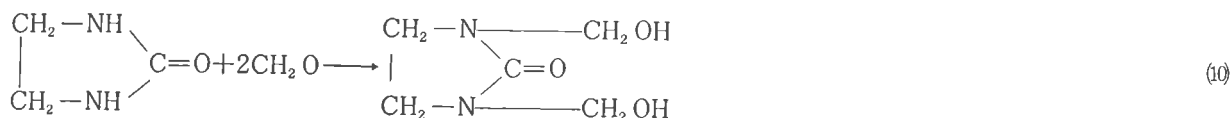
有機酸とエチレンアミン類との反応生成物は、さらに、ホルムアルデヒド、ジメチルサルフェート、エポキシ樹脂と縮合して付加誘導体を生成する。

〔5〕尿素、炭酸ガス、ホスゲン

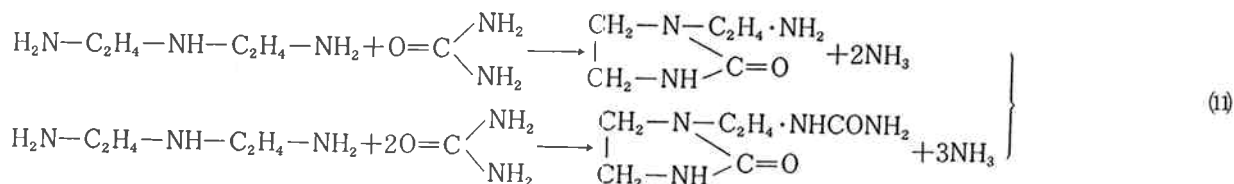
EDA は、尿素、炭酸ガス、ホスゲン、ジエチル炭酸と反応して、エチレン尿素を生成する。例えば、



これらエチレン尿素は、更にホルムアルデヒドと縮合して、ジメチロールエチレン尿素となる。



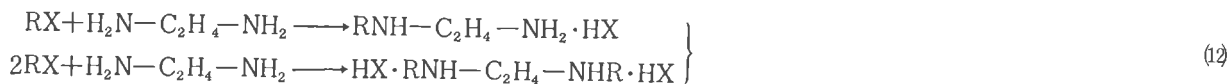
DETA などのポリアミン類も、尿素、炭酸ガスと反応して、エチレン尿素の誘導体を生成する。例えば、DETA と尿素の反応によって、エチレン尿素の誘導体となる。



これらの誘導体は、ホルマリンとの作用によってメチロール誘導体となる。

〔6〕有機ハロゲン化物

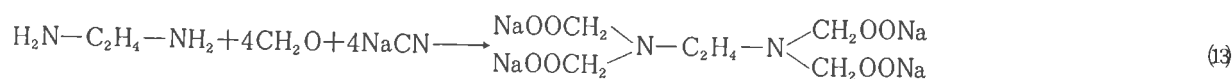
アルキルハロゲン化物や、オルト又はパラ位にニトロ基、アミノ基を有するアリルハロゲン化物は、EDA と反応して一置換体又は二置換体をあたえる。



塩化アリルは、エチレンアミン類と激しく反応して、アリルエチレンジアミン及び多くの副生物を生成する。その他、アルキル二塩化物やエピクロルヒドリンと DETA の反応によって架橋した樹脂状物質が生成する。

〔7〕シアン化合物

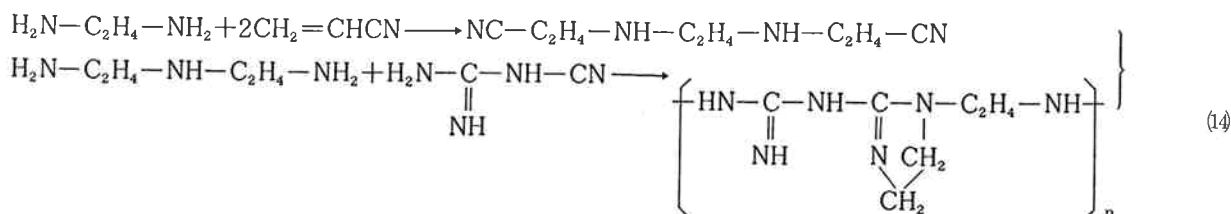
EDA は、アルカリ溶液中で青酸ソーダ及びホルムアルデヒドと反応して、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩が生成する。



これらは、硫酸又は塩酸の作用によりエチレンジアミン四酢酸となる。DETA は、EDA と同様に青酸ソーダ、ホルムアルデヒドと反応して五酢酸ソーダを生成する。

EDA は、アクリルニトリルと容易に反応してシアノエチル基を含む化合物となる。

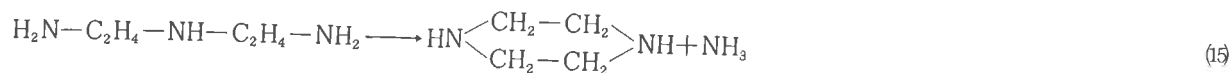
DETA やポリアミン類をシアナミドと 100~140°C に長時間加熱すると水溶性の縮合物が生成する。



〔8〕環化

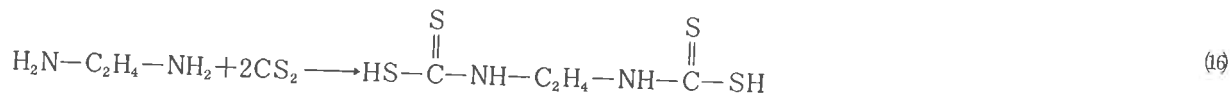
エチレンアミン類を、水素化触媒存在下に、高温高压下で反応させると環化してピペラジンになる。

ピペラジンの生成量は、用いるエチレンアミンの種類によって異なるが、副生物として、ピラジンをはじめ多くの化合物が生成するので、ピペラジンの収率は余りよくない。



〔9〕硫黄及び二硫化炭素

硫黄は、EDA と反応して構造不明の化合物をあたえる。苛性ソーダの様な塩基性触媒の存在下に EDA と二硫化炭素を反応させるとエチレンビスジチオカーバメートが生成する。この場合条件によっては、2-メルカプト-2-イミダゾリンを生成する。

5. エチレンアミン類の用途^{1),4),5),6)}

エチレンアミン類及びその誘導体の用途は、繊維工業、ゴム工業、農業、石油工業をはじめ多くの分野にわたっている。エチレンアミン類のグレード別の用途を Table 9 に示した。

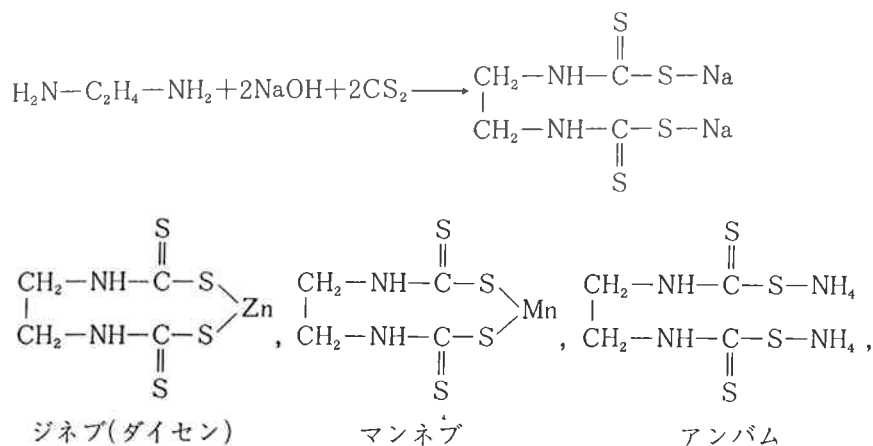
ここでは、エチレンアミン類の用途として主なものについて紹介する。

Table 9 エチレンアミン類の用途概要

用 途	EDA	DETA	TETA	TEPA	PEHA	N-AEP	P
農 薬	○						
エチレン尿素樹脂	○						
紙力増強剤		○					
キレート剤	○	○					
エポキシ樹脂硬化剤		○	○	○		○	
防 蝕 剤			○	○	○	○	○
ゴ ム 薬	○						○
土 壤 改 良 剤	○						
ポリアミド樹脂		○	○	○	○		
滑 剤	○						
潤滑油添加剤				○	○		○
界面活性剤	○	○					○
染色助剤		○					○
医 薬 品	○						○
化学品中間体	○	○	○	○	○	○	○

〔1〕農薬

EDA の誘導体は農業用殺菌、殺虫、除草剤としての用途がある。数量的にはジネブ(ダイセン)、マンネブ、アンバム、ナーバムなどのエチレンビスジチオカーバメートが多い。これらは EDA の苛性ソーダ水溶液に二硫化炭素を加えて生成したエチレンビスジチオカーバメートのナトリウム塩(ナーバム)に所要の無機塩を作用させて得られる。



これらは、粉剤、水和剤の形で植物用殺菌剤として広く普及して居る。

除草剤 CMPP (α -(1-クロロ-2メチルフェノキシ)プロピオン酸)は、EDA の塩にすると貯蔵安定性が良くなる、EDA とフェニル酢酸との縮合物は防疫薬剤となる。EDA と塩化アルキルとの反応物も除草剤となる。

〔2〕キレート剤

EDA から誘導される EDTA(エチレンジアミン四酢酸)は、有機キレート剤として広く利用されている。EDTA は、金属イオンと反応して水に可溶性キレート化合物を生成する。この性質を利用して有害な金属イオンを封鎖して無害化することが出来る。硬水軟化剤、ラテックス安定剤、SBR の重合調節剤、ボイラーや熱交換器の脱スケール剤、皮革処理剤、石炭、洗剤の洗浄能力増強剤、医薬食品添加剤、湿式脱硫脱硝用触媒、放射能灰除去剤、植物・穀物の金属欠乏症防止剤、織物工業における第一鉄、第二鉄イオン調節剤、製紙工業における鉄分封鎖剤、肥料用栄養剤、石油類の色相安定剤等その用途は広い。なお DETA より誘導されるキレート剤も使用される。

〔3〕ゴム薬

エチレンアミン類及びその誘導体は、合成ゴムの加硫促進剤、重合反応調節剤、安定剤、酸化防止剤、重合停止剤などに利用される。

例えば EDA と二硫化炭素との反応によって生成する 2-メルカプトイミダズリンは、クロロブレンゴム、エピクロルヒドリンゴムなど塩素系ゴムの加硫促進剤としてその性能が抜群であり他をよせつけない。また、加硫ゴムの劣化防止の役割も果たすとされている。EDA とオルトクロルトルエンの反応生成物(N, N' ジトリルエチレンジアミン)は、合成ゴムの酸化防止剤として利用される。

ポリエチレンポリアミンと硫黄の反応によって生成するポリエチレンポリアミンサルファイドは 1-3-ブタジエンの乳化重合停止剤として用いられる。また、TETA は、アクリルゴムの加硫促進剤として、TEPA は、SBR 重合時の活性化剤として使用される。又 EDA の誘導品である EDTA の金属キレート化合物は、ゴムやラテックスの安定剤に利用される。

〔4〕エチレン尿素樹脂

(1) 防皺剤

エチレン尿素樹脂は綿、レーヨン、麻などセルロース繊維の防皺加工剤として用いられる。セルロース繊維が皺になり易いのはセルロース分子の非晶領域に由来するとされており、この非晶領域に樹脂をつめれば防皺効果が期待される。この防皺加工剤の一つとして EDA 誘導体であるエチレン尿素樹脂がある。綿製品及び綿、合成繊維混紡品で Wash and wear, Easy wear, No iron と云われるものにこの様な樹脂加工品が多い。

(2) 紙加工剤

エチレン尿素樹脂をビーター液に添加すると紙の湿潤強度を増加することが出来る。

エチレン尿素樹脂以外にエチレンアミン類の誘導体は、紙へのインキのにじみを防止するために使用されるサイジ