

エチレンアミンとウレタン用アミン系触媒

雲 井 貞 勝
荒 井 昭 治

Ethyleneamines and Amine Catalysts for the Production of Polyurethane

Sadakatsu KUMOI

Shoji ARAI

Recent advancement of manufacturing processes and end uses of ethyleneamines has been briefly summarized. Although the demands for ethyleneamines are largely dependent on the industrial structure of each country, the market of higher polyamines tends to grow at a much faster rate than that of ethylenediamine on a world-wide basis. The progress of manufacturing technology, however, allows the EDC process facilities to be diverted for the production of ethyleneamines of stronger demand. Several new extraction techniques are developed and introduced into the separation step of the EDC process.

As for ethyleneamine derivatives, "TEDA" and "TOYOCAT" have been developed as catalyst for the production of polyurethane foams by Toyo Soda Mfg. Co., Ltd. These amine catalysts have superior processing abilities and functionalities which enable them to be adapted for the production of either flexible or semi-rigid or rigid urethane foam.

1. まえがき

アミン化合物は基本的に脂肪族アミンと芳香族アミンに分類される。工業用素原料として有用な脂肪族アミンは、メチルアミン類、ブチルアミン類、牛脂アミン類等のモノアミン化合物と、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン化合物とに類別できる。脂肪族アミンの性質はアミノ基隣接のアルキル鎖やアルキレン鎖、また分子内のアミノ基の数により変化し、その用途も大きく異なってくる。分子内のアミノ基の数が最も多く、カチオン当量値が極めて大きいエチレンアミンは、脂肪族アミン類の中でも独特な物理的・化学的性質を有し、その反応性・塩基性・カチオン性・キレート能・抗菌性・生理活性・接着性・水溶性等を活用して各種産業分野の中間原料として利用されている。ここではエチレンアミンの製造法やその主用途について概略的に述べるとともに、東洋曹達工業㈱で開発・上市している主としてエチレンアミンから誘導されるポリウレタンフォーム用アミン触媒 TEDA(トリエチレンジアミン) および TOYOCAT に焦点を当て、機能面での特徴を含めて紹介する。

2. エチレンアミン

〔1〕 概要

エチレン基の両側に一級・二級・三級アミノ基が結合した化学構造からなる脂肪族アミン類をポリエチレンポリアミン、あるいはエチレンアミンと総称している。具体的には、エチレンジアミン (EDA), 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), アミノエチルピペラジン (AEP) やピペラジン (P) がエチレンアミンの範疇に入り PEHA 以上の高次ポリアミンはメーカーにより品質や呼称が異なる場合がある。東洋曹達工業㈱では、南陽工場とオランダ・デラミン社においてエチレンアミンを製造し、上記製品群の他にも商品名「ポリエイト」やトリエチレンジアミン「TEDA」、その他各種脂肪族第三級アミン類を上市している。エチレンアミンの中でも EDA, DETA, AEP, P および TEDA は98%以上の高純度品であるが、TETA, TEPA, PEHA およびポリエイトは直鎖状ポリアミンを主成分とし他に分岐構造に由来する三級アミノ基やピペラジン環をもった各種ポリアミン

Table 1 Ethyleneamine and its properties

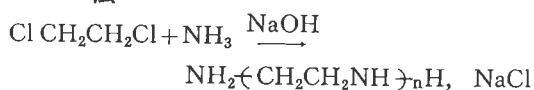
Ethylene amine	Abbreviation	Boiling range °C		Specific density 20/20°C	Freezing Point °C
		I.B.P.	D.P.		
Ethylene diamine	EDA	115	119	0.897~0.910	11
Diethylene triamine	DETA	195	215	0.950~0.955	-35
Triethylene tetramine	TETA	260	290	0.979~0.984	<-40
Tetraethylene pentamine	TEPA	310	320	0.993~1.003	<-40
Pentaethylene hexamine	PEHA			1.000~1.031	<-40
Polyeight	higher polyamines			Appr. 1.027	<-40
Aminoethylpiperazine	AEP	210	230	0.983~0.989	-18
Piperazine	P	Purity 99.0 and 99.9% (Two grades)			110

の混合物から成っている。

〔2〕 製造法

エチレンアミンの製造法として、エチレングリコール・アンモニア、青酸・ホルマリン・アンモニアを原料とするプロセスも提案されているが、現在工業的にはエチレンジクロライド (EDC)・アンモニア水を用いる EDC 法とモノエタノールアミン (MEA)・アンモニアを用いる MEA 法の両プロセスが実用化されている。

(1) EDC 法



EDC 法は、EDA, DETA, TETA, TEPA, PEHA, AEP および P を一段反応で製造できる特徴を有している。反応は EDC と NH₃ 水とを加圧下高温に加熱し行なわれる。原料 NH₃/EDC 比, NH₃ 水濃度, 反応温度等の反応条件により生成エチレンアミン組成は大きく影響を受けることが知られている。一般的に生成アミン分布は, EDA 40~60%, その他のエチレンアミン 60~40

%の範囲にあると報告されている。反応工程から出てくるエチレンアミン塩酸塩水溶液は, 中和-脱水-脱塩の処理操作を経て蒸留精製・製品化される。最近エチレンアミン分離回収法として抽出プロセスが検討されている。シーガルらの方法はアンモノリシス生成液を NaOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ で中和した後, イソプロピルフェノールや 2,4,6-トリブロモフェノール等のフェノール類にて遊離アミンを抽出, 次いで熱水により逆抽出し脱塩工程を簡略化する分離手段である¹⁾。

また平賀らにより長鎖アルキルカルボン酸, 長鎖アルキルリン酸, 脂肪族環状ケント等の反応性溶剤やアルコール系溶剤を用いた反応抽出による新たなエチレンアミン分離法が検討されている²⁾。簡単なフローシートを Fig. 1, Fig. 2 に示す。

EDC 法は, 1936年 Union Carbide 社より企業化されて以来永い歴史をもつプロセスであるが, 今日も尚, 技術変革への挑戦が試みられている。

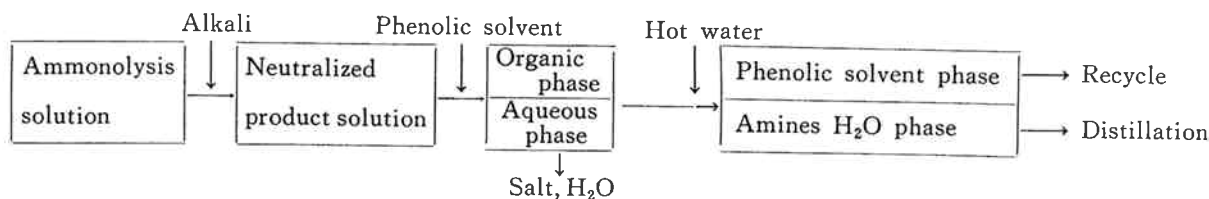


Fig. 1 Phenolic solvent extraction process

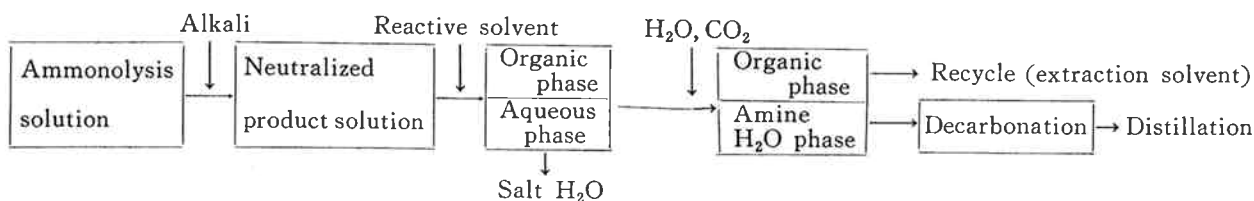


Fig. 2 Reactive solvent extraction process

エチレンアミンとヤシ油・牛脂油脂脂肪酸等の各種脂肪酸との反応生成物やその四級化物,あるいはモノクロル酢酸による両性化合物は,界面活性剤としての起泡性・消泡性・減摩性・帯電防止性・防錆性等の諸機能を有し利用分野は極めて広い。例えば起泡剤,繊維柔軟剤,染料固着剤,アスファルト剥離防止剤,水処理剤,殺菌剤,シャンプー等の多方面に使われている。

(7) 潤滑油添加剤

自動車・船舶等のエンジン潤滑油用清浄分散剤は金属型と無灰型に大別されるが, TETA・TEPA・PEHA は無灰型清浄分散剤原料として有用である。一般に高次ポリアミンとポリイソブテニル無水コハク酸から誘導されるイミド化合物は潤滑油中に発生するスラッジの中和・溶解・分散能力において優れた性質を示すことから,高品質潤滑油添加剤としての役割を果たしている。

(8) ポリウレタン副資材

EDA や DETA にプロピレンオキシドを付加させたアミノ基含有ポリオールは,ポリウレタンフォーム用架橋剤として使用されフォームの寸法安定性・圧縮強度の向上に効果をもつ。また EDA それ自身が架橋剤として用いられる場合もある。

化学構造上エチレンアミンの一種である TEDA は,最も汎用性の高いポリウレタン用アミン系触媒であり,ウレタン工業にとっては不可欠な極めて有用な基本触媒となっている。東洋曹達工業株式会社では TEDA とともに,新たにウレタン製造時のプロセッシング性を改良でき,且つ優れた物性を付与できる多種類の機能性の異なるアミン系触媒を開発上市している。以下の項では構造の違いにより多様な機能を発現するアミン系触媒に焦点を当てて紹介する。

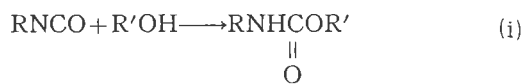
以上,エチレンアミンの主要な用途について記述したが,ゴム薬品・繊維防皺剤など用途分野は多岐にわたっている。その他テトラアセチルエチレンジアミンは粉末洗剤中の漂白剤過硼酸塩の活性化剤として欧州で使用されているが,日本や米国にはそのマーケットが殆んどない。米国では油井掘削用腐食防止剤として高次ポリアミンの市場があるのに対し,日本での需要は実質的に殆んどない。エチレンアミンの需要構造は各国の産業構造の違いにより大きく左右され,また時代の推移とともに変化し続けている。

3. ポリウレタン用アミン系触媒

[1] 概要

ポリウレタンは一般にポリイソシアネートとポリオール,水および助剤のもとに反応を行い製造される。このポリウレタン生成反応は,基本的にはイソシアネートと

アルコールの反応よりウレタン結合を生成する樹脂化反応(i)式とイソシアネートと水の反応によりウレア結合と炭酸ガスを生成する泡化反応(ii)式から成っている。



工業的なポリウレタンの製造では(i), (ii)式の反応を開始させ,両者の反応速度を調整しながら反応を完結させる。このため通常触媒として第三級アミン化合物や有機錫化合物等が使用される⁴⁾。これらの触媒はポリウレタン製品の物性やコストおよび生産性などに多大の影響を及ぼすことが知られている。このため目的の製品に適合するポリオールとポリイソシアネートの選択のみならず,触媒の選択が重要な課題となっている。

工業的には触媒として多くの第三級アミン化合物が使われているが,これらの触媒についてモデル反応系を利用して(i)式の樹脂化反応活性と(ii)式の泡化反応活性を知ることが出来る⁵⁾。代表的なアミン系触媒の泡化と樹脂化活性およびそれらの活性比を Table 2 に示した。これよりアミン系触媒は(i)式の反応により高い活性を示す樹脂化触媒と, (ii)式の反応により高い活性を示す泡化触媒とに分類できる。更に,ポリウレタン反応の温度依存性より類別して遅延性触媒を含め,三種類に大別できる。これらの分類結果を Table 3 に示す。

Table 3 Classification of amine catalyst for polyurethane

Gelling catalyst	
strong	TEDA, TMG, TMHMDA
medium	DMCHA, PMDPTA, TOYOCAT-NP
weak	DMEA, NMMO, NEMO TOYOCAT-HP
Blowing catalyst	
strong	PMDETA, TOYOCAT-ET
medium	TMAEEA, DMAEE
weak	TEA
Delayed action catalyst	
thermo-sensitive	
	TOYOCAT-NP, DMIZ
blocked amine	
	TOYOCAT-TF, TOYOCAT-THN, TOYOCAT-ETF

近年の著るしいウレタン技術の進歩,多様化に応じて

Table 2 Comparison of catalytic activities in the formation reaction of polyurethane

Name	(Abbreviation)	TDI-DEG (1)	TDI-H ₂ O (2)		pKa
		K _c	K _c	ratio (2)/(1)	
Mono-amines					
triethylamine	(TEA)	×10 ³	×10 ³	×10 ⁻¹	
N, N-dimethylcyclohexylamine	(DMCHA)	1.17	0.61	5.18	10.35
		2.82	1.06	3.76	10.08
Di-amines					
N, N, N', N'-tetramethyl-ethylenediamine	(TMEDA)	4.86	1.32	2.72	8.95
N, N, N', N'-tetramethyl-propane-1, 3-diamine	(TMPDA)	5.86	1.29	2.20	9.53
N, N, N', N'-tetramethyl-hexane-1, 6-diamine	(TMHMDA)	5.08	1.45	2.85	10.04
Tri-amines					
N, N, N', N'', N''-pentamethyl-diethylenetriamine	(PMDETA)	7.39	27.6	37.3	9.10
N, N, N', N'', N''-pentamethyl-dipropylenetriamine	(PMDPTA)	7.66	2.34	3.05	9.65
tetramethylguanidine	(TMG)	7.80	0.81	1.04	
Cyclic-amines					
triethylenediamine	(TEDA)	12.2	1.63	1.34	8.56
N, N'-dimethylpiperazine	(DMP)	1.45	0.32	2.21	8.03
N-methyl-N'-(2-dimethylamino)ethylpiperazine	(TMNAEP)	3.02	1.34	4.44	8.59
N-methylmorpholine	(NMMO)	0.37	0.10	2.59	7.41
N-ethylmorpholine	(NEMO)	0.25	0.01	0.47	7.54
N-(N', N'-dimethylaminoethyl)morpholine	(DMAEMO)	1.48	0.12	0.81	8.49
1, 2-dimethylimidazole	(DMIZ)	3.69	0.28	0.77	6.96
Alcohol-amines					
dimethylaminoethanol	(DMEA)	2.59	0.32	1.23	9.02
dimethylaminoethoxyethanol	(DMAEE)	2.45	3.40	13.9	8.49
N, N, N'-trimethylamino-ethylethanolamine	(TMAEEA)	4.23	6.33	15.0	8.88
N-methyl-N'-(2-hydroxyethyl)piperazine	(MHEP)	0.89	0.17	1.86	7.85
N-(2-hydroxyethyl)morpholine	(HEMO)	0.23	0.07	3.10	6.85
Ether-amines					
bis (2-dimethylaminoethyl) ether	(BDMEE)	4.79	18.7	39.0	9.39
ethylene glycol bis (3-dimethylaminopropyl) ether	(TMEGDA)	4.51	1.56	3.46	9.49

(1) Reaction rate constants of gelling reaction in toluenediisocyanate-diethyleneglycol system

(2) Reaction rate constants of blowing reaction in toluenediisocyanate-water system

K_c (l²/eq·mo·h) at 30°C in benzene solution

東洋曹達工業(株)は各種のポリウレタン用アミン系触媒を供給している。即ち、樹脂化触媒として強活性をもつ TEDA, 中活性をもつ NP, 弱活性をもつ HP, 泡化触媒として強活性をもつ ET, 遅延性触媒として TF, TH N, ETF のグレードを上市している。これらのグレードを Table 6 に示す。

〔2〕 樹脂化触媒

ここでは泡化活性に比べ、相対的に樹脂化活性の高い触媒について、その物性、触媒特性および用途分野をまとめる。

(1) TEDA

TEDA はエチレンアミンより誘導され、二個の第三級アミンを含む球状の分子構造を持つ。二個の窒素原子は、それぞれ三個のエチレン鎖で結ばれ立体障害の少ない独特の構造を有する。ポリウレタン生成反応における

Table 4 Typical physical properties of Triethylenediamine from TOYO SODA

Nomenclature	Triethylenediamine- 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octane
Structural Formula	$\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2 \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2 \diagup \end{array}$
Formula	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$
Molecular Weight	112.17
Appearance	Hygroscopic, white crystals
Odor	Ammoniacal
Purity(% water free bases)	Min. 99.95
Water Content (%)	Max 0.5
Melting point (°C)	159.8
Boiling point (°C)	174
Crystal structure	Hexagonal
Density (g/cc, at 28°C)	1.14
Bulk density (g/cc)	0.6~0.7
Basicity in aqueous solution	$\text{pK}_{A1}=3.02, \text{pK}_{A2}=8.56$
Flash point (°C)	80 (P. M. C. C)
Toxicity (oral rat LD ₅₀ mg/kg)	1870

TEPA の強力な触媒活性は、この“むきだし”の窒素原子による⁶⁾とされている。TEDAは僅かにアンモニア臭と昇華性をもつ白色結晶であり、Table 4 にその一般的性状を示す。またポリウレタン工業で用いられる代表的溶媒に対する溶解度を Fig. 3 に示す。

Table 2 に示すように、アミン系触媒の中で TEDA は樹脂化反応に対し、最も強力な活性を示す。従来、工業的なポリウレタン製品はポリイソシアネートとポリオールより一旦プレポリマーを生成し、これを更に発泡重合

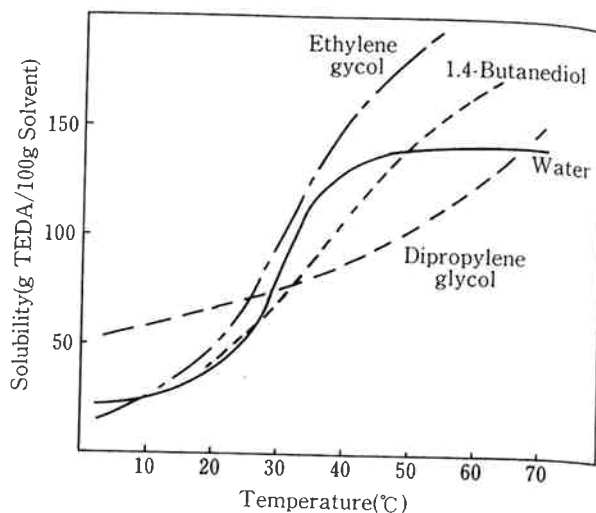


Fig. 3 Solubility of TEDA in typical solvents

する所謂プレポリマー法により製造されていたが、TEDA の出現により“One shot”法による製造が可能となった⁶⁾とされている。

TEDA は、この強力な樹脂化活性を有するため、軟質スラブフォーム、軟質ホット・セミホットモールドおよびHR モールドフォームの主触媒として広く利用される。一般に軟質フォーム分野では高いフォーム硬さ (ILD) が要求されるが、TEDA は高い ILD 値を付与する優れた特徴をもっている。

硬質フォーム分野では、硬質ボード処方に利用されるほか、スプレー工法では有機錫触媒などと併用され、泡の横広がりの少ない触媒として威力を発揮する。

カーバンパー、靴底などのエラストマー、マイクロセルラー分野では、グリーン強度や耐屈曲強度などの製品物性上の要求から、アミン系触媒としては殆んどTEDA に限定されて使用される。今後 RIM システムの進展と共に、この分野の需要増大が期待される。

TEDA は1957年に Air Products and Chemicals 社により企業化され“DABCO”として広く知られるようになったが、1976年に東洋曹達工業(株)はエチレンアミン誘導体の一つとして企業化に成功した。その後、TEDA を DPG, 1,4-BDO および EG に溶解した液状品も追加し、国内のみならず、東南アジア、ヨーロッパ、米国にも輸出し、世界的な販売網を確立している。

(2) TOYOCAT-NP

NPはアミノエチルピペラジンより誘導された第三級アミン化合物 (TMNAEP) である。Table 2 に示されるように、NPは pKa が比較的小さいにもかかわらず、中程度の触媒活性をもつ。また泡化と樹脂化反応の速度比が比較的高く、優れた相溶性を示す。NPはピペラジン環を含むためポリウレタン生成反応における活性化エネルギーが大きく、反応温度依存性が高いので、後述の

“感温性触媒”の特徴⁷⁾を示す。

軟質スラブフォーム、軟質ホット・セミホットモールド処方では、NPが有機錫触媒と併用されると触媒活性面で大きい相乗効果を発現する。その結果、通気性に優れた高いILD値をもつフォームを生成する。HRフォームでは感温性触媒としての特性を示し、硬化時間を短縮する機能を有する。

硬質フォームでは、NPは泡流動性を改良し均一な低密度フォームを生成する。このフォームは高温と低温下での寸法安定性に優れ、低い熱伝導率(K-factor)を示す。硬質フォーム処方でもNPの感温性が認められ、ゲル化点を遅らせるが、硬化時間を短縮する特性を示す⁸⁾。電気冷蔵庫の断熱材は注入法によりポリウレタンを発泡して製造されるが、発泡工程に必要な時間が電気冷蔵庫の生産性を大きく左右する。このためフォーム物性を劣化させることなく硬化速度の速い触媒が要望されている。NPはこの目的に適合しており、電冷用触媒として積極的に利用され高い評価を得ている。

マイクロセルラー分野では靴底処方にNPを用いることが出来る。NPはTEDAに比し、泡化活性が比較的高く、歪の少ないセル構造を形成し、またNPの良い相溶性は耐デマーシヤ屈曲強度の優れたフォームを生成する。靴底処方ではより軽量化(低密度化)が指向されているので、NPはこの靴底軽量化に極めて有用な触媒⁹⁾である。

(3) TOYOCAT-HP

HPはピペラジン誘導体でOH基をもつ第三級アミン化合物(MHEP)を主成分とする触媒である。HPは高い沸点を示し、ほとんどアミン臭は無い。Tab.e 2に示されるように、HPは弱触媒であり、他の強活性や中活性触媒に添加してフォーム物性を改良する助触媒¹⁰⁾として用いられている。

軟質スラブフォームやモールドフォームではフォーム物性を改良するため、しばしばモルホリン誘導体を利用される。しかしモルホリン誘導体は悪臭がひどく、毒性も高く(Tab.e 5)問題が生じている。これらの問題はHPへの代替により解決可能となった。

Table 5 Comparison of toxicities and boiling points

Catalyst	(Oral rat LD ₅₀ mg/kg)	Boiling point(°C)
TOYOCAT-HP	6,410	>220
N-Methylmorpholine	1,490	115
N-Ethylmorpholine	2,720	139

表皮が塩化ビニル樹脂であるウレタン製品は残留アミン触媒がブリードし、しばしば変色を引き起す。HPはOH基をもつためイソシアネートと反応する結果、ブリードを起し難い特性をもつ。この特性に加えて、半硬質フォーム処方では、フォームの液流れ性、成型性に優れているので、同分野の基本触媒として利用され始めている¹¹⁾。

[3] 泡化触媒

ここでは樹脂化活性に比べ、相対的に泡化活性の高TOYOCAT-ET触媒について述べる。

(1) TOYOCAT-ET

ETはDPGを含むビス(N,N-ジメチルアミノエチル)エーテル(BDMEE)で、Table 2に示すように泡化反応に卓越した活性をもつ。中心のエーテル結合はポリオールやポリイソシアネートとの相溶性向上に寄与している。

従来ETは軟質スラブフォームや軟質ホット・セミホットモールドフォームおよびHRフォームに使用され、フォーム物性の改良、特に通気性や緻密なセル構造への改良触媒として用いられてきた。最近、ETは初期の強力な泡化活性を利用して、寒冷地におけるスプレー工法に応用されている。またフォームの泡流れ性が良く、表皮塩化ビニル樹脂の変色が小さい性質を利用して半硬質フォームに好んで用いられている。難燃剤を多量に配合するシステムや、相溶性の劣るポリオールを使用するシステムは反応を速やかに開始させ、相分離を防ぐためETの使用が効果的である。

この触媒は“Niax A-1”(UCC社)として知られているが、東洋曹達工業(株)は独自にこの製法を開発し、供給を開始している。

[4] 遅延性触媒

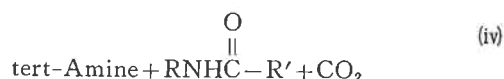
ポリウレタン生成反応において、触媒の初期活性は弱い、反応の進行と共に活性が著しく増大する性質をもつ触媒を遅延性触媒¹²⁾という。通常、触媒の構造上より次の2つのタイプが知られている。

Thermosensitive amine

Weak Catalyst → Strong Catalyst (iii)

Blocked amine

R'COOH-tert-Amine+RNCO →



(iii)式で示される触媒は、反応温度依存性が高いことから感温性触媒と呼ばれ、ポリウレタン生成反応に大きな活性化エネルギーを示す触媒である。一般にピペラジンやモルホリン誘導体のような環状アミン化合物は大きな

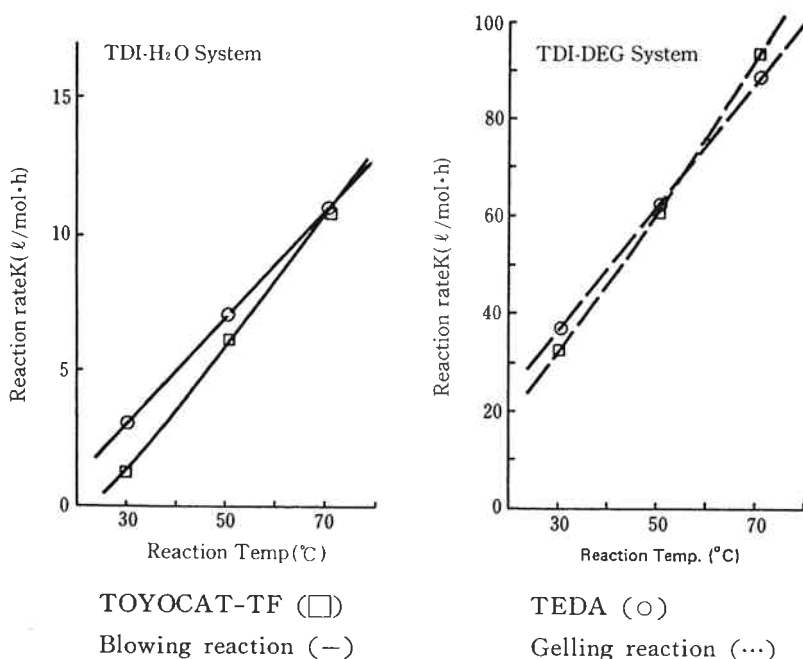


Fig. 4 Retarding Effects of TOYOCAT-TF

活性化エネルギーを示す⁷⁾ことが知られているが、NPは代表的な感温性触媒と言える。

Table 6 Activation energies of the urea and urethane formation reactions

Amine catalysts	ΔE (kcal/mol)	
	System TDI-DEG	TDI-H ₂ O
DMCHA	4.6	4.8
TMHMDA	3.2	3.0
PMDETA	3.2	1.6
HMTETA	2.9	0.9
TEDA	5.3	5.8
TMNAEP	6.4	4.5
NEMO	4.5	6.8
DMIZ	5.8	7.5
DMEA	2.6	3.9
MHEP	5.8	11.4
BDMEE	3.7	1.6

(iv)式で示される第三級アミンの有機酸塩からなる触媒には、樹脂化または泡化反応に強い活性を示すアミン触媒が用いられ、ブロックドアミン触媒と呼ばれる。ブロックドアミン触媒は有機酸の種類や添加量により、きわめて大きい活性変化が得られる。ここでは三種類のブロックドアミン触媒の性質と応用についてまとめる。

(1) TOYOCAT-TF

TFはTEDAをベースとして配合された腐蝕性の無いブロックドアミン触媒である。Fig. 4に反応温度によ

るTFの触媒活性変化を示す。樹脂化反応では室温より70°Cまで、泡化反応では50°CまでTEDAより活性が小さく遅延効果を示すが、これより高い温度ではTEDA本来の活性を示す。これはポリウレタンフォームの反応開始時間を延長して、反応液の流れを改良できることを意味する。また反応開始時間を同一とすると、触媒添加量を増すことが可能となる。これは硬化時間を短縮できるので生産性を高めることができる。

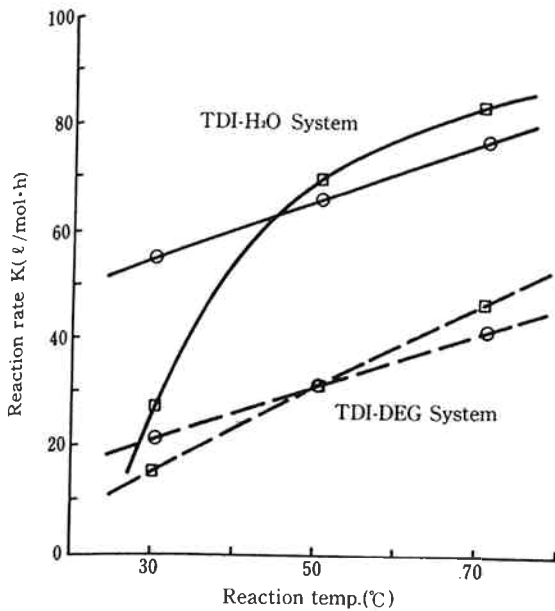
このような遅延性の性質を利用して、TFは主としてTEDAが使用されるHRフォーム、エラストマー、靴底処方などに用いられ、フォームの液流れ性を改良し、硬化時間を短縮して生産性の向上に寄与する。

(2) TOYOCAT-THN

THNはブロックドアミン触媒の一種で大きな遅延効果と速い硬化速度を示す。THNは主として硬質フォームに用いられ、NPと併用することにより、硬度の高い断熱性に優れたフォームを製造できる。このため電冷処方に用いられ、硬化時間を短縮し、生産性を高めるのに役立っている。

(3) TOYOCAT-ETF

ETFはETをベースに配合されたブロックドアミン触媒である。ETは泡化反応速度が極めて速いため、触媒使用量が制限されたり、十分な攪拌時間を取れない場合が多い。Fig. 5にETFの効果的な遅延効果を示す。ETFを使用するとETより反応開始時間が遅れるので、触媒添加量を増し、十分な攪拌時間を取り硬化時間を短縮することが可能となる。最近、HRフォームの改良触



TOYOCAT-ET (○) TOYOCAT-ETF (□)
Blowing Reaction (—) Gelling Reaction (---)

Fig. 5 Retarding Effects of TOYOCAT-ETF

媒として用いられる他、塩化ビニル樹脂表皮をもつ半硬質フォーム、インテグラルスキンに需要が増している。

[5] むすび

ウレタン工業の発展に伴い、製品の多様化、生産性の改良が今後ますます進むと考えられる。これらの流れは各々のフォーミュレーションやマシンに適合した新しい

機能をもつ触媒を要求している。東洋曹達工業(株)では既にユーザーの要望に適合した新しい触媒、即ち、TOYOCAT-N81 (軟質および一般硬質用フォーム用) TOYOCAT-HX4 (半硬質フォーム用), TOYOCAT-T25 (硬質フォーム用遅延性触媒) を開発し上市に至っている。今後も多様なニーズに応えられる各種の機能性に優れたアミン触媒の開発に力を注ぎ、ウレタン工業の発展に寄与していきたい。

文 献

- 1) ジーン・シーガル, 特開 60-4152
- 2) 平賀要一, 特開 58-21378, 213739 特開 59-20252, 20253, 202254
- 3) ジョン・リチャード・ウインターズ, 特開 58-96625
- 4) 最新ポリウレタン応用技術 シーエムシー社刊
- 5) 荒井, 玉野, 雲井, 堤, 東洋曹達研究報告, 第28巻, 第1号 (1984)
- 6) Saunders, Polyurethanes chemistry and technology, volume XVI Part I
- 7) 東洋曹達工業(株) 技術資料 B-58082
- 8) ibid, F-59091, F-59092, F-59093
- 9) 荒井昭治, 特願 59-172473
- 10) " 特開 58-162625
- 11) 東洋曹達工業(株) 技術資料 F-59102
- 12) ibid B-58104

Table 7 TOYO SODA's polyurethane

Product	Structural Formula	Characteristics	Applications	
			Flexible	Rigid
TEDA		Strong catalyst for isocyanate-polyol reactions. Suitable for all urethane foam applications.	⊙	⊙
TEDA-L33	 DPG solvent	Liquid TEDA in DPG. Odorlessness and low viscosity make handling easy. Suitable for flexible and rigid foams.	⊙	⊙
TEDA-L25B	 1,4-BDO solvent	Liquid TEDA in 1,4-BDO. Suitable for elastomer, RIM and micro-cellular applications.	△	△
TEDA-L33E	 EG solvent	Liquid TEDA in EG. Suitable for hard elastomer and RIM	△	△
TOYOCAT-ET	 DPG solvent	Very effective blowing catalyst with excellent compatibility. ETS is a special grade catalyst containing no DPG.	⊙	○
TOYOCAT-NP	t-Amine	Medium activity catalyst, suitable for all urethane foam applications. Exhibits high thermo-sensitivity and large synergistic effects with organic tin catalysts.	⊙	⊙
TOYOCAT-HP	t-Amine in DPG	Odorless, non-bleed, weak catalyst. Similar in activity to morpholine.	⊙	○
TOYOCAT-TF	t-Amine in DPG	Delayed action catalyst based on TEDA. Exhibits good foam flowability and fast curing	⊙	⊙
TOYOCAT-THN	t-Amine in DPG	Delayed action catalyst based on TEDA. Excellent retarding effects and gelling reaction activity.	○	⊙
TOYOCAT-ETF	t-Amine in DPG	Delayed action catalyst based on TOYOCAT-ET. Excellent foam flowability and fast curing.	⊙	△

⊙ Normal use
○ Often use
△ Occasionally use