

デシアンチアミド (Dicyandiamide)



日本カーバイド工業株式会社
NIPPON CARBIDE INDUSTRIES CO.,INC.

諸言

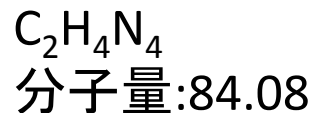
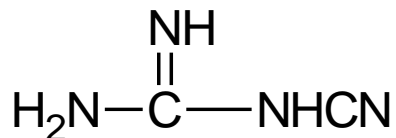
デシアンチアミドは、エポキシ樹脂の潜在性硬化剤として、幅広い分野で使用されています。

また、シアナミド系有機合成化学工業における基礎原料であり、グアニジン塩、グアナミン類等の工業薬品製造原料として、またそれ自身デシアンチアミド樹脂として広く応用されています。

目次

I.チシアンチアミドの規格	4
II.チシアンチアミドの溶解度データ	5
III.チシアンチアミドの性状	6
IV.チシアンチアミドの用途と反応	7～13
IV-1.エポキシ樹脂の硬化剤	7～8
IV-2.メラミンの製造原料	9
IV-3.グアナミン類の製造原料	9
IV-4.グアニジン塩の製造原料	10
IV-5.モノ置換グアニジン塩、グアニジン塩、アニジン塩、対称ジ置換グアニジン塩 の製造原料	10
IV-6.チシアンチアミド樹脂の製造原料	11
IV-7.グアニルメラミンの製造原料	12
IV-8.グアニル尿素、炭酸グアニジン、シアノ尿素の製造原料	12
IV-9.アンメリンの製造原料	13
IV-10.シアン酸カリウムの製造原料	13
IV-11.その他	13

デシアンチアミド(Dicyandiamide: 別名Cyanoguanidine)



デシアンチアミドは、エポキシ樹脂の硬化剤として、幅広い分野で使用されています。また、シアナミド系有機合成化学工業における基礎原料であり、グアニジン塩、グアナミン類等の工業薬品製造原料として、またメチロール化したものは、デシアンチアミド樹脂として広く応用されています。

I.デシアンチアミドの規格

規格項目		単位	規格値
1	外観		白色結晶性粉末
2	純度	%	99.5以上
4	水分	%	0.3以下
5	水不溶分	%	0.03以下
6	融点	°C	208～212
7	荷姿		紙袋(内面ポリエチコーティング)
8	正味重量		25kg(管理範囲±0.2kg)

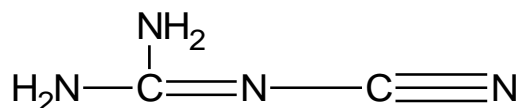
II. チシアンチアミドの溶解度データ

溶解度データ			
溶剤名	溶剤(100g)に対するチシアンチアミドの溶解度(%)		
アセトン	1.73(31°C)	2.20(50°C)	
アンモニア	71.9(-33.3°C)	105(8.5°C)	131(30.0°C)
ベンゼン	0.008(31°C)	0.008(54.5°C)	
ブチルセロソルブ	<0.7(34°C)	6.0(134°C)	12.5(162°C)
ジメチルホルムアミド	35.1(28°C)	63.1(98°C)	85.6(130°C)
エタノール	0.94(0°C)	1.70(26.4°C)	3.30(49.8°C)
エチルセロソルブ	<3(34°C)	6.5(110°C)	26(132°C)
エチレングリコール	8(30°C)	16(63°C)	54(113°C)
イソプロピルアルコール	0.75(48°C)	4.0(82°C)	
メタノール	3.46(1°C)	9.45(50°C)	12.35(63°C)
メチルセロソルブ	<13(33°C)	17(80°C)	34(125°C)
メチルエチルケトン	<1(57°C)		
トリエタノールアミン	3.5(85°C)	13.2(105°C)	48.2(150°C)
水	4.13(25°C)	11.80(49.8°C)	96.8(100°C)

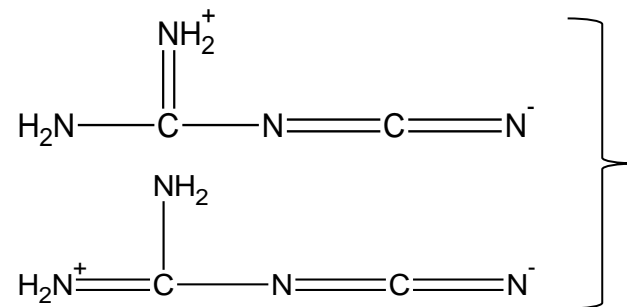
Ⅲ.チシアンチアミドの性状

- チシアンチアミド水溶液はほぼ中性であり、中性においては安定です。
- 酸性で加熱しますと、グアニル尿素を生成します。
- アルカリ性で加熱しますと、シアノ尿素を生成します。
- チシアンチアミド水溶液に硝酸酸性の硝酸銀溶液を加えますと、白色の沈澱を生じ、この沈澱物質は、弱アルカリ性で溶解します。
- チシアンチアミド水溶液を酢酸酸性にしまして、加熱後、中和させ、硫酸銅試薬を加えますと淡紅色を呈します。
- チシアンチアミド水溶液にニトロプルシドナトリウム、フェリシアン化カリウム、苛性ソーダの各3%溶液を等量混合した試薬を少量加えますと、紅色に発色し、ペーパークロマトグラフィーにより、定性検出することができます。
- X線による結晶構造の研究より、次のような共鳴構造と考えられています。

(1)



(2)



(2)のイオン構造は分子内塩と考えられ、チシアンチアミドの種々の物理的性質(高融点、非極性溶媒に対する低溶解度、水、アルコールに対する溶解度の温度係数が大であること等)がこの構造を裏書きしています。

IV.チシアンチアミドの用途と反応

IV-1.エポキシ樹脂の硬化剤(P7～P8)	IV-2.メラミンの製造原料(P9)
IV-3.グアナミン類の製造原料(P9)	IV-4.グアニジン塩の製造原料(P10)
IV-5.モノ置換グアニジン塩、グアニジン塩、アニジン塩、対称ジ置換グアニジン塩の製造原料(P10)	
IV-6.チシアンチアミド樹脂の製造原料(P11)	IV-7.グアニルメラミンの製造原料(P12)
IV-8.グアニル尿素塩、炭酸グアニジン、シアノ尿素の製造原料(P12)	
IV-9.アンメリンの製造原料 (P13)	IV-10.シアン酸カリの製造原料(P14)

IV-1(a).エポキシ樹脂の硬化剤(潜在性硬化剤)

チシアンチアミドは熱硬化性樹脂の典型的な硬化剤です。

一液性でポットライフが長く、エポキシ樹脂内のチシアンチアミドは三次元で非常に密接しており、硬化物の機械的、物理的、化学的特性に優れ、積層板、成形品紛体、プリプレグ、接着などの硬化剤に適しています。

IV-1(b).エポキシ樹脂の硬化剤としての使用方法

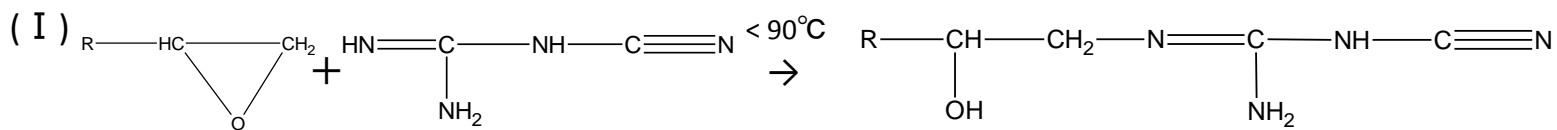
(A)チシアンチアミドとエポキシの理想的な比率は、NH結合が4つある為理想は1:4ですが、1:3～1:7の比率での使用が報告されています。

(B) 180°C以上のみで、活性化されます。(低温で使用する場合、促進剤を使用します。)

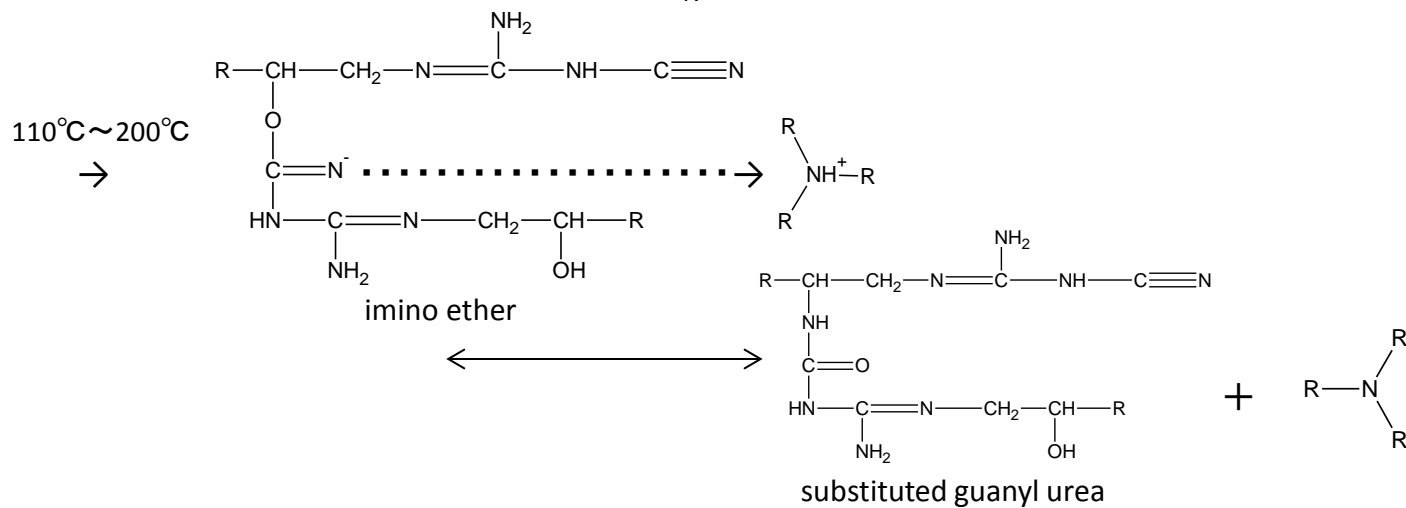
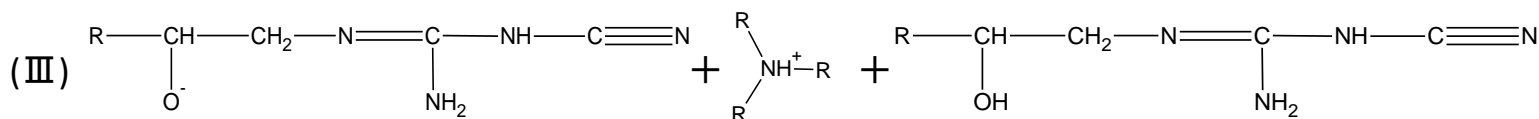
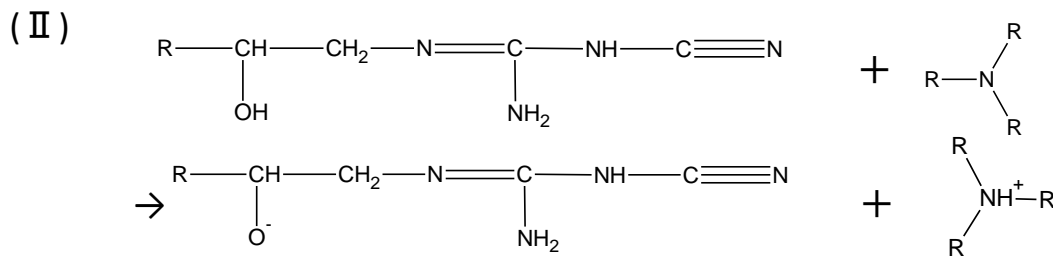
(C)主な硬化促進剤は、イミダゾール類、ウロン類です。

エポキシ樹脂とチシアンチアミドとの硬化反応について、第3級アミンの存在下で、 α -hydroxy-N-alkyl cyanoguanidines、imino etherを経由して、substituted guanyl ureaになると報告されています。

典型的な硬化機構を次のページに示しました。



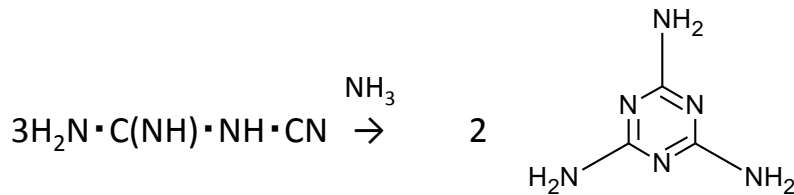
α -hydroxy-N-alkyl cyanoguanidines



IV-2.メラミンの製造原料

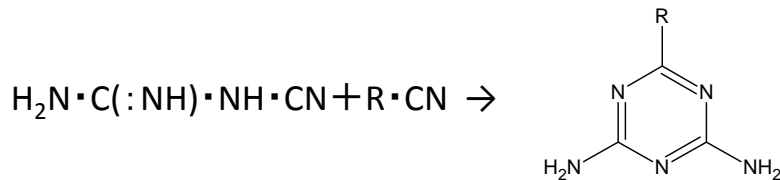
チシアンチアミドを融点以上に熱しますと、激しく発熱してメラミンを生成しますが、同時にトリアジン環化合物の副生を伴い、メラミン収率は60%以下です。(アルカリの添加により、収率は僅かですが上昇します。)

メラミン収率の良い製造方法は、チシアンチアミドを液体アンモニア存在のもと、オートクレープ中で圧力50気圧以上、温度150°C以上で加熱する方法で、収率は95%以上です。



IV-3.グアナミン類の製造原料

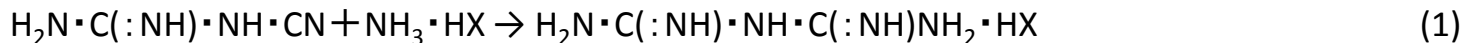
チシアンチアミドとニトリルを少量の苛性アルカリ存在下に、セロソルブ又はアルコールを溶剤とし、100°C以上で反応させますと、グアナミンが高収率で得られます。この方法で、アセトグアナミン及び、ベンゾグアナミンが得られます。



IV-4. グアニジン塩の製造原料

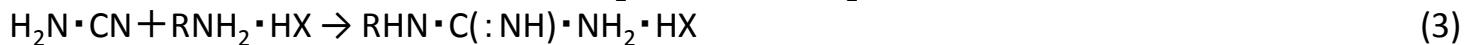
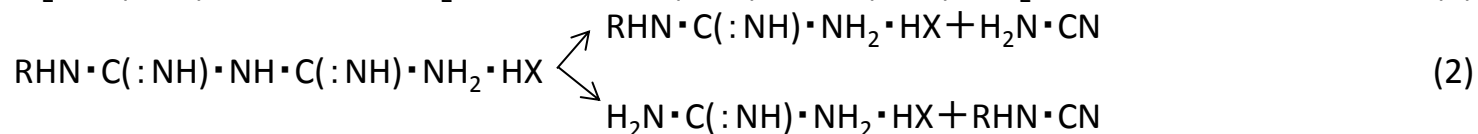
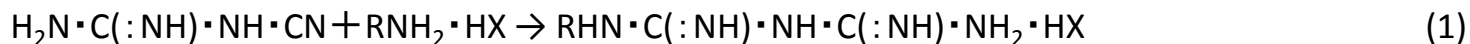
デシアンチアミドとアンモニウム塩を共融しますと、グアニジン塩を生成します。

この反応機構は、最初デシアンチアミドに1分子のアンモニウム塩が付加し、(1)式のようにビグアニド塩を生成します。このビグアニド塩は熱分解して(2)式のようにグアニジン塩とシアナミドとなり、後者は更にアンモニウム塩と反応して(3)式に従い、グアニジン塩となります。



IV-5. モノ置換グアニジン塩、グアニジン塩、アニジン塩、対称ジ置換グアニジン塩の製造原料

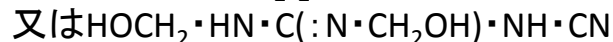
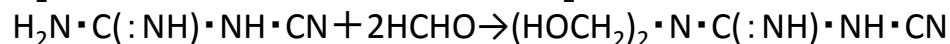
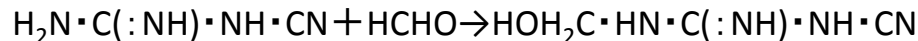
デシアンチアミドとモノ置換アミン塩との反応は、アンモニウム塩との反応に類似していますが、モノ置換グアニジン塩、グアニジン塩、アニジン塩、対称ジ置換グアニジン塩が得られます。



上記におきまして、アミン塩の1例としてアニリン塩酸塩を使用する時は、(1)式で生成するフェニルビグアニド塩の量はほとんど定量的です。また、メチルアミン塩酸塩のような脂肪族アミン塩を用いる時の置換ビグアニドの収率は低くなります。

IV-6(a).チシアンチアミド樹脂の製造原料

チシアンチアミドとホルマリンの反応によって、容易にメチロール化を受け、水可溶性のメチロールチシアンチアミド(チシアンチアミド樹脂)を生成します。



ホルムアルデヒドはチシアンチアミド1モルに対して2モル以上の付加が難しいですが、ホルムアルデヒド3モル以上を用いて強く反応させる時は、2モル以上の付加も可能です。

チシアンチアミドとホルマリンを長時間又は、高温で反応させる時、初期pHに関わらず最後は8.5～8.8になります。いずれの場合も、メチレン化が起こり、樹脂液は白濁して固化するまで重合が進みます。樹脂化速度は、アルカリ性の方が早く進みます。反応中に、pHが上記の値になる理由としまして、酸性下の反応では塩基性のグアニル尿素の生成、アルカリ性下では、酸性のシアノ尿素の生成又はホルムアルデヒドのギ酸に基づくものだと考えられます。

IV-6(b).チシアンチアミド樹脂の用途

- A.染料固着剤(染色堅牢度の増加、直接染料の色移り防止、捺染生地 of 白揚を保持)
- B.繊維加工剤(繊維の耐久性増加、耐炎、防縮、防水、機械的仕上加工(艶出し、浮出し、波紋化工等)に応用され、木材及び紙の防炎などにも使用されます。)
- C.染料、塗料(顔料捺染糊の熱硬化性樹脂形成成分、防火性塗料)
- D.接着剤(鑄型用砂の粘結剤に添加しますと、型離れが良く、金属表面の光沢が良いです。)
- E.アニオン交換樹脂の原料(純水の製造、塩素分除去、防錆、防酸、防アルカリ塗料などに使用されます。)

IV-7. グアニルメラミンの製造原料

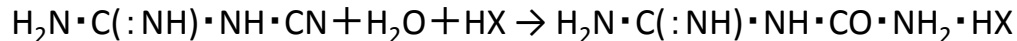
デシアンチアミドをニトロベンゼン、ピリジン、フェノール等の無水溶剤中で、乾燥塩化水素を通じつつ、90～110℃に加熱する時は、グアニルメラミンを生成します。



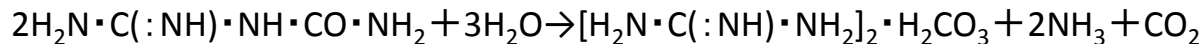
生成物は、モノ、ジ及びグアニルメラミンの混合物ですが、モノ体が最も多く生成されます。

IV-8. グアニル尿素塩、炭酸グアニジン、シアノ尿素の製造原料

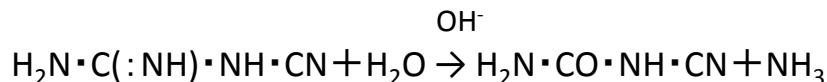
デシアンチアミドを酸と加熱しますと、グアニル尿素塩を生成します。この反応は定量的であり、デシアンチアミドの分析に使用されています。



酸が濃厚、かつ高温の場合、反応はグアニジンの生成まで進行します。グアニル尿素塩溶液にアルカリを加えグアニル尿素を遊離させた後加熱しますと、炭酸グアニジンが生成します。

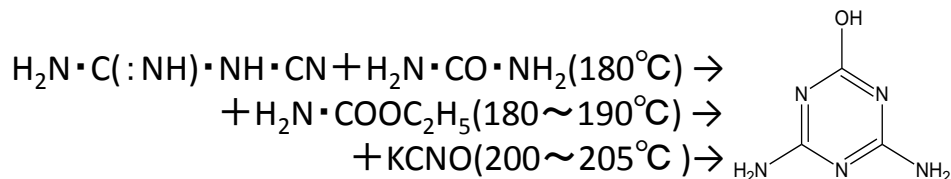


デシアンチアミド水溶液をアルカリ性で加熱しますと、シアノ尿素を生成します。



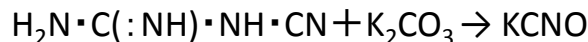
IV-9.アンメリンの製造原料

チシアンチアミドを尿素、ウレタン、シアン酸カリウム等と反応させる時は、アンメリンを生成します。



IV-10.シアン酸カリウムの製造原料

チシアンチアミドを炭酸カリウムで熔融しますと、高収率でシアン酸カリウムを生成します。



IV-11.その他

IV-11-1.アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等を配合した合成洗剤の安定剤(寒冷時の沈澱防止)

IV-11-2.染料の原料

IV-11-3.チシアンチアミド化成肥料(硝酸化抑制作用)



日本カーバイド工業株式会社
化成品事業部 化学品営業グループ
〒108-8466 東京都港区港南2丁目16番2号
(太陽生命品川ビル)
TEL (03)-5462-8201 FAX (03)-5462-8270