総 説

長鎖状アルキレンオキシド

松田 住雄・松田 治和

大阪大学工学部石油化学教室 (吹田市山田上)

Higher Alkene Oxide

Sumio MATSUDA and Haruo MATSUDA

Faculty of Engineering, Osaka University (Yamadakami, Suita shi)

1 は し が き

長鎖状エポキシ化合物として油脂類のエポキシ化合物が PVC などの可塑剤または安定剤として賞用されているのは周知の通りである。一方低級アルキレンオキシドが化学工業の重要な中間体であり、これらの反応および利用についての研究はきわめて多いが、長鎖状アルキレンオキシドに関する研究は比較的少ない。しかし近年石油化学工業から長鎖状の α -オレフィンが大量かつ容易に得られるようになり、これを過酸で処理して得られる長鎖状アルキレンオキシド (エポキシアルカン) も、工業的中间体として経済的にも利用される可能性がでてきたため、その利用研究が注目されるに至っている。すでに米国 Ashland Chemicals 社 (旧 ADM 社) では炭素数 11 ないし 18 に至る 1,2-エポキシドを市販しており、わが国でも同様な計画が一部行なわれていると聞く。ここでは長鎖状アルキレンオキシドを主として、その反応およびいくつかの利用について一般的な知見とともに、著者らの実験室で行なった反応をあわせて述べさせて戴きたい。

2 長鎖状エポキシドの合成と性状

アルキレンオキシドの呼称についてはいろいろあって、たとえば炭素数 12 のものについては dodecane epoxide-1, 2, dodecane oxide, dodecene oxide, epoxydodecane など統一されていないが、1, 2-epoxy-dodecane のように呼ぶのが正式のように思われる。ここでは便宜上、以下長鎖状エポキシドと略称することにする。

長鎖状エポキシドの過酢酸を用いる最初の合成は 1946 年 D. Swern¹⁾ によって行なわれた。通常過酢酸は 1% 程度の硫酸触媒を用いて酢酸と過酸化水素とから得られ、この溶液を酢酸ナトリウムで中和してエポキシ化剤として用いることが多い。現在 Swern 教授の行なっている実験室的な例を示す。

オレフィン 0.5 mol を 20~30°C でかきまぜながら過酢酸 0.6 mol (40% 酢酸溶液, 90% H₂O から調製) および酢酸ナトリウム 0.03 mol の混合物に滴下し、発熱が終わってから室温で 4 hr 放置する。反応生成物を水 200 ml 中に注ぎ、エーテルで数回抽出し、炭酸ナトリウムおよび水で洗浄する。乾燥後溶媒を除き、エポキシドを蒸留する。収率 75% 以上、純度 98% 以上。

しかしながら通常われわれの実験室では過酢酸の 40% 溶液が入手しがたく、市販の 30% 程度の過酸化水素からでは約 10% 溶液しか得られない。そこで便宜上過酸化ベンゾイルとナトリウムメトキシドとから過安息香酸ナトリウムを得、中和して過安息香酸とし²⁾、このクロロホルム溶液をエポキシ化剤として用いる場合もある。エポキシ化剤として有機過酸のほか、タングステン酸を触媒とする過酸化水素による方法³⁾ や、三酸化モリブデンを触媒として第三ブチルヒドロペルオキシドでエポキシ化する方法⁴⁾ も提案されている。また過酸を得るときの触媒として、陽イオン型イオン交換樹脂を用いる方法もあり、最近では過酸型の樹脂をつくってエポキシ化に利用しようとする研究⁵⁾ もある。エポキシ化反応の機構などについては小方⁶⁾ の総説があり、酸化剤としての有機過酸については Swern⁷⁾ の総説がある。

工業的には酢酸やギ酸を媒体として過酸化水素をエポキシ化剤として働かせるものが多いが、中間に過酸が生成していて本質的には過酸を用いるものと同じであり、*in situ* 法と呼ばれている。またアセトアルデヒドを気相または液相で空気酸化し、中間にアセトアルデヒドモノペルアセテート (爆発性) を経て過酢酸を得る方法⁸⁾

表-1 長鎖状エポキシドの性状

1,2-エポキシド炭素数	bp (°C/mmHg)	n_D^{20}
C ₈	82~84/44	1.4188
C ₁₀	112~113/35	1.4288
C ₁₂	96~97/3	1.4360
C ₁₆	144~145/0.75	—

4 長鎖状エポキシドの反応例

長鎖状エポキシドも低級の場合と同じような反応を行ない、水、カルボン酸、アルコール、アミン、酸アミド、イミン、ハロゲン化水素、ハロゲン酸、シアン化水素、スルホン酸などによって開環、付加生成物を与える。またイソシアネート¹²⁾、シアネート¹³⁾などではそれぞれオキサゾリドン環やその誘導体を与える。

また長鎖状ではないが、スチレンオキシドとホスホランとの反応によるシクロプロパン環の生成、ケトンとの反応によるジオキサラン環の生成など活性水素化合物以外との反応も研究されている。

そのほか以下に述べるフリーデル-クラフツ反応、グリニャール反応、転移反応などその種類はきわめて多い。以上の諸反応のうち著者らの研究室で行なった基礎的な反応例を表-5に示す。また以下著者らの実験のいくつかの例を述べる。

4.1 フリーデル-クラフツ反応

エポキシドとベンゼンとの反応では、3-クロルプロピレンオキシドのフリーデル-クラフツ反応で Normal 型の生成物が得られており¹⁵⁾、また 1957 年に Likhterov が AlCl_3 触媒を用いてプロピレンオキシドについて行ない、Normal 型の生成物を得たと報告している¹⁶⁾。

しかし、著者らは 1965 年エポキシドデカンとベンゼンとの反応を行ない、Abnormal 型の化合物が得られたことを報告し、また 1967 年須賀らはプロピレンオキシドと芳香族炭化水素とがルイス酸の触媒下で 95~100%

図-1 フリーデル-クラフツ反応の過程推察図 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$)

表-5 1,2-エポキシドデカンを用いた基礎的な反応例

試薬 HA	触媒	温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)	生成物
H_2O	20% KOH	100	16	0	—
"	0.1 N- H_2SO_4	100	7	50	1, 2-diol
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Na	Reflux	3	81	Normal
"	H_2SO_4	"	3	73	"
$\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	Na	190	3.5	83	"
"	H_2SO_4	95	1	77	Abnormal
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Na	150	7	77	Normal
$\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	—	165	4	85*	"

* 生成物 $\text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
 OH

表-6 $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}-\text{CH}_2$ とベンゼンとの反応

触媒 (1 mol)	温度 (°C)	時間 (hr)	Chloroalkanol*		Phenylalkanol 収率 (%) (Abnormal)
			Norm. (%)	Abn. (%)	
AlCl_3	5~10	1	28	58	19
"	"	4	26	60	32
"	28~30	0.5	22	67	16
SnCl_4	5~10	4	11	57	42
"	28~30	1	22	59	36
TiCl_4	5~10	4	23	65	16

* このほか構造不明の留分とともに求めた百分率

の Abnormal 生成物を与えることを報告している¹⁷⁾。

このように 100% 近くが異常開環する例¹⁸⁾はきわめて少ない。

長鎖状エポキシドと芳香族炭化水素の反応¹⁹⁾についてその代表例としてエポキシオクタンとベンゼンとの反応の概略を表-6に示す。

表-6にみられるように、生成するフェニアルカノールは Abnormal 型のみであり、この傾向はトルエンま

たはキシレンとの反応でも同様である。また副生するクロルアルカノールも Abnormal 型が多い。この反応過程についての推察を図-1に示す。

副生物のクロルアルカノールについては図-1でも見られるように多くの経路があるが、反応中に発生する塩化水素によって生成するクロルアルカノール (VIII) については、既述したとおり Normal 型が圧倒的に多いことがわかっている。しかし実際に分離したものは逆に Abnormal 型が多く、またベンゼンの付加は AlCl_3 が当量の場合すべ

表-7 エポキシオクタンとベンゼンとの反応生成物²⁰⁾
(AlCl₃, 2 mol, 5~8°C)

フェニル オクタノール	組 成 %		
	0.25 hr	1.0 hr	2.0 hr
1-Ph-2-ol (Normal)	—	—	3.1
1-Ph-1-ol	—	<1	1.0
2-Ph-1-ol (Abnormal)	72	70	67
3-Ph-1-ol			
4-Ph-1-ol			
5-Ph-1-ol	7.4	6.0	5.6
6-Ph-1-ol	6.4	4.5	4.4
7-Ph-1-ol	6.7	9.2	8.9
エポキシドに対する 収率合計	7.1	10	10
	46	51	63

て Abnormal に起きていることから、(II) と (III) とでは (III) を経る過程の方がはるかに多いものと思われる。

また触媒の種類によって、AlCl₃, TiCl₄, SnCl₄ の順に触媒がかさ高くなるにつれて Abnormal 型の比率が大きくなることも認められ、既述の方向性における三種の因子のほかに、触媒とアルキル基との立体的な相互作用があるのではないということも考えられる。

一方、AlCl₃ を 2 mol 用いるか、または AlCl₃ および SnCl₄ を各 1 mol 用いると Abnormal 型のみでなく、少量の Normal 型およびそのいずれでもないフェニルアルカノール異性体を生ずることがわかった。(ここではこの異性体を転移アルカノールと呼ぶことにする)。実験例を表-7 に示す。SnCl₄ を触媒とすると過剰の場合でもこの現象は起こらない。

表-7 は反応で得られたフェニルアルカノール混合物をトリメチルシリルエーテルとし、ガスクロマトグラフィーで分離しやすい誘導体として定量したものである。このような多くの異性体は、おそらく一度生成したクロルアルカノールの中間体 (IV) が、過剰の AlCl₃ によってふたたび陽イオン (V) となり、この陽イオンが転移することによって今まで認められなかった新しいフェニルアルカノールを生成したものと推察される。また転移アルカノールの量について、4- または 5-phenyl-1-ol よりも 6- および 7-phenyl-1-ol が意外に多いことが注目される。したがって陽イオン (V) の異性化には、隣接炭素間の hydride shift だけでなく transannular な shift が起こっている可能性もある。なお 1-ドデセンとベンゼンとのフリーデル-クラフツの反応²⁰⁾においても、HF, AlCl₃, H₂SO₄ のいずれの触媒でも生成するのは 2-フェニルアルカンだけでなく、かなりの量の 3- ないし 6-フェニルアルカンが生成している事実もある。

またエポキシドは AlCl₃ などのルイス酸で

つぎの陽イオンを経てカルボニル化合物に転移することが知られており²¹⁾、そのとき生成する陽イオンにベンゼンが付加して 1-phenyl-1-ol が生成することも考えられる。

転移アルカノールはいずれも第一アルコールであり、その赤外線吸収スペクトルは大差がなく、かつガスクロマトグラフでもかなり分離しにくい異性体であるため、NMR や質量スペクトルをかなり駆使しなければその同定がきわめて困難である。

4.2 グリニャール反応

この反応は、グリニャール試薬が平衡で R₂Mg, RMgX, MgX₂ などの反応種を含んでおり、かつ試薬の会合度も溶媒や R の種類で異なるので、反応過程はかなり複雑である。プロピレンオキシドのような低級エポキシドと RMgBr²²⁾, RMgCl²³⁾ とのエーテル中の反応では、生成するアルコールは Normal 型のみが得られ、 $\langle \text{C}=\text{C} \rangle$ -MgBr¹⁷⁾ では Normal 型が 89%, Abnormal 型が 11% 生成すると報告されている。

長鎖状エポキシドでは Normal および Abnormal 型のほかに、反応過程中的エポキシドまたはハロアルコールの転移反応に起因すると思われる生成物が 2 種得られており、以下、グリニャール試薬を R'MgX とすると、

の 4 種の生成物を与える²⁴⁾。

表-8 にグリニャール反応のいくつかの例を示す。

著者らは長鎖状エポキシドの反応で新しく得られた (XI), (XII) も含めて、表-8 の生成物の生成機構を検討するため、グリニャール試薬中の個々の反応種について、もとの反応と類似の条件で反応を行なったり、アルキル

表-8 1,2-エポキシオクタンと RMgBr との反応

R	溶 媒	モル比 EPO:Grig		温度 (°C)	時間 (hr)	生成物分布(%)			
						Abn.	Norm.	1-R-1-ol	2-R'-2-ol
Et	Et ₂ O	1	1	34	0.5	8	29	54	9
"	"	2	1	"	"	13	89	—	—
"	"	1	2	"	"	2	28	50	20
"	THF	1	1	"	"	1	54	28	17
Et ₂ O	"	"	"	"	28	58	13	1
Me	EGDE	"	"	25	1	1	98	1	—
"	Et ₂ O	"	"	"	"	18	75	5	2
"	Bu ₂ O	"	"	"	"	13	60	21	6

基の異なるグリニャール試薬や塩基性度の異なる各種の溶媒を用いて生成分布を系統的に調べてみた²⁵⁾。その結果、 $R_2'Mg$ を用いると主として Normal 型が生成すること、また塩基性度の高いエチレングリコールジメチルエーテル (EGDE) テトラヒドロフラン (THF) などでは Normal 型が多いことが認められた。つまり $R_2'Mg$, $R'MgX$, MgX_2 などの反応種のうち、比較的ルイス酸として弱い $R_2'Mg$ が塩基性度の高い溶媒中ではエポキシドと反応しやすくなるのであろうと思われる。

またエーテルおよびそれよりも塩基性度の低いジブチルエーテル、アニソールなどの溶媒中では Abnormal 型アルコールが増加する傾向があるが、一般にこのような溶媒中ではグリニャール試薬の会合度が高くなるといわれており、Abnormal 型はおそらく $(R'MgX)_n$ に起因するものと思われる。また 1,2-エポキシオクタンをエーテル中で $MgBr_2$ で処理すると、ほぼ 100% の Normal 型ブロムオクタノールが得られ、これを過剰の C_6H_5-MgBr と反応させると、興味あることには転移アルコールのみが生成し、かつその比率は (XI) が圧倒的に多かった。すでに知られているように MgX_2 によるエポキシドの転移機構²⁶⁾から考えると、Normal 型のブロムオクタノールからはケトン型の中間体を経て (XII) の転移アルコールが生成するものと類推されるが、上記の実験事実は逆の結果を与えるため、著者らはこの転移アルコールの生成機構について $(R'MgX)_n$ が関与する別の過程を推定している。

4.3 アンモニア、アミンとの反応

長鎖状エポキシドと液体アンモニアを 120~140°C でオートクレーブ中で反応させ、生成物を減圧蒸留すると Normal 型の開環生成物である 2-オキシアルキルアミンが得られ、蒸留残分をエタノールから再結晶するとジ- (2-オキシアルキル) アミンが得られる。アンモニアのかわりに第一アミンを用いても、同様に開環生成物として 1 mol 付加物と 2 mol 付加物の 2 種が得られるが、第二アミンを原料に用いると生成物は 1 mol 付加物のみとなり、ヒドロキシル基を含む長鎖状第三アミンが容易に

図-2 長鎖状エポキシドより得られるオキシアルキルアミン誘導体

得られる。また長鎖状の第一アミンで開環させると生成物はほとんど 1 mol 付加物のみとなる。これらは第四級化することにより容易に陽イオン型界面活性剤²⁷⁾となり得るものである。また Tobler は、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ とエポキシオクタンとを反応させ、中間に比較的安定な第四級塩型化合物を得、これを 200°C で分解させ、 $\text{R-CH-CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ のほか $\text{R-CH-CH}_2\text{NMe}_2$ その他

の興味ある生成物を得ている²⁸⁾。
これらの反応の実験例を表-9 に示す。

5 長鎖状エポキシドの応用的研究

5.1 1,2-エポキシアルカンを原料とする界面活性剤

エポキシアルカンとアミンとの付加反応生成物を従来の脂肪族アミンの代用として陽イオン界面活性剤に応用する可能性についてはすでに述べた。またエポキシアルカンを加水分解すると 1,2-ジオールが得られるが、これにエチレンオキシドを付加させると特性のある界面活性剤²⁹⁾となる。

図-3 は *n*-ドデカノールとドデカン 1,2-ジオールについて、各温度で付加反応を行なったときの相対的な付加速度を示す。

この化合物はモノアルコールを原料とする付加物と比較して、付加モル数が低くても水溶性が高く、流動点が低い。また消泡性が高い特長を有している。

小森ら²⁹⁾は、エポキシアルカンとアルコールとの反応で得られる第二級のエーテルアルコールにエチレンオキシドを付加させ、浸透剤としての性状を検討し、エポキシドおよびアルコールの炭素数の和およびその種類を適当に選ぶとすぐれた性能を発揮することを見いだしている。イオウを含む例としてジメチルスルホキシドとアルカリアミドなどから得られる R-S-

表-9 エポキシド $\text{R-CH-CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array}$ とアミン類との反応例
(mol 比 1:2.2)

アミン類	温度 (°C)	時間 (hr)	1 mol 付加物 (%)		2 mol 付加物 (%)	
			R=C ₆	R=C ₁₄	R=C ₆	R=C ₁₄
NH ₃ (Liq)	120~140	3.5	19	41	64	49
CH ₃ NH ₂ (Soln)	180~200	4	39	32	48	59
(CH ₃) ₂ NH (Soln)	"	5	84	85	—	—
C ₂ H ₅ NH ₂ (Soln)	"	4	35	57	54	34
(C ₂ H ₅) ₂ NH (Soln)	"	5	83	92	—	—
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ NH ₂	120	4	89	—	—	—
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	"	4	81	—	—	—

図-3 EO 付加反応速度の比較

$\text{CH}_2\text{O}^+\text{M}^+$, $\text{R}-\text{S}^+\text{O}^+\text{M}^+$ はエポキシドとつぎのように反応し、 β -または γ -オキシアルキルスルホキシドを与える³⁰⁾

これらは洗浄力が高く、皮膚に対する刺激が少ないといわれている。

5.2 潤滑油としての利用

エポキシドと脂肪酸を反応させると、まずモノエステルが生じ、さらに酸塩化物で処理すると酸基を異にするジエステルが得られる。また 1,2-グリコールを酸塩化物で処理するとジエステルとなる。これらのジエステルについて潤滑油としての性状を検討した²⁸⁾ところ、粘度性状、流動点などを考慮すると全炭素数 22~26 程度が好ましく、この程度では流動点は -60°C 以下であった。

5.3 その他の用途³¹⁾

oil-free type のアルキド樹脂に、原料の一部として長鎖状エポキシドまたは 1,2-グリコールを配合したり、また大豆油などで変性するわりに 1,2-グリコールを用いると、耐薬品性が向上する³²⁾といわれている。またエポキシドをアクリル樹脂の原料の一部に配合して、溶解性を増加させたり、エポキシ樹脂原料に希釈剤として配合するなど合成樹脂の配合剤としての用途が検討されている。ウッドロジンとエポキシドの等 mol を加熱してまずモノエステルを得、さらにロジンを加えてジエステルとしたものは SBR の粘着剤³³⁾として利用できる。またグリコールは化粧品原料のミツロウとよく似た性質を発揮し、しかも無毒性なので各種のローションやクリーム類などの配合に用いることができる。

5.4 エポキシ脂肪酸系化合物

これまでは炭化水素のエポキシ化物について述べてきたが、エポキシ脂肪酸エステル類を主体とする長鎖状エポキシ化合物は PVC のすぐれた可塑剤であるだけでなく、安定剤としても有効なので複合系の安定剤成分として多く用いられている。その安定機構は一概にはいえないが、一般にエポキシ化合物が PVC の分解の際に発生する HCl を捕捉して、自身は PVC の分解を促進しない化合物に変わるといわれており、また安定剤としてよく用いられるカドミウムセッケンと相乗効果を発揮する特性³⁴⁾がある。

エポキシ化合物のうち長鎖状のものについては、エポキシ環が分子鎖の中間にあるほうが効果が高いといわれ³⁵⁾、オレイン酸のような不飽和脂肪酸あるいはそのエステルのエポキシ化物、大豆油、ヌカ油のような油脂またはそれからとれる脂肪酸のエステルのエポキシ化物が安定剤兼可塑剤として用いられている。またエポキシ脂肪酸のパリウム、カドミウムセッケンをエポキシ化油脂と併用するもの³⁶⁾などいろいろの種類があるが詳細は専門の文献³⁷⁾を参照していただきたい。

以上長鎖状エポキシ化合物について、主として著者らの行なっている反応を中心に御紹介した。このような基礎的反応の検討とともに、応用面の研究も各所で行なわれているが、長鎖状エポキシドは世界的にみて現状はまだ試験生産の段階にある。将来量産化されると、パラフィン分解の α -オレフィン原料とする 1,2-エポキシドで 1 kg あたり 200 円以下になる可能性があるといわれ、工業原料としてより効果的な用途もひらけるものとおもわれる。

(昭和 44 年 8 月 19 日受理)

文 献

- 1) D. Swern ら, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1501 (1946)
- 2) “実験化学講座”, 17 卷 (上), p. 340 (1957); “Org. Synthesis” Col. Vol. 1, p. 431 (1941)
- 3) H.C. Wohlers ら, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1685 (1958)
- 4) 増尾, 加藤, 有合化, **26**, 367 (1968)
- 5) 高木, 工化, **69**, 1080 (1966); 同誌, **70**, 1446 (1967); 油化学, **16**, 462 (1967)
- 6) 小方, 化学と工業, **15**, 488 (1962)
- 7) D. Swern, *Chem. Rev.*, **45**, 1 (1949); “Org. Reaction” Vol. 7, p. 378 (1953)
- 8) B. Phillips *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5982 (1957)
- 9) 西村, 有合化, **23**, 612 (1965)
- 10) R.E. Parker *et al.*, *Chem. Rev.*, **59**, 737 (1959)
- 11) 石井, 化学と工業, **15**, 833 (1962)
- 12) M.E. Dyen, D. Swern, *Chem. Rev.*, **67**, 197 (1967)
- 13) M.E. Dyen, D. Swern, *J. Org. Chem.*, **33**, 379 (1968)
- 14) 柴田, 松田 (住), 工化, **68**, 663 (1965)
- 15) 古川, 小田, 工化, **58**, 267 (1955)
- 16) V.R. Likhterov *et al.*, *Chem. Abst.*, **52**, 8082 (1958)
- 17) 須賀, 中島, 高木, 高橋, 工化, **70**, 487 (1967)
- 18) A.A. Petrov *et al.*, *Chem. Abst.*, **51**, 4943 (1957)
- 19) 畑, 松田 (住), 松田 (住), 工化, **70**, 2291 (1967)

- 20) A.C. Olson, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 833 (1960)
 21) E.L. Eliel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1744 (1958)
 22) R.C. Huston *et al.*, *J. Org. Chem.*, **13**, 331 (1948)
 23) R.C. Huston *et al.*, *J. Org. Chem.*, **16**, 673 (1951)
 24) 畑, 矢野, 松田 (治), 松田 (住), 工化, **71**, 704 (1968)
 25) 畑, 中本, 松田 (治), 松田 (住), 工化, **72**, 11 月号掲載予定
 26) S.M. Nagvi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6283 (1957)
 27) 松田 (住), 松田 (治) ら, 未発表
 28) 柴田, 松田 (住), 細川, 工化, **67**, 1902 (1964)
 29) 小森, 小松, 池田, 油化学, 投稿中
 30) *U.S.*, 3,288,858; 3,288,859 (1966)
 31) Ashland Chemicals 社技術資料など
 32) 日特公, 昭 41-20360
 33) N.J. Halbrook *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 343 (1968)
 34) D.E. Winkler, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 863 (1958)
 35) R.M. Brice *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 868 (1958)
 36) *U.S.*, 3,297,584; *Chem. Abst.*, **66**, 56201 w (1967)
 37) 得能, 広田, 油化学, **15**, 385 (1966); 近畿化学工業会編“ポリ塩化ビニル”(II), (朝倉) (1966); 阿部“プラスチック用安定剤”(日刊工業新聞) (1966) など
 38) E. Tobler, *Helv. Chem. Acta*, **52**, 408 (1969)
 39) 畑, 大野, 松田 (治), 松田 (住), 工化誌投稿中

“油化学”バックナンバー在庫のおしらせ

ご購入の方は代金と送料を添えてお申し込みください。送料は 1 部 45 円～85 円ですが 3 部以上まとめますと地域によって異なりますので、事務局にお問合せください。

(単位: 円)

号 巻 (年)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 (1952)	200	200	200	200	—	—	—	—	—	—	—	—
2 (1953)	200	200	200	200	200	200	—	—	—	—	—	—
3 (1954)	欠	欠	欠	200	200	200	—	—	—	—	—	—
4 (1955)	欠	欠	欠	200	200	欠	—	—	—	—	—	—
5 (1956)	200	200	200	200	200	200	—	—	—	—	—	—
6 (1957)	200	200	200	200	200	200	350*	—	—	—	—	—
7 (1958)	欠	200	200	200	欠	200	200	300*	—	—	—	—
8 (1959)	欠	欠	欠	欠	250	350*	250	350*	250	250	250	350*
9 (1960)	欠	250	250	250	350*	250	350	250	250	350	250	250
10 (1961)	350	欠	欠	350	250	350*	350	350	250	350	350	350
11 (1962)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	350*	300
12 (1963)	350	350	350	350	350	350	350	400*	350	400*	350	350
13 (1964)	350	400*	欠	350	350	350	350	350	350	350	350	350
14 (1965)	350	350	350	350	350	350	350	700*	350	350	350	700*
15 (1966)	500	500	500	欠	500	500	欠	欠	500	500	500	500
16 (1967)	500	500	500	500	1500*	500	500	500	500	500	500	500
17 (1968)	500	500	1500*	500	500	500	500	500	500	500	500	500
18 (1969)	500	500	500	500	500	500	1500*	500	1500*	500	500	500

* 特集号

	代 金	送料 (1 部)
Vol. 6, No. 7 界面活性剤の進歩	¥ 350	¥ 65
Vol. 7, No. 8 レオロジー	¥ 300	¥ 45
Vol. 8, No. 6 水添と還元	¥ 350	¥ 45
Vol. 8, No. 8 石油化学と油脂化学との関連領域	¥ 350	¥ 45
Vol. 8, No.12 クロマトグラフィー I	¥ 350	¥ 55
Vol. 9, No. 5 日本における界面活性剤研究の展望	¥ 350	¥ 45
Vol.10, No. 6 脂質と生化学	¥ 350	¥ 55
Vol.11, No.11 脂肪酸の機器分析	¥ 350	¥ 55
Vol.12, No. 8 食用油脂 I	¥ 400	¥ 45
Vol.12, No.10 食用油脂 II	¥ 400	¥ 45
Vol.13, No. 2 油化学のレオロジー	¥ 400	¥ 55
Vol.14, No. 8 石油と油脂の関連領域	¥ 700	¥ 65
Vol.14, No.12 酸化と酸化防止 II	¥ 700	¥ 75
Vol.16, No. 5 油脂および石油製品の製造ならびに精製装置	¥ 1,500	¥ 75
Vol.17, No. 3 最近の界面活性剤の研究	¥ 1,500	¥ 65
Vol.18, No. 7 界面活性剤の応用 その 1 洗浄を中心に	¥ 1,500	¥ 65
Vol.18, No. 9 “ ” その 2 乳化・分散を中心に	¥ 1,500	¥ 85
Vol.18, No.7,9 “ ” その 1, その 2 合本	¥ 2,000	¥ 90