表-5 トリエン酸の含量

	α 酸		β 酸	
	15 (min) (%)	25 (min) (%)	15 (min) (%)	25 (min) (%)
$E_{10m}^{1\%}$	16.7	67.2	28.5	55.2
水酸基価より*	17.1	70.2	29.4	56.8
ヨウ素価より**	16.9	69.3	29.2	56.7

* トリオキシ酸メチルの計算値, 水酸基価 = 442.2 より。

** トリエン酸メチルの計算値, ヨウ素価 = 260.36 より。
易であるが反応の進行とともに反応条件を変えなければ一定の反応率で止まるものと考えられる。

以上のことから 9,10,12-トリオキシステアリン酸における加熱脱水反応は主として共役トリエン酸を生ずるものであることを知った。

III. 総 括

1) リシノール酸を Hazura 酸化法により酸化して 9,10,12-トリオキシステアリン酸を合成する場合の最適条件を調べた。すなわちリシノール酸カリウムの0.05%水溶液に対し, リシノール酸と同量の過マンガン酸カリウムを2%水溶液として加え, 3~5°C の温度で60min,

初期の脱水がやや困難であるが時間の経過とともに逐次脱水反応が進行するに反し, β 酸は初期の脱水は容易である

エナントール臭が生じるまで酸化を行うと収量が良い。

2) 9,10-ジオキシステアリン酸では, 加熱脱水により 10-ケトステアリン酸を生じるが, 9,10,12-トリオキシステアリン酸メチルを 310~20°C, 120 mmHg で加熱脱水すると, 8,10,12-オクタデセントリエン酸メチルエステルと推定される共役トリエン酸を生成することを知った。

3) 9,10,12-オキシステアリン酸の α 体, β 体をクロロホルムで分離し, そのメチルエステルを得た。 α 体の融点 76°C, β 体の融点 108~109°C であった。

終りに本研究実施に当り種々御懇篤なる御指導および御援助を賜った。畑 忠太博士, 茂木今朝吉博士に深謝する。(日化, 東北支部郡山地方大会講演昭和 32 年 10 月 3 日) (昭和 32 年 11 月 9 日受理)

文 献

- 1) K.H. Bauer, U.A. Eberle, *Angew. Chem.*, **1930**, 902; *Chem. Umschau.*, **38**, 162 (1931)
- 2) 保田, 日本化学会第 10 年会講演, 1957 年 4 月
- 3) Hazura, Grüssner; *Monatsh.*, **9**, 475 (1888)
- 4) J.P. Kass, S.B. Radloe, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2253 (1942)
- 5) 外山, 石川, 工化, **40**, 343 (1937)
- 6) Brady, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3464 (1939)
- 7) 土屋, 金子, 木之村, 工化, **55**, 605 (1952)
- 8) 実験化学講座 (1), 基礎技術 I-(上) p.225 丸善 (1957)

2,6-ジメチロール-*p*-クレゾールの工業的製法に関する基礎的研究 (第 2 報)

カセイソーダ触媒使用量の検討

御園生 晃*・織方 郁 映*・桑田 勉*

Fundamental Studies on the Industrial Process to Prepare 2,6-Dimethylol-*p*-cresol (II). On the Amount of Caustic Soda Catalyst

Akira MISONOU, Ikuei OGATA and Tsutomu KUWATA

I. 緒 言

2,6-ジメチロール-*p*-クレゾール (以下 *p*CDM と略記) 製取の常法である Ullmann-Brittner 法¹⁾ (以下 U-B 法と略記) は原料 *p*-クレゾールに対し等モル以上の

カセイソーダを用い, ホルマリンを作用させてメチロール化反応を行い, 生成 *p*CDM をナトリウム塩として析出させてろ別し, これを再び水に溶解し中和して *p*CDM を得るものであり, アルカリ, 酸の消費が多く, 殊に *p*CDM をナトリウム塩の形で分離することは, その水溶性が大きいため *p*CDM の収率から見てはなはだ不利である。また原料中の *m*-クレゾール含量 (以下 *m*-含量と略記) の増大に伴い *p*CDM の収率が激減するのみでなく, 不純物の共沈によつて質が低下するため, 酢酸

* 東京大学工学部応用化学教室 (東京都文京区)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo)

エチルなどによる再結晶精製が必要で、操作は一層複雑かつ不経済となる。筆者らはその改良法としてメチロール化反応物中の析出 p CDM-Na (水溶性大) をロ別せず、これに水を加え溶解させたのち、塩酸で中和して p CDM を析出させることによつてその収率を向上させ、また特に m -含量の大きい原料の場合は中和に炭酸ガスを用いることにより収率品質ともによい結果を得たが²⁾、この方法ではメチロール化反応に用いたカセイソーダ全量を中和することになるから、U-B 法に比しアルカリの使用量は減少せず、酸の使用量はむしろ多い。

アルカリ触媒によるフェノール類のメチロール化反応については種々の反応機構が提案されているが、その活性位置を全部メチロール化するには pH 10~12 であることが必要であり、そのためにはフェノール類に対して等モル以上のアルカリを要するといわれている³⁾。しかしカセイソーダ触媒の使用量を少なくして所要のメチロール化を行うことができれば、アルカリおよびこれを中和するための酸の消費量を節減しうのみでなく、徐々に生成して直接析出する p CDM は、中和によつて急激に析出させたものより結晶性がよく、しかもこのものの水溶性は p CDM-Na よりはるかに小さいから²⁾ 析出量は多く、これをろ過水洗するのみで高純度の p CDM が好収率で得られ、工業的に有利と期待される。本報ではこの点について研究を行つた結果および工業的に得られる原料にこれを適用した結果を報告する。

II. 実験の部

(1) 原料

p -クレゾール、 m -クレゾール およびホルマリンは前報に同じ。

低温タールの m -, p -クレゾール留分：宇部興産株式会社製低乾 1 号酸性油 (暗カッ色、組成 表-1) を 130°C に加熱して水分を留去し、さらに白土処理 (200°C で 30 分加熱脱水した活性白土を 7 wt% 加えて 100°C で 20 分加熱後放冷し、ろ過して淡黄色の脱色油を得る) を行つたのち、Widmer 精留塔を用いて初留および後留分を除き、その主留分を理論段数 28~30 の自動保温調節式分留塔で精留して 197.5~199.0°C (無補正)/760 mmHg の m -, p -クレゾール留分を採取した。Raschig 法⁴⁾による m -含量 $41.6 \pm 0.6\%$ 。ただしこの測定法は m -含量の小さい場合はいく分誤差を生ずるので、筆者らが純 m -, p -クレゾールの調合試料についての実測値から得たつぎの補正式を用いた。

$$T = 1.2046 M - 0.0034 M^2$$

T : 真の m -含量 (%)

M : m -含量の測定値 (%) $20 < M < 45$

ただし文献⁴⁾において「ろ紙で吸引口過し、100 cc の水で洗浄する」とあるところを、小型のガラスフィルタ

ーを用いて吸引口過し、30 cc の水を 3 回に分けて十分に洗浄するようにした。

“クレゾール廃液”：混合クレゾールから工業的にノブラック型樹脂を製造する目的で明和化成株式会社において上記の低乾 1 号酸性油 1 モルに対し、ホルマリン 1.2 モル、塩酸約 0.02 モルを加え 100°C 2 hr で反応後、静置によつて沈降する樹脂分を分離し、液状部を脱水後水蒸気蒸留に付した 留出物で、概略の組成は o -クレゾール 20%, p -クレゾール 30%, キシレノール 50% といわれる¹⁴⁾。

(2) 実験方法

触媒であるカセイソーダの使用量を減じ、生成する遊離の p CDM を直接析出させ、これをロ別採取する方法 (以下直接法と略記する) について検討するため、原料 p -クレゾール 10 g を三角フラスコに採り、これに理論値の 10% 過剰に相当する量のホルマリンを混合し、さらにクレゾールに対して、種々の割合にカセイソーダ飽和水溶液を加え、この反応系につき、まずメチロール化反応に対する触媒量の影響をしらべたのち、その他の反

表-1 低乾 1 号酸性油組成⁵⁾
(赤外線分析による)

フェノール	19.36 (wt%)
o -クレゾール	15.93
m - "	17.60
p - "	22.78
キシレノール	21.87
m -クレゾール	43.5
p -クレゾール	56.5

応条件および処理方法を検討した。前報と同じく、特記しない限り“ p CDM の理論収率”は原料中の p -クレゾールに対する理論収率を意味する。その他の実験方法に関しても特記しない限り前報に準じた。取得した p CDM

中の p CDM-Na 含量は検体含水エタノール溶液として $N/25$ 塩酸によつて滴定 (指示薬：ブロムフェノールブルー) して求めた。

(3) 結果および考察

A. カセイソーダ触媒量とメチロール化反応

図-1 カセイソーダ量と反応系の pH

ル比を1から0.4付近に減じてもpHはあまり低下せず、それ以下では急激な低下を示している。

またカセイソーダ量による反応系中のホルマリンの減少状態ならびにpCDM（カセイソーダ量の多い場合はpCDM-Naの析出を伴う）の析出開始までの所要時間は図-2、図-3のようであった。すなわち上記のpHから予想されるように、メチロール化の進行はカセイソーダ量約0.4モルまで減じてもあまり不利の点は認められないが、それ以下ではなほだしく緩慢となり実用には適さないと認められた。また低いpHにおいては生成したメチロール基の縮合反応が、漸次優勢となる点においても不利である。

(ii) pCDMの生成量

直接法による場合のカセイソーダ触媒量とpCDMの収率との関係の概念を得るために、原料p-クレゾールとして純p-クレゾールの場合と、m-, p-クレゾール混合物(m/p=3/7)の場合につき、いずれもこれら1モルに対しホルムアルデヒド2.2モルに相当するホルマリンを一律に混合し、水冷しながら0.1~0.8モルのカセイソーダを飽和水溶液として徐々に加えたのち、20~30°Cで反応させ、途中で結晶核を適宜投入してpCDMの

図-2 カセイソーダ量と反応系のホルムアルデヒド減少速度

図-3 カセイソーダ量とpCDM (pCDM-Naをも含む) の析出開始時間

晶出を促進させた。なお沈殿量の増加が止つたと肉眼的に認められたときをもつて便宜的に反応の終点とした。そののち、同時に生成しているpCDM-Naの沈殿を溶解するに必要な水（カセイソーダ使用量について、生成したpCDM-Naの量を算出し、これに対して前報図-6に示した値を適用した）を加えて十分かくはんし、ろ別後さら

に少量の水で洗浄し、常温において放置乾燥後秤量した。その結果は図-4のようである。直接法における理論上の最大収率（以下限界理論収率と略記する）は、生成したpCDMのうち加えたカセイソーダに相当するだけがナトリウム塩として溶解して失われると考えると、図-4斜線で示す値となる。ただし水洗による損失およびフェノール類のo-メチロール化物数モルがカセイソーダ1モルと結合して錯陽イオンを形成することによる特殊な溶解性⁹⁾の影響などを無視してある。

図-4 カセイソーダ量と直接法によるpCDMの理論収率

これによれば純p-クレゾールを用いた場合の収率はほぼ限界理論収率に沿っており、カセイソーダの少ないほどよい（ただし限界理論収率との差は前記の諸影響が無視できないことによる）。しかし得られたpCDMの品質はカセイソーダ量0.4モルの場合が最もよく、白色微針状で、風乾物（水分<0.05%）の融点は125~128°C、pCDM-Na含量は0.07~0.14 wt%の高純度のものであつた。カセイソーダ量がさらに少ない場合には反応時間がきわめて長く、沈殿は黄カッ色無定形となり、縮合反応生成物が混在しているものと考えられ、溶剤による精製を必要とする状態であつた。これで明らかのように、カセイソーダ使用量はかなり減少させることができるがpCDMの生成速度と品質（縮合物の混入など）の点から一定の限度がある。またm-含量30%の調合試料を用いた場合については、カセイソーダ量0.4モル以下で収率に頭打ち状態が見られるが、これは、このm-, p-クレゾール混合物1モルに対する所要ホルムアルデヒド理論量が2.32モルであるのに対して、加えた量は2.2モルでやや少なかつたうえに、m-, p-クレゾールのメチロール化反応性は前者が隔段に大であり¹⁾、かつ

m -クレゾールはトリメチロール化物を生ずる可能性があるから、 p -クレゾールに関してはホルマリン不足の条件にあつたこと、および m -クレゾールメチロール化物の縮合反応によつて全体の品質が劣化するので、これを避けるために p -クレゾールのみの場合（カセイソーダ量 0.2 モル以下では約 20°C に 2~3 週間）よりも反応時間を短くした (30 hr/30°C + 45 hr/20°C) ことのため、触媒不足と相まつて p CDM の絶対生成量が少なかつたものと考えられる。それにもかかわらずカセイソーダ量 0.4 モル以上では m -クレゾールを含む場合の方がむしろ収率がややよい傾向が見られるが、この理由としては p CDM と m -クレゾールメチロール化物（以下 m CM と略記）の解離度を比較すると m CM の方がいく分大きいと考えられ^{2), 8)}、したがつて p CDM-Na より m CM-Na の方がより多く生成し、相対的に p CDM の収率が大きくなること、および m -含量によつて析出 p CDM の結晶状態が異なり、そのためにその溶解しやすさには差があつて同一水洗条件においても水洗損失量に差が生ずることなどが考えられる。ここで得られる p CDM は m -クレゾールに基因する不純物の混入が考えられたが、カセイソーダ量 0.4 モルの場合については、mp 124~127°C, p CDM-Na 含量 0.1~0.14 wt% で純度も高く、純 p -クレゾールから得たものと比較して結晶性の点でも遜色はなかつた。

以上の結果から、再結晶精製を必要としない高純度の p CDM を直接法によつて得ることができ、その場合カセイソーダ/クレゾール（モル比）は 0.4 が適当と認められた。

B. p CDM 製取方法としての直接法

(i) 操 作

以上のように、カセイソーダ触媒量を従来の半量以下

表-2 直接法操作行程

* m -含量 (%)	0	10	20	30	40	50
ホルマリン (30.4 wt%) 添加量 (g)	20.1	21.1	22.1	23.1	24.1	25.1

に減ずることによつて、 m -含量約 30% の原料についても良質の p CDM が約 50% の理論収率で得られ（等モルのカセイソーダを用いた場合は精製を必要とし、精製後の収率は約 60%）、しかも中和、溶剤再結晶などの操作を省くことができた。なおろ液中に含まれるクレゾール・ホルマリンのレゾール型縮合物は 2 官能基性の p -クレゾール分の減少によつて 3 官能基性の m -クレゾール分に富むため硬化能が大である。たとえば上記の m -含量 30% の原料を用いた場合、 p CDM 取得後のろ液を塩酸で中和し数分間煮沸するのみで餾（あめ）色の光沢ある熱可塑性樹脂（さらに加熱すると熱硬化する）を得ることができた。（これはクレゾールの全活性位置がメチロール化されたもののオキシベンジルエーテル型の結合を経由する硬化反応⁹⁾と考えられる）。したがつてこのろ液はそのままあるいは新たにフェノール類を追加し、各種フェノール樹脂の良好な原料として利用でき、 p CDM の収率がやや低い欠点も補いうる。 m -含量の小さい原料を用いた場合は、その m -含量に従い塩酸あるいは炭酸ガスを用いて、ろ液を中和することによつてさらに p CDM を回収することができる。この操作行程の系統図を表-2 に示す。

(ii) 反応物の水分

ろ過時における反応物の水分は p CDM の収率と品質とに大きく影響する。たとえば、 p -クレゾール 1 モル、ホルムアルデヒド (30.4 wt% 水溶液として 2.2 モル)、

表-3 直接法における水洗損失量をしらべる行程

結果、表-4 に示す値を得た。

すなわち反応物の水分が少ない場合、ろ過後の水洗のときの損失（表-4 の p CDM₂ で示す）が著しく大であり直接得られる p CDM₁ の収率ははなはだしく小さいが、水分を適度に調節することによつて水洗損失をほとんどなくすることができた。しかも水洗が容易になるため得られた結晶は良質であつた。この理由としては水分が少ない状態ではその系に対する p CDM の溶解度が大であること、あるいは系の粘度が高いために結晶の析出が不

表-4 表-3 の行程の各部分における
 p CDM の理論収率

反応系の水分 (wt%)	理 論 収 率 (%)		
	p CDM ₁	p CDM ₂	p CDM ₃
46	24.5	47.1	20.0
64	53.5	5.8	34.8
79	53.0	trace	42.0

完全となり、また口過が不十分となつて多量の母液が結晶中に保有され、これが共沈している p CDM-Na とともに水洗に際して、 p CDM を溶解する因子として働く⁶⁾ ことなどが考えられる。 m -クレゾールを含有する原料についても同様な傾向が認められた。以上の結果から、口液の利用および過剰の水による溶解損失を考慮して、水分の適量は約 70 wt% であると認められるが、反応速度を低下させないため、できるだけ水分の少ない状態で反応させたのち、反応物に対し 70% ないし等量の水を加え、必要に応じて結晶核を加えて放置し p CDM の析出完結後口過するのが適当である。

(iii) 反応および放置時間

m -含量 30% の調査試料を用い、表-2 の行程に従つて 30°C でそれぞれ 30, 50 および 70 hr 反応させたのち、水で 2 倍に希釈し、結晶核を投入し、15°C で種々の時間放置後口過水洗して乾燥し、その収量と品質（融点による）の差を比較した。図-5、表-5 はその結果を示す。ただし水洗は 30 cc の水を 2 回に分け、すべて同一条件で簡単に行つた。以上の結果から、反応時間 50~70 hr/30°C、放置時間 3~4 day/室温が適当と認められ、この範囲では放置時間の差は品質に有意義な差を与えなかつた。

放置中における反応物中のホルムアルデヒド減少量

図-5 反応および放置時間と p CDM の理論収率の関係

表-5 反応および放置時間と収率および融点

	反応時間 (hr/30°C)	放置時間 (hr/15°C)	p CDM の 理論収率 (%)	融 点 (°C)
30-1	30	24	31.5	124.5~125.0
-2	"	48	35.3	124.5
-3	"	89	43.5	124.5
50-1	50	26	41.4	123.5
-2	"	73	49.2	124.0
-3	"	120	52.0	123.5
70-1	70	49	48.5	123.5~124.0
-2	"	98	52.2	"
-3	"	122	52.3	124.0

は、放置による p CDM 収率の増加分に相当するホルムアルデヒド量よりもきわめて少なかつた。したがつてこの放置中に、 m CDM のメチロール基が互にオキシベンジル型の架橋を経てさらにメチレン結合に変化する際に放出されるホルムアルデヒドが p CDM の生成にあずかるのか、あるいはまた、何らかの因子によつて安定な過飽和状態におかれていて、長時間放置せねば析出が完結しないものと考えられる。

(iv) 直接法による p CDM の製取実験a) m -, p -クレゾール調査試料について

以上の結果に基づき、反応時間 70 hr/30°C、反応後水で 2 倍に希釈、放置時間 4 day/室温 (約 15°C) として、原料 p -クレゾール中の m -含量と p CDM の理論収率および融点の関係を求め図-6 に示した。一般に m -クレゾールを含むと (ときには純 p -クレゾールの場合にも) 所要の反応時間後も p CDM は晶出していないが、これに水を加えて結晶核を投入すると m -含量の小さいものか

図-6 直接法による場合の m -含量に対する p CDM の理論収率と融点の関係

結晶が析出する。結晶の状態は、*m*-含量の小さいものから順次には析出が急激で微細な結晶となり、やや粘性を示すが、*m*-含量 10~30% のものでは美しい針状ないしリン片状のさらさらした結晶となる。融点は *m*-含量に無関係に 124~127°C を示し、U-B 法によつて再結晶精製を行つて得たものに匹敵するが、収率は *m*-含量約 40 % から急に減少を始めるから、実質的に *p* CDM を収得しうる限度は *m*-含量約 50% であろう。

b) 低温タールの *m*-, *p*-クレゾール留分について

原料として低温タールの *m*-, *p*-クレゾール留分 [II-(1)] を用い、またこのなかの *m*-クレゾール以外の成分がすべて *p*-クレゾールであると仮定し、対照として *m/p* = 4/6 の調合試料を用いた結果を 表-6 に示す。またこの留分中に微量ながら含有される塩基性および中性油によつて *p* CDM の析出が阻害される場合を考慮し、これに精製処理* を施した処理油についても行つた。ただし、ホルマリンの使用量は原料の推定クレゾール組成から計算した理論量に対し 4.2 および 25% 過剰とし、反応時間 40 hr/30°C, 放置時間 3 day/室温とした。所要の反応時間後、処理油は水で希釈すると直ちに白濁してリン片状結晶を析出し始める。放置時間が短いと処理の有無によつて収率に大きな差が認められたが、十分長く放置するとその差はなくなる。明らかに前記処理によつて結晶析出を阻害する物質が除去されているものと考えられるが、赤外吸収スペクトルに明瞭な差異を認めることはできなかった。表-6 において、調合試料に比し、

表-6 *m*-, *p*-クレゾール留分からの
p CDM の収率

試 料	<i>p</i> -含量 (%)	ホルムアルデヒド/クレゾール (モル比)	<i>p</i> CDM 理論収率 (%)	
			放置日数	
			1	3
<i>m</i> -, <i>p</i> -留分	60	2.5	—	20.0
同 処 理 油	(推定)		—	21.3
調 合 試 料	60		—	33.6
<i>m</i> -, <i>p</i> -留分	60	3.0	11.7	19.4
同 処 理 油	(推定)		18.6	22.0
調 合 試 料	60		32.6	41.3

* *m*-, *p*-クレゾール留分 ($n_D^{18.8}=1.541$) 30 g を 20% カセイソーダ水溶液 70 cc に溶解して水蒸気蒸留を行い、250 cc 留出せしめたのち、釜残液を中和し、ベンゾール抽出により 21 g (効率 70%) の処理油 ($n_D^{18.8}=1.543$) を得た。留出水層からは同じくベンゾール抽出によつて 0.5 g (収率 1.5%) の悪臭ある不純物 ($n_D^{18.8}=1.527$) を得た。赤外線吸収スペクトルによれば、このものの成分は主としてトルイジンであることが認められた。

m-, *p*-留分および処理油からの収率がきわめて低く、反応条件が変則的ではあつたが、60% と指定した *p*-クレゾールに対する理論収率は約 20% であつた。これは理論段数 28~30 の精留塔によつては *m*-, *p*-クレゾールのみの混合物を分離することは困難で、ほかに *o*-クレゾール、キシレノールなどを含み、*p*-含量は 50% 以下であるためと考えられ、赤外線吸収スペクトルによれば、*m*-, *p*-留分中の *p*-含量は調合試料に比べて少ないことが明らかに認められた。

品質もいく分悪く、これをいか油に対し 8 wt% 添加し 200~240°C に加熱すると完全に反応し、しかも樹脂状物の生成は認められなかつた¹⁰⁾が、反応油の着色が著しい。したがつて、このような留分をそのまま原料として用いることは直接法を実施するうえに好ましくなく、*p*-含量を増すための何らかの処理を必要とする。

c) “クレゾール廃液” について タール酸性油から *p*-クレゾールを分離する方法として、これに適量のホルマリンを加え、反応性の強い *m*-クレゾールおよびキシレノールを酸触媒の存在で選択的に反応させ (以下 “ノボラック処理” と略記する) その後水蒸気蒸留または溶剤抽出によつて未反応油を取り出し、これを精留して *m*-含量の少ない *p*-クレゾール留分を得ることは Scheiber¹¹⁾ によつて述べられており、また Weigner¹²⁾ および当桑田研究室においても認められている。

表-7 クレゾール廃液の分留結果

留分	塔頂温度 °C/760 mmHg	留出量 vol%	備 考
1	178~179	15.9	フェノール 結晶
2	179~195	5.0	<i>o</i> -クレゾールが主体
3	195~197	11.8	<i>p</i> -クレゾール 結晶 融点 18.5°C
4	197~198	5.3	<i>p</i> -クレゾールが主体、蒸 留困難となる
残さ	198~ 釜温 269°C	62.0	きわめて粘稠なピッチ様 物質

本実験ではこの種の処理油である “クレゾール廃液” [II-(1)] を用い、*m*-, *p*-クレゾール留分取得の場合と同様に脱水および白土処理を行つたのち、前述の装置を用いて精留した。その分留結果を表-7 に示す。留分-3 の純度は鶴田の融点法¹³⁾ によると 78% であつた。留分-4 は水冷し結晶核を加えても晶出せず、純度は 60% 以下と推定され、また残留物は水蒸気蒸留に際して留出したフ

表-8 クレゾール廃液の *p*-クレ
ゾール留分からの *p* CDM
の収率

原 料	<i>p</i> -含量 (%)	<i>p</i> CDM の理論収率 (%)
留分-3	78	61.5
<i>p</i> -クレゾール	100	54.5

エノール類メチロ
ール化物の熱縮合
物であると考えら
れる。この留分-3
を用い前記の方法
に従つて求めた
p CDM の収率は

表-8 に示す。これによれば、留分からの p CDM の理論収率は約 62% (この値はやや過大と思われるが、融点法による p -含量の測定値によるものと考えられる) で、純 p -クレゾールを用いた場合よりもよい結果が得られており前記 (II-(3)-A(ii)) の結果と符合する。なおこのロ液中に残存する m CM と p CDM のモル比は 43:57 となつてはいるはずであるから、ロ液は炭酸ガス中和によつて更に p CDM を回収し得るものと考えられる。本実験に使つたクレゾール廃液からは、純度約 78% の p -クレゾールが約 12 Vol% 得られたのみであつたが、“ノボラック処理”に関する今後の研究によつてこの値がさらに改善されるならば、この方法はきわめて有望である。

III. 結 言

(1) 前報に引き続き 2,6-ジメチロール- p -クレゾール(p CDM) の工業的製法に関して検討を行い、触媒であるカセイソーダの使用量について、従来原料 p -クレゾール 1 モルに対し等モル以上用いていたのを 0.4 モルに減らすことができた。これによりメチロール化反応物中に析出した p CDM を直接ロ過し、水洗のみによつて良質の p CDM を比較的好収率で得ることができ、さらに m -、 p -クレゾール混合物を原料とする場合についてもこれが適用されることを認めた。(この方法を直接法と呼ぶ)。

(2) 直接法の反応条件としては、原料 p -クレゾール 1 モルに対し、理論量の 10% 過剰に相当するホルマリンおよび 0.4 モルのカセイソーダ(飽和水溶液として)を加えて 30°C で 50~70 hr 反応させ、しかる後 p CDM の析出を完結させるために、反応物に等量の水を加えて希釈し、必要に応じて結晶核を加え、室温(約 15°C)に 3~4 day 放置する。

(3) 種々の原料に対して直接法を実施した結果

(i) m -、 p -クレゾール混合試料に関しては、 p CDM の理論収率は m -含量 0 ないし約 40% においてそれぞれ約 55 ないし 45% であつた。 m -含量が増すと収率は急激に低下を始め、たとえば m -含量約 50% では約 35% となり、U-B 法の改良法によつた場合の収率約 50% よりも劣る。ただし得られた p CDM の品質は m -含量に無関係にはほぼ一定で、精製を必要とせず、U-B 法によつて製取し再結晶を行つたものに匹敵した。このように直接法では結晶の析出速度が緩慢であるために、U-B 法のように中和によつて急激に析出したものよりも品質がすぐれている。

(ii) 低温タールの m -、 p -クレゾール留分に関しては p CDM の理論収率は、Raschig 法によつて測定した m -クレゾール以外の成分がすべて p -クレゾールであると仮定すると約 20% であつた。これは理論段数約 30

の精留塔によつては m -、 p -クレゾールのみの分離はむずかしく不純物の混入によつて p -含量は 50% 以下であつたためと考えられる。

(iii) クレゾール廃液に関しては、これを精留して純度約 78% の p -クレゾール留分を採り、これから約 60% の理論収率で p CDM を得た。この値は純 p -クレゾールを用いた場合の値約 55% よりよかつた。

(4) 前報と本報を総合し、U-B 法の改良法により中和に塩酸を用いた場合 (M_1)、同様にして中和に炭酸ガスを用いた場合 (M_2) および直接法によつた場合 (M_3) について比較検討すると、最大の収率を得るためには、 M_1 の方法がまさるが、 m -含量が約 25% 以上の原料に対しては精製その他の諸操作の面で M_2 の方法が有利となる。さらに生産コストの面も考慮するとむしろ M_3 の方がすぐれ、この方法による収率がわずかに低いことは操作の簡単なこと、消耗薬品類の少ないことなどで補うことができる。しかし低温タール m -、 p -留分のように、 m -含量が約 50% を越える原料については直接法は著しく不利で、むしろ M_2 の方法が有利である。

実際的には、高能率精留塔を用い低温タール酸性油から直接 m -、 p -留分を取得し、これを M_2 の方法で処理するよりも、 p CDM 製取に際してのロ液の利用がフェノール樹脂工業と直結しうる以上、低温タール酸性油にまづノボラック処理を施してクレゾール廃液を採り、これを精留して得られる高純度の p -クレゾール留分に M_3 の方法を適用するのが有利であろうと考えられる。

本研究において赤外線吸収スペクトル撮影は東大工、田中誠之氏および日本石油 K. K. 中央技研、鹿島実氏の御好意によつて行われたことを記して厚く謝意を表する。

文 献

- 1) F. Ullmann *et al.*, *Ber.*, **42**, 2540 (1909)
- 2) 御園生 ほか、本誌 **6** 325 (1957)
- 3) Hultzsch, “*Chemie der Phenol-Harze*”, p.21; Springer-Verlag (1950); 江波ほか、工化, **59**, 80 (1956)
- 4) Raschig, *Ang. Chem.*, **13**, 759 (1900)
- 5) 宇部興産株式会社研究室私信
- 6) J.F. Ehlers, *Kolloid-Z.*, **130**, 161, 165 (1953); *C.A.*, **47**, 7361^a (1953)
- 7) M.M. Sprung, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 334 (1941)
- 8) G.R. Sprengling *et al.*, *ibid.*, **75**, 5709 (1953)
- 9) A. Zinke *et al.*, *J. Prakt. Chem.*, **152**, 126 (1939)
- 10) 御園生 ほか、本誌, **5**, 275 (1956)
- 11) Scheiber, “*Chemie und Technologie der künstlichen Harze*” p.485 Stuttgart (1943)
- 12) J.A. Weigner *et al.*, *Chem. Průmysl.*, **6**, 221 (1956); *C.A.*, **50**, 17528^a (1956)
- 13) 鶴田、工化, **39**, 145 (1936)
- 14) 明和化成株式会社研究室私信