ジイソブチレンのフェノールへの分解アルキル化反応*

小松洋二** 古川靖大** 横川 晃** 福木崇之**

Destructive Alkylation of Phenol with Diisobutylene*

by Youji Komatsu**, Yasuhiro Furukawa**, Akira Yokogawa** and Takayuki Fukugi**

Summary: 4-*t*-Butyl phenol (4-TBP) was synthesized from diisobutylene (DIB) and phenol (PhOH) using aluminum chloride as catalyst, and this reaction steps were discussed.

The conditions of the reaction were as follows: temperature 120°C, DIB/PhOH mole ratio 0.4, reaction time 1 hr, and aluminum chloride 5 wt% (based on feed PhOH). The yield of 4-TBP was 96.3% (based on feed DIB) and 62% (based on feed PhOH) and other alkyl phenol content was 1.8%.

The reaction was consecutive, in which *t*-octyl-phenol (TOP) was first formed from DIB and PhOH, and then *t*-butyl phenol (TBP) was produced through the reaction of TOP and PhOH, where the reaction of TOP and PhOH was a rate determining step. The result of the alkylation of PhOH with DIB could be expressed by the 1st order rate equation in terms of DIB concentration, and the activation energy was calculated to be 20.2 kcal/mole. In the reaction of TOP and PhOH, the rate was proportional to the 1st order with respect to the concentration of TOP.

1 緒 言

ジイソブチレン (DIB) は硫酸^{1)~6)}, 塩化アルミニウム^{7)~9)}, 三フッ化ホウ素^{10)~12)}, など^{13)~16)}のアルキル化触媒の存在下フェノール (PhOH) に付加し, 4-*t*-オクチルフェノール (4-TOP) をおもに生成し²⁰⁾, 反応条件が過酷になれば^{7), 17)} 4-*t*-ブチルフェノール (4-TBP) を生成し, 同時に若干のジアルキルフェノールが得られることが知られている。しかしながら, 4-TBP の含有率が少なくまた DIB と PhOH とから *t*-ブチルフェノール (TBP) が生成する反応機構⁹⁾ についてはあまり検討されていなかった。

本報においては, 塩化アルミニウムを触媒とし, DIB と PhOH とから, 副生ジアルキルフェノールが少なく, 4-TBP を好収率で得る反応条件を明らかにし, この反応条件での反応機構について二, 三の知見を得たので報告する。

2 試料ならびに実験方法

2.1 試 料

フェノール: 試薬一級品を蒸留し沸点 182.0~183.0°C の留分を用いた。m.p. 39.7~40.7°C, ガスクロマトグラフ (固定相, シリコン高真空グリース 20 wt/クロモソープ 80 wt, 2 m; 分析温度 180°C) にてアルキルフェノール, DIB を含有せず。

ジイソブチレン: 丸善石油 (株) 製ジイソブチレン-トリイソブチレン混合物を蒸留し, 沸点 102.0~103.8°C の留分を得たのち, これを金属ナトリウムで脱水し, 金属ナトリウムを蒸留がまに入れて再度蒸留し, 沸点 102.0~102.8°C の留分を得た。 d_4^{20} 0.7154, n_D^{20} 1.4122

* 昭和 39 年 11 月 27 日受理

** 丸善石油株式会社中央研究所千葉分室 (千葉市小仲台町 824)
Chiba Office, Research Center, Maruzen Oil Co., Ltd. (824,
Konakadai-cho, Chiba)

4-*t*-オクチルフェノール: 丸善石油 (株) 製, m.p. 80.3~83.0°C

塩化アルミニウム: 試薬一級品を乳鉢で細粉化したものをそのまま用いた。

2.2 実験方法

2.2.4 ジイソブチレンとフェノールとから 4-*t*-ブチルフェノールの合成

温度計, 還流冷却器, 滴下漏斗, かくはん機のある 1 l 型四ツ口フラスコに PhOH 188 g (2 mol), 塩化アルミニウム 10 g を溶解し, 湯浴中で激しくかくはんしながら DIB 89.8 g (0.80 mol) を滴下する。DIB の滴下中の温度が 120°C になるように湯浴を加減し, DIB の添加終了後さらに 120°C で 1 hr かくはんを続ける。反応終了後水 200 g で加水分解し油層をさらに水洗し, 飽和炭酸ソーダ水溶液を加えて微アルカリ性として分析に供する。反応生成物の分析はガスクロマトグラフを用い (固定相: シリコン高真空グリース 20 wt/クロモソープ 80 wt 2 m, 分析温度: 180°C), PhOH, 2-*t*-ブチルフェノール (2-TBP), 2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール (2,4-DTBP), 4-TBP, 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール (2,6-DTBP), 2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール (2,4,6-TBP), 2-*t*-オクチルフェノール (2-TOP), 4-TOP, ブチルオクチルフェノール (BOP), DIB をそれぞれ定量し, 水含有率をカルファイッシャー法で, また反応生成物洗浄水中の PhOH は, KBrO₃ を用いる常法によってそれぞれ定量する。

2.2.2 ジイソブチレンとフェノールの反応 (フェノールのアルキル化反応)

温度計を付した三角フラスコに精ヒョウした塩化アルミニウム約 1.5 g, PhOH 約 35 g (0.37 mol) を加えて溶解し, 所定の温度より約 10°C 低い温度に保ち, 精ヒョウした DIB 約 15 g (0.13 mol) をできるだけ短時間に投入し所定の温度で, 所

定時間激しく三角フラスコを振とうしながら反応を行なう。激しい発熱反応のため、反応温度の調節は $\pm 1.5^\circ\text{C}$ の間で行なわれる。所定の反応時間が経過したのち、反応液に約 5 wt% の塩酸水溶液 30 cc を手早く加え、加水分解し、さらに水洗を二度行ない、反応生成物の分析を 2.2.1 と同じ手順で行なう。

2.2.3 4-*t*-オクチルフェノールとフェノールとの反応(4-*t*-オクチルフェノールの異性化反応)

温度計、かくはん機を付した 500 ml 型セパラブルフラスコに PhOH 141.2 g (1.500 mol), 4-TOP 206.1 g (1.00 mol) を混合し激しくかくはんしながら 120°C で塩化アルミニウム 11.8 g をできるだけ短時間に添加する。添加後温度 120°C でかくはんを続け所定時間ごとにピペットで試料をフラスコから採取する。採取した反応生成物はただちに 15% 塩酸水溶液で加水分解し、油層は無水炭酸ソーダで脱水ののち分析試料とする。油層中の水分、洗浄水中の PhOH は 2.2.1 記載の方法で定量する。

2.2.4 ジイソブチレンとフェノールとの反応

PhOH 141.2 g (1.500 mol), 塩化アルミニウム 7.1 g (0.053 mol) を 500 ml 型四ツ口フラスコに取り加熱溶解したのち、激しくかくはんしながら液温を 115°C まで上昇させる。液温が 115°C になったら DIB 67.2 g (0.5989 mol) をできるだけ短時間に投入する。液温が上昇するので温度が 120°C になるように冷却する。DIB 投入ののちかくはんを続け、5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min 後に DIB 投入口からピペットで試料を採取する。採取した反応生成物は、ただちに 15% 塩酸水溶液で加水分解し、水洗後無水炭酸ソーダで脱水し油層は 2.2.1 記載の方法により組成分析を、洗浄水中の PhOH の定量、油層中の水分含有率はそれぞれ KBrO₃ 法、カールフィッシャー法によって行なう。

3 実験結果ならびに考察

3.1 ジイソブチレンとフェノールとから 4-*t*-ブチルフェノールの合成

PhOH と DIB は、硫酸、フッ化水素、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素等の存在下 4-TOP, 4-TBP, ジアルキルフェノールの混合物を生成することが知られており、一般に反応条件が過酷になれば 4-TOP の含有率は減少し、4-TBP あるいはジアルキルフェノールの含有率が増加する。たとえば塩化アルミニウムを触媒とした場合⁷⁾、反応温度 80°C , DIB/PhOH モル比 1.0, 反応時間 3 hr で、触媒として用いられる塩化アルミニウムの量が原料 PhOH に対し 65 wt% までの場合、4-TBP は生成せず、65 wt%, 85 wt% で 4-TBP を 15.1%, 74.5% (対原料 PhOH) の収率で 4-TBP が得られると報告されている。

本報においては 2.2.1 記載の方法により塩化アルミニウムを原料に対しわずか 5 wt% で、4-TBP が原料 PhOH, および DIB に対しそれぞれ 62%, 96.3% の収率で得られることに成功した。またこのときの反応生成物中の 4-TBP 以外の全アルキルフェノール含有率は 1.8% 程度であり、蒸留その他の方法により容易に除去することのできる程度であった (表 1)。

3.2 ジイソブチレンとフェノールとから *t*-ブチルフェノールを生成する反応過程

表 1 ジイソブチレンとフェノールとから 4-*t*-ブチルフェノールの合成結果

反応条件	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	119~121
	反応時間 (hr)	1.0
	DIB/PhOH モル比	0.4
	塩化アルミニウム (wt% 対 PhOH)	5.0
反応生成物組成	DIB (mol%)	0.0
	PhOH	41.2
	2-TBP	1.4
	4-TBP	57.0
	2,4-DTBP	0.0
	2-TOP	0.0
	4-TOP	0.4
	その他	0.0
収率	4-TBP (対原料 PhOH)	62.0
	(対原料 DIB)	96.3

3.1 で述べたように、塩化アルミニウムの存在下、DIB と PhOH とは 4-TBP をおもに生成し、4-TBP 以外のアルキルフェノールはわずか数%しか含有されていなかった。そこで DIB と PhOH との反応が、式 (1), (2) で示される逐次反応であると仮定し、式 (1), (2) のおのおのの速度式を求め全反応経過を、これらを用いて求まる値 (反応生成物組成) と、DIB と PhOH との反応を行なって求まる実測組成とを比較して推定した。

3.2.1 ジイソブチレンとフェノールとの反応 (フェノールのアルキル化反応)

表 1 に示される反応条件では反応がきわめて激しく行なわれるため、反応生成物組成の経時変化を追跡しジイソブチレンの減少速度を求めることができない。そこで式 (1) だけの反応が行なわれている条件 (2.2.2, 表 2) で反応を行ない、ここで得られた値から反応温度 120°C での速度を推定した。

表 2 は反応温度 50, 60, 70°C での反応生成物組成である。この結果より各温度における DIB の減少速度が DIB の濃度の 1 次に比例すると考えると、図 1 のような直線関係が得られた。またここで得た各温度での見かけの速度定数と温度 ($1/T$) との関係 (図 2) から DIB の見かけの減少速度定数 (k_1) はアレニウス式

$$k_1 = (8.71 \times 10^{12}) e^{-\frac{20,2 \times 10^3}{RT}} \quad (\text{min}^{-1})$$

で表わされる。この関係から温度 120°C での k_1 は $51.2 (\text{min}^{-1})$ となる。この値から DIB の減少速度は、温度 120°C ではきわめて早いことがうかがわれる。

3.2.2 4-*t*-オクチルフェノールとフェノールとの反応 (*t*-オクチルフェノールの異性化反応)

2.2.3 記載の方法にしたがって 4-TOP と PhOH とが塩化

表2 ジイソブチレンによるフェノールのアルキル化

実験番号	反 応 条 件					反 応 生 成 物					
	反応温度 (°C)	反応時間 (min)	原 料 (mol)			生成物重量 (g)	生 成 物 組 成 (mol%)				
			PhOH	DIB	塩化アルミニウム		DIB	PhOH	<i>o</i> -OP	<i>p</i> -OP	その他
1	47.5	2.0	0.3141	0.1256	0.0117	43.6	22.0	73.0	1.0	3.0	1.0
2		4.0	0.3475	0.1390	0.0129	47.5	19.7	72.7	1.6	4.7	1.3
3		6.0	0.3547	0.1416	0.0132	48.5	16.5	73.5	2.0	6.0	2.0
4		10.0	0.3750	0.1496	0.0139	51.2	11.5	69.0	3.8	12.7	3.0
12	58.5	1.0	0.3840	0.1541	0.0143	53.4	22.0	70.0	1.0	5.0	2.0
7		2.0	0.3980	0.1595	0.0148	51.8	16.0	70.3	2.2	9.1	2.4
8		2.0	0.3870	0.1550	0.0144	56.2	18.0	69.0	3.0	8.0	2.0
9		4.0	0.3710	0.1488	0.0138	50.8	10.0	68.0	4.0	14.0	4.0
10		6.0	0.3576	0.1435	0.0133	49.3	1.8	66.6	2.6	29.0	0.0
11		10.0	0.3547	0.1416	0.0132	47.8	0.0	57.0	1.0	42.0	0.0
19	70.0	1.0	0.3971	0.1585	0.0147	54.1	14.4	72.2	2.3	8.5	2.6
15		2.0	0.3830	0.1532	0.0142	53.0	2.0	63.0	3.0	31.0	1.0
16		2.0	0.3475	0.1390	0.0129	47.8	5.0	67.0	4.0	20.0	4.0
18		2.0	0.3628	0.1452	0.0135	50.0	2.3	66.3	3.9	24.4	3.1
21		3.0	0.3475	0.1390	0.0129	46.8	1.0	60.0	2.0	37.0	0.0
22		4.0	0.3620	0.1453	0.0134	50.2	0.5	57.6	2.0	39.9	0.0

表3 4-*t*-オクチルフェノールとフェノールとの反応 (4-*t*-オクチルフェノールの異性化)

実 験 番 号		26-5	29-5	29-10	32-10	29-15	32-15	29-20	35-20	32-25	35-25	29-30	35-30
反 応 条 件	温 度 (°C)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	時 間 (min)	5	5	10	10	15	15	20	20	25	25	30	30
	PhOH (mol/l)	4.295	4.295	4.295	4.296	4.295	4.296	4.295	4.294	4.296	4.294	4.295	4.294
	4-TOP (mol/l)	2.860	2.860	2.860	2.860	2.860	2.860	2.860	2.860	2.860	2.860	2.860	2.860
	塩化アルミニウム (mol/l)	0.252	0.252	0.252	0.253	0.252	0.253	0.252	0.253	0.253	0.253	0.252	0.253
反 応 生 成 物	組 成 (mol/l)												
	DIB	0.070	0.050	0.070	0.050	0.061	0.053	0.044	0.079	0.053	0.070	0.053	0.078
	PhOH	4.187	3.559	3.401	3.254	3.337	3.211	3.198	3.123	2.985	3.002	2.910	2.931
	2-TBP	0.033	0.031	0.046	0.020	0.052	0.047	0.065	0.052	0.027	0.052	0.027	0.052
	4-TBP	0.662	1.035	1.723	1.480	2.101	1.911	2.702	2.281	2.406	2.542	2.923	2.740
	2,4 DTBP	0.000	0.005	0.015	0.009	0.033	0.019	0.043	0.033	0.038	0.038	0.058	0.043
	2,6 DTBP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.005	0.000	0.005
	2-TOP	0.019	0.018	0.015	0.024	0.010	0.015	0.019	0.024	0.015	0.019	0.015	0.015
	4-TOP	2.344	1.938	1.633	1.931	1.307	1.574	0.953	1.288	1.274	1.145	0.878	1.032
	BOP	0.000	0.148	0.215	0.195	0.275	0.233	0.240	0.232	0.258	0.248	0.286	0.241
	全 TOP 残存率	0.827	0.736	0.651	0.752	0.557	0.637	0.423	0.540	0.541	0.493	0.412	0.450

図1 ジイソブチレンの残存率と反応時間との関係

図2 ジイソブチレンのフェノールへのアルキル化速度定数 (k_1) と反応温度との関係

図3 4-TOP と PhOH との反応率と、反応時間との関係

表 4 ジイソプチレンとフェノールとの反応

実験番号	33-5	36-5	33-10	33-15	33-20	34-20	33-25	34-25	33-30	34-30
反応条件										
温度 (°C)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
時間 (min)	5	5	10	15	20	20	25	25	30	30
DIB (mol)	0.5989	"	"	"	"	"	"	"	"	"
PhOH (mol)	1.500	"	"	"	"	"	"	"	"	"
AlCl ₃ (mol)	0.0532	"	"	"	"	"	"	"	"	"
反応生成物										
組成 (mol%)										
DIB	0.8	0.9	0.6	1.1	1.0	0.9	1.1	0.7	1.2	0.4
PhOH	45.7	51.0	47.2	43.8	42.4	40.0	41.3	38.5	40.6	38.4
2-TBP	0.6	0.4	0.5	0.8	0.6	0.8	0.7	0.8	0.5	0.8
4-TBP	19.5	10.6	24.6	33.2	36.8	38.6	40.4	40.9	41.3	44.5
2,4DTBP	0.1	0.0	0.3	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7
2,6DTBP	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1
2-OP	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
4-OP	29.6	34.5	22.6	17.3	14.9	14.8	11.6	13.4	11.5	10.5
BOP	3.3	2.2	3.8	2.9	3.3	4.1	3.8	4.8	4.0	4.4
収率 (mol%)										
対イソプチレン	106.4	104.5	100.6	98.4	98.1	101.2	97.3	102.0	98.1	98.7
対 PhOH	91.9	92.8	96.4	95.7	95.8	94.3	96.2	98.9	95.8	95.5

アルミニウムの存在下, 温度 120°C での反応速度を測定した (表 3, 図 3)。その結果, 行なった実験条件での TOP の減少速度は TOP の濃度の 1 次比例し (図 3), 見かけの速度定数 (k_2) は 0.0299 min^{-1} であった。

このように行なった実験条件 (温度 120°C) での TOP の減少速度は DIB の減少速度より小さいので, もし DIB と PhOH とから 4-TBP が式 (1), (2) で示される反応経路によって生成するものと考えれば, 式 (2) が律速段階となるものと見られる。

3.2.3 ジイソプチレンとフェノールとの反応による *t*-ブチルフェノールの生成

2.2.4 記載の方法にしたがって塩化アルミニウムの存在下反応温度 120°C で DIB と PhOH とを反応させ反応生成物の経時変化を調べた (表 4)。さらにこの結果と 3.2.1, 3.2.2 で得た速度定数 (k_1, k_2) を用いて, TBP の生成が式 (1), (2) で示される経路で進行するとして, TOP および TBP の反応系中の濃度 (C_O, C_B) を計算した結果とを比較し (図 4), 反応経路を推定した。

すなわち, TBP の生成が式 (1), (2) で示される逐次反応であり, おおのこの反応が 3.2.1, 3.2.2 で記したように進行するものとすれば, TOP, TBP の濃度 (C_O, C_B) はそれぞれ

$$C_O = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_D^0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

$$C_B = 2C_D^0 \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad (4)$$

ただし C_D^0 : DIB の初濃度 (mol/l)

k_1, k_2 : 式 (1), (2) の速度定数 (min^{-1})

t : 時間 (min)

で与えられる²¹⁾。3.2.1, 3.2.2 で得た k_1, k_2 と 2.2.4 記載の実験での DIB の初濃度 (C_D^0) とを式 (3), (4) に代入して各時間ごとの TBP, TOP の濃度を計算した値と, 2.2.4 記載の実験の結果得られた各反応時間での TBP, TOP の濃度とを比較した結果, 図 4 に示されるように計算値と測定値とはほぼ同じ値を示した。また DIB と PhOH との反応生成物組成からは, 反応時間の経過にしたがってまず TOP が生成し, TBP は時

図 4 ジイソプチレンとフェノールとの反応生成物組成の計算値と実測値との比較

間の経過とともに漸次増加し, オレフィン重合物もほとんど生成していないことがわかる。したがって DIB と PhOH との反応において, 添加した DIB が塩化アルミニウムによりまず分解され, イソプチレンとなりこれがフェノールにアルキル化して TBP を生成する反応が起っていると, ほとんど無視することのできる程度であろうと考えられる。

以上のように, 2.2.1 記載の実験条件, すなわち, DIB を塩化アルミニウムの存在下反応温度 120°C で PhOH と反応させると, まず速い速度で DIB の PhOH へのアルキル化 (TOP の生成) が起り, 次にここで生成した TOP は共存する PhOH と反応して TBP を生成する。TOP と PhOH とから TBP を生成する速度は, DIB と PhOH とから TOP を生成する速度より遅い。それゆえ DIB と PhOH とから TBP を本実験のような条件下で得る場合, TOP と PhOH との反応が律速段階となる。

4 総 括

(1) DIB と PhOH とを温度 120°C, DIB/PhOH モル比 0.4, 塩化アルミニウム触媒 5wt% (対原料 PhOH), 反応時

間 1 hr で、4-TBP 収率 96.3% (対原料 DIB), 62.0% (対原料 PhOH), 反応生成物中の 4-TBP 以外のアルキルフェノール含有率 1.8% で 4-TBP を得た。

(2) PhOH と DIB との TOP への反応速度を温度 50, 60, 70°C でそれぞれ測定し、PhOH 過剰の状態において、DIB の減少速度は DIB 濃度に 1 次の反応であることを認め、速度定数 k_1 は

$$k_1 = (8.71 \times 10^{12}) e^{-\left(\frac{20,2 \times 10^3}{RT}\right)} \quad (\text{min}^{-1})$$

で示されることを知った。

(3) 4-TOP と PhOH とから塩化アルミニウムを触媒とし、PhOH 過剰の状態、反応温度 120°C で TOP の減少速度は TOP 濃度に 1 次の反応として整理され、速度定数 (k_2) は 0.0299 (min⁻¹) であることを決定した。

(4), (2), (3) の結果ならびに、DIB と PhOH との反応生成物組成から (1) での反応経路は、DIB と PhOH とからまず TOP を生成し、つぎに TBP になる逐次反応であり、TOP から TBP 生成の反応が律速段階であることがわかった。

終りにのぞみ、本研究の公表に当り、種々御指導を賜った京都大学後藤良造教授、本研究の公表を許可された会社当局、実験実施に当り、御指導、御協力賜った長谷川浩、嶋健治、小薮敏の諸氏に深謝する。

引用文献

- 1) Bann, B., Thrower, R.D., *Chem. Abst.*, **50**, 1540 (1956).
- 2) Fearey, J.E. (Imperial Chemical Industries Ltd.), *Brit.* **630,478**, Oct. 14 (1949); *Chem. Abst.*, **44**, 4503 (1950).
- 3) Ipatieff, V.N., Pines, H., Friedman, B.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2495 (1938).
- 4) Kyrides, L.P. (Monsanto Chemical Co.), U.S. 2,189,805,

- Feb. 13 (1940); *Chem. Abst.*, **34**, 4078 (1940).
- 5) Monsanto Chemical Co., *Brit.* **452,335**, Aug. 20 (1936).
- 6) Voicu, O., Popescu, F., *Chem. Abst.*, **54**, 19556 (1960); *Acad. rep. populare Romine, studii cercetări chim.*, **17**, 587 (1959).
- 7) Ostroumova, L.E., Meshcheryakova, Z.M., Bondarevskaya, I.I., *Chem. Abst.*, **55**, 433 (1961); *Lakokrasochnye Materialy i ikh Primenenie*, 1960, (2), 16.
- 8) Smith, A.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 899 (1937).
- 9) Smith, A.R., Rodden, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2353 (1937).
- 10) Kitchen, L.J. (Firestone Tire & Rubber Co.), U.S. 2,445,735, July 20 (1956); *Chem. Abst.*, **42**, 8212 (1948).
- 11) Peter, T.J. (Esso Research & Eng. Co.), U.S. 2,739,172, Mar. 20 (1956); *Chem. Abst.*, **50**, 15586 (1956).
- 12) Topotiev, A.V., Tumerman, B.M., *Chem. Abst.*, **53**, 18896 (1959); *Trudy Moskov. Neft. Inst. im I.M. Gubkina*, 1958, (23), 9.
- 13) Bakelite Ltd., *Brit.* **560,908**, Apr. 26 (1944); *Chem. Abst.*, **40**, 4081 (1946).
- 14) Bryner, F. (Dow Chemical Co.), U.S. 2,726,270, Dec. 6 (1955); *Chem. Abst.*, **50**, 12110 (1956).
- 15) Foote, J.K. (Calif. Research Corp.), U.S. 2,732,408, Jan. 24 (1955); *Chem. Abst.*, **50**, 12110 (1956).
- 16) Isagulyants, V.I., Iranov, G.A., *Chem. Abst.*, **57**, 14981 (1962); *Prisadki Maslam i Toplivam, Tr. Nauchn-Tekhn. Sovesh.*, 1960, 133.
- 17) Loev, B., Masseugale, J.T., *J. Org. Chem.*, **22**, 988 (1957).
- 18) Simons, J.H., Archer, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 451 (1940).
- 19) Windward, A., Wilks, G.N. (Esso Research & Eng. Co.), *Brit.* **877,356**, Sept. 13 (1961); *Chem. Abst.*, **57**, 1187 (1962).
- 20) Niederl, J.B., *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1269 (1938).
- 21) たとえば Haugen, O.A., Watson, K.M., "Chemical Process Principles", part 3, Kinetics and Catalysis, 829 (1955) John Wiley & Sons, Inc., London

国内ニュース

わが国初の粉末成型法、三井石油化学が開発 三井石油化学は低圧ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ポリスチレンなど熱可塑性樹脂の粉末成型法の加工技術「ハヤシプロセス」の開発に成功、工業化の見通しを得たので、同特許およびノウハウの非独占的実施権を加工メーカーに譲渡すると発表した。この粉末成型法は大阪在住の林末三郎氏が確立した特許「金型にポリエチレンを付着させてハク離し成型品を得る方法」を三井石油化学が購入、同社岩国研究所でさらに研究を加え工業化のノウハウを確立したもので、日本特許(第 275848 号)は三井石油化学がもっている。

ハヤシプロセスは比較的簡単な設備を用いて各種成型品を経済的に成型する方法で、特に射出成型、中空成型などでは寸法上成型困難な大型容器類を成型するのに適している。すなわち大型成型品の金型は普通 500 万～600 万円を必要とするのに対し、ハヤシプロセスだとわずか 7 万～8 万円くらいでよい。したがって少量生産の場合には最も適しており、試供品の作成には経済的なメリットが非常に大きい。また大型成型品を射出成型機または中空成型機で成型する場合、その成型機が 2,000 万～3,000 万円を必要とするのに対し、700 万～800 万円の設備費で経済的に成型す

ることができるというわが国では最初の注目すべき加工技術である。(週刊化学 12/14)

石化協調懇初会合開かれる 通産省、石油化学工業界は 12 月 21 日、東京・虎ノ門の石油化学工業協会で「石油化学協調懇談会」の初会合を開き、その席上伊藤通産省軽工業局長が石油化学工業の現状について説明した。実質的な論議は、明年 1 月 14 日に開く第 2 回懇談会からになる。この懇談会は政府、民間協調方式の拠点となるもので当面は、現在通産省に申請中のナフサ分解センターの新増設についての基本的な方向や認可の基準などについて検討し、2 月中旬までに結論をまとめる方針である。

なお懸案の三井グループ(三井化学、東洋高圧、ゼネラル石油)と関西経済開発連合(宇部興産、積水化学など 10 社)が大阪府下堺地区に設立を予定していた石油化学コンビナートとの一本化問題は大幅で両グループの折合いがつき、今週中にも通産省に正式申請する運びとなったが、①高圧ポリエチレンなど誘導品の生産について両グループの調整がまだついていない、②両グループだけでなく業界全体の製品別生産量を調整する必要がある、③いずれにしても協調懇談会の結論を待たねばならない——などから正式認可は 2 月中旬以後に持ち越されることになった。

(日本経済 12/22)