汎用高分子工業の製造プロセスの 進歩と環境問題

山口 興 治*

1. はじめに

1960年代の日本経済の高度成長の下で、石油化学工業は目覚ましい発展を遂げた。石油化学工業の発展の主役としての汎用高分子工業では、Ziegler-Natta触媒の発明に続く種々の新しい有機金属系触媒による新しいポリマーの工業化を行ないつつ、規模の大型化による経済の効率化を主目的とした製造プロセスの変遷が行なわれてきた。この間の代表的な汎用高分子の生産量の増加は著しく、統計資料¹⁾にみられるように、60年代の生産量の変化は驚異的である。

このような工業の巨大化に伴って、これらの工業に起因する環境汚染(公害)が最大の社会問題となり、石油危機以来の資源問題(原料価格の上昇)とともに、公害防止コストが製造プロセスの経済性に大きな影響をもたらすようになってきた。各企業はそれぞれの製造プロセスから排出される環境汚染物質に対する公害防止策を研究し実施しているが、そのための設備費、運転費は上昇の一途をたどっている。このような環境下で、汎用高分子の製造プロセスの経済性に対するそれらの影響について検討し、今後の製造プロセスの発展の方向について考察した。

2. 製造プロセスの経済性に影響する環境因子

通産省の調査による民間企業の公害防止設備投資の推移およびそれらの種類別内訳は通産省の調査²⁾に示されるように、全業種で見ると大気汚染防止施設が半分以上を占め、次に水質汚濁防止施設が続いているが、化学工業あるいは石油化学工業ではそれらがほぼ同程度のウェイトを占めている。これから、ポリマ

ーの製造プロセスに影響を与える因子としては、主に大気汚染に関連する電力、スチーム、主に水質汚濁に関連する溶剤および水が主要なものであると考えてよいであろう。

2-1. 電力

火力発電における脱硫経費³⁾は0.5円/kWH程度であるが、脱硝経費³⁾は1~2円/kWHとなり、環境基準の設定により、電力量に対する大気汚染防止経費が大きなウェイトを占めてきており、数年前は4~5円/kWHであったものが既に9円/kWH程度にまで上昇してきており、これには国の省資源のための政策的な意味も含まれているようである。従って電気エネルギーを大量に消費するような製造プロセスは経済的に不利になっていくと考えられる。

2-2. スチーム

スチームの場合も電力と同様に大気汚染防止コストが上昇していくが、重油1KLあたりのスチーム約15tとすると、脱硫経費は約150円/t程度で、脱硝経費は約250~500円/tとなる。数年前に約800円/tであったものが、既に2500円/t程度まで上昇している。従って、このようなスチームを大量に使用する製造プロセスは、石油の価格上昇と環境基準の厳格化に伴い経済的に不利になっていくことが予測される。

2-3. 溶剤および水

工場廃水は中和法、凝集沈殿法、汙過法などの物理化学的処理法や、活性汚泥法のような生物処理法によって処理されていることが多いが、これらの処理法では限度があるため、活性炭吸着法のような三次処理技術について研究が進められており、高度の浄化水を得ることができるようになってきているが、処理方式が複雑になるにつれて処理コストは大幅に上昇してくる。従って、水や溶剤の使用量も環境問題に関連して製造プロセスの経済性に影響を及ぼす大きな因子であり、プロセスを比較する場合に注目すべき項目の一つである。

* Koji YAMAGUCHI 宇都興産株式会社 石油化学事業部(100 東京都千代田区霞ヶ関 3-7-2)技術部長
Progress in Manufacturing Process of General Purpose Polymers and Environmental Pollution

3. 汎用高分子工業の製造プロセスの比較

プラスチックの分野で生産量の多いポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンおよび ABS 樹脂を汎用高分子の代表として選び、これらの製造プロセスについて検討した。これらのポリマーの製造プロセスは、次に示すような重合様式によって大きく分類することができる。

塊状重合プロセス

懸濁重合プロセス

乳化重合プロセス

溶液重合プロセス

これらのプロセスの選択に当っては、使用される重合触媒の性質が大きな因子の一つであるが、工業化の時点においてこれらの重合工程だけでなく、それに伴うポリマーの分離、精製、溶媒や未反応物の回収、公害防止など製造プロセス全体の経済性の評価に基づいて決定されるのであり、最近では省資源、省エネルギー、脱公害の観点が重要性を増してきている。もちろん、このようにして選ばれる製造プロセスの操作性、安全性あるいは得られるポリマーの性質に対する市場の要求は非常に重要な点であるが、ここでは製造プロセスの経済性に焦点をしばって考えてみたい。

3-1. ポリマー製造プロセスの特徴

前記の四つの重合様式は、それぞれ他のプロセスにない特徴を持っており、様々な構造や特性をもったポリマーの製造に用いられている。これらの分類の中でも反応装置の形式や運転の方法は各企業の独自のものとなっており、同じポリマーでもいろいろの特徴を持った品種が作られている。従って、一般的な取り扱いには問題があるが、上記の大分類に従って各プロセスの特徴を次に述べてみる。

3-1-1. 塊状重合プロセス

塊状重合プロセスは古くから高圧ポリエチレンやポリスチレンに用いられて工業化されており、重合系がモノマーのみで、重合法としては基本的な最も単純なプロセスであり、どのような触媒とモノマーを用いる重合反応にも適用できるという汎用性があるが、高圧ポリエチレンやポリスチレン以外のポリマーの重合プロセスとしてはあまり採用されなかった。その理由は、重合系全体が活性なモノマーであるために反応の制御が難しかったこと、あるいは重合工程の後で水や溶剤を用いる複雑な分離精製工程が必要な場合にはあまりメリットがないことなどである。

ところが最近になって BASF 社や UCC 社のポリエチレンやポリプロピレンの気相塊状重合プロセスが工業化された。これは気相重合プロセスによって反応

の制御の問題が解決され、また触媒の改良によって触媒残渣やアタクティックポリマーあるいはワックスの除去が不必要になったためである。

このように、塊状重合プロセスは他の重合プロセスに比べて単純であり、反応の制御、分離工程などの関連の工程との関係、ポリマーの性質などの問題が解決できれば、あらゆるポリマーに適用されていくことが予想される。

3-1-2. 懸濁重合プロセス

懸濁重合プロセスは水中にモノマー粒子を分散させて重合する方法で、ポリ塩化ビニルやポリスチレンがこの方法で工業化されている。重合反応は塊状重合と同じで単純な製造プロセスであるが、重合系に水が存在するので、塊状重合において発生する反応熱の除去や暴走反応の解決に有利なプロセスである。懸濁重合プロセスでは反応中のモノマーを水中に安定して分散させることが重要であり、また重合が進んで粘稠になった分散滴が反応器の壁面に付着してスケールと呼ばれるものが生成することが、操業上およびポリマーの品質上の問題である。このプロセスは回分式であり、連続操作に発展する可能性はまだないようであるが、スケールの付着防止、洗浄法の改善などによって反応器の大型化が可能となり、完成度の高いプロセスとなっている。このプロセスの最大の欠点は、媒体に水を用いるため、水に対して不安定な触媒は使用できず、Ziegler-Natta 触媒発見以後に出てきた有機金属触媒系を用いる多くの新しいポリマーにこのプロセスを利用できないという汎用性に欠ける点である。

3-1-3. 乳化重合プロセス

乳化重合法は石けんミセルが存在する水溶液に、水に難溶性のモノマーを加えてミセル中に分散させ、水溶性のラジカル触媒によって重合するもので、SBR のような合成ゴムおよび ABS 樹脂がこの方法で工業化されている。このプロセスの利点は懸濁重合プロセスと同様に塊状重合法の問題である反応熱の除去が容易であることにあり、また懸濁重合法の場合よりもポリマー粒子が小さく、分散粒子の安定性が良く連続重合が可能なことである。このプロセスのもう一つの利点はその重合機構の特徴から、プラスチックにゴムをミクロに分散させて耐衝撃性を持たせた ABS 樹脂が製造されているように、異種ポリマーをグラフト重合させることによって、特異な性質をもったポリマーをつくることのできることである。しかし、このプロセスも懸濁重合法と同様に水を用いるために汎用性に欠け、また乳化剤を大量に使用するために製品への不純物の混入が多く、品質を悪くする可能性がある。従って、他の汎用ポリマーの製造プロセスとしての展開の

可能性はないように思われる。

3-1-4. 溶液重合プロセス

溶液重合プロセスには生成したポリマーが溶媒に溶けて均一相となる溶液重合と、生成したポリマーが析出して溶媒中にスラリーとなって分散するいわゆる溶媒スラリー重合とがある。溶媒スラリー重合の場合には、溶液重合の場合の溶液粘度の問題は解決されるが、スラリーの沈殿、付着などの問題があり、いずれの場合にも反応の制御、ポリマーの分離、精製などの各工程とも複雑で、設備費も製造コストも大きいプロセスである。しかしこの重合法は、Ziegler-Natta 触媒の発明以来続々と現われてきた新しい有機金属触媒系を用いることができるため、新しいポリマーはほとんどこのプロセスによって作られているように、すぐれた汎用性をもつプロセスである。従って、このプロセスの問題点である複雑な後処理工程の問題を解決するため、多くの企業の研究陣が努力してきている。その一つの現われが高密度ポリエチレンの製造プロセスにおける無脱灰プロセスの開発である。その一つの方法は、反応条件を変えて触媒効率を飛躍的に高めることによって触媒除去工程を不要にした反応条件変更型であり、DSM 社のコンパクト・プロセスや Phillips 社の HSS プロセスがある。またもう一つの方法は活性の非常に高い触媒を開発して、これを適用することによって無脱灰プロセスを可能にした高活性触媒開発型のアプローチであり、Solvay, Phillips の PF プロセス, Montedison, Hoechst, 三菱化成などの方法が開発され工業化されてきている。

3-2. 汎用ポリマーの製造プロセスとコストの比較

各ポリマーの製造プロセスはその工業化の時点において安全性、操業性、ポリマーに要求される特性、環境問題などを含めた経済性を検討され、選択されている。これらの製造プロセスのコストを比較し、その優劣を評価することは、異種ポリマーの間ではもとより、同種のポリマーの場合にも製造される品種が多岐にわたるため非常に困難である。佐伯氏⁹⁾はモノマー比・重合用薬剤・ユーティリティ・その他に分けてポリマーの原価構造を示し、

〔ポリマー製造原価〕－〔モノマー費〕＝〔製造技術費〕として、〔製造技術費〕の小さいものほど、その製造プロセスの経済性は高く、合理化され、完成度が高いという見方をしている。これは非常に興味のある解析法であり、われわれもこれを試みて同様な傾向の結果を得ており、石油危機以来の諸物価の変動のため絶対値による取り扱いには難しくなっているが、このようなデータによって各プロセスの問題点を明らかにすることができる。さらにこれに資源および公害の問題を考

慮して原価構成の変化の可能性について検討するためには、モノマー費以外の構成要素についても注目する必要がある。次にこれらについて可能と考えられる範囲内で比較を試みる。

第1表および第2表⁹⁾に汎用ポリマーの原価構造を示した。これらは原料価格の急上昇以前のデータに基づいているために現状とは異なる点もあるが、その構造はそれぞれの製造プロセスの特徴を表わしている。第1表に示したものはモノマー費の構成比が小さく完成度の低いプロセスであり、高密度ポリエチレンやポリプロピレンにおいて見られるように、プロセスの改良・開発によってモノマー費の構成比を上げる余地が残されている。第2表に示されたものはモノマー費の構成比が比較的大きく、今後の技術開発によってコストダウンできる余地が少ない。第1表および第2表を利用して、現在のモノマー価格を基礎にして総原価を算出し、これを計算基準として2. で述べた製造プロセスの経済性に影響する環境因子としての電力・水・スチームのコストが2倍になった場合の原価の増加額を第3表および第4表に示した。これらの値は総原価の中でこれらの因子に対応する原価であると考えてもよい。計算基準原価として示した総原価は現状と必ずしも合致しないが、電力費などの変化の影響を見るためには十分利用できると考え、各ポリマーについてその製造プロセスを検討する。

3-2-1. ポリエチレン、ポリプロピレン

これらのポリマーの場合は、第1表に示されるように原価構造の中で原料モノマーの占める割合が小さいが、その他の要素の割合はそれぞれの採用している製造プロセスの特徴を表わしている。

(1) 高圧ポリエチレンは管型または槽型の反応器でそれぞれ特徴のあるポリマーが製造されているが、原価構造はほとんど変わらないので、第1表では一つの代表値で示した。いろいろな製造プロセスの中で最も単純な塊状重合プロセスであるが、反応熱除去の問題のため反応率は10～20%に抑えられ、高圧を使用するために反応器、圧縮機その他の設備機器には十分な安全性が必要でそのための設備投資額が大きく、償却費の原価に占める割合が大きくなっており、また高圧・大容量の圧縮機による電力消費量が多い。他のプロセスと比較しても、第3表に示されるように電力費の上昇の影響を最も大きく受けるプロセスである。このプロセスで、反応速度は現状のように瞬間的に行なわれる状態で、反応圧力を下げて、one-passでの反応率を上げて、必要な特性を持ったポリマーを製造できるプロセスが開発できれば、大幅なコストダウンが可能である。

第1表 ポリエチレン，ポリプロピレンの原価構造（構成比 %）

樹 脂	重合法	モノマー	副 原 料				ユーティリティー					償却費	労務費	その他	備 考
			触媒	溶媒	その他	合計	電力	水	スチーム	その他	合計				
LDPE	塊状重合	31.8	0.3	0.2	5.7	6.2	9.1	0.2	—	—	9.3	12.5	5.2	35.1	オートクレーブ
HDPE	溶媒スラリー重合	24.7	1.9	1.0	10.6	13.5	2.3	0.8	4.6	0.1	7.8	15.4	11.8	26.7	従来法
HDPE		33.7	0.5	1.5	7.4	9.4	2.5	0.3	0.5	0.2	3.5	13.7	9.8	29.9	フィリップスPFプロセス
HDPE	気相重合	37.2	1.8	0.7	9.3	11.8	6.3	0.3	—	0.8	7.4	10.0	4.8	28.8	UCC法
PP	溶媒スラリー重合	28.1	3.6	3.7	8.5	15.8	3.6	0.3	3.6	—	7.5	11.7	6.3	30.6	従来法
PP	気相重合	32.5	0.4	0.1	8.3	8.8	5.1	0.4	0.1	0.6	6.2	9.8	6.3	36.5	BASF法

第2表 ポリ塩化ビニル，ポリスチレン，ABS樹脂の原価構造（構成比 %）

樹 脂	重合法	モノマー	副 原 料				ユーティリティー					償却費	労務費	その他	備 考
			触媒	溶剤	その他	合計	電力	水	スチーム	その他	合計				
PVC	懸濁	49.7	0.9	—	3.9	4.8	1.4	0.3	0.7	—	2.4	10.5	10.0	22.7	バルク・プレスプロセス
PSt	塊—塊	48.8	0.4	—	5.9	6.3	2.3	—	—	—	2.3	8.6	10.4	23.5	
	塊—懸	63.4	3.0	—	6.2	9.2	2.5	0.1	1.0	—	3.6	5.3	4.9	13.7	
ABS	乳—乳	41.3	0.8	—	11.0	11.8	1.6	0.2	0.3	—	2.1	10.0	7.2	27.5	AS+B
	塊—懸	50.9	—	—	6.1	6.1	1.6	0.1	0.4	—	2.1	8.6	4.4	27.9	AS+PB
	溶 液	46.2	3.4	0.2	2.9	6.5	1.1	0.3	3.6	0.1	5.1	11.9	6.1	24.4	EPDM+S+A

第3表 ユーティリティーコスト上昇による各プロセスのコストへの影響 (1)*

樹脂	重 合 法	計 算 基 準 原価 (円/kg)	ユーティリティーコストによる原価増 (円/kg)			
			電 力	水	スチーム	合計 (%)
LDPE	塊 状 重 合	252	22.9	0.5	—	23.4 (9.3)
HDPE	溶媒スラリー重合	324	7.5	2.6	14.9	25.0 (7.7)
		237	5.9	0.7	1.2	7.8 (3.3)
	気 相 重 合	215	13.6	0.6	—	14.2 (6.6)
PP	溶媒スラリー重合	231	8.3	0.7	8.3	17.3 (7.5)
	気 相 重 合	200	10.2	0.8	0.2	11.2 (5.6)

* 表中の各欄は第1表の対応する欄の製造プロセスに対する値である。

第4表 ユーティリティーコスト上昇による各プロセスのコストへの影響 (2)*

樹脂	重 合 法	計 算 基 準 原価 (円/kg)	ユーティリティーコストによる原価増 (円/kg)			
			電 力	水	スチーム	合計 (%)
PVC	懸 濁 重 合	177	2.5	0.5	1.2	4.2 (2.4)
PSt	塊 状 — 塊 状	273	6.3	—	—	6.3 (2.3)
	塊 状 — 懸 濁	201	5.0	0.2	2.0	7.2 (3.6)
ABS	乳 化 — 乳 化	296	4.7	0.6	0.9	6.2 (2.1)
	塊 状 — 懸 濁	287	4.6	0.3	1.1	6.0 (2.1)
	溶 液 重 合	400	4.4	1.2	14.4	20.0 (5.0)

* 表中の各欄は第2表の対応する欄の製造プロセスに対する値である。

(2) 高密度ポリエチレンは Phillips 法や Standard 法による 中圧溶液重合法や Ziegler 法による 低圧溶液重合法などで製造されており、溶液重合の特徴として分離、回収、後処理などの工程が重要なプロセスである。最近になって重合条件や触媒の改良によって、製造プロセスは大きく変化していきつつある。高活性触媒による無脱灰プロセスは前に述べたように数社で開発されており、また UCC 社では気相重合法を開発して工業化している。これらの製造プロセスによる高密度ポリエチレンの原価構造は第 1 表に示されているように、技術開発に伴って原料モノマーの構成比が大きくなり、償却費の比率も低下してきており、従来の高圧ポリエチレンよりもコスト的に有利になってきている。これは脱灰プロセスを省いて工程を簡素化したことが大きく貢献していることを示している。溶液重合で高活性触媒を使用する場合と気相重合の場合では、現在のコストでは気相重合の方が有利であるが、第 3 表に示されるように、電力費が上昇した場合には気相重合の方がその影響を大きく受けることは注目すべきである。このことは、UCC 社の気相重合プロセスにおいても、まだいろいろの解決すべき問題があることを示している。

(3) ポリプロピレンの場合も、高密度ポリエチレンと同様であるが、さらに、アタクティックポリマーの分離工程があるため、後処理工程の簡素化は非常に重要である。従来から、触媒の活性を上げることおよびタクティシティーを上げることが目的として触媒の改良が行なわれ、数多くの特許が出されているが、最近では Solvay 社の触媒のように高活性・高タクティシティーのものも開発されてきており、また BASF 社の気相塊状重合プロセスの開発などによって、工程の簡素化の可能性が出てきている。第 1 表に示されるように、気相重合プロセスでは原料モノマー費の構成比が大きくなり、総原価が低下していることが示され、後処理工程の簡素化が有効に働いていることがわかるが、第 3 表に示されるように、電力費の上昇の影響は大きく受けるので、この点については今後の展開において注意しなければならない。BASF 法において、触媒や溶剤の使用量が少なくなっていることは、公害対策上非常に有利であると考えられる。

3-2-2. ポリ塩化ビニル, ポリスチレン, ABS樹脂

これらのポリマーの原価構造は第 2 表に示されるように、原料モノマー費の構成比が大きく、製造プロセスとしての完成度は高いとみることができる。また第 4 表より、ユーティリティのコスト上昇の影響も、特殊なものを除けば小さいことを示している。

(1) ポリ塩化ビニルはあらゆる重合様式で重合され

るが、現在工業的には主に懸濁重合法で製造されている。ポリ塩化ビニルの歴史は古く、そのプロセスは懸濁重合プロセスの典型であり、その特徴は 3-1-2. で述べたとおりである。

(2) ポリスチレンもポリ塩化ビニルと同様に歴史が古く、各種の重合プロセスが開発されているが、現在工業的には主として塊状重合あるいは懸濁重合プロセスが用いられている。懸濁重合プロセスはほとんどが回分式で行なわれているが、塊状重合の場合は連続重合法や多段重合法なども工業化されている。第 2 表に掲げたものはいずれも回分式で、塊状でプレポリマーを作ったのち、プレスリアクターで重合率を上げるバルクプレス重合プロセスと、プレポリマーを作ってから懸濁重合によって重合率を上げる塊状・懸濁重合プロセスである。これらはいずれもハイインパクト・ポリスチレンであるが、データの都合で生産量の異なるものを用いたため、生産量の少ない塊状・塊状プロセスの方が不利になっているが、それでもなお原料モノマー費の構成比の高い原価構造となっている。また第 4 表で見ると、ユーティリティコストの変動の影響は少ないが、やはり懸濁重合プロセスの方が影響は受けやすいようである。

(3) ABS 樹脂の場合はゴムとプラスチックの組み合わせやその構成比を変えることによって、特異な性質を持つ品種が作られるため、それらの重合に都合の良い重合プロセスが選ばれるので、そのまま各プロセスを比較することはできないが、乳化重合における大量の乳化剤の使用は水質汚濁の面で注目すべきであり、溶液重合におけるスチームのコスト上昇の影響が大きいことは注意すべきである。

いずれにしても、プロセスの特徴として述べたように、これらの製造プロセスによる将来への展開は期待できないように思われる。

4. ポリマー製造プロセスの今後の方向

環境問題の影響について比較検討するには、各企業における排出物・廃棄物およびそれらの処理法についての具体的なデータが必要であるが、それらは各企業に個有のものであり、一般的には論じられない。そのためこれらを概括的に見るために、ユーティリティの要素として電力・スチーム・水を取り上げ、また副原料の中の触媒および溶剤の使用量をコストの構成要素として抜き出してみた。エネルギーコスト・廃水処理コストなどは 2. で述べたように、公害問題の発生に伴う環境基準の強化および資源問題からくる原料価格の上昇によって急激な上昇を示している。これらによって各ポリマーの製造プロセスの相対的な経済性に

どのような変化があるかを考え、将来の方向についての検討を試みてきた。第1表のデータが将来の方向を示唆しているように思われる。すなわち、高活性触媒の出現と、気相塊状重合法の開発である。これらはまだいろいろな未解決の問題をかかえていると思われるが、工程の簡素化を実現し、塊状重合からの展開の可能性を示している。

ポリマー製造プロセスにおいて、あらゆる問題を含めた経済性を考えるとき、工程の簡素化は最も望ましい方向である。塊状重合法は他の重合法に比べて最も汎用性があり、重合系はモノマーだけであるので、これから出発して最小限の触媒によって短時間に重合を行ない、最小限の処理工程を経て要求される特性を持つポリマーを得ることが理想的である。これを実現することは非常に多くの努力と年月を要すると思われる

が、既に着実にその方向にむかって前進しており、いろいろなポリマーにおいてその方向へ一歩前進したプロセスが実現されていくものと考えられ、われわれもその方向になお一層の努力をしていきたいと考えている。

文 献

- 1) *Plastics Age Encyclopedia*, 1972, 708
 - 2) 通産省の調査：産業と環境, 6, 37 (1975)
 - 3) 例えば、週間ダイヤモンド, 1975年7月5日, 「湿式法による NO 除去 “MON” プロセス」(三菱化工機, 石化協会議室にて) など
 - 4) 例えば、北川睦夫：環境技術, 2, [4], 267 (1973)
 - 5) 佐伯康治：ポリマー製造プロセス(工業調査会刊) p. 334
 - 6) *Hydrocarbon Processing*, Nov., 1973, 164 など, および主として個人的情報による
-
- (657 頁よりつづく)
- 5) 日特開昭 46-5640 (ICI, BP 1970)
 - 6) US 3324095 (UCC, 1967)
US 3324101 (UCC, 1967)
 - 7) 日特公 昭49-34758 (三菱化成)
日特公 昭49-34759 (三菱化成)
 - 8) F. J. Karol, G. L. Karapinka, C. Wu, A. W. Dow, R. N. Johnson, W. L. Carrick; *J. Polym. Sci., A-1*, 10, 2621 (1972)
 - 9) 日特公 昭49-22955 (チッソ)
 - 10) 日特公 昭49-17872 (日石樹脂化学)
 - 11) 日特公 昭49-24995 (三菱油化)
 - 12) *ACS Polymer Preprints*, (No. 1), 27(April, 1975)
 - 13) ドイツ特許 DT 2256-695 (VEBA)
 - 14) 日特公 昭 49-17873, 昭 49-35072, 昭 49-33597 (三井東庄)
 - 15) 日特公 昭 49-17034, 昭 49-32670 (昭和電工)
 - 16) BE-807714 (BASF)
 - 17) 日特開 昭48-75686 (三菱油化)
 - 17b) 日特公 昭49-23319 (東洋ストウファー)
 - 18) 日特公 昭49-28674 (東洋ストウファー)
 - 19) オランダ特許 NL 7309727, 7309729 (ICI)
 - 20) ドイツ特許 DT 2301898 (三菱化成)
 - 21) オランダ特許 NL 7211776 (Stamicarbon).
オランダ特許 NL 7217658 (Italiana Resine)
US 3642746 (三井石油化学)
 - 22) ベルギー特許 BE 805264 (Montedison)
ベルギー特許 BE 799977 (Solvay)
US 3859231 (Gulf Res)
 - ドイツ特許 DT 2406784 (日石)
 - 23) 日特公 昭46-34095 (三井石油化学)
ドイツ特許 DT 2255717 (チッソ)
 - 24) 日特公 昭47-26383 (三井石油化学)
 - 25) ドイツ特許 DT 1770725 (Hoechst)
 - 26) 日特公 昭43-13050 (Solvay)
 - 27) NO 7302337, 7302338 (BASF)
NL 7307180 (Naphtachimie)
BE 807722 (Solvay)
BE 813624 (Standard Oil)
 - 28) 日特公 昭49-16782 (チッソ)
 - 29) *Chem & Eng. News*, May 5, (1975) p. 17
 - 30) 日特公 昭49-15044 (旭化成)
 - 31) 日特公 昭49-24593 (三井東庄)
 - 32) 日特公 昭49-24135 (三菱油化)
 - 33) 酒井忠基：工業材料, 22, (No. 6), 53~59 (1974)
 - 34) 浜谷資郎：Plastics Age Encyclopedia 進歩編, 83~96 (1974)
 - 35a) H. Sueyoshi, Y. Kitaoka: *Hydrocarbon Processing*, 51, (No. 10) 161-163 (1972)
 - 35b) 村田勝英, 牧野忠彦：三井造船技報 86号, 23~30 (1974)
 - 36) 下飯坂潤三, 鴻巣 彬, 林 雄造：日本鉱業会誌, 90, [12], 17-21 (1974)
 - 37) 竹内克行, 久保田輝男：塩ビとポリマー, 14, (No. 2), 18~22 (1974)
 - 38) 日特公 昭49-28034 (Air Product and Chem.)
 - 39) 日特公 昭49-20390 (Bayer)
 - 40) 塩ビとポリマー, 15, (No. 4) 26~28 (1975)