β -アセトキシおよび β -メトキシプロピオンアルデヒドを經由する アクリル酸およびアクリル酸メチルの合成^{*1,*2}

(昭和 41 年 8 月 22 日 受理)

浅 尾 成^{*3}

β -アセトキシおよび β -メトキシプロピオンアルデヒド經由による不飽和カルボン酸合成法を比較検討した。 β -アセトキシプロピオンアルデヒド經由法において、アクロレインの炭素-炭素二重結合への酢酸付加反応の選択率は 96~97%，ここで得られた β -アセトキシプロピオンアルデヒドの液相酸化による β -アセトキシプロピオン酸合成の選択率は 98~99%，この脱酢酸によるアクリル酸の合成選択率は 95~97% であった（通算選択率 89~93%）。 β -メトキシプロピオンアルデヒド經由法において、 β -メトキシプロピオンアルデヒド合成の選択率は 96~98%（ただし、取り出し後の選択率は約 87%），この酸化による β -メトキシプロピオン酸合成の選択率は 96~97%，この脱メタノールによるアクリル酸およびアクリル酸メチル合成の選択率は 92~93% であった（通算 85~92%）。以上の数値その他から、 β -アセトキシプロピオンアルデヒド經由法が、 β -メトキシプロピオンアルデヒド經由法に比して有利であると判定した。

1 緒 言

先にアクロレインおよびメタクロレインの液相酸素酸化による不飽和カルボン酸合成を詳細に検討し、メタクロレイン酸化の場合、通常の一段反応においては、60% 以上の選択率は得難い^{1,2)}が、酸化-熟成二段反応を行なうことにより 60% 以上³⁻⁵⁾、またこの二段反応をアクロレインの酸化に適用すると、70% 以上⁶⁾と、比較的に高い選択率が得られた。本報においては、これらと比較する目的で、アクロレイン→ β -アセトキシ（またはメトキシ）プロピオンアルデヒド→ β -アセトキシ（またはメトキシ）プロピオン酸→アクリル酸（アクリル酸エステル）の合成について検討したので、その結果を報告する。

β -アセトキシプロピオンアルデヒド（以下 APAL と略）の合成⁷⁻⁹⁾、その酸化による β -アセトキシプロピオン酸（以下 AP 酸と略）の合成⁹⁾、その脱酢酸（液相法）¹⁰⁾ に関しては Shell Development Co. の一連の特許がある。

β -アルコキシプロピオンアルデヒドの合成法に関しては、Union Carbide Corp.¹²⁾ および Shell International Research²¹⁾ の、その酸化に関しては Chemical Marketing Co.¹³⁾ の、また

脱アルコキシ反応に関しては Schulz¹¹⁾（液相法）、Degussa¹⁹⁾（気相法）の特許がある。

さらに、 β -アルコキシプロピオン酸の脱アルコキシ過程で生じる β -アルコキシプロピオン酸エステルの脱アルコキシ反応に関しては、Wacker-Chemie¹⁵⁻¹⁸⁾、および du Pont²⁰⁾ の特許がある。

2 実 験 方 法

2.1 試 料

2.1.1 原料および溶媒

アクロレイン：市販のアクロレイン（東京化成（株）より購入）を塩化カルシウムで脱水後、反応に用いる直前に蒸留し、52~53℃ の留分を使用した。

酢酸：市販の試薬 1 級品を 5~10℃ で再結晶したものを蒸留して 117.5~118.0℃ の留分を使用した。

メタノール：試薬 1 級品をシリカゲルで脱水後、蒸留して 64.1~64.7℃ の留分を使用した。

APAL：後述の酢酸処理 IRA-400 を触媒としてアクロレインと酢酸を反応させ、反応生成物を 8 mmHg の減圧下で蒸留して、61~64℃ の留分を使用した。

AP 酸：上記 APAL の酢酸溶液を、酢酸マンガ触媒の存在下に常圧酸素酸化（20~40℃）して得た生成物を、1 mmHg の減圧下に蒸留して、94~97℃ の留分を使用した。

MEPAL^{*4}：リン酸-トリエタノールアミンを触媒としてアクロレインとメタノールを反応させ、生成物を 140 mmHg の減圧下に蒸留して、64~67℃ の留分を使用した。

MEP 酸^{*5}：上記 MEPAL のメタノール溶液を、酢酸マンガ触媒の存在下に常圧酸素酸化（20~40℃）して得た生成物を 6 mmHg の減圧下に蒸留して、98~100℃ の留分を使用した。

*1 本報を「アクロレインおよびメタクロレインの液相酸素酸化によるアクリル酸およびメタクリル酸の合成（第 7 報）」とする。

*2 前報（第 6 報）、浅尾 成，工化，70，1497（1967）。

*3 Mamoru ASAO 三菱レイヨン株式会社研究部：東京都中央区京橋。

1) 浅尾 成，工化，70，37（1967）。

2) 浅尾 成，工化，69，2125（1966）。

3) 浅尾 成，工化，70，1486（1967）。

4) 浅尾 成，工化，70，1489（1967）。

5) 浅尾 成，工化，70，1493（1967）。

6) *2 に同じ。

7) Shell Development Co., U.S.P., 2467876（1949）。

8) Shell Development Co., U.S.P., 2638479（1953）。

9) Shell Development Co., U.S.P., 2857422（1958）。

10) Shell Development Co., U.S.P., 2459677（1949）。

11) H. Schulz, U.S.P., 2341663（1944）。

12) Union Carbide Corp., U.S.P., 2694733（1954）。

13) Chemical Marketing Co., U.S.P., 2287537（1942）。

14) H. Schulz, H. Wagner, *Angew. Chem.*, 62, Nr. 5, 105（1950）。

15) Wacker-Chemie, B.P., 891894; G.P., 1124481（1962）。

16) Wacker-Chemie, U.S.P., 3022339（1962）。

17) Wacker-Chemie, U.S.P., 3022338; G.P., 1124482（1962）。

18) Wacker-Chemie, U.S.P., 3022337; G.P., 1124483（1962）。

19) Degussa, G.P., 729342（1938）。

20) du Pont, U.S.P., 2457225（1948）。

21) Shell International Research, B.P., 865880（1961）。

*4 β -メトキシプロピオンアルデヒド。

*5 β -メトキシプロピオン酸。

2.1.2 触媒 APAL および MEPAL 合成に用いた酢酸処理 IRA 400 は Rohm & Haas 社製強塩基性アニオン交換樹脂 Amberlite IRA 400 を 10% カセイソーダ水溶液に 16 時間浸漬し、これを長さ約 1 m, 直径 7 cm のガラス製の塔に満し、上部からイオン交換水を流して、排水が完全に中性になるまで水洗、デシケーター中で乾燥し、これをさらに氷酢酸中に 16 時間浸漬し、ろ過、風乾して調製した。その他、市販の試薬 1 級品あるいは特級品をそのまま組み合わせて、APAL, MEPAL 合成用に使用した。

アルデヒド基酸化触媒には、市販の酢酸マンガナ(試薬 1 級品)をそのまま使用した。

MEP 酸の分解触媒は、C 22*6 に対し 40 wt% のリン酸を加えて蒸発乾固し、ついで空気中で 500°C, 5 時間焼成したもの(リン酸-C 22)である。

2.2 実験方法

2.2.1 APAL および MEPAL の合成 容量 300 ml のガラス製 4 つ口フラスコに、温度計、還流冷却器、かきまぜ棒(すり合わせシール付)を備え、他の一つの口をサンプリング口として、反応時は玉栓で密閉した。この容器の中に所要量のアクロレインと氷酢酸あるいはメタノールおよび触媒を仕込み、外部から一定温度に調節した水浴で加温しながら、所要時間かきまぜた。

2.2.2 酸化 上述(2.2.1)で、還流冷却器の代りに酸素供給管を挿入し、密閉法¹⁾で行なった。酸素供給管はソレノイドバルブを経て、酸素ボンベに連結し、付属の水銀マンオメーターとリレーを用いて、吸収酸素を自動的に供給した。第 1 報¹⁾のメタクロレイン酸化とはほぼ同様の方法によったので、詳細は省略する。

2.2.3 熱分解 ガスクロマトグラフ用の恒温槽とカラムを用いて気相熱分解した。その概要を図 1 に示す。すなわち、試料注入口に一定速度で試料を注入し(定量注入装置使用)、これを窒素(キャリアーガス)でカラムに送った。カラムを出た分解生成物を氷冷トラップおよびドライアイス-メタノール・トラップで捕集した。試料注入が完了してから、さらに窒素を 20~30 分間流し、その後トラップをはずし、内容物を分析した。

2.3 分析

APAL, MEPAL 合成反応では、反応液を減圧蒸留して得た生

図 1 AP 酸および MEP 酸の熱分解装置

①: 定量注入装置, ②: 注射器, ③: AP 酸あるいは MEP 酸, ④: 試料注入口, ⑤: ステンレスカラム*, ⑥: ガスクロマトグラフ用恒温槽, ⑦: 温度計, ⑧: 分解生成物, ⑨: 氷水

*6 ガスクロマトグラフ用担体, 40~60 メッシュ

*7 内径 4.5 mm, 長さ 160 cm (AP 酸) あるいは 200 cm (MEP 酸), 充填物は 0.1 mm 径のガラス粉 (AP 酸) あるいはリン酸-C 22 (MEP 酸), 反応温度は 200°C (AP 酸) あるいは 320°C (MEP 酸)

成物留分の重量 (F) および釜残の重量 (R) を用い、以下のようにして変化率および選択率を求めた。

$$\text{アクロレイン変化率} = \frac{(F+R) \times (MW_1/MW_2)}{D \times (AL)_0} \times 100\% \quad (1)$$

ただし、 D は蒸留仕込み量、 $(AL)_0$ は仕込みアクロレイン初濃度 (いずれも重量基準)、 MW_1 はアクロレイン分子量 (56)、 MW_2 は生成物の分子量 (APAL 116, MEPAL 88) である。

$$\text{APAL, MEPAL 選択率} = \frac{F}{F+R} \times 100\% \quad (2)$$

つぎに、APAL および MEPAL の酸化では、塩酸ヒドロキシルアミン法²²⁾によって、アルデヒド基を定量し、次式によって APAL および MEPAL 変化率を求めた。

$$\text{APAL, MEPAL 変化率} = \frac{(\text{CHO})_f - (\text{CHO})_p}{(\text{CHO})_f} \times 100\% \quad (3)$$

ただし、 $(\text{CHO})_f$ および $(\text{CHO})_p$ は原料および反応生成物中のアルデヒド濃度 (mol/g) である。

AP 酸, MEP 酸選択率は、酸化反応液を減圧蒸留して得た生成物留分および釜残量を用い、式 (2) と同様にして求めた。

MEPAL の合成, AP 酸の熱分解においては、ガスクロマトグラフィーも適用した。すなわち、MEPAL, アクロレインアセタール, MEPAL アセタールの定量には Diasolid L-10% DOS (2 m, 110°C, He 圧 1.2 kg/cm²・g), アクロレイン, メタノールの定量には Diasolid L-10% Carbowax 400 (2 m, 94°C, He 圧 1.5 kg/cm²・g), アクリル酸, 酢酸の定量には Diasolid L-10% DOS-1% リン酸 (3 m, 140°C, He 流速 80 ml/min) 系カラムを使用した。

3 実験結果

3.1 APAL 経由法

3.1.1 APAL の合成 まず、酢酸処理 IRA-400 触媒について検討した。反応後、反応液をろ過して触媒を分離し、蒸留分析した。結果を表 1 に示したが、APAL 選択率は 96~97% で、文献値⁹⁾ とほぼ等しい。

つぎに、広範な触媒探索実験を行なった結果、新触媒種として塩化マグネシウムを見出した。それによる結果を表 2 に示す。塩化マグネシウムは、反応開始後 10~30 分で、反応系に溶解した。この場合には、蒸留は触媒を含んだまま行なった。APAL 選択率は、酢酸処理 IRA-400 触媒の場合とほぼ等しい。

なお、メタクロレインのアセトキシ化も、上記とほぼ同一の条件で行なったが、反応はほとんど進行しなかった。

表 1 酢酸処理 IRA-400 触媒 (60 g) による APAL の合成

反 応 条 件				蒸 留 分 析 結 果					
仕込み原料 (g)	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	仕込み量 (g)	F_1 (g)	F_2 (g)	F (g)	R (g)	アクロレイン変化率 (%)	APAL 選択率 (%)
アクロレイン									
103	120	7	40	230	70	69	75	3	36.9
110	240	6	40	270	48	130	77	4	39.1

注 原料アクロレインは 0.1% ヒドロキノンを含む。

各留分の沸点は次のとおりである。

F_1 : 12~13°C/100 mmHg の留出物 (アクロレイン)

F_2 : 28~30°C/30 mmHg " (酢酸)

F : 61~64°C/8 mmHg " (APAL)

R : 釜残

22) D. M. Smith, J. Mitchell, Jr., *Anal. Chem.*, 22, 750 (1950).

表 2 塩化マグネシウム触媒による APAL の合成

実験 番号	触 媒		蒸 留 分 析 結 果				
	種 類	量 (g)	仕込み量 (g)	F (g)	R (g)	アクロレ イン変化 率 (%)	APAL 選 択 率 (%)
1	MgCl ₂	25.0	300	59.8	2.5	33.5	96.0
2	釜 残 ^{a)}	29.0	300	79.8	2.9	44.4	96.5
3	釜 残 ^{a)}	33.7	300	80.7	3.5	45.3	95.8

注 原料アクロレインは 0.1% ヒドロキノンを含む。

F: 61~64°C/8 mmHg の留出物 (APAL)

R: 釜残

反応: アクロレイン 146 g + 酢酸 341 g, 40°C × 4 hr

a) 前実験における蒸留釜残を触媒に用いたことを意味する。

3.1.2 APAL の酸化による AP 酸の合成 酸化反応の直前に蒸留した APAL に、溶媒として酢酸を、触媒として酢酸マンガンを加え、密閉法¹⁾により常圧酸素酸化した。5~10 分の誘導期の後、きわめて速やかに酸素の吸収が起こった。初期には 20°C で、次に 40°C で反応を行なった。結果を表 3 に示す。本反応は選択率 98~99% で進行し、文献値¹³⁾ (90%) よりかなり高い。

空気酸化あるいはアクロレイン存在下の酸素酸化は、速度も小さく、また選択率も低かった。いずれの場合にも、生成あるいは共存アクロレインが、APAL の単独酸化を妨害するものと考えられる。

表 3 APAL の酸素酸化による AP 酸の合成

反 応 条 件				反 応 結 果				
仕込み原料 (g)			反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	蒸 留 分 析 (g)			AP 酸 選 択 率 (%)
APAL	酢 酸	酢 酸 マンガン			仕込み量	F ₁	F	APAL 変 化 率 (%)
47.6	52.4	0.1	5.0	20	100	54.5	43.5	0.5
65.7	119.3	0.3	5.5	~40	193	118	71.0	1.7

注 F₁: 20~64°C/8 mmHg (未反応 APAL + 酢酸)

F: 94~97°C/1 mmHg (AP 酸)

R: 釜残

3.1.3 AP 酸の熱分解によるアクリル酸の合成 2.2.3 に示した装置を用いて、ガラス粉 (0.1 mm 径) 充填下あるいは空管中で気相熱分解を行なった。結果を表 4 に示す。反応終了後、反応管中のガラス粉を取り出しても、樹脂状物質の生成はまったく認められなかった (3.2.3 参照)。また、ガスクロマトグラム上には、アクリル酸および酢酸以外の物質は認められず、表 4 における空管実験での分析値合計、および実験 1~3 で留出量/仕込み量が理論値より小さい理由は不明である。

表 4 AP 酸の気相熱分解によるアクリル酸の合成

実験 番号	AP 酸仕込み条件			留 出 分 解 物				
	仕込み 量 (g)	注 入 時 間 (min)	N ₂ (ml/min)	量 (g)	留出量 /仕込み 量 (%)	分析値 (vol%)		
						酢 酸	アクリル 酸	合 計
1	5.6	35	15	5.3	95	45.0	54.5	99.5
2	6.3	35	15	6.0	95	47.5	55.0	102.5
3 ^{a)}	6.1	32	15	5.9	97	38.5	46.0	84.5
4 ^{b)}	6.5	50	11	6.7	(103)	38.0	47.0	85.0

a) 空管, 他はガラス粉 (0.1 mm 径) を充填

b) アクリル酸: 酢酸 = 1:1 (モル比) の混合物では、アクリル酸/酢酸 vol 比は 1.20 となる。

表 4 の結果より、AP 酸熱分解の選択率は 95~97% 以上で、液相法による文献値¹⁰⁾ (77%) より著しく高い。

3.2 MEPAL 経由法

3.2.1 MEPAL の合成 本反応は均一系触媒を主体に検討した。蒸留では留出速度によって釜残量が異なり、容易に再現性が

得られなかったので、ガスクロマトグラフ法によって分析した。

まず、トリエタノールアミン-リン酸触媒系において、トリエタノールアミンとリン酸のモル比を種々に変えて得た結果を表 5 に示す。本反応においては、触媒成分のモル比が選択性に大きな影響を与えることがわかる。すなわちリン酸過剰のときはアセタールの生成が多く、他方、トリエタノールアミン過剰のときは、高沸点成分の生成が多く (留出しない成分があるので選択率合計が低い)、いずれの場合にも MEPAL 選択率は低い。トリエタノールアミン/リン酸モル比=1.2 のとき、MEPAL 選択率は 96.4

表 5 MEPAL の合成 (その 1)

トリエタノールアミン/リン酸モル比の影響

反 応 条 件			ガスクロマトグラフ分析結果			
トリエタ ノールア ミン (A) g	85% リン酸 (B) g	A/B モル 比	アクロレ イン変化 率 (%)	選 択 率 ^{a)} (%)		
				MEPAL	アクロレ インアセ タール	MEPAL ・アセタ ール 合 計
0.179	0.274	0.5	48.5	67.0	23.4	12.0
0.298	0.196	1.2	20.6	96.4	3.0	3.5
0.417	0.118	2.7	31.6	54.6	0.7	2.9

注 仕込み量: アクロレイン 5 ml, メタノール+触媒 10 ml, 反応条件: 50°C, 4 時間, 封管中 (空気下) でふりまぜる。

a) MEPAL のみ内部標準法により検量線から求め、他の生成物についてはピーク面積から比例計算を行なった。

% に達した。

また、表 6 にトリエタノールアミン/リン酸モル比=1 の場合について、反応成績の経時変化を示す。MEPAL 選択率は 96~99% で、APAL 合成反応に匹敵する値が得られた。しかし、表 6 の 6 時間反応物 (MEPAL 選択率 96.2%) を蒸留分析すると、MEPAL 選択率は 86.5%

となり、蒸留によって選択率は約 10% 低下した。蒸留過程で触媒が濃縮され、これが生成物の逐次変化を起こさせるものと推定される。

表 6 MEPAL の合成 (その 2)

反応数値の経時変化 (トリエタノールアミン/リン酸=1.03)

反応時間 (hr)	ガスクロマトグラフ分析結果			
	アクロレ イン変化 率 (%)	選 択 率 (%)		
		MEPAL	アクロレ インアセ タール	MEPAL アセタール 合 計
0	0	—	—	—
2	28.6	99.0	0.9	コン跡 99.9
4	57.3	98.0	0.9	〃 98.9
6	79.5	96.2	1.2	〃 97.4

注 仕込み量: トリエタノールアミン 4.00 g, 85% リン酸 3.00 g, 水 7.0 g, メタノール 167 g, アクロレイン 73 g

つぎに、APAL の合成においてすぐれた成績を示した酢酸処理 IRA-400 触媒について実験したが、触媒中の酢酸の含有量によって異なった結果が得られ、容易に再現性が得られなかった。すなわち 2.1.2 で調製した触媒ではアセタールの生成が著しく、この触媒をくり返し使用すると次第に良好な結果を示すようになるが、さらにくり返し使用すると、ついには高沸点分の生成が著しくなった。本触媒は工業用触媒としては不適當であろう。

3.2.2 MEPAL の酸化による MEP 酸の合成 酸化反応の直前に蒸留して得た精製 MEPAL に、触媒として酢酸マンガンを加え、無溶媒下で密閉法¹⁾により常圧酸素酸化を行なった。誘導

表 7 MEPAL の常圧酸素酸化

反 応 条 件			蒸留分析の条件および結果				
MEPAL 量 (g)	酢酸マン ガン量 (g)	温度および時間	仕込み量 (g)	留 分 記 号	沸点(°C)/ (圧力) (mmHg)	留 出 量 (g)	MEPAL 変 化 率 (%)
30.0	0.2	{(20°C, 50min)+ (30°C, 10min)+ (40°C, 100min)+ (50°C, 80min)}	30.5	F ₁ F R	— 98~100/6 —	6.7 22.3 0.9	74.5
54.9	0.2	{(25°C, 90min)+ (40°C, 80min)+ (50°C, 40min)}	60.5	F ₁ F R	— 98~100/6 —	21.6 37.4 1.2	59.5
							96.1
							96.8

期はほとんど認められなかったが、反応は APAL の場合に比して遅かった。結果を表 7 に示す。96~97% の MEP 酸選択率が得られた。

3・2・3 MEP 酸の熱分解によるアクリル酸およびアクリル酸メチルの合成 2・2・3 の装置により、リン酸 (40%) - C 22 触媒を充填して MEP 酸を熱分解した結果を表 8 に示す。反応終了後、反応管を取り外して観察すると、反応管の入口および出口部に樹脂状物質の付着が認められた。表 8 において回収率が約 92% と低いのはこのためであろう。中性のガラス粉を充填するとアクリル酸の生成量が大きくなってアクリル酸メチル、MEP 酸メチルが減少し、また、反応温度を低下させるとアクリル酸メチルが減少して、アクリル酸、MEP 酸メチルが増大した。流出物をさらにくり返し注入すると、MEP 酸メチルおよびアクリル酸が減少してアクリル酸メチルが増大した。表 8 の結果から、アクリル酸メチル、アクリル酸および MEP 酸メチルの選択率合計は 92~93% と考えられる。

表 8 リン酸(40%) - C 22 触媒による MEP 酸の熱分解

注 入 量 (g)	流 出 量 (g)	回 収 率 (%)	ガスクロマトグラム面積比(%)				
			メタノール	アクリル 酸メチル	MEP 酸 メチル	アクリル 酸	MEP 酸
4.55	4.20	92.3	8.9	52.0	19.1	20.0	0
4.45	4.12	92.6	10.3	53.5	16.7	19.6	0

注 反応管長 2 m, 反応温度 322°C, 試料注入速度 17 ml/hr, 窒素流速 25 ml/min

MEPAL 経由法としては、この他 MEPAL アセタールを製造²³⁾後これを加水分解²⁴⁾して MEPAL を得る方法も可能であるが、工程数が多く、工業的には問題があらう。

4 考 察

APAL および MEPAL 経由法における選択率を比較すると表

23) Deutsche Gold und Silber Scheideanstalt, G. P., 898895 (1953).

24) Dr. Alexander Wacker gesellschaft für electrochemische Industrie, G. P., 561420 (1932).

9 のとおりである。選択率の上からは APAL 経由法がやや有利である。またこれらの方法を前報までに述べた直接酸化法と比較すると、選択率の値からは APAL および MEPAL 経由法が有利であるが、工程数が多いという欠点がある。

APAL 経由法では、酢酸とアルデヒドの反応は前記条件では起こり難いので、

表 9 APAL および MEPAL 経由法における各工程の選択率 (%)

	APAL 経由法	MEPAL 経由法
付 加 反 応	96~97	96~98*
酸 化 反 応	98~99	96~97
分 解 反 応	95~97	92~93
通 算	89~93	85~92

注 取り出し収率を考慮すると MEPAL 経由法(とくに・印)の選択率はさらに低下(86.5%)する可能性がある。

副反応の起こる可能性はほとんどないが、MEPAL 経由法については次のような問題点が考えられる。

まず、メタノール付加で、触媒組成が酸性成分過剰の場合には、MEPAL、アクロレインヘミアセタール、アクロレインジアセタール、MEPAL ヘミアセタール、MEPAL ジアセタールの五つの生成が考えられる。また、触媒組成が塩基性成分過剰の場合には高沸点成分の生成が認められ、反応の制御は触媒組成の調節により一応可能であるが、工業的見地から、操業の安定性に問題があらう。とくにイオン交換樹脂触媒の使用が困難なことから、生成物の取り出しにも問題が残されている。

つぎに、脱メタノールでは、3・2・3 に述べたように、各種の酸およびエステルができるため、最終生成物は純粋なアクリル酸あるいはアクリル酸メチルではなく、少なくとも 3 種類の物質の混合物となる可能性が強い。

したがってアクリル酸あるいはアクリル酸メチルの合成方法として APAL ならびに MEPAL 経由法を比較すると、前者が工業的に有利であると考えられる。

本研究の発表を許可された三菱レイヨン株式会社、終始懇切なる御指導をいただいた中山幸雄博士および実験に御協力いただいた徳道保弘氏に深く感謝致します。