最近の注目すべき特許について

中 本 宏*

Noticeable Patents of Recent Days

Hiroshi NAKAMOTO

ま え が き

最近の企業経営の特徴の一つとして、諸会社における特許管理機構の新設および強化が挙げられる。特に急速に発展してきた化学工業関係の諸会社においてはこの傾向が顕著である。新しい企画の多くが外国からの技術導入により行なわれ、また技術援助契約による特許権使用料の支払が昭和31年には約2千万ドルであったのが昭和35年には約4倍の8千万ドルに達し、一方受取額も約8万ドルであったのが約2百万ドルに達したという事実がこの傾向を生んだということもできる。“企業競争の場が資本から特許に移った”とはよく耳にする言葉であるが、出願の激増がこれを如実に反映している。

図 1

この表は特許法が明治18年に施行されて以来現在にいたるまでの各年における特許出願件数および登録件数を示す表である。この表が示すように出願増加の傾向は依然その止るところを見せず、特に一般有機合成、高分子有機、燃料、染料、殺虫剤等の応用有機を含めた有機化学関係部門の昭和35年度における出願件数は約7千件で、前年に比して約23.3%の増加であり、この部門における激しい技術開発の競争を示している。ところでこの部門の特徴として挙げられるものは、出願件数中の

* 特許庁審査長（東京都千代田区三年町）

外国人の出願件数が占める比率が非常に高いということである。このことは筆者が本誌第18巻7月号においてすでに紹介したことではあるが、外国出願の多い化学工業においては特許こそ、その企業の死命を制するものといえることができる。

ではどのような特許がわが国の化学工業に重大な影響をおよぼすかという、これはまた企業によって千差万別であるので、筆者は特に出願傾向が著明であった発明を中心としてこれを紹介させて頂きたいと思う。

II. 石油工業

石油工業は化学工業の一環として急速に発展してきたが、その本筋はやはり燃料の製造に存する。そして燃料

のうち、特に高オクタン価ガソリンの製造が依然としてその研究の対称になっている。これに関する技術のうち、一傾向としてイソパラフィン系炭化水素をオレフィンによりアルキレーション（アルキル化）する高オクタン価ガソリンの製造が挙げられる。流出液冷凍

法を用いる液状触媒によるイソブタン-オレフィンのアルキル化については、アルキル化反応域中で生成した反応混合物を液状の炭化水素相と、液状の触媒相とに分離し、この液状炭化水素に加わる圧力を低下して冷却した蒸気相と液相とを生ぜしめ、この両者を混合して唯一の冷媒として、アルキル化反応域からの反応混合物と熱交換器中で間接熱交換を行ない、これに伴って冷却液相の一部をさらに蒸発させ、生成した液相と蒸気相とを熱交換器からとり出し、両者の相分離を行なう方法¹⁾および反応混合物から分離した液状炭化水素相を低压フラッシュ

域に導いてイソブタンおよび揮発性の酸性に反応する分解生成物ならびにプロパンを蒸発せしめ、同時に粗製アルキル化生成物を含む残りの液状炭化水素を冷却せしめ、冷却した液状炭化水素の一部を熱交換媒体として用いてアルキル化反応域の温度調節を行ない、また酸性に反応する分解生成物を、凝縮したイソブタン含有相から分離し、昇圧して冷却した残りの液状炭化水素を吸収せしめた後中和する方法²⁾等があり、同じく酸触媒を使用するエマルジョンアルキル化法については、エマルジョンをかくはん状態にあるエマルジョン変化帯に供給し、エマルジョン変化帯の下部分からエマルジョンを比較的にかくはん状態でないエマルジョン破壊帯へ通し、エマルジョン破壊帯内で炭化水素を上層として分離し、その上層から炭化水素をエマルジョン変化帯に戻し、そしてエマルジョン変化帯内のエマルジョンと前記の戻された十分量の炭化水素とを混合して酸含量の減少した変化的エマルジョンを形成せしめ、これによってエマルジョンを炭化水素と酸に分離する方法³⁾、このような方法を実施する装置⁴⁾およびオレフィンを、イソパラフィン、酸触媒および反応生成物を含むエマルジョン中に 0.01~0.035 in の範囲の直径をもち少なくとも 60 ft/sec の噴射速度をもつ噴射の形で導入する方法⁵⁾がある。放射線によるアルキル化法として $C_3\sim_{12}$ のオレフィン 1 mol 当り $C_2\sim_{12}$ のパラフィン 2~30 mol の混合物に高エネルギーイオン化放射線を照射する方法⁶⁾および同じくオレフィンとしてエチレンを使用する方法⁷⁾がある。さらにこの種のイソ体を製造するアルキル化の代りにオレフィンの二量体化法があるが、その一例としてアルカリ金属触媒の存在下、約 100~400°F、常圧~100 atm でプロピレンをヘキセンに二量体化する方法⁸⁾が挙げられる。

前記のような高オクタン価のアルキル化物を作るためには、たとえば 1-ブテンより 2-ブテンのような中央部に二重結合を有するオレフィンを原料とする方が望ましく、二重結合の転移に関する出願も多くなっており、0~100°C の温度で、促進剤を存在せしめず、毎 g 最低 25 cm² の表面積を有する実質上無水の支持体（たとえば焼成した α -アルミナ）上に付着したアルカリ金属の存在でオレフィンを異性化する方法⁹⁾が公告されている。

ガソリンの改質についてはハイドロフォーミングとサーマルフォーミングとの組合せによる工程の改良に関する発明が多くなっている。すなわち、直留ガソリンを、酸性担体上の白金触媒を使用して接触リフォーミングし、その 160°C 以上の留分を蒸留分別し、これをさらにサーマルリフォーミングする方法¹⁰⁾およびこの方法にお

いて第一段階のリフォーミング後、水素または他の成分を除去することなくサーマルリフォーミングに付する方法¹¹⁾がその例として挙げられる。また n -ブタンからのイソブタンへの異性化のような飽和炭化水素の異性化に関する発明についても触媒の分野で発展を示し、アルミナ、化合ハロゲン、白金よりなる触媒について、触媒組成物を気化した $AlCl_3$, $AlBr_3$ で処理し、さらにこれを 300°C 以上に加熱して未反応の $AlCl_3$, $AlBr_3$ を除去する製法¹²⁾、アルミナと 2~5 重量 % の化合フッ素を含有する担体を、白金化合物の他に 0.1~1.6% の塩酸（その他の酸）を含む物質溶液に浸漬した後焼成する方法¹³⁾、およびゲルマニウムと白金またはパラジウムとの固溶体を担体に対して 0.1~10% 担持させた触媒¹⁴⁾の発明がある。

芳香族分の抽出はこの工業では重要な操作であり、いわゆるユデックス法の改良として、溶剤として $HO(C_2H_4O)_x(C_3H_5O)_yH$ の混合エーテルグリコール¹⁵⁾、40~80% のエチレングリコールを含有するメタノール溶液¹⁶⁾を使用する方法が注目を浴びている。

最近分子篩が化学工業の分野で広く応用されているがこの傾向は石油工業においても認められ、 n -パラフィンとイソパラフィンおよび環状炭化水素との混合物から n -パラフィンを約 5 Å 程度の孔径の分子篩に吸着させることにより分離する方法^{17~19)}が公告され、さらに分子篩の寿命増加を目的として、吸着帯の前に、吸着帯中の分子篩の孔径と同じ孔径の分子篩を収容した予備処理帯を設け、予備処理帯の温度を吸着帯の温度より相当低くしてこれに炭化水素混合物を通す方法²⁰⁾が提案された。

III. 脂肪族化合物

1. 炭化水素 石油化学工業の発展に伴って炭化水素類に関する出願が激増している。石油分解によるアセチレン、エチレンの合成、脱水素によるブタジエンの製造、さらにイソブチレンとホルムアルデヒドからいわゆるプリンス反応によるイソブレンの合成が特にこの系統で顕著である。

プリンス反応によるイソブレンの合成は少なくとも 6:1 のオレフィン:アルデヒドのモル比を使用する方法²¹⁾から研究の対称は触媒の探究に向けられ、酸性活性粘土²²⁾、モリブデン、タングステンまたはバナジウムのイソまたはヘテロポリ酸またはその塩²³⁾、 HCl , HBr または低級有機酸²⁴⁾、鉱物またはスラグとリン酸、ピロリン酸から製造された触媒²⁵⁾、アルミナ、ジルコニア、または 10% 以下のマグネシアを配合したシリカを含有する合成石油クラッキング触媒²⁶⁾、等を触媒として使用す

る方法が提案されている。またこの方法を連続的に実施する方法²⁷⁾も公告されている。

これらの合成に伴う手段が精製であるが、ジオレフィンの選択抽出法としては CAA 抽出法と呼ばれる酢酸銅アンモン溶液を溶剤とする方法が顕著であり、向流抽出²⁸⁾、界面活性剤を添加する方法^{29,30)}等の発明がある。他の抽出分離法としてはラクトン、5~6 員環ラクタムおよび誘導体を溶剤とする方法³¹⁾がある。この分野でも精製に分子篩が利用され、分子篩にイソプレンを吸着する方法³²⁾およびイソプレン中の *n*-アセチレン系物質を 5 Å の分子篩に吸着させ分離する方法³³⁾がある。

2. ハロゲン化合物 石油化学の炭化水素とソーダ工業における塩素との利用という点で塩素化有機化合物の製造に関する研究が盛んになっている。そしてこの分野ではまず EDC 法による塩化ビニルの製造があり、これには生成ガス中の不純物たとえば塩素、鉄等を除去する方法^{34,35)}および EDC の貯蔵のさいにジイソプロピルアミンを加えて安定化する方法³⁶⁾があり、また熱分解法として活性炭素を 2*N* HNO₃ で 50~75°C の温度で処理し、次いで水洗して作られた無灰分の炭素の存在の下で熱分解を行なう方法³⁷⁾が発表されている。

溶剤、清浄剤としての需要が近年増加しているトリクロルエチレンおよびパークロルエチレンについても多くの発明が出願されており、一例として塩素とアセチレンの直接反応を有機希釈剤の存在下に流動床で行なう方法³⁸⁾、四塩化エタンを流動触媒によって分解しポリ塩化エタンを製造する方法³⁹⁾が挙げられる。また対称テトラクロルエタンと酸素とを反応させてテトラクロルエチレンを製造するさいの触媒として塩化銅、塩化亜鉛および塩化カルシウムよりなる触媒⁴⁰⁾が発表されている。

合成ゴム原料としてのクロロプレンの合成に関しては、3,4-ジクロロブテン-1 を高温でアルカリ水溶液と接触させて脱塩化水素してクロロプレンを製造する方法において触媒としてアルカリ金属硫化物⁴¹⁾、アルカリ金属のチオシアン酸塩イオンを供給する物質⁴²⁾、メルカプチド⁴³⁾を使用する方法がある。またモノビニルアセチレンと塩化水素とから強塩酸性塩化第一銅溶液を触媒としてクロロプレンを製造する方法については、蒸留の組合せによる精製法⁴⁴⁾がある。

3. カルボニル化合物 カルボニル系化合物ではまずワッカー法が挙げられ、これには白金金属化合物、多価金属塩およびハロゲンイオンを含む液中でオレフィンと酸素を反応させ、同一炭素数のカルボニル化合物を製造する方法⁴⁵⁾および前記の原料を 2~80% の水蒸気の存在下周期律表 V~VIII 族および I 族の遷移金属化合物

を含む触媒に通す方法⁴⁶⁾がある。

4. アルコール この系統ではオキシ合成法に関するものが多く、反応系中にジメチルホルムアミドを加え、アセタール化等の副反応を防止する方法⁴⁷⁾、高エネルギーイオン化放射線の照射下に反応を行なう方法⁴⁸⁾、オキシ合成粗アルコールにアルカリまたはアルカリ土類金属のボロハライドを接触させて精製する方法⁴⁹⁾、コバルトカーボニルアニオンの塩を触媒として使用し生成アルデヒドの重合を防止する方法⁵⁰⁾等のほかに触媒の分離に関する発明が公告されている。またチグラー法による高級アルコールの製造法も一傾向で、これはチグラー触媒を使用しオレフィンの生長反応、酸化、加水分解により高級アルコールを製造するものである⁵¹⁾。

5. その他 上記のほかに出願の多い化合物としては有機リン化合物が挙げられ、企業上の話題になるのはアクリロニトリル関係と、四エチル鉛である。

アクリロニトリル関係ではアセチレンと青酸との直接法については分離精製の発明が多く、目新しい方法としてはプロピレン、アンモニアおよび酸素の混合物を、リンモリブデン酸、およびモリブデン酸のビスマス、スズ、アンチモン塩およびリタングステン酸ビスマス触媒と気相で接触させアクリロニトリルを製造するいわゆるソハイオ法⁵²⁾があるに過ぎない。

四エチル鉛の製法としてはチグラー法を使用して製造したトリエチルアルミニウムを原料として電解により四エチル鉛を製造する方法において、NaAl(C₂H₅)₄ および NaF・Al(C₂H₅)₃ の当量混合物を陽極液とする方法⁵³⁾、同じく電解質として Me[Al(R')₃OR] (Me はナトリウムまたはその一部がカリウムである) の錯化合物を使用する方法⁵⁴⁾等が注目される。

有機リン化合物については殺虫剤の製造を目的として依然多数出願されているが、特に顕著なものはなく、構造式上から興味を引くものとしては

(R はアルキルまたはアリール, R' は低級アルキル, X は酸素またはイオウ)で、これは R-S-CH₂-NH-CO-CH₂-Hal (Hal はハロゲン) のアルキルまたはアリール-メルカプトメチレン-α-ハロアセトアミドを

(Me はアルカリ金属)と反応させることにより製造される⁵⁵⁾。また用途上からは制ガン剤に使用される環状リン酸エステルアミド⁵⁶⁾があり、この化合物の一例としては

が挙げられる。

IV. 環状化合物

芳香族化合物、同素多環状ならびに複素環状化合物系においては石油化学工業の一環としての分野と、医薬品、殺虫、殺草剤等の合成とに大別されるが後者においてはいちじるしい傾向はない。

1. 炭化水素 前者の分野においてはアルキルベンゼンの脱アルキル化があり、耐火性酸化物(シリカ、アルミナ等)と周期律表第VI族と第VIII族から選択した水添触媒とハロゲン化アルミニウムとからなる触媒を使用する方法⁵⁷⁾および2段階脱アルキル化法として第一段階はモリブデン-シリカアルミナ系触媒を使用して400~450°Cで、第二段階は白金-シリカ・アルミナ系触媒を使用して480~550°Cで反応させる方法⁵⁸⁾がある。またパラキシレンを目的とするキシレンの異性化に関する発明も多く、ベンゼンまたはトルエンをキシレンに混合して塩化アルミニウム触媒により異性化する方法⁵⁹⁾は副反応を抑制する効果を奏する点で注目され、このほかに触媒についてシリカ-アルミナ触媒を350~550°Cで加湿空気中で、次に400~650°Cで空気中で処理する方法⁶⁰⁾、トリアルキルリン酸を使用する方法⁶¹⁾等がある。*p*-キシレンの分離に関しては原子番号12以上の金属の塩1molと複素環式窒素塩基少なくとも2molとで形成された固体ウエルナー錯塩をキシレン混合物と接触させ、*p*-キシレンをこれと結合させて生成した沈殿を分解して*p*-キシレンリッチ分を分離する方法⁶²⁾がある。この他炭化水素系ではスチレンをエチルベンゼンより脱水素により製造する方法としていわゆるハウドリープロセス⁶³⁾が公告されている。

2. カルボン酸 ヘンケル法によるテレフタル酸の製法が提案されて以来、この方法に関する発明が非常に多く公告されている。その主体はカリウムの循環に関するもので、一例をあげると、テレフタル酸のカリウム塩の水溶液にフタル酸モノカリウム塩を反応させテレフタル酸のモノカリウム塩とフタル酸ジカリウム塩とし、次に前者のモノカリウム塩にフタル酸またはその無水物を反応させて遊離のテレフタル酸を回収する方法⁶⁴⁾がある。その他にトルエンをホルムアルデヒドと塩酸で処理してクロロメチル基を導入した後、最初に常圧で、次に加圧下で硝酸酸化するさいにHClの濃度を少なくとも30%に維持してクロロメチル化を行なうグロスキンスキー法⁶⁵⁾、キシレンとトルイル酸エステルとを1:3~1:1

の重量比で混合して酸化し、キシレンを完全にトルイル酸に変化させ、次にこのトルイル酸と等モルのトルイル酸エステルとを酸化する空気酸化法⁶⁶⁾等がある。なお安息香酸についても若干の公告がある。

3. ジイソシアナート ポリウレタンの原料としてジイソシアナートが最近企業化されてきたが、その原料となるトルイレンジアミンの製法については、ジニトロトルエン中のニトロフェノール類の含有量を500ppm以下に精製した後、融解状態で接触還元する方法⁶⁷⁾がある。ホスゲンによるジイソシアナート化に関しては、渦流条件の下で、カルバミルクロリドの分解温度以上で、ホスゲンの有機溶剤溶液中にアミンの不活性溶剤溶液を通入する方法⁶⁸⁾が注目される。

4. その他 芳香族化合物については前回で紹介したスルホンル尿素系化合物の製造に関するもの、同素多環状化合物ではステロイド系に関するものが比較的が多いが、特に顕著な発明はない。そこでいささかトピック的なものではあるが次の3件を紹介させて頂く。

利尿ならびに鎮静作用を有するベンゾチアジジン系のトリフルオルメチル置換スルホンアミド誘導体またはそのアルカリ金属塩が最近注目を浴びており、これは

の構造式を有し、一般式

の化合物とギ酸とを高温で反応させ環化を行なうことにより製造される^{69,70)}。また他の製法としては

の反応による方法⁷¹⁾、および

を有するジスルファミルアニリンを

式
$$\text{R}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_4 \\ \searrow \text{R}_5 \end{matrix}$$
 を有するアミドと反応させて環化する方法⁷²⁾が提案されている。

5' イノシン酸

5' イノシン酸は調味料の分野で最近注目されているが、従来は動物筋肉、生鮮魚肉類の汁液より 5' イノシン酸を抽出分離する方法が行なわれてきた。ところが合成法として表われたのが、5' フォスフォジエステラーゼを有する細菌酵母 または 糸状菌によりリボ核酸を 5' スクレオチド類に分解して 5' スクレオチド類含有液を製造し、これから 5' アデニル酸、5' グアニル酸、5' ウリシル酸、5' シチデル酸、5' イノシン酸または 5' キサンチル酸をそれぞれ分離取得する方法⁷³⁾であってこの発明により初めてインシン酸の工業的規模における生産が可能になった。そしてこの方法に関連してペニシリウム属菌類の生菌体、乾燥菌体、培養液菌体抽出液にも 5' フォスフォジエステラーゼが含まれることも発見された⁷⁴⁾。

カナマイシン

カナマイシンはわが国で開発された代表的抗生物質であるが、その改良が外国においても行なわれていることは注目に値し、血中濃度を高める目的で単環芳香族モノアルデヒドをカナマイシン塩基と反応させ、(モル比は 4:1) 水不溶性物質として目的物を採取する方法⁷⁵⁾およびカナマイシン 1mol を、ホルムアルデヒド(またはホルムアルデヒド供給源)少なくとも 1mol およびテトラサイクリン系抗生物質と反応させて、高い抗菌スペクトルを有する化合物を製造する方法⁷⁶⁾が公告されている。

V. 染料, 顔料

染料では I.C.I. 社、チバ社の反応性染料に関する一連の発明が顕著であり、金属化アゾ染料、ケイ光漂白剤がこれに続いて比較的に多い。

反応性染料の代表的なものは前回においても紹介したが、トリアジン環の炭素原子に少なくとも 1 個のハロゲン原子を結合した 1,3,5-トリアジン基(反応性基)および染料を水に可溶性ならしめるイオン化基を有するモノアゾまたはポリアゾ染料である。この系統の染料の製法は、(1) モノアゾまたはポリアゾ染料を直接にトリクロル-1,3,5-トリアジン または そのクロル位置換体と反応させる方法および、(2) 前記の反応性基をジアゾ成分またはカップリング成分のいずれかに有する出発物質を使用する方法に大別される。したがってこの染料を紹介するに当っては目的物を主体とし、場合により原料を示すこととする。

この系統の染料としては

(X = 水素またはハロゲン以外の置換基)

(Y₁, Y₂ はいずれか一方が水素原子を表わし、他方は水素原子あるいはスルホン酸基を表わす)

(X₁, X₂ は一方が水素原子、他方が SO₃H である)。

ジアゾ成分として

カップリング成分として

等のケト-メチル化合物を使用してカップリングさせた染料⁸⁰⁾等のモノアゾ系染料を主体とするものから

のようなポリアゾ系染料を主体とする染料ならびに

のようなアントラキノン系染料を使用する方向に研究が進められ、アゾ発色団とキノリン発色団とを有する染料^{83,84)}

およびフタロシアニン系染料⁸⁵⁾, たとえば

銅を含む新モノアゾ染料⁸⁶⁾, たとえば

も公告されている。

トリアジン環系の反応性基の代りに別の反応性基を使用した反応性染料がこれまた顕著な傾向ではあるが、その一例としてハロゲン-ピリミジン系反応性染料が挙げられる。これは 2,4,6-トリハロゲン-ピリミジンをアミノ基を含むアゾ染料中間体と反応させ、その生成物を水溶性のアゾ染料に変換するものである^{87,88)}。他の反応性基としては脂肪酸アシル基（スルホン酸を含む）が示される。これには

のようなハロゲン化アシルアミノ基が多く利用され、さらにこの系統の反応性基としては $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 基^{91,92)}, $-\text{NHCOCH}_2\text{Cl}$ ⁹³⁾, $-\text{CH}(\text{NHCOCH}=\text{CH}_2)$ ⁹⁴⁾

$-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{Cl}$ 基⁹⁵⁾, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$ 基⁹⁶⁾,

$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基⁹⁷⁾, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基⁹⁸⁾等

が挙げられる。

顔料では赤色顔料としてその発展が期待されるキナクリドン系顔料⁹⁹⁾

が挙げられ、これは 6,13-ジヒドロキナクリドンの酸化物であるが、このジヒドロキナクリドンはビフェニルとジフェニルオキシドとの共融混合物の存在下に加熱によってジアルキル-2,5-ジアリルアミノ-3,6-ジヒドロテフタレートに直接環化する方法¹⁰⁰⁾により製造される。

VI. 高分子化学

1. オレフィン系炭化水素重合体 エチレンおよびプロピレンの重合体は高分子化学分野における花形で、したがってその出願も非常に多い。そしてその技術内容は、配位触媒による重合、フィリップス法重合、高圧法等による重合方法、精製分離、変性改質等多岐にわたっているが特にその主体をなすのは配位触媒による重合である。

配位触媒としては、a) 遷移金属化合物として固体低原子価遷移金属化合物（特に三塩化チタン）を使用する触媒系、b) 有機金属化合物と遷移金属化合物からなる二成分系触媒を改良した三成分系触媒、および、c) 金属-遷移金属化合物系触媒（特にアルミニウム-ハロゲン化チタン型）およびこれを含む三成分系触媒に大別される。

固体低原子価遷移金属化合物を使用する触媒においては高原子価化合物を還元剤で還元し、これに活性化剤を組合して触媒系を構成するものであり、したがって触媒系は（高原子価化合物）-（還元剤）-（活性化剤）であり、この例を示すと TiCl_4-H_2 -有機金属化合物（還元操作において無声放電を使用する）¹⁰¹⁾, $\text{TiCl}_4-\text{Al}-\text{TiCl}_4$ ¹⁰²⁾, 遷移金属化合物-遷移金属-有機金属化合物¹⁰³⁾, $\text{TiCl}_4-\text{Ti}-\text{AlR}_3$ ¹⁰⁴⁾, 金属化合物-金属-活性化剤¹⁰⁵⁾, TiX_3 または TiX_4 -金属- AlR_3 （還元操作として火花放電を行なう）¹⁰⁶⁾, 遷移金属化合物-有機アルミニウム化合物- AlR_3 ¹⁰⁷⁾ その他である。b) 系の配位触媒については AlR_3 -（固体結晶性遷移金属化合物）（ H_2 還元）¹⁰⁸⁾ 系のナッタ触媒について活性化剤としてアミン¹⁰⁹⁾, スルホニウム塩, アンモニウム塩, ホスホニウム塩¹¹⁰⁾, ZnR_2 , CdR_2 , HgR_2 ¹¹¹⁾, AlR_3 と電子供与物質との錯合体¹¹²⁾, アルカリ金属, Ni , Co , Cd の塩¹¹³⁾, ポリアルキレン¹¹⁴⁾ を添加することが提案されている。またアルカリ金属, Al , IVA 族金属のアルコキシド¹¹⁵⁾, アセチレン 有機ヒドロキシ化合物¹¹⁶⁾, O_2 ¹¹⁷⁾ もまた活性化剤として使用される。c) 系の触媒については $\text{Al}-\text{TiCl}_4$ ¹¹⁸⁾, $(\text{Ti}-\text{Al 合金})-\text{TiX}_4$ ¹¹⁹⁾, 金属- TiX_4 ¹²⁰⁾, $\text{Al}-\text{VOCl}_2$ ¹²¹⁾, $\text{Al}-\text{TiCl}_3-\text{O}_2$ ¹²²⁾, $\text{Al}-$

TiX₂₋₃ または VX₂₋₃-CaX, AgX, PbX¹²³⁾, Al-TiX₄-Vb 元素の有機化合物¹²⁴⁾その他がある。

フィリップス法は酸化クロム-シリカ・アルミナ型触媒を使用する方法であるが特に注目される発明はない。

高圧法については触媒としてアシル過酸化物¹²⁵⁾, α-オキシパーカルボキシレート, 混合無水酸¹²⁶⁾を使用する方法がある。

α-オレフィン炭化水素の共重合についてはエチレンとプロピレンとの共重合^{127~129)}のほかエチレンとブテン¹³⁰⁾, エチレンとプロパジエン¹³¹⁾ (配位触媒による), エチレンとアルキルアクリレート¹³²⁾, エチレンとビニルエーテル¹³³⁾, エチレンとヒドロキシアルキルビニルエーテル¹³⁴⁾等の共重合法がある。

精製分離については、重合体を水蒸気蒸留で溶媒を除去した後弱アンモニア水で処理する方法¹³⁵⁾, アルコール処理に次いでアルカリ金属酸化物溶液で処理する方法¹³⁶⁾, AlCl₃ または BCl₃ 処理に次いでアルコールで処理する方法¹³⁷⁾, エチレングリコールまたはジエチレングリコールで処理後水で処理する方法¹³⁸⁾, 塩素化有機溶剤と鉱酸で処理する方法¹³⁹⁾, 炭素数 8 以上のアルコールで処理する方法¹⁴⁰⁾, α-ジケトンで処理する方法, アルコールと界面活性剤で処理する方法¹⁴¹⁾, アルカリ性物質を溶解したアルコールで沸点以上 110°C 以下で処理する方法¹⁴²⁾, およびキレート剤で処理し次いでシリカアルミナに吸着させる方法¹⁴³⁾, 等重合体中に残存する配位触媒残渣の除去に関する発明が多い。

ポリエチレン, ポリプロピレンは優れた物理性を有するが染色性, 印刷適性, 接着性等が悪く, これらの欠点を改良するためにグラフト化または表面処理による重合体の変性改質化に関する発明が増加している。グラフト化については重合開始剤による方法とイオン化放射線を利用する方法がある。その他の改質化としては塩素化法¹⁴⁴⁾およびホスフォル化法¹⁴⁵⁾があげられる。

エチレン-ポリエチレン共重合体が今後合成ゴムの分野に大幅に進出することは予想されるが, これに伴って加硫, 架橋の研究が外国の諸会社では盛んに行なわれているようで, この傾向を示すものとして加硫剤としてビニルベンゼン^{146, 147)}, パーオキサイド¹⁴⁸⁾を使用する方法が公告されている。また電子線照射によりポリエチレンを架橋する方法¹⁴⁹⁾もある。

次にポリエチレンおよび特にポリプロピレンは紫外線および熱に対する安定性が悪いので, これについての安定剤の発明も多く, 2 または 4(2'-ヒドロキシフェニル)-2,2,4-トリメチルジアルキルマロン類とチオジプロピオン酸のジアルキルエステル¹⁵⁰⁾, S または Se に直

接結合している 2 個の -CH₂•COOH 基を有する化合物の無水物, エステル, アミド¹⁵¹⁾, R-SO₂-N=S<^R_R¹⁵²⁾, エポキシ基を有する化合物¹⁵³⁾, ヒドロキシ基の *o* 位に 1-フェニルエチル基を有するフェノール類¹⁵⁴⁾, スルフェンアミド¹⁵⁵⁾, 二硫化ベンゾチアジルまたはその誘導体¹⁵⁶⁾, チオアセタール¹⁵⁷⁾, チオールまたはチオノチオールリン酸エステル-S-アミドまたはスルフェンアミド¹⁵⁸⁾, チオ尿素またはその誘導体¹⁵⁹⁾, ビス-(*p*-アルキルフェノール)モノサルファイドのニッケルフェノレート¹⁶⁰⁾, ヒドロキシベンゾフェノン系化合物¹⁶¹⁾, 等が安定剤として使用される。

2. その他のビニル系化合物重合体 ポリスチレンは技術導入の下に現在わが国でも工業化されており, 研究の方向は抗衝撃性の改善に向いているということができ, ポリスチレン中に合成ゴムを分散して化学的に交叉結合させる方法¹⁶²⁾, 合成ゴム, 天然ゴムとスチレンとの共重合体をポリスチレン中に分散させる方法¹⁶³⁾, ブタジエン-アクリロニトリル共重合体とアクリロニトリル-スチレン共重合体の配合物¹⁶⁴⁾, 等の発明がこの傾向を表わしている。またアイソタクチック・ポリスチレンについては 100~260 lb/in², 温度 180~350°C で重合する方法¹⁶⁵⁾, 低分子量ポリスチレンを塊状または懸沈重合する方法¹⁶⁶⁾, 2 種のパーオキサイド触媒を使用して 2 段階重合を行なう方法¹⁶⁷⁾ ならびに配位触媒による重合法¹⁶⁸⁾ 等の重合方法がある。

ポリ塩化ビニルの製造については, 結晶性の高い重合物の製造を目的として低温重合法があげられる。低温重合は +10°C ないし -50°C の温度で行なわれ, メタノール中または水, もしくはアルコール水溶液中で過酸化物-アスコルビン酸またはイソアスコルビン酸-重金属塩触媒系を使用する方法^{169, 170)}, この方法に C₁₋₅ のアミンを添加する重合停止方法¹⁷¹⁾ がある。また低温重合の触媒としては有機亜鉛化合物とアルコール¹⁷²⁾, 還元剤としてアルカリ金属ハイドロサルファイトとアルデヒドの縮合物を使用する触媒系¹⁷³⁾, 光重合のさいにおける光増感剤として *o, o'*-ジクロロベンゾイルパーオキサイド¹⁷⁴⁾ がある。チグラ系触媒を塩化ビニルの重合に使用せんとする試みのもとに触媒としてアルミニウムまたはホウ素の有機金属化合物と銀あるいは銅の金属塩との混合系触媒¹⁷⁵⁾, 亜鉛の有機金属化合物と前記の金属塩との混合系触媒¹⁷⁶⁾, 有機リチウムとアルキル(または)アリールアルミニウムまたは亜鉛との錯化合物¹⁷⁷⁾, 過酸化物-R₂AlX 系触媒¹⁷⁸⁾ 等がある。また内部可塑化ポリ塩化ビニルも最近注目を浴びているが, これについては塩化ビニルと高級アルキルビニルエーテルの共重合^{179, 180)} がある。

酢酸ビニルの重合については ω -ブromアセトフェノンを光増感剤とする紫外線重合¹⁸¹⁾, 同じく第II族の金属塩を増感剤とする方法¹⁸²⁾, 溶剤としてジアルキルスルホキシドを使用する溶液重合¹⁸³⁾等がある。

3. 合成ゴム シス-1,4-ポリオレフィンの製造法が出現して以来シス-1,4-ポリブタジエンおよびポリイソプレンの製造に関する出願が急激に増加している。この傾向はオレフィンの配位触媒の進歩に一致するものではあるが, 有機アルミニウム化合物を主体とする触媒の改良に向けられ, Co または Ni-有機アルミニウム化合物系¹⁸⁴⁾, Co または Ni のアセチルアセトネート-ジアルキルアルミニウムクロリド系¹⁸⁵⁾, VIII 族金属化合物-ジアルキルアルミニウムクロリド系可溶性触媒¹⁸⁶⁾, コバルトジニトロシルハライド-有機アルミニウム化合物系¹⁸⁷⁾, ハロゲン化 Ni または Co-アルミニウムアルキル¹⁸⁸⁾, $AlCl_3$ - $CoCl_2$ または $NiCl_2$ 系¹⁸⁹⁾, 有機リチウム (モノオレフィンの存在下に重合を行なう¹⁹⁰⁾), アルミニウムトリアルキル- $TiCl_4$ - TiI_4 系¹⁹¹⁾, 担体に担持した還元ニッケル-I ~ III 族有機金属化合物¹⁹²⁾, 有機カドミウム化合物- $TiCl_4$ ¹⁹³⁾, 担体に担持した還元ニッケル¹⁹⁴⁾, その他が公告されている。なおポリクロロプレンの製造についても若干あるが省略する。

合成ゴムの1種としてポリイソシアネートと活性水素原子を有する化合物との縮合物であるポリウレタンラバーがあるが, この製造については, ポリオールとジイソシアネートとの反応生成物と第二アミノアルコールとを反応させる方法¹⁹⁵⁾, ブチレン-1,4-ジオールを含む多価アルコールとジカルボン酸とのポリエステルを原料とする方法¹⁹⁶⁾, 過剰量のジイソシアネートと1,4-ブテンまたはブチンジオールとを反応させる方法¹⁹⁷⁾, 網状化剤としてアルキルフェニルジオキシアルキルアミンを使用する方法¹⁹⁸⁾, 原料として分子量の異なる2種のジオールを2段階で反応させる方法¹⁹⁹⁾, 結晶性ジアミンを分散させた安定性の高いプレポリマーを製造し, これを硬化する方法²⁰⁰⁾, リン含有の芳香族イソシアネートを使用する方法²⁰¹⁾等がある。ポリウレタンラバーの一分野にポリウレタンフォームがあるが, これについても触媒としてトリエチレンジアミンを用いシロキサンオキシアルキレンブロック共重合体を安定剤として用いる方法²⁰²⁾ (ワン・ショット法に使用する), 少なくとも1個のヒドロキシル基を有するオルガノシロキサンを反応成分として用いるポリエーテル系ポリウレタンフォームの製造法²⁰³⁾, 末端に少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリオールを使用する方法²⁰⁴⁾等があり, また発泡剤として従来使用されてきた水の代りに水酸化アルミニウム²⁰⁵⁾または

ホウ酸²⁰⁶⁾を使用する方法もある。

4. ポリエステル樹脂 合成繊維原料としての線状ポリエステルに関しては重合方法および原料についての発明が多く, たとえばテレフタル酸とグリコールとから直接ポリエステルを製造する方法としてテレフタル酸に対してグリコールを2.0 mol 以下使用して200°C程度に加熱し触媒としてアルカリ金属, 土類金属, 鉛, 亜鉛, マンガンを使用する方法²⁰⁷⁾がある。原料としては1,4-シクロヘキサンジメタノールを使用する方法²⁰⁸⁾がある。またテレフタル酸と ω -モノヒドラジドとから線状ポリエステルを製造する方法²⁰⁹⁾も注目される。合成繊維としての利用面では, ピリングを防止するために有機ホウ素化合物を重合体中に添加する手段²¹⁰⁾が示されている。

5. ポリカーボネート ポリカーボネートもまた現在諸会社で企業化されようとしている重合体であるが, 発明の傾向はポリカーボネートの改良変性法と4,4'-ジオキシフェニル-2,2-プロパンを用いたポリカーボネートの製法の改良に存する。

前者の傾向に属するものとしては, 耐溶剤性を改良するためにポリカーボネートを酸化条件下で200~600°Cに加熱する方法²¹¹⁾, 重合生成後にヘキサメチレンテトラミンまたはパラホルムを添加し, 100~300°Cに加熱して架橋する方法²¹²⁾, 同じくノボラック樹脂²¹³⁾, 3官能性の脂肪族ポリオール, アミノアルコール, ポリアミン²¹⁴⁾で架橋する方法, およびフェノール原料の全部または一部として環に不飽和基を有するフェノール²¹⁵⁾, エーテル結合を有する2価フェノール²¹⁶⁾, ジオキシアリルチオエーテル²¹⁷⁾, 芳香族ジオキシ化合物のビス- β -オキシエチルエーテル²¹⁸⁾, ジオキシジアリルスルホキシド²¹⁹⁾を使用する方法がある。製法の改良については触媒としてマンガン塩, 酢酸塩とアンチモン化合物との混合物²²⁰⁾を使用する方法がある。

6. ポリホルムアルデヒドおよびその他のアルデヒド樹脂 ポリホルムアルデヒドはホルマリンの用途として重要な製品であり, すでにデュポン社により液相重合法が発明されているが, ホルムアルデヒドの気体連続流と気体あるいは気相懸濁体状態の重合触媒とを反応室に同時に送入してホルムアルデヒドを重合する気相重合法²²¹⁾およびホルムアルデヒドを-60°C以下でイオン化放射線照射により重合する方法²²²⁾が提案され興味を引いている。このような重合法のほかに溶剤についてはベンゼン, デカリン²²³⁾, 触媒についてはカルボジミド²²⁴⁾, カルボン酸アミド, チオカルボン酸アミド²²⁵⁾を使用する方法および共重合体についてはホルムアルデヒドとイソシアン酸²²⁶⁾, トリオキサンと環状エーテル²²⁷⁾との共重

合体がある。

ポリホルムアルデヒドの変性すなわち末端水酸基のエーテルまたはエステル化変性についても、カルボジイミドの存在下に酸無水物でアシル化する方法²²⁸⁾、イソシアネートを使用する方法²²⁹⁾、トリメチルオルトフォーメートでエーテル化する方法²³⁰⁾、イソシアネート化合物の存在下に酸無水物でアシル化する方法²³¹⁾、ケテンでエステル化する方法²³²⁾等があり、熱安定化剤としてはシュウ酸ジアミドまたは多塩基酸アミド²³³⁾が使用される。

その他のアルデヒド重合体についてはアセトアルデヒド以上のアルデヒドを $-30\sim-110^{\circ}\text{C}$ の温度でアルカリ金属化合物を触媒として重合する方法²³⁴⁾、および比表面積が $10^3\text{ cm}^2/\text{g}$ の有効表面を有する有極性固体を触媒として $0\sim-80^{\circ}\text{C}$ でアセトアルデヒドを重合する方法²³⁵⁾がある。

7. ポリエーテル エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合により得られるポリエーテルには多くの用途を有するが、この方面では触媒に関する発明が多く、有機酸のスズ塩²³⁶⁾、原子番号12~56の2価の金属の硫酸塩²³⁷⁾、鉄化合物²³⁸⁾、ヒドロキシフェノール化合物またはヒドロキシフェノール化合物の金属キレート²³⁹⁾、第II族金属のアミン化合物²⁴⁰⁾、原子番号11~57の金属の炭酸塩²⁴¹⁾、有機ヒドロキシ化合物のアルカリ金属誘導体またはアルカリ土類炭酸塩²⁴²⁾、 $4,000\text{ \AA}$ 以下の粒子のアルカリ土類金属酸化物²⁴⁶⁾、希土類金属の炭酸塩²⁴⁴⁾、アルカリ土類金属のアミドアルコラート²⁴⁵⁾、およびホウ素化合物²⁴⁶⁾が触媒として使用される。

8. ポリアミド ϵ -カプロラクタムの重合については触媒として、ラクタムのアルカリ金属塩とアシル化ラクタム²⁴⁷⁾、アルミニウムトリアルキル²⁴⁸⁾、有機マグネシウム化合物とN,N-ジアシル助触媒化合物²⁴⁹⁾、N-アルミニウム- ϵ -カプロラクタム²⁵⁰⁾、アルカリ性物質とモノアシルアミノカルボン酸エステル²⁵¹⁾等を使用する方法がある。ナイロンの高エネルギー放射線照射については、 60°C ないし溶融点までの温度で照射する方法²⁵²⁾、ビニル化合物と水蒸気の共存下に照射してグラフト化する方法²⁵³⁾、ポリアミド成形物を空気中で照射した後ビニル系化合物のメタノール溶液中で照射してグラフト化する方法²⁵⁴⁾、 100°C 以下で照射した後、さらに高い温度で照射する方法²⁵⁵⁾がある。共縮合による変性については、ポリエチレングリコールの酸化生成物の存在下にカプロラクタムを重合し、その生成重合体を紡糸して物理性良好なポリアミド繊維を製造する方法²⁵⁶⁾、線状ポリアミドを生成する化合物とラクタム基内の窒素に各1個の水素原子を結合するジラクタムの少量とよりなるポリ縮合物

を不活性媒質内でその融点以下に加熱する均質法²⁵⁷⁾がある。ピロリドンの重合についてはアルカリ金属、有機金属化合物、ナトリウムアミド、酸化ナトリウムおよび水酸化ナトリウムのような重合触媒とともに併用する助触媒について、二硫化炭素、二酸化窒素、有機亜硝酸エステル²⁵⁸⁾、 AlCl_3 、 BiCl_3 、 SbCl_3 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 PbCl_4 、 SbCl_5 ²⁵⁹⁾、ケイ素-ハロゲン結合を有する化合物²⁶⁰⁾、 PCl_3 、 PCl_5 、 POCl_3 、ベンゼンホスホラスジクロリド、ベンゼンホスホラスオキシクロリド、塩化チオニル²⁶¹⁾を使用する方法ならびにヘキサメチレンジアミンの存在下に重合を行なう方法²⁶²⁾、2-オキサゾリドンとの共重合法²⁶³⁾が公告されている。

あとがき

筆者の未熟な知識により有機合成全般にわたり紹介しようとしたため、将来注目を浴びる可能性のある発明が脱落した恐もありますが、「化学工業と特許」という面からこの拙い紹介が読者諸賢の一助にでもなれば幸甚です。最後に執筆に対して与えられた審査部有機関係審査官各位の貴重な助言に対し感謝の意を表するものであります。

(昭和36年9月26日受理)

文 献

1) 昭35-9035	2) 昭35-17044	3) 昭35-15036
4) "36-3690	5) "36-4221	6) "36-9872
7) "36-9873	8) "35-14367	9) "36-9965
10) "35-3374	11) "36-5371	12) "35-15897
13) "36-3958	14) "36-6777	15) "36-2163
16) "36-13234	17) "35-2176	18) "35-13931
19) "35-17237	20) "36-5524	21) "35-14131
22) "35-14130	23) "36-7175	24) "36-7178
25) "36-9418	26) "36-4715	27) "36-7174
28) "35-5951	29) "35-5752	30) "35-5753
31) "36-8574	32) "35-17008	33) "35-6202
34) "36-1369	35) "36-1370	36) "35-6372
37) "35-13909	38) "35-15851	39) "36-14710
40) "36-7169	41) "36-7868	42) "36-9862
43) "36-9861	44) "35-15223	45) "36-1475
46) "36-7869	47) "35-18272	48) "36-76
49) "36-418	50) "36-1372	51) "36-7358
52) "36-5870	53) "35-12928	54) "36-10318
55) "35-16230	56) "36-9867	57) "35-2772
58) "36-12134	59) "35-13823	60) "35-13914
61) "35-18361	62) "35-12767	63) "36-3964
64) "35-17484	65) "36-7015	66) "36-7022
67) "35-5763	68) "35-10774	69) "35-5778
70) "35-17039	71) "36-1486	72) "36-3365
73) "36-4977	74) "36-5237	75) "35-13472
76) "35-17306	77) "35-9634	78) "35-9635
79) "35-9396	80) "35-9789	81) "35-10628
82) "35-10632	83) "35-12246	84) "36-4828
85) "35-12780	86) "36-6181	87) "35-9940

88) 昭36-86	89) 昭34-8982	90) 昭35-9338	178) 昭36-443	179) 昭35-17594	180) 昭36-10347
91) // 35-9633	92) // 35-11517	93) // 35-18489	181) // 35-8341	182) // 35-17848	183) // 36-3999
94) // 36-5729	95) // 36-7737	96) // 35-2086	184) // 36-2569	185) // 36-3894	186) // 36-4747
97) // 35-14385	98) // 35-15936	99) // 36-13833	187) // 36-10080	188) // 36-9894	189) // 36-10496
100) // 36-11630	101) // 36-1794	102) // 36-17764	190) // 36-10997	191) // 36-4540	192) // 36-6694
103) // 36-3863	104) // 36-4245	105) // 36-4244	193) // 36-7396	194) // 36-8342	195) // 35-17342
106) // 36-4383	107) // 35-17246	108) // 36-3192	196) // 36-1995	197) // 36-4248	198) // 36-3897
109) // 36-5389	110) // 36-10345	111) // 36-9447	199) // 36-3898	200) // 36-6198	201) // 36-10845
112) // 36-13645	113) // 36-3888	114) // 36-1888	202) // 35-18196	203) // 35-15397	204) // 36-1292
115) // 36-786	116) // 36-11977	117) // 36-6690	205) // 36-10641	206) // 36-8195	207) // 36-12448
118) // 36-8194	119) // 36-5344	120) // 36-6687	208) // 36-10645	209) // 36-8946	210) // 36-6190
121) // 36-13940	122) // 36-10346	123) // 36-8393	211) // 35-14947	212) // 36-2845	213) // 36-2846
124) // 36-13937	125) // 36-3839	126) // 36-13442	214) // 36-4839	215) // 35-16699	216) // 36-893
127) // 36-10491	128) // 36-7394	129) // 36-13746	217) // 36-4393	218) // 36-4000	219) // 36-5548
130) // 36-441	131) // 36-7196	132) // 36-9191	220) // 36-694	221) // 36-2188	222) // 36-2593
133) // 36-7195	134) // 36-10096	135) // 35-15388	223) // 36-3493	224) // 36-7390	225) // 36-7391
136) // 35-14788	137) // 35-14787	138) // 36-6193	226) // 36-11144	227) // 36-14640	228) // 36-1792
139) // 36-6196	140) // 36-7644	141) // 36-7643	229) // 36-1791	230) // 36-3462	231) // 36-7392
142) // 36-8595	143) // 36-8336	144) // 36-10995	232) // 36-13446	233) // 36-3886	234) // 36-438
145) // 36-9091	146) // 36-5546	147) // 36-6195	235) // 36-9595	236) // 35-16249	237) // 36-13091
148) // 36-4241	149) // 36-10344	150) // 35-14542	238) // 36-13941	239) // 35-2197	240) // 35-4236
151) // 35-16033	152) // 35-16693	153) // 36-437	241) // 35-5997	242) // 35-6897	243) // 35-11795
154) // 36-1988	155) // 36-2588	156) // 36-3382	244) // 35-9646	245) // 35-10148	246) // 35-15394
157) // 36-3491	158) // 36-10838	159) // 36-12789	247) // 35-9440	248) // 35-10540	249) // 35-16248
160) // 36-12443	161) // 36-13080	162) // 35-10341	250) // 35-18590	251) // 36-7040	252) // 36-2693
163) // 36-283	164) // 36-9592	165) // 35-13239	253) // 36-3393	254) // 36-4250	255) // 36-13844
166) // 36-2596	167) // 36-5391	168) // 36-3192	256) // 35-15912	257) // 36-14647	258) // 35-15796
169) // 35-7493	170) // 35-7588	171) // 35-14785	259) // 36-3896	260) // 36-3497	261) // 36-3496
172) // 35-16048	173) // 36-2189	174) // 36-3891	262) // 36-10843	263) // 35-18589	
175) // 36-288	176) // 36-289	177) // 36-439			

次 号 目 次

総 説

イオン交換膜による脱塩および抽出	妹尾 学
物理的測定法における遊離基	山辺 武郎
報 文	九里善一郎

シクロオクタテトラエンの酸化 (第1報)	周藤 保祐他
同 上 (第2報)	小林 晃郎他
チオール酸エステルのラネーニッケルによる脱硫還	吉川 滋信他
元分解 (第4報)	萩原 英輔他
1,1,2,2-テトラクロロエタンよりパークロロエチレンの	浜田 徳愛
直接合成法に関する研究 (第4報)	堀江 寿一
グアニル- <i>o</i> -アルキルイソ尿素 (第2報)	今村 暢人
線型キナクリドンの合成 (第3報)	太田 河野賢太郎
アクリルアミノアントラキノン類のクロロメチル化 (第1報)	大戸敬二郎
同 上 (第2報)	橋爪 清昌
資 料	中沢 昌
最近の羊毛防虫剤	松井 弘次
業界情勢	
文献紹介	