ラジカル重合開始剤としての有機過酸化物 およびアゾ化合物

北 島 昇 吾*

Shogo KITAZIMA

I. はじめに

1945年以降のわが国のプラスチック工業は、まことに目ざましい進歩と発展をとげた。現在では日本の化学工業は高分子工業によって代表されているといっても過言ではなからう。製造されているレジンの品種も十数種の多くをかぞえ、また単一品種の生産量も年毎に飛躍的な増加をみせている。たとえばポリ塩化ビニル(PVC)についてみれば、昭和30年に3万7千tにすぎなかったのが、昭和38年には37万t、昭和39年度の第三期増設分が稼動すれば50万tをこす驚異的な生産量を示すにいたった。わが社は過去十余年にわたり多くの重合開始剤を製造してレジンメーカーに供給してきたので、重合開始剤メーカーとしての立場からみた最近のラジカル重合開始剤の種類や、特性などについて述べてみたい。

ラジカル重合開始剤は光や熱による物理的な作用や、各種の助剤との化学的な作用によって分解して、ラジカルを発生する化合物で、一般に $-N=N-$ 、 $-O-O-$ 、および $-S-S-$ などの結合を持つ化合物が数多く実用化されている。ラジカル重合開始剤としては、塊状、溶液、懸濁の各重合方法に使用されている油溶性のものと、乳化重合に使用される水溶性のもの（主として無機過酸化物）があるが、本文では前者、とくに有機過酸化物、およびアゾ化合物について調べた結果を述べる。

II. ラジカル重合開始剤の選択

どの重合開始剤を用いたらよいかという選択の問題に関しては、主としてその化合物の半減期、および活性化エネルギーなどのラジカル発生性が理論的根拠としてとりあげられるが、重合条件、装置、重合体の物性におよ

ぼす影響などの諸データを集積して経験的に独自の技術により選択することが多く、したがってレジンメーカーが現在使用している重合開始剤の種類、数量などについては機密保持の点から正確な情報を入手することはほとんど不可能である。さらにたんに一種類のレジンを製造する場合でさえも、目的、銘柄によって数種の重合開始剤を使いわけていることも十分考えられるから、その使用状況の詳細を知ることは、かなりむづかしい。そこで、これまでに知られている報文、特許などから選択の基準となるような事項をとりあげてみよう。

岡村ら¹⁾は過硫酸アムモニウム、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として使用し、メタアクリル酸メチル、醋酸ビニルの重合実験を行ない、重合率、重合度の変化は重合開始剤の種類よりも、むしろ重合方法によると述べている。

しかし、とくにPVC業界においてEDC法の企業化が遅れている現状では量産体制を整えるため重合時間を短縮することが大きな課題である。そのために重合速度を大にし、かつ重合体の諸物性に悪影響をおよぼさない重合開始剤が探索されている。

重合開始剤が重合体の諸物性を左右する原因としては重合の開始時に重合開始剤のラジカルが重合体の末端に付加されること、ならびに重合体中に重合開始剤が残留することが考えられる。前者は重合体の染色性²⁾や難燃性³⁾に影響をあたえるといわれており、後者は外部からの物理的、化学的な影響をうけてラジカルを発生し、これが重合体と反応するため、その安定度を悪くすると考えられている。Bankoffら⁴⁾は、塩化ビニルの重合実験の結果、無触媒の重合で生成した重合体の熱安定性がもっとも良好であり、重合開始剤を多く使用するほど重合体の熱安定性が悪くなると報告している。

レジンメーカーが要望している理想的なラジカル重合

* 和光純薬工業株式会社 開発室（東京都中央区日本橋本町4の7）

開始剤は、i) ラジカルの発生性が大なるもの、ii) 安定性（危険および経日変化）が高く取り扱いやすいもの、iii) 分解生成物が品質に悪影響をおよぼさないもの（無色、無臭、無害など）である。

II. 有機過酸化物

ベンゾイルパーオキシaid (BPO)、ラウロイルパーオキシaid (LPO) などがよく知られている。一般に有機過酸化物は不安定で衝撃、加熱により分解しやすく表 1 種類によっては爆発の危険のともなうものもあるから、取り扱い、貯蔵には十分な注意が必要である⁹⁾。表 1 は当社で実験した有機過酸化物の安定度試験の結果である。これら有機過酸化物の重合開始剤としての性能は、使用上種々の制約があり、単に半減期だけで決定することはできないが、活性度の目安とすることはできる。表 2⁹⁾ に各種過酸化物の有効酸素量、半減期、活性化エネルギーなどを示した。

現在活性度と安定性の両者を同時に満足させる化合物は見出されていない。図 1⁷⁾、図 2⁸⁾ にはこれら有機過酸化物の半減期温度曲線を示したが、これは重合反応条件にもっとも適した重合開始剤を見出す参考資料とされている。

現在使用されている主な化合物はつぎの通りである。

1. Diacyl Peroxide 類

	mp	文 献
Lauroyl Peroxide	48~ 50	9)
Caprylyl Peroxide	23~ 25	10)
Benzoyl Peroxide	106~107	11)
2,4-Dichlorobenzoyl Peroxide		12)
4-Nitrobenzoyl Peroxide	158	13)
4-Methoxybenzoyl Peroxide	129	14)
4-Chlorobenzoyl Peroxide	140~141	15)

LPO を代表とするこの型の化合物のうち低級なものは、きわめて爆発し易く、またこれらの化合物を重合開始剤とした場合、その分解速度は発生ラジカルがさらに過酸化物の分解を促進するいわゆる自己誘導分解をおこすため複雑になってくる。

LPO の欠点は、i) 重合速度が比較的遅い、ii) ラジカルが、重合体の末端に化学結合したものや、重合体中に残留している未反応物が物性に悪影響をおよぼす、iii) 重合体が酸化され易いなどである。しかし常温では比較的安定であり、重合速度のコントロールがし易く、量産が容易で価格が安いなどの利点があるため、今日でも年間 180 t (推定) 程度の量が使用されている。わが国において PVC の生産が開始された当初には、ほとんど外国製の LPO が使用されていたが、現在は国産品に置

表 1

Name	Physical Form	Decomposition Temperature°C	Impact Test
Decanoyl Peroxide	Solid	90	—
Lauroyl Peroxide	Solid	115	—
Myristoyl Peroxide	Solid		—
Stearoyl Peroxide	Solid		—
Benzoyl Peroxide	Solid	102	+
<i>o</i> -Chlorobenzoyl Peroxide	Solid	102	+
<i>p</i> -Chlorobenzoyl Peroxide	Solid	140	+
2,4-Dichlorobenzoyl Peroxide	Solid		+
" " 50%	Peste		—
Phthaloyl Peroxide	Solid		+
Di- <i>tert.</i> butyl Peroxide 85%	Liquid	120 以上	—
<i>tert.</i> -Butyl Hydroperoxide 70%	Liquid		—
Cumene Hydroperoxide 70%	Liquid		—
Bis- <i>o</i> -carboethoxybenzoyl Peroxide	Solid		—
Diiso propyl Percarbonate	Liquid	43	+
Diiso butyl peroxydicarbonate	Liquid	48	+
<i>O,O</i> - <i>tert.</i> -Butyl- <i>O</i> -isopropyl peroxydicarbonate	Liquid	140	—
<i>tert.</i> -Butyl Perbenzoate	Liquid		+

Decomposition Temperature

試料 0.5~1 g を試験管にとり、油浴中で 3~5°C/min の速度で温度を上昇させる。急激な分解が起こる点を Decomposition Temperature とする。

Impact Test

試料 1~3 g を鉄板上に置き、鉄円筒（重量 5 kg）を 2 m の高さから、試料上に落下させる。

表 2 ベンゼン中での有機過酸化物の特性値

Peroxide	Assay		Temp. °C	Half Life (hrs)	(k)First Order Rate Constant (hr ⁻¹)	(4E)Activation Energy (Kcal per mole)
	%Peroxide	% Active Oxygen				
<i>t</i> -Butyl Peroxy pivalate	74.0	6.9	50 70 85	19.9 1.56 0.25	0.0352 0.445 2.75	28.9
2,4-Dichlorobenzoyl Peroxide with Dibutyl Phthalate	51.1	2.15	50 70 85	17.8 1.41 0.25	0.039 0.492 2.77	28.1
Caprylyl Peroxide in Mineral Oil	50.0	5.2	50 70 85	55.9 3.34 0.51	0.0124 0.208 1.36	30.8
Lauroyl Peroxide	98.0	3.94	60 70 85	12.8 3.45 0.513	0.0544 0.201 1.35	30.4
Decanoyl Peroxide	96.0	4.5	60 70 85	12.6 3.40 0.506	0.0552 0.204 1.368	30.4
Propionyl Peroxide in Heptane	26.0	2.9	50 70 85	70.9 4.47 0.67	0.00982 0.155 1.04	30.5
Acetyl Peroxide in Dimethyl Phthalate	25.0	3.4	50 70 85	158.0 8.05 1.11	0.0044 0.086 0.622	32.5
<i>t</i> -Butyl Peroxyisobutyrate in Benzene	75.0	7.5	70 85 100	28.8 3.61 0.55	0.0241 0.192 1.26	33.6
<i>p</i> -Chlorobenzoyl Peroxide with Dibutyl Phthalate	50.9	2.55	50 85 100	310.0 2.9 0.5	0.00224 0.239 1.39	30.8
Benzoyl Peroxide	98.2	6.5	70 85 100	13.0 2.15 0.40	0.0534 0.322 1.75	29.6
Cyclohexanone Peroxide with Dibutyl Phthalate	85.0	11.0	85 100 115	20.0 3.85 1.01		
<i>t</i> -Butyl Peracetate in Benzene	75.0	9.1	85 100 115	88.0 12.5 1.88	0.00788 0.0554 0.369	36.3
<i>t</i> -Butyl Perbenzoate	98.0	8.07	100 115 130	18.0 3.1 0.55	0.0385 0.224 1.26	34.7
Dicumyl Peroxide	96.5	5.7	115 130 145	12.4 1.84 0.28	0.056 0.377 2.47	40.7
<i>t</i> -Butyl Hydroperoxide 70% (Comm. product containing approx. 20% di- <i>t</i> -butyl peroxide)	72.1	12.7	100 115 130	165.0 21.5 3.2		
Di- <i>t</i> -butyl Peroxide	98.5	10.8	100 115 130	218.0 34.0 6.4	0.00318 0.0204 0.108	35.1
Methyl Ethyl Ketone Peroxides in Dimethyl Phthalate	60.0	11.0	100 115 130	14.6 4.0 1.2		
<i>p</i> -Menthane Hydroperoxide	54.7	5.09	130 145 160	12.5 3.2 0.93		
Cumene Hydroperoxide	88.2	9.3	115 130 145	472.0 113.0 29.0		
<i>t</i> -Butyl Hydroperoxide 90%	90.0	16.0	130 145 160	520.0 120.0 29.0

図 1 Temperature Curves for Various Organic Peroxide in Dilute Benzene Solutions.

Curve	Peroxide		
A	<i>t</i> -Butyl Peroxy pivalate	M	Di- <i>t</i> -butyl Diphenylphthalate
B	2,4-Dichloro benzoyl Peroxide	N	<i>t</i> -Butyl Peracetate
C	Caprylyl Peroxide	O	<i>t</i> -Butyl Perbenzoate
D	Lauroyl Peroxide	P	Dicumyl Peroxide
E	Decanoyl Peroxide	Q	2,5-Dimethyl-2,5-di(<i>t</i> -butylperoxy)hexane
F	Propionyl Peroxide	R	<i>t</i> -Butyl Hydroperoxide 20%
G	Acetyl Peroxide	S	2,5-Dimethyl-2,5-di(<i>t</i> -butylperoxy)hexyne-3
H	<i>t</i> -Butyl Peroxyisobutyrate	T	Di- <i>t</i> -butyl Peroxide
I	<i>p</i> -Chloro benzoyl Peroxide	U	Methyl ethyl ketone peroxide
J	Benzoyl Peroxide	V	<i>p</i> -Menthane Hydroperoxide
K	Hydroxy heptyl Peroxide	W	Cumene Hydroperoxide
L	Cyclohexanone Peroxide	X	2,5-Dimethylhexyl-2,5-dihydroperoxide
	2,5-Dimethylhexyl-2,5-diperoxybenzoate	Y	<i>t</i> -Butyl Hydroperoxide 90%

図 2 Temperature Curves of Various Organic Peroxide

きかえられている。

カプリリールパーオキシドは、LPO にくらべて融点が低く、また有機物と接触した場合、貯熱により分解発火するなど安定度も少ないため、一般にはペースト状、または可塑性溶液として使用されている。

2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシドはこの型の重合開始剤としては使用温度における半減期も比較的短く、良い性能を示すが、衝撃に対して不安定であるため溶液またはペースト状として使用されている。

2. Ketone Peroxide 類 ケトンパーオキシド類としてはメチルエチルケトンパーオキシド (MEK-PO)¹⁶⁾、シクロヘキサノンパーオキシド¹⁷⁾があり、主としてポリエステルの硬化触媒として使用されているが、またアクリル酸、スチレン、および塩化ビニルなどの重合開始剤としても使用されている。

これらのものは合成方法の差異によって、二量体、三量体などの複雑な構造のものが生成され、その組成は一定しない。これらの化合物は衝撃に対してきわめて鋭敏であるから、可塑性に溶解され、安定剤を加えられ小量容器で市販されている。

3. Hydro Peroxide 類 この種に属するものとしてはターシャリ・ブチルヒドロパーオキシド¹⁸⁾、パラ・メンタンヒドロパーオキシド¹⁹⁾、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド²⁰⁾、クメンヒドロパーオキシド²¹⁾などがある。

総体的にこの種の化合物は、有機過酸化物のうちで安定な部類に属する。アリール基のあるものは重合開始速度が早く、構造上、その他にあまり変化をおよぼさないという Cooper²²⁾ の報告がある。

ターシャリ・ブチルヒドロパーオキシドは過酸エステルの原料としても重要である。

4. Dialkyl Peroxide 類

	mp	文 献
Di- <i>tert</i> -butyl Peroxide	-8~-10	23)
Dicumyl Peroxide	39	24)

ジアルキルパーオキシドの安定性は、低分子のものほど低い。たとえばジメチルパーオキシドは、常温でガス状であり、きわめて爆発性である。

これに反してジ・ターシャリ・ブチルパーオキシドは、通常、熱、衝撃、酸およびアルカリにも安定であり取り扱いが安全である。温度を 100°C 以上に上昇させた場合、熱分解を始めてラジカルを発生するが、その発生速度は高温の重合開始剤として適当な速度である。

5. Peracid Ester 類

		文 献
<i>tert</i> -Butyl Peroxy benzoate	bp 75~77	25)
<i>tert</i> -Butyl Peroxy isobutyrate		26)
<i>tert</i> -Butyl Peroxy acetate		27)
<i>tert</i> -Butyl Peroxypivalate	mp -19	28)

この型の化合物の大部分はターシャリ・ブチルヒドロパーオキシドを原料として、対応する酸クロライドか、酸無水物と処理することによって合成される。

ターシャリ・ブチルパーオキシピバレート (TBPP) は分解してターシャリ・ブチルラジカルを生成するが、製品の枝分れを少なくするのに有利である。この化合物は他の脂肪族過酸エステルに比較して加水分解を受けにくい。ため、含水系における広範囲な pH 条件下においても有効に作用する。また 40°C の低温でラジカルを発生し、重合速度は従来の重合開始剤のもつ重合速度よりも、より直線性を持つなどの特性があるため、反応時間の短縮や重合開始剤の濃度を低めることを可能とする。したがってこれを使用して製造した重合体は、着色が少なく、熱安定性や線状性の増加などの特性を示す。

6. Dialkyl Percarbonate 類

		文 献
Di isopropyl Percarbonate	mp 7~8	29)
<i>tert</i> -Butyl Peroxyisopropylcarbonate	bp 52~55	30)

一般の有機過酸化物は、ほとんど 50~60°C 以上で分解を示すため、低温で重合を行なう場合には、アジビス系またはレドックス系の重合開始剤を使用しなければならないが、ジイソプロピルパーカーボネート (IPP) を使用した場合は、50°C 以下の温度で重合を行なうことができる。

IPP は熱に対してきわめて不安定な化合物であるが、これを重合開始剤として使用し、重合を行なった場合、誘導期間が短く、反応速度も大きく、かつ使用量も少ないので、重合開始剤としてかなり有望な化合物であると考えられる。しかし分解温度が低いと、取り扱い上の危険度が高く、また重合開始剤として使用する場合には、自己誘導分解をおこしてその効率をあげることができず、その上重合体が暗色に着色する欠点がある。この欠点を補うために、Goodyear 社³¹⁾では次のような方法を発表している。

すなわち、アルキルクロロホルメートを溶解したモノマー層と、過酸化水素、または過酸化ソーダを溶解した水層とを用いて、重合中所定の濃度のジアルキルパーカ

ーボネートを生成せしめ、効果的に重合速度を調節し、重合体の劣化を防ぐと報告している。

また Produits Chimiques Pechiney-Saint-Gobain 社³⁸⁾では IPP と LPO またはアゾビスイソブチロニトリルとを、適当な割合で使用すると、均一な速度で通常の重合開始剤よりもしばしば大きな速度で、重合が行なわれる (重合温度 45~65°C) と報じている。

IPP は、イソプロピルクロロホルメートから常法により高純度のものが、簡単に合成できる。分解温度が低いので、一般的に市販は困難であるが、Pittsburgh Plate Glass 社ではドライアイスをつめた特殊容器を用いて販売している。

Straine ら³²⁾は IPP に、ヨード、フェノールなどを添加した場合の安定度を報告しているが、安定なパーカーボネートを造る目的で、最近ターシャリ・ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの化合物も開発されている。

7. アメリカにおける有機過酸化重合開始剤市場³⁹⁾

本年始め Wallace & Tiernan 社が TBPP を 790円/kg 値下げ 2,780円/kg にしたのにつづき、このほど Pittsburgh Plate Glass 社も IPP を 400円/kg下げ 2,580円/kg とした。これら高性能の重合開始剤は高価であるが、使用量はわずかで済むので、従来のラジカル重合開始剤のシェアに脅威をあたえている。

アメリカにおける有機過酸化物の生産には、最大の大手メーカーである Wallace & Tiernan 社、前記した高性能品種の Pittsburgh Plate Glass 社、多品種生産の U.S. Peroxygen 社および Cadet Chemical 社のほか、Hercules Powder 社、Norac 社、Reichhold Chemicals 社、Thompson Chemical 社、Millmaster Chemical 社、Shell Chemical 社および Heyden Newport 社の小品種業者が数えられ、競争が激甚である。アメリカにおけるポリマー生産の有機過酸化物消費推移を、表 6 に記載する。

8. 有機過酸化物の用途別分類 各種の有機過酸化物系重合開始剤の用途別分類を、表 3 に記載する。

IV. アゾ化合物

アゾビスイソブチロニトリル (ABIN) を重合開始剤として使用した文献は古くから見られるが、現在でもなお塩化ビニル、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどの重合に使用されている。

一般にアゾ化合物は加熱により窒素を発生しつつ分解し、二個のラジカルを生成する。またその分解は有機過酸化物に見られるような複雑な自己誘導分解をとまなわないことや、分解速度が溶媒の種類によらず一次反応の分解がおこる³³⁾などの利点があるため、重合開始剤として注目されている。

しかし ABIN は重合体中の残留物が食品関係のフィ

表 3

Product	Applications				
	Acrylics	P.V. Chloride	Polyolefines	Polystyrene	P.V. Acetate
Benzoyl Peroxide	○	○		○	○
2,4-Dichlorobenzoyl Peroxide	○	○			
Diacetylbenzoyl Peroxide	○				
<i>p</i> -Chlorobenzoyl Peroxide	○				
Lauroyl Peroxide	○	○	○		
Caprylyl Peroxide	○	○			
Acetyl Peroxide	○		○		
Cyclohexanone Peroxide	○			○	
Decanoyl Peroxide		○	○		
<i>t</i> -Butyl Peroxyiso-butyrate		○	○		
<i>t</i> -Butyl Peracetate	○	○	○	○	
<i>t</i> -Butyl Perbenzoate	○	○	○	○	○
Di- <i>t</i> -butyl Peroxide	○		○	○	
2,5-Dimethyl-2,5-di(<i>t</i> -butyl Peroxy)hexane				○	
<i>t</i> -Butylhydroperoxide	○	○			○
Di- <i>t</i> -Butyl Perphthalate	○	○		○	
Cumenehydro Peroxide		○			
Dicumyl Peroxide		○	○		
<i>t</i> -Butyl cumyl Peroxide			○		
<i>t</i> -Butyl Peroxy pivalate	○	○	○	○	○

ルムなどの包装用として好ましくないので、ドイツでは 0.2% 以上の使用を許されていない。その上重合体の熱安定性を悪くする欠点もあるが、この原因は-CN基にあるといわれ、そのために-CN基を-CONH₂基⁴⁴⁾や、-COOR基³⁵⁾に置換することも行なわれている。多くの

場合安定剤を併用してこの欠点を補っている。

アゾニトリル系化合物の分解速度は、立体構造によって説明され、ABINの-CH₃基を炭素数の多い基に置き換えれば重合開始剤として、さらに有効であろう。1949年以来 Overbergerらはアゾニトリル系化合物の合成

表 4 文献に依る Azobisi 系化合物の物性

一般式 $\begin{array}{c} \text{CN} \quad \text{CN} \\ \quad \\ \text{R} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{R} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$					
No.	R-Group	Azo Nitriles M.P.°C	Concn. range moles/liter	k(sec ⁻¹ ×10 ⁴)	R=CH ₃ に対 する分解速度 比
1	CH ₃	103~4	0.046~0.13	1.72~1.6	1.0
2	C ₂ H ₅	49.5	0.015~0.027	0.94~0.8	0.55
3	<i>n</i> -C ₈ H ₇	73~4	0.014~0.018	1.74~1.65	1.0
4	<i>iso</i> -C ₈ H ₇	68~70	0.013~0.018	1.03~1.02	0.6
5	Cyclopropyl	64~5 76~7	0.01~0.02	2.68~2.4	
6	<i>n</i> -butyl	555~57	0.014	1.58	0.92
7	<i>iso</i> -butyl	56~7 74~7	0.016~0.019	7.1	4.2
8	Cyclohexyl	114~5	0.016	0.083	0.048
9	C ₆ H ₅ CH ₂ -	82~4	0.018~0.038	1.16	0.67
10	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂ -	90~91	0.017~0.033	0.88	0.51
11	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ -	134	0.017~0.018	1.0	0.58
12	Cyclobutyl	108.5~109	0.015~0.03	0.0017	0.001
13	Cyclopentyl	84~5 dec	0.015~0.03	0.726	0.42
14	Cycloheptyl	95~6 dec	0.015~0.03	12.22	7.1
15	Cycloactyl	79~80 dec	0.015~0.03	83.5	48.0
16	Cyclodecyl	89 dec	0.015~0.03	18.42	10.7
17	2-Methyl Cyclohexanone	121.4~122.6	0.015~0.03	0.074	0.042

表 5

一般式 $\begin{array}{c} \text{CN} \quad \text{CN} \\ \quad \\ \text{R} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{R}' \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array}$								
No.	R Group	R' Group	M.P. °C	Concn. range mole/liter	k(sec ⁻¹ ×10 ⁴)	Temp °C	k(sec ⁻¹ × 10 ⁴)	Temp
21	CH ₃	CH ₂ -C(CH ₃) ₃	67.5~69	0.0199~0.0251 0.0230~0.0276	1.175 4.45	40.0 50.0	158.0	80
22	CH ₃	CH ₂ -C(CH ₃) ₃	94.5~95.5	0.0247~0.0264 0.0193~0.0200	0.695 2.89	40.0 50.0	136.0	80
23	CH ₃	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	49.5~51	0.0220~0.0258	1.63	80.0	1.63	80
24	<i>iso</i> -C ₄ H ₉	<i>iso</i> -C ₄ H ₉	83~83.5	0.0258~0.0303 0.0301	3.78 52.8	60.1 80.5	49.5	80
25	<i>iso</i> -C ₈ H ₇	<i>iso</i> -C ₈ H ₇	104~105	0.0377~0.0392	1.325	80.5	1.25	80
26	<i>iso</i> -C ₈ H ₇	C ₂ H ₅	50.5~52.5	0.053~0.0402	1.01	80.5	0.95	80

表 6 ポリマー生産の有機過酸化消費高推移表 (アメリカ)

(単位: t)

	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1969
Vinyls	700	950	1,000	1,000	1,300	1,500	1,600	2,630
Styrenes	450	590	680	680	770	900	950	1,300
Unsaturated Polyester	500	770	800	800	950	1,080	1,270	2,040
Low-density Polyethylene	310	400	590	490	600	680	770	1,000
Acrylics	140	140	180	180	180	180	200	200
Styrene Copolymer Rubber	400	450	450	450	500	500	450	320
All others	300	300	300	300	300	360	360	410
Totals	2,800	3,600	4,000	3,900	4,600	5,200	5,600	7,900

図 3 Azobis 系化合物の分解速度

法, 物理恒数, 化学性を発表し (表 4)³⁶⁾, (表 5)³⁷⁾, 図 3)³⁶⁾ 分解機構を論じているが, 現在実用化されているのは, ほとんど ABIN のみである。

ABIN 以外の化合物が実用化されにくい理由は, これら化合物の合成収率が悪く, 工業的な生産が困難であり企業化のメリットがあまりないためであろう。表 4, 表 5 中の分解速度恒数から見ても ABIN よりはるかに重合開始剤としての性能がよいと推定される化合物が記載されている。当社においてはこれらの化合物を文献記載の方法で合成したが, この方法では収率が低く工業的製造は困難であると考えた。今後原料ケトン類の開発と低コストの製法が確立されるならば, 重合開始剤としての発展が期待できる。

V. おわりに

プラスチック工業は, 技術革新により目ざましい発展をつづけるであろう。自由経済の原則にたつ以上, 各社がそれぞれ自由な立場で独自の研究に専念し, 企業化することは当然である。

中堅企業である重合開始剤メーカーは, レジンメーカーに対して技術的分業の関係にあり, なお一層の協力をおし進めてゆかねばならない。しかし各社の自社技術の防衛意識が強いいため, 産学協同が強く要請されていても

あまり効果はあがっていないと推察している。

当社においても重合開始剤を多数試作しており, 大量生産に入っているものもあるが, 機密保持の制約により本文に述べることができない事項が多くあり, はなはだしく意にみえないものになったことを深くお詫び申し上げます。 (昭和39年4月8日受理)

文 献

- 1) 岡村, 本山, 高分子化学 **13** 317 (1956)
- 2) 旭化成, 日本特許, 昭 37—13889
- 3) J. Eichorn, *Modern Plastic* **40** 167 (1963)
- 4) S.G. Bankoff, R.N.S. Purdue, *Ind. Eng. Chem.* **45** 270 (1953)
- 5) The national Board of Fire Underwriters Research Report No 11 (1956)
- 6) D.F. Doehnert, O.L. Mageli, *Modern Plastic* **36** 146, 148 (1959)
- 7) O.L. Mageli, S.D. Bukata, "Evaluation of organic peroxides from Half-life Data"
- 8) Pittsburgh Platf Glass Co., *Market Development Bulletin* No. 375
- 9) J. Chapman, Wm. A. Wynne (to Imperial Chem. Ind.), *USP* 2,771,492 (1956); *B P* 762, 183 (1956)
- 10) L. Panizzi, R.A. Nicolaus, A. Quilico, *Gazz. Chim. ital* **80** 610 (1950) S. Goldschmidt, H. Spoeth, L. Beer, *Ann*, **649** 1 (1961)
- 11) H. Pechmann, L. Vanino, *Ber.* **27** 1511 (1894); S. Gambarjan, *Ber* **42** 4004 (1909); S. Gambarjan, *Ber.* **58** 1775 (1925)
- 12) B. Harrison, O. L. Mageli (to Wallace & Tier nan Inc. *USP* 3,029,206
- 13) C.G. Swain, W.H. Stckmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 5426 (1950); C.C. Price, E. Krebs, *Org. Synthses* **23** 65 (1943)
- 14) C.G. Swain, W.H. Stckmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 5426 (1950); L. Vanino, E. Uhlfelder, *Ber.* **37** 3624 (1904)
- 15) W. Cooper, *J. Chem. Soc.* **1951** 3106
- 16) 日本油脂 K.K., 昭 35—18,274 (1960)
- 17) R. Criegee, W. Schnorrenberg, J. Becke, *Ann*

- 565 7 (1949)
- 18) N.A. Milas S.A. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 2436 (1938); N.A. Milas, S.A. Harrid, *ibid.* **68** 205 (1946); N.A. Milas, *USP* 2,176, 407 (1931)
- 19) H. Hock, S. Lang, *Ber.* **75** 300~313 (1942)
- 20) Hercules Powder Co., *USP* 2,438,125 (1948); Distillers Co. Ltd., *BP* 641,250 (1950)
- 21) G.P. Armstrong, R.H. Hall, D.C. Quin, *J. Chem. Soc.* **1950** 666; H. Hock, S. Lang, *Ber* 77—79 257 (1944—46); Hercules Powder Co., *USP* 2,484,841.2,491,926 (1949); *CA* **44** 2558, 5908 (1950)
- 22) W. Cooper, *J. Chem. Soc.* **1953** 1267
- 23) E.R. Bell, J.H. Raley, *Ind. Eng. Chem.* **41** 2597 (1949); F.F. Rust, F.H. Seubold, W.E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 338 (1950); Sheel Development Co., *USP* 2,383,919. 2, 395,523. 2,403,758. 2,403,771. 2,403,772. 2, 434,888.
- 24) M.S. Kharash, A. Fono, W. Nadenberg, *J. Org. Chem.* **15** 753 (1900)
- 25) N.A. Milas, D.M. Surgenor, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 642 (1946)
- 26) N.A. Milas, D.M. Surgenor, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 642 (1946)
- 27) *ibid*
- 28) A.P. Meshcheyakov., *Inst. Fig-Org. khim.* No. 8, 3—12 (1960); Lucidol Yoshitomi LTD. Business information
- 29) S.G. Cohen, D.B. Sparrow, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 611 (1950); F. Strain B.J. Dewitte, H.C. Stevens, J.H. Langston, *ibid.* **72** 1254 (1950), Columbia-Southern Chem. Co., *USP* 2,942,035
- 30) F. Strain, B.J. Dewitte, H.C. Stevens, J.H. Langston, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1260 (1950)
- 31) Goodyear, *USP* 3,022,281 (1962)
- 32) F. Strain, W.E. Bissinger, W.R. Dial, H. Rud-off, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1255 (1950)
- 33) C.G. Overberger, M.T.O' Shaughnessy, H. Shalite, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 2661 (1949)
- 34) Du Pont, 日特 38—645, 38—13787 (1963); J. Thiele, K. Heuser, *Ann* **290** 34
- 35) General aniline, 日特 38—16788 (1963)
- 36) C.G. Overberger, M.T.O'Shaughnessy, H. Shalite, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 2661 (1949); C.G. Overberger, H. Bileitch, *ibid.* **73** 4882 (1951)
- 37) C.G. Overberger, W.F. Hale, M.B. Berenbaum. *J. Am. Chem. Soc.* **76** 6186 (1954)
- 38) Produits Chimiques Pechiney-Saint-Gobain, *Be-lg. P* 634043 (1963)
- 39) C& EN, *FEB.* 24, p. 25 (1964)