石 油 樹 脂

町 田 誠 之*

Petroleum Resin.

Seishi MACHIDA*

I. ま え が き

最近の有機合成化学工業は石油化学に依存する比重が非常に高くなった。ことに高分子合成工業の原料は、ほとんどすべて石油化学工業に頼り、石油精製および石油分解によって各種の原料化合物が生産されている。灯油、ナフサ（粗製ガソリン）などの留分を水蒸気分解して、エチレン、プロピレン、ブチレン、あるいはブタジエンなどの気体オレフィン類が得られるが、この際、液体留分として高級な不飽和炭化水素などの混合物も副生される。これらは各成分に分別することができるが、混合物のまま共重合させると合成樹脂をつくることができる。これが石油樹脂（petroleum resin）といわれるものである。これは淡黄色の熱可塑性樹脂で、その性質は原料中のオレフィン成分の組成によって異なる。正確な分子構造は明らかでないが、各種の用途が考えられ、石油工業の発展につれて、副反応の生産物として安価に多量に供給されるので、真剣に応用開発が研究されるようになってきている¹⁾。

II. 石油樹脂の原料

石油の分解または改質の際に得られる沸点 20~300°C の任意の範囲の留分は一般に石油樹脂の原料とすることができる。しかし、沸点 130°C 以下の留分は、ベンゼン、トルエンなどの有用な化合物を多く含むので、これらを分離した残りの 130°C 以上の留分を用いることが多い。たとえばナフサを水蒸気分解（538~816°C）するとき、気体オレフィン類を分離した残りの 20~280°C の液

体留分は、大体、ジオレフィン 10~35%、オレフィン 40~70%、芳香族炭化水素 20~45%、パラフィンおよびナフテン 0~20% を含む。これを分留して 20~150°C の留分①と、150~200°C の留分②とに分け、普通は留分②を重合させて石油樹脂とする²⁾。しかしまた留分①をさらに改質して原料油とすることも行なわれる。すなわち留分①は、大体ジオレフィン 20~25%、オレフィン 35~40%、芳香族炭化水素 30~35%、パラフィン 2~4% であるから、これを加圧下に加熱（149°C）するとジオレフィンが二量体などのオリゴマーになって沸点が上昇するので、蒸留して二量体部分③と未反応ナフサ④とに分け、③をさらに加圧下に加熱（205~371°C）分解するとシクロジオレフィンだけが分解して単量体となり、非環式ジオレフィンのオリゴマーが残る。分留によって沸点 46°C のシクロペンタジエンを除くと、沸点 93~121°C の留分として、メチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエン、その他のシクロジオレフィンおよび未分解の非環式二量体の混合物⑤が得られ、この留分⑤を重合に使用する。この場合には 2 倍量の溶媒と混合して重合させる³⁾。またさきの未分解ナフサ留分④はオレフィン 70~29%、ジオレフィン 11~25%、芳香族炭化水素 18~40%、パラフィン 0~5% を含むが、そのまま重合に使用することができる⁴⁾。

普通に石油樹脂の原料油とされる留分②は C_9 の炭化水素が主成分で、その組成は、原油や分解条件によって異なるが、一例として表 1 のようなものが示されている⁵⁾。すなわち、スチレン誘導体が、30~40%、ナフテン、パラフィン系炭化水素が約 10%、その他が C_9 、 C_{10} のアルキルベンゼンである。芳香族炭化水素のうち、 C_9 のものが約 61%、 C_{10} のものが 11% であり、スチレン誘導体についていえばその約 50% は C_9 のメチルスチレンおよびインデンであり、 C_{10} のジメチルスチレ

* 京都工芸繊維大学繊維化学教室（京都市北区大將軍坂田町）

* Chemical Laboratory of Textile Fibers, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers (Sakata-machi, Kita-ku, Kyoto, Japan.)

表 1 150~190°C の留分の組成 (容積%)

アルキルベンゼン	44.5
イソプロピルベンゼン	0.3
<i>n</i> -プロピルベンゼン	1.5
1-メチル-2-エチルベンゼン	4.6
1-メチル-3-エチルベンゼン	8.3
1-メチル-4-エチルベンゼン	3.1
1,3,5-トリメチルベンゼン	4.9
1,2,3-トリメチルベンゼン	3.2
1,2,4-トリメチルベンゼン	15.9
インデン	0.4
1-メチル-2- <i>n</i> -プロピルベンゼン	0.04
1-メチル-3- <i>n</i> -プロピルベンゼン	0.2
1-メチル-4-イソプロピルベンゼン	0.07
1,3-ジエチルベンゼン	0.03
1,4-ジエチルベンゼン	0.02
ジメチル-エチルベンゼン } メチルヒドリンデン類 }	1.6
芳香族オレフィン	26.1
α -メチルスチレン	1.6
β -メチルスチレン	0
<i>o</i> -メチルスチレン	0.7
<i>m</i> -メチルスチレン	6.7
<i>p</i> -メチルスチレン	2.4
インデン	7.5
<i>m</i> -メチルプロピニルベンゼン	0.05
<i>m</i> -メチルイソプロピニルベンゼン	0.2
<i>p</i> -メチルイソプロピニルベンゼン	0.43
<i>o</i> -エチルスチレン	0.3
<i>m</i> -エチルスチレン	0.47
<i>p</i> -エチルスチレン	0.18
<i>m</i> , <i>m</i> -ジメチルスチレン	0.5
ジメチルスチレン類 } メチルインデン類 }	5.9
ナフテンおよびパラフィン	9.3
蒸留残留物	14.0

ンおよびメチルインデンは約 22.5% である。要するにメチルスチレンとインデンが多いことが特徴と考えられる。ナフサの分解によって 5~8% の収量でこの留分が生成される。

III. 石油樹脂の製法

重合反応の触媒としては、硫酸、ハロゲン化アルミニウム、フッ化ホウ素、塩化鉄、塩化スズ、アルキル硫酸などがある²⁾。硫酸は簡便であるが副反応を生じやすい。塩化アルミニウムは分散体 (*n*-ヘキサン中) のまま、または溶液 (塩化エチル) あるいは複合体の状態で使用されるが、安価である反面、反応中に反応物と触媒との接触が不十分になって能率を悪くするとか、反応途中で塊状物をつくりやすいとかの欠点もある。フッ化ホウ素はフェノールまたはエチルエーテルとの複合体として使

用され、比較的少量の使用で、低温で重合できるが、高価で、回収に特別の方法を行う必要もある。

触媒の種類によって反応条件は多少変化するが、一般に重合は常圧またはわずかに加圧のもとで、-20~100°C 特に 10~60°C で行われ、触媒量は 0.1~10% が用いられる。

塩化アルミニウムを触媒とするときは、反応液をかきまぜながら連続的に触媒を添加して行き、反応終期に漸次、添加速度を高める。重合の初期には発熱するが後には止み、液は暗色となる。重合物は水またはアルカリ類、アンモニアガスなどで処理して中和し、水酸化アルミニウムの沈殿を除き、洗浄するか、またはメタノールなどを加えて無機物質を除去してから、常圧または減圧で水蒸気蒸留する。未反応物や低重合物が留出されると、石油樹脂が 20~50% の収率で得られる。この触媒によると一般に軟化点の高い樹脂が高収量で得られ、樹脂の不飽和度が低い特徴がある。炭素鋼の装置は腐食されない。

フッ化ホウ素を触媒とするときは、これをガスとして反応液に吸入させて反応させる場合には、最初に発熱するために温度を 30~50°C に調節し、後期に 60~70°C に保温する。触媒はガスとして回収され、その使用量は 0.3~1.0% で足りる。反応液は 3% 水酸化ナトリウム溶液で中和し、洗浄し、未反応物などを真空蒸留で除く。この触媒は取り扱いも比較的簡単で、副反応もほとんどないが、生成樹脂はいくぶん軟化点の低いものを含むことがある。以上が一般的な製造法であるが、目的とする石油樹脂の性質によって重合条件はかなり自由に変化させることができる。

IV. 石油樹脂の一般的性質

石油樹脂は淡黄色の樹脂状固体で、熱可塑性がある。有機溶媒ことに石油系溶剤によく溶け、他の合成樹脂との相溶性もよい。耐水性、耐薬品性、耐候性も優れてい

表 2 石油樹脂の一般性質

比 重	0.97~1.07
軟 化 点	40~140°C
引 火 点	260°C
屈 折 率(n_D^{20})	1.512
酸 価	0.1
ケ ン 化 価	2~4
ヨ ウ 素 価	30~140
臭 素 価*	7~50
灰 分	0.2%>
分 子 量	440~3,000

*) 試料油 100 g 中の不飽和成分に付加される臭素のグラム数

る。原料油、重合法などによって性質をかなり変えることができるが、ごく一般的な性質を示すと表2のようである。

表2に示されるように、各数値によってかなりの幅があるが、実用的な面から、軟化点、色相、不飽和度、分子重量、収量などを変えることができるわけで、このようなことも石油樹脂の特色の一つで、広い用途が考えられる理由となっている。

たとえば原料油として前記の留分②を用いるときも、重合温度を高くすると、一般に収率は上がるが、軟化点はいくぶん低くなり、色も濃くなる。また重合生成物から触媒を除いてのち、減圧蒸留または水蒸気蒸留によって未重合油を完全に除くと軟化点の高い製品が得られ、また未反応物の一部を残すと比較的到低軟化点の製品が得られる。重合温度によって調節可能な軟化点の幅は60～140℃の範囲であるが、色相、不飽和度などの性質や触媒使用量などの関係から、実際上の軟化点調節範囲は90～130℃の程度である。また石油樹脂の不飽和度（臭素価、ヨウ素価などで表わされる）の制御も重要な問題で、これはむしろ原料油の成分により多く関係するものである。

たとえば、沸点20～60℃の原料油留分を重合させると、これはC₆の不飽和炭化水素が主成分であるから、

生成した石油樹脂は臭素価50以上のものが得られる。しかしこの物は粘液状または半固体状である。それで、軟化点が適当に高く、しかも不飽和度も高い製品を得るには、20～100℃の沸点範囲の留分（C₆、C₇のジおよびモノオレフィン類を多く含む）と、140～280℃の範囲の留分（C₉の芳香族炭化水素を主成分とする）とを適当な割合に混合して共重合させるとよいといわれる⁶⁾。また沸点130～300℃の留分に、沸点-15～15℃の留分を任意の比率で共重合させても一層効果的である⁷⁾。すなわちこのような低沸点留分は主としてブチレン、ブタジエンなどC₄のオレフィン類が含まれており、これを10～40%配合して、-50～80℃で常法通り重合させるだけでよい。このようにして得られる石油樹脂の性質を表3に例示する⁷⁾。

現在わが国で生産されている石油樹脂のうち、代表的なものとしてその応用目的によって表4のような性質のものが市販されている⁸⁾。

原料油によってオレフィン系石油樹脂と芳香族系石油樹脂とに分類することもあるが、程度の差に過ぎない。

石油樹脂は溶剤に対する溶解性がよく、他の樹脂との相溶性もよいため、いろいろなものに配合して加工性を向上させるのに用いられる。一般に接着性や電気的特性も有し、安定な化合物であるが、不飽和度の高いものは長

表3 原料油配合と生成石油樹脂の性質

樹脂番号	1	2	3	4	5	6
原料油の配合比 (部:部)	A:C= 100:20	A:D= 100:10	A:E= 100:35	B:E= 100:40	A= 100	A:F= 100:20
重合体の収率(部)	54	52	59	61		
重合体の性質: 軟化点(°C)	70	75	67	62	81	73
色相(ガードナー)	12	12	12	11	12	12
臭素価(Br g/100g)	51.2	45	58	60	32	50
酸価(KOH mg/g)	0.3	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3
ケン化価(KOH mg/g)	2.3	1.7	2.2	1.1	2.1	2.5
平均分子量	620	650	600	620	730	600

原料油留分:—

A: 沸点130～240℃, 臭素価78; B: 沸点150～280℃, 臭素価80; C: 沸点-10～15℃; D: 沸点-10～0℃; E: 沸点-15～10℃; F: 沸点60～100℃

重合条件:—

触媒: フッ化ホウ素(対モノマー1%); 温度: 35℃

表4 国産石油樹脂の種類と性質

性 質	試 験 法	A	B	C	D	E
軟化点(°C)	JIS K-2531	80±5	85±5	100±5	120±2	130±2
色相(ガードナー)	ASTM D-154-58	13>	13>	13>	12>	12>
酸価(KOH mg/g)	JIS K-5902	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
ケン化価(KOH mg/g)	JIS K-5902	1>	1>	1>	1>	1>
臭素価(Br g/100g)	ASTM D-1158-57T	20～40	20～40	20～40	20～40	20～40

表 5 石油樹脂の各種溶剤に対する溶解性

溶 解 す る も の	溶解しないもの
炭化水素系：－ ベンゼン トルエン キシレン 高級アルキル芳香族炭化水素 高沸点混合溶剤（HAWSタイプ） 中沸点混合溶剤（SBP タイプ） ミネラルスピリット ソルベントナフサ ペンタン ヘキサン オクタン シクロヘキサン エーテル系：－ セロソルブアセテート ケトン系：－ メチルエチルケトン	メチルイソブチルケトン アノン エステル系：－ 酢酸メチル 酢酸エチル 酢酸ブチル メトキシブチルアセテート 窒素化溶剤：－ ニトロプロパン アニリン 塩素化溶剤：－ 四塩化炭素 パークロルエチレン その他：－ 二硫化炭素 ジオキサン （フルフラール） アルコール系：－ メタノール エタノール ブタノール イソプロパノール メトキシブタノール エーテル系：－ エチルセロソルブ ブチロセロソルブ 窒素化溶剤：－ ジメチルホルムアミド

表 6 石油樹脂の各種乾性油, 合成樹脂, 可塑剤への相溶性

相 溶 性 良 好 の も の	相 溶 性 不 良 の も の
乾性油：— アマニ油 大豆油 トール油 サフラワ油 魚油 脱水ヒマシ油 ロジン類：— ウッドロジン トールロジン エステルガム 可塑剤：— TCP BBP DOP DBP アルキッド樹脂：— 中油型大豆油系 中油型サフラワ油系	乾性油：— ヒマシ油 アルキッド樹脂：— 短油型ヒマシ油系 短油型ヤシ油系 中油型アマニ油系 ビニル樹脂：— ポリ酢酸ビニル ポリビニルアルコール 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 セルロース誘導体：— ニトロセルロース セルロースアセテートブチレート その他：— アクリル樹脂 エポキシ樹脂 ケトン樹脂 ブチル化尿素樹脂 グアナミン樹脂

表 7 石油樹脂溶液の粘度調節の一例

石油樹脂 D (%)	ミネラルスピリット (%)	n-ブタノール (%)	粘度 (25°C) (ps)	備 考
50	40	10	0.5>	わずかに白濁
50	35	15	0.5~0.8	
50	30	20	0.85~1.0	
50	25	25	2.0	
60	32	8	3.2	わずかに白濁
60	25	12	4.7	
60	24	16	6.2	
60	20	20	8.8	
70	24	6	63.4	白 濁
70	21	9	98.5	
70	15	12	140.8	
70	15	15	—	

期間には変化 (主として酸化) して色相その他が低下することもある。

V. 石油樹脂の溶解性および相溶性

石油樹脂の応用面からの重要な性質として、各種溶剤への溶解性がある。さきの表 4 の国産品 D について、各種の溶剤について常温で固形分 50% 溶液とした時の溶解性を表 5 に示す⁹⁾。

アセトンおよび酢酸には一部分溶解する。

また、同じ石油樹脂を各種の乾性油, 合成樹脂, 可塑剤などの等量と共通溶剤に溶かし、ガラス板に塗布して、その乾燥塗膜の透明性をみて、相溶性を調べた結果を表 6 に示す。

エチルセルロースへはこの場合 (等量混合) では相溶性はないが、4 倍量の中へは石油樹脂はよい相溶性を示す。ゴム類にもよく混和できる。石油樹脂の溶液の中へ非溶剤を加えると粘度を適当に調節することができる。たとえば溶剤にミネラルスピリット、非溶剤に n-ブタノールを配合した場合の 25°C における粘性を表 7 に示す。

VI. 石油樹脂の乳化性

石油樹脂は適当な乳化剤を用いて水性エマルジョンにすることができる¹⁰⁾。融点が高いことなどの原因で、鉱油やワックス類の乳化に比べて困難も多い。たとえば、石油樹脂 40 部にステアリン酸 5 部を加え、約 130°C に加熱溶解し、95°C に冷えるまでかきまぜ、トリエタノールアミン 2 部と水 53 部を加えて

表 8 外国産石油樹脂エマルジョンの性状

種 類	I	II	III	IV	V
乳 化 剤	陰イオン性	陰イオン性	陰イオン性	陰イオン性	非イオン性
pH	8.8	10.3	4.5	10.5	8.8
粘 度 (cps) (20°C)	1400	70	60	35	100
表面張力 (dynes/cm)	32	33	29	38	32
貯蔵安定性	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
電解質に対する安定性*					
5% 硫 酸	d	d	a	d	b
5% 酢 酸	d	a	a	d	a
5% 水酸化ナトリウム	d	d	d	d	b
5% アンモニア水	a	a	a	a	a
5% 食塩水	b	c	b	d	b

* エマルジョン 100 g に各種水溶液を添加して凝固するまでに要した容量を測定する。

a : >200 ml; b : 100~200 ml; c : 50~100 ml; d : <50 ml.

クリーム状にし、これを水で適当に薄めるとエマルジョンが得られる。ステアリン酸以外の脂肪酸やパラフィンワックスを用いたり、エタノールアミンのかわりに 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを用いることもある。石油樹脂の種類によって、配合割合や操作を適宜変える必要がある。一例として、市販の外国産オレフィン系石油樹脂エマルジョンの性質を表 8 に示す。

VII. 石油樹脂の応用

現在のところ、石油樹脂は単独で使用するよりは、むしろ他の物質に混合してそれぞれの性能を向上、改変して、さらにコストを低下させるのに利用される場合が多い。溶解性や相溶性を活かして混和する場合や、エマルジョンとして配合する場合などがある。

1. 機械的に混和させる場合 石油樹脂そのまま、あるいは溶剤を媒体として他物質に混溶させるには、常温または加熱下で、ローラー、ボールミル、パンバリーミキサーなどが用いられる。それぞれに適した品種の石油樹脂を選び、適当な混和条件を用いる。たとえばつぎの通りである¹¹⁾。

ワニスに配合する場合には、表 4 の D が良い。スパー系ワニスの場合、乾性油、リサージにエステルガムと共に 230~260°C に 15 分間加熱すると、乾燥時間を短縮し、耐湿性、耐アルカリ性、クロスカット、光沢保持性などが改善される。フェノール系ワニスでは、乾性油と共に同様に処理すると、耐変色性、耐アルカリ性、耐衝撃性などが改良され。また、アルキッド系ワニスの場合には常温で混和するだけで同様な改良効果がある。

塗料に配合する場合には、アミノアルキッド系プライマーには、溶剤に溶かした石油樹脂 D をメラミンおよびアルキッドワニスと混合しての顔料を入れて 48 時間

ボールミルで処理すると、耐湿性、耐水性が向上する。油性白エナメルでは、乾性油、リサージに石油樹脂 D を加えて 240°C に 20 分間加熱し、冷却後ミネラルスピリットを加えて顔料と共に 48 時間同様に処理して光沢性、耐水性を向上させる。アルキッド系白エナメルも石油樹脂 D の溶液を常温で混和するだけで同様の効果が得られ、またアルミニウムペイントは 230~260°C で混和するとよい。

天然ゴムおよび合成ゴムに石油樹脂を 3~10% 程度加えると、粘着、軟化、補強の効果を示し、ゴムの物性を低下させることなしに、加工性を向上し、はり合せや押出しなどの作業が改善される。そして製品の抗張力や引裂強度を増加させる。この場合は国産石油樹脂は表 4 の A が適している。ゴムは、生ゴムまたは加硫ゴムでも、80~90°C で混練すればよい。従来よく使用されていたクマロン樹脂よりも効果は大きいといわれる¹²⁾。

2. エマルジョンとして用いる場合 石油樹脂エマルジョン、ラテックスや水溶性高分子化合物に配合して粘着性や耐水性を改善することができる¹⁰⁾。

天然ゴムや合成ゴムのラテックスに配合すると、未加硫コンパウンドの粘着が著しく向上し、加硫ゴムでは抗張力や伸度を増加し、耐光性、耐老化性が高められ、他の充填剤を多量に混入することができる。絨氈の裏張りに多く用いられる。塗料に配合すると、安定性や作業性に関係なく、防水性、流展性、刷毛捌や耐湿摩耗性が増進する。ことにスチレン-ブタジエン系およびアクリル系の塗料に多く利用され、また水性アルミニウム塗料に配合して、ハードボード、段ボール、繊維製品、紙、陶器、プラスチックなどの塗装に広く利用される。

金属セッケンに混合して耐水性を与え、粘土やセメントに加えて粘性と耐水性を与え、またセッコウに添加し

て圧縮強度、屈曲強度を高め、吸湿量、膨張率を減少させ、表面を滑かにする効果がある。

変った用途としては、石油樹脂エマルジョンを砂丘に散布すると砂を安定化し、また畑土に散布すると地表にフィルムを形成して太陽熱の吸収保熱と水分保持を改善し、雨風による侵蝕を防止するので、作物を保護し、肥料吸収を促進し収穫を増加させる効果があるといわれる¹³⁾。

3. 石油樹脂サイズ剤 石油樹脂の外観、性状がロジンに似ているところから、これを紙のサイズ剤に利用することはかなり早くから考えられていた¹⁴⁾。しかし化学構造などから考えて、そのままではロジンに代用することはできないので、石油樹脂の変成が行われている。変成には、普通、無水マレイン酸などを高温で付加させてカルボキシル基を導入する。このための石油樹脂は、軟化点が適当に高く（たとえば 75°C）しかも不飽和度の高いもの（たとえば臭素価 47）が適しており、原料油を選んでこれが得られることは前に記した通りである（表 3）^{6,7)}。サイズ剤の透明度、サイズ効果の点から、無水マレイン酸の付加量を調節することも大切である¹⁵⁾。たとえば、分子量 500~900、臭素価 30~70、軟化点 40~100°C の石油樹脂に、2~10%（重量比）の無水マレイン酸または 5~20% のクエン酸を付加させる¹⁵⁾。またこれにさらに 5% 以上のロジンを加えてからアルカリでケン化すれば良質のサイズ剤が得られる¹⁶⁾。この場合石油樹脂にロジンをさきに加えてからあとで無水マレイン酸を反応させてもよいサイズ剤は得られない。このほか、石油樹脂に不飽和酸を付加したのち C₈ 以上の高級アルコールで部分エステル化し、つぎに水酸化ナトリウムおよびアルカノールアミンでケン化する方法¹⁷⁾とか、また、石油樹脂原料油（沸点 20~300°C）を飽和カルボン酸またはテルペン類の存在下に重合させてサイズ剤を製造する方法¹⁸⁾などがある。

石油樹脂サイズ剤を使用する際には、ロジンサイズと異って、硫酸バンドで定着され難く、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸ヒドラジドなどのいわゆるカチオン性高分子電解質を定着剤に利用するとよいことが知られている¹⁹⁾。

4. その他の応用 石油樹脂を製造する際に、ヘテロ原子を有するモノマーを配合して共重合させると変った樹脂が得られることは当然予想される。たとえば沸点 140~200°C の原料油は主としてトリメチルベンゼンなどの混合炭化水素であるから、これにホルムアルデヒドを加えて付加縮合させると比較的分子量(200~600)のベンゼン可溶の酸素含有樹脂が得られる。これはエー

テル結合やメチロール結合を有しアメ状であるが、フェノールなどと反応して低融点 (30~50°C) の樹脂を与え、クレゾールや *t*-ブチルフェノールなどと反応して硬化し、耐水、耐アルカリ性のよい絶縁体が得られる²⁰⁾。

市販の石油樹脂に発煙硝酸あるいは濃硝酸とを作用させてニトロ化し、さらにこれを還元してアミノ化すると、窒素含量 6~7% のアミノ化石油樹脂が得られる。これはサイズ定着剤として優れた性能をもつ²¹⁾。またこのアミノ化石油樹脂をジアゾ化し、ナフトール AS 類をカップリングさせると堅ロウな染料が得られる²¹⁾。

VIII. あとがき

石油樹脂は、石油化学工業の発展によって多量に、安価に供給されるようになってきている。現在では、副産物、代替品、添加剤などとみなされている面が多く、この点では確かに有用な資源である。しかし、将来はこの樹脂独特の応用面も開発されてもよいと思われる。基礎的な研究が一層望まれるしだいである。

(昭和 42 年 2 月 15 日受理)

文 献

- 1) 町田誠之, 化学の領域 **18** 117 (1964)
- 2) 山本富士子, 日石技報 **10** 592 (1959)
- 3) Esso, USP 2, 753, 326 (1956)
- 4) Esso, USP 2, 734, 046 (1956)
- 5) Proceedings 4th World Petroleum Congress: Section V/A paper 10.
- 6) 三菱油化, 日特公 昭 38-3590 (1963)
- 7) 三井石油化学, 日特公 昭 40-29024 (1965)
- 8) 三井石油化学 *Petrosin Technical Data* (1964)
- 9) 三井石油化学 *Petrosin Technical Data* No. 1 (1964)
- 10) 古井文吉, 高分子加工 **14** 424 (1965)
- 11) 三井石油化学 *Petrosin Technical Data* No. 2 (1964)
- 12) 三井石油化学 *Petrosin Technical Data* No. 3 (1964)
- 13) Farm Chemicals, No. 1, p. 47 (1965); ラバーダイジェスト No. 9, p. 102 (1965)
- 14) 鈴木仁蔵, 紙パ技協誌 **13** 362 (1959); 秋保清武 化学と工業 **14** 21 (1961); 吉井典, その他, 紙パ技協誌 **12** 33 (1961); J.J. Brecher, et al., *Tappi*, **40** 822 (1957); USP 1, 948, 442 (1934); 2, 502, 080 (1950)
- 15) 星光化学, 日特公 昭 40-9521 (1965)
- 16) 星光化学, 日特公 昭 41-11121 (1966)
- 17) 大日本インキ, 日特公 昭 40-10482 (1965)
- 18) 荒川林産化学, 日特公 昭 40-10483 (1965); 昭 40-8723 (1965)
- 19) 町田誠之, 吉井典, 山田秀人, 紙パ技協誌 **19** 353, 389, 440 (1965)
- 20) 根本健二, 田中力, 竹居光二, 宮本慶一, 高化 **23** 30 (1966)
- 21) 町田誠之, 佐野準治, 織学誌 **22** 179 (1966)