ジシクロペンタジエン

持 丸 次 雄*

Dicyclopentadiene

Tsuguo MOCHIMARU*

ジシクロペンタジエン(以下 DCPD と略す)は古くから石炭化学としてのコールタール等から得られ農薬に利用されていたが、石油化学が大規模になるとともに、エチレン生産のためのナフサ分解での副産品として大量に生産されることから、その用途も多岐にわたるようになってきた。日本におけるエチレン生産量は1989年には560万トンに達し、今後も増産されることが確実となっているが、このエチレンがすべてナフサを原料とするならば表1で示す副生 C_5 留分の組成より18万トンのDCPDが生産されたことになる。 C_5 留分に含まれるイソプレンとは対象的に、DCPDのほとんどは未利用のまま燃料とされていたことから、日本のエチレン産業の競争力を増すためにも、有効な原料として利用することが急務といえよう。

表1 ナフサ分解副生 C_5 留分の組成の1例

C_4s	1.0 (wt%)
ペンタン類	39.5
ペンテン類	18.0
イソプレン	12.0
ピペリレン	7.5
CPD+DCPD	20.0
C_6+	2.0

1. 製 法

ナフサの熱分解より副生される C_5 留分の中にはシクロペンタジエン(以下 CPD と略す)とその2量体であるDCPDが共存しているが、CPDは室温でもDiels-Alder反応を起こし、DCPDに2量化する。このことより、 C_5 留分中に含まれるCPDを2量化して、DCPDとし、これを蒸留にて精製するのが最も容易な製法である。また

* 日本石油化学(株)化成品本部 ()

* Nippon Petrochemicals Co., Ltd., Chemicals Division ()

C_5 留分からのイソプレンの精製法として代表的な日本ゼオン(株)のGPI法でも副産物として純度の高いDCPDを得ることができる。

日本でのDCPDの生産能力を表2に示す。また参考までに米国でのDCPD生産能力を表3に示す。

表2 日本のDCPD生産能力

メーカー	所在地	T/Y
日本ゼオン	水 島	27,000
日 立 化 成	五 井	7,200
丸 善 石 化	五 井	3,000*

* 99.99%高純度品

表3 米国のDCPDの生産能力

メ ー カ ー	所 在 地	T/Y
ダ ウ	フリーポート (Tex)	11,000
エ ク ソ ン	バトンルージュ (La)	20,000
リ ョ ン デ ル	チャネルビュー (Tex)	36,000
シ ェ ル	ディアパーク (Tex)	14,000
テックスマーク	ヒューストン (Tex)	45,000
計		126,000

2. 性 質

CPDとDCPDの物理的性質を表4に示す。

DCPDにはendo型とexo型の2つの立体異性体がある

表4 DCPDとCPDの物理的性質

項 目	DCPD	CPD
分 子 量	132.1	66.1
比 重	0.977 (35°C/4°C)	0.802 (20°C/4°C)
沸点 (760 mmHg)	170°C	42°C
融 点	34°C	-85°C
屈 折 率	1.5091(n_D^{35})	1.4429(n_D^{20})

が、ナフサ分解から得られるものは *endo* 型を主体とするもので、純度が 90% 程度の一般的工業品は常温で液体である。

3. 用 途

DCPD の一般的用途として石油樹脂が挙げられるが DCPD の含有量が 50~80% であるものが原料とされている。フリーデルクラフツ触媒によるカチオン重合あるいは熱重合によって得られる DCPD 樹脂は、印刷インキに使用される他、ゴムの改質用および粘接着剤の粘着付与樹脂として広く利用されている。

最近では、高純度の DCPD を原料とした DCPD 樹脂が開発され、成型法も反応射出成型 (RIM) とすることにより、より大型の複雑な形状の成型品が安価に製造することができるようになった。これらの RIM による成型品は急速に伸びつつあるレジャー用乗り物 (マリンスキー、スノーモービル、ゴルフカート) などに利用されている。このための原料として高純度品が大幅に伸長することとなる。

また DCPD の解重合した CPD とブタジエンから得られるエチリデンノルボルネン (ENB) とともに、DCPD はエチレン-プロピレンラバーの第 3 成分としての利用が挙げられるが、最近では不飽和ポリエステル樹脂原料、フェノール樹脂への応用および DCPD 樹脂の水素添加品など新しい分野での利用が期待される樹脂原料として広く注目を浴びようになっている。これら新しい用途につ

いては本誌他に諸先輩のまとめられた資料があるので参考にさせていただきたい¹⁻³⁾。

4. 取り扱い上の注意

DCPD は 150°C 以上で分解および重合を起こす点と純度の高い場合は 15°C で凝固する点で、取り扱いには温水を熱媒とする保温、加熱が必要である。また過酸化物を発生しやすいので不活性ガス (窒素など) で容器内封をする。

DCPD 毒性については、ラット経口 LD₅₀ は 353 mg/kg, マウス経口 LD₅₀ は 190~250 mg/kg のデータがある。

5. 識 別 名

既存化学物質	4-634
CAS R _{ES}	No.77-73-6
輸出統計品目	2903.59-000
輸入統計品目	2903.59-029

(平成 2 年 8 月 29 日受理)

文 献

- 1) 齊藤, 藤木, 野口, 有合化, 36, 304 (1978)
- 2) 浅井, 石油と石油化学, 19, No.7 45, No.8 88, No.9 40, No.10 90, No.11 88, No.12 49 (1975)
- 3) 土屋, 今井, 大島, 林, 石油学会誌, 27, 26, 114, 207, 283, 290 (1984); 28, 252 (1985)

本 誌 広 告 料 金

表 紙 2	1 頁	80,000 円	後 付	1 頁	50,000 円
表 紙 3	1 頁	60,000 円	〃	1/2 頁	30,000 円
表 紙 4	1 頁 (2 色)	100,000 円	綴 込 (1 枚)	100,000 円	現物持込
英文目次下 1/2 頁		35,000 円			(62. 1. 改訂実施)

詳細は下記一手取り扱い社へご照会下さい。

(株) 共 栄 通 信 社

本 社 〒 104 東京都中央区銀座 8-2-1 (新田ビル) ☎03-572-3381 (代)
大阪支社 〒 530 大阪市北区西天満 3-6-8 (笹屋ビル) ☎06-362-6515 (代)