総合論文

高機能性を持つ多岐分枝カルボン酸類の開発と工業化

相馬 芳枝*・佐野 寛*・三輪 秀明**
川崎 宏***・市原 収***

The Development of Highly Branched Carboxylic Acids and Their Production.

Yoshie SOUMA*, Hiroshi SANO*, Hideaki MIWA**,
Hiroshi KAWASAKI*** and Osamu ICHIHARA ***

Copper (I) and silver carbonyl catalysts were prepared in strong acids such as sulfuric acid, hydrogen fluoride, boron trifluoride-hydrate and fluoro sulfuric acid. Carbonylation of olefins, alcohols, dienes, diols, aldehydes and saturated hydrocarbons were carried out under atmospheric pressure and at room temperature by using copper (I) carbonyl catalyst, and *tert*-carboxylic acids were prepared in high yield.

The highly hindered carboxylic acid was prepared from isobutylene oligomer. The industrial process of highly hindered carboxylic acid was established by using sulfuric acid-phosphoric acid-water mixed solvent in the recycle use of catalyst, and pilot plant started in 1988. This carbonylation method is available to the production of another compound also.

The derivatives of highly hindered carboxylic acid is stable to hydrolysis and heat. The usages of this hindered carboxylic acid are paint, microgel, surfactant, stabilizer, initiator of polymerization, agricultural chemicals.

1. はじめに

カルボニル化反応の多くは、レッペ反応、オキソ反応で知られているように有機溶媒中で遷移金属錯体触媒を用いて行われている。生成物は、アルデヒド、カルボン酸およびエステルであり、それらの研究はすぐれた総説にわかりやすく解説されている¹⁻³⁾。

強酸を触媒兼溶媒として用いるカルボニル化反応には、コッホ反応および、ガッターマン・コッホ反応がある。コッホ反応は、1950～1960年代にドイツのH. Koch博士が開発したもので、 H_2SO_4 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HF 等の強酸中、高温高压(70°C, 100気圧)下でオレフィンと一酸化炭素との反応から三級カルボン酸を合成する方法である。現在、シェルおよびエクソンが、この方法により $\text{C}_5 \sim \text{C}_{13}$ の三級カルボン酸を生産しており(約8万t/y)、パーサティック酸またはネオ酸という商品名で、日本へは約5000t(グリシジルエステルおよびビニルエステル等の誘導体を含む)輸入されている。三級カルボン酸の主な用途は塗料原料(鉄筋および木造建築、車、冷蔵庫)であり、耐熱、耐アルカリ、耐酸、耐候性に優れていることが特徴である^{4,5)}。

ガッターマン・コッホ反応は、アルキルベンゼンと一酸化炭素の反応から芳香族アルデヒドを合成する方法である。古くは $\text{HCl}-\text{AlCl}_3$ 触媒が用いられたが、三菱ガス化学(株)では $\text{HF}-\text{BF}_3$ 系触媒による開発研究を経て、現在、トリメリット酸、ピロメリット酸を1.5万t/y生産

昭和63年度有機合成化学協会賞受賞

* 通産省大阪工業技術試験所 ()

* Government Industrial Research Institute, Osaka ()

** 出光石油化学(株)技術部 ()

** Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. ()

*** 出光石油化学(株)化成品研究所 ()

*** Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. Chemical Research Laboratory ()

している⁶⁾。

一酸化炭素は溶解度が小さいために、カルボニル化反応は一般に高圧下で進行する。しかし、筆者らはこのほど、反応条件の常温常圧化、および生成物の選択性向上のためのブレイクスルー技術として、銅(I)カルボニル触媒および銀カルボニル触媒を開発した。銅(I)または銀カルボニル触媒を添加することにより、オレフィン、アルコールは、常温常圧で一酸化炭素と反応して、高収率かつ選択的に炭素数が1つ増加した第三級カルボン酸を与えることが明らかになった⁷⁾。更に、立体的にかさ高い構造の第三級カルボン酸を得るために、イソブチレンオリゴマーを原料として選び、また、生成物と触媒との分離をよくし、触媒の循環使用を容易にするため、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系を溶媒として選んだ。工業化に必要な種々の開発研究を経て、昭和63年、210 t/yのパイロットプラントをスタートさせるに至った^{26,28)}。

本研究により得られた多岐分枝カルボン酸は、従来品の三級カルボン酸に比べて一段と耐加水分解性および耐熱性に優れており、非スズ系船底塗料、新規ハイソリッド塗料等の原料としての新たな用途が見出された^{29,30)}。

以下に、銅(I)または銀カルボニル触媒の性質、常圧カルボニル化反応、多岐分枝カルボン酸の特性、用途などについて述べる。

2. 銅(I)カルボニル触媒、銀カルボニル触媒の性質

一価の銅化合物は、COを吸収して銅(I)カルボニル錯体を形成する。

銅(I)カルボニル錯体は通常 $\text{CuCO} \cdot \text{X}$ として存在し、酸性溶液の中では、対アニオン $\text{X} = \text{Cl}^{8)}$ 、 $1/2 \text{SO}_4^{9)}$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^{10)}$ などが知られており、有機溶媒中では、配位子 $\text{X} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5^{11)}$ 、 HB(PZ)_3 、($\text{PZ} = \text{Pyrzoly}$)¹²⁾、 $t\text{-BuO}^{13)}$ などが知られている。これらの銅(I)カルボニル錯体にお

いては、Cuに対して1分子のCOが配位しており、多くのものが不安定で分解しやすい性質を持っている。そして、これらの銅(I)モノカルボニル錯体は、カルボニル化反応の触媒作用を持たない。

他方、濃硫酸、三フッ化ホウ素・水錯体、フッ化水素、フルオロ硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの強酸中では、COが3分子または4分子配位した銅(I)トリカルボニルイオン $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ および銅(I)テトラカルボニルイオン $\text{Cu}(\text{CO})_4^+$ が形成される¹⁴⁾。

$\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ および $\text{Cu}(\text{CO})_4^+$ は $\text{Cu}(\text{CO})^+$ との平衡混合物として存在し、温度の上昇、CO圧力の低下、酸濃度の低下にともなって式(2)の平衡は右に移動する。塩酸、酢酸、硝酸および84%以下の硫酸中では、 $\text{Cu}(\text{CO})^+$ の

Fig. 1 Formation of $\text{Cu}(\text{CO})_n^+$ in strong acid.

1. $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$, 2. HF , 3. FSO_3H , 4. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 5. H_2SO_4 , 6. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-FSO}_3\text{H}$, 7. 80% H_2SO_4 .

Table 1 ν_{CO} and δ_{CO} of $\text{Cu}(\text{CO})_n^+$ and $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$.

M (CO)	ν_{CO} (cm^{-1})		δ_{CO} (ppm. TMS)	
	H_2SO_4	$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$	H_2SO_4	$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$
$\text{Cu}(\text{CO})^+$	2140	2160	168.5	169.0
$\text{Cu}(\text{CO})_3^+$	2175	—	169.2	—
$\text{Cu}(\text{CO})_4^+$	—	2186	—	169.0
$\text{Ag}(\text{CO})_2^+$	2186	2193	172.9	173.4
CO	2143		181.5	
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2057		191.1	
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	2070, 2043, 2025		203.8	

みが形成されている。カルボニル化反応においては、 $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ および $\text{Cu}(\text{CO})_4^+$ が触媒作用を持ち、 $\text{Cu}(\text{CO})^+$ は触媒作用を持たない。銅(I)カルボニル錯体の種々の酸溶媒中における温度依存性は、図1に示される。

銀化合物も強酸中で一酸化炭素を吸収して銀カルボニル錯体 $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$ を形成する¹⁵⁾。

$\text{Ag}(\text{CO})_2^+$ も銅(I)ポリカルボニルイオンと同様に、オレフィン、アルコールなどのカルボニル化反応に触媒作用を持つことが明らかにされた¹⁶⁾。

銅(I)および銀カルボニル錯体の赤外吸収スペクトル ν_{CO} および $^{13}\text{CNMR}$ ケミカルシフト δ_{CO} の値を表1に示す。遷移金属カルボニルと比較して、 ν_{CO} は高波数側、 δ_{CO} は高磁場側に観測されるのが特徴である。

3. 銅(I), 銀カルボニル触媒による常圧カルボニル化反応

3.1. オレフィンおよびアルコール 銅(I)または銀カルボニル溶液中で、オレフィンおよびアルコールはプロトン付加を受けてカルボカチオンとなる。更に、Wagner-Meerwein転位を経て安定な第三級カルボカチオンとなり、銅(I)または銀カルボニルの触媒作用により一酸化炭素と反応して第三級カルボン酸を与える¹⁷⁻¹⁹⁾。

銅(I)カルボニル触媒の存在下、常温常圧で、種々のオレフィンおよびアルコールのカルボニル化反応によっ

て得られる生成物を表2に示す。

炭素数2,3の低級アルコールの反応収率は低いが、加圧するか超強酸を使用することにより改善される²⁰⁾。

1-オクテンのカルボニル化反応における、酸化銅(I)の添加効果を図2に示す。銅化合物無添加のものは、従来のコッホ反応に相当するが、酸化銅(I)を添加することにより反応速度は約30倍増大する。

銅(I)カルボニルは、気相から液相への“CO キャリアー”としての役割を果たし、液相のCO濃度を高くする。その結果、CO加圧下における反応と同様の効果を示すと考えられる。

1-オクテンのカルボニル化反応における、硫酸濃度の影響を表3に示す。硫酸濃度の低下とともにCO/Cu+

Table 2 Carbonylation product of olefin and alcohol^{a)}.

Substrate	Products	Yield (%)
1-Octene	2,2-Dimethylheptanoic acid	54
	2-Methyl-2-ethylhexanoic acid	27
	2-Methyl-2-propylpentanoic acid	13
1-Decene	2,2-Dimethylnonanoic acid	49
	2-Methyl-2-ethyloctanoic acid	24
	2-Methyl-2-propylheptanoic acid	18
	2-Methyl-2-butylhexanoic acid	6
	others	10
Cyclohexene	1-Methylcyclopentanecarboxylic acid	63
1-Pentanol	2,2-Dimethylbutanoic acid	62
1-Hexanol	2,2-Dimethylpentanoic acid	60
	2-Methyl-2-ethylbutanoic acid	25
	others	10
1-Octanol	2,2-Dimethylheptanoic acid	72
	2-Methyl-2-ethylhexanoic acid	15
	2-Methyl-2-propylpentanoic acid	5
2,5-Dimethylcyclohexanol	2,5-Dimethylcyclohexanecarboxylic acid	78

a) Olefin or alcohol 5 mmol, 30°C, CO latm., 98% H_2SO_4 , 10 ml, Cu_2O 0.286 g

Fig. 2 Effect of Cu_2O compound.

Amount of Cu_2O I 0 mmol, II 1 mmol,
III 2 mmol, IV 4 mmol
98% H_2SO_4 , 20 ml, 1-Octene 20 mmol, 35°C

Table 3 Influence of H_2SO_4 concentration on the carbonylation of 1-Octene.

Concentration of H_2SO_4 (wt%)	CO/ Cu^+	Yield of tert-Carboxylic acid (%)
100	1.45	95
95	1.33	88
90	1.20	75
85	1.07	16
80	1.00	1

が減少し、それに対応してカルボン酸の収率も低下し、80%以下の濃度ではカルボニル化反応は進行しない。(式2)の平衡において、硫酸濃度の低下とともに $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ が減少し、80%以下では、不活性な $\text{Cu}(\text{CO})^+$ しか存在しないためである。

カルボニル化反応は、フッ化水素中では80%以上の濃度で、 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 錯体中では $1 < \text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3 < 2$ の濃度で起こり、いずれも酸濃度が高い程反応速度は大きく、収率も高い。 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系では、生成物が上層、触媒液が下層に分離するので、生成物を分離しやすいという利点がある。また、フッ化水素は沸点が19.5°Cであるため、フッ化水素自身を蒸留分離できるといふ利点がある。

3.2. ジエンおよびジオール 炭素数4以上のジエンおよびジオールは、一酸化炭素と反応して、主にジカルボン酸およびラク톤の混合物を与える^{21, 22)}。カルボニル化反応の一般式は次式に示される。

種々のジエンおよびジオールのカルボニル化反応によって得られた結果を表4に示す。

生成物の組成は、強酸の種類および出発原料の炭素数によって異なる。硫酸中では炭素数6以上のジエン、ジオールが反応し、常にラクトン(1,4-ラクトンと1,5-ラク톤の混合物)を生成し、ジカルボン酸は炭素数10以上の原料から得られる。しかし、米田らは超強酸を使用することにより炭素数4,5のジオールも高収率にラクトンおよびジカルボン酸を与えることを明らかにした²²⁾。超強酸溶媒中では、ジオールのプロトン付加および脱水反応が起こりやすいためにカルボカチオンが生じやすく、カルボニル化反応が進みやすと考えられる。

3.3. 飽和炭化水素 第三級水素を持つ飽和炭化水素は、オレフィンまたはアルコール共存下、ヒドリド引き抜きを受けて、COと反応し、第三級カルボン酸を与える²³⁾。

ヒドリド引き抜き反応は、硫酸濃度が高い程有利であり、反応温度15~40°Cが好ましい。

第三級水素をもたない炭化水素は、 $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$ 、 $\text{HF} \cdot \text{SbF}_5$ 等の超強酸中では、ヒドリド引き抜きを受けてカルボカチオンを生じ、銅(I)カルボニル触媒の存在下一酸化炭素と反応し、第三級カルボン酸を与える²⁴⁾。超強酸中の反応の特徴は、C-C開裂が起こりやすいことである。超強酸中の反応の結果を表5に示す。

3.4. アルデヒド ホルムアルデヒドは、銅(I)カルボニル触媒の存在下、COと反応し、常圧下で定量的に

Table 4 Carbonylation of diene and diol.

Substrate	Catalyst	Temp. (°C)	Product	Yield (%)
1,3-Butanediol	HF-SbF ₅ ^{a)}	30	2-Methyl-4-butanolide 2-Methyl-pentanedioic acid	95 5
1,5-Pentanediol	HF-SbF ₅ ^{a)}	30	2-Methyl-4-pentanolide 2,4-Dimethylpentanedioic acid	9 85
1,5-Hexadiene	Cu(CO) ₃ ⁺ -H ₂ SO ₄ ^{b)}	0~5	2-Ethyl-4-pentanolide	46
1,8-Octanediol	"	20~30	2,2-Dimethyl-4-heptanolide 2,2-Dimethyl-5-heptanolide	35 40
1,9-Decadiene	Cu(CO) ₃ ⁺ -H ₂ SO ₄ ^{b)}	5~10	2-Methyl-2-ethyl-4-octanolide 2-Methyl-2-ethyl-5-octanolide 2,2,7,7-Tetramethyloctanedioic acid 2-Ethyl-2,6,6-trimethylheptanedioic acid	20 15 45 10
1,12-Dodecanediol	Cu(CO) ₃ ⁺ -H ₂ SO ₄ ^{b)}	20	1,4-and 1,5-Lactone 2,2,9,9-Tetraethyldecanedioic acid 2-Ethyl-2,8,8-trimethylnonanedioic acid	50 38 9

a) Ref. 22, HF-SbF₅ 20 ml, diol 10 mmol.b) Ref. 21, 98% H₂SO₄ 30 ml, Cu₂O 1.144 g, diene or diol 30 mmol.Table 5 Carbonylation of saturated hydrocarbon^{a)}.

Substrate	Product	Yield (%)
Methylcyclopentane	1-Methylcyclopentanecarboxylic acid Cyclohexanecarboxylic acid	45 40
Cyclohexane	Cyclohexanecarboxylic acid	45
Octane	2,2-Dimethylpropionic acid	195
Decane	2,2-Dimethylpropionic acid	102
	2,2-Dimethylbutanoic acid	20
	Mixture of 2-pentanecarboxylic acid and 3-pentanecarboxylic acid	30
	2,2-Dimethylpentanoic acid	30
	2-Methyl-2-ethylbutanoic acid	10
Isooctane ^{b)}	2,2-Dimethylpropionic acid	9
	2,2,5-Trimethyl-3-hexanone	19
	2,2,5-Trimethyl-4-hexen-3-one	45

a) FSO₃H 20 ml, SbF₅ 10 ml, Cu₂O 0.858 g.

Saturated hydrocarbon 30 mmol, -2~2°C

b) Ref. 31, HF/SbF₅=9, 0°C, CO 60 mmol, isooctane 30 mmol.

グルコール酸あるいはグリコール酸エステルを与える²⁵⁾。グリコール酸エステルは、還元触媒の使用により水素添加を受けてエチレングリコールを与える。Du Pont 社は、かつて CO 圧 900 気圧でコッホ法によるグリコール酸合成を企業化したことが、常圧化プロセスが開発できれば操業の簡易化など、そのメリットは非常に大きい。

4. 多岐分枝カルボン酸の工業的製法

三級カルボン酸の誘導体は、カルボキシル基の α 位に立体障害の大きいアルキル基を有するために加水分解を受け難い。未利用資源を有効利用し、かつ、 α 位のアルキル基を最大限に大きくしてコウモリの羽形にし、カルボキシル基を立体的に保護させるために、筆者らはイソブチレンオリゴマーを原料として、前節で述べた常圧カルボニル化反応を適用した。イソブチレンオリゴマー自身が混合物なので、生成物は種々の異性体混合物であるが、主たる生成物は次式の(2)であり、(1)の構造のものも含まれる²⁸⁾。触媒としては、銅カルボニル錯体を用い、とり扱いが容易な硫酸系を溶媒として選んだ。

工業的製法の確立にあたっては、生成物の分離と触媒溶液の高効率リサイクル法の確立とが重要な課題であった。抽出溶媒の中で芳香族炭化水素、ハロゲン含有溶媒等は、カルボン酸抽出率は高いが、硫酸との相溶性も高く、触媒溶液の劣化が早い。触媒溶液を長期間リサイクルするには、ヘキサン等の脂肪族炭化水素の方がふさわしい²⁷⁾。

また、図3に示されるように、硫酸濃度の上昇に従って、カルボニル化反応の収率は向上するが、生成物の抽

Fig. 3 Carbonylation and extraction on H_2SO_4 concentration. Starting material: Triisobutylene.

出率は低下する。この両者のかねあいから、触媒溶液の硫酸濃度は、82~90%に維持しなければならない。

硫酸濃度を低下させると副生した硫酸エステル類が、触媒溶液中に蓄積して粘度が上昇し、触媒溶液の劣化が早い。しかし、溶媒の一部をリン酸でおきかえた $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系溶媒を使用すると、生成物と触媒層との分離がよくなり、触媒溶液の活性を長期間維持することが可能になった。更に、着色の原因となる硫酸エステル類の副生を低減させることができ、製品中の着色副生物は1/5~1/10に減少した。その結果、触媒溶液を高効率リサイクル使用することが可能になり²⁶⁾、1 kgの触媒溶液から、50 kg以上の三級カルボン酸の製造ができ、210 t/yのパイロットプラントを建設するに至った。

三級カルボン酸の製造プロセスは、図4に示される。本装置における反応槽は 2 m^3 であり、1回の反応で約200 kgの三級カルボン酸を製造できる。本装置において、触媒を反復使用した際の、生成物組成は図5に示される。イソブチレンオリマーから、 C_{13} 三級カルボン酸が約76%の選択性で得られた。本法によって得られた、三級カルボン酸の性状は表6に示される。

Fig. 4 Flow-sheet of *tert*-carboxylic acid production.

1. Reactor 3. Separator
2. Extractor 4. Distillation
Raw material: Triisobutylene, CO 15 atm, 15°C

Table 6 Properties of highly branched *tert*-carboxylic acid and its esters.

	<i>tert</i> -Carboxylic acid		Glycidyl ester	
	C ₉	C ₁₃	C ₉	C ₁₃
Specific gravity [15/4°C]	0.9316	0.9074	0.9864	0.9568
Chromaticity [APHA]	30	75	21	19
Acid value (mgKOH/g)	348	255	0.01>	0.01>
Epoxy equivalent (g/eq)	—	—	250	280
Viscosity (cSt/50°C)	14.18	49.65	4.339	6.822
Boiling point [10%] [90%] (°C)	232	295	245	280
	242	299	279	301

Fig. 5 Composition of products and repetition of catalyst.

Catalyst : $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$, Solvent : H_2SO_4 - H_3PO_4 - H_2O , Starting material : Triisobutylene, CO : 15 atm, 15°C, I : *tert*-C₁₃ acid, II : *tert*-C₉ acid, III : others.

5. 三級カルボン酸の特性

三級カルボン酸の誘導体は、耐加水分解性および耐熱性において、一級および二級カルボン酸誘導体よりも著しく優れている。

一級、二級、三級カルボン酸メチルエステルの加水分解速度の比較は表7に示される。相対速度にみられるように、三級カルボン酸の中でも本研究製品は従来品と比較して加水分解を受け難い。二級カルボン酸、一級カルボン酸は、それぞれ本研究製品の18倍および約900倍

Fig. 6 Hydrolysis of methylester of *tert*-carboxylic acid (80°C, 48 hr).

Methylester 20 mmol/l
NaOH 95 mmol/l
Solvent : 90% Ethyleneglycolmonoethylether

加水分解を受け易い。加水分解を受けやすい状況では、この傾向は更に顕著になり三級カルボン酸の中でも本研究製品は、他社製品に比べて2~4倍安定である。アルカリがより強い状況における各種三級カルボン酸の加水分解速度の比較は図6に示される。

本研究製品は、耐熱性においても一級カルボン酸、二級カルボン酸より著しく安定であり、三級カルボン酸の中でもより優れている。メチルエステルの195°Cにおける長期間加熱後の酸価は図7に示される。本研究製品は

Table 7 Hydrolysis of methylester of carboxylic acid.

Carboxylic acid	Rate constant of hydrolysis K (l/mol · sec)	Relative rate
Highly branched <i>tert</i> -C ₁₃ carboxylic acid (this research)	2.3×10^{-5}	1.0
<i>tert</i> -C ₁₀ carboxylic acid (A)	2.8×10^{-5}	1.2
<i>tert</i> -C ₁₀ carboxylic acid (B)	5.4×10^{-5}	2.3
2-Ethyl hexanoic acid	40.6×10^{-5}	18
<i>n</i> -C ₉ acid	2000×10^{-5}	870
<i>n</i> -C ₁₄ acid	2100×10^{-5}	910

Methylester 19.5 mmol

NaOH 30 mmol

90% Ethyleneglycolmonoethylether soln. 1 l

50°C

Fig. 7 Thermal stability of methylester at 195°C.

- I Highly branched *tert*-C₁₃ carboxylic acid
 II *tert*-C₁₀ carboxylic acid (A)
 III *tert*-C₁₀ carboxylic acid (B)
 IV *n*-C₁₄ carboxylic acid
 V *n*-C₉ carboxylic acid

約4日経過してもほとんど分解していない。

6. 用 途

三級カルボン酸の誘導体は、耐加水分解性、耐熱性に優れているため、表8に示すように特殊塗料、界面活性剤、農薬、重合触媒等多くの用途がある。これらの中で、特に、非スズ系船底塗料、ポリマー超微粒子を安定化させる界面活性剤等は、本研究製品を用いて初めて開発された製品である。

6.1. 新規船底塗料

船舶、漁網等では、フジツボや

アオノリの付着防止のため、今まで有機スズ化合物を使用し、大きな効果をあげてきた。しかし、最近、魚介類への汚染が問題になり、世界的に規制の動きが出てきた。そこで、山盛、大杉らは、代替品として非スズ系塗料を開発し、本研究製品を銅塩の形で使用した場合に、塗膜の引張強さ、のびのよさ共に最も優れており、フジツボの付着もなく、有機スズ化合物に匹敵する性能を示すことを明らかにした²⁹⁾。ポリアクリル酸一銅塩系塗料の特性は表9に示される。

6.2. 新規界面活性剤 自動車用塗料として、現在、グリシジルエステルが使用されているが、米国では、作業環境保全および大気汚染防止のため、溶剤の排出規制の動きがある。この規制をクリアする塗料として、石倉、水口らは、本研究製品を用いてポリマー超微粒子および新規界面活性剤を開発することにより、溶媒を減少させ、不揮発成分の含有率を上昇しても、美しく塗装できるハイソリッド塗料を開発することに成功した³⁰⁾。

Table 8 Usage of *tert*-carboxylic acid.

Derivatives	Structure	Usage
Glycidylester	$\begin{array}{c} \text{R}_1\text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_2-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{R}_3 \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	Alkyd paint, Polyester paint, Diluent
Vinylester	$\begin{array}{c} \text{R}_1\text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_2-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$	Paint
Peroxyester	$\begin{array}{c} \text{R}_1\text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \\ \text{R}_2-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Initiator of polymerization
Pb, Co salt		Dryer of paint
Zn, Ca salt	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1\text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_2-\text{C}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{R}_3 \end{array} \right]_2 - \text{M}$	Stabilizer
Others		Agricultural chemicals, Surfactant, Lubricant, Solvent

Table 9 Mechanical properties of CuAc paints.

Panit	CuAc		Mechanical properties	
	Structure of P	Cu content (wt%)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
P-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ -\text{C}_8\text{H}_{10}\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	9.0	2.1	0.7
P-2	$-\text{C}_7\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_8\text{H}_7-$	8.9	4.4	5.2
P-3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	11.1	3.9	5.2
P-4 ^a		10.7	5.9	11.0
P-5 ^a		9.8	4.4	21.5

a : The product of this research.

7. おわりに

以上、銅(I)カルボニル触媒による常圧カルボニル化反応、イソブチレンオリゴマーを原料とする多岐分枝カルボン酸の開発と工業化、および用途について述べた。銅(I)カルボニル触媒を用いれば、生体適合性材料の原

料等、その他の化合物の常圧合成が可能であり、今後更に、応用範囲の拡大が期待されている。

芳香族化合物の常圧カルボニル化反応は、現在、研究中であり、アルデヒドの他に新規化合物も得られている。

〈謝辞〉

本研究製品の用途開発の中、非スズ系船底塗料、有機

ポリマー超微粒子は、日本ペイント(株)技術センター・水口隆三、石倉慎一、山盛直樹、大杉宏治等の諸氏の独創的な研究によるものであり、資料を提供していただき、有益な討論をして下さったことに深く感謝いたします。

(平成元年 11 月 6 日受理)

文 献

- 1) J. Falbe, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer-Verlag (1980)
- 2) 若松八郎, 有合化, 25, 999 (1967); S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18, 837 (1979)
- 3) 園田 昇, 村井真二, 有合化, 41, 5071 (1983); 化学増刊, 109, 109 (1986); 田中正人, 板倉俊康, ペトロテック, 10, 134, 263 (1987)
- 4) H. Koch, *Fette Seifen, Anstrichmittel*, 59, 493 (1957); W. Haff, *Brennstoff-Chem.*, 45 (7), 209 (1964)
- 5) A.J. Rutkowski, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 45, 5 (1968)
- 6) 小松 眞, ペトロテック, 10, 632 (1987); W.F. Gresham, G.E. Tabet, U.S.P. 2,485,237 (1949)
- 7) Y. Souma, H. Sano, J. Iyoda, *J. Org. Chem.*, 38, 2016 (1973); Y. Souma, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 3237 (1973)
- 8) W. Manchot, J.N. Friend, *Lieb. Ann.*, 359, 100 (1908)
- 9) A. Joannis, *Compt. Rend.*, 136, 615 (1903)
- 10) A.F. Scott, L.L. Wilkening, B. Rubin, *Inorg. Chem.*, 8, 2533 (1969)
- 11) F.A. Cotton, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5114 (1970)
- 12) M.I. Bruce, A.P.P. Ostazewski, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2433 (1973)
- 13) T. Tsuda, H. Habu, S. Horiguchi, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5930 (1974)
- 14) Y. Souma, J. Iyoda, H. Sano, *Inorg. Chem.*, 15, 968 (1976); 相馬芳枝, 佐野 寛, 日化誌, 91, 625 (1970)
- 15) Y. Souma, H. Sano, *Chem. Lett.*, 1973, 1059
- 16) Y. Souma, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1717 (1974)
- 17) Y. Souma, H. Sano, J. Iyoda, *J. Org. Chem.*, 38, 2016 (1973)
- 18) Y. Souma, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 3237 (1973)
- 19) 相馬芳枝, 大阪工業技術試験所報告, 第 356 号 (1979)
- 20) Y. Takahashi, N. Tomita, N. Yoneda, A. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1975, 997
- 21) Y. Souma, H. Sano, J. Iyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 3291 (1976)
- 22) N. Yoneda, Y. Takahashi, Y. Sakai, A. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1978, 1151
- 23) Y. Souma, H. Sano, *J. Org. Chem.*, 38, 3633 (1976)
- 24) Y. Souma, H. Sano, J. Iyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 3335 (1976)
- 25) 相馬芳枝, 佐野 寛, 触媒, 23, 48 (1981)
- 26) 川崎 宏, 市原 収, 特願昭 62-156089
- 27) Y. Souma, H. Sano, C. Matsui, 大工試季報, 27, 52 (1976)
- 28) 川崎 宏, 特開昭 62-192338; 三輪秀明, 川崎 宏, 特開昭 62-164645
- 29) 山盛直樹, 大杉宏治, 江口芳雄, 横井準治, 特開昭 62-57464; H. Ohsugi, N. Yamamori, M. Matsuda, Y. Eguchi, S. Ishikura, XIIIth International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Proceedings p.273 Athens, Greece, 1987, July
- 30) S. Ishikura, K. Ishii, R. Midzuguchi, *Progress in Organic Coating*, 15, 373 (1988); 石倉慎一, 化学, 43, 112 (1988)
- 31) 高橋行雄, 藤森秀信, 米田徳彦, 鈴木 章, 日化 1861 (1977); 米田徳彦, 高橋行雄, 石油誌, 20, 468 (1977)

会員増強運動にご協力を!!

本協会ではただいま会員増強運動を展開しております。お知り合いの友人・学生に是非ご入会をお勧め下さいませようお願い申し上げます。本協会の財政基盤は会費に大きく依存しています、あなたの行動が明日の協会を支えます。

なお、入会申込書は、本年度協会誌の毎号に綴込みのものをご使用下さい。また、事務局にご一報下されば直ちにお送りいたします。

事務局：社団法人 有機合成化学協会 会員係

〒106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル (電話 03-582-4293)