

鹽化ビニル樹脂新可塑劑の製造研究

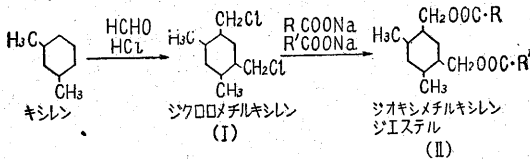
石 井 義 郎 ・ 山 下 雄 也

われわれは鹽化ビニル樹脂用可塑劑として逆 DOP 型ジエステルが實用的な可塑劑であり、經濟的に生産可能であることを認め、昨年 10 月號の本誌に報告したが、この稿はその後の研究および中間試験結果の總括である。

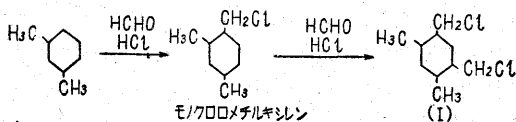
1. これまでの研究経過

近代化學工業の花形である合成樹脂・合成纖維の中、量的には最も大きな割合をしめている鹽化ビニル樹脂はこれを加工する際その 5 割前後の可塑劑を必要とする。この可塑劑としてはフタル酸エステル (DOP, DBP, BLP など) リン酸エステル (TCP, TOP) などが主要な製品である。われわれは可塑劑による合成樹脂の可塑化機構を検討するために、これらのフタル酸エステルと逆のエステル構造を有する諸化合物を合成してみたが、われわれの試製した逆 DOP 型化合物は DOP に匹敵する優秀な可塑劑と考えられる結果を得た。その内容の紹介の報告は本誌第 3 卷第 10 號 410 頁 (昭和 26 年) に掲載されているので、本誌ではその後の研究経過を概略記載した後に、昭和 26 年度生産技術研究所特別研究費による中間試験結果を報告する。

この逆 DOP 型可塑劑の製造工程は次式に示すようにクロロメチル化反応とエステル化反応の 2 工程が主なのである。

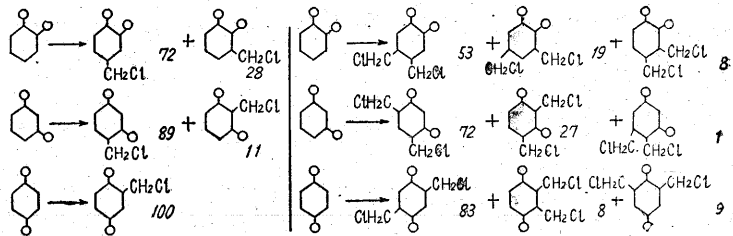


このはじめのクロロメチル化反応について、その反應條件を検討して、前報告の 70°C, 27 時間を 90°C, 6 時間の條件に改めることができた。その基礎的研究としてキシレンから I の生成は次の 2 段に行われるので、

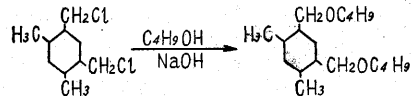


各階段における生成物についての反應速度を求め、モノクロロメチル化は 3 次、モノクロロメチルキシレン → I は 0 次の反應であることを確かめた (本研究第 5 報、昭和 27 年 4 月 4 日、日本化學會第 5 年會講演)。

この研究は混合キシレンについて行つたもので、その組成は赤外吸収スペクトルによれば o-22, m-41, p-37% であつた。純 o, m, p 體のモノおよびジクロロメチル體の生成速度の比はモノ體 o:m:p = 6:24:2 で、ジ體 o:m:p = 2:24:6 の關係にある。生成物の構造と組成は次の通りである。(o- はメチル基)

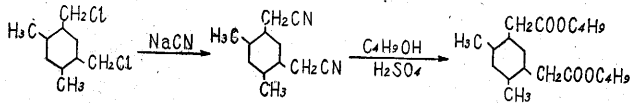


次に第 2 のエステル化反應についての諸検討中、主として溶劑の選擇につき研究を發表した (第 4 報、26 年 12 月 1 日、高分子化學協會講演會)。この際ブタノールを用いると生成ジエステル中に一部ブチルエーテルが生成するので、別に I とブタノールから次式によるエーテルの生成を研究した (第 9 報、日化 5 年會)。

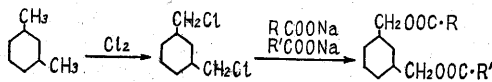


本誌の昨年 10 月號に發表したエステルは II 式の兩カルボン酸が同一のもの、例えばジ酪酸エステル (R, R' = C₃H₇-), ジレブリン酸エステル (R, R' = CH₃COCH₂CH₂-) などであつたが、下記のようにジ酪酸エステルよりも酢酸-カプリル酸混酸エステル (R = CH₃-, R' = n-C₇H₁₅-) の方が缺點が少く、より經濟的に製造できるので、この形式のジエステルにつき研究を行い一方のカルボン酸は酢酸とし、他方のカルボン酸を椰子油脂肪酸を分溜して得られるカプリル酸 (C₇H₁₅COOH) カプリン酸 (C₉H₁₉COOH), テラリン酸 (C₁₁H₂₃COOH) を用いた 3 種類のジエステルを合成してその可塑劑効果を検討した (27 年 4 月 3 日、油脂化學協會第 1 回講演會)。

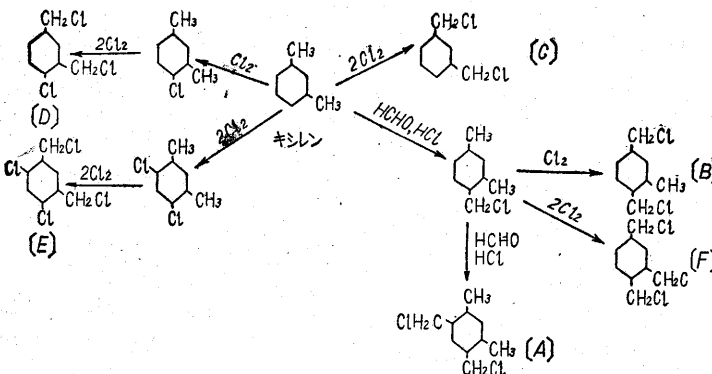
さらにクロロメチル化の対象を溶ベントナフタ、各種ポリアルキルベンゼンとして得たジエステルについて(第6報, 日化5年會), ナフタリン, テトラリンなどの縮合環ジエステルについても研究を行つた。(第7報, 日化5年會), またジクロロメチル化物例えば I の鹽素原子をニトリル基に變え, アルコール内で加水分解すると, フェニレンジ酢酸のジエステルが得られる。この形式のエステルは次式のように DOP と同じ構造に戻つたものであるが芳香核に直接カーボキシル基がつかないので, 脂肪族ジカルボン酸エステルに類似してくる。このために柔軟なビニルシートを與え, 耐寒性可塑劑として用いられよう(第8報, 日化5年會)。



さらにまたジクロロメチル體はホルマリンと鹽化水素によるクロロメチル化反應用いなくても, 單なる側鎖鹽素化によつても製造可能であるので, キシレンの側鎖鹽素化物とカルボン酸鹽から次式のごとくエステルを合成した。



このジエステルの芳香核にメチル基, 鹽素原子がついた化合物を合成し, その可塑劑としての性質を研究した(第10, 11報, 日化5年會)。今エステル化する前のジクロロメチル體の合成過程とジクロロメチル化物の假稱(A~E)を圖示する(第1圖)。



第1圖 キシレンの各種鹽素化物

これらのジクロロメチル體から得られるジエステルは A~E のあとに兩カルボン酸の炭素原子数をつけて示す。例えば C 44, D 28 などのごとく, レブリン酸エステルは L をつけ, BL, EL と命名する。

上圖に示したようにモノクロロメチルキシレンのメチル側鎖を鹽素化すると F なるトリクロロメチルベンゼンが得られる。従つてこれから得られるエステルはトリ

エステルで, トリアセテート (F 222), トリブチレート (F 444) など優秀な可塑劑である(第12報, 日化5年會)。

ひるがえつてモノエステル, すなわちオキシメチルキシレンのエステルは在來のモノエステルと異り, 一次可塑劑として使用可能で, 抗張力試験成績も DOP と大差のないという結果が得られた(第13報, 27年5月10日高分子學會關東支部講演會)。

2. 中間試験 その1. A-44 の合成

われわれが中間試験用に設備した主要なものは次の通りである。

a. 耐酸珪鐵器製反應罐 (内容 20 l, 電熱加熱油浴, 逆流凝縮器, モータ攪拌器, 鹽化水素吹込管を附備) 2 個

b. 常壓蒸溜装置 (ガラス製, 内容 10 l)

c. 減壓蒸溜装置 (ガラス製, 内容 5 l) (真空ポンプ)

d. 洗滌装置 (分液漏斗, 5 l)

e. 小型加熱ロール (藤倉電線製)

實驗に使用した藥品の主なものば,

- | | | |
|----------------------|------------|------------|
| a. ベンゼン | 18 l × 2 | } (東京ガス製品) |
| b. キシレン | 18 l × 2 | |
| c. ソルベントナフタ | 18 l × 1 | |
| d. 酪酸 15 kg | (有機合成化學製品) | |
| e. 椰子油低級脂肪酸混合物 15 kg | (横濱油脂製品) | |
| f. ブタノール | 10 kg | |
| g. ホルマリン | 20 kg × 2 | |
| h. 濃鹽酸 | 30 kg × 2 | |

i. 濃硫酸 45 kg

などである。

i) クロロメチル化 クロロメチル

化反應罐にキシレン (沸點 136~141°C

の部分を使用) 1 kg, 36% ホルマリン 3

kg, 濃鹽酸 7 kg を仕込み, 鹽酸ガス發

生装置 (食鹽に硫酸を滴下させて發生さ

せる) から出る鹽酸ガスを吹込みつゝ 90

°C にて 6~7 時間激しく攪拌を行う。

第2回目以降は反應終了後の下層液に鹽

酸ガスを吹込み濃厚な鹽酸濃度に變えホ

ルマリンを補充してクロロメチル化反應

に用い, これを反覆した。反應終了後溶

劑としてベンゼンを加え, 下層液は上記のように鹽酸ガ

ス吹込後再使用に供し, 上層ベンゼン溶液は倍量の水に

て2回洗滌, ソーダ灰水溶液2倍量にて1回洗滌後, 常

壓蒸溜にてベンゼンを回収した後, 14 mmHg にて真空

蒸溜を行い, モノクロロメチルキシレン (90~110°C/14

mm) とジクロロメチルキシレン (130~145°C/14 mm

Hg) とに分離する。

キシレンのクロロメチル化反応の中間試験結果は第 1 表にまとめて示した。10 回の試験中 4 回以後はモノクロロメチルキシレンをキシレンに混じて再度クロロメチル化反応に用いてみた。

第 1 表 キシレンのクロロメチル化

番 號	使用原料重量			原下液濃度		生成物重量			下層液濃度		
	キシレン(X)モノ體(M) kg	ホルマンリ kg	鹽酸又は下層液 kg	ホルマンリ %	鹽酸 %	モノ體 kg	ジ體 kg	殘渣 kg	比重*	ホルマンリ %	鹽酸 %
A 1	X 1.0	3.0	7.1	10.6	24.2	0.58	0.55	0.08	1.118	6.52	20.2
A 2	X 1.0	1.2	8.9	10.5	23.4	0.50	0.58	0.12	1.128	7.64	22.0
A 3	X 1.0	1.0	10.0	11.5	22.1	0.53	0.65	0.13	1.116	6.58	19.1
A 4	X 0.5 M 0.5	1.3	11.0	8.2	20.5	0.48	0.68	0.15	1.119	6.52	18.7
A 5	X 0.5 M 0.5	1.4	8.6	9.8	20.9	0.45	0.50	0.20	1.124	8.36	20.2
A 6	X 0.5 M 0.5	1.0	8.6	9.0	25.2	0.50	0.53	0.11	1.136	5.30	22.2
A 7	X 0.35 M 0.65	1.8	9.3	9.4	23.7	0.45	0.64	0.22	1.136	6.61	21.6
A 8	X 1.0	0.9	10.7	9.0	22.4	0.46	0.62	0.19	1.124	6.05	19.9
A 9	X 0.5 M 5.5	1.3	9.5	9.1	22.5	0.43	0.58	0.22	1.136	5.72	20.7
A10	X 0.5 M 0.5	1.4	9.5	8.9	23.8	0.56	0.52	0.24	1.139	6.52	21.3

註 * 比重の項、数字の右下は測定温度 (°C) を示す。

これらの 10 回の試験は毎回反応条件を多少変更して行つたものであるが (温度、時間は一定)、煩雜になるので詳述しない。

この結果からキシレンまたはモノクロロメチル體との半量混合物 1 kg から平均してモノ體 0.49 kg, ジ體 0.59 kg, 殘渣 0.16 kg が得られる結果となつた。キシレンから 1/2 モルずつモノ體とジ體が生成するとすればそれぞれの收率はモノ體 68%, ジ體 61% となる。

ii) エステル化 内容 20 l の珪珪引鐵製 3 ッロフラスコにジクロロメチルキシレン 1.9 kg, 酪酸ナトリウム 2.1 kg, キシレン 7.6 kg, ヘキサメチレンテトラミン 20 g を加え攪拌下に 130°C, 7 時間反応させた。その後生成食鹽を濾過, ベンゼンに溶かし水洗, 5% ソーダ灰水溶液洗滌, 水洗を各 1 回行い, 溶劑回收後眞空蒸溜を行つた。生成物 2.2 kg を 4 mm において分溜し, ~160°C まで 346 g, 160~170°C 171 g, 170~180°C 219 g, 180~200°C 1023 g, 殘 282 g が得られた。この 180~200°C の沸點部分が目的の A-44 溜分であつて,

第 2 表 鐘淵化學における試験結果

番 號	可 塑 劑	混 和 性	混 練 性	シ ー ト 着 色 度		シ ョ ア 硬 度		抗 張 力 試 験				絶 緣 性		
				プレ ス 前	プレ ス 後	プレ ス 前	プレ ス 後	測 温	抗張力 kg/cm ²	伸 度 %	100% モジュラス kg/cm ²	引裂抵抗 kg/cm ²	ρ 30°C × 10 ¹² ohm-cm	log ρ
1	A 44 50	優	臭氣あるも良, ねりよい	0.5~1	0.5~1	91.4	92.4	16°	227	280	106.8	103.4	3.17	12.501
2	A 44 25 DOP 25	優	臭氣あるも良, ねりよい	0.5	1	91.4	93.4	16°	221	277	108.7	90.5	4.61	12.664
3	DOP 50	優	臭, ねりよい	0.5~1	0.5~1	93.2	94.4	16°	222	305	107.5	105.8	6.50	12.813

比重 (20°C) 1.049, 酸價 0.7, エステル價 360 (算出値 366), 凝固點 -50°C, 加熱減量 (120°C, 3 時間) 0.80%。

この A-44 の可塑劑試験を鐘淵化學, 三井化學の兩社に依頼して実施していたが, その結果は次の通りである。

鐘淵化學は同社製の鹽化ビニル (CH₂ClCHCl₂ 番, 3% 酢酸ビニルとのコポリマー) に對し A-44 と DOP (大八化學製) および兩者の半量混合體を 50% 用い 3 種のシートを作成し, シート着色度, 硬度, 抗張力試験および絶緣性試験を行つた。(第 2 表)

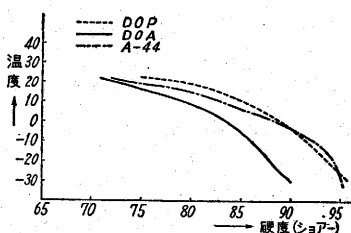
三井化學名古屋工業所では同社のビニロン 2368 に對し可塑劑 50%, ステアリン酸鉛 (關東化學) 2% を加え, 6 吋ロールにて 150~160°C に 10 分間混練し, 150°C にて 5 分間プレスした試料につき試験を行つた。(第 3 表)

さらに A-44, DOP, DOA (ジオクチルアジペート, 耐寒性の良好な可塑劑) のおのおのを加えたシートの耐寒性試験の結果

を第 2 圖に示した。

第 3 表 三井化學における試験結果

可 塑 劑	温度 (°C)	抗張力 kg/cm ²	伸 度 %	100% モジュラス kg/cm ²	シ ョ ア 硬 度 (23°C)	着色度	透明度
A 44	25	203	276	85	72	b	b
DOP (フレキソール)	25	190	252	105	75	a	a
DOA (オハイオアベックス)	25	152	234	82	70	a	a



第 2 圖 耐寒性試験

以上 A 44 の合成の中間試験製品の可塑劑試験の結果を通じて總括すると, クロロメチル化およびエステル化反応ともに實驗室で得られた結果より收率が低下していること, A-44 は抗張力試験には良好な成績を示すが, 若干着色すること, 臭氣の強いことが缺點としてあげられ

る。第一のクロロメチル化の方の収率の向上は鹽酸ガスの流通の如何にかかわるものと思われ、小型合成鹽酸装置を具備して再試験を実施してみたい。エステル化は溶剤の選擇が問題であつて、目下この方面に研究を進め最良の條件を求めて再試験を行う豫定である。A-44の臭氣は酪酸が若干遊離のまま存在するためと思われ、この點を改良するために前述の混酸エステル（アセテートカプリレートのような）について次の中間試験を行つてみた。

3. 中間試験 その 2. A-28 の合成

A-28 とは上記のジクロロメチル體 I に酢酸ナトリウムとカプリル酸ナトリウムを反應させて得られるアセテートカプリレートエステルの略稱である。基礎研究としては椰子脂肪酸の分溜により純粋なカプリル酸(C₈)、カプリン酸(C₁₀)、ラウリン酸(C₁₂)を一方に有し他方に酢酸のついたエステルを合成してその性状を研究したが、中間試験では横濱油脂において簡単な真空蒸溜により分取した主としてカプリル酸から成ると思われる混合低級脂肪酸(中和價 350)を用いた。無水酢酸ナトリウムは市販品をそのまま使用した。

まず上記脂肪酸 1.7 kg を 8 kg のブタノールに溶かし、3% 過剰量の苛性ソーダを加え 108°C に 2 時間反應させ、ブタノール内にてナトリウム石ケンを生成させる。次でジクロロメチルキシレン 2 kg と酢酸ナトリウム 0.82 kg を加え 102~104°C に 6 時間攪拌しエステル化を行う。生成食鹽 1.4 kg を濾過し、ブタノールを回収後、4 mm にて蒸溜する。140~170°C の沸點にて 0.56 kg、170~250°C の部分に 1.78 kg、残渣 0.5 kg と分れる。170~250°C の沸點部分が A-28 に相當するが、遊離酸があるのでアルカリ精製を行い、次で白土處理を行い、最終製品 1.4 kg を得た。その比重(20°C) 0.988、酸價 0.8、凝固點 -50°C、加熱減量(120°C, 3時間) 0.9%。

こうして製造した A-28 の可塑劑としての試験は目下依頼中である。小型加熱ロールを用い試製したビニルフィルムについての抗張力試験結果は次の通りである(15°C)。

可塑劑	抗張力 kg/cm ²	伸度 %
A-28	288	266
DOP	222	176

4. 中間試験 その 3. ソルベントナフタを原料とした場合

キシレンは周知のように石炭タールの分溜により得られ、その沸點範圍は 135~142°C 前後である。その上の高沸點部分(170°C 位まで)はソルベントナフタとよばれ、キシレンよりも生産量大きく廉價であるので、この逆 DOF 型可塑劑原料に使用できれば好都合である。

東京ガスのソルベントナフタを 30 cm Widmer 精溜管をつけて精溜を 2 回行い 5°C 間隔に 12 溜分にわけた。その蒸溜結果を第 4 表に示した。

第 4 表 ソルベントナフタの蒸溜結果

番 號	沸點範圍(°C)	重 量 (kg)	%	d ₄ ²⁵	n _D ²⁵	
S ₁	75 ~ 122	0.35	2.4	—	1.4930	
	122 ~ 125	0.70	4.9	0.8615	1.4930	
	125 ~ 130	0.94	6.5	0.8606	1.4930	
	130 ~ 135	2.10	14.7	0.8617	1.4932	
	S ₂	135 ~ 140	4.58	32.0	0.8607	1.4939
	S ₃	140 ~ 145	3.38	23.0	0.8628	1.4939
	S ₄	145 ~ 150	0.86	6.0	0.8651	1.4950
	S ₅	150 ~ 155	0.50	3.5	0.8686	1.4958
		155 ~ 160	0.31	2.2	0.8715	1.4969
		160 ~ 165	0.24	1.6	0.8758	1.4583
165 ~ 170		0.22	1.5	0.8812	1.5003	
	170 ~ 176	0.11	0.7	0.8901	1.5056	
	計	14.29				

第 4 表の結果から東京ガスのソルベントナフタはキシレンおよびトルエン部分を 60% も含有している。その各溜分中第 4 表にて S₁~S₅ と番號をつけた溜分だけをクロロメチル化の對象とした。150~160°C の沸點部分もクロロメチル化を行つたが、珪藻鐵器に小孔ができ流失したのでデータが得られなかつた。S₁~S₄ の各溜分について赤外吸収スペクトルからその o-, m-, p- 3 異性體の含量比を求めた(理工研、倉谷健治氏に實驗していただいた)。第 2 章で用いたキシレンの分析値もこの第 5 表中に加えた。ソルベントナフタの組成については今日までのところ十分明かではなく、キシレンの外にメチルエチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの存在が認められている。従つて o-, m-, p- 3 異性體の赤外スペクトルによる定量もベンゼンジ置換體については妥當するが、トリ置換體があれば果してこの分析法が妥當するかどうかは不明である。この點についてはわれわれは別の研究を行つている。

第 5 表 ソルベントナフタの組成

ナフタ溜分	o-體	m-體	p-體	不明部分
S ₁	15	28	23	34
S ₂	20	33	27	20
S ₃	36	48	16	0
S ₄	38	43	19	0
キシレン	20	49	31	0

この S₁~S₅ についてキシレンの場合と同様クロロメチル化を試みた實驗結果を第 6 表にまとめて示した。

第 6 表の結果から沸點の高いナフタ溜分ではクロロメ

第6表 ソルベントナフタのクロロメチル化

ソルベントナフタ溜分番號 (沸點)	使用原料 (kg)			生成物 (g)			原料ナフタに対する重量計	
	ソルベントナフタ	ホルマリン	濃鹽酸	モノ體	ジ體	殘渣	モノ體	ジ體
S ₁ (130~135)	1	2	7	630	435	27	0.63	0.44
S ₂ (135~140)	1.2	4.8	6	567	660	65	0.47	0.55
S ₃ (140~145)	1.2	4.8	6	493	635	103	0.41	0.53
S ₄ (145~150)	0.8	1.6	5.6	116	171	48	0.15	0.21
S ₅ (160~176)	0.5	1.	4.5	140	105	100	0.28	0.21

註 * 實驗 S₂, S₃ は新しい濃鹽酸使用, その他の場合は S₂, S₃ の廢液に鹽酸ガスを吹込み濃度 34~35% に上げたものを用いた. そのためにホルマリン添加量も少くなっている.

チル化の收率が悪いことがわかる.

次に S₁~S₅ の各ジクロロメチル體のエステル化を S-44 (ジ酪酸エステル), S-28 (酢酸・カプリル酸混酸エステル) および S-L (ジレブリン酸エステル) の合計 15 の場合につき次の割合で實驗室的研究を行った.

S-44 の場合 ジ體 50g, 酪酸ナトリウム 60g, ブタノール 150g, 6時間溶媒の沸點において反應.

S-28 の場合 ジ體 50g, 酢酸ナトリウム 22g, カプリル酸ナトリウム 43g, ブタノール 150g, 6時間.

S-L の場合 ジ體 30g, レブリン酸ナトリウム 45g, キシレン 90g, ヘキサメチレンテトラミン 0.3g にてキシンの沸點において6時間反應.

こうして得られた 5mm において沸點 180°C 以上の溜分を可塑劑として使用した結果を第7表にまとめて

第7表 ソルベントナフタから得られる可塑劑

可塑劑	沸點範圍	對理論收率 %	比重 d ₄ ²⁰	屈折率 n _D ²⁰	酸價	ケン* 化價	抗張力試驗**		
							抗張力 kg/cm ²	伸度 %	溫度 (°C)
S ₁ -44	(170~182) ₅	67	1.0063	1.4963	0.84	217	336	165	11
S ₂ -44	(175~182) _{4,5}	57	1.0314	1.4943	2.52	223	340	100	12
S ₃ -44	(180~189) ₅	52	1.0191	1.4976	2.38	261	299	143	12
S ₄ -44	(175~183) ₆	37	1.0082	1.4961	1.25	246	295	170	14
S ₅ -44	(175~188) ₅	64	1.0147	1.5026	1.47	206	273	110	14
S ₁ -28	(180~252) ₅	48	0.9855	1.4920	5.20	218	252	180	15
S ₂ -28	(185~248) _{5,5}	57	0.9836	1.4920	2.54	221	243	177	15
S ₃ -28	(190~226) ₆	51	0.9850	1.4928	2.04	217	182	122	15
S ₄ -28	(200~257) _{6,5}	60	0.9841	1.4935	2.8	219	218	123	15
S ₅ -28	(210~240) _{6,5}	53	0.9826	1.4928	18.4	224	205	100	16
S ₁ -L	(170~192) ₅	30	—	1.4964	154	341	379	70	17
S ₂ -L	(200~236) ₇	38	—	1.5350	84	298	325	115	17
S ₃ -L	(180~248) ₆	47	—	1.5109	32	306	322	140	17
S ₄ -L	(190~250) ₆	40	—	1.5090	73	295	317	135	17
S ₅ -L	(190~227) ₅	38	1.1214	1.5064	107	294	—	—	—

註 * 算出ケン化價 A-44 366, A-28 335.2, A-L 309.4

** DOP の場合, 抗張力 241 kg/cm², 伸度 155% (14°C)

示した. 抗張力試験は三井化學製鹽化ビニル樹脂 (平均重合度 1450 のもの) に對し可塑劑 50%, ステアリン酸鉛 1% 添加混練したビニルシートについて行つたものである.

第7表からナフタ各溜分の沸點が高くてでもエステルの收率には大差のないこと, シートの抗張力試験は高沸點ナフタの方が成績が悪いこと, レブリン酸エステルの收率悪く, 游離酸の多い生成物が得られることなどが注目される.

以上要するにソルベントナフタを原料に用いる場合は 145°C 以上の沸點部分はクロロメチル化の收率悪く, 得られるエステルの可塑劑試験の結果も低沸點部分より劣ることから, ソルベントナフタは 145°C までの沸點部分だけを本可塑劑の使用原料として用うべきであると結論される.

5. むすび

本誌第3巻第號 10 號記載の報告の續報として, 逆 DOP 型可塑劑製造に關するその後の基礎研究の概略ならびに中間試験研究の結果の概要につき記述した. 中間試験として A-44, A-28 の兩形式の可塑劑およびソルベントナフタから得られる可塑劑について製造條件の検討を行った. 可塑劑としての適性については單に抗張力試験に頼つただけなので, 後日有望な化合物については各種の試験を実施したいと考えている.

われわれはこの新可塑劑が在來賞用されている DOP, TCP などの可塑劑にくらべてどれだけ市場價值を持ち得るものか, 十分に技術的検討を加えてみるつもりである. 目下東邦化學, 味の素および三工株式會社の三社でも本可塑劑に關する研究を行つて

いる. 終りに昭和 26 年度特別研究費をいただいたわが生産技術研究所, 共同研究を行つている東邦化學, 味の素, 三工株式會社の諸社および諸試験をお願いした理工研倉谷氏, 鐘淵化學, 三井化學, 古河電工, 藤倉電線, 川口ゴムの各社に, また原料をいただいた東京ガス, 八幡製鐵, 産化學の各社に深く感謝の意を表す. また本研究には本柳忠義, 杉原昭一郎, 沖慶雄, 島村恒夫, 鎌田進, 竹之内正男の諸君の熱心な協力にまつことが多い. 記して謝意を表す. (1952. 4. 20)