
スチレン系オリゴマーの製造法とその特性

Production Process and Characteristics of Styrene Oligomers

成瀬 義弘 (Yoshihiro Naruse) 梶岡 正彦 (Masahiko Kajioka) 山本 誠司 (Seiji Yamamoto)

要旨：

川崎製鉄(株)は独自の方法でスチレンの低分子量オリゴマーKSTOを開発した。KSTOは固体超強酸であるNafion (Du Pont社製)を触媒に用いて製造する。数平均分子量MNは250から800と小さく、常温で液状あるいは固形のオリゴマーである。また、ヨウ素価は20～70で、約80～90%が不飽和体である。さらに、淡色、低臭、無害であり、各種樹脂との相溶性が高く、絶縁特性にも優れている。用途としては各種樹脂の改質材、UV硬化組成物等に使用できるが、変性により耐熱性硬化剤等の用途も期待される。

Synopsis：

As a new product in the chemical field, Kawasaki Steel Corp. has developed styrene oligomers, KSTO, which are different from conventional ones both in average molecular weight and the degree of unsaturation. The technical base is a new application of a solid acid catalyst, Nafion-H supplied by Du Pont, to bulk polymerization of styrenes. The number-average molecular weight of KSTO is between 250 and 800, and the iodine value ranges from 20 to 70. KSTO is clean, faint both in color and odor, and harmless. Owing to its high compatibility with other resins and good dielectric properties, KSTO can be widely used as a modifier of polymers and a UV coating material. Furthermore, a functional group can be introduced to these oligomers because of their olefinic double bond, and as a result, a new application such as a high performance epoxy resin hardener is expected.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Production Process and Characteristics of Styrene Oligomers



成瀬 義弘

Yoshihiro Naruse

ハイテック研究所 化学
研究センター機能化学
材グループ 主任研究
員(課長)

梶岡 正彦

Masahiko Kajioka

ハイテック研究所 化学
研究センター機能化学
材グループ

山本 誠司

Seiji Yamamoto

ハイテック研究所 化学
研究センター機能化学
材グループ

1 緒 言

川崎製鉄(株)の低分子量スチレンオリゴマー, KSTO は, 当社化学研究センターにおける基礎研究から生まれ, Du Pont 社製パーフルオロ系イオン交換体である Nafion-H を触媒とするスチレンの塊重合 (Bulk polymerization) により得られる数平均分子量, M_n 250~800 のオリゴマーである。

スチレン類のオリゴマーは, 工業的にはすでに (株) 巴川製紙所で紙の導電処理剤として用いられたことがあり¹⁾, 現在も三洋化成工業(株)のハイマー²⁾, 大日本インキ化学工業(株)のエラスチレン³⁾等が製造, 販売されている。しかし, これらはいずれも熱重合反応やラジカル重合反応により製造された M_n が 1000~数万程度の重合度の高いオリゴマーである。

当社では, 重合反応の連続化, 触媒と生成物との分離の容易さ等を考慮して, 固体触媒による重合反応プロセスを検討してきた。その結果, 固体超強酸である Nafion-H がカチオン重合系のスチレンの塊重合反応による低分子量オリゴマー製造に極めて有効であり, 実用的な耐久性を有することを見いだした⁴⁾。基礎的な実験を経て, 1987年7月に 10 l/h の連続反応装置を完成させ, これまでに 2, 3 の性質の異なるスチレンオリゴマーの試作を行い, 用途開発を開始した。

本報告では, KSTO 製造に関する基礎的事項, KSTO の特徴と一般的性質および期待される用途等についてその概要を述べる。

2 スチレン類の重合

2.1 重合方式

スチレンのような芳香族ビニル化合物の重合法として, 古くから

要旨

川崎製鉄(株)は独自の方法でスチレンの低分子量オリゴマー KSTO を開発した。KSTO は固体超強酸である Nafion (Du Pont 社製) を触媒に用いて製造する。数平均分子量 M_n は 250 から 800 と小さく, 常温で液状あるいは固形のオリゴマーである。また, ヨウ素価は 20~70 で, 約 80~90% が不飽和体である。さらに, 淡色, 低臭, 無害であり, 各種樹脂との相溶性が高く, 絶縁特性にも優れている。用途としては各種樹脂の改質材, UV 硬化組成物等に使用できるが, 変性により耐熱性硬化剤等の用途も期待される。

Synopsis:

As a new product in the chemical field, Kawasaki Steel Corp. has developed styrene oligomers, KSTO, which are different from conventional ones both in average molecular weight and the degree of unsaturation.

The technical base is a new application of a solid acid catalyst, Nafion-H supplied by Du Pont, to bulk polymerization of styrenes. The number-average molecular weight of KSTO is between 250 and 800, and the iodine value ranges from 20 to 70. KSTO is clean, faint both in color and odor, and harmless. Owing to its high compatibility with other resins and good dielectric properties, KSTO can be widely used as a modifier of polymers and a UV coating material.

Furthermore, a functional group can be introduced to these oligomers because of their olefinic double bond, and as a result, a new application such as a high performance epoxy resin hardener is expected.

熱重合, ラジカル開始剤等によるラジカル重合, イオン重合 (アニオン重合, カチオン重合) が知られている。ラジカル重合法は, 汎用ポリマーとして重要なポリスチレンの工業的製造法として広く用いられている。また, 特殊な例として, Li 系触媒を用いたスチレンのアニオン重合により, 分子量のそろったリビングポリマーが生成することが知られている⁵⁾。

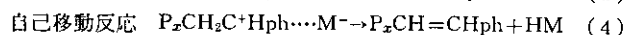
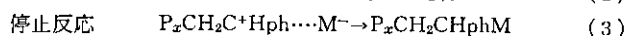
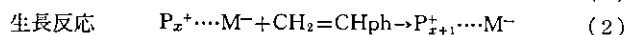
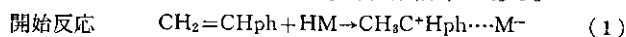
一方, スチレン類のカチオン重合については, 各種酸触媒を用いることが試みられているが, 工業的な製造は α -メチルスチレンの線状 2 量体のみである。この線状 2 量体はトラクションオイルの原料として注目され, 各種の製造法が提案されている⁶⁻⁸⁾。同様に, スチレンについても, オリゴマー領域のポリスチレンが製造できることは従来から知られていた。例えば, P_2O_5 系触媒でスチレンの不飽和 2 量体を選択的に合成する方法⁹⁾, イオン交換樹脂を用いる方法¹⁰⁾, ルイス酸触媒を用いる方法¹¹⁾, 電子線を用いる方法¹²⁾等が提案されている。イオン交換樹脂を用いる東村らの方法^{10, 13)}は低濃度のスチレン系で行う溶液重合に関するものであり, 用いる溶剤

* 平成元年 8 月 22 日原稿受付

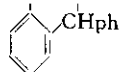
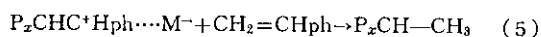
によってはスチレンと溶剤分子の付加体を併産する。当社が特許で開示した、Nafion 膜によるスチレンの塊重合は初めてであり、極めて効率の良い製造法である。

2.2 カチオン重合

スチレン類のカチオン重合反応に関しては、成書¹⁴⁾ および東村の総説¹⁵⁾ に詳しく述べられているので、ここではその要点のみを紹介し、生成物分布の原因や異なる分子量のオリゴマーの製造法を考える上での参考にしたい。スチレンのカチオン重合はラジカル重合のような高分子量生成物（ポリスチレン）を与えない。その理由として、生長反応に関与する炭素陽イオンが不安定であることおよび式（1）、（2）に示すように、開始反応および生長反応に開始剤（触媒）の対イオン M^- が関与するからである。対イオン M^- が不安定な場合は式（3）のように重合反応の停止、さらには触媒の失活が起こる。この点は固体触媒では特に重要である。重合反応の停止は式（3）以外に式（4）、（5）に示すような、自己移動反応（プロトンの脱離）、モノマーへの移動反応（末端環化）がある。



モノマー移動反応



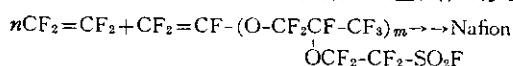
ただし、ph はフェニル基、 P_x^+ は x 個のモノマーよりなる生長カチオンを意味する。

以上の反応機構からわかるように、カチオン重合においてはカウンターアニオン (M^-) の性質が重要な役割を演じており、その性質を変える、つまり触媒を変えることにより、同じプロトン性触媒であっても、得られる生成物の分子量や分子量分布が異なる。

著者らはこの性質を積極的に利用することにより、分子量分布や不飽和度の異なる低分子量スチレンオリゴマーの製造法を確立した^{16,17)}。本報告で述べる不飽和 2 量体や飽和 2 量体等は、それぞれ式（4）および（5）による生成物であり、式（2）の生長反応の程度により、分子量や分子量分布が異なる。

3 Nafion 触媒

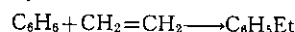
Nafion は米国 Du Pont 社のパーフルオロ系高分子イオン交換体の商品名であり、1962 年に同社の Dr. Grott により発見された¹⁸⁾。初期の応用として燃料電池等が考えられたが、その耐熱性、耐薬品性の特徴を生かし、現在ではもっぱら食塩の電解によるカセイソーダ製造用のイオン交換膜として用いられている。Nafion は次に示すパーフルオロエチレンおよびその誘導体の共重合体である。



イオン交換膜としては、製品番号 N-117、N-324（繊維補強品）などがフィルム状で用いられており、粒状に成型された Nafion-H は主に触媒としての利用が検討されている。Nafion は 100% 硫酸以上の酸性度を有する固体超強酸であるため、固体酸触媒としての利用が検討されてきた¹⁹⁾。Table 1 に酸触媒を用いる重要な工業反応例を示すが、これらの反応の基礎研究の段階ではいずれも Nafion を触媒として利用することが検討されている。この分野では、先の Du Pont 社の研究者以外に、G.A. Olah が先覚者であり、多くの基

Table 1 Important industrial reactions

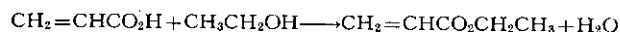
Alkylation



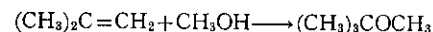
Amination



Esterification



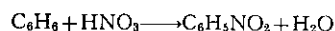
Etherification



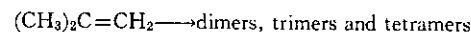
Hydration



Nitration



Oligomerization



礎的な研究報告がなされている^{20,21)}。しかし、現状では Nafion を触媒に用いた工業プロセスは存在せず、また、本格的な工業化研究の段階にあるプロセスもほとんど知られていない。

4 KSTO 製造法の概要

4.1 基礎実験

4.1.1 実験方法

(1) 触媒

用いた触媒は Table 2 に示す 3 種類である。3 種類とも 3 章で述べた共重合体であるが、N-324 は強化繊維で補強したフィルムで、主にカセイソーダの製造に用いられている。NR-50 は触媒用に開発され、粒状である点が N-117 と異なる。

Nafion-H は H^+ 型にイオン交換されているが、一部 K^+ が残留しており、前処理として、溶剤による洗浄、 HCl によるイオン交換等を行った。スチレンの重合反応では、前処理は初期活性にほとんど影響しないが、反応（例えばアルキル化やアラルキル化）によっては未処理のままでは全く活性を発揮しない場合もある。

Table 2 Catalysts used in the present process

	Nafion-117	Nafion-324	Nafion-NR-50
Type	Membrane	Membrane	Granule
Reinforcement	No	Yes	No
Ionic form	H^+	H^+	H^+
Acid equivalent weight	1 100	1 100	1 100

(2) 反応実験

反応に用いたスチレンは市販品をそのまま用いた。市販のスチレンは通常約 30 ppm の重合禁止剤（ t -ブチルカタコール）を含んでいるが、カチオン重合においてはその影響は全くないことを確認した。

回分式反応の場合は、還流冷却器、温度計、攪拌機を備えた三口フラスコ（容量 300 ml ~ 2 l）に重合原料であるスチレンを加え、反応温度まで予熱し、触媒を加えて所定時間反応さ

せた。反応後の生成物から蒸留により未反応スチレンを留去した。反応率の算出は、生成物の重量から直接求める方法、および反応液のゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 分析、またはガスクロマトグラフ (GC) 分析による方法を用いた。反応速度を検討する場合には、内部標準を用いる GC 法が正確であり、適切である。

連続実験による触媒寿命テストは、内容積約 500 ml の小型の連続反応装置を試作し、プランジヤポンプでスチレンを連続的に供給する、1~2 箇月の長期運転により実施した。

4.1.2 分 析

生成物の分析には GPC を用い、単分散ポリスチレンを基準にして数平均分子量 (M_N)、重量平均分子量 (M_W)、分子量分布 (M_W/M_N) を求めた。Fig. 1 に GPC クロマトグラムの例を示す。

また、沸点範囲が約 450°C までの生成物については、FID 付 GC により分析した。さらに、一部生成物の同定に GC 付質量分析計も用いた。ヨウ素価は JIS K 0070 に準じて測定した。ヨウ素価の値と GPC より得られた平均分子量とから式 (6) にしたがって、生成物 1 モル中の不飽和二重結合の数を表す指標として不飽和度 (D_0) を算出した。

$$\text{不飽和度 } (D_0) = \frac{\text{ヨウ素価} \times M_N}{253.8 \times 100} \quad (6)$$

4.1.3 反応結果

反応条件、触媒の種類と量、反応形式等を変えて、スチレンのカ

チオン重合を行い、反応率、生成物の特性、触媒寿命に関する知見、反応形式の選択に関する知見を得た。ここでは、代表的な知見を紹介する。

Fig. 2 に、触媒 N-324 をスチレンに対し 0.8 wt.% 用い、25°C ~ 140°C で 2 時間反応させた場合の反応温度と反応率および生成物の不飽和度の関係を示す。反応率は反応温度とともにほぼ直線的に増加し、140°C ではほぼ 100% に達した。また、一部の生成物について不飽和度を求めたが、Fig. 2 に示すように、反応温度が高くなるほど D_0 が小さくなった。図には示さないが、GC 分析によっても高温側ほど飽和 2 量体の存在量が増加することが確認された。高温ほどモノマーへの移動反応 (5 式) による環化反応の割合が増すためである。

Fig. 3 に、同上の条件における反応温度と生成物の M_N の関係を示す。室温付近の温度では、 M_N は 600 程度であるが、温度の上昇とともに徐々に小さくなり、120°C 以上では約 350 になった。高温側では炭素陽イオンが不安定になり、生長反応が阻害されるためと考えられる。このように膜触媒によるスチレンの塊重合では、特別の添加剤がない場合、 M_N が 350~600 程度のオリゴマーを製造できる。

Fig. 4 には、100°C、N-324 触媒 0.8 wt.% における反応時間の経過に伴う生成物の分布を示す。2 量体、3 量体、4 量体および 5 量体以上について、GPC の面積百分率による存在量の経時変化を Fig. 4 に示すが、生成物の分布は反応時間によらずほぼ一定である。

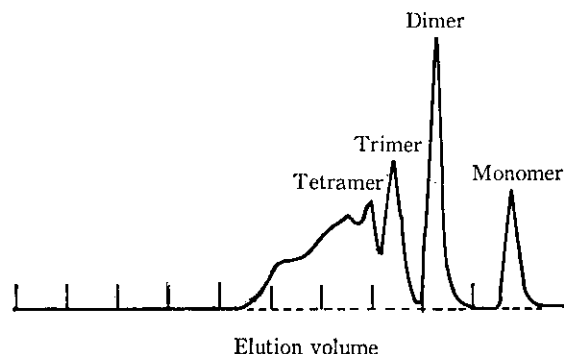


Fig. 1 An example of gel-permeation chromatogram of reaction product

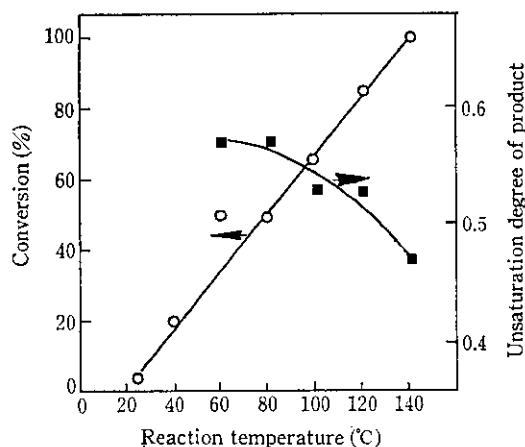


Fig. 2 Relationships between reaction temperature and styrene conversion and unsaturation degree of product in the 2 h reaction with a catalyst of 0.8 wt.% N-324

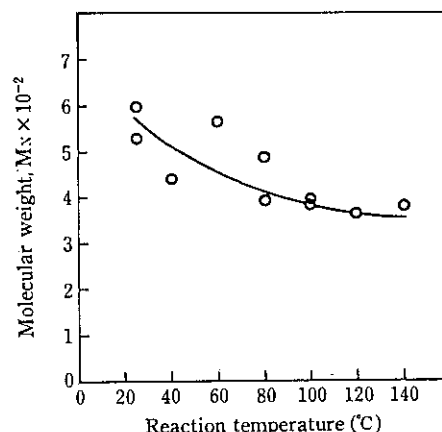


Fig. 3 Effect of reaction temperature on molecular weight (0.8 wt.% N-324 vs styrene; reaction time, 2 h)

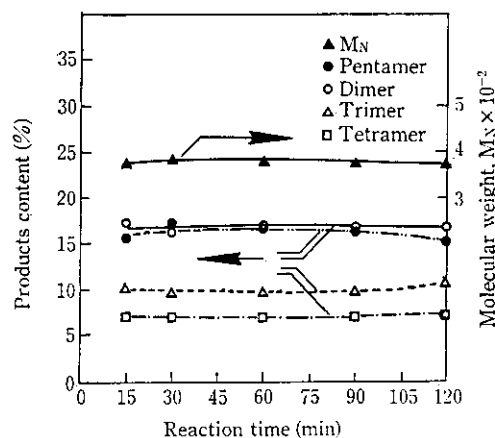


Fig. 4 Effect of reaction time on products distribution and molecular weight (0.8 wt.% N-324 vs styrene; reaction temperature, 100°C)

この結果から、モノマーが過剰に存在する系では、触媒によりモノマーのみが活性化され、不飽和2量体や不飽和3量体が活性化されて反応に関与することはほとんどないといえる。この点に関し、著者らは熱反応、ラジカル反応、イオン反応の面から、スチレンオリゴマーのオレフィン性二重結合の反応性の検討を行っており、オリ

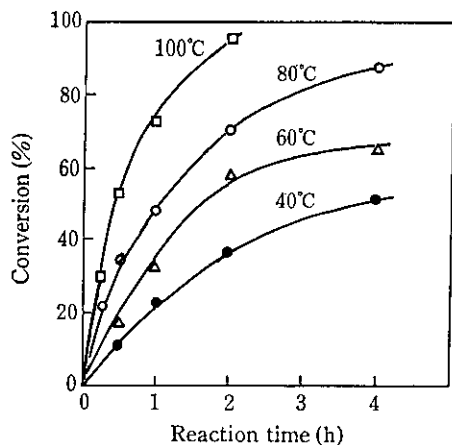


Fig. 5 Effect of reaction time on conversion of styrene (0.3 wt.% NR-50 vs styrene)

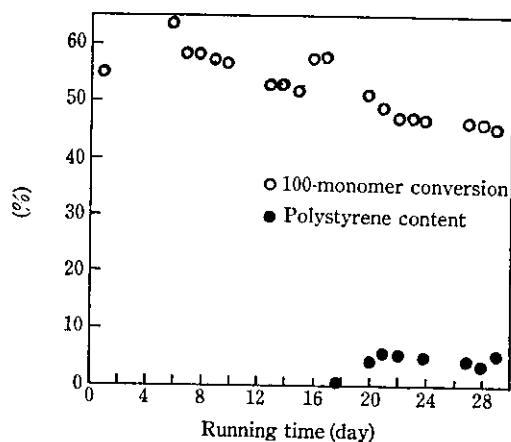


Fig. 6 An example of the continuous reaction at 100°C (0.3 wt.% untreated N-117 vs styrene; residence time, 4.8 h)

ゴマーの変性や用途を考える上で極めて重要であるため、別の機会に報告したい。

Fig. 5 に、粒状 (15~35 μ) 触媒である NR-50 を 0.3 wt.% 用い、40~100°C で 1~4h 反応させた場合のスチレン反応率の経時変化を示す。Fig. 2 あるいは N-117 触媒の結果と比較して、NR-50 の初期活性は高い。しかし、NR-50 の問題点として懸濁床反応器で用いる場合は摩耗が認められた。また、NR-50 で得られるオリゴマーの M_N は 1000 程度までであった。

Fig. 6 に、未処理の N-117 触媒を用いた小型反応装置による連続実験の結果を示す。この場合も初期活性は十分高いが、時間の経過とともに反応率が大きく低下し、約 20 日後にはポリスチレン ($M_N > 30,000$) の生成が数%以上に達した。前処理した触媒では反応率、生成物分布ともに安定することが確認された。

4.2 10 l/h 連続反応装置の概要とオリゴマー製造例

4.2.1 設備概要

Nafion 触媒を用いるスチレンの連続塊重合によるオリゴマー製造例はなく、反応形式の決定、スケールアップ等、工業化に必要な各種の化学工学データは報告されていない。また、用途開発を進めるに当たり、まとまった量のサンプルが必要となるため、10 l/h の連続反応装置を当社千葉製鉄所内に建設した。Fig. 7 にフローダイアグラムを示す。この装置による研究開発の対象は主として重合工程、モノマー回収工程とした。本設備は DDC 集中制御システムを採用しており、ポンプの起動およびバルブの切換え、サンプリング以外の操作はすべて制御室で行える。

4.2.2 製造例

(1) ペースト状オリゴマー

反応条件を、触媒 0.3 wt.%、反応温度 100°C、平均滞留時間 5 h とした場合の平均反応率は約 65% であり、生成物の M_N は約 520 であった。これを D タイプと呼ぶ。

(2) 液状オリゴマー

既にスチレン、触媒以外に第3成分を添加することにより、分子量分布を制御できることを述べたが、この考えにしたがって、100°C、触媒 0.3 wt.%、第3成分の添加量 6 wt.%、平均滞留時間 4 h で連続実験を行った。実験初期におけるスチレン転化率と生成物分子量の経時変化を Fig. 8 に示す。約 20 時間で、 M_N は 300 ± 10 程度、反応率は約 65% で安定した。この反応で得られたオリゴマーは流動点 10°C、常温で液状であり、ヨウ素価は 67 であった。これを E₂ タイプと呼ぶ。なお、次章に示す E₁ タイプも同様な条件で製造できる。

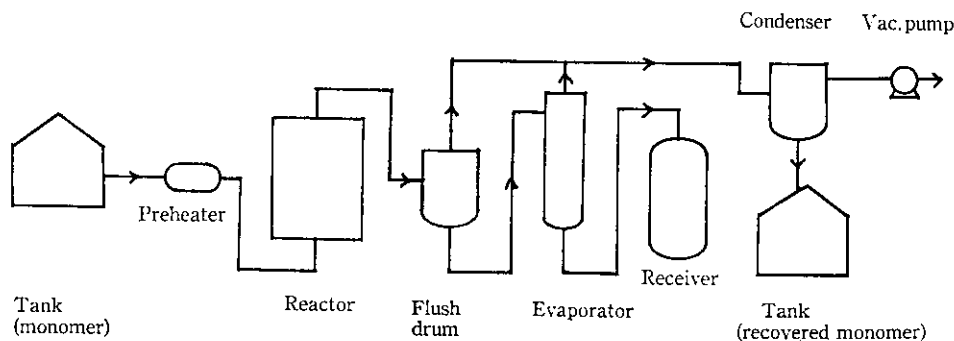


Fig. 7 Block diagram of the 10 l/h continuous reaction equipment

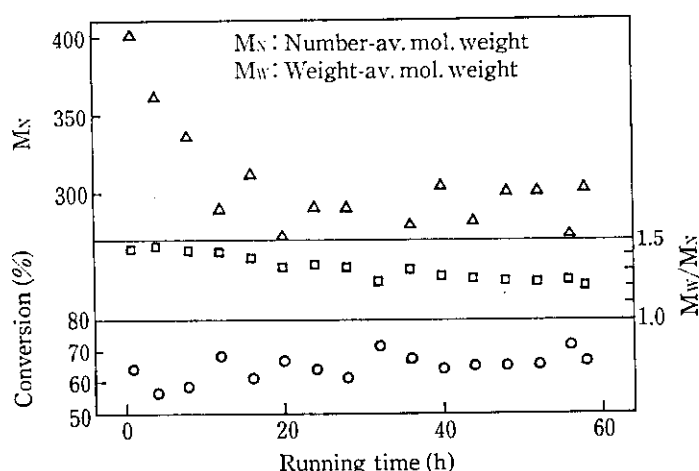


Fig. 8 A result of styrene oligomerization in the continuous reaction equipment (100°C; catalyst, 0.3 wt.%; residence time, 4 h)

5 KSTO の特徴と一般的性質

5.1 KSTO の特徴

KSTO は高分子固体酸触媒である Nafion を用いるため、系にイオン性物質、ハロゲン、重金属などの不純物を含んでおらず、また、淡色、低臭、無害の低分子量オリゴマーである。さらに、オリゴマーの 80~90% を占める不飽和体の二重結合は反応相手により活性を示し、各種の変性反応やエネルギー線による硬化に応用できる。

5.2 一般的性質と評価方法

10 l/h 連続反応装置で得られた KSTO につき、各種の試験を行い、一般的性質を評価した。Table 3 に試験方法および測定値を示す。実験室規模では数 10 g の単位で M_n 600~1 000 のオリゴマーも試作しているが、Table 3 に示す D, E_1 , E_2 の 3 種は連続反応

装置により、数百 kg の単位で試作した。これらは常温では液状あるいはペースト状である。 E_2 タイプはヨウ素価が比較的大きく、液状で取り扱いも容易である。

このような一般的性質の他に、電気絶縁性試験、各種樹脂との相溶性試験、溶剤に対する溶解性試験、熱安定性試験等も行ったが、ここでは電気絶縁性の測定例を Table 4 に示す。 E_1 は添加成分とスチレンの付加体を若干含むため、絶縁性が低下しているが、 E_2 のようにスチレンオリゴマーそのものはすぐれた電気絶縁性をもつ。

Table 4 Dielectric properties of KSTO

	E_1	E_2
Dielectric constant at 20°C	2.7	2.6
Dielectric loss at 20°C (%)	0.16	0.026
Volume resistivity at 20°C (Ωcm)	5.7×10^{12}	1.8×10^{15}
Dielectric strength at 25°C (kV)	65	42

Table 3 Characteristics of KSTO and characterization method

		Product			Method
		D	E_1	E_2	
Specific gravity	(d_4^{20})	1.030	1.005	1.012	JIS K 2249
Gardner color No.		1	<1	<1	JIS K 5400
Viscosity					Viscometer
at 100°C	(Poise)	6.5	0.1	0.3	
at 25°C	(Poise)	—	3.0	205	
Softening point	(°C)	45	—	—	Ring and ball
M_n^{*1}		520	310	340	GPC
M_w^{*2}/M_n		1.7	1.2	1.3	GPC
Dimer	(%)	12	38	25	GC
Monomer	(%)	0.3	tr.	tr.	GC
Polymer	(%)	1.0+0.5	1.0+0.5	1.0+0.5	GPC
Unsat. dimer/sat. dimer		81/19	86/14	88/12	GC
Iodine value		34	62	67	JIS K 0070
Acid value		0.05	0.01	0.05	JIS K 0070

* $1M_n$: Number-average molecular weight

* $2M_w$: Weight-average molecular weight

6 期待される用途

KSTO は低分子量オリゴマーであり、各種の樹脂との相溶性がよく、電子吸引基を有するオレフィン性化合物との反応性に優れるため、次のような用途に使われることが期待される。

- (1) 樹脂の改質剤
- (2) 不飽和ポリエステル系の低収縮化剤（クラック防止剤）
- (3) エポキシ樹脂変性剤、硬化剤（変性品）
- (4) 各種樹脂の可塑剤、流動化向上剤
- (5) コーティング剤
- (6) インク、塗料のビヒクル
- (7) エネルギー線硬化組成物（密着性向上）
- (8) 電気絶縁材料組成物

さらに、低分子量で反応性をもつことを利用して、各種誘導体を合成することも可能である。オリゴマーおよびその変性品について当社でも用途開発を進めている²²⁻²⁴⁾。

7 結 言

低分子量スチレンオリゴマーの製造法とその一般的性質について概要を述べた。要点をまとめると以下のとおりである。

- (1) 固体超強酸である Nafion を触媒とするスチレンの塊状重合により効率的に低分子量スチレンオリゴマーが得られることを示した。
- (2) 10 l/h 連続反応装置による製造実験により、分子量、不飽和度の異なる数種のスチレンオリゴマーを再現性よく製造できた。
- (3) 得られたオリゴマーは、数平均分子量が数百程度であり、約 85% が不飽和体からなることを示した。
- (4) 主な用途として、樹脂改質剤、コーティング剤、絶縁材組成物、エネルギー線硬化組成物への応用があることを述べた。

以上のように、川崎製鉄では固体酸触媒である Nafion を用いた世界初のスチレン重合プロセスの開発を進めてきた。本報告ではスチレン類の代表として、スチレン自体の利用について述べたが、本プロセスはその他のスチレン類、例えば α -メチルスチレン、p-メチルスチレンにも適用が可能である。用途開発の具体例については、今後機会をみつけて紹介したいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 「9586 の化学商品」, (1986), 743, [化学工業日報社]
- 2) 三洋化成工業 (株): 技術資料
- 3) 大日本インキ化学工業 (株): 技術資料
- 4) 川崎製鉄 (株): 特開昭 61-233004
- 5) M. Szawarc: *Nature*, 178 (1956), 1168
- 6) 三井東圧化学工業 (株): 特公昭 52-31866
- 7) 三井石油化学工業 (株): 特開昭 53-21149
- 8) 日鉄化学 (株): 特開昭 59-112927
- 9) 住友化学 (株): 特開昭 49-126655
- 10) 東村敏延: 特開昭 55-104219
- 11) 三洋化成工業 (株): 特開昭 47-58813
- 12) 日本原子力研究所: 特開昭 56-152814
- 13) H. Hasegawa and T. Higashimura: *Polymer Journal*, 11 (1979) 9, 737-743
- 14) 金丸競編: 「高分子生成反応」, 高分子工業講座 3, (1963), [地人書館]
- 15) 東村敏延: 高分子加工, 33 (1984), 385-394
- 16) 川崎製鉄 (株): 特開昭 63-156808
- 17) 川崎製鉄 (株): 特願昭 63-145079
- 18) Du Pont 社: 技術資料
- 19) F. J. Waller: *ACS Symposium Series*, No. 308, (1986), 42-67
- 20) G. A. Olah, D. G. Parker, and N. Yoneda: *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 17 (1978), 909-931
- 21) J. Kaspi, D. D. Montgomery, and G. A. Olah: *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 16, 3147-3150
- 22) 川崎製鉄 (株): 特願昭 63-279764
- 23) 川崎製鉄 (株): 特願平 1-19801
- 24) 川崎製鉄 (株): 特願平 1-156163