

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5356727号
(P5356727)

(45) 発行日 平成25年12月4日 (2013. 12. 4)

(24) 登録日 平成25年9月6日 (2013. 9. 6)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 41/03 (2006. 01)

C O 7 C 41/03

C O 7 C 43/11 (2006. 01)

C O 7 C 43/11

C O 8 G 65/28 (2006. 01)

C O 8 G 65/28

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2008-136421 (P2008-136421)
 (22) 出願日 平成20年5月26日 (2008. 5. 26)
 (65) 公開番号 特開2009-280543 (P2009-280543A)
 (43) 公開日 平成21年12月3日 (2009. 12. 3)
 審査請求日 平成23年3月7日 (2011. 3. 7)

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
 〇号
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100091845
 弁理士 持田 信二
 (74) 代理人 100098408
 弁理士 義経 和昌
 (72) 発明者 大田和 康規
 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
 社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ触媒の存在下で炭素数が 6 ~ 2 2 である直鎖アルキル基を有する直鎖アルコールにプロピレンオキシドを付加する工程〔以下、工程 (I) という〕を有するポリオキシアルキレンアルキルエーテルの製造方法であって、

アルカリ触媒の割合が前記直鎖アルコールの活性水素 1 モルあたり 0 モル % 超 1 . 0 モル % 以下であり、

プロピレンオキシドの割合が前記直鎖アルコールの活性水素 1 モルあたり平均 0 . 1 ~ 1 モルであり、

前記直鎖アルコールとプロピレンオキシドの付加反応を 1 4 5 ~ 1 5 5 の温度で行う

10

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの製造方法。

【請求項 2】

前記直鎖アルコールが、下記一般式 (1) で表される化合物である、請求項 1 記載の製造方法。



(式中、 R^1 は炭素数が 6 ~ 2 2 である直鎖アルキル基である。)

【請求項 3】

工程 (I) で得られた反応生成物に、エチレンオキシドを付加する工程 (II) を有する、請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルは、アルカリ金属水酸化物触媒等の存在下、活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドを付加して得られる。一般には、アルカリ金属水酸化物触媒として水酸化カリウムを用い、重合開始剤の活性水素含有化合物を仕込んだ反応器にアルキレンオキサイドを連続的に導入しながら、反応温度60～200、反応最大圧力0.01～1.0MPaの条件で、所定の分子量が得られるまで反応させ、粗ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを得る。次いで、粗ポリオキシアルキレンアルキルエーテル中の触媒は吸着剤による吸着ろ過、あるいは、鉱酸、有機酸等による中和により、失活させても良いし、脱水、乾燥し、析出したカリウム塩等の濾過、あるいは、粗ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの水洗、乾燥による後処理精製工程を経て製造されている。

10

【0003】

このポリオキシアルキレンアルキルエーテルの生産性を高めるため、反応時のアルキレンオキサイドの濃度や反応温度を高める方法、触媒の量を増やす方法が知られている。しかし、これらの方法によると、例えばプロピレンオキシド（以下、POとも言う）を付加する場合には、アルカリ触媒により生成したアルコラートがPOのメチル基の水素を引き抜くことでPOの異性化が起こり、アリルアルコールやプロベニルアルコールが生成することが知られている。これらにPOが付加して生成する末端にアリル基又はプロベニル基を持つ副生アルキレンオキシド（以下、AOとも言う）異性化物の生成速度も増加し、生成量も増大する。この副生AO異性化物は主ポリエーテルポリオールより低分子量で且つ分子量分布も広く、かつ、アルキル鎖を持たないため性能の低下の原因にもなる。また全体のポリオキシアルキレンアルキルエーテルの分子量分布を大幅に広げ、かつ官能基量（OH基量）を低下させる。従って、副生AO異性化物量の多いポリオキシアルキレンアルキルエーテルはAO付加モル数の低下による性能低下が顕著となり、また性能を向上させるためには必要以上にAO付加モル数を上げる必要があり、好ましくない。

20

30

【0004】

副生AO異性化物の生成を抑制し、かつ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの生産の高速化が可能な重合触媒として、複金属シアン化物錯体（例えば、特許文献1）、水酸化セシウム（例えば、特許文献2）、高純度な水酸化カリウム（例えば、特許文献3）を用いる方法が提案されている。

【特許文献1】特開平3-14812号公報

【特許文献2】特開平8-134202号公報

【特許文献3】特開2006-89581号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

しかしながら、複金属シアン化物錯体を用いた場合、PO付加の後にエチレンオキシドを付加重合する場合、一旦複金属シアン化物錯体を除去した後、アルカリ金属水酸化物やそのアルコキシド等を用いて再度重合する必要がある等の問題点を有する。

【0006】

また、水酸化セシウム触媒を用いた場合、プロピレンオキシドを付加重合すると反応温度が60～98の範囲でしか効果がなく、生産性の観点からも効率的でない。セシウムは分子量が大きいため重量当たりの効果が小さく、反応後の除去も困難になり、非常に高価でコストパフォーマンスの観点からも問題点を有する。

【0007】

50

更に、特許文献 3 は、水酸化カリウム中の水酸化ナトリウム含量が、通常では 1000 ~ 2000 mg / kg 存在しているが 100 mg / kg 以下の高純度品を使用するものであるが、高純度な水酸化カリウム触媒を用いた場合、触媒のコストが高く、特殊な試薬を使用しないと達成できない観点からも問題点を有する。

【0008】

こうした背景から、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル製造に要する時間が短時間であり、アルキレンオキサイド重合時の副生 AO 異性化物量の少ない製造方法が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0009】

10

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の反応条件、すなわち、触媒の使用量、プロピレンオキシドの使用量、反応温度をそれぞれ特定した反応条件を採用することにより、通常、AO 異性化物が得られる可能性の高い反応温度領域まで上げて、PO 付加反応の際に末端にアリル基又はプロペニル基等を持つ副生 AO 異性化物量が増加しないことを見出した。

【0010】

即ち本発明は、アルカリ触媒の存在下で直鎖アルコールにプロピレンオキシドを付加する工程〔以下、工程（I）という〕を有するポリオキシアルキレンアルキルエーテルの製造方法であって、

アルカリ触媒の割合が前記直鎖アルコールの活性水素 1 モルあたり 0 モル% 超 1 . 5 モル% 以下であり、

20

プロピレンオキシドの割合が前記直鎖アルコールの活性水素 1 モルあたり平均 0 . 1 ~ 5 モル% であり、

前記直鎖アルコールとプロピレンオキシドの付加反応を 130 ~ 180 の温度で行う、
ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明のポリオキシアルキレンアルキルエーテルの製造方法は下記の効果を奏する。

- (1) 余分な工程や不必要に長い反応時間を必要とせず生産性に優れている。
- (2) 副生 AO 異性化物量が少なく、特に PO 付加をしても末端にアリル基又はプロペニル基等を持つ副生 AO 異性化物量が少なく、そのポリオキシアルキレンアルキルエーテルを用いた反応物は物性の変化が少ない。

30

【0012】

本発明で選定した反応温度は、一般には、AO 異性化物が得られる可能性の高い反応温度領域であると考えられていたが、本発明では、触媒及び PO の使用量を特定範囲とすることで、そのような温度条件を採用しても、副生 AO 異性化物量が増加しないという、予想外の効果を得たものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

40

本発明で用いられる直鎖アルコールとしては、特に限定されるものでないが、例えば、炭素数が 6 ~ 22 である直鎖アルキル基を有するアルコールである。すなわち、直鎖アルコールとしては、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。直鎖アルコール、更に直鎖アルキル基は、界面活性剤用途の観点からは、炭素数が 6 ~ 22 であることが好ましい。



（式中、 R^1 は炭素数が 6 ~ 22 である直鎖アルキル基である。）

【0014】

本発明においては、工程（I）で用いるアルカリ触媒の使用量（割合）が、直鎖アルコールの活性水素 1 モルあたり 0 モル% 超 1 . 5 モル% 以下であることが特徴の一つである

50

。この触媒のモル比は、好ましくは1.2モル%以下、より好ましくは1.0モル%以下であって、また、好ましくは0.01モル%以上、より好ましくは0.05モル%以上、より好ましくは0.1モル%以上、更に好ましくは0.2モル%以上である。アルカリ触媒の割合が直鎖アルコールの活性水素1モルあたり1.5モル%を超える場合には、アルキレンオキサイド重合速度を維持しつつ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル中の副生AO異性化物量の増加を抑制することが困難となる。

【0015】

本発明の製造法に用いるアルカリ触媒としては、特に限定されるものではないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等を用いることができる。好ましくは水酸化カリウムである。

10

【0016】

水酸化ナトリウムや水酸化カリウムは、使用に当たり乾燥された状態で使用しても、水溶液の形態で使用してもよく、その形態を問わない。また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムは、工業的に入手可能な製品を使用することができ、一般的な工業グレードの製品をそのまま使用できる。

【0017】

本発明では、工程(I)において、PO付加モル数の割合が直鎖アルコールの活性水素1モルあたり平均0.1~5モルであることも特徴の一つである。このPOのモル比は、直鎖アルコールの活性水素1モルあたり好ましくは平均0.1~3モル、より好ましくは平均0.1~2モル、更に好ましくは平均0.1~1モルである。この範囲でPOを用いることにより、生産性を上げるために反応温度を上げて付加重合を行った場合の副生AO異性化物の発生を顕著に抑制できる。

20

【0018】

本発明においては、工程(I)で用いるアルカリ触媒の使用量及びPOの使用量をそれぞれ特定の割合にすると共に、130~180の反応温度条件下、プロピレンオキシドとの付加反応を行なうことも特徴の一つである。反応温度は130~170が好ましく、140~160がより好ましい。この反応温度で直鎖アルコールとPOとの付加反応を行うことにより、反応速度が速くなり生産性が向上する。

【0019】

工程(I)では、反応温度が130~160で、且つ触媒量が直鎖アルコールの活性水素1モルあたり0.01モル%以上1.5モル%以下であると、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの生産性が向上すると共に副生するAO異性化物含量が少なくなるので好ましい。

30

【0020】

工程(I)では、触媒量が直鎖アルコールの活性水素1モルあたり0.01モル%以上1.5モル%以下で、且つPOの割合が直鎖アルコールの活性水素1モルあたり平均0.1~5モルであると、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの副生するAO異性化物含量が少なくなるので好ましい。

【0021】

工程(I)では、反応温度が130~160で、且つPOの割合が直鎖アルコールの活性水素1モルあたり平均0.1~5モルであると、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの生産性が向上すると共に副生するAO異性化物含量が少なくなるので好ましい。

40

【0022】

特に工程(I)では、反応温度が130~160で、且つ触媒量が直鎖アルコールの活性水素1モルあたり0.01モル%以上1.5モル%以下で、更にPOの割合が直鎖アルコールの活性水素1モルあたり平均0.1~5モルであると、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの生産性が向上すると共に副生するAO異性化物含量が少なくなるので好ましい。

【0023】

また、工程(I)における直鎖アルコールとPOの反応圧力は、特に限定されるもので

50

はないが、例えば $0.01 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 以下が好ましく、 $0.01 \sim 0.8 \text{ MPa}$ がより好ましい。

【0024】

工程(I)では、反応温度が $130 \sim 160$ で、且つ反応圧力が $0.01 \sim 0.8 \text{ MPa}$ であると、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの生産性が向上し、反応時間が短くなるためより好ましい。

【0025】

特に本発明では、工程(I)において、アルカリ触媒の割合が前記直鎖アルコールの活性水素1モルあたり $0.1 \sim 1.0$ モル%であり、POの割合が前記直鎖アルコールの活性水素1モルあたり平均 $0.1 \sim 5$ モルであり、直鎖アルコールとPOの付加反応が $130 \sim 160$ の温度、 $0.01 \sim 0.8 \text{ MPa}$ の圧力である場合は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの生産性が向上すると共に副生するAO異性化物含有量が少なくなるので好ましい。

10

【0026】

反応終了後は、公知の方法、例えば反応液に水と塩酸、燐酸等の鉱酸又は酢酸等の有機酸を加えて中和塩とする方法。更に、脱水乾燥し、析出した触媒の塩を濾過により除去する方法、反応液を吸着剤に接触させる吸着除去法、又は水若しくは水及び有機溶媒を用いて反応液から触媒を抽出する水洗除去法、イオン交換樹脂を用いるイオン交換法により触媒を除去して、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを得る。

【0027】

20

本発明では、工程(I)で得られた反応生成物に、エチレンオキシド(以下、EOという)を付加する工程(II)を有することができる。これにより、直鎖アルコールにPO、EOがこの順で付加したポリオキシアルキレンアルキルエーテルが得られる。工程(II)は、工程(I)の後、直ちに行っても良いし、上記のような中和、触媒除去等の操作を経た反応生成物に対して行っても良いが、通常、工程(II)でも工程(I)で用いたアルカリ触媒を使用できるため、工程(I)に連続して工程(II)を行う方法は効率面から有利である。工程(II)におけるEOの使用量(直鎖アルコールの活性水素1モルあたりのモル数)、反応温度、反応圧力などは適宜決定できる。なお、工程(II)を含む場合、アルカリ触媒の直鎖アルコールに対する割合が、工程(I)において本発明で規定する所定の範囲であれば、工程(II)では触媒を特に追加せずに実施することができる。なかでも、工程(II)でのEOの割合が直鎖アルコール〔工程(I)で用いた量を基準として〕の活性水素1モルあたり平均 $1 \sim 10$ である場合には、工程(I)で用いたアルカリ触媒の量で、十分な触媒効果が得られる。

30

【0028】

一般に、工業的なポリオキシアルキレンアルキルエーテルの製造には、いわゆるバッチ式の反応装置が用いられ、本発明の工程(I)、工程(II)も、そのようなバッチ式の反応装置を用いて実施することができる。例えば、大型特殊翼を備えた高効率攪拌槽(マックスブレンド等)、循環式反応装置などを使用できる。

【0029】

なお、工程(I)、(II)は、無溶媒あるいは反応溶媒の存在下で行うことができるが、反応溶媒を用いる場合、活性水素を持たない溶媒(アセトン、ヘキサン等)が好適である。

40

【0030】

以下に、本発明の製造方法により得られるポリオキシアルキレンアルキルエーテルの特性、物性を示す。

【0031】

本発明の製造方法により得られるポリオキシアルキレンアルキルエーテルのカルボニル価は、副生するAO異性化物の抑制の理由から、 $0.01 \sim 5 \mu\text{mol/g}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 2 \mu\text{mol/g}$ 、特に好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{mol/g}$ である。

50

【0032】

また、本発明の製造方法により得られるポリオキシアルキレンアルキルエーテルのヨウ素価は、副生するAO異性化物の抑制の理由から、 $0.01 \sim 2.0 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 1.0 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 0.3 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$ 、特に好ましくは $0.01 \sim 0.2 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}$ である。

【0033】

本発明の製造方法により得られるポリオキシアルキレンアルキルエーテルは、界面活性剤、洗浄剤、乳化剤、可溶化剤、分散剤、増粘剤、帯電防止剤、濡れ剤等の用途に用いることができると同時に、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩等のアニオン性界面活性剤の前駆体としても有効である。

10

【実施例】

【0034】

実施例1（直鎖アルコールPO付加物の製造）

攪拌装置、温度制御装置、自動導入装置を備えた5L容オートクレーブにドデシルアルコール1517g（8.2モル）、触媒として48%水酸化カリウム水溶液9.5g〔水酸化カリウムとしてドデシルアルコールの活性水素1モルあたり0.01モル（1モル%）〕を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下（1.3kPa）、110℃にて0.5時間脱水を行った。ついでPO474g（ドデシルアルコールの活性水素1モルあたり平均1.0モル）を155℃にて圧力0.1～0.4MPaとなるように導入しながら反応を行った。PO導入後155℃で反応させた。PO付加反応の終了後、未反応のPOを減圧下で除去した。

20

【0035】

反応生成物に対して酢酸4.9gを添加し、80℃、0.5時間で中和処理を行い、ドデシルアルコールのPO平均1.0モル付加物を得た。

【0036】

得られたドデシルアルコールのPO平均1.0モル付加物について、AO異性化物の生成を確認するために、カルボニル価をASTM E411に準拠して測定し、ヨウ素価をJIS K 0070に準拠して測定した。結果を表1に示す。表中の副生成物量はヨウ素価をモル換算に変換（ $1 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g} = 39.4 \mu\text{mol} / \text{g}$ ）し、カルボニル価と合算した値である。表中の反応時間はPO付加反応時間（PO導入時間と導入後の熟成時間の合計）を表す。また、表中、触媒のモル%は、アルカリ触媒のアルコールの活性水素1モルあたりのモル%であり、PO付加モル数はアルコールの活性水素1モルあたりのPOの平均付加モル数である（以下同様）。

30

【0037】

実施例2～4、比較例1～2

反応温度、触媒量、PO付加モル数を表1のように変更してドデシルアルコールのPO付加物を得た。実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。比較例1は触媒量が多いため、AO異性化物の副生量が多い。比較例2は反応温度が低いため、AO異性化物の副生量は実施例1と同等であるが反応時間が長い。

40

【0038】

【表 1】

	アルコール	温度 (°C)	触媒 (モル%)	PO 付加 モル数	反応 時間 (分)	カルボニル価 ($\mu\text{mol/g}$)	ヨウ素価 ($\text{gI}_2/100\text{g}$)	副生成物 合計 ($\mu\text{mol/g}$)	PO1モルあたりの 副生成物量 ($\mu\text{mol/g}$)
実施例1	ドデシルアルコール	155	1.0	1	103	0.5	0.17	7.2	7.2
実施例2	ドデシルアルコール	155	0.5	1	207	0.3	0.14	5.8	5.8
実施例3	ドデシルアルコール	155	0.5	0.4	89	0.3	0.01	0.7	1.7
実施例4	ドデシルアルコール	145	1.0	0.4	72	0.2	0.02	1.0	2.5
比較例1	ドデシルアルコール	155	2.0	1	109	0.3	0.31	12.5	12.5
比較例2	ドデシルアルコール	120	1.0	1	299	0.1	0.20	8.0	8.0

10

【0039】

実施例 5 ~ 7

アルコール種、反応温度、PO付加モル数を表2のように変更してアルコールのPO付加物を得た。得られたアルコールのPO付加物について、実施例1と同様にカルボニル価とヨウ素価を測定した。結果を表2に示す。なお、表2には実施例1、比較例1の結果も併記した。

20

【0040】

【表 2】

	アルコール	温度 (°C)	触媒 (モル%)	PO 付加 モル数	反応 時間 (分)	カルボニル価 ($\mu\text{mol/g}$)	ヨウ素価 ($\text{gI}_2/100\text{g}$)	副生成物 合計 ($\mu\text{mol/g}$)	PO1モルあたりの 副生成物量 ($\mu\text{mol/g}$)
実施例1	ドデシルアルコール	155	1.0	1	103	0.5	0.17	7.2	7.2
実施例5	オクチルアルコール	155	1.0	2.6	200	1.4	0.58	24.2	9.3
実施例6	ドデシルアルコール	155	1.0	5	399	2.5	1.3	53.7	10.7
実施例7	ドデシルアルコール	145	1.0	2.6	357	0.9	0.5	20.6	7.9
比較例1	ドデシルアルコール	155	2.0	1	109	0.3	0.31	12.5	12.5

30

【0041】

実施例 8 (直鎖アルコールPO・EO付加物の製造)

攪拌装置、温度制御装置、自動導入装置を備えた11L容オートクレーブにヤシ組成アルコール4790g(24.6モル)、触媒として48%水酸化カリウム水溶液14.5g(水酸化カリウムとしてヤシ組成アルコールの活性水素1モルあたり0.005モル(0.5モル%))を投入し、混合系内を窒素で置換した後、減圧下(1.3kPa)、110にて0.5時間脱水を行った。ついでPO575g(ヤシ組成アルコールの活性水素1モルあたり平均0.4モル)を155にて圧力0.1~0.4MPaとなるように導入しながら反応を行った。PO導入後155で反応させた。ついでEO1625g(ヤシ組成アルコールの活性水素1モルあたり平均1.5モル)を155にて圧力0.1~0.4MPaとなるように導入しながら反応を行った。EO導入後155で反応させた。EO付加反応の終了後、未反応のEOを減圧下で除去した。

40

【0042】

50

反応終了混合物に対して90%乳酸12.4gを添加し、80℃、1時間で中和処理を行い、ドデシルアルコールのPO平均0.4モル、EO平均1.5モル付加物を得た。

【0043】

得られたヤシ組成アルコールのPO平均0.4モル、EO平均1.5付加物について、実施例1と同様にカルボニル価とヨウ素価を測定した。結果を表3に示す。また、表中、EO付加モル数はアルコールの活性水素1モルあたりのEOの平均付加モル数である。

【0044】

【表3】

	アルコール	触媒 (モル%)	工程(I) (PO付加工程)			工程(II) (EO付加工程)			カルボニル価 (μ mol/g)	ヨウ素価 ($\text{gI}_2/100\text{g}$)	副生成物 合計 (μ mol/g)
			温度 ($^{\circ}\text{C}$)	PO 付加 モル数	反応 時間 (分)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	EO 付加 モル数	反応 時間 (分)			
実施例8	ヤシ組成 アルコール	0.5	155	0.4	78	155	1.5	180	0.8	0.05	2.8

フロントページの続き

- (72)発明者 西本 吉史
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 福島 哲朗
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 米国特許第02174761(US,A)
米国特許第04299994(US,A)
特開2007-231021(JP,A)
特開2005-281450(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|----------------------|-------|
| C07C | 41/03 |
| C07C | 43/11 |
| C08G | 65/28 |
| CAplus/REGISTRY(STN) | |