発 泡 剤

横 山 勇*・五十嵐 弘 江*

Blowing Agents

Isamu YOKOYAMA Hiroe IGARASHI

I. 序

発泡剤については数年前まとめて本誌に述べたが¹⁾、そのほかに、二三の文献も発表されている²⁻⁴⁾。その後気泡体の生産向上にともなって発泡剤の量はますます増加している状態にあるが、これら発泡剤はジニトロソペンタメチレンテトラミンがその中心で半分以上を占めているほか、ヒドラジン誘導体やアゾ化合物もかなりふえており、また新しい化合物も発表されている。これらは主としてゴム、塩化ビニル用で、ラテックスからのフォームラバーやウレタンフォームおよびスチレンフォームなどには一般の発泡剤は使われていない。以下発泡剤の現状について簡単にのべるとともに、この数年間に文献にあらわれた新しい発泡剤について紹介したい。

II. 発泡剤の現状

現在わが国で用いられている発泡剤の主なもの、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、トルエンスルホニルヒドラジド、アゾジカルボンアミドおよびアゾイソブチロジニトリルなどで、これらのうちジニトロソペンタメチレンテトラミンが半分以上を占め、その助剤としては尿素類が大部分で、これはゴム用に使われる。そのほかのものはこの数年間に生産のふえたもので、トルエンスルホニルヒドラジドは主としてゴム用であるが、アゾジカルボンアミドおよびアゾイソブチロジニトリルは塩化ビニル用が主でそれぞれ 10~15% を占めるものと思われる。

アメリカにおいてはこのほか、*o,p'*-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)や *N,N'*-ジニトロソ-*N,N'*-ジメチルテレフタルアミドも使用され、とくに後者は塩化ビニル用の常圧発泡剤として賞用されているとい

われる。これらの生産量はわが国ではつぎのようなものではないかと思われる。

ジニトロソペンタメチレンテトラミン	100~120 t/月
トルエンスルホニルヒドラジド	30~40
アゾジカルボンアミド	30~40
アゾイソブチロジニトリル	20~30

またアメリカの生産量はつぎの通り⁵⁾ でむしろわが国の方が多い。

1958 年	環式化合物	876.6 t	非環式化合物	140 t
1959 年	—	—	—	178.9 t
1960 年	—	1657 t	—	312 t

つぎにこれらの利用面は主としてゴム・塩化ビニル用で、ゴムの場合では履物類、すなわちビーチサンダル、スリッパ、靴底、中底などで、そのほか魚網用うき、衣類、ボール、工業用品、クッション類などがあり、塩化ビニルの場合軟質のものはクッション、マット類および靴の中敷、文房具、バスケットなどの雑貨のほか衣類、自動車部品、断熱材などに用いられ、硬質のものは絶縁物、うきなどに用いられる。

そのほかにもポリエチレン、ポリスチレン、フェノール樹脂および尿素樹脂などにもいくらか利用されるが、これら気泡体以外の分野としてはアゾイソブチロジニトリルがプラスチックの重合開始剤として用いられる程度である。

現在ゴム用としては、ジニトロソペンタメチレンテトラミンではほぼ満足される状態にあるが、塩化ビニル用としては常圧発泡用の良質で安価なものが要望されている。

つぎにこれら発泡剤の主なもの化学名を構造別に記し、これを主成分と思われる主要商品名と、これら商品の一般性状ならびに発泡特性を一覧表として表 1 に示す。

* 川口化学工業株式会社(埼玉県川口市領家町3506)

表 1 主要発泡剤一覧表

番号	化 学 名	商 品 名 (メーカー)	色	分解温度 (°C)	ガス量 (ml/g)	主な発 生ガス	発 泡 特 性
(B-1) ニトロソ化合物							
101	ジニトロソペンタメ チレンテトラミン	セルラー D (永和) セルマイク A (三協) セルロン D (丸正) DPT (白石) Unicel ND (40%) (d.) Opex 40 (40%) (Nat.) Vulcacel BN (70%) (H) (I) Porofor DNO (80%) (B)	淡 黄	200	240	N ₂	ゴム・プラスチック用 無着色非汚染性、微細 独立気泡製品が得られ る。尿素または有機酸 と併用すると分解温度 が下がる。尿素使用に より無臭となる。
102	N, N'-ジニトロソ- N, N'-ジメチルテレ フタルアミド	Nitrosan (70%) (d.)	黄	80~100	180	N ₂	主としてビニル常圧発 泡用
(B-2) ヒドラジン誘導体							
201	ベンゼンスルホニル ヒドラジド	Genitron BSH (W) Porofor BSH (B)	灰 白	95	120	N ₂	ゴム・プラスチック用
202	トルエンスルホニル ヒドラジド	ユニホール H (永和) セルマイク H (三協) セルロン H* (丸正) アゾビス BA* (光)	白	102~110	120	N ₂	ゴム・プラスチック用 無臭・無着色・無毒の 独立気泡製品が得られ る。引裂抵抗大、縮み 少ない。
203	<i>p, p'</i> -オキシビス(ベン ゼンスルホニルヒ ドラジド)	Celogen (N) (R) Genitron OB (W)	白	164	120	N ₂	ゴム・プラスチック用 微細均一気泡の製品が 得られる
204	ベンゼン <i>m</i> -ジスル ホニルヒドラジド	Porofor B-13 (60%) (B)	黄 白	140~155	300	N ₂	塩基性物質により分解 点を下げる
205	ジフェニルスルホン 3, 3'-ジスルホニル ヒドラジド	Porofor D33 (B)	白	155~165	180		
(B-3) アゾ, ジアゾ化合物							
301	ジアゾアミノベンゼ ン	Diazo Amino Benzene (A) Vulcacel AN (I) Porofor DB (B)	茶カツ	97	113	N ₂	かぶれる 汚染性あり
302	アゾイソブチロジニ トリル	ビニフォル AZ (永和) セルマイク B (三協) アゾビス A* (光) Genitron AZDN (W)	白	100~105	137	N ₂	ビニル用 分解生成物有毒 プラスチック用重合開 始剤ともなる
303	アゾジカルボンアミ ド	ビニフォル AC (永和) セルマイク C (三協) セルロン C (丸正) アゾビス CA* (光) Celogen AZ (N) Kempore 150 (Nat.) Kempore R-125 (Nat.) Genitron AC (W)	帯 黄	190~200	250~300	N ₂	主として塩化ビニル用 引火性毒性なし、分解 生成物は無臭、非汚染 性、貯蔵安定性大、加 圧法、常圧法いずれも 可

304	アゾジカルボン酸バリウム	Expandex 177 (Nat.)	黄	270~290	160	N ₂	ゴム・プラスチック用熱および火気に注意
(B—4) その他							
401	4,4'-ジフェニルジスルホニルアジド	Nitropore CL-100 (Nat.)	白	mp 142~5		N ₂	ゴム用架橋剤ともなる
402	トリヒドラジノトリアジン	Genitron THT (W)	白	235~280	247	N ₂ , NH ₃	
403	尿素ビュレット	Blowing Agent 81105 (s)	白			NH ₃	ゴム用。助剤不用, 加硫促進性あり
404	尿素化合物	カッセル U (川口) セルペースト (永和) セルトン (三協) バイセル (丸正) アイドン (白石) BIK (N)	白	mp 129~34			DPT 用助剤 DPT とほぼ同量使って無着色無臭の製品を得る。加硫促進性あり

* 成分を確認していない

メーカー略語表

川口: 川口化学工業株式会社
永和: 永和化成工業株式会社
三協: 三協化成株式会社
丸正: 丸正興業株式会社
白石: 白石カルシウム株式会社
光: 光化成工業株式会社

A: Allied Chemical & Dye Corp.
B: Farbenfabriken Bayer A. G.
d.: E. I. DuPont de Nemours & Co.
H: Harwick Standard Chemical Co.
I: Imperial Chemical Industries Ltd.
N: Naugatuck Chemical Div., U. S. Rubber Co.

Nat.: National Polychemicals Inc.
R: Rubber Regenerating Co. Ltd.
S: SherwinWilliams Co.
W: Whiffen & Sons Ltd.

III. 新しい発泡剤

最近数年間に文献にあらわれたものについて述べる。なおすでに本誌¹⁾で述べたものについては一応除外するが最近の文献に出ているもので記載したものがある。

1. ニトロソ化合物

i. ジニトロソペンタメチレンテトラミン

この発泡剤は現在最も広く用いられておりその研究もすすんでいるが、助剤によって分解性能を変えることができるのでこれに関する研究が多い。助剤としては有機酸よりも尿素類が多く用いられており、この場合尿素は吸湿性を改良して分散をよくしたものをを用いているが、エチレングリコール中で尿素とホルマリンとを加熱かくはんしてペーストしたもの⁶⁾や尿素の飽和水溶液、脂肪酸および油を乳化してこれより尿素を微結晶としたもの⁷⁾などもある。

また助剤として尿素だけでなくホウ酸やクエン酸を併用⁸⁾すると臭のない気泡体を得られ、たとえば、ジニトロソペンタメチレンテトラミン4部、尿素5部に対してホウ酸4部を併用するとよい。

Al₂(OH)₄(SO₄)₄・24H₂O⁹⁾も塩化ビニルに0.5~7%加えると変色が少なくなり、これはまたジアゾアミノベンゼンの助剤としてもよいという。

助剤として一般に強酸は使われないが塩化ビニルの場

合、強酸たとえばベンゼンスルホン酸、H₂SO₄またはHClなどを用いて常温発泡させ、その反応熱でゲル化させるという考案がある¹⁰⁾。

またフタルイミドは助剤として同量または1/4程度用いると分解温度を167°Cまで下げ、しかも分解点まではなんらの分解をおこさないで無臭・無色の気泡体を得る¹¹⁾。

一方尿素とホルムアルデヒドとからモノメチロール化物をつくり、これとジニトロソペンタメチレンテトラミンとを反応せしめたものは発泡温度110°Cで膨脹性よく発泡が均質安定で助剤がいらない¹²⁾。

またジニトロソペンタメチレンテトラミンを微粒子にする方法として、機械的粉碎によらずアセトンおよび高沸点鎖状炭化水素を使って2μ以下にすることができ¹³⁾。

ii. -SO₂N(NO)-基をもったもの¹⁴⁾、たとえば(C₆-H₅SO₂N(NO)CH₂)₂はmp 112~3°Cの黄色結晶で、ゴム・プラスチック用発泡剤として独立または連続気泡製品をつくることができる。

iii. ニトロソアルキレン尿素¹⁵⁾、たとえばジニトロソエチレン尿素はチオセミカルバジドとともに用いて、ゴム・プラスチック用発泡剤となる。

iv. ポリニトロソジウレタン¹⁶⁾は塩化ビニル酢酸・ビニル共重合体の発泡剤としてよい。またテトラメチレ-

ンジニトロソジメチルウレタンとジシアンジアミドシュウ酸塩との同量混合物¹⁷⁾を塩化ビニルに約8部用いると、160~5°Cで加熱して無臭安定な気泡体を得られる。

v. N, N'-ジニトロソ-N, N'-ジアルキル *p*-クレゾール-2, 6-ジスルホンアミド¹⁸⁾はゴム・プラスチック用発泡剤となる。この場合アルキル基としては、C数1~4がよい。

vi. N, N'-ジニトロソ N, N'-ジメチルグルタルアミド¹⁹⁾はゴム・プラスチック用発泡剤となり、60°Cから分解し、最終製品には色につかない。天然ゴムの場合は1部用いればよい。

vii. トランス-N, N'-ジニトロソ-N, N'-ジメチルヘキサヒドロテレフタルアミド²⁰⁾は塩化ビニル用発泡剤となる微黄色結晶性固体で112°Cで分解する。なお N, N'-ジニトロソ-N, N'-ジメチルテレフタルアミドは塩化ビニル用発泡剤として注目されているが、わが国ではほとんど使われていない。アメリカでは研究されているようである²¹⁾。

2. ヒドラジン誘導体

i. ベンゼンスルホニルヒドラジド ふるくからある発泡剤であるが、最近フェノール樹脂用にも使われるようになった⁴⁾。すなわち強酸を触媒として加えれば加熱しなくても発泡するので HCl や H₂SO₄を加えて気泡体をつくることができる。*p, p'*-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)はベンゼンスルホニルヒドラジドの改良されたものでアメリカでは使われているようでこれを応用した例が発表されている²²⁾。

わが国ではトルエンスルホニルヒドラジドが多く使われているほか、N, N'-ビス(*p*-トルエンスルホニル)ヒドラジン²³⁾もある。

ii. (ヒドラジノスルホニルフェニル)アミドプロパンジオール²⁴⁾は発泡剤として使用できるほか、老化防止剤や金属腐食インヒビターなどにも有効である。

iii. アンモニウムまたはヒドラジウムヒドラジンスルフィネート²⁵⁾はゴム・塩化ビニル、ポリエチレン用のすぐれた発泡剤となり、取扱いも安全である。たとえば、(NH₂NH₂)₂HSO₂NHNHSO₂Hは天然ゴムに1部用い155°C 25 min 加硫すれば微細気泡でクリーム色の気泡体を得られる。

iv. 硝酸ヒドラジンは活性剤として FeSO₄·7H₂Oなどを用いるとプラスチック用発泡剤となり²⁶⁾、たとえば塩化ビニルに発泡剤約18部、活性剤約1部を可塑剤、安定剤などとともに用い177~182°Cで10~15 min 加熱すると約6倍に膨脹した気泡体を得られる。

v. ジアゾアミノ基をもったヒドラジドまたはアジ化

物²⁷⁾ たとえば

はゴム用発泡剤として有効である。

vi. 2価金属 (Zn, Mg, Cd など) のヒドラジンスルホネート²⁸⁾は天然ゴム・プラスチックの発泡剤として1~3% 使用すると有効である。

vii. *p*-メチルウレタンベンゼンスルホニルヒドラジド^{4, 29)}ソ連の履物工場でゴム気泡体を製造するのに用いられているといわれ、ガス発生量は95~100 ml/g、分解温度は140~160°Cである。

viii. ベンゼン-*m*-ジスルホニルヒドラジド⁴⁾は、純品は mp 157~8°C、ガス発生理論量は421 ml/gである。流動パラフィン中153°Cにおけるガス発生の効率率は72%でTCPやDOP中ではかなり発泡が抑制される。市販品はペースト状としてありゴムによく分散する。

ix. ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホニルヒドラジド^{4, 30)}は軟質塩化ビニル用常圧発泡剤として有効である。*p, p'*-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)とよく似た性質があり、そのガス発生量は276 ml/gでN₂とH₂Oとを含み、分解残渣は白色無毒の重合物である。実際には157°Cで理論量の67%ガスを発生する。なおTCPやDOPにより発泡がいくらが抑制される。

3. アゾ化合物, ジアゾ化合物

i. アゾジカルボンアミド 純品の分解点は230°Cといわれるが、つぎのような助剤を用いることによって140°Cぐらいまで下げることができる⁴⁾。すなわち尿素、ホウ砂、エタノールアミン、亜鉛華、炭酸鉛、フタル酸鉛、亜リン酸鉛、ステアリン酸鉛、グリコールおよびグリセリン³¹⁾で、そのほかにもビウレア³²⁾、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸またはジニトロソペンタメチレンテトラミンなど³³⁾がある。分解ガスは大部分N₂で、そのほかCO、CO₂からなり、そのガス発生量はTCP中209°Cで438 ml/gである。分解残留物はウラゾール、シアヌル酸、ビウレアなどからなっているようである。この発泡剤はガス発生速度が小さく、微粒子で分散し易く、無毒で、貯蔵安定性よく、自己消火性があるので、塩化ビニル、ポリエチレン³⁴⁾などに使われるほか、ブチルゴムの応用例³⁵⁾もある。

ii. アゾジカルボン酸バリウム⁴⁾は緑黄色固体で、250°Cで分解し177 ml/gのN₂およびCOを発生する。その発生状態は段階的で、分解により色はなくなり、流動パラフィン中での分解効率は316°Cで94%、277°Cで46%である。

iii. アゾイソブチロジニトリル はふるくからある発泡剤で、塩化ビニルそのほかのプラスチックに使われており、その応用例³⁶⁾は多い。またビニル樹脂などの重合開始剤としても使われる。

iv. ジ-K-ジアゾメチオネート³⁷⁾ はゴム用発泡剤として5~20% 使用し、無着色、無臭の独立気泡体が得られるほか尿素樹脂などにも応用できる。

v. N-ニトロ芳香族スルホンアミドと芳香族ジアゾニウム塩との反応物³⁸⁾ は、 N_2 を発生しゴム・プラスチック用の発泡剤となる。

vi. 芳香族ジアゾニウム塩³⁹⁾ たとえばベンゼンジアゾニウムサルフェートは、フェノール、ホルムアルデヒド樹脂の発泡剤となる。

4. アジ化物

i. カルボニルアジド たとえば *p*-カルボメトキシベンゾイルアジド⁴⁰⁾は合成ゴムに約7部配合すれば無臭、明色で微細気泡の製品が得られる。また *p*-第三ブチルベンゾイルアジド⁴¹⁾もゴム、塩化ビニルなどの発泡剤として1~20部用いると有効である。

ii. スルホニルアジド たとえば *p,p'*-オキシビス(ベンゼンスルホニルアジド)⁴¹⁾のほか、エタンスルホニルアジドや *p*-メトキシベンゼンスルホニルアジド⁴²⁾はそれぞれ約130°C で N_2 を発生しゴム用発泡剤となる。

iii. スルファモイルアジド⁴³⁾ たとえばジエチルスルファモイルアジドはプラスチック用として用いられるほかゴム用としても1.5部程度の使用で有効である。そのほか防虫剤、除草剤、重合開始剤となるものもある。

iv. アジドラクトン⁴⁴⁾ たとえば3,3'-ジアジジフタリドは200°C 以上で分解し、合成ゴム用発泡剤となり、SBR に6~10部配合して比重0.9の独立気泡体が得られる。また塩化ビニルには20~50部使えばよい。

v. ベンゼン核に直接 N_3 のついた芳香族アジド⁴⁵⁾

たとえば *p*-アジドフェニルエチレンスルホン はゴム用発泡剤として有効である。

5. トリアジン誘導体

i. N-置換ベンゾスルホトリアジン⁴⁶⁾ たとえば N-フェニルベンゾスルホトリアジンは *p,p'*-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)と同様に良好な発泡剤でゴム用として1~3部、プラスチック用として10~30部用いると良好な気泡体が得られる。

また N,N'-アルキレンビス(ベンゾスルホトリアジン)⁴⁷⁾ たとえば N,N'-エチレンビス(ベンゾスルホトリアジン)は150~2°C で分解する黄色結晶でゴム・プラスチック用の発泡剤となる。

ii. トリヒドラジノトリアジン⁴⁾ すなわちトリアミ

ノメラミンは、分解により N_2 と NH_3 とを発生し、その量は262 ml/g である。流動パラフィン中316°C で94%の分解効率がある。水に不溶で冷時 HCl に溶けるが安定である。

6. その他

i. ビス(スルホニルトリアゼン)、N-シアノアルキルスルホニルトリアゼンはゴム用発泡剤となる⁴⁸⁾。

ii. フランと無水マレイン酸との反応物⁴⁹⁾ をポリエチレンに125°C 以下で分散させ130~200°C に加熱すると、気泡体が得られる。

iii. 第三ブチルアミン亜硝酸塩⁴⁾ は分解により N_2 を発生するが流動パラフィン中では120°C で374 ml/g のガスを発生し、しかも完全に分解する。しかし温度が下がると分解効率がおも貯蔵安定性が大きい。水溶性で、TCP 中では分解効率はおちる。

この系統のものとしては第三オクチルアンモニウム亜硝酸塩⁵⁰⁾があり、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体に使って白色均一気泡の製品を得る。

iv. ジチオリン酸塩⁵¹⁾は塩化ビニル、ポリスチレン、尿素樹脂などに用いられる。

v. Ca, Ba, Zn, Na, Pb, Mn または Mg の過酸化物⁵²⁾ はアミノプラスト用の発泡剤となる。またクロロプレングムの耐油耐熱性気泡体には ZnO_2 , S およびフェニル- β -ナフチルアミンを配合するとよい⁵³⁾。

vi. ニトロ尿素⁴⁾ 129°C で380 ml/g のガスを発生するが TCP, DOP により分解が抑制される。分解ガスは N_2O , CO_2 , H_2O および NH_3 からなるものと考えられている。

塩基により低温でも分解するようになりエポキシ樹脂気泡体の製造に適する。

vii. ポリハロゲン化飽和炭化水素⁵⁴⁾ ガス状または液状のハロゲン化炭化水素たとえば CCl_2F_2 , CCl_3F などは塩化ビニル、ポリエチレンなどの発泡剤となる。このほかガス法として塩化ビニルに10~40% のドライアイスを入れオートクレーブ中でかくはんして CO_2 を含ませる方法⁵⁵⁾や CO_2 , H_2O などのガス、液体を分子篩に吸着させて加硫温度でガスを放出させる方法⁵⁶⁾ などもある。

viii. ヘキサメチレンテトラミンの二硝酸塩⁵⁷⁾ はプラスチック気泡体に使用される。

ix. アルカリ金属のホウ水素化物たとえば $NaBH_4$ ⁵⁸⁾ は水と反応して水素を発生し、塩化ビニル用発泡剤となるが、このさい、無機酸、酢酸などを加えると発泡が促進される。また KBH_4 ⁵⁹⁾ はステアリン酸とともに SBR に配合して気泡体が得られる。

IV. あとがき

以上文献にあらわれた新しい発泡剤を簡単に紹介する
 にとどまり、製造法などくわしい説明のできなかったこ
 とをおわびする。

本資料を記するにあたって、内外ゴム株式会社生田庄
 太郎氏、永和化成工業株式会社吉田巖氏にいろいろとご
 援助頂いたことを深く感謝する。

(昭和36年7月11日受理)

文 献

- 1) 横山勇, 有合化 **15** 613 (1957)
- 2) 古谷正之, ラバーダイジェスト **10** 1月 67, 2月 46, 3月 49, 4月 52 (1958)
- 3) 楠山寿己, 工業材料 **6** 1月 92 (1960)
- 4) R. A. Reed, *Brit. Plast.* **33** 468 (1960)
- 5) *Chemical Market Abstract* 1960
- 6) 日特公 昭 32-10685, 33-642
- 7) 日特公 昭 36-281
- 8) *USP* 2,824,076 (1958); *C.A.* **52** 9666 (1958)
- 9) *USP* 2,840,534 (1958); *C.A.* **52** 17806 (1958)
- 10) 日特公 昭 34-3387
- 11) 日特公 昭 36-771
- 12) 日特公 昭 35-10528
- 13) 日特公 昭 35-13837
- 14) *BP* 788,822 (1958); *C.A.* **52** 10629 (1958)
- 15) *BP* 807,405 (1955); *Rub. Abs.* **37** 2503 (1959)
- 16) *USP* 2,836,572 (1958); *C.A.* **53** 3776 (1959)
- 17) *GerP* 878,106 (1956); *C.A.* **52** 8619 (1958);
USP 2,780,606 (1957); *C.A.* **51** 7049 (1957)
- 18) *USP* 2,960,481 (1960); *C.A.* **54** 5007 (1961)
- 19) *BP* 822,976 (1959); *Rub. Abs.* **38** 869 (1960)
- 20) 日特公 昭 35-777
- 21) たとえば *USP* 2,857,343 (1958); *C.A.* **53** 8681 (1959);
USP 2,929,793 (1960); *C.A.* **54** 13734 (1960)
- 22) たとえば *USP* 2,858,282 (1958); *C.A.* **53** 2673 (1959);
USP 2,873,259 (1959); *C.A.* **53** 10826 (1959);
USP 2,895,173 (1959); *C.A.* **53** 23073 (1959)
- 23) 日特公 昭 35-5767
- 24) *USP* 2,761,876 (1956); *C.A.* **51** 5828 (1957)
- 25) *USP* 2,803,688 (1957); *C.A.* **52** 778 (1958)
- 26) *USP* 2,832,744 (1958); *C.A.* **52** 13313 (1958);
USP 2,880,103 (1959); *C.A.* **52** 11882 (1959)
- 27) *USP* 2,828,298 (1958); *C.A.* **52** 15124 (1958)
- 28) *USP* 2,830,028 (1958); *C.A.* **52** 17641 (1958)
- 29) *Soviet. Rub. Technol.* **18** No. 4, 9 (1959); *Rub. Abs.* **37** 6383 (1959)
- 30) G. Wick, D. Homann, P. Schmidt, *Kunststoffe* **49** 383 (1959)
- 31) *USP* 2,806,073 (1957); *C.A.* **52** 778 (1958)
- 32) *USP* 2,804,435 (1957); *C.A.* **52** 1679 (1958)
- 33) *USSR* 132,805 (1960); *C.A.* **55** 9930 (1961)
- 34) *USP* 2,945,828 (1960); *C.A.* **54** 26001 (1960)
- 35) *BP* 852,940 (1960); *Rub. Abs.* **39** 826 (1961)
- 36) *BP* 790,753 (1958); *C.A.* **52** 21241 (1958);
USP 2,888,407 (1959); *C.A.* **53** 18545 (1959);
GerP 1,025,137 (1958); *C.A.* **54** 2195 (1960)
- 37) *USP* 2,825,747 (1958); *C.A.* **52** 8610 (1958)
- 38) *USP* 2,828,300 (1958); *C.A.* **52** 11460 (1958)
- 39) *USP* 2,828,271 (1958); *C.A.* **52** 11475 (1958)
- 40) *USP* 2,732,353 (1956); *C.A.* **50** 7503 (1956)
- 41) *USP* 2,764,599 (1956); *C.A.* **51** 3188 (1957)
- 42) *USP* 2,830,029 (1958); *C.A.* **52** 13303 (1958)
- 43) *USP* 2,863,866 (1958); *C.A.* **53** 7988 (1959);
USP 2,912,391 (1959); *C.A.* **54** 5147 (1960)
- 44) *USP* 2,844,595 (1958); *C.A.* **53** 1808 (1959)
- 45) *FP* 1,132,705 (1957); *C.A.* **53** 20885 (1959)
- 46) *USP* 2,798,055 (1957); *C.A.* **51** 15166 (1957)
- 47) *USP* 2,744,896 (1956); *C.A.* **51** 2066 (1957);
USP 2,806,823 (1957); *C.A.* **52** 779 (1958)
- 48) *USP* 2,766,226~9 (1956); *C.A.* **51** 11382 (1957)
- 49) *USP* 2,803,379 (1957); *C.A.* **52** 2459 (1958)
- 50) *USP* 2,821,513 (1958); *C.A.* **52** 6841 (1958)
- 51) *USP* 2,819,232 (1958); *C.A.* **52** 5032 (1958)
- 52) *FP* 1,186,572 (1959); *C.A.* **54** 23425 (1960)
- 53) *USP* 2,933,768 (1960); *C.A.* **54** 21829 (1960)
- 54) *USP* 2,848,428 (1958); *C.A.* **53** 770 (1959);
BP 819,163~4 (1959); *C.A.* **54** 8152 (1960);
BP 837,504 (1960); *C.A.* **54** 26000 (1960);
日特公 昭 38-3193,7185,9488, 昭 34-890, 昭 35-4341
- 55) 日特公 昭 36-868
- 56) *BP* 847,081 (1960); *Rub. Abs.* **39** 398 (1961);
日特公 昭 33-1640
- 57) *USSR* 125,369 (190); *C.A.* **54** 12651 (1960)
- 58) 日特公 昭 33-4987
- 59) *USP* 2,951,819 (1960); *C.A.* **54** 3102 (1961)