エポキシ化油脂の製造とその利用

西 村 佐 知 夫*

Preparation and Application of Epoxidized Oil.

Sachio NISHIMURA*

油脂の二重結合を酸化してオキシラン環 (oxirane ring) を形成せしめ、エポキシ化油脂を製造する方法が Swern ら¹⁻³⁾によって研究せられ、さらにこれらがポリ塩化ビニル樹脂やその他の塩素含有樹脂の可塑剤ならびに安定剤としてすぐれていることが見出されて⁴⁻⁹⁾、エポキシ化油脂は工業的に重要な意義を持つようになった。以下主として工業的な立場からエポキシ化油脂の製造とその利用について述べる。なおエポキシ化反応ならびにエポキシ基の開環反応に関する総括的な解説は小方¹⁰⁾、石井¹¹⁾、Swern¹⁾、Parker¹²⁾らのすぐれた総説があるので参照されたい。

I. エポキシ化油脂の製造

1. 有機過酸によるエポキシ化 過安息香酸がエチレン結合のエポキシ化剤としてすぐれていることは古く Prileschajew¹²⁾によって発見された。その後 Swern らによって過酸化水素と無水酢酸または酢酸を硫酸のごとき強酸を触媒として反応せしめて過酢酸を製造することが研究せられ油脂のエポキシ化も主として過酢酸を用いて行なわれるようになった。このほか過ギ酸、モノ過フタル酸、過メタクロル安息香酸、過トリフルオル酢酸などが用いられる。過ギ酸は安定性にとぼしく室温でも酸素を失ってギ酸になるが強力なエポキシ化剤である²⁵⁾。過メタクロル安息香酸はきわめて安定で室温で一年間貯蔵後も分解率1%以下である。また有機過酸によるオレフィン結合のエポキシ化反応においては過酸は陽性試薬としてつぎのように反応するので²⁾、

* 旭電化工業株式会社研究所 (東京都荒川区東尾久)

* Asahi Electrochemical Co., Ltd. (Higashi-Araka-wa-ku, Tokyo)

有機過酸による電子吸引基をもつオレフィン結合のエポキシ化は一般に困難であるが、過トリフルオル酢酸はきわめて強力なエポキシ化剤でアクリル酸の二重結合をエポキシ化することができる。一方電子供給基をもつオレフィン結合はすみやかにエポキシ化され、また分子鎖の中央付近にある内部二重結合と末端にある二重結合のエポキシ化反応速度は内部二重結合の方がすみやかでオレフィン酸と ω -ウンデシレン酸とでは 24:1¹³⁾の反応速度比であると報告されていることからエポキシ化反応は二重結合の立体障害よりもその求核性に強く依存することが理解される¹⁴⁾。しかしシス-9,10-の二重結合を持つオレイン酸とトランス-9,10-の二重結合を持つエライジン酸とではオレイン酸の方がエポキシ化がすみやかなので¹⁵⁾立体的な効果も影響をおよぼすものと考えられる。

ヨウ素価 67 から 207 の天然油脂を過酢酸でエポキシ化する場合二重結合の消失から求められる全酸化反応に対するオキシラン生成のエポキシ化反応の割合はトリグリセライドの不飽和度が高いほど低下する²⁾。たとえばヨウ素価 85.2 のオリーブ油ではこの割合は 0.92, ヨウ素価 114.5 の棉実油では 0.84, ヨウ素価 182.5 のあまに油では 0.77 である。これは1ケの二重結合がエポキシ化されるとその電子吸引効果によって近接する二重結合のエポキシ化反応速度が減じ^{14,16)}、エポキシ基の開環反応がこれと競走的に進行するからである。たとえば 9, 12, 15 に3ケの二重結合を有するリノレン酸では

となり中央の二重結合のエポキシ化反応速度はいちじるしく小さくなりすでに生成したエポキシ環の開環反応速

度に近付き全体としてのオキシラン環濃度はそれ以上増加しなくなる¹⁷⁾。リシノール酸の二重結合もその水酸基の電子吸引効果の影響を受けてオレイン酸に比してエポキシ化反応速度が小さい。

過酢酸は酢酸と過酸化水素の反応により次式にしたがって生成するが、

この反応を右辺の方へ進行させるため強酸を触媒として添加する。通常硫酸を 1~2% 用いるがこのままでエポキシ化剤として用いると硫酸が生成したエポキシ基の開環を促進するので酢酸ソーダで中和した上で油脂と反応させる。しかしこのような方法は次項で述べる in-situ epoxidation にくらべて経済的に不利なので工業的には専ら in-situ 法が行なわれていたが、最近 UCC 社¹⁸⁾および British Celanese 社の技術陣¹⁹⁾によってアセトアルデヒドの空気酸化による過酢酸の製造方法が開発され過酢酸が安価に供給される見通しとなったため過酢酸エポキシ化が再び注目されるようになった*。UCC 法はアセトアルデヒドを低温 (-5~0°C) で不活性溶媒中で空気酸化してアセトアルデヒドモノペルアセテート (AMP) とし、これを 30~100°C で過酢酸とアセトアルデヒドに熱分解し過酢酸をアセトンまたはエチルベンゼンに吸収させる方法であるが、

中間体として生成する AMP が爆発性できわめて危険なので工場は遠隔操作されている。BC 法は不活性化したアルミニウム管内でアセトアルデヒドを気相でガス状酸素により温度 95~180°C で酸化して AMP を生成しないで直接過酢酸とし、これをただちに水または溶媒に吸収させる方法で爆発の危険が UCC 法より少ないといわれる。これらの過酢酸で油脂をエポキシ化する方法は簡単で、油脂に過酢部を加え 20 ないし 30°C で数時間かきまぜた後次第に温度を上げ 50 ないし 60°C で 2~3 hr 保って反応を完結させる。

② 過酸化水素によるエポキシ化 過酸化水素は単独ではオキシラン環を生成しないが酸素キャリアーまたは触媒の存在下でエポキシ化剤として働く。カルボン酸の存在下では過酸化水素とカルボン酸から過酸を生じ、この過酸が前項で述べた機構でオレフィン結合を攻撃し

てオキシラン環を生成せしめ、自身はもとのカルボン酸にもどりふたたび過酸化水素と反応して過酸となり酸素のキャリアーの作用をするものであるから、本質的には過酸によるエポキシ化と同様であって in-situ peracid epoxidation とよばれるが、過酸の生成のために必要な触媒である硫酸などの強酸が同時にエポキシ基の開環の触媒として働くので、この方法は当初は油脂の水酸化の手段として用いられた^{20~22)}。Niederhauser²³⁾ は酸素キャリアーとして酢酸を用い、オレフィン結合 1 mol に対し 0.25~1 mol 共存せしめると、強酸触媒なしで過酸化水素によりエポキシ化が進行することを見出し、この方法は現在も Roam and Haas 社の in-situ performic process として工業的に利用されている。ついで Grensman²⁴⁾、村田²⁵⁾らは過酸化水素 1 mol に対し酢酸または過酸を 0.5 mol 以下、触媒として硫酸を 0.05 mol 以下の少量を用い温度 40 ないし 70°C で反応せしめるときには、エポキシ基の開環反応をほとんどおさえて高いオキシラン含量のエポキシ化油脂が得られることを明らかにした。これに続いて Schmitz^{26~28)}は触媒としてスルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂 (Amberlite IR-120, Dowex 50× など) を用いるとエポキシ基の開環が少く好収率でエポキシ化が行なわれることを報告している。これらの方法が代表的な in-situ 法として現在工業的に行なわれているが、この場合には前項の反応 [3] と

の四つの反応が同時に進行するので反応 [3] および [5] を充分すみやかに進行せしめ、かつ反応 [6] および [7] を如何に少なく保つかのポイントであり反応条件を適当に選ぶことによって過酸によるエポキシ化と同等の収率で反応 [5] を進行せしめることができる。最近のバッチ法の処法例を示すと²⁹⁾、

大豆油 (ヨウ素価 135)	1,000 g (エチレン結合 5.32 mol)
氷酢酸	160 g (2.66 mol)
スルホン酸型カチオン交換樹脂	11.2 g
n-ヘプタン	200 g

の割合で反応器に加えよく混合して温度 80°C に保つ。これに 398 g の 50% 過酸化水素 (5.85 mol) を 2 hr を要して徐々に添加し、さらに 4~5 hr, 80°C でかきまぜ

* わが国でも UCC 法は新日本窒素、BC 法はアデカアーガス化学によって企業化される計画が発表されている。

したがってこの場合はエポキシ-カルボキシル反応が選択的に起こる。これに対し内部エポキシドでは S_N2 型機構の反応 [12] はおこりにくく、第三アミン触媒の存在下においても S_N1 型反応が優勢である。そのため末端エポキシドでは塩基性触媒の添加によって、反応速度ならびに反応の選択性がいちじるしく変化するのに対して、内部エポキシドではこれらに本質的な変化を来さない。たとえば内部エポキシドとしてブチル-9,10-エポキシステアレートを用い、これと無水フタル酸との反応を温度 150°C で追跡し触媒 N-ジメチルベンジルアミンの添加量と

$$r = \frac{(\text{反応無水酸基当量}) - (\text{生成酸基当量})}{(\text{反応エポキシ基当量})}$$

で求められるジエステル化率 r との関係の求めると図 2

図 2 触媒量とジエステル化率
BES-無水フタル酸当量配合温度 150°C

のとおりになり、アミン触媒を多量添加したときも反応 [9] のエーテル化反応が伴っておきる⁴³⁾。内部エポキシドと無水酸との反応における第三アミンの作用は内部エポキシ基の自己反応ないし水酸基との反応を抑制し、そのためエーテル化反応 [9] が減少しジエステル化率が向上するがエポキシ-カルボキシル反応自体の促進効果は小さい。一方ルイス酸触媒は内部エポキシ基の S_N1 型反応を促進し顕著な触媒効果を示すがエーテル化反応 [9] が優勢でジエステル化率が低い。有機亜鉛またはコバルト化合物は内部エポキシ基-カルボキシル基の反応を促

進し、エーテル化反応を促進しないすぐれた触媒である。内部エポキシドのモデルとしてブチル-9,10-エポキシステアレート、末端エポキシドのモデルとしてフェニルグリシジルエーテルを用い、これらとメチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸との反応を温度 150°C で追跡し触媒の種類とジエステル化率との関係を求めると表 1 のごとくなる⁴⁶⁾。

表 1 触媒の種類とジエステル化率

エポキシド	触 媒	触 媒 添加量 mol%	ジエス テル 化 率
ブチル-9,10-エ ポキシステアレート	N-ジメチルベン ジルアミン	2.9	0.48
"	ピ リ ジ ン	2.9	0.81
"	オ ク チ ル 酸 亜 鉛	1.0	0.60
"	オ ク チ ル 酸 コ バ ル ト	1.0	0.52
"	オ ク チ ル 酸 セ リ ウ ム	1.0	0.53
"	オ ク チ ル 酸 マ ン ガ ン	1.0	0.44
"	四 塩 化 錫	1.0	0.19
フェニルグリシ ジエーテル	N-ジメチルベン ジルアミン	2.9	1.00
"	オ ク チ ル 酸 亜 鉛	1.0	0.85

内部エポキシドとカルボン酸との反応についても同様のことがいわれる。

3. 末端エポキシドと第一または第二アミンとの反応は S_N2 型機構ですみやかに進行するが、

内部エポキシドとアミンとの反応はきわめておそく無触媒では温度 150°C においても殆んど進行しない。これにアルコール、フェノールおよび酸などを添加すると反応は徐々に進行するが、この場合にはエポキシ-水酸基反応が副生する。

以上の内部エポキシ基の反応性に関する知見はエポキシ化油脂を硬化剤または触媒を用いて硬化せしめ樹脂化せんとするときに重要であるが、そのほかこれらの応用の面で重要なエポキシ基の反応について列挙すると、

4. アルコールまたはフェノールに水酸化アルカリを触媒として加えエチレンオキシドなどのエポキシドを反

ドと硬化剤との反応を同時に進行せしめることが困難でエポキシ化油脂の大部分が樹脂中に未反応で残り物性を低下させる結果になっていた。最近これらの反応性をよく理解した上で硬化条件を適当に選択することによりエポキシ化油脂より物性のかなりすぐれた合成樹脂が得られるようになった⁶⁰⁻⁶⁴⁾。以下にその主な方法を述べる。

i. 硬化剤の選択 内部エポキシ基はアミン類と反応しがたいのでエポキシ化油脂の硬化剤としては脂肪族および芳香族ポリアミンならびにポリアミド類は不適当で、カルボン酸または酸無水物が硬化剤として適している。酸とその無水物とを比較すると後者の方が硬化剤としてすぐれている。その理由は、

a. 無水酸の場合には反応式〔11〕によって生成する水酸基と無水酸基とが式〔10〕にしたがって反応するのでエポキシ基は二官能性基として反応することになるが、酸の場合は水酸基との反応がおそいためエポキシ基は一官能性基となる。またもしこの反応が進行すると水を副生するので硬化樹脂中に気泡が発生するなどの不利がある。

b. 遊離のカルボキシル基は反応式〔9〕のエーテル化反応を促進する作用を有するのでジエステル化率が下りエポキシドと硬化剤との反応が不十分になる。

c. 酸無水物の方が一般に融点が低くエポキシ化油脂に混合しやすい。

ただしエポキシド-酸無水物反応を式〔10〕にしたがって開始するため若干の遊離酸を含有するものの方が硬化速度の点で望ましい。エポキシ基含量が 5.45 meq/g のエポキシ化あまに油とヘキサクロルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸とを温度 150°C で加熱硬化せしめた樹脂の物性を図 3 に示す。

図 3 硬化剤配合比と物性
硬化剤：ヘキサクロルエンドメチレンテトラヒドロ
無水フタル酸、酸含量：14.6%，触媒：なし

以上は注型樹脂の場合であるが、乾式積層用または塗料用などとして溶剤系で使用されるときはカルボン酸硬化剤も用いられるが、特に無水マレイン酸のモノエステルとスチレンとの共重合物は一種の多価カルボン酸でその有機溶剤溶液にエポキシ化あまに油を加え紙に含浸せしめ乾燥、熱プレスにより表面硬度が大でかつ耐老化性のすぐれた二次曲げ加工の可能な化粧板を製造することができる。

ii. 触媒の選択 エポキシ化油脂をカルボン酸無水物で硬化するとき触媒の添加が行なわれるのが望ましい。この際の触媒には二種類の作用があり、

a. 第三アミンは内部エポキシ-カルボキシル反応の促進効果はあまり大きくないが、エポキシ-水酸基反応を抑制しジエステル化率を高める点で、エポキシ化油脂と硬化剤との反応率を向上せしめ、硬化樹脂の物性に良好な結果を与える。図 4 に N-ジメチルベンジルアミン 2.9 mol% を触媒として加えた場合のエポキシ化あまに油硬化樹脂の物性を示した。図 3 との比較により耐熱性がいちじるしく向上していることが示される。

図 4 硬化剤配合比と物性

硬化剤：ヘキサクロルエンドメチレンテトラヒドロ
無水フタル酸、酸含量：4.0%，触媒：N-ジメチル
ベンジルアミン 2.9 mol%

b. 亜鉛、コバルトなどの金属の脂肪酸塩は内部エポキシ-カルボキシル反応を促進するので触媒として有効であるが、この場合はエポキシ-水酸基反応もかなりおこるので硬化剤はエポキシ基に対し、その化学量論的配合割合の 60~80% の間になるように配合するのが望ましい。

エポキシ化油脂とアミン類との反応は前記のように無

触媒では進行しないが、レゾルシノールなどのフェノール類、三フツ化ホウ素などのルイス酸を触媒として添加し、温度150°C付近で硬化せしめることができる。またトリメトキシボロキシンは室温でエポキシ化油脂の自己重合を起させ硬化せしめることができる⁶⁵⁾。

iii. エポキシ化油脂の改良 硬化樹脂にあるていどの物性を期待するためにはエポキシ化油脂のエポキシ基含有量が高いことが必要である。図5および図6にエポキシ基含量3.83~5.45 meq/gのエポキシ化油脂の硬化樹脂の物性を示したが耐熱性、硬度、強度のいずれもエポキシ基含量の増加と共に向上する⁶²⁾。しかし天然の油脂はそのヨウ素価に限度があるのでエポキシ基含有量も自ら限界がある。硬化樹脂の物性をさらに改良するためにはつぎの如き方法がとられる。

図5 エポキシ化油脂-無水フタル酸硬化樹脂の加熱ひずみ温度ならびに熱間かたさ転移点の温度とかたさ

図6 エポキシ化油脂-無水フタル酸硬化樹脂の機械的強さ
(1) 引張強さ (2) 曲げ強さ

a. エポキシ脂肪酸の多価アルコールエステル 表2⁶⁵⁾に示すごとくペンタおよびジペンタエリスリトールエステルからの樹脂は物性が改善される。

b. 変成あまに油のエポキシ化物 表3⁶⁷⁾に示すごとくシクロペンタジエン化、スチレン化、アルキッド化などにより強度は増すが耐熱性は向上しない。

3. その他の用途 このほか、エポキシ化油脂は塗料用⁶⁸⁻⁷¹⁾、皮革油⁷²⁾、界面活性剤⁷³⁾などに应用されるがすでに紙数が尽きたので文献を引用するに止める。

表2 エポキシ脂肪酸エステル樹脂の物性

エポキシ脂肪酸	アルコール	分子当りのエポキシ基の数	熱変形温度 °C	引張強さ psi	伸び %	弾性係数 psi × 10 ⁻⁹
エポキシオレイン酸	グリコール	1.80	-29.0	30	9	5
"	グリセリン	2.82	-9.5	150	20	10
"	ペンタエリスリトール	3.91	13	1600	23	50
"	ジペンタエリスリトール	5.71	42	3500	4	130
エポキシリノール酸	メタノール	1.90	44	3700	7	130
"	グリコール	3.66	79	6200	7	170
"	グリセリン	5.52	88	6500	5	180
"	ペンタエリスリトール	7.15	91	4400	2	210
"	ジペンタエリスリトール	10.76	123	3500	2	260

硬化剤：無水フタル酸 触媒：ジメチルベンジルアミン 2.5%
硬化温度：150°C

表3 エポキシ化あまに油変成樹脂の物性

エポキシ原料	ロックウェル硬度, M	熱変形温度, °C	ガラス転移点, °C	曲げ強さ, kg/cm ²
あまに油	104	79	170	690
あまに油脂脂肪酸アルキッド I	90	46	93	720*
あまに油脂脂肪酸アルキッド II	95	51	101	840*
スチレン化あまに油 I	101	62	144	760
スチレン化あまに油 II	94	56	95	750
シクロペンタジエン化あまに油	105	77	148	750

註) あまに油脂脂肪酸アルキッド I はグリセリン 3mol, 脂肪酸 1.7mol, 無水フタル酸 1mol 配合のもの。II はグリセリン 3mol, 脂肪酸 1mol, 無水フタル酸 1.7mol 配合のもの。スチレン化あまに油のシクロペンタジエン含量は I が 21%, II が 33%, シクロペンタジエン化あまに油のシクロペンタジエン含量は 10% である。硬化条件は表2と同じ。

* 非破壊

(昭和39年12月23日受理)

文 献

- 1) D. Swern, *Chem. Revs.* **45** 1 (1949)
- 2) D. Swern, *Org. Reactions* **7** 378 (1953)
- 3) D. Swern, T.W. Findley et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **67** 412 (1945); **68** 1504 (1946); **69** 2439 (1947)
- 4) W.D. Niederhauser, *USP* 2,485,160 (1949); 2,556,145 (1951)
- 5) D. Swern, T.W. Findley, *USP* 2,569,502 (1951)
- 6) D.E. Terry, D.H. Wheeler, *USP* 2,458,484 (1949); 2,559,177 (1951)
- 7) F.R. Greenspan, R.J. Gall, *Ind. Eng. Chem.* **45** 2722 (1953)
- 8) D. Druessedow, C.F. Gibbs, *Modern Plastics* **30** 123 (1953)

- 9) E.J. Arlman, *J. Poly. Sci.* **12** 547 (1954)
- 10) 小方, 化学と工業 **15** 488 (1962)
- 11) 石井, 化学と工業 **15** 833 (1962); 有合化 **16** 712 (1958)
- 12) N. Prileschajew, *Ber.* **42** 4811 (1909); **59** 194 (1926)
- 13) J.M. Kolthoff, T.S. Lee, *J. Poly. Sci.* **2** 199 (1947)
- 14) D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 1692 (1947)
- 15) 須原, 油化学 **9** 607 (1960)
- 16) D. Swern, G.B. Dickel, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 1957 (1954)
- 17) D. Swern, W.E. Parker, *J. Org. Chem.* **22** 583 (1957)
- 18) B. Phillips, F.C. Frostick, P.S. Starcher, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5982 (1957)
- 19) J.A. John, *BP* 927,053 (1963)
- 20) T.P. Hilditch, *J. Chem. Soc.* **1926** 1828; **1927** 3106
- 21) 石井, 工化 **43** 600, 603, 712, 837, 841; **44** 507; **46** 772, 774, 776
- 22) D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **67** 1786 (1945)
- 23) F.P. Greenspan, *Ind. Eng. Chem.* **47** 148 (1955)
- 24) 村田, 肥後, 日本特許 昭 30-1070 (1955)
- 25) F.P. Greenspan, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 907 (1946)
- 26) W.R. Schmit, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **31** 363 (1954)
- 27) F.P. Greenspan, R.J. Gall, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **34** 161 (1957)
- 28) A.F. Chadwick, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **35** 355 (1958)
- 29) F.M.C. Corp, Becco Bulletin OR 71, Expendable Resin Epoxidation Process
- 30) Encyclopedia of Chemistry, Supplement 2, p. 325, Interscience Encyclopedia Inc. New York
- 31) C.W. Smith, G.B. Payne, *USP* 2,786,854 (1957)
- 32) E.M. Beavers, S.P. Rowland, *USP* 2,997,484 (1961)
- 33) W. Stein, *USP* 3,141,896 (1964)
- 34) G. Dieckelmann, *USP* 2,992,237 (1961)
- 35) G.B. Payne, P.H. Williams *J. Org. Chem.* **24** 54 (1959)
- 36) G.B. Payne, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6461 (1958); **81** 4901 (1959)
- 37) G.B. Payne, *J. Org. Chem.* **24** 2048 (1959); **26** 250, 651, 663 (1961)
- 38) R.E. Parker, *Chem. Revs.* **59** 737 (1959)
- 39) L. Schechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.* **48** 94 (1956); **48** 86 (1956); **49** 1107 (1957)
- 40) E.C. Dearborn, R.M. Fuoss, *Ind. Eng. Chem.* **45** 2715 (1953); *J. Poly. Sci.* **16** 201 (1955)
- 41) W. Fisch, W. Hofmann, *J. Poly. Sci.* **12** 497 (1954); *J. Appl. Chem.* 429 (1950)
- 42) R.F. Fischer, *Ind. Eng. Chem.* **52** 317 (1960); *J. Poly. Sci.* **44** 155 (1960)
- 43) 西村, 工化 **65** 2065 (1962)
- 44) 村井, 赤染, 工化 **62** 1004 (1959)
- 45) J.A. Crowder, A.C. Elm, *Ind. Eng. Chem.* **41** 1771 (1949)
- 46) 西村, 日化第15年会講演 (1962)
- 47) 石井, 工化 **61** 358, 1473 (1958); **63** 1387, 2177 (1960)
- 48) G.P. Speranza, W.J. Peppel, *J. Org. Chem.* **23** 1922 (1958)
- 49) H.P. Kaufmann, R. Schiekell, *Farbenchemiker* **5** Oktober 1 (1963)
- 50) P. Lee, H.B. Witnauer, *Ind. Eng. Chem.* **47** 2304 (1955)
- 51) J. Fath, *Modern Plastics* **1960** April 135
- 52) *Chem. and Eng. News.* **1961** July 24, p. 46
- 53) P.P. Hopf, B.D. Sully, *J. Poly. Sci.* **48** 367 (1960)
- 54) F.P. Greenspan, *Ind. Eng. Chem.* **50** 865 (1958)
- 55) D.E. Winkler, *Ind. Eng. Chem.* **50** 862 (1958)
- 56) R.M. Brice, *Ind. Eng. Chem.* **50** 868 (1958)
- 57) R. Van Clene, *Ind. Eng. Chem.* **50** 873 (1958)
- 58) E.T. Hensch, *Ind. Eng. Chem.* **50** 871 (1958)
- 59) H.A. Newey, *USP* 2,682,514 (1954)
- 60) L.L. Gelb, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **36** 283 (1959); **37** 81 (1960)
- 61) C.S. Ilardo, *Ind. Eng. Chem.* **52** 323 (1960)
- 62) 西村, 端, 強化プラスチック **8** 111 (1962)
- 63) 西村, 端, 日本特許 昭 38-1730, 11289, 11290, 14838, 14839, 20989
- 64) 仁木, 滝山, 日本特許 昭 39-5774
- 65) T.W. Findley, *USP* 3,006,936 (1961)
- 66) L.L. Gelb, W.C. Ault, *J. Chem. Eng. Data.* **5** 226 (1960)
- 67) 西村, ラバーダイジェスト **15** 17 (1963)
- 68) W.S. Port, *J. Appl. Poly. Sci.* **7** 281 (1963)
- 69) C.S. Nevin, B.F. Moser, *J. Appl. Poly. Sci.* **7** 1853 (1963)
- 70) H.W. Chatfield, *Paint Oil and Colour J.* **133** 398, 446, 522 (1958)
- 71) H.W. Chatfield, *Paint Manuf.* **27** 51 (1957)
- 72) R. Heyden, G. Dieckelmann, *USP* 2,822,235 (1958)
- 73) K.L. Johnson, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **41** 191 (1964)