

ジアリルフタレート成形材料の配合と諸特性

Studies on Properties and Compositions of Diallylphthalate Molding Compounds

西村 俊隆*
Toshitaka Nishimura

台 義雄*
Yoshio Dai

武藤 州輝*
Kuniteru Mutô

仲野 康雄*
Yasuo Nakano

内 容 梗 概

ジアリルフタレート成形材料の樹脂分に使用されるジアリルフタレートプリポリマー、モノマーの混合物について、各反応条件による硬化物のメチルエチルケトン不溶化率の測定、および示差熱分析による反応開始温度、発熱量の測定などを行ない、反応性について基本的な知見を得た。また、これらを基礎にして数種の成形材料を作成し硬化物の諸特性を調べた。

1. 緒 言

圧縮成形、トランスファ成形用熱硬化成形材料として従来フェノール、ユリヤ、メラミン、エポキシ、および不飽和ポリエステル樹脂を用いたパテ状プリミックス成形材料が使用されてきたが、最近、新たにジアリルフタレートのプリポリマーを利用した乾式のジアリルフタレート成形材料が注目されるようになった。DAP 成形材料は、高度の耐熱性、電気絶縁性、寸法安定性、良好な成形性をもつといわれ⁽¹⁻⁶⁾、特にアメリカ Food Machinery and Chemical Corp. (FMC) の Dapon を使用した Mesa Plastics Corp. 製の“Diall”はジアリルフタレート成形材料の特長を十分に発揮したすぐれた材料であることが認められてきた。しかし、これら輸入材料の最大の欠点である価格および、要求性能に対する即応性の点を考え、ジアリルフタレートプリポリマーの国産開始を機会にわれわれの使用目的に合致した成形材料を作成するため、ジアリルフタレートプリポリマーとモノマーの反応および、数種類の配合材について基礎的な実験を行なった。

2. ジアリルフタレートプリポリマー～モノマー混合物の硬化反応

ジアリルフタレート成形材料は、硬化反応の促進、コンパウンディングの容易性、および成形時の流動性を高めるため一般に、樹脂分は、プリポリマーとモノマーの混合物の形になっている。この混合物の反応については、斉木氏⁽⁷⁾らが、混合比、反応温度を変えて硬化時間を測定しており、柳原氏⁽⁸⁾らも硬化塗膜の振カンかたさ計によるガラス転移温度の硬化時間による変化を求めている。われわれは硬化触媒に第3ブチル・パーベンゾエートを使用し、プリポリマーとモノマーの混合比を変えて、それぞれの場合の反応開始温度、発熱量を示差熱分析により、また、120、140、160℃での硬化速度をMEK抽出による不溶化率の測定から検討した。

2.1 溶剤不溶化率測定による硬化反応の検討

2.1.1 試料の配合および硬化条件

第1表にプリポリマー、モノマー、硬化触媒の配合比率を、また第2表に硬化条件を示す。第1表の配合量はすべて重量部で示した。

2.1.2 試料の調整および測定方法

第1表の試料を、それぞれ試薬一級アセトンに完全溶解させたのち、室温で揮発分がまったくなくなるまで真空乾燥した。乾燥した試料を15φ×150mmの試験管に5gずつ採取し、第2表の各条件によってオイルバス中で反応させた。反応物は冷却してか

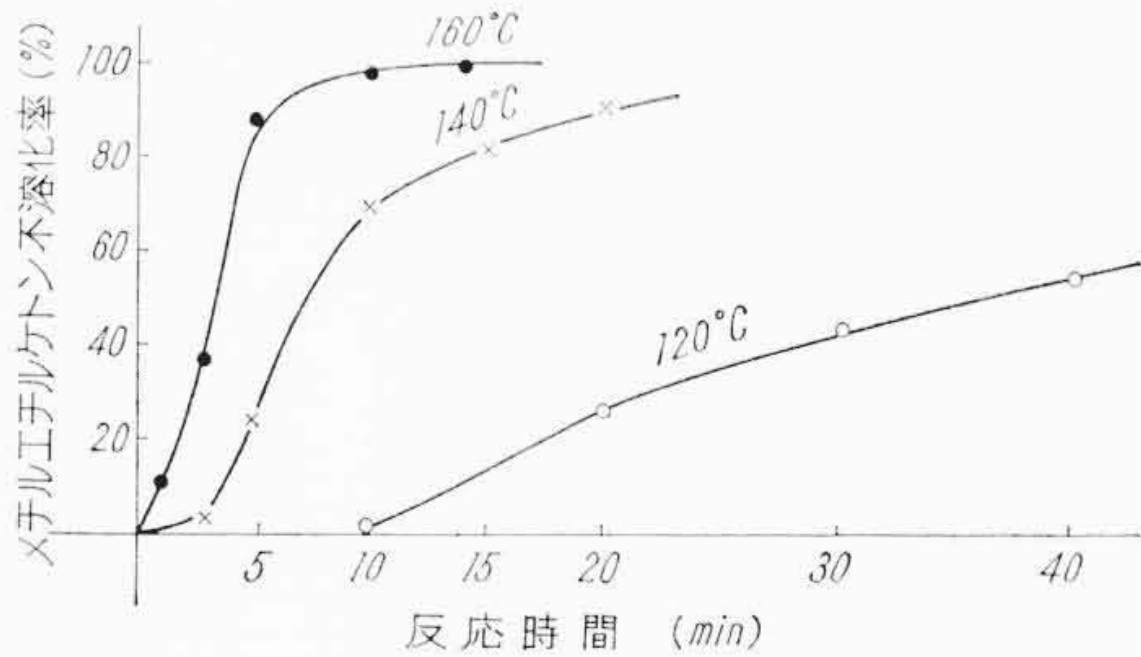
* 日立製作所下館工場

第1表 配 合

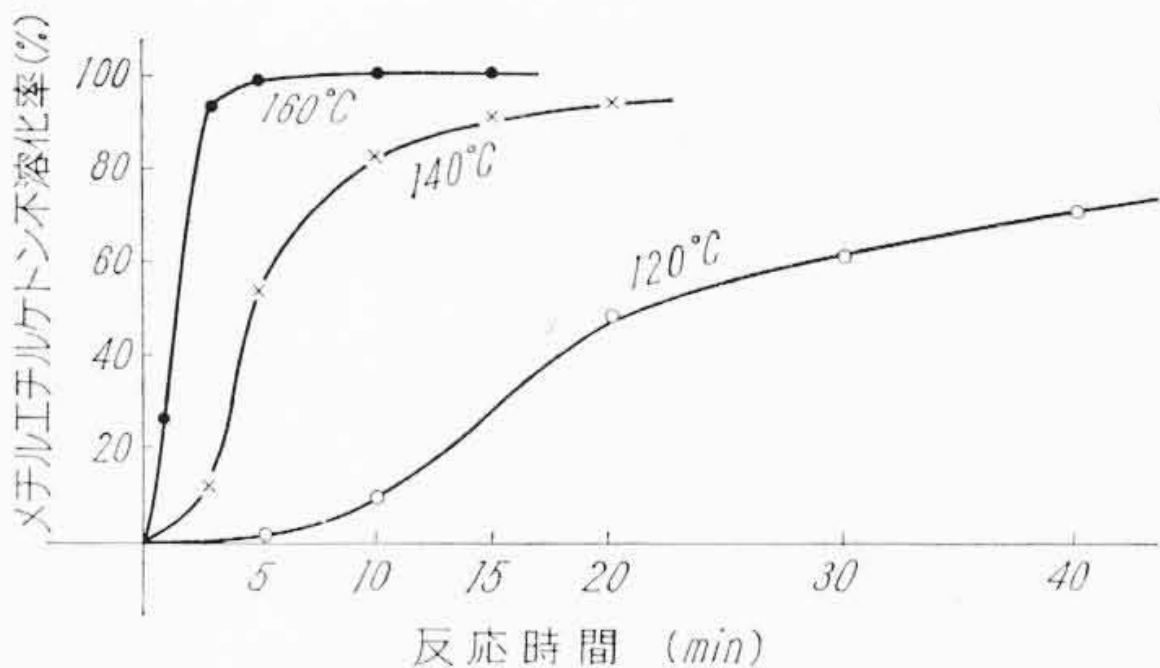
試 番	#1	#2	#3	#4	#5	#6
材 料 名						
ジ ア リ ル フ タ レ ー ト プ リ ポ リ マ ー	100	90	80	70	50	0
ジ ア リ ル フ タ レ ー ト モ ノ マ ー	0	10	20	30	50	100
第 3 ブ チ ル ・ パ ー ベ ン ズ エ ー ト	3	3	3	3	3	3

第2表 硬 化 条 件

反 応 温 度 (℃)	反 応 時 間 (min)
120	5, 10, 20, 30, 40
140	3, 5, 10, 15, 20
160	1, 3, 5, 10, 15



第1図 プリポリマー/モノマー=100/0



第2図 プリポリマー/モノマー=90/10

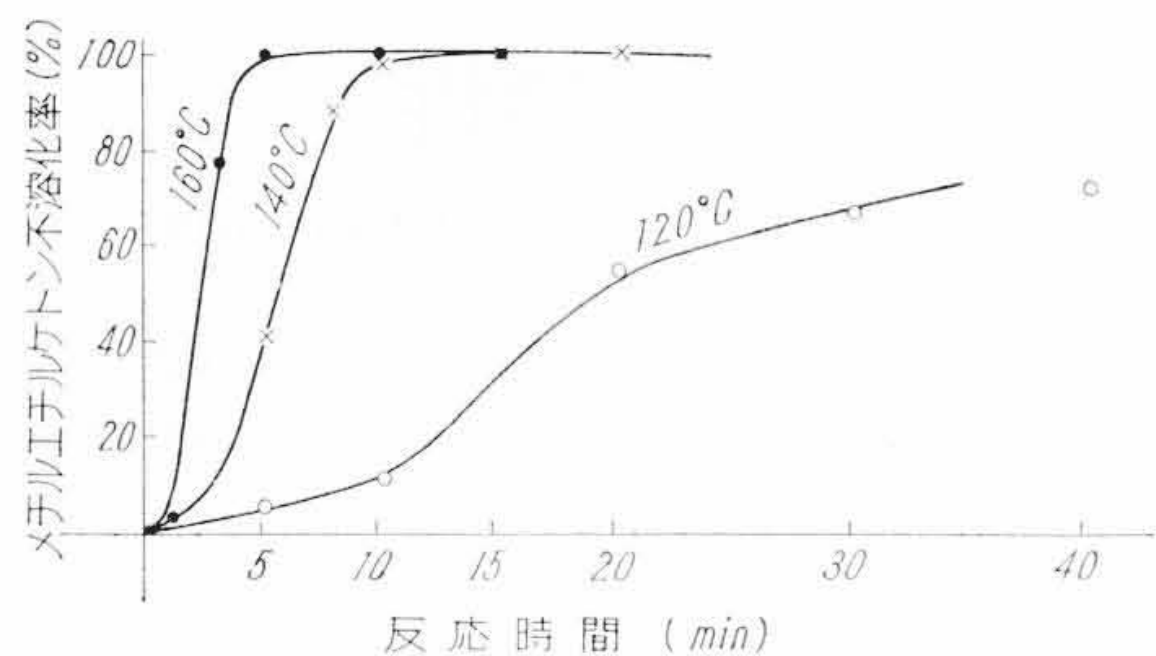
ら、試験管から取り出し乳鉢で粉碎した。粉末試料約3gを、あらかじめ乾燥処理した円筒濾紙中で精秤し、ソックスレー自動抽出器を使用してMEKで20時間熱抽出を行なった。残査は恒量になるまで真空乾燥を行ない不溶化率を求めた。

2.1.3 実験結果と考察

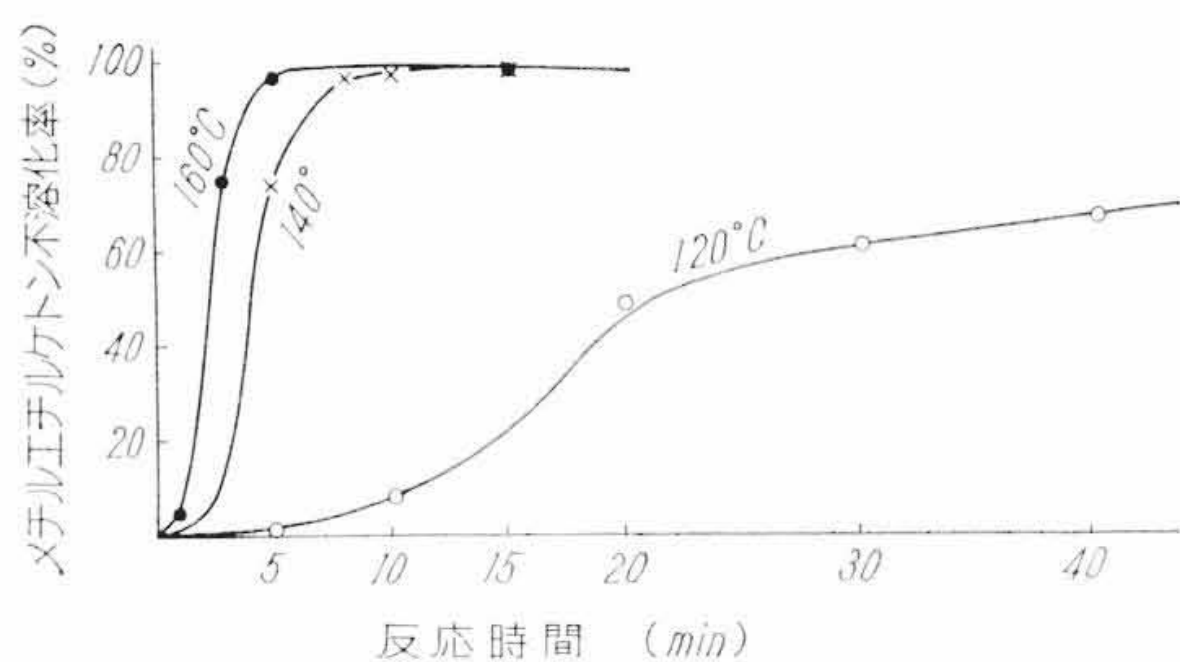
第1～6図にMEK不溶化率の測定結果を示す。

第1～6図から

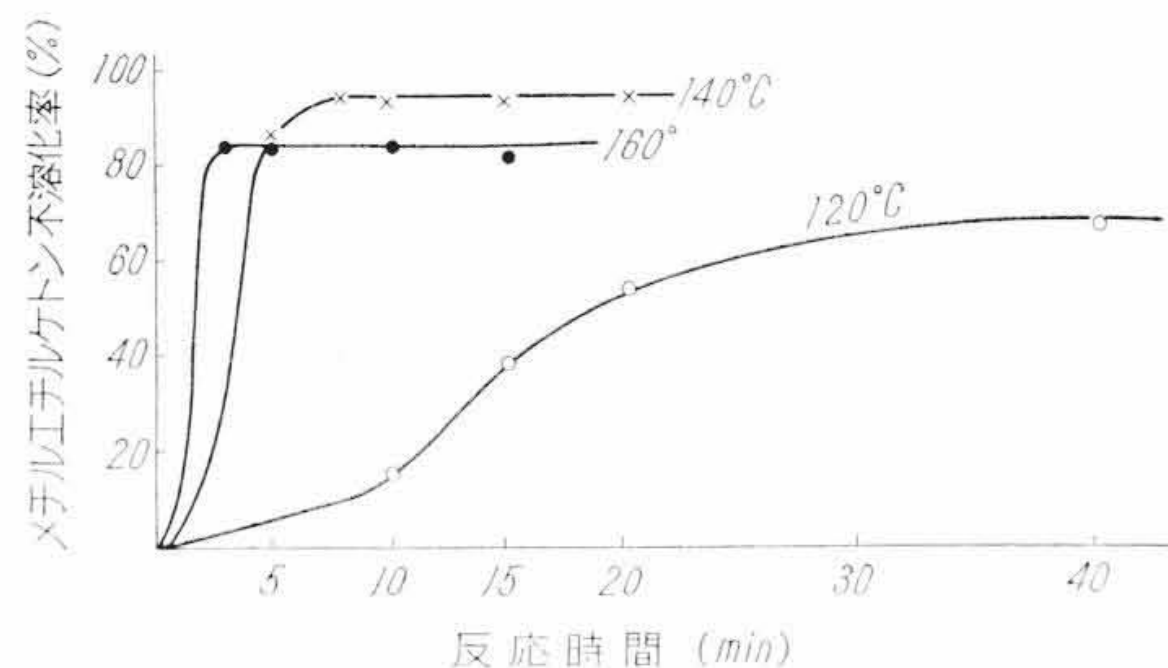
(1) プリポリマーとモノマーを主体とし、硬化触媒にTBPを



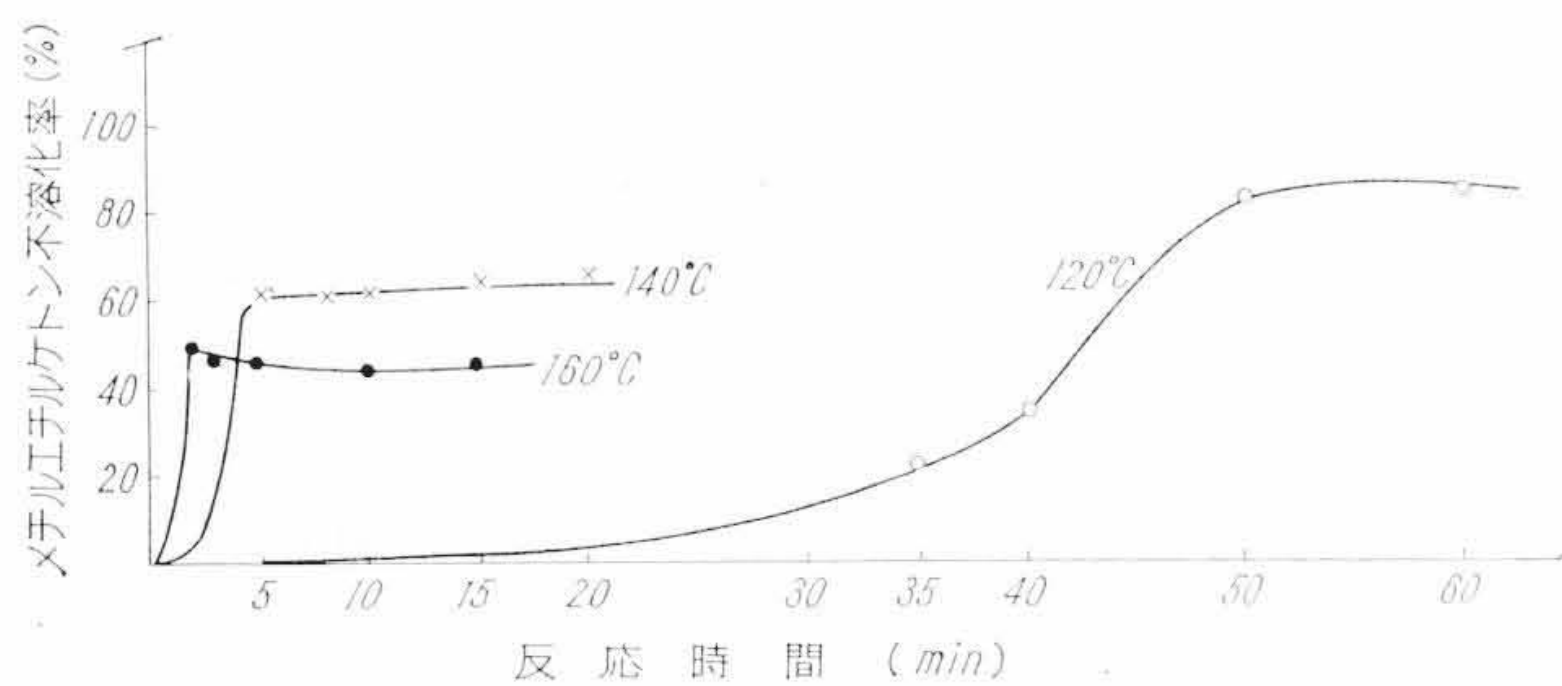
第3図 プリポリマー/モノマー=80/20



第4図 プリポリマー/モノマー=70/30



第5図 プリポリマー/モノマー=50/50



第6図 プリポリマー/モノマー=0/100

使用した成形材料では、硬化温度は140～150°Cが必要であろう。

(2) 成形材料として使用するには、プリポリマー/モノマー比が100/0～50/50の範囲が可能であるが、特に90/10～70/30付近がもっとも使用しやすい組成である。

(3) モノマー含有量が50%以上では、反応温度が高くなるにしたがってメチルエチルケトン不溶化率は低い値で一定値を示すようになる。これは反応系中で温度が上がるにしたがい、各種の停止反応の比率が増大し、メチルエチルケトンで抽出可能な低分子量の重合体が多く生成されるためと想像される。

(4) プリポリマーとモノマーの混合物で、モノマーの量が増すにしたがい、メチルエチルケトン不溶化率が100%となる時間、すなわち、硬化が完了する時間がわずかに短縮される傾向にある。この傾向は、斉木氏らの実験結果とよく一致するが、硬化時間そのものは、かなりの相違が認められる。これは判定方法および試料の厚みなどの差によるものと考えられる。メチルエチルケトン不溶化率が100%になるまでの時間を示す

第3表 メチルエチルケトン不溶化率による硬化時間の測定結果

プリポリマー/モノマー	100/0	90/10	80/20	70/30	50/50
反応温度					
120	*	*	*	*	*
140	>30	30	10	8	8
160	7	5**	5**	5**	***

* 60分以上

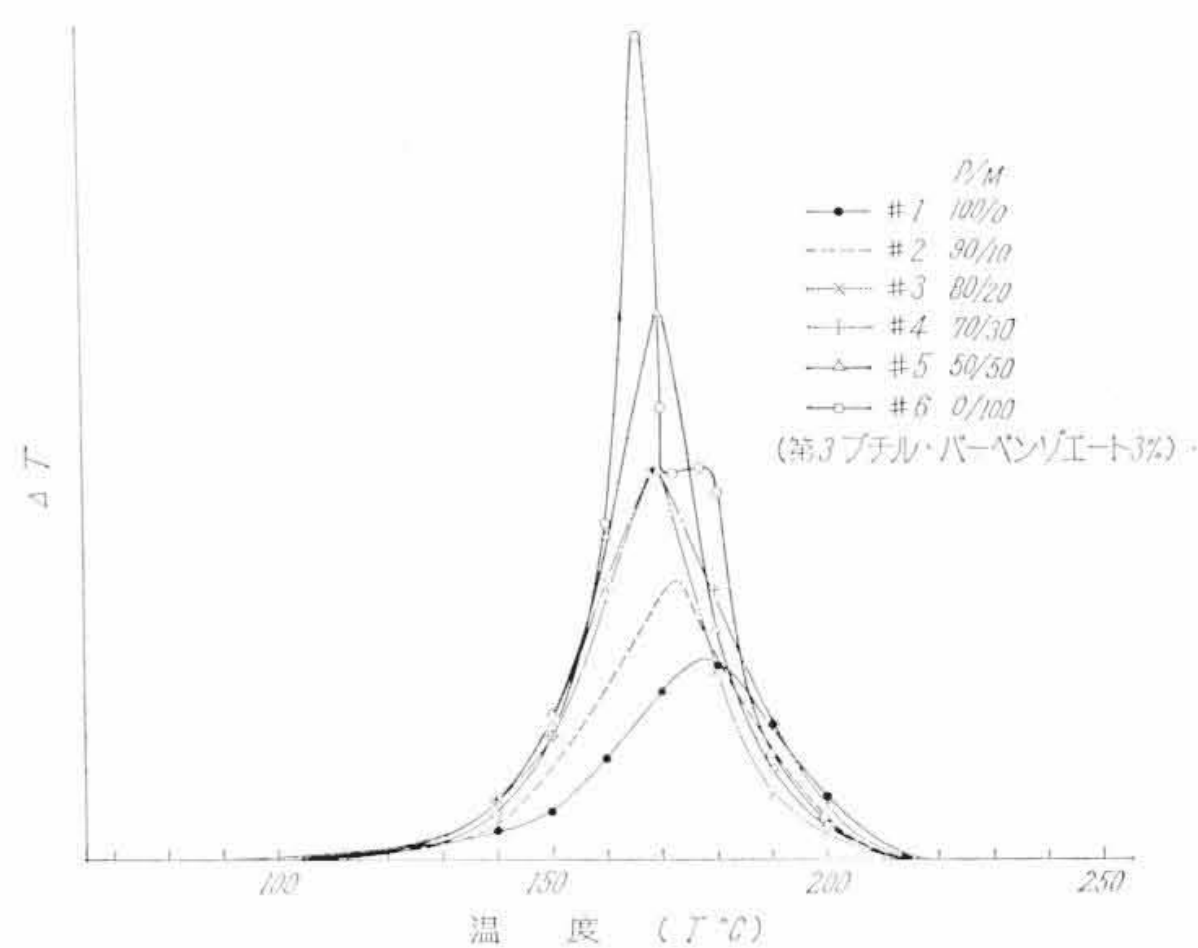
** 試料の昇温に要する最低時間と考えられる

*** 不溶化率は約85%以上にならない

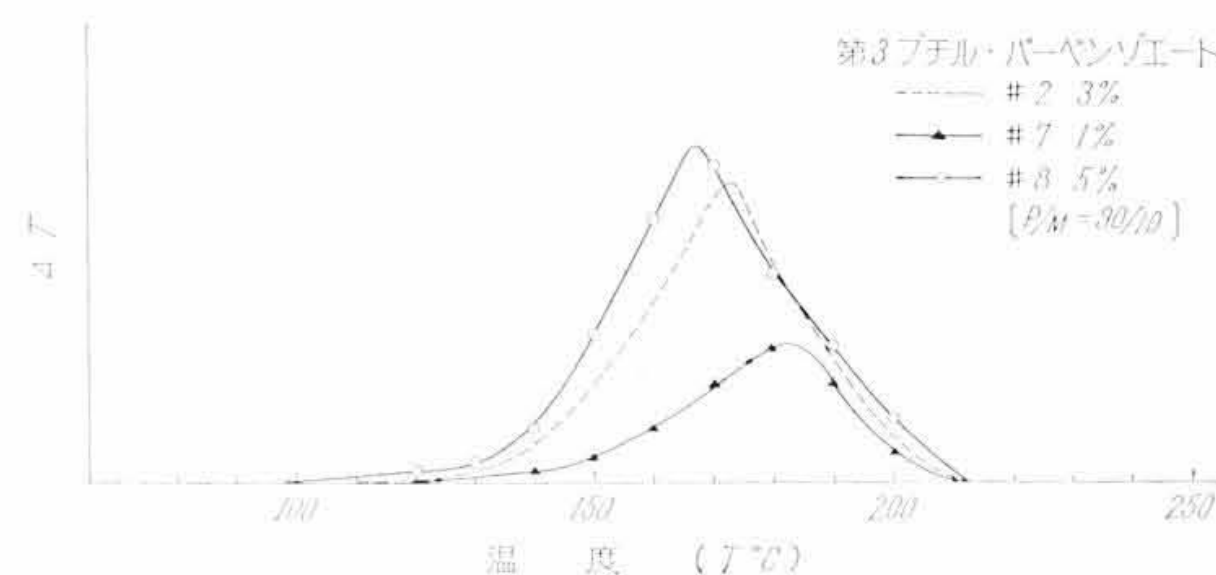
第4表 示差熱分析に用いた配合

試 番	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
材料名								
ジアリルフタレート	100	90	80	70	50	0	90	90
プリポリマー								
ジアリルフタレート	0	10	20	30	50	100	10	10
モノマー								
第3ブチル・パーベンゾエート	3	3	3	3	3	3	1	5

表中の配合量はすべて重量部で示した。



第7図 ジアリルフタレートプリポリマー、モノマー混合物のDTA曲線



第8図 第3ブチル・パーベンゾエート量を変化させた場合のDTA曲線

と第3表のようになる。

2.2 示差熱分析(DTA)法による硬化反応の検討

2.2.1 実験配合

前記の第1表に示した6種の配合のほかに、第3ブチル・パーベンゾエートの量を変えたものについても実験を行なった。

2.2.2 装置および測定条件

島津製作所製 DT-10 形示差分析装置を使用し、装置定数は、安息香酸の融熱から求めた。試料は、約0.15g、昇温速度は7°C/分とした。測定は各試料について3回ずつ行ない、発熱量はその平均値であらわした。

2.2.3 実験結果と考察

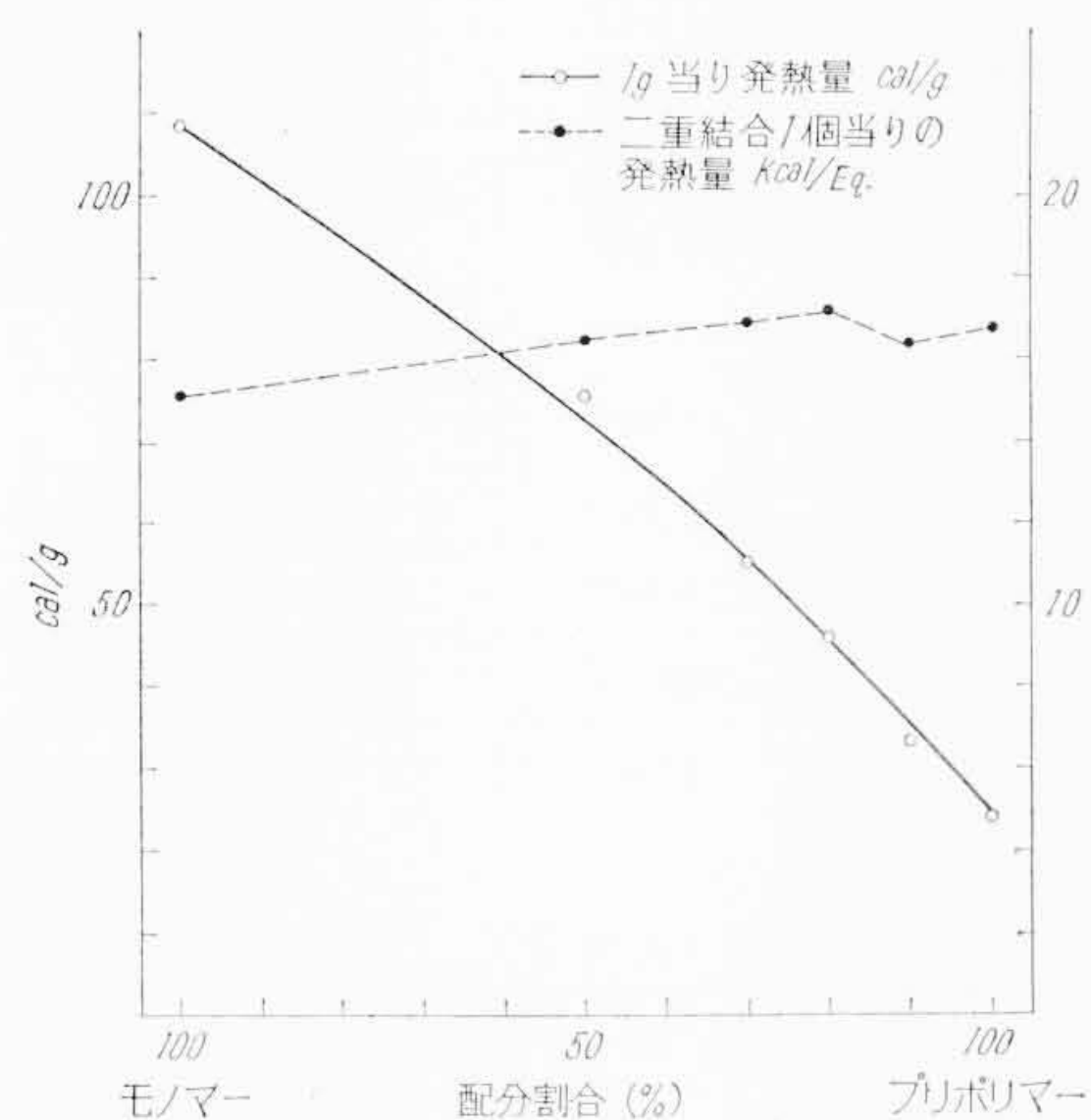
第7, 8図に各配合のDTA曲線の一例を、第9図にDTA曲線から求めた各配合の単位重量当たり、および不飽和結合の当量当たりについての重合反応熱を示した。

不飽和結合の当量は、モノマーおよびプリポリマーについて Bromide-Bromate 法で測定したヨウ素価(モノマー196, プリポ

第5表 DTA 曲線から得られたデータ

試 番	配 プリポリマー/モノマー 合	反応開始温度 (°C)	発熱最高温度 (°C)	発熱終了温度 (°C)	二重結合当量	比 熱 cal/g·deg	$\int Tdt$	Δt	重 合 反 応 熱	
									cal/g	kcal/Eq
1	第3ブチル・パーベンゾエート 100/0 3%	89	177	217	690	0.360	56	8.3	24.3	16.8
2	第3ブチル・パーベンゾエート 90/10 3%	103	173	215	490	0.374	75	8.4	33.4	16.4
3	第3ブチル・パーベンゾエート 80/20 3%	103	169	213	372	0.388	82	6.9	46.1	17.2
4	第3ブチル・パーベンゾエート 70/30 3%	107	170	214	307	0.402	87	6.6	55.0	16.9
5	第3ブチル・パーベンゾエート 50/50 3%	112	169	215	219	0.430	92	5.3	75.5	16.5
6	第3ブチル・パーベンゾエート 0/100 3%	112	{166 177}	213	130	0.500	102	4.7	108.4	14.1
7	第3ブチル・パーベンゾエート 90/10 1%	124	183	213	490	0.374	37	7.2	19.2	9.4
8	第3ブチル・パーベンゾエート 90/10 5%	100	167	212	490	0.374	68	6.9	36.8	18.1

注： 不飽和結合の当量は、ヨウ素価の測定から、また比熱は熱量計による測定から求めた。



第9図 ジアルルフタレートプリポリマー、モノマー混合物の重合反応熱

リマー 37) より計算した。

第5表は各配合の反応開始温度、発熱最高温度、発熱量などをまとめたものである。

DTA 曲線から不飽和結合の反応を調べた代表的な例は、Triallyl Cyanurate (TAC) について German, Clampitt 氏⁽⁹⁾らの報告である。Clampitt 氏らは、TAC の DTA 曲線のピークの面積から反応熱を求め、ビニル重合の反応熱の文献値と比較し、さらに、赤外吸収スペクトルの測定を併用して TAC の最初の二個の二重結合の反応、Triallyl isocyanurate への変態、最後の二重結合の反応を確認している。この実験から二重結合一個当たりの重合反応熱が文献値 18.5 kcal/mol と非常によく一致することも確認している。

ジアルルフタレートについて筆者らが行った実験（第9図参照）では、二重結合一個当たりの重合反応熱は文献値よりやや低い値となるが比較的良い近似を示している。プリポリマーとモノマーの各混合比ではほぼ一定値となることからプリポリマーの残留二重結合の反応熱はモノマーのそれとほとんど等しいものと考えられる。しかし第7図のモノマーの DTA 曲線には 177°C 付近に肩があり、これがプリポリマーの DTA 曲線のピーク温度と一致していることからプリポリマーの重合とモノマーの初期重合反応とは反応機構上区別して考えることが可能である。また、モノマーのみの反応は他のプリポリマー混合物と比べてやや低い発熱量を示している。これは前記の MEK 不溶化率測定結果と何らかの関連がありそうだが、いまのところ明確にはわからない。

開始反応温度は第5表からモノマーで 112°C、プリポリマーで 89°C、それらの混合物ではモノマーの量とともに高温側に移っているが、第7図からわかるように反応開始温度は正確につかみ難くむしろ 130~140°C のカーブの立ち上がりで区別すべきであろう。このカーブの立ち上がりから反応速度は前記 MEK 不溶化率の場合と同様にモノマー添加量が増すにしたがって大きくなっている。

以上は TBP が 3% の場合であるが、1% および 5% 加えた場合の DTA 曲線を見ると、触媒量の増加にしたがい反応開始温度、発熱最高温度が低下し、発熱量が増大する。特に発熱量は Clampitt 氏らの求めた 18.5 kcal/mol に非常に近い値となっている。

以上、溶剤抽出法による不溶化率の測定および示差熱分析法による反応温度、反応熱の測定結果を述べたが、実用的な意味は別として、これらの実験から硬化反応に及ぼすプリポリマーとモノマーの混合比率、反応温度などの影響について概略の知見をうることができた。

3. 成形材料

ジアルルフタレート成形材料は通常次の材料成分から成りたっている。

ジアルルフタレートプリポリマー
ジアルルフタレートモノマー
硬化触媒
内部離形剤
充てん材
顔料

モノマーはプリポリマーに対して 50% 以内では硬化を促進するとともに成形時の流動性を調節することができる。一般にプリポリマー/モノマーの比は 90/10 ぐらいが標準であるといわれているが⁽¹⁰⁾、筆者らの MEK 不溶化率の測定からも 90/10~70/30 付近が使用しやすい組成であることがわかる。しかし、モノマー量が多くなるにしたがって成形時の収縮率が大きくなるため用途によって使い分けをすることが必要であろう。成形材料を作る方法としては一般によく用いられるものに、湿式法、乾式法の二つがあるが、筆者らは溶剤を用いた湿式法を採用し、MEK 不溶化率に用いた #2 の樹脂、触媒組成を使用して充てん基材を変えた場合の成形材料の諸物性を調べた。

3.1 成形条件および試験方法

テストピースの成形条件は第6表のとおりである。

試験方法はすべて JIS K-6911 熱硬化性プラスチック一般試験法にしたがって行なった。

第 6 表 成 形 条 件	
項 目	条 件
プレ ス 容 量	37トン圧縮成形用プレス
熱 盤 温 度	上, 下とも 220±5℃
材 料 充 て ん 金 型 温 度	120±5℃
テ ス ト ピ ー ス 取 出 し 金 型 温 度	150~155℃
テ ス ト ピ ー ス 発 熱 温 度	約 170℃
成 形 圧 力	150~180 kg/mm ²
加 圧 時 間	約 5 分

3.2 試 験 結 果

第 7, 8 表に試験結果を示す。また、同一試験方法で試験したジアリルフタレート、エポキシ、フェノール、および不飽和ポリエステル樹脂を使用したプリミックス、各熱硬化性成形材料の諸特性を第 9 表に示す。

第 7, 8 表からガラス繊維チョップを使用したものは、曲げ強さ、衝撃強さの点でいずれも良好な値を期待しうるが、繊維がかたく流動性も悪いため、成形品に集中的に繊維の密な部分と粗な部分ができやすく、この境界付近に収縮むらに似た凹凸が生ずる。この凹凸は、ガラス繊維の長さが短くなるにしたがって小さくなるが完全

第 7 表 各種充てん基材によるジアリルフタレート成形材料の諸特性 (その 1)

測 定 項 目		充 て ん 基 材	ガ ラ ス 繊 維 チ ョ ッ プ (1/2 インチ 長 さ)						
			高純度シリカ	炭 カ ル	ガラス繊維粉	ク レ ー	焼成カオリン	硫酸バリウム	アスベスト粉
曲 げ 強 さ (kg/mm ²)			10.9	13.9	13.5	7.9	10.3	11.3	11.4
衝 撃 強 さ (kg-cm/cm ²)			20.8	>30	>30	19.3	25.3	>30	>30
ロ ッ ク ウ ェ ル か た さ (M)			111	107	108	107	109	114	110
比 重 (25/25)			1.75	1.82	1.80	1.82	1.78	1.94	1.81
絶 縁 抵 抗 (Ω)	常 態		5.9×10 ¹³	1.2×10 ¹⁴	4 ×10 ¹⁴	—	9.9×10 ¹³	7 ×10 ¹³	3.5×10 ¹⁰
	2 h Boil		8 ×10 ⁸	8.9×10 ¹³	6.1×10 ¹³	—	2.9×10 ¹³	6.3×10 ¹²	6 ×10 ⁸
表 面 抵 抗 率 (Ω)	常 態		9.7×10 ¹⁴	2.5×10 ¹⁵	3.8×10 ¹⁴	—	9.4×10 ¹⁴	1.1×10 ¹⁴	2.9×10 ¹³
	2 h Boil		1 ×10 ⁹	8.3×10 ¹³	1.1×10 ¹⁴	—	1.4×10 ¹⁰	1.4×10 ¹³	10 ⁹ <
体 積 抵 抗 率 (Ω-cm)	常 態		2.4×10 ¹⁴	2.5×10 ¹⁵	1.4×10 ¹⁵	—	7.2×10 ¹⁵	8.2×10 ¹⁴	8.5×10 ¹¹
	2 h Boil		1.3×10 ¹³	3.2×10 ¹⁴	5.3×10 ¹³	—	3.5×10 ¹³	2.7×10 ¹²	1.4×10 ¹⁰
耐 ア ー ク 秒 数			136	126	130	—	128	—	—
耐 電 圧 (kV/mm)			14.2	15.7	16.8	—	17.0	—	—

第 8 表 各種充てん基材によるジアリルフタレート成形材料の諸特性 (その 2)

測 定 項 目		充 て ん 基 材									
		高 純 度 シ リ カ 粉									
		ガ ラ ス 繊 維 チ ョ ッ プ							テ ト ロ ン 繊 維 チ ョ ッ プ		
		繊維長さ (インチ)							添加量 (%)		
		1/2	1/2	1/2	1/2	1/4	1	2	1/2	1/2	1/2
		10	20	30	50	30	30	30	10	20	30
曲 げ 強 さ (kg/mm ²)		6.5	8.2	10.9	9.7	6.3	7.3	9.8	4.8	5.4	5.7
衝 撃 強 さ (kg-cm/cm ²)		10.7	18.4	20.8	29.5	21.7	19.5	18.0	28.5	>30	>30
ロ ッ ク ウ ェ ル た か さ (M)		109	110	111	111	107	113	107	107	106	105
比 重 (25/25)		—	—	1.75	—	1.75	1.75	1.75	1.52	1.51	1.52

第 9 表 各種熱硬化性成形材料の特性

測 定 項 目		ジ ア リ ル フ タ レ ー ト					エ ポ キ シ		不飽和ポリエステル プリミックス		フェノール 最 高 級 電気絶縁用	
		試 作 品			Mesa 製 51-60	A 社 製			CG-60C	CG-62C		
充 て ん 基 材		ガラス繊維 無機質粉末	テトロン繊維 無機質粉末	テトロン繊維 無機質粉末	アスベスト	アスベスト	ガラス繊維	一 般 用	耐 衝 撃 用	ガラス繊維 無機質粉末	ガラス繊維 無機質粉末	植物質粉末
形 状		フ レ ー ク	フ レ ー ク	粉 末	粉 末	粉 末	フ レ ー ク	粉 末	粉 末	パ テ 状	パ テ 状	粉 末
曲 げ 強 さ (kg/mm ²)		10.1~13.9	5~6	4.3~6.3	4.4	5.6	9.4	6.1	9.5	8~12	5~7	7~9
衝 撃 強 さ(kg-cm/cm ²)		>30	>30	5.1~6.7	2.3~3.6	2.2	11.0	1.7	6.6	20~25	15~20	3~5
ロ ッ ク ウ ェ ル か た さ (M)		110	106	107	100	91	110	89	91	110	110	—
成形収縮率 (インチ/インチ)		0.0012 ~0.0021	—	0.003 ~0.005	0.006 ~0.007	0.006 ~0.007	0.0015	0.0065	0.0065	0.01	0.01	0.005 ~0.008
耐 熱 性		250℃/2 時 間変化なし	250℃/2 時 間変化なし	250℃/2 時 間変化なし	250℃/2 時 間変化なし	250℃/2 時 間変化なし	250℃/2 時 間変化なし	180℃/2 時 間変化なし	180℃/2 時 間変化なし	250℃/2 時 間変化なし	250℃/2 時 間変化なし	150℃/2 時 間変化なし
比 重 (25/25)		1.82	1.52	1.69	1.70	1.69	1.68	1.93	1.68	2.3	2.2	1.3
絶 縁 抵 抗 (Ω)	常 態	>10 ¹⁴	—	>10 ¹⁴	1.5×10 ¹¹	6.6×10 ¹²	>10 ¹⁴	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³	5.5×10 ¹¹ ~10 ¹²
	2 h Boil	8.9×10 ¹³	—	4×10 ¹¹	5.6×10 ⁷	1.1×10 ¹¹	—	2.5×10 ¹⁰	1 ×10 ¹⁰	5×10 ¹⁰	6 ×10 ⁹	1.5×10 ¹⁰
	100℃	—	—	7×10 ¹²	—	—	—	1.2×10 ¹²	4 ×10 ¹¹	7×10 ¹⁰	4 ×10 ¹⁰	—
	150℃	—	—	3×10 ¹¹	—	—	—	8 ×10 ¹⁰	4.5×10 ⁹	5×10 ⁹	9.5×10 ⁸	—
表 面 抵 抗 率 (Ω)		2.5×10 ¹⁵	—	>10 ¹⁴	1.2×10 ¹⁴	1.2×10 ¹⁴	—	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	10 ¹¹ ~10 ¹³
体 積 抵 抗 率 (Ωcm)		8.3×10 ¹⁵	—	>10 ¹⁴	4.1×10 ¹³	4.1×10 ¹³	>10 ¹⁴	9 ×10 ¹³	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	10 ¹¹ ~10 ¹³
耐 電 圧 (kV/mm)		15.7	—	16.0	—	—	13.0	26.0	18.5	15.0	15.0	13.0
耐アーク秒数		126	—	147	172	140	130	180	—	185	180	2~3

になくすことは困難なようである。したがって従来のフェノール、ユリヤなどのように表面平滑度のある成形品は期待でき難い。しかし、テトロン繊維を使用したものでは材料が非常にやわらかで取り扱いやすく、光沢のある表面の平滑な成形品ができる。また衝撃強さが非常に高くガラス繊維を使用したものの2倍は期待できるのではないかと考えられる。曲げ強さでは逆に低い値を示している。これは無処理のテトロン繊維を使用しているからであろう。積層板などで使用されているテトロンクロスでは、ウレタン樹脂処理を行なって効果をあげているが、現在国内ではチョップ状のものでこれら樹脂処理をしたものは市販品がない。

また第9表からジアリルフタレート成形材料は機械的にも電気的にも他の熱硬化性成形材料に比較して良好な結果を示している。現状では価格的に多少の難点はあるが、成形品の寸法安定性がきわめてよいこと⁽¹⁾、耐薬品性がすぐれていること、耐熱性がよいこと、着色が自由でありいかなる色調（パステル調）にも着色できることなどの性質もあわせて今後、重電機工業、エレクトロニクス、その他への生長が期待される。一部ではエポキシ成形材料にかわるものとして使用されはじめていると聞いている。

4. 結 言

以上、ジアリルフタレートプリポリマーとモノマーの反応、各種充てん基材によるジアリルフタレート成形材料の諸特性、他の熱硬化性成形材料との特性比較実験を行なった結果を要約すると次のとおりである。

- (1) プリポリマー、モノマーの混合物の硬化反応を溶剤不溶化率から検討した結果、硬化触媒に TBP を使用する場合、硬化温度は 140~150℃ が必要である。また、速かに十分な硬化をさせるためにはプリポリマー/モノマー比が 90/10~70/30 の範囲がよい。
- (2) モノマー量が 50% 以上では反応温度を高くするにしたがって MEK 不溶化率は低い値で一定値を示すようになり、それ以

上増加しない。すなわち MEK で抽出可能な低分子量重合体が多く生成されるようになる。

(3) 示差熱分析の結果、プリポリマーはモノマーより高めの温度で反応すること、およびそれぞれの不飽和結合の重合反応熱はほぼ等しいことがわかった。

(4) モノマーの DTA 曲線には 177℃ 付近に肩があり、これがプリポリマーの DTA 曲線のピークの温度と一致することから、モノマーの初期重合反応とプリポリマーの重合反応とは、反応機構上区別すべきであろう。

(5) 成形材料で、ガラス繊維を使用したものは、機械強度は良好であるが、成形品の表面に収縮むらに似た凹凸ができる。

(6) テトロン繊維を使用したものは、曲げ強さの点でガラス繊維使用品より劣るが、衝撃強さおよび成形品の外観はきわめて良好である。

(7) ジアリルフタレート成形材料は他の熱硬化性成形材料に比べてあらゆる点で良好な特性をもっているため今後の生長が大いに期待される。

終わりに本実験に行なうにあたり種々便宜をはかっていただいた大阪曹達株式会社の関係者に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) J. Chottiner: Materials in Design Engineering., 55, No. 2, 88 (1962)
- (2) 入見: プラスチックス, 13, No. 5, 22 (1962)
- (3) 穴山: プラスチックス, 13, No. 5, 34 (1962)
- (4) 本間: プラスチックス, 13, No. 5, 55 (1962)
- (5) 伊藤: プラスチックス, 13, No. 6, 57 (1962)
- (6) Mesa Plastico Co.: Technical data
- (7) 斉木, 吉川: 日立評論 44, 1798 (昭 37-11)
- (8) 小花, 柳原: プラスチックス, 13, No. 5, 41 (1962)
- (9) D. E. German, B. H. Clampitt, J. R. Galli: J. Polymer. Sci., 27, 515 (1958)
- (10) Plastics Technolgy., 5, 38, May. 1959. "Molding of Diallyl Phthalate Compounds"

特 許 の 紹 介

最 近 登 録 さ れ た 日 立 製 作 所 の 特 許

(122 頁より続く)

特許番号	名 称	氏 名	登録年月日	特許番号	名 称	氏 名	登録年月日
291293	コ ン デ ン サ 電 動 機	園 山 裕	37. 1. 13	291313	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	37. 1. 13
291294	直 流 電 動 機 の 逆 転 制 御 装 置	斎 藤 仁 志	"	291314	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"
291272	周 波 数 弁 別 方 式	増 村 逸 夫	"	291315	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"
291273	カ ウ ン タ の 読 出 し 方 式	建 脇 勉 雄	"	291316	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"
291317	塗 装 装 置	三 浦 武 雄	"	293346	復 水 器 過 冷 却 直 読 装 置	石 橋 英 一	37. 2. 7
		川 崎 淳 一	"	293364	無 接 点 式 制 限 開 閉 器	浜 島 甫	"
291274	傍 熱 形 陰 極 用 加 熱 織 条	西 安 斎 静 男	"	293382	離 詰 形 電 動 ボ ン プ	菅 原 忍 郎	"
		芳 賀 太 正	"	293358	電 気 機 器 端 子 部 の モ ー ル ド 絶 縁 法	宮 沢 寿 郎	"
		千 秋 英 一	"			森 田 健 太郎	"
		真 羽 初 雄	"	293365	試 験 用 変 圧 器	栗 田 次 夫	"
291271	シ ュ リ ー レ ン 法 光 学 装 置	島 史 郎	"	293370	変 圧 器 コ ン サ ベ ー タ	浅 野 林 次	"
291277	流 量 測 定 装 置	小 沢 昇 昇	"	293371	変 圧 器 コ ン サ ベ ー タ	伊 藤 武 夫	"
291288	ト ラ ン ジ ス タ ー 形 直 流 電 圧 変 換 装 置	小 安 重 樹	"			外 山 友 久	"
291280	空 乾 性 不 飽 和 ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 製 造 方 法	小 安 重 樹	"	293372	試 験 変 圧 器 の 温 度 試 験 装 置	外 山 友 久	"
		宮 古 賀 真 男	"			外 山 友 久	"
291305	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"	293372	試 験 変 圧 器 の 温 度 試 験 装 置	浜 野 正 一	"
291306	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"	293379	磁 気 増 幅 器	真 流 和 徳	"
291307	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"	293381	負 荷 時 電 圧 調 整 装 置	杉 本 光 昭	"
291308	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"			桜 西 義 喜	"
291309	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"	292623	非 直 線 抵 抗 装 置	山 名 順 主	37. 2. I
291310	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"	292626	車 体 の 懸 架 装 置	山 名 順 主	"
291311	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"			永 弘 太 正	"
291312	鍮 接 用 フ ラ ッ ク ス	藤 間 孝 義	"	292628	デ ィ ー ゼ ル 機 関 車 の 制 御 装 置	小 橋 俊 彦	"
						竹 田 正 明	"
						楠 瀬 正 明	"

(133 頁へ続く)