資 料

水溶性塗料とその塗装法

UDC
667.647/35.5/33.62.062.11

Water thinnable paint and its applications

矢 柴 俊 雄*
YASHIBA Toshio

1. 水溶性塗料の分類

水溶性塗料という名称は、アルキド樹脂塗料とか、塩化ビニル樹脂塗料とかいったビヒクルの樹脂によって分類した名称ではないので、対象樹脂の種類も多く、結局画一に論ずることがむずかしい。したがってここでは工業用の水溶性焼付け塗料のことに限定し、なおその中でも次に述べる水溶液形について主として取り扱って行くことにしたい。さてこの水溶性焼付け塗料を分類すると次のようになる。

- (a) 水溶液形 (例) メラミンアルキド系
フェノールアルキド系
メラミンアクリル系
マレイン化油系
等
- (b) エマルション形 (例) スチレンブタジエン系
アルキド系
酢酸ビニル系 等
- (c) 水溶液エマルション混合形
(例) エポンメラミン系

水溶液エマルション混合形は、水溶液形のメラミン樹脂とエポンエステルのエマルションを混合したようなものを指している。エマルションは、一般に安定性が劣るので、また特に、このように両者混合したものはなおその懸念が大きく、共に余り実用には供されていない。したがって現在のところでは、実用されている大部分は水溶液形であると思って間違いない。初期においては、エマルション形も相当に——日本ではなく、アメリカで——使われていたようであるが、その後水溶液形の樹脂の性能が大幅に向上したためであろう。エマルションの欠点はどのようなものかというところ——

(1) エマルション樹脂液は、水溶性樹脂液に比べると、安定性が悪く、凍結したり、少し高い熱がかかったり、表面処理液がわずかに混入したり、pH が一寸変化したりすることによって、ゲル化したり、相当の粘度変化を引起こしたりする。水溶性樹脂液では、たとえ pH の変化でゲル化しても、pH を調整すれば可逆的に元に戻るし、冷熱安定性のすぐれたものが可能である。

(2) エマルション樹脂液には、乳化のための活性剤が入っているため、アワ立ちが必然的に多い。

(3) エマルションでは、顔料は初め水層にあるが、乾燥過程で次第に樹脂層に移行するわけであるが、この過程のために、光沢ある塗膜が得られにくい。

(4) エマルションは、水の蒸発に伴い、樹脂粒子が凝集し塗膜を形成する。したがって表面より乾燥が始まり、焼付ける場合、この表面の乾燥のためにふくれ上って素地からハガレる傾向がある。

(5) エマルションは、その樹脂液の性質上、微視的に不連続な塗膜になり、ピンホールを生じやすく、その点から耐食性などに欠陥を示すことがある。

(6) エマルションには乳化剤、保護コロイド、顔料湿潤剤などが必然的に入ることになるので、これが塗膜中に残って耐水性を劣化させることがある。

しかし次のような水溶液形にまさる利点もある。

(1) 表面張力が小さく、被塗物を良くぬらす利点がある。

(2) 水溶液形に比べて、高分子の樹脂が使用できるので、耐薬品性の良い塗料ができる。

(3) 一般にコンシステンシーの関係から、dipping の場合など、タレ切れが良いことがある。

したがって一長一短があり、その選択のポイントは主として安定性に掛っているといえる。

2. 水溶性塗料の特長と欠点

昭 39.11.18 受理

* 神東塗料株式会社

東京都江東区深川木場 3-13

すでに衆知のことと思うが、一応例挙しておく、

- (1) 火災の危険性がないこと。
- (2) 有毒性、爆発性の溶剤がほとんど含有しないこと。
- (3) 溶剤形に比べて次のような点で経済的である。
 - (a) 希釈用のシンナーを必要としない。
 - (b) 塗装用具の洗浄が容易である。
 - (c) 水系の前処理の場合、完全な水切乾燥を必要としない。
 - (d) 直火式熱風炉で良く、循環熱風の5%程度の排気で良い。
 - (e) 火災保険料が割安である。

欠点としては次のような点がある。

- (1) 焼付け温度が溶剤形に比べて 20°C 前後高くなる。
- (2) 表面張力が大きいので、塗装前処理、殊に脱脂を溶剤形よりも十分に行なうことが必要である。
- (3) 溶剤形では選択できる溶剤の範囲が広いので、色々な作業条件にマッチさせることが容易であるが、水溶性塗料ではその範囲が狭い。
- (4) 水は蒸発潜熱が高く、沸点は割合に低いので、急激な加熱を行なうと沸騰してワキを生ずる。

3. 水溶性の機構

樹脂を水溶性にするには、いくつかの方法があり、これを次に示すが、焼付け硬化後は耐水性の塗膜を形成しなければならぬので、その点が考慮されなければならぬ。

- (a) 酸基をアミン塩とし、水溶性にする場合。

(例、アルキド樹脂)

- (b) メチロール化して（あるいはさらにメチルエーテル化して）水溶性にする場合。

(例、フェノール樹脂、アミノ樹脂)

- (1) フェノール樹脂

- (2) アミノ樹脂

4. 各種水溶性樹脂

次に各種の水溶性樹脂について述べると

- (1) アルキド樹脂、マレイン化油

水溶性ビヒクルで以前から知られていたものに、マレイン化油があるが、これは油と無水マレイン酸を 200°C 位で反応させると生成する。その機構は、油中の共役二重結合と無水マレイン酸との、いわゆる Diels-Alder 反応によるもので、共役二重結合のない油でもこの反応が起こるのは、共役化を伴った反応であろうといわれている^{4,5}。さてこのマレイン化油はマレイン酸の2個のカルボキシル基が、そのまま残っているの、これをアンモニアやアミンで塩にすれば水溶性のマレイン化油が得られ、マレイン酸の量が少ない時は、完全な水溶性にならずエマルションになる。水溶性塗料の始まりはこのマレイン化油であったが、性能は当然期待できず、次第にアルキド樹脂の水溶性化が行なわれるようになった^{11,12,13,14,15}。アルキドとしては普通の中短油アルキドで、これを酸価の高い 50~100 のところで反応を止め、アンモニアまたはアミンで水溶性とした。アルキド樹脂単独では、硬化不十分であるので、一般には水溶性のアミノ樹脂やフェノール樹脂と組合せて使用する。アルキド樹脂の具体的な例としては、120 部の乾性油、70 部のペンタエリトリット、50 部のアジピン酸でほとんど中性のエステルを作り、これを 35 部の無水フタル酸と 180°C でわずかの間反応させ、酸価 50 としこれと水溶性メラミン樹脂、または水溶性フェノール樹脂と混合し、アンモニアまたはアミンを加えて水溶性ビヒクルを得る¹¹。一般にアミンとしてはアンモニアが最も普通で低廉であるが、有機系の強塩基が一層適合する場合も多い。たとえば低級の脂肪族アミンおよびそれらの混合物などである。現在普通に使われているアミンは次のようなものである。

アンモニア、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、モルフォリン、ジエチルアミノエタノール、ジメチ

ルアミノエタノール, ジエタノールアミン, トリエタノールアミン, 3-ジメチルアミノプロピルアミン, ジエチルアミン, エチレンジアミン等。

水溶性アルキドの変性に最も多く使用される油は脱水ヒマシ油で市販されている水溶性アルキド樹脂もほとんどこの油で変性されている。脱水ヒマシ油は共役二重結合が多く, 無水マレイン酸とよく付加重合するので使用しやすい。オイシカ油も共役二重結合を多く含むが, 含有組成分のバラツキが多いようである。またアビエチン酸も共役二重結合があるが, これを主成分とするロジンを扱うことは, 水溶性アルキドをつくる初期において重要な手段であった。たとえば, 40 部のロジンを 10 部の無水マレイン酸と反応させ, そのあと乾性油脂脂肪酸 40 部とパラフィンの酸化から得られる $C_6 \sim C_9$ の脂肪酸の 20 部とテトラメチロールシクロヘキサノール 45 部とを加え 220°C でカキマゼ, 酸価 60 まで反応させ, アンモニアで中和して水溶性アルキド樹脂が得られ¹¹⁾, またロジンと無水マレイン酸の酸価 275 のアダクト 20.1 部, 45.6 部のアマニ油, 15.6 部のペンタエリトリット 18.7 部の無水フタル酸をエステル化し, 酸価 50~55 とし, この樹脂 100 部を 28% アンモニア 6 部, 水 45 部, セロソルブ 15 部に溶解して水溶性樹脂を得る¹²⁾。しかしロジンを使用した樹脂はチョーキングの傾向があるので屋外用塗料には向かない。

アルキド樹脂の成分である二塩基酸としては, 溶剤形と同様に, 無水フタル酸, 無水マレイン酸, アジピン酸, コハク酸などが用いられるが, 三塩基酸の無水トリメリット酸 (TMA) が特に水溶性アルキドの原料として市場に出ている^{16,17,18)}。この構造は下記のようなものであるが, これを使った一例をあげると, これを 43.5 部,

ネオペンチルグリコール 55 部, アジピン酸 11 部を
 COOH mp. 160~8°C 180°C で 6~7 時間反応
bp. 182~5°C させ, 酸価 50~55 で冷
 (0.5mm) 却し, ジメチルエタノール
 アミンで pH 8.0 とす
 ると水溶性樹脂が得られ
 る。この TMA を使用

すると, 上塗塗料用でも, 自然乾燥用でも性能の良い樹脂が製造可能であるということである。アルキド樹脂のアルコール成分としては, グリセリン, ペンタエリトリット, トリメチロールエタン (TME), トリメチロールプロパン (TMP), エチレングリコール, ジエチレングリコール, プロピレングリコール, ネオペンチルグリコールなどが普通使用される。また下記の構造のジメチロールプロピオン酸 (DMPA) が, 開発されてきたが¹⁹⁾, こ

れを使用した空気硬化性アルキドの処方を紹介すると,

ジメチロールピロビオン酸

(i)	大豆油またはサフラワ油	200.0 部
(ii)	ペンタエリトリット	60.0
(iii)	トリメチロールエタン	14.0
(iv)	リサーチ	0.066
(v)	無水フタル酸	160.0
(vi)	DMPA	50.0

(i), (ii), (iii) を 190°C に加熱, (iv) を加えて 230°C に上げ, 約 30 分間でエステル交換をさせる。次に 175°C に下げ, (v) と (vi) を加えて溶剤法でたき, 酸価 50~60 とする。のちアミンで中和し, tert-ブタノールとブチルセロソルブの 1:1 の溶剤で希釈する。pH は 7.0~7.2 とし, ドライヤーを加えると 6 時間位で乾燥する樹脂が得られる。

(2) メラミン樹脂, 尿素樹脂

メラミンや尿素のホルマリン縮合物, すなわちポリメチロールメラミンやポリメチロール尿素は結晶しやすく, 貯蔵中に反応が進み, 不安定であるので, メチロールの一部をメタノールでエーテル化することにより, その反応性を弱めて安定な水溶性樹脂を得る。メチロールメラミンの製造法は衆知のことであると思うので記さないが, メラミン 1 モルと少なくともホルムアルデヒド 2 モル以上と反応させる。ヘキサメチロールメラミンならば, 6 モル以上を反応させねばならない。ジメチロールメラミンをメタノール 2 モルと反応させるとジメチルエーテルが生成し, 2~6 モル反応させることによってヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテルを製造することができる。実際には, メタノールをもっと多くし, たとえばトリメチロールメラミン 1 モルとメタノール 13.5 モルをシュウ酸を添加して還流下で反応させ, 冷却後減圧で濃縮, メタノールを除去して後, アミンで pH 7~8 とする²⁰⁾。また水溶性塗料用にはメチル化メチロールエチレン尿素メラミン共縮合物が良いとの例もある²¹⁾。この製造はメラミン 76 部, 37% ホルマリン 438 部を 50% トリエタノールアミンと 10% 水性ソーダで pH 9.0 に調整する。80°C に加熱 15 分反応次いでエチレン尿素ペースト 81 部を添加し, 60°C で 2 時間反応させた後 30°C に冷却, 70% メタノール水溶液 707 部を添加, 3% 塩酸で pH 5.0 にし, 70°C 20 分加熱反応させ冷却後 10% 水性ソーダで pH 8.0 に中和する。水溶性塗料用としては, その他ジメトキシメチルトリメ

チオールメラミン²²⁾が良いとか、ヘキサメトキシメチルメラミン（商品名サイメル 300）²³⁾ とかが水溶性アルキドと組合せて好結果が得られるという例もある。ビスアルファイトたとえば NaHSO_4 の存在下で、尿素またはチオ尿素をアルデヒドと反応させ、その後アルキル化ジアミンで pH を上げ水溶性とする方法もある²⁴⁾。溶剤形塗料に使用するアミノ樹脂はブタノールでエーテル化して有機溶剤に可溶としたものであるが、あらかじめ酸価の高いアルキドをつくっておき、このブチル化メラミン樹脂を加えて 60°C 位に加熱し、その後トリエチルアミンまたはアンモニアで pH 8.0 にして水溶性樹脂を得るという方法もある²⁵⁾。ヘキサメチロールメラミン 20 部に脱水ヒマジン油脂脂肪酸とビニルトルエンを 1 : 1 のモル比で反応させてアンモニア化した生成物 80 部を入れる例もある²⁶⁾。その他エチレングリコールやプロピレングリコールでメラミンホルムアルデヒドを変性する方法²⁷⁾や、多価アミンで変性する方法²⁸⁾などがある。

(3) フェノール樹脂

水溶性フェノール樹脂としては、フェノールとホルマリンをアルカリ触媒下で反応させて得られるレゾールが良く知られている。しかしレゾールは、アルキドとの相溶性も悪く、安定性も良くないので、アルキルフェノールや、クレゾールの縮合物が使われたりする。もちろんメラミン樹脂や尿素樹脂のようにメタノールでエーテル化すればさらに安定化樹脂が得られ、少し高級なエチレングリコールモノエチルエーテル化すれば平坦性の良いフェノール樹脂が得られる。またフェノールホルムアルデヒドをクロル酢酸などで部分エーテル化し、カルボキシル基をアミンで中和して水溶性にするという方法もある²⁹⁾。また最近開発されつつあるものに下のような構造のジフェノリック酸 (DPA) といったものがある。

DPA 3 モルと TEA 3 モルを 175°C で反応させ、この 1 モルをホルマリン 5 モルで 100°C で縮合させると水溶性樹脂が得られる³⁰⁾。

(4) アクリル樹脂、ビニル樹脂

一般にはアクリル酸エステル、スチレン等、とアクリル酸無水マレイン酸、メタアクリル酸を適宜重合させ、

酸基をアミノ塩として水溶性とする^{31,21,32,33,38)}。その他アクリルアミドを共重合させてメチロール化するか、^{34,39,38)}低級アルコールでエーテル化するなどの方法がある。また同様にスチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸を過酸化触媒で共重合させ、セロソルブ溶液とし、これをモルフォリンで水溶性とし、さらにポリプロピレングリコールとブチルグリシジルエーテルのようなエポキシ樹脂を加えるとタワミ性の良好な樹脂組成が得られる³⁵⁾。

5. 水溶性塗料の製造

水溶性樹脂を使用して顔料を混練するには、普通界面活性剤を使用しなくて十分である。カーボンブラックやある種の有機顔料のように微粉のものは、ビードを使うとか、あらかじめ高沸点の水と相溶する溶剤、たとえばブチルセロソルブなどで、湿潤してから行なうのが良い。顔料で配合を避けた方がよいものは、塩基性の強い鉛白亜鉛華、ジンクロメートなどで、塗料の安定性を悪くしたり、ゲル化したりする。炭酸バリウム程度なら良い。

また塩基性でもクロム酸鉛、レッドシリクロメート、ストロンチウムクロメートなどの防サビ顔料は、耐食性プライマーには必須になってくるので、これらの少量が配合できないような樹脂ではまた困る訳である。また樹脂液は普通アルカリ性であるので、これに余り強くないミロリブルーあるいはその他の顔料は、全然使えないというのではないが、注意する必要がある、場合によっては pH を低くおさえねばならぬことも起こってくるであろう。表-1 は pH 8 前後の水溶性塗料に対する顔料の一般的な適不適を示している。混練は適当なミキサーでブ

表-1 各種顔料の適格性

* 注意を要するもの + ブリードのおそれあるもの

適するもの		不適なもの
酸化チタン	酸化クロム	亜鉛華
リトボン	シアニンプルー	鉛白
黄鉛	シアニングリーン	ケイ酸カルシウム
ベンガラ	ミロリブルー*	鉛酸カルシウム
酸化鉄	ウルトラマリンブルー*	ジンクロメート
カーボンブラック	タルク	
クロムグリーン	マイカ	
ハンザ黄+	硫酸バリウム	
ヘリオ赤	酸化アンチモン	
ストロンチウムクロメート	チャイナクレール	
レッドシリクロメート		

レミックス後、ペブルミル、ボールミル、アトリッター、サンドグラインドミル、スピードラインミル、3本ロールミルなどを使用して行なう。上塗り塗料の場合は3本ロールが良く、プライマーにはボールミル、サンドグライダーが適する。スチールボールミルでは、塗料のゲル化を起こすことがあったり、汚染することがあり避けた方が良い。次に2、3の配合例を示しておく。

(1) 金属家具用半艶上塗(spray用)¹⁾

カーボンブラック	2.0
黄土	10.0
沈降性硫酸バリウム	33.8
水溶性メラミンアルキド樹脂液(67%) (Resydrol M481)	30.4
変性アルコール	3.2
水	20.6
	100.0

焼付け温度 150°C 30 分

(2) 自動車部品用黒 (dip 用)

カーボンブラック	3.0
レッドシリコクロメート	1.0
水溶性メラミンアルキド樹脂液(60%)	65.0
ブチルセロソルブ	5.0
水	26.6
消泡剤	0.5
	100.5

焼付け温度 150°C 30 分

(3) 自動車ボデー用プライマー³⁶⁾(dip用)

ルチル形酸化チタン(焼付け 180°C 15 分)	3.0
酸化鉄黒	10.0
レッドシリコクロメート	8.0
硫酸バリウム	10.0
ケイ酸マグネシウム	6.0
展着剤	0.5
ミネラルスピリット	0.5
Arolon 324(43%)	42.0
水	20.0
6%マンガン乾燥剤	0.07
	100.07

6. 水溶性塗料の塗装法

水溶性塗料は溶剤形塗料と希釈剤が異なるため塗装条件は違うことがあっても、その塗装法は、根本的には同じである。溶剤形で用いられる吹付塗、静電塗装、浸セキ塗、フローコート等、すべてが適用される。さらに、水性塗料独自の塗装法として最近注目されている電着塗装がある。

さて、水溶性塗料と溶剤形塗料との相違する大きな点は「2、水溶性塗料の特長と欠点」に指摘したように、その希釈剤(溶媒)が水であることに基因する。水と溶剤の差がその塗装法の差となって現われ、利点とも欠点ともなる。

表-2に水と溶剤(キシロール、*n*-ブタノール)の特性比較をあげているが、その異なる点は次の2点である。

- ・ 蒸発潜熱が大である。
- ・ 表面張力が大である。

表-2 水と溶剤の特性比較

項 目	キシロ ー ル	<i>n</i> -ブタ ノール	水
比重	0.860*	0.810	1.000
比熱(cal/g)	0.398	0.716	1.000
蒸発速度(ユーター=1)	13.5	33	80***
沸点における蒸発潜熱 (cal/g)	125**	141	539.5
沸点°C(760mmHg)	136	117.7	100
表面張力(dyne/cm)	—	24.4	72.8

注) * omp の平均 ** 推定値 *** 約

水の蒸発潜熱が他の2者に比べて非常に高く、逆に沸点が高いということは、蒸発遅く、かつ焼付け時沸騰しやすく、ピンホール、吹きアワを生じやすい原因となる。このため水溶性塗料の放置時間(Setting time, Flash-off time)は幾分長くする必要があり、また、100°C以下での予熱乾燥(Preheating)である程度水分を飛ばしたのち、本格的に焼付け乾燥をする配慮が必要である⁴⁰⁾。

次に表面張力であるが、これが大であると固体表面に対するぬれの力が弱いとかの欠点となる。このことは、水性塗料が油脂の付着する面に対しハジキやすいことになり、塗装前のクリーニングを特に念入りにする必要がある。

水溶性塗料は溶剤形に適用されるどの塗装法でも塗れることを上記したが、その特徴すなわち、水の蒸発潜熱、表面張力の大きいこと、また、火災、毒性について安全、かつ、経済性等の利点を発揮し得る点から、浸セキ塗、フローコート、電着塗装がより良い方法であるといえよう。

6.1 吹付塗

吹付塗は最も簡便な方法として非常に多く使用される。水溶性塗料の場合には美装仕上げに適用されることが多いが自動車のボデープライマーの塗装に供される場合では、溶剤形よりも性能的にすぐれ、かつ、被塗面がぬれていても塗装できる点にある。ボデー塗装での粘度は40~60秒/F.C.No.4で膜厚は20~30 μ になる。空気圧は5kg/cm²程度、圧送式にして2kg/cm²位塗料に加圧すれば作業性はさらに良くなる。ガン口径は1.5mm

を使用し、特別なものを使用する必要はないが、水を使う点、使用後のガンの腐食に注意する必要がある。水性塗料を吹付塗装したものは粘度が高いにもかかわらず、ガン肌もなく非常に平滑で美しい塗膜が得られるのも特徴であろう^{41,42)}。

エアレスの場合は機種、被塗物の形状等によって、かなり塗装条件は変わってくるが、粘度としては 50 秒/F. C. No. 4 前後である¹⁰⁾。

6.2 静電塗装

静電塗装によって塗る例も多く、ミシン、自動車、自動車部品の上塗、下塗塗装に使用される。ヨーロッパではスウェーデンで開発された吹付併用の静電塗装機が使用され、わが国でも電気器具、自動車部品の塗装に実用されている^{43,44)}。

静電塗装機にはいろいろの形式があり、これらがいずれも水性塗料に適用できるとは限らず、わが国で実用されているのはサイクロン式、中矢式である⁹⁾。

水性塗料を静電塗装する場合、溶剤形と異なる点は塗料タンク等をアースし、絶縁するくらいで、これは溶剤形のメタリック塗装の場合と同じである。塗装条件は溶剤形に比べ空気圧を幾分高くする必要があるくらいで、たいして変る点はない。粘度は 18~23 秒/F. C. No. 4、電圧、8~10kV、流出量 20~40cc/分が適当で微粒化の程度、塗着効率も溶剤形と変わらず、美しく塗れる。つぎに塗装実施例をあげると、

例 1 電気器具部品⁹⁾

サイクロン式 塗料はメラミン系黒

電圧	8万ボルト
回転数	1300rpm
塗料粘度(20℃)	20秒/F. C. No. 4
空気圧	0.5kg/cm ²
流出量	40 cc/min
コンベヤ速度	0.9m/min
被塗物までの距離	30cm

例 2 自動車部品

中矢式 塗料はメラミン系黒

電圧	8万ボルト
塗料粘度(20℃)	19秒/F. C. No. 4
流出量	30cc/min
コンベヤ速度	1.5m/分
空気圧	1.3kg/cm ²
被塗物までの距離	25cm

6.3 浸セキ塗装

水性塗料の塗装法の実例としては、この浸セキ法が最も多い。溶剤形塗料でも、この塗装はできるが、自動

車ボデー塗装など普通浸セキタンクの中に 10~40tonもの塗料を入れて使用することが多く、必然的に火災の危険が第一に生じ、この点水性塗料なら安全であるため、この塗装法が多く適用されるゆえんである。

浸セキ塗装は最も原始的塗装法で、吹付ケ塗などで塗れない部分を簡便に塗れる点に特徴がある。たとえば、自動車の床下の完全な防食塗装を施すにはこの方法以外にない。自動車をスリッパディップするにせよフルディップするにせよ大量の塗料を槽に入れる必要があり、この安全を期するため水性塗料が生れたともいえる。アメリカのフォード⁴⁵⁾、GM⁴⁶⁾、ドイツのフォルクスワーゲン、イタリアのフィアット等は早くからこの水性塗料を研究、1959~1961年には逸早く採り上げ、浸セキ塗装の必要性から水性塗料が研究開発されたとも考えられる。今では世界各国のカーメーカーはあけてこの水性塗料を使用している状況である。^{46~60)}。もちろん、この塗装法で自動車以外の電気器具、自動車部品、建材関係などにも実用されているがいずれも美装を目的とするものでなく、保護防食性から使用されるものであり、仕上り面に、タレ、タマリを生ずることがあるので使用に際しては十分検討する必要がある。つぎに水性塗料の浸セキ塗装に適する条件について述べよう。

(1) 安定性の良いこと

顔料の沈降が少なく、貯蔵中粘度の上昇、ゲル化、また顔料とワニスの分離がないことが望ましい。エマルジョン形塗料はこの安定性の点で劣る理由で、わが国では実用している例はあまりない。

(2) アワ立ちの少ないこと

アワが立ちにくく、消えが早いことが望まれる。アワ立ちやすいものでも、塗膜には残らない(消えやすい)ものであれば浸セキタンクに工夫をこらし、たとえば、オーバーフローさせたりすれば解決するが、できるだけこのような塗料の使用は避けるべきである。

(3) 流展性の良いこと

塗料によって流展性は非常に異なるが、これが悪いと肌荒れ、ハジキ、塗膜厚の上下差が大きいなどの欠点を現象させる。適度の流展性を持たせ、塗面の平滑性、膜厚が均一になりやすい塗料が望まれる。

(4) 溶け落ち(Vapor Wash off)

セッティング中、また、焼付乾燥中塗料の揮発成分が塗面にあたって、また硬化していない膜が洗い流される現象をいう。この現象は通風が悪くて蒸気が充満していると起こりやすく、せっかく塗った膜が溶け落ちては塗装の意味がない。この傾向は塗料の流展性とある程度相反し、速く指触乾燥するものほど溶け落ちの傾向が少

ない。塗装条件としてはつぎの点に留意する必要がある。

(1) 粘度

被塗物の形状、必要膜厚によって、また、塗料の種類、下塗、上塗等によって非常に違った条件になる。自動車为例にとればプライマーでフォルクスワーゲンでは 30 秒/F.C.No.3, フィアットでは 37 秒/F.C.No.4 と異なっている。わが国では 20~30 秒/F.C.No.4 で使用されているようである。自動車部品の黒一回塗では 25~35 秒/F.C.No.4 くらいで、場合によっては 40~50 秒/F.C.No.4 で使用する例もある。この粘度では膜厚 15~25 μ くらい塗れる。あまり粘度を高くすればタマリが生じやすく、仕上りが悪くなる。粘度はその塗料の種類、被塗物の状況を見て決定しなければならない。

(2) 塗料温度

温度、粘度、仕上り状態との間に密接な関係があり、温度が上れば粘度が下り、膜厚は薄くなる傾向がある。温度が下れば粘度は上がり、タレ、ワキが多くなるので仕上りを良くするために水で希釈すれば膜は薄くなる。四季を通じ同じ膜厚、仕上りを要求するならば、当然塗料の温度を一定にしなければならない。この温度と外気の温度との差が著しいと流展性が悪くなり、仕上りが悪くなって、せいかくの温度管理の意味もなくなるので、これも恒温に管理しなければならない。この設備費用は非常に高くつくためわが国ではあまり見受けない。これも加温のみの設備だけならそう高くないので、冬期気温の相当下がる所ではこの加温設備だけを採り上げている所はある。加温の方式は槽を二重にするジャケット方式、槽中にパイプを配し、これに温水(70~90℃)を通す方法などがあるが、どの方法でも、加温に生蒸気を通すことは伝熱部に塗料を凝着させ、熱伝導を悪くするから避けるべきである。温度条件は 15~25℃ が最適で、もし加温設備がない場合は温度が低下した場合、アルコール系溶剤を添加して、仕上り膜厚を調整する。高いときは塗料の粘度を高くして解決することが多い。35℃以上では pH 調整剤等が揮散し塗料が変質しやすくなるので注意する必要がある。

(3) pH

長い期間には pH が低下することもあるが、普通にか特別なものを添加しない限り極端な変化はない。pH の変化で、塗料の変質、顔料沈降、凝集を生じる場合があるが、これは pH の低下が原因で、このときは pH 調整剤を添加すれば簡単に問題は解決する。普通の水溶性塗料であればその最適 pH は 7.5~9.0 くらいである。

6.4 フローコート

水溶性塗料が浸セキ塗装について多く適用されている

塗装法にフローコートがある。これは溶剤形塗料にも適用されるがその例を余り見受けられないのは溶剤揮散のロスがあまりにも多いこと、溶剤蒸気で火災、時には爆発の危険性が特に考えられること、仕上り面については乾燥早く、流展性が悪いことなどのためである。

Italian motor-car manufactures の報告⁶³⁾では溶剤形から水溶性塗料に変えたことによって、30 万円/週節約できたことを述べている。すなわち溶剤形塗料では塗料 600gal/週でシンナーを 300~500gal/週使用していたのがすべて水に代わり塗料代だけで終わっているとのことで、水溶性塗料がいかに経済的に優位であるかを示す一つの例である。このようにフローコートは水溶性塗料を塗装するのに、安全性、経済性の点で特に大きなメリットを持つ塗装法なのである。

フローコートでは浸セキ塗の槽ほど大きなものにする必要はなく、色々な場合もあろうがせいぜい 3 ton 程度であれば良い。また、浸セキ塗装でエアポケットとなる所も塗れる。したがって両方の塗装法を合わせればかなり利点がでるはずである。これはロールスロイスで行なっている⁶⁴⁾。自動車をフルディブするには非常に大きなタンクを必要とする。フローコートでは床下の複雑な形状部分の塗装ができない。前者の欠点はフローコートで後者は浸セキ塗装法で解決できる。この両塗装法を併用する塗装法がディフローコートで、わが国でも一時期(昭和 38 年度)かなり実験が進められた⁶⁵⁾。しかし、この方法にも欠点があり、たとえばボデー形状に非常に左右され、フォルクスワーゲンのような流線形とかなだらかな形のボデー(国産ではベレル・ベレット)では非常に良いが箱形のようなものの塗装法としては実用性に乏しく、最近では電着塗装の影響もあって、このディフローコートは影が薄くなった感がある。

このフローコート、ディフローコートの欠点は浸セキ塗装に比べ、水溶性塗料に含まれるアミンや幾分の溶剤などが揮散しやすく、粘度、仕上り状態、アワ消し等の管理が面倒なことである。したがって塗料としては作業性改善のために溶剤などを余り入れずにすむこと、また、臭のきついものが入っていないことが条件になる。

塗装条件としては浸セキ塗のそれと特に変わることはないが粘度を多少低くして使用するのが普通で、これはフロート中に溶剤が揮散し塗装時の粘度が槽中のそれよりわずかにアップしているためと考えられる。

設備上の注意を簡単に記すと、まず第一にポンプである。塗料にはアワが含まれやすい点、遠心ポンプのようなものは好ましくなく、ギアポンプの類のものが良い。これも普通のタイプではアワ立ちやすい傾向があり、最

近では特殊内転液体ポンプが多く使われているようである。ポンプ圧は必要以上に高くする必要がなく、ノズル径 10mm、長さ 100mm で、ノズル圧が 0.5~1.0kg/cm² では 6mm 位飛ぶ力がある。圧力を高くし過ぎればそれだけアワ立ちやすく、溶剤（水）の揮散も多く、むだなことである。また、その飛びアワはかなり遠くまで飛びブースの汚れも著しい。ポンプの容量とタンク容量をよく考えて設計することも大切なことである。タンク中の塗料が少なくなり空気を吸い込むことにならないよう、またハンガーについての塗料がシズクとなって塗装物に落ちて、仕上りを悪くしないように注意することも必要である。

このシズクからのタレによる汚れ—二次的タレーを少なくするのにベーパールーム (Vapor room) が利用されるが、これは蒸気によって二次的タレを溶かし、塗膜を平滑にするための装置で、この条件として、湿度 90%RH 以上、温度 30~35°C、時間 3~8 分が効果的である。これも塗装後、直ぐこのベーパールームに入れなければ効果がない。これが過度になれば溶ち落ち (Vapor wash off) を生じ逆効果になるので、この取扱いは注意する必要がある。このベーパールームを通すような場合は溶け落ちを防ぐ目的で塗装粘度を 5~10 秒/F. C. No. 4 上げる必要がある。

6.5 電着塗装

電着塗装は電気析出塗装 (Electrodeposit Coating)、電気泳動塗装 (Electrophoretic Coating)、また、電気塗装 (Electro Coating) などといわれ、金属製品を対象として、電気作用により浸セキ塗装する方法で、アメリカのフォード (Wixon 工場)⁶⁵⁾ イギリスのフォード (Halewood 工場)⁶⁶⁾、イギリスの Pressed Steel⁶⁷⁾ 社で実用し、またわが国でも二、三適用している。

簡単にこの電着塗装 (以下 ED という) のやり方を示すと、ガラスとかプラスチックの槽に水性塗料を入れ、一方の側に鉄板を浸セキし、⊖極とし、他の一方に金属製被塗物を浸セキし、⊕極として直流を通じると被塗物に塗膜が析出 (Deposit) し始める。この析出、付着した塗膜は水に溶けたり、洗い流されはしない状態になっている。一定時間電流を通したのち電源を切り、槽より引き上げ、焼付け乾燥すればよい。

この ED の利点を示すと、

A. 塗装工程、塗装仕上り状態を完全に電氣的にコントロールできる。

B. 塗料の利用率がきわめて高く、塗装時のロスが少なく経済的である。

C. エッジや溶接部分にも良く塗れる。

D. 箱形の内部にも良く塗れ、溶け落ちの心配はない。

E. タレ、タマリ、ワキがない。

F. セッティング時間が短くて良く、焼付当初の急熱も可能である。

以上に示すように、水溶性塗料の浸セキ塗の欠陥が完全に解消できる点、電着塗装は卓越した塗装法である。

現在この ED を実用している所は世界でも数社で、開発されたのはごく最近のことではあるが、この原理はかなり以前から公知されている。すなわち原理的には Ruess が 1809 年発見したものである。これに関連した特許は 1936 年 Crossed Blackwell 社の「食缶内面塗装法」⁷¹⁾ に公告されたのが初めてであろう。この特許のアイディアはすぐれていて、技術的にもすばらしいものであったが、当時、水性塗料に良いものがなかったために大成するに至らなかった。しかし、5~6 年前から水性焼付け塗料が急激な進歩を遂げ、たとえば自動車プライマーとしても、溶剤形プライマーに比べ何ら劣る所がない。そこで水性塗料の ED の工業的応用が研究開発されたのである。最近ではイギリスのフォードが ED 法について特許を出している⁷²⁾。

〔ED の作用〕

ED の作用についてはつぎのように解析され、つぎの 4 つのメカニズムからなる^{68~70)}。

(1) 電気分解 (Electrolysis)

電解質溶液に電流を通すと、一般に化学変化を起こす。電解質溶液では、解離して陽イオンと陰イオンを生ずるが、電流はこのイオンによって運ばれ (次に述べる電気泳動によっても運ばれることがある) 陽イオンは陰極に、陰イオンは陽極に移動し放電すると同時に反応を起こすのが電気分解である。

(2) 電気泳動 (Electrophoresis)

媒質中に分散している粒子が電極から電荷を受けて反対の極の方向へ移動する現象をいう。水性塗料は水あるいはエマルジョン中で顔料が樹脂に吸着し、粒子として懸濁分散していると考えられる。これは⊖の電荷を有しているのが普通で (例外的に⊕荷電のものもあるが)、この水性塗料に⊕極、⊖極を置き、電場を作ると、⊖電荷を有するコロイド粒子は⊕極の方に移動運動を起こす。そして⊕極の濃度は高くなり、⊖極付近は希薄になる。

(3) 電気析出 (Electrodeposition)

⊕極に接近した粒子が電荷を失い凝集を起こし不溶性となる現象をいう。塗膜はこの段階で形成される。

(4) 電気浸透 (Electroendosmosis)

析出、凝集した塗膜から電圧の影響で水分が除かれる現象で、この作用のため塗膜は大部分の水分を失い (80

～95%ソリッドになる),引き上げて水洗をしても落ちず,また,手で触ってもわずかに粘着性を感じるくらいに堅くなる。

〔ED の実験方法〕

ED の実験法(実験器具)についての一例を上げて見よう。被塗物の大きさ(表面積),塗料の種類,被塗物の材質などによって,必要とする電圧,電流は非常に変化するが,普通の実験室で行なうスケールとしてはつぎのものが良い。

図-1

電源系…100V の交流をスライダックスに入れ, 0 → 70V まで自由に変え得るようにする。これを 70V 5A のセレン,あるいはシリコン整流器に通し直流に換え ⊕ を塗板に ⊖ を極板に接続する。

槽…ガラスあるいはプラスチック容器で幅 200mm, 長さ, 400mm, 深さ 300mm くらいのものが適当である。

塗料…7～15% のソリッドになるよう水で希釈し容器(槽)に入れる。

極板…0.5mm くらいの厚さの鉄板 100×150mm を塗料中に浸せき ⊖ 極に接続する。

試験板…極板から 200mm の距離に置き ⊕ 極に接続する。塗板は丁度 dm^2 単位の表面積に切断したものが便利である。最大電流密度は $0.7\text{A}/\text{dm}^2$ を見込めば十分である。

〔ED 塗装の実際〕

定電圧 ED…実験的には定電流法が理論解析の点で良いが,実用上は操作,装置等の点で定電圧法で行なう方が良い。

図-2

電流密度…ED の電源を入れた瞬間の電流はかなり大きく, $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 程度になることもあり,試験板表面積に

正比例しないがある程度時間が経過すればこの面積に正比例する。

図-3 塗板大きさの差による電流-時間曲線

ED 中の時間-電流関係…0 → 15 秒くらいまでの電流の低下はかなり急激で, 30 秒～2分の下降は比較的ゆるやかとなり, 3分後ではほぼ一定に思われる位にゆるやかである。

図-4 電流-時間曲線

電圧…仕上り状態,塗膜性能に影響し,塗料によってそれぞれの電圧は相違するが,普通,高電圧を用いるほど塗面の平滑性は失われ,ピンホールを生じることもあり,光沢は不良になる。低電圧ではこの逆である。塗膜厚…電圧高いほど膜厚となり,すみやかに膜厚につく。

図-5 電圧-膜厚曲線

時間…0 秒から直ぐ析出し始めるのではなく,数秒以内

の誘導期のようなものがある。この誘導期後は急速に析出し、2分後には速度は落ち、3分以上で遅くなる。〔ED に及ぼす要因〕

(1) スローイングパワー(Throwing power)

スローイングパワー(以下 Tp という)とは溶接のスキ間とか、ボックス形状のものの内部とかが均一に塗装されているかどうかを定性的に判断するものである。

ED 時の電場を图示すると

図-6

これは電場分布を示しているが、a 点から析出が始まって、ある程度塗膜が着くとこれが絶縁され、b 点の方に析出し始める。このようにして拡大し、遂には全面に析出する。絶縁抵抗の低いものは a 点だけ、厚く塗れてしまう(前者は Tp 良、後者を Tp 悪と表現する)では良好な Tp とするにはどうするか。浴抵抗を ED 膜抵抗に比べて、できるだけ低くするのが良いと考えられている。しかし、浴抵抗が低いと電解も多くなり析出効率を下げることになる。また、反対に析出膜の抵抗を大きくすると厚い膜厚に析出しにくくなる。設備などによって Tp を良くしようとすれば他の何らかの副効果をもたらす失敗することが多く、結局は塗料に用いる樹脂が一番関係深く、その性質によらねばならないだろう。

(2) 温度

析出効率は温度を上げるほど電子活動が活発になり向上する。しかし 15~25℃ では実用上の問題はなく、クーロン効率面での影響も少ない。30℃ 以上では仕上り面の肌悪れ、また水性塗料に良く使用されるアミン、アンモニア類の揮発も早く、pH の変化をきたしやすい。

(3) pH の影響

pH の高いほど同じ電流密度を保持するのに要する電圧は低くなり、ED 効率も低下する、また析出膜にピンホールを生じやすく、肌荒れの原因となること、析出した膜がその塗料により再溶解しやすく、薄くなるなどの欠点が生じる。低いときは普通安定性が悪く沈殿が早くなる、また凝集が起こりやすい。塗料の種類により適正 pH に保持しなければならない。

(4) 塗料の固形分

7~15% の範囲で行なわれることが多い。20% 以上では析出速度は早い塗膜の肌が悪く、オレンジピールになりやすい、また、ED 後の持出される塗料(タマリ

の部分)も多く不経済である。低過ぎるときは沈殿が早くなるなど不安定である。もちろん、適正固形分は樹脂、顔料、その PVC(顔料容積濃度)により影響されるのでそれぞれの塗料によって決定されるものである。

(5) 極間距離

ED 塗料そのものが ED 時には抵抗となっているので極間距離が大きいほど一定電流密度を得るために必要な電圧は大きくなる。しかし、ED 効率そのものには極間距離によってほとんど影響されない。

(6) かくはん

電気泳動中⊕極と⊖極の濃淡の差があること、塗料の固形分がかなり低いため、顔料沈殿しやすいこと、また、電解でガス(酸素、水素)が発生、アワがでることなどのためオーバーフロー式の環が必要である。しかし、あまり強いかくはん(循環)は析出を防げるので適度の強さが要求される。

〔電着塗装設備〕

(1) 電源

ED 塗料によって電源容量は違うので一概に結論づけるわけに行かないが、もし 60V が適正ならば 80V か 100V 程度を見込み電圧調整できるようにすると良いと思われる。電流密度は最大 40A/m² くらいと考える。塗装法によってこの最大電流密度を低くすることもできる。たとえば、定電圧法で被塗物を浸せきしながら電流を通す場合ボデー程度のものであれば、約 2400A(60m² として計算)程度必要とするがこれを徐々に浸し、浸しながらボデーに通電するよう考えると、その 1/2 あるいは 1/3 くらい、すなわち 1200A~8000A 程度しか最大電流量は必要としないようになる。整流にはセレン、シリコンあるいはベルトローの中から適当なものを選択すれば良い。

(2) タンクと電極

タンクは鉄製でこれを電極にするのが良い。他に電極を設けるときは、タンクはビニル等でライニングする必要がある。塗料液は低粘度であるから顔料沈降等防止のためのかくはん装置には十分注意を払わなければならない。被塗物の形状の複雑なものには補助電極を必要とするものがあるが、これはランニングテスト時にその形状、取り付け位置などを検討しなければならない。

(3) コンベアと給電装置

コンベアと被塗物との間には絶縁ガイ子を入れる。通電は給電レールなどを別に設け、被塗物に通す。通電時間は3分くらいだが4分くらいをとっておく。ED をする前に低電圧の絶縁テスターを取りつけ、安全確認の上通電し、事故防止の万全を期する必要がある。

(4) 水洗設備とエアブロー

良好な仕上りを得るためには ED 後直ちに水洗しなければならない。水洗圧は低いものでも良い。ED 膜に付着した塗料、タマリを水で洗い流すことができるくらい水洗程度で良い。水洗後水滴が残ることがあるが、この水滴でその部分が溶けたり、焼付け時それが沸騰し仕上りを悪くするのでエアブローをする。ときによって水洗水に界面活性剤を添加し、水滴を生じないようにするのも一方法である。

(5) 焼付け設備

水性塗料の浸セキ塗のときのような長いセッティング時間を取ることも、予乾乾燥も必要でない。焼付け条件はそれぞれの塗料によって違いが 170°C~20 分も考えておけば十分であろう。ED プライマーは 120°C~10 分くらいで乾燥し、その後直ちに中塗、あるいは上塗(溶剤形、水溶性形とも)を塗装する semiwet-on-wet 方式で高熱乾燥することも可能である。

最後に実例を示す。

アメリカのフォード(Wixom 工場)ではリンカン、サンダバードを 90×11×8 フィートのタンクで赤錆色プライマーを塗装している。電源容量は 600V-5,000A で通電時間は 4 分、膜厚は 20μ、塗料は 70°F の恒温で使っている、塗料固形分と水の比率は 1 対 10、ED 後 40 psi で水洗後つぎの工程に入る。

イギリスのプレストスチール社では I. C. I. と協同で開発した。3000gal のタンクで自動車の燃料タンクを 75 台/時で ED 塗装しており、塗料は黒上塗である。電圧は 100V 以下。

イギリスのフォード(Halewood 工場)では 60×10×7 フィートのタンクで ED を行なっている。塗料はフェノール形ボデープライマーである。通電時間は 2 分間、ED 後高圧水洗後 350°F で焼付けつぎの工程に入る。

7. む す び

水溶性塗料のここ 2, 3 年の発展は目覚ましいものがある。しかし、その樹脂内容に関しては、溶剤形のメラミン塗料のように、アルキドとメラミンの比が 7 : 3 で、アルキドは、ヤシ油、ヒマシ油、大豆油変性といったような定型的なものはない。それだけに、各社の塗料にはそれぞれ相当の差異があり、技術の特徴がこれほど判然と出ている塗料品種は他にはないといっていくらいである。我々はなお一層その本質的なところから、この塗料について究明を続けていかねばならないことを痛感する次第である。

参 考 文 献

- 1) A. G. North : J. O. C. C. A., 44, 119, (1961)
- 2) 金井 : 高分子, 12, 31~34(1963)
- 3) J. R. Berry, Paint Tech., 24, 16~19(1960)
- 4) Bickford et al., : Oil & Soap, 19, 23(1942)
- 5) 塗料ハンドブック(岩井)
- 6) 合成樹脂塗料(神津)
- 7) 小沢 : 塗装技術, 31~41, Nov. (1962)
- 8) 小沢 : ibid, 23~27, Jul. (1963)
- 9) 小沢 : ibid, 63~73, 別冊, Sep. (1964)
- 10) 柴田他 : ibid, 6~36, Oct. (1964)
- 11) U. S. P. 2, 681, 894
- 12) 特許出願公告 : 昭 36-22724
- 13) 同 : 昭 37-525
- 14) 同 : 昭 35-6645
- 15) Belg. P. 632, 970
- 16) Amoco Tech. Bull., 2571-11~12-61
- 17) J. R. Stephens : Off. Dig., 380~389, Apr. (1963)
- 18) R. F. Wilkinson : ibid, 129~143, Feb. (1963)
- 19) Trojan DMPA Bull.
- 20) U. S. P. 2, 197, 357
- 21) 特許出願公告
- 22) 同 昭 37-525
- 23) American Cyanamid Bull.
- 24) 特許出願公告, 昭 35-6392
- 25) 同 昭 35-3547
- 26) 同 昭 38-1466
- 27) U. S. P. 2, 634, 245
- 28) 同 2, 769, 799
- 29) B. P. 842414
- 30) D. P. A. Bull. No. 5(Johnson & Son)
- 31) 特許出願公告 昭 34-8730
- 32) 同 昭 33-9993
- 33) 同 昭 39-1540
- 34) 同 昭 36-6793
- 35) U. S. P. 3, 118, 848
- 36) E. S. J. Fry & E. B. Bunker : J. O. C. C. A., 43, 640~652, (1960)
- 37) A. D. M. Bulletin
- 38) 特許出願公告, 昭 36-12582
- 39) 同 昭 35-16247
- 40) L. Taskor : Metal Finsh. J., Oct. (1962)
- 41) J. R. Berry : Paint Technol, 24(275) (1960)
- 42) Prod Finish, 15(12)61-62(1962)
- 43) L. Luneberg : ibid, 15(2)283~84(1962)
- 44) E. Behr : Ind Lackier Betrieb, 31, (4) 118-121 (1963)
- 45) H. N. Bogart : Trans. Inst. Metal Finishing, 40, (1963)
- 46) R. E. Davids : Prod Finishing, 13(8) (1963)
- 47) B. M. Letsky : ibid, 16(5)106~110(1963)
- 48) Metal Progress, Jan. (1963)
- 49) 松永 : 塗装技術, 3(9) (1964)
- 50) J. Westchester : Ind. Lackier Betrich, 32(8) (1964)
- 51) E. Herrmann : Farben-Chemiker, 65 (1) 17~19

- (1963)
- 52) Prod Finish, 16(2) 60~66 (1963)
 - 53) E. Herrmann : Fette Seifen Anstrichmittel, 65 (2) 121~123(1963)
 - 54) M. Ellinger : Paint Tech., 27(4) 38~39(1963)
 - 55) Prod Finish, 15(12) 61~62 (1962)
 - 56) R. L. Smith : ibid, 15(9) 86~87(1962)
 - 57) E. Moore : Srans. Inst. Metal Finishing, 39(2) 64~69(1962)
 - 58) J. R. Mikton : Am. Machinist, 107 (9) 54~55 (1963)
 - 59) P. T. Cusbaw : Paint J., 16 (126) 459~460, 463 (1963)
 - 60) D. Hamilton : ibid, 16(126) 452~454(1963)
 - 61) B. Barsy : Ind. Lackier Betrieb, 30 (8) 266~270 (1962)
 - 62) H. Hayek : Prod. Finish, 14(9) 64~66(1961)
 - 63) R. M. Benton : Am. Paint J., 47 (54) 14, 16, 18 (1963)
 - 64) R. V. Hennessy : Paint J., 14(114) 114~118(1963)
 - 65) Am. Machinist, 108 (5) 110~111(1964)
 - 66) Prod. Finish, 17(6) 52~55(1964)
 - 67) ibid, 17(4) 75~76(1964)
 - 68) J. R. Berry : Paint Technol, 27 (12) 13~16, 18 (1963)
 - 69) J. R. Berry : ibid, 28(1) 24~28(1964)
 - 70) J. R. Berry : ibid, 28(3) 53~56, 58(1964)
 - 71) B. P. 455, 810
 - 72) B. P. 933, 175
 - 73) Metal Finish, J., p 133~34 April (1963)
 - 74) R. H. Chandler : Paint Technol. p. 21~22 Dec. (1963)
 - 75) H. Hüncke : Ind. Lackier Betrib, 32 (3) 69~77 (1964)
 - 76) E. Hahn : ibid, 32(5) (1964)
 - 77) D. W. Sherwood : Am. Paint J., July (20) (1964)
 - 78) Ind. Finish. 40(5) (1964)
 - 79) K. H. Frangen : Farbe u. Lack, 70(4) (1964)
 - 80) 塗装技術, 3(10) (1964)
 - 81) E. Hahn : Ind. Lackier Betrib, 32(7) (1964)
 - 82) ibid, 32(8) (1964)
 - 83) Paint J., 17(129) 55~56(1964)
 - 84) Prod. Finish, 16(4) 58~61(1963)
 - 85) Corrosion Technol, 10(4) 99~101(1963)
 - 86) Metal Finish, 9(100) 133~134, 146(1963)
 - 87) Metallurgia, 67(402) 189~190(1963)
 - 88) Electroplating & Metal Finish, 16(4) 118~119 (1963)
 - 89) S. R. Finn : Prod. Finish, 17(2) 85~87, 91(1964)
 - 90) J. P. Burden : Trans. Inst. Metal Finish, 40(3) 93~97(1963)
 - 91) S. R. Finn : J. O. C. C. A., 47(3) 219~245(1964)
 - 92) 渡辺他 : 樹脂加工, p. 31~35 7月号(1961)
 - 93) 内田 : 塗装と塗料, No. 104p. 53~10月号(1964)
 - 94) 両田他 : ibid, No. 100 (1964)
 - 95) 西田他 : ibid, No. 101p. 54~(1964)
 - 96) J. R. Berry : Paint J., Dec. (1959)
 - 97) 加藤 : 工業材料, 12(3) (1964)
 - 98) 小川 : 金属表面技術, 15(9) (1964)
 - 99) E. R. Meincke : Paint Ind. Mag., p. 9~11 Oct. (1960)
 - 100) C. G. Moore : Metal Finish, p. 64~68 Sep. (1962)
 - 101) H. R. Crawford : Paint Oil and Colour J., Jan. 249~(1964)
 - 102) B. P. 496, 945
 - 103) U. S. P. 2, 711, 980
 - 104) U. S. P. 2, 956, 937
 - 105) DISRA Report MC/C/18/16 : Electroplating Metal Finish, 15(4) 133(1962)
 - 106) Chem. Week, Aug. (1963)
 - 107) L. Walter : Can. Paint Var, 37(7) 61(1963)
 - 108) L. C. Hill : M. P. 2(9) 42(1963)
 - 109) L. Walter : Can. Paint Var, 38(5) 43(1964)
 - 110) G. Gibson : ibid, 38(5) 44(1964)
 - 111) K. H. Fragen : Farbe u. Lack, 70, 27~279(1964)
 - 112) P. Guilleclly : Paint Resin News, 1(11) 2(1963)
 - 113) R. C. Lever : Paint Technol, 28(5) 34(1964)
 - 114) U. S. P. 3, 030, 238(April 17, 1962)
 - 115) Paint Resin News, 2(5) (1964)