Electro-deposition paint. II.

UDC
667.634.4'12.087
667.633.263.3:678.
643:678.632-19

MIHARA Kazuyuki and YUKUTA Tateki
*Tokyo Laboratory, Osaka wanisu Co., Ltd.**

Abstract

Phosphoric acid ester of fatty acid-modified epoxy resin, which can be obtained by the esterification of epoxy resin with fatty acid in the first step and then with phosphoric acid, becomes a resin for use of paint which is perfectly emulsifiable in the water when the ester is neutralized with organic amine. An even coated film of the resin can be separated out on the surface of metal products when the metal piece immersed into aqueous dispersion of the resin is put on electric circuit by connecting the metal piece being cathod and iron piece being anode and with direct current of 30~60 volt.

Authors investigated the composition and the conditions of the resin for coating by means of electrophoresis. In this report, the authors used an epoxy resin of epichlorohydrin-diphenylolpropane type (Epikote # 834, of Shell Chemical). As the fatty acid for esterification, lauric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linolic acid and fatty acid of dehydrated castor oil, etc were selected, and each one mol of the fatty acid was used for one mol of epoxy resin for esterification, and subsequent estrification was made with one mol of phosphoric acid. Thus prepared ester was neutralized with triethanolamine and was dispersed into water so as the nonvolatile matter becomes 10%. Thus obtained emulsion was investigated for difference of electro-deposition property to be caused by the kind of fatty acid, and for characteristic of the film after dried. And additional investigation was made for the water soluble phenol resin to be used linking agent of the phosphoric acid ester of fatty acid-modified epoxy resin, thus prepared, in order to make clear that the phenolic resin merely mixed at a constant ratio into the emulsified aqueous solution of resin thus synthesized would be found in the electro-deposited film at the same mixed ratio as compared with that before coating. Upon experiments the following facts were made clear by the authors.

- 1) As for the fatty acid, the oleic acid, linolic acid and fatty acid of dehydrated castor oil, each of which is unsaturated fatty acid 18 of carbon numbers, were superior.
- 2) In this synthesized product, the ratio of water soluble phenolic resin to the emulsified aqueous solution, at any optional mixing ratio, was approximately the same with that ratio contained in the electro-deposited film, and which was confined from $\log I_0/I$ (1500 cm^{-1} , 810 cm^{-1}) of infrared spectrum for the coated film separated out.
- 3) The electro-deposited film, which was prepared from phosphoric acid ester of linolic acid-modified epoxy resin by the neutralization with triethanolamine and then by mixing therewith 4-5 parts of water soluble phenolic resin to the 5-6 parts of thus neutralized product, was stable against boiling water for more than 50 hours.

* 4-1-8 Kamata, Oota-ku, Tokyo, Japan.

電着用塗料に関する研究 (第2報)

UDC
667.634.4'12.087
667.633.263.3:678.
643:678.632-19

三 原 一 幸**・行 田 干 城**

要 旨

脂肪酸変性エポキシ樹脂リン酸エステルによる電着用塗料において、脂肪酸の種類による電着性および乾燥塗膜の性状を調べると共に、橋かけ剤として同時に混合使用した水溶性フェノール樹脂が、この脂肪酸変性エポキシ樹脂リン酸エステルと水溶液中での電着速度が同一であるか否かについて検討した。

その結果、脂肪酸としては C-18 の不飽和脂肪酸が良好であること、この合成物と水溶性フェノール樹脂の2成分混合水溶液における各成分の電着速度は、電着塗膜と、混合液組成の I. R. スペクトルの検討からほぼ同一であることができた。

またリノール酸変性エポキシ樹脂リン酸エステル 5~6 部に、水溶性フェノール樹脂を 4~5 部混合して得た電着塗膜は、耐沸騰水性が 50 時間以上安定であった。

本 文

著者らは前報で¹⁾エピクロルヒドリン—ジフェニロールプロパン系のエポキシ樹脂 (分子量約 500 のもの) の脂肪酸変性リン酸エステルが、高防食性の電着用プライマーとしてきわめて有望であることを報告した。

本報では変性のための脂肪酸の種類による電着性およびその塗膜の性状の差異について、橋かけ用樹脂として水溶性フェノール樹脂を混合して使用した場合に、この合成物と、水溶性フェノール樹脂との軟鋼板への電着速度が同一でないと、実用性がないので、これらの関係について検討した結果を述べる。

実 験 の 部

1) 原 料

エポキシ樹脂; シエル化学社製エピコート樹脂 #834 を使用した。エポキシ酸素=6.2 (塩酸-ジオキサン法), エポキシ当量=260 (エポキシ酸素よりの計算値), 見かけの分子量=520 (エポキシ酸素よりの計算値)

脂肪酸; 市販の化学用を使用した。性状を表-1 に示す。

2) 脂肪酸変性エポキシ樹脂リン酸エステルの合成

エポキシ樹脂粉末 100 g と、脂肪酸とを N₂ ガス導入管, 温度計, かきまぜ機, 冷却管を持つ四つ口丸底フラ

表-1

		中 和 価	ヨウ素価
C ₁₂	ラウリン酸	279 (281)	2 (0)
C ₁₆	パルミチン酸	218 (219)	2 (0)
C ₁₈	ステアリン酸	199 (198)	3 (0)
C ₁₈ F ₁	オレイン酸	201 (199)	93 (91)
C ₁₈ F ₂	リノール酸	202 (201)	183 (181)
C ₁₈ F ₂	脱水ヒマシ油酸	201	168

() 内は計算値を示す。

スコ中に入れ, N₂ ガスを 30~40 cc/min の流速で吹込みつつ, かきまぜながら 210~220°C に加温してエステル化を行なった。内容物の酸価が 3 以下となった時温度を下げ, 50°C で約同量のアセトンを加えて溶解し, 約 50°C に保ちつつリン酸を加えたのち, 2 時間かきまぜてリン酸エステルとした。

ついで減圧下で加温して大部分のアセトンを留去し, さらに未反応のリン酸を除去するべく水洗し, 洗液がリトマス試験紙で中性となるまで反復した。のち減圧下に加温して水分を完全に除いて白色飴状の脂肪酸変性エポキシ樹脂リン酸エステルを得た。これらの配合量と生成物の性状を表-2 に示す。

かくして得られた合成物は次にトリエタノールアミンで弱アルカリ性とし, 水溶化し, 不揮発物量 10, 30 % とした。その性状を表-3 に示す。

3) 水溶性フェノール樹脂

前報¹⁾の方法によって得たものを用いた。

4) 電着性について

昭 40. 7. 26 受理

* 第1報本誌 38 [7] 288~296 (1965)

** 大阪ワニス(株)東京研究所
東京都大田区蒲田 4-1-8

表-2 原料の配合量および生成物の性状

g/エポキシ樹脂 100 g ⁽¹⁾							生成物の性状			
C ₁₂ ラウ リン 酸	C ₁₆ パル ミチ ン酸	C ₁₈ ステ アリン 酸	C ₁₈ オレ イン 酸	C ₁₈ リノ ール 酸	C ₁₈ 脱水 ヒマシ 油酸	85 % リン 酸	脂肪酸—エポ キシ樹脂のエ ステル化物		最終生成物	
							酸価	エポキシ 酸素 (2)	酸価	エポキシ 酸素 (2)
1	38	—	—	—	—	22	2.1	2.2	61	0.1
2	—	49	—	—	—	22	1.5	2.0	52	0.1
3	—	—	54	—	—	22	1.3	2.0	64	0.1
4	—	—	—	54	—	22	1.9	1.9	61	0.0
5	—	—	—	—	54	22	1.3	1.9	63	0.0
6	—	—	—	—	54	22	2.0	2.0	67	0.3

(1) モル比は 1:1:1 である。

(2) 塩酸—ジオキサン法によって測定

表-3 合成物水溶液の性状

No.	pH	10 % 液			30 % 液		
		外 観	粘度**	保存性	外 観	粘度**	保存性
1	7.5	乳白半透明	A>	良	乳白半透明	G-H	良
2	7.5	"	A>	良	"	カン テン 状	良
3	7.4	"	A>	良	"	"	良
4	7.5	"	A>	良	"	J	良
5	7.4	"	A>	良	"	I	良
6	7.4	"	A>	12日 で 分離	"	L	4日 で 分離
水溶性 フェノ ールR	8.5*	乳白褐色 半透明	A>	良	乳白褐色 半透明	B	良

* 8.5 以下では水溶性が不良, 中和剤はアンモニア水

** ガードナー値 (25°C)

実験装置は前報¹⁾と同一のものを使用した。

4-1) スローイングパワー性

測定方法としては、パイプを用いる方法²⁾など種々のものがあるが、Berry³⁾による方法を変形して行なった。すなわち図-1のように、軟鋼板試験片5枚を1cmの間隔に垂直に並べ、各々は電気的に連結する。3枚目の試験片を⊖極より10cmの距離とし、⊕極に対し平行に置く。直流荷電を33Vとし、2分間通電して電着させ、つぎに蒸留水で各試験片を十分に洗浄したのち、150°C、30分間加熱乾燥を行なった。

測定結果を表-4に、その時の電流変化を図-2に示した。

表4に示した実験結果から、スローイングパワー性の良好なのは、No.1のラウリン酸変性、No.4のオレ

$$a = 25 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}$$

図-1

図-2

ン酸変性およびNo.5のリノール酸変性のものと、水溶性フェノール樹脂であった。しかしラウリン酸変性によるものは、この単独では塗膜の乾燥性は悪く、また水溶性フェノール樹脂による乾燥塗膜は、耐水性、ソルトスプレーの試験結果は悪いから、結局オレイン酸および、リノール酸変性のものが良好といえる。

4-2) pH による影響

電着溶液のpHと、付着量、塗膜の外観、クーロン効率等の関係について、リノール酸変性によるもの (No.5) を用いて調べた。結果を表5に、その時の電流変化を図-3に示す。

表5の実験結果によれば、pHの増大に伴って塗膜の付着量は減少し、クーロン効率は低下している。また焼付け塗面の状態は、pH7.0以下ではオレンジピールとなり、8.7以上では不均一になる。好ましい結果が

表-4 合成物のスローイングパワー性

No.	付着量	試験片の No.					乾燥(焼付け)塗膜		
		1	2	3	4	5	色調	塗面	乾燥状態
1	$g \times 10^{-2}$	2.4	3.0	2.8	2.8	3.0	ほとんど無色	オレンジピール	×
	%	84	108	100	100	108			
2	$g \times 10^{-2}$	13.7	5.6	3.5	2.1	3.0	"	オレンジピール	×
	%	246	100	63	37	54			
3	$g \times 10^{-2}$	22.4	5.4	4.0	2.9	3.2	"	オレンジピール	×
	%	296	71	53	38	42			
4	$g \times 10^{-2}$	2.4	2.5	2.3	2.0	2.5	ビ黄色	良	良
	%	103	107	98	85	107			
5	$g \times 10^{-2}$	2.7	2.5	2.4	2.5	2.7	ビ黄色	良	良
	%	107	98	90	98	107			
6	$g \times 10^{-2}$	2.8	2.0	1.9	1.9	2.2	ビ黄色	良	良
	%	129	93	88	88	102			
フェノールR	$g \times 10^{-2}$	3.5	3.2	3.0	3.0	3.0	褐色	良	良
	%	111	101	96	96	96			

表-5 pH の 影響

pH		6.2	6.9	7.2	7.6	8.4	8.7	9.2
項目	10 ⁻² g	10.0	16.8	8.6	7.0	5.4	4.5	5.0
	10 ⁻³ g/cm ²	1.8	3.1	1.6	1.3	1.0	0.8	0.9
塗膜の状態		オレンジピール	オレンジピール	良好	良好	良好	不均一	不均一
クーロン数		12	19	13	15	17	24	32
クーロン効率 (mg/c)		8.5	9	6.5	4.6	3.2	1.9	1.6

(注) 1) 試験片は 27.5cm², 2 枚の平均値, 軟鋼板
 2) 電着の条件は, 極間 11cm, 電圧 33V, 2 分間, 水洗を十分に行なったのち 170°C, 30, 分加熱乾燥した。

得られるのは, 7.2~8.4 の範囲であった。

pH が増大すると, クーロン効率は低下するが, これは強アルカリのために, 付着した塗膜が液中に再溶解する結果, それに打ち勝って付着するためには, ⊖極に, 低い pH のものよりもさらに多くの ⊕イオンを, 移動する必要があるためである。

図-3における電流変化では, pH, 7.6 の場合が電流低下が最大であり, ついで 7.2, 8.4, 8.7 順になり, 酸

図-3

性側および強アルカリ性側の 9.2 では最終電流がなお高い。このことより, pH. 7.2~8.4 のものは, 軟鋼板への付着が均一な膜層となり, 電氣的に均一な絶縁膜となるが, その他の pH ではピンホール, クラック等を形成して絶縁性が弱い不均一な塗膜を作ることがわかる。

5) 合成物と, 水溶性フェノール樹脂との混合物におけるおのおのの電着速度

合成物単独を用いて電着して得た塗膜では, 架橋されていないから種々の欠点を有する。このために電着時に合成物と同時に, 一定量の架橋のための樹脂が, 同一速度で電着する必要がある。もしこれらの間の電着速度が同一でないとすると, 浴組成の調整が繁雑であるばかりでなく, 被塗物の塗膜性能が常に変動するから好ましくない。

合成物 No. 5 (リノール酸変性) を用い, 架橋のための樹脂として水溶性フェノール樹脂を選び, 次のような電着液を作り実験を行なった。すなわち

- (A) 合成物 (No. 5) の 10 % 水溶液単独のもの。
 - (B) 水溶性フェノール樹脂の 10 % 水溶液単独のもの。
 - (C) (A), (B) 両溶液を 10 % 水溶液となるように, 樹脂分比で 1/1 に混合したもの。
 - (D) 未中和樹脂の, 合成物 (No. 5), 水溶性フェノール樹脂とを十分に混合し (少量のブチルセロソルブ中で) 後トリエタノールアミンでビアルカリ性にしつつ 10 % 水溶液としたものの。(いずれも % は, 不揮発性物量を示す)
- (C) と, (D) との方法の差は, (C) は単なる混合で

あるから、両者の樹脂のエマルジョン粒子は個々に存在し、したがって電着における移動は個々の粒子の移動と考えられる。

これに対し、(D)は樹脂状において混合したのち、エマルジョン化したのであるから、エマルジョン粒子は、合成物と、フェノール樹脂との混合粒子と考えられ、電着のための移動は、この混合物からなる粒子の移動と推定できる。

これらの電着時における通電時間と、塗膜の付着量、クーロン効率の結果を表-6 に示す。

表-6

種類 電着時間(秒)		A (No. 5 合成物)					B (水溶性フェノール樹脂)				
		10	20	40	120	180	10	20	40	120	180
項目											
付着量	10 ⁻² g	1.0	3.0	5.0	9.0	10.0	2.0	3.1	4.6	9.3	12.0
	10 ⁻⁴ g/cm ²	1.8	5.5	9.1	16.5	18.2	3.6	5.6	8.4	17.0	21.8
クーロン数		2.8	5.0	8.6	15.5	17.3	5.0	6.3	9.4	19.0	25.0
クーロン効率 (mg/c)		3.6	6.0	5.8	5.8	5.8	4.0	4.9	4.9	4.9	4.8

種類 電着時間(秒)		C (合成物 No. 5/水溶性フェノールR 溶液で 1/1)					D (合成物 No. 5/フェノールR 樹脂で 1/1)				
		10	20	40	120	180	10	20	40	120	180
項目											
付着量	10 ⁻² g	2.1	3.5	4.7	9.2	10.5	2.5	3.7	5.0	9.4	10.5
	10 ⁻⁴ g/cm ²	3.8	6.4	8.6	16.8	20.0	4.5	6.7	9.1	17.1	19.1
クーロン数		4.2	5.8	8.0	15.6	17.8	4.5	5.9	8.0	15.9	17.8
クーロン効率 (mg/c)		5.0	6.0	6.0	5.9	5.9	5.5	6.3	6.3	5.9	5.9

(注) 試験片はいずれも 50×55×0.8 mm の軟鋼板を用いた。

表-6 の結果によれば、電着の初期はいずれもクーロン効率が悪い、これは通電を始めてから塗膜が析出するまでは誘導期間があるためと考えられる。

(A), (B) における樹脂単独の場合よりも混合した(C), (D) のものの方がいずれもクーロン効率は良くなった。また、(C), (D) についての測定値は、ほぼ同一であるとみなすことができた。

そこで、表-7 に示すような試験片を作成し、折出塗膜の赤外線吸収スペクトルについて検討を行なった。

すなわち分類(A)は、この測定に用いた合成物(No. 5, リノール酸変性物)と、水溶性フェノール樹脂などの単独のものを、そのまま 100℃ で 2 時間加熱乾燥して得たものである。

表-7

分類	No.	試料の内容
(A) 使用した樹脂単独物	i	合成物 No. 5 の未中和物のフィルム
	ii	合成物 No. 5 水溶液よりのフィルム
	iii	水溶性フェノールR水溶液よりのフィルム
(B) 電着塗膜	1	合成物 No. 5 の水溶液よりの電着物 (2 分電着)
	2	水溶性フェノールRの水溶液よりの電着物 (2 分電着)
	3	No. 5 合成物の水溶液/水溶性フェノールR水溶液を不揮発物比 7/3 とした 10% 水溶液よりの電着物 (0.5 分電着)
	4	同上 (3) と同じ、(2 分間電着)
	5	No. 5 合成物の水溶液/水溶性フェノールR水溶液を不揮発物比 5/5 とした 10% 水溶液よりの電着物 (0.5 分電着)
	6	同上 (5) と同じ、(2 分間電着)
(C) 電着塗膜の混合物	a	電着塗膜 (B-1) と (B-2) との 8/2 混合物
	b	(B-1)/(B-2)=6/4 混合物
	c	(B-1)/(B-2)=5/5 混合物
	d	(B-1)/(B-2)=4/6 混合物
	e	(B-1)/(B-2)=2/8 混合物

分類(B)は、分類(A)の(ii)および(iii)の10%水溶液を作り、各々の単独、もしくは不揮発物比で7/3, 5/5 に各水溶液を混合して10%水溶液としたものを用いて軟鋼板に電着し、(33 V)、ついで水洗乾燥し(50~60℃で真空乾燥)のち溶剤で塗膜を溶解し、再び乾燥してフィルムとしたものである。

分類(C)は、(B)の方法によって得た電着塗膜(B-1)すなわち合成物 No. 5 よりのものと、(B-2)すなわち水溶性フェノール樹脂よりのものを、各々溶剤で溶出して後真空乾燥して樹脂粉末として得、これを(B-1)/(B-2)=8/2→2/8 の比に一定量を秤取して混合し、ついで、この混合物をブチルセロソルブに溶解しかきまぜて均一としたのち、再び真空中に加熱してフィルムとしたものである。

以上のような実験方法を考えたのは、(B)のような方法によって得た塗膜の成分比は、電着液中の成分比と同一であるか否かを、(C)のような混合物と比較することによって間接的に知ることができると考えたからである。各試料についての I. R. スペクトルの結果を図-4 に示す。

図-4における実験結果より次のことが判明する。すなわち図-4(A)における(i)と図(B)の(1)とはほぼ同一であることから、電着により、アミンは合成物より単

図-4 (A)

図-4 (B)

離されるものであること。図(C)におけるスペクトルと、図(B)におけるスペクトルとより、 $\lambda 1500\text{ cm}^{-1}$ と $\lambda = 810\text{ cm}^{-1}$ との吸光度は、合成物 (No. 5) と水性フェノール樹脂の混合比に相関関係があることを見出した。すなわち、 1500 cm^{-1} 、 810 cm^{-1} における吸収において、

吸光度のベースラインを図-5のようにするならば、図-4 (C) における各試料の 1500 cm^{-1} および 810 cm^{-1} の $\log I_0/I$ は、図-6のように直線となる。

しかし、フィルム法による場合は膜厚を一定にして、I. R. スペクトルを測定することは困難であるから、膜厚に比較的影響されない比吸光度により定量できるか否かについて、検討した結果 2900 cm^{-1} の吸収に対する比吸光度により推定できることが考えられた。しかしこの場合は、図-6におけるものよりもややバラツキが見られる。比吸光度と、混合比の関連図を図-7に示した。

以上の実験結果より、電着液の組成と電着塗膜の組成とはほぼ同一とみなすことが可能と考えられる。すなわち合成物の No. 5 の 10% 水溶液と、フェノール樹脂の 10% 水溶液の 7/3 比混合物より得られた電着塗膜の、 1500 cm^{-1} における $\log I_0/I$ は 30 秒通電のもの (B-3)、2 分間通電のもの (B-4) いずれもが約 0.4 であり、これは図-6において直線上 7/3 の 0.4 に一致するし、また 820 cm^{-1} の $\log I_0/I$ も 0.27 ± 0.02 ではば一致する。

また 5/5 比混合物よりの電着塗膜 (B-5, B-6) も 1500 cm^{-1} における $\log I_0/I$ は 0.3 ± 0.02 、 820 cm^{-1} での 0.19 ± 0.02 も同様に図-6における値に一致する。

また 5/5 比混合物よりの電着塗膜 (B-5, B-6) も 1500 cm^{-1} における $\log I_0/I$ は 0.3 ± 0.02 、 820 cm^{-1} での 0.19 ± 0.02 も同様に図-6における値に一致する。

さらに図-7における比吸光度について検討してみるならば、(B-3, B-4) の $\log I_0/I = 0.475$ および 0.48 が、ほぼ一致し、5/5 比の (B-5, B-6) も 0.343, 0.340 となり直線上の数字に等しい。

6) 合成物-水性フェノール樹脂における配合比と電着適性および塗膜性状の関係

合成物 No. 5 の 10% 水溶液 (トリエタノールアミン中和物, pH=7.4) と、フェノール樹脂 10% 水溶液 (アンモニア水中和物, pH=8.5) との種々の混合液による電着性と、焼付け塗膜の性状について検討した。結果を表-8に示す。またこの時の電流変化の一部を図-8、

図-4 (C)

図-5

図-6

$$A = \frac{(1500\text{cm}^{-1} \log I_0/I)}{(2900\text{cm}^{-1} \log I_0/I)}$$

$$B = \frac{(820\text{cm}^{-1} \log I_0/I)}{(2900\text{cm}^{-1} \log I_0/I)}$$

図-7

図-8

表-8 試験片は軟鋼板 0.8 mm 厚

合成物 No. 5/ フェノール樹脂	10/0	8/2	6/4	5/5	4/6	2/8	0/10
付着量 (10^{-4}g/cm^2)	15	15	16	15	16	16	15
膜厚 (μ)	13	13	14	13	14	14	14
クローン効率 (mg/c)	7	8	8	8.5	8	6.5	5
膜抵抗* ($\text{k}\Omega$)	(0.08) 1.6	(0.07) 1.5	(0.06) 1.1	(0.05) 0.65	(0.05) 0.65	(0.05) 0.55	(0.05) 0.3
塗面の状態	B	B	A	A	A	A	A
衝撃 ($1\text{kg}-50\text{cm}$)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
描画	A	A	A	A	A	A	A
ゴバン目	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100
屈曲 (2 mm)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
エリクセン	8mm<	8mm<	8mm<	8mm<	8mm<	8mm<	7mm<
沸騰水 (hr)	13	15	50<	50<	8	5	1
10%カ性ソーダ水 (h)	50<	50<	30	20	10	1	0.5

注 ① 電圧, 33 V, 20°C, 2 分間の通電

② 焼付けは 170~80°C 30 分

③ *最終 (2 分後) の膜抵抗, 液の抵抗は一定として () 内に示した。

に示す。

表-8 の結果より耐沸騰水は合成物/フェノール樹脂の比が 6/4 あるいは 5/5 のものがよいが, 耐アルカリ性は, フェノール樹脂の混入量が増加するに従い悪くなった。

文 献

- 1) 三原, 東, 行田, 福島, 色材 38, [7] 288~296 (1965).
- 2) S. W. Gloyer et al., Offic. Dig., 37, 113 (1965).
- 3) J. R. Berry, Paint Tech., 27, [12], 13 (1963).

(1965 年 4 月 5 日, 日本化学会第 18 年会にて講演, 関西大学)

色材協会誌 39 巻 3 号 (予告)

報 文

- 新黄色アゾ顔料の研究 (第 2 報) 田中幸蔵, 萩野谷稔, 阪井英彦
(大日本インキ化学工業(株))
- アルキド樹脂皮膜の網目構造 高 橋 誠 一
(大日本インキ化学工業(株))
- キリ油変性キシレン樹脂皮膜の粘弾性質 千葉繁彦, 黄 慶 雲
(日本研紙(株), 日本瓦斯化学工業(株))

資 料

- フタロシアニン系顔料 (その 4) 橋 爪 清
(東洋インキ製造(株))
- 電子写真野書方法について 脇本三郎, 継国英義, 鎌田賢二
(大日本塗料(株))

色材サロン

- 塗料の国アメリカ留学記 疋 田 淳
(日本油脂(株))

文 献