Studies on Electron Beam Curing of Unsaturated Polyester- Monomer Systems. I.

UDC
667.645.32.085
:667.633.263.3
:668.674'428'42

Hitoshi KAMIKE, Hiroshi TAKAHASHI
and Takao KAGEYAMA
Nippon Paint Co., Ltd.*

Abstract

In order to find the optimum conditions for electron beam curing of coatings, the effects of dose rate on curing velocity of unsaturated polyester-monomer systems were studied. The polyesters were prepared from maleic acid, phthalic acid and propylene glycol with the acid value of 42 to 72. The monomers were styrene, methyl methacrylate, diallyl phthalate and vinyl acetate. Four accelerators of 0.8 to 6 MeV delivering 0.025~1.43 Mrad/sec were employed. The extent of cure of irradiated material was evaluated by measuring gel fraction.

It was found that many of the systems studied were cured sufficiently by irradiation of 3 to 9 Mrad, most of which at about 6 Mrad. Curing velocity was proportional to the 0.5 to 0.9th power of dose rate. It appears that coating compositions curable at 3 M. rad can be formulated.

---

* Ouzaikeda, Nemugawa

加速電子線照射による不飽和ポリエステル-モノマー系の硬化 (第1報)

UDC
667.645.32.085
:667.633.263.3
:678.674'428'42

上池 齊*・高橋 宏*・影山 孝夫*

要 旨

放射線特に加速電子線の工業利用の中、塗料の硬化に用いることは、対象がきわめて薄層であるという点で従来の利用と性格が大きく異なる。薄い塗膜で吸収されるエネルギー効率を高め、余分の透過電子線による素地への悪影響を少なくするとともに、反応が十分早く起こるためには、加速電圧は低く電子電流は大きいのが有利である。一般に線量は電子線の有効飛程について計算されるが、塗膜はこの飛程に比べてはなはだ薄いので正確な線量の計算はむづかしい。このような場合の線量の取り扱いについていくらかの考察を加えた。

電子線硬化用塗料の開発にあたって基礎的な反応の機構を把握するために、典型的な不飽和ポリエステル-モノマー系の照射実験を行なった。主として研究用の汎用加速器を用いた実験から次の結果が得られた。

- (1) 硬化度の判定にはゲル分率の測定が有効な方法であると認められる。
- (2) 一般に不飽和ポリエステル-モノマー系組成は総線量 3~9 Mrad で硬化し、中でも 6 Mrad 前後で実用硬化状態に達するものが多い。
- (3) 実験した範囲では硬化速度は 0.5~0.9 乗の範囲で線量率に依存する。
- (4) 線量率依存性・硬化線量は系の組成により異なる。また 3 Mrad 程度で硬化し、塗料としての実用性をもった組成は容易に開発できると考える。

1. 緒 言

原子力工業や電子機器工業の発展に伴って、原子炉・放射性同位元素・粒子加速器などを線源とする放射線エネルギーの利用開発が進んでいる。すでに実用化されたものとして高分子改質・臭化エチルなどの有機合成・食品の殺菌などがあり、さらに木材へのグラフト・繊維加工・放射線キュアリング・高分子合成などが開発されつつある¹⁾。これらの中で被覆材料に関係するものとして塗膜の放射線硬化の研究がさかんである²⁾。

塗料基材となる放射線重合性物質の代表的なものに不飽和ポリエステル-モノマー系組成があり、多くの研究が発表されている。放射線硬化用塗料の基材としてはほかにもいろいろ考えられるが、この系は開発のいとぐちとして重要なものであり、しかも反応機構解明のために行なわれた低線量率域の照射から工業生産のための高線量率域の照射にかけての硬化の挙動については十分なデータは発表されていない。したがってわれわれは放射線

硬化用塗料の開発にあたって、まず最初に典型的な不飽和ポリエステル-モノマー系組成の硬化挙動を追試した。その結果の一端を述べ、いくつかの考察を試みたい。

2. 不飽和ポリエステル-モノマー系の放射線硬化

マレイン酸を主な不飽和成分とする不飽和ポリエステルおよびそれを重合性モノマーと混合した系は放射線照射によって橋かけして不溶性ゲルを生成し、塗料基材として好ましいものである。Charlesby らは Co^{60} やバンデグラフ加速器で $10^3 \sim 10^8 \text{ rad/min}$ の照射を行ない、この系はラジカル重合反応により硬化し、ポリエステル間を橋かけするモノマーの鎖長は短かく、ポリエステルの構造や分子量の影響は少ないことを示した³⁾。Burlant と Hinsch は赤外分光によりポリエステルおよびスチレンの二重結合の減少を追跡し、反応はポリエステルの活性点に対するスチレンのグラフトで進行し、スチレンの鎖長は短かく、反応速度は 10^8 rad/min 以下では線量率の 1/2 乗に比例するがそれ以上では線量率依存性が失われる傾向にあるとした⁴⁾。Hoffman および Smith は ICT-500 による照射で不飽和ポリエステルに対するスチ

昭 43.11.8 受理

* 日本ペイント株式会社中央研究所
寝屋川市大字池田旧池田中 246

レン, エチルアクリレート, メチルメタクリレートの組み合わせの硬化を調べ, モノマーの種類とポリエステルに対する比率によってゾル・ゲルの生成が大きく変ること, 線量率が高くなるとゲル生成速度が上昇し, 酸素の抑制作用が問題とならなくなることを示した⁵⁾。これらの研究により, この反応においてはモノマーとそれがグラフトすべきポリエステルの不飽和基間の反応性と相対濃度, ならびに硬化に対する線量率の影響が実用上重要なポイントであることが考えられる。

不飽和ポリエステル-モノマー系は触媒硬化により木工塗料としてすでに多量に使用されている。したがって木工分野は実用化の第一の対象と考えられる⁶⁾。実用を前提として, Charlesby らの研究から Tube Investments 社のもつ英国特許⁹⁾が, また Burlant や Hinsch の研究から Ford 社のもつ米国特許⁹⁾が成立しており, 日本においても放射線高分子研究協会における重松らの研究⁷⁾に基づいた日本特許¹⁰⁾があり, 現在日本原子力研究所が保有している。

3. 線量計算と膜厚の関係についての考察

放射線化学においては照射をはかる尺度として照射を受けた物質が吸収したエネルギーを用いる。物質 1g 当たり 100 erg の吸収を単位 rad とする線量 (Dose) で示すのが普通である。すなわち E keV で i mA, 出力 $E \cdot i$ ワットの電子線を t 秒間照射した場合に物質 X g によってその全部が吸収されたとすると線量は次式で示される。

$$D = \frac{E \cdot i}{X} \times t \times 10^5 \text{ rad} \quad (1)$$

物質中を通過した電子線はイオンやラジカルの生成, 二次電子やX線への転換などでエネルギーを失うが, その作用の強さは物質中で一様には減衰せず, 図-1 に示すような曲線を画く^{11,12)}。図の R すなわち最大飛程は電子のエネルギーレベルすなわち加速電圧によって決まる。 R よりも厚い物質層を考えると飛程外の部分は吸収に関与しないから線量は電圧によって定まる表面のある厚みに

図-1 Depth-Dose 曲線

に集中する。逆に R より薄い物質層を考えると曲線のその位置より右側の部分は貫通して損失となるからそれより左側の部分のエネルギーを吸収したものと計算せねばならない。図-1 の曲線は物質内で電子から受けるエネルギーの強度分布とみなせるから, 積分計によって曲線で囲まれた面積に対する R の各位置での面積フラクションを求めると図-2 に示す累積曲線が得られる。この線は直線ではないので, 線量は厚みに対して一定ではないことがわかる。図-2 で 0 から R_i にいたる厚みの部分がうける線量は U_i/R_i に依存して相対的に分布し, R_i の位置での線量の相対値はその点の U 曲線のこう配で示される。

図-2 累積エネルギー利用率

図-1 の R に相対する厚みの物質に照射すればエネルギーの全部を利用できるが, R の近くでは線量分布は実質的にゼロとなり, 反応の不均一を招く。このため入射面とエネルギー強度が等しくなる R_e の点を選んでこれを有効飛程といい, 次式で表わされる線量を有効線量という。

$$D = \frac{E \cdot i}{R_e \cdot S} \times U_e \times 10^5 \text{ rad/sec} \quad (2)$$

ただし S は照射全面積 cm^2 であり, 1 秒間の照射でうける線量すなわち線量率 (Dose rate) で表わしてある。 R (または R_e) は厚さ d cm と密度 ρ g/cm^3 の積すなわち面積密度 g/cm^2 を単位とする。これが一般にいわゆる線量である。加速器で電磁的に走査される電子線は全面積について均一ではないので, 均一な部分だけを利用すると照射面積内での損失を生じる。この利用効率を f_A とし, (2) 式において厚みを任意の R_i としその時の U_i をあらためて f_D とすれば (2) 式は次のように一般化される。

$$D = \frac{E \cdot i}{R_i \cdot S} \times f_A \cdot f_D \times 10^5 \text{ rad/sec} \quad (3)$$

実際の線量算出にあたっては (3) 式の $f_A \cdot f_D$ にあたる係数を実験的に求める。通常は線量として $R_i = R_e$ の場合の値を求めるが, その場合 0.7~15 MeV の範囲では経験的に $E/R_e \approx 3$ が成立するので¹²⁾, 他の損失の係

数をまとめて k とすると,

$$D = \frac{3k \cdot i}{S} \times 10^5 \text{ rad/sec} \quad (4)$$

または照射する物質を走査幅 l cm と直角に v cm/sec で移動すると 1 秒間に照射をうける物質量は $R_e \cdot v \cdot l$ となるから,

$$D = \frac{3k \cdot i}{l \cdot v} \times 10^5 \text{ rad} \quad (5)$$

という簡単な式を用いることが多い。

塗膜の電子線照射では物質層の厚みが R_e に比してもきわめて薄い。たとえば 1 MeV の電子線では $R_e = 0.33 \text{ g/cm}^2$ すなわち密度 1 として 3,300 μ であり、図-2 からエネルギー利用効率がきわめて低いばかりでなく、実質線量も R_e から計算した値よりも低い。したがってこの目的には低エネルギー (500 keV 以下) の電子線を用い、そのため出力の低下を補うために大電流 (数十 mA) の加速器が適切である。

実際の塗膜照射では電子線は塗膜に入射するまでに加速管の金属の窓と空気層を通過し、それぞれの層においてエネルギーを失う。このような多層照射においては、たとえば図-3 のように新しい物質層に入射するごとに新しい Depth-Dose 曲線を描くのが正しいとされ、図-1 において $0 \rightarrow R$ の間に各層に相当する面積密度を想定してエネルギーを配分するのは妥当ではない。しかし図-3 に示すような多層照射の各層での線量計算はまだ専門的には行なわれておらず、二つの Depth-Dose 曲線 $S_1 \cdot S_2$ の接点 A での挙動も明らかではない。1 MeV 以上の高エネルギーの場合は塗膜入射前の損失は無視し得るほど小さいと考えてよいから、すでに述べた諸式による線量が成立するとしてよいであろう。しかし 500 keV 以下の低エネルギー照射の場合は図-3 の R_0 にあたる位置は無視できず、また Depth-Dose 曲線自体も図-1 の形がそのまま低エネルギーでも成立していると限らないので、専門的に研究解明されることが望まれる。

以上述べたように、塗膜の電子線照射において従来の MeV 単位の加速器で有効飛程を対象に計算された線量

図-3 積層照射のエネルギー分布

を照射尺度とするのには疑問がある。しかし正確な取り扱い方は明らかでなく、本報の実験では比較的高エネルギーで厚膜の照射を行なっているので、一般に使用されている線量計算の値を用いた。(1 Mrad = 10^6 rad)

4. 実験 I ゲル分率による硬化判定

不飽和ポリエステル系の硬化度の判定にゲル分率を用いることは Alt や後藤らによって提唱されている^{13,14)}。その方法に従い、加水分解法および溶剤抽出法によって硬化試料のゲル分率を次式により求めた。

$$G.F. = \frac{\text{加水分解または溶剤抽出残分}}{\text{採取試料}} \times 100$$

溶剤はアセトン・ベンゼンの容量比 4:6 の混合物を用い、60°C で 15 時間抽出した。

試料は表-1 に示す組成のもので、ポリエステルは常法により調製し、モノマーは新たに蒸留することなくそのまま用いた。触媒硬化のコントロールは 3% ナフテン酸コバルト 1% と MEKPO 1% を加え 48 時間室温硬化させたものを用いた。試料はアルミ製シャーレに厚さ約 1 mm に均一に入れ、線型加速器で次の条件により室温大気中で照射した。

電子エネルギー: 6 MeV

平均電子電流: 50 μ A

最大パルス電流: 最大 400 mA, パルス幅 5 μ sec,
インターバル 32 m sec

照射線量: 1.5, 3, 6, 9 Mrad

表-1 区分 I の試料について溶剤抽出法と加水分解法

表-1 実験 I のポリエステル組成表

区分	記号	ポリエステル				モノマー (比率)	不飽和基 モル比
		MA	PA	PG	酸価		
I	A	1	2	3	59	スチレン	(35/65)*
	B	1	2	3.3	42	スチレン	(35/65)*
	C	市販不飽和ポリエステル塗料					
II	A	1	1	2.2	52	スチレン	1.6/1
	B	2	1	3.3	50	スチレン	1.6/1
	C	2	1	3.3	50	MMA	2/1
	D	2	1	3.3	50	DAP	2/1
	E	2	1	3.3	72	ST/MMA (6/4)	1.6/1
	F	2	1	3.3	72	ST/VAC (8/2)	2/1

(註) ポリエステル成分は当量比 (MA: マレイン酸, PA: フタル酸, PG: プロピレングリコール)
不飽和基モル比はモノマー/ポリエステル,
*印 ( ) 内は重量比を示す (ST: スチレン, MMA: メチルメタクリレート, DAP: ジアリルフタレート, VAC: 酢酸ビニル)

で求めたゲル分率の値を図-4, 5 に示す。また区分Ⅱの試料は 1.5 Mrad の条件を省き, 溶剤抽出法のみでゲル分率を求めた。その値を図-6 に示す。これらの中の主

図-4 溶剤抽出法によるゲル分率

図-5 加水分解法によるゲル分率

図-6 組成別各線量でのゲル分率

なものをプラスチック板に塗布し, 電子線照射および触媒で硬化させたものの性状の比較を表-2 に示す。なお耐衝撃性やエリクセン押出試験は電子線のため素地プラスチックの物性が変化したので比較できなかった。

図-4, 5 からゲル分率はいずれの方法でもほぼ並行しており, 表-2 の試験結果とあわせて, 操作のより簡便な溶剤抽出法によるゲル分率が硬化判定に使えと判断した。実用硬化域はほぼゲル分率 85% 以上であり, 不飽和ポリエステル-モノマー系の多くは線量 6 Mrad 以上で実用的に硬化し, 触媒硬化の場合に比べて付着性・耐薬品性とくに耐水性が向上している。ポリエステルの組成やモノマーの種類は明らかに硬化線量に影響を及ぼすが, その詳細は別の機会に述べる。

5. 実験Ⅱ 異なる加速器による照射

多くの加速器はその個々について線量率をかえるのは容易ではない。このため出力が異なり, したがって線量

表-2 電子線硬化と触媒硬化のポリエステル性状比較

項 目	電 子 線 硬 化 (6 Mrad)					触 媒 硬 化				
	Ⅱ-A	Ⅱ-B	Ⅱ-E	Ⅱ-F	I-C	Ⅱ-A	Ⅱ-B	Ⅱ-E	Ⅱ-F	I-C
鉛 筆 硬 度	H	3H	3H	2H	3H	H	3H	H	2H	3H
酸	5	5	5	5	5	5	4	5	5	4
スポツ	3	4	4	3	4	3	3	3	3	3
トテス	4	5	4	5	4	2	4	4	5	4
トルオール	2	5	1	1	3	1	3	2	3	3
アセトン	15	35	35	50	30	<5	<5	5	<5	<5
沸 水 試 験	100/100	90/100	100/100	100/100	100/100	0/100	0/100	100/100	50/100	30/100
付 着 性										

(註) 耐熱グレード ABS 板に塗布して試験

スポットテストは5点法判定, 沸水試験はプリスターまたはハガレまでの時間 (単位時間)

率の異なる3種類の加速器により, 次の4水準でそれぞれ総線量 1.5, 3, 6 Mrad の照射を行なった。

照射Ⅰ: 線型加速器, 6 MeV, 平均 50 μ A

線量率推定 0.025 Mrad/sec

照射Ⅱ: パンデグラフ加速器, 0.8 MeV, 15 μ A

線量率不明確

照射Ⅲ: 共振変圧型加速器, 1.7 MeV, 1 mA

線量率推定 0.13 Mrad/sec

照射Ⅳ: 共振変圧型加速器, 1.7 MeV, 6 mA

線量率推定 1.43 Mrad/sec

表-3 実験ⅡおよびⅢのポリエステル組成表

記号	ポリエステル			ポリエステル 酸価	モノマー	モノマー モル比	不飽和基 モル比
	MA	PA	PG				
A	2	1	3.3	57	ST/MMA	1/1	1.6/1
B	2	1	3.3	57	ST/MMA	3/2	2/1
C	2	1	3.3	57	ST/AN	2/1	2/1
D	2	1	3.3	57	ST/AN	2/1	3/1
E	2	1	3.3	57	ST/VAC	20/1	1.6/1

(註) 不飽和基モル比はモノマー/ポリエステルを示す。

モノマーの記号説明 ST: スチレン, MMA: メチルメタクリレート, AN: アクリロニトリル, VAC: 酢酸ビニル

試料の組成は表-3 に示すもので, その硬化物のゲル分率測定結果を表-4 に, またその中の試料Eを図-7 にグラフで示す。硬化度はⅠ>Ⅲ>Ⅱ>Ⅳの順となり, 線量率の影響があることが予測される。しかし条件ⅡとⅢの線量率の比較が明らかでなく, 3項に述べたような線量計算上の疑問もあるので, 正しくは1種類の加速器で水準を変えて照射実験を行なうべきであると判断した。

この実験に用いた組成のものをさらに塗膜硬化用に設計された 300 keV, 10 mA の工業用加速器で照射したが, アルミ製シャーレに流し込んだ試料では低エネルギーのため透過能が不足して底部まで硬化せず, またテス

図-7 加速器条件別ゲル分率(組成E)

トピースに薄膜に塗装した試料ではハガした塗膜量が不足で, いずれもゲル分率測定ができず, 上記の条件のものとは直接比較はできなかった。しかしテストピースでは 3 Mrad でもほとんど表面粘着なく硬化し, Burlant や Hoffman のいう高線量率下では線量率依存性が失なわれるという傾向を予測させる結果であった。

6. 実験Ⅲ 線量率依存性の検討

硬化に対する線量率の影響を把握するために電流値が可変の加速器で条件を変えて照射した。試料は実験Ⅱと同じ表-3 の組成を用い, 次の条件で照射した。

加速器: 共振変圧型加速器

加速電圧: 2 MeV ピーク

電子電流: 1 mA~6 mA

照射距離: 20 cm および 35 cm

線量率: 0.132, 0.40, 1.00, 1.43 Mrad/sec

総線量: 3, 6, 9 Mrad

硬化物のゲル分率測定結果を表-5 ならびに総線量別に図-8~10 に示す。3 および 6 Mrad では線量率が高いほど硬化がおくれるが, 9 Mrad ではすでに反応は飽

表-4 各種加速器での照射におけるゲル分率

組 成	線 量 射	1.5 Mrad				3 Mrad				6 Mrad			
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
A	—	—	20.4	26.4	(—)	91.0	47.0	49.5	17.0	93.8	91.4	87.7	40.5
B	—	—	13.6	19.4	(—)	92.0	24.8	36.4	18.8	99.0	91.2	92.8	46.0
C	—	—	19.8	28.6	18.7	81.6	51.4	73.0	22.8	93.6	91.7	98.3	84.0
D	—	—	(3.7)	15.0	(—)	84.5	22.6	36.8	15.9	98.0	83.1	87.8	38.1
E	—	—	32.5	37.8	16.8	81.7	55.0	64.5	33.9	97.6	90.3	97.2	61.8

(註) 照射条件Ⅰの 1.5 Mrad は実施せず, 他の (—) 印はゲル化せず測定不能

表-5 共振変圧型加速器による各線量率におけるゲル分率

組 成	総線 量率	3 Mrad				6 Mrad				9 Mrad			
		0.132	0.40	1.00	1.43	0.132	0.40	1.00	1.43	0.132	0.40	1.00	1.43
A		39.1	22.4	20.2	17.7	87.3	73.2	68.1	67.4	89.0	94.0	86.0	92.5
B		28.1	17.2	(4.3)	(5.9)	88.3	43.6	34.1	29.4	92.5	86.4	80.9	92.5
C		30.7	19.1	(1.6)	(2.9)	85.4	56.5	36.1	31.5	(欠)	89.4	77.3	83.5
D		15.4	(3.7)	(—)	(—)	53.5	28.4	30.6	25.2	92.0	84.7	87.6	84.5
E		51.5	32.1	16.0	14.4	85.2	73.3	50.0	49.2	90.0	93.8	93.4	90.2

(註) ( ) 内はゲル化不十分またはゲル化しないため精度不十分または測定不能, (欠) は試料欠損

図-8 線量率とゲル分率 (3 Mrad)

図-9 線量率とゲル分率 (6 Mrad)

和して線量率の差は見出せない。

ここで重合速度 v が線量率 I の n 乗 ($0 < n < 1$) に比例するとして次のようにおく。

$$v = k \cdot I^n \quad (1)$$

一方照射による系の硬化はきわめて短時間に行なわれる

図-10 線量率とゲル分率 (9 Mrad)

ので v はその間の平均速度と考えてよいから, ゲル分率 $G.F.$ を次の形で書くことができる。

$$G.F. = k' \cdot v \cdot t \quad (2)$$

$K = k \cdot k'$ とおけば (1), (2) 式から

$$G.F. = K \cdot I^n \cdot t \quad (3)$$

ここで $I \cdot t = D$ は総線量であるから (3) 式はさらに

$$G.F. = K \cdot I^{n-1} \cdot D \quad (4)$$

と書ける。この式が成立するためには反応の期間を通じて v は大きく変動しないことが前提になるから, 反応がすでに飽和した 9 Mrad の値に適用するのは妥当でない。また 3 Mrad の値は反応が十分定常的に進行するに至っていないとみなされ, また硬化不十分のためゲル分率の測定精度も低いと思われる。そこで中間の, 比較的定

表-6 一回帰式および n 値

組 成	一 次 回 帰 ($y = a + bx$)	n'	n
A	$y = 9.4 - 0.11x$	-0.11	0.89
B	$y = 9.8 - 0.48x$	-0.48	0.52
C	$y = 9.9 - 0.43x$	-0.43	0.57
D	$y = 7.4 - 0.30x$	-0.30	0.70
E	$y = 9.4 - 0.24x$	-0.24	0.76

常に反応が進行していると思われる 6 Mrad の場合のゲル分率の値を用いて回帰分析を行なった。

(4) 式において $n' = n - 1$, $G.F. = A \cdot I^{n'}$ とし

$$x = 10(\log I - 5), \quad y = 10(\log G.F. - 1)$$

と数値変換して直線回帰式を求め、 n を算出した。その結果は表-6 に示すように、 n は $0.5 < n < 1$ の間に分散し、この程度の線量率域では線量率に関する $1/2$ 乗則はくずれて 1 乗に近づくこと、その依存性は系の組成によって変化することが認められた。

以上の実験は主として高エネルギーでむしろ低線量率の研究用加速器によったが、線量率依存性の存在が認められたので、塗料としての実用組成の開発にあたっては低エネルギー大電流の工業用加速器で追試することが必要である。

終りに、この実験にあたって加速器と線量計算に関して種々御教示をたまわり、照射の便宜をはかって頂いた大阪府立放射線中央研究所はじめ関係の各位に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) たとえば 日本原子力産業会議：放射線化学調査団報告, 1966 年 4 月ほか
大島・田畑：化学経済 (1 月) 86 (1967)

- E. D. Gantt & D. A. Trageser: "Industrial Application of Electron Accelerators." UKAEA Symposium Report, Paper 7, Nov. (1967)
- 2) たとえば K. H. Morganstern: *Paint & Var. Prod.*, 57 [6], 67 (1967)
J. Oliver: *Products Finishing*, 32 [4], 48 (1968)
電子線硬化特集：塗装技術, 7 [12], 29 (1968)
- 3) A. Charlesby *et al.*: *Proc. Royal Soc.*, A-244, 54 (1958)
- 4) W. Burlant & J. Hinsch: *J. Polym. Sci.*, Part A, 2, 2135 (1964); *J. Polym. Sci.*, Part A, 3, 3587 (1965)
- 5) A. S. Hoffman & D. E. Smith: *Mod. Plastics*, 43 [10], 111 (1966)
- 6) K. R. Clark: *Forest Prod. J.*, 14 [2], 51 (1964)
- 7) 重松：放射線高分子, 2 [4], 3 (1960)
- 8) Brit. Patent 949,191, Feb. 12 (1964)
- 9) U. S. Patent 3,247,012, Apr. 9 (1966)
- 10) 日本特許 295392 (特公, 昭 36-17846, Sept. 29, 1961)
- 11) A. Charlesby-団野ほか訳：放射線と高分子, p. 27, 朝倉書店 (1962)
- 12) そのほか加速器関係については
雨宮：放射線化学入門 (上), p. 153, 丸善 (1962)
団野：実験化学講座 (続) (4), 核化学と放射化学, p. 575, 丸善 (1966)
- 13) B. Alt: *Kunststoffe*, 53 [10], 801 (1963)
- 14) 後藤・鈴木：高分子化学, 12 [122], 258 (1955)

色 材 協 会 誌 Vol. 42 No. 3 (予 告)

報 文

顔料が塗膜の光沢に与える影響(第3報)……………(堺化工(株)) 川 端 旭

キナクリドン系顔料に関する研究(第4報)……………(大日本インキ化工(株)) 高木邦彦外

実験ノート

漆皮膜の示差熱分析……………(東北工業技術試験所) 佐 藤 誠

資 料

塗料と公害防止について……………(大日本塗料(株)) 西 田 滋

色材サロン

技能訓練の今後……………((株)副島塗装店) 副 島 啓 治

文献・特許抄録