解 説

色材, 66 (10), 614-620 (1993)

ス プ レ ー 塗 装

森 田 信 義*

1. は じ め に

液体塗料を被塗物に塗布する方法は、微粒化するか否かで、霧化塗装法とバルク塗装法に分けられる。塗装機に求められる特性としては、大きく、製品品質に直結する塗面の仕上り性、生産性に関する塗料噴出量、経済性・環境性に関する塗着効率、そして取扱性の四項目をあげることができる。工業塗装の分野では、主に、その仕上り性の良さ、生産性から霧化塗装法が多く用いられている。図-1 に主要霧化塗装機の実用化年代¹⁾を示す。約 15,000 年前のフランス・ラスコーの洞窟に端を見る塗料の歴史と比べると、霧化塗装機の中で一番古いエアスプレーガンでも約 70 年前 (1920 年頃) で、ニトロセルロースラッカーの開発に伴って実用化されたが、100 年を経っていない。

塗料を微粒化する利点は、一度に凹凸を含めた広範囲の面積に、薄く均一な塗料の膜が形成できることにある。微粒化の過程においては、溶剤の蒸発特性を利用した塗料粒子の粘度コントロールも行われている。すなわち、出来るだけ平滑な塗面を形成するには、微細な粒子の生成が必要である。そのためには、塗料の低粘度化が必要である。しかし、低粘度塗料粒子のそのままの塗着は、被塗物面上でのタレを生じる。微粒化による表面積の急激な増加は、溶剤の蒸発特性と相関して溶剤蒸発の促進を促し、適度な粘度で塗料粒子を塗着させる。したがって、塗料の微粒化における生成粒子径の表示は、燃焼など、表面積が支配要因である現象に用いられるザウター (Sauter) 平均粒径が用いられる。

一方、塗料を微粒化することは、塗料粒子の飛散や塗着効率の低下といったデメリットも生じる。スプレーガンの静電化は、これらのデメリットを補うものとして古くから行われており、現に自動車ライン等大規模な塗装

ラインでは静電化が主流である。しかしながら、依然多くの塗装現場においては、その手軽さから一般のエアスプレーガンが多数使用されている。最近では、米国を中心とした VOC (Volatile Organic Compounds: 揮発性有機化合物) 規制に関連して、塗着効率の向上を意図したエアスプレーガンの使用空気圧力の規制²⁾が行われてきている。それと同時に、それに対応した低空気圧力の新しいスプレーガンが開発され、使用され始めている。

本稿では、微粒化と塗面の関係、並びに、低圧スプレーガンも含めて、エアスプレー、エアレススプレー、エアエアレススプレー等のスプレー塗装機について解説する。なお、各種静電塗装機も同じスプレー塗装機であるが、本稿では割愛した。

2. 微粒化と塗面

塗装における代表的欠陥としてゆず肌がある。このゆず肌の形成メカニズムとしては、塗料粒子の塗着から硬化までのプロセスの中で、塗装表面からの溶剤蒸発によって、塗面の上下部で溶剤の濃度差が生じる。この濃度差によって上下内部循環流動が発生するとともに、溶剤蒸発の不均一に起因する部分的表面張力差によって塗装表面に凹凸が発生するとする Vortex Cell³⁾の考え方がある。しかし、他方、現実経験として、塗料粒子が仕上り塗面に影響を与えていると共に、良好な仕上り性を形成する適切な塗料粒子径についての報告⁴⁾⁵⁾もみられる。

従来、これら2つの考え方と事実の中で、先の Vortex Cell の考え方が、微粒化と塗面の関係の中に、介在するかどうかは必ずしも明確ではなかった。館ら⁶⁾は、少量

〔氏名〕 もりた のぶよし
〔現職〕 岩田塗装機工業株式会社, 第一開発部グループ・リーダー
〔趣味〕 観葉植物
〔経歴〕 昭和 47 年 3 月, 関東学院大学大学院工学研究科修士課程修了。同年, 岩田塗装機工業株式会社入社, 現在に至る。

平成 5.6.21 受理
Spray Coating
Nobuyoshi MORITA

* 岩田塗装機工業株式会社
横浜市港北区新吉田町 3176 (〒223)

塗装機	実用化年	1920年	1930	1940	1950	1960	1970	1980
エアスプレー	1920年(代)	○						
エアレススプレー	1940年(代)			○			○	
静電(グリッド式)	1941年	○						
静電(バルオート)	1951年			○				
低圧スプレー	1951年			○				
静電(ディスク)	1953年				○			
静電(バルハンド)	1958年				○			
静電(エア)	1962年					○		
静電(エアレス)	1963年					○		
エアエアレス	1975年						○	

図-1 主要霧化塗装機の実用化年代

のアルミニウム片を添加したクリア塗料のガラス面上への塗着・膜化過程を高速度カメラで観察し、対流の発生がないことを確認した。さらに、クリア塗料の塗着から膜化までの過程を直撮法で撮影し、噴霧終了時点の表面の凹凸がそのままの波長でゆず肌として残留することを報告している。そして微粒化とゆず肌形成の間に、Vortex Cell の流動現象が介在しないことを実証している。

これらのことから、ゆず肌は多くの場合、溶剤の蒸発特性を介在した微粒化との関係で発生する。Vortex Cell の考え方によるゆず肌形成は、高分子量のビヒクル、揮発しやすい溶剤を用いて³⁾、しかも低ノンボラ（低不揮発分含有率）状態、あるいは、昇温速度過大による粘度低下時等に発生する可能性があるものと推定される。

良好な塗面を形成するための適切な塗料粒子径は、ガラス面上への塗着粒子径で 90~100 μm や 130~150 μm （ラッカーの場合）⁴⁾、あるいは、球状で約 20~50 μm ⁵⁾と報告されている。他方、メラミン塗料を用いた実験結果⁷⁾では、図-2 に示すように良好な塗面を形成する球状粒子径 d_a (μm) は、粒子の塗着粘度 μ (Pa·sec) と wet 塗膜厚さ t (μm) とに関係し、

$$d_a = 0.15 \frac{t}{\mu} \quad (1)$$

で表わされる。と同時にゆず肌は、wet 塗膜厚さ/粒子径が 1.0~1.6 に存在する。いま、

$$\text{wet 塗膜厚さ/粒子径} = \text{TD (Thickness Diameter ratio)} \quad (2)$$

とすると、塗面と粒子径との関係を、この TD 値で整理、考察することは有効である。

3. エアスプレー

エアスプレーガンとして使用されるエアスプレーは、

図-2 粒子径、膜厚、塗着粘度（塗膜粘度）と仕上り塗面（メラミン樹脂塗料、鋼板上）

その取扱い性の良さ、仕上りの良さ、安価さから、スプレー塗装機の中で最も多く使用されている。一般に、粘度 0.03~0.08 Pa·sec, 流量 50~800 ml/min の塗料を、圧力 0.1~0.5 MPa, 流量 70~600 l/min の空気噴流を用いて微粒化する。

微粒化形態はいわゆる二流体噴霧であり、なかでも、熊川らの8つの分類⁸⁾の中、塗装で使用されるエアスプレー状態は、樹枝状分裂領域である。一般に、空気キャップ内圧が 0.09 MPa に達すると空気流速は音速に達するが、エアスプレーガンの一般的使用条件では、空気噴流は超音速不足膨張流⁹⁾として噴出する。したがって塗料にかかるシェアは、 $10^5 \sim 10^6$ 1/sec のオーダーとなる。図-3 に、実際のエアスプレーガンでの塗料の変形・分裂の様子を示す。塗料は、液塊より一気に粒に微粒化するのではなく、上述の高速空気噴流の作用により、塗料ノズルから噴出した塗料円柱は表面を複雑な凹凸状に

空気圧力
 $P_a = 0.02 \text{ MPa}$

$P_a = 0.04 \text{ MPa}$

$P_a = 0.15 \text{ MPa}$

図-3 エアスプレーにおける塗料の微粒化状態
メラミン樹脂塗料, $\text{vis} = 0.06 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,
 $Q_p = 480 \text{ ml/min}$

変形したのち、樹の枝状の細紐を形成する。さらにその細紐が分裂して微粒化する。

二流体噴霧の場合、生成粒子径は、本質的には気液の相対速度に依存する。ニュートン流体における生成粒子径は一般に、次式で示される抜山・棚沢の式¹⁰⁾で表わされる。

$$d_0 = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{v\sqrt{\rho}} + 597 \left(\frac{\mu}{\sqrt{\sigma\rho}} \right)^{0.45} \times \left(1000 \frac{Q_l}{Q_a} \right)^{1.5} \quad (3)$$

ここで、 σ ：表面張力、 v ：気液の相対速度、 ρ ：液体密度、 μ ：粘性係数、 Q_l ：液体流量、 Q_a ：気体流量である。しかし塗料の微粒化では、抜山・棚沢の式よりも

図-4 小型スプレーガンの微粒化特性例

図-4 に示すように、一般には、空気流量/塗料流量の比、あるいはこの逆数を主変数とした式で表わされる⁴⁾⁵⁾⁹⁾。空気流量/塗料流量の比による表示は、気液の相対速度という微粒化の主要因を内包し、かつ、その相対速度維持のための空気エネルギー量を合せ含む簡易で有効な表示法である。従って、エアスプレーガンにおける生成粒子径のコントロールは、空気流量すなわち空気圧力、あるいは、塗料流量を変化させることにより、容易に調整される。

また、エアスプレーガンにおいては、塗料の微粒化に機能する中心の環状空気噴流に、2~14本の他の空気噴流を衝突させて、断面が長楕円形の噴霧、すなわち「ボタン形状」を形成する。図-5 に示すように、噴霧内の粒子径は、局所的噴霧塗料密度差から、ボタン形状と関係する。一般に「中高ボタン」では中央部の粒子径が、また、「中くびれボタン」では端部の粒子径が相対的に大きくなる。

塗料の表面張力は、非水系塗料の場合、ほぼ溶剤によって決定されるが、普通使用される溶剤の範囲ではその差は少ない⁵⁾。また、同一塗料での樹脂の重合度も余り微粒化には関係しない⁵⁾。しかしながら塗料特性中、粘度は生成粒子径に大きく影響する⁵⁾¹¹⁾。粘度の物理的意

「中高ボタン」

「中くびれボタン」

図-5 ボタン形状と局所粒子径

味は、変形・分裂に対する抵抗力であり、従って粘度の増加は、塗料の変形・分裂のしにくさを増し、粗い粒子の生成に帰着する。しかし、同一粘度でも、塗料の樹脂の種類によって生成粒子径が異なる報告⁴⁾⁵⁾があり、樹脂の分子構造、不揮発性含有率、非ニュートン流動性など、塗料特性と微粒化のより厳密で体系的な説明も必要である。

生成粒子の粒子径分布は、塗料でも、次式で表わされる抜山・棚沢の分布式¹²⁾で表わすことができる⁵⁾。

$$dn = ax^p \exp(-bx^q) dx \quad (4)$$

ここで、 a, b, p, q : 実験定数、 n : 粒子個数、 x : 粒子径である。

なお、塗料粒子は、微粒化されてから塗着するまでの飛行中に溶剤を約 5~20 ポイント程度蒸発させて被塗物に塗着する。また、粒子の塗着する割合、すなわち塗着効率 η は、平板上で約 55~70% であり、この塗着効率は粒子径の増加や吹付距離の減少によって増加する。なお、塗料粒子の飛散は、基本的には非塗着粒子の大気浮遊であるが、我々が目視する飛散は、単なる非塗着量のみで表現できるものでなく、粒子径すなわち粒子数や吹付空気の流れ方、すなわち舞い方も大きな影響因子となっている。

4. 低圧スプレー

タービンブロアを空気源とし、全圧 0.02~0.06 MPa、空気流量 1,500 l/min 以上の空気流を使用して、建築室内塗装や、一部自動車補修で使用されてきたいわゆる HVLP (High Volume Low Pressure : 低圧大空気量) 低圧スプレーガンの実用化は 1951 年頃で意外と古く、日本にも約 23 年前から輸入され使用されてきた。近年、ユーザーサイドの塗着効率向上・飛散低減の要求や、米国より始まった環境保護のための VOC 法規制からのエアスプレーガン使用空気圧力の規制 (10 psi=0.07 MPa 以下) などから、工業分野でも低圧スプレーガンが使用され始めている。

現在工業分野で使用されている低圧スプレーガンは、構造および特性的にみて、大きく 2 種類に分類される。第 1 は、上記外部混合 HVLP ガン構造をもちながらコンプレッサーエアを空気源として使用するタイプ、第 2 は、内・外部混合の霧化構造をとり、低空気圧力、従来ガン並みの空気量で噴霧する LVLP (Low Volume Low Pressure) タイプのスプレーガンである。

工業塗装で使用されるこれら低圧スプレーガンは、一般に、粘度 0.02~0.08 Pa·sec、流量 50~400 ml/min の塗料を、キャップ内圧力 0.07 MPa、流量 400~700

l/min (HVLP タイプ)、220~300 l/min (LVLP タイプ) の空気噴流を用いて微粒化する。これらの塗装機の塗着効率 η は、従来ガンに比べ約 10 ポイント向上し、塗料粒子の飛散も、明らかに低下して、塗装の経済性および環境改善への有効性が示される。しかし、生成粒子は、従来ガンに比し幾分粗となる。

外部混合 HVLP タイプのスプレーガンの霧化頭は、基本的には、従来ガンと同じ構成である。ところが、低空気圧力のため、微粒化の主要因である気液の相対速度が大きくとれず、その不足を空気量で補うため、霧化頭の各空気孔が従来ガンに比べて大きくなっている。したがって、微粒化のメカニズムは、図-6 に示すように、基本的には従来のエアスプレーガンと同様である。ただ異なる点は、霧化空気の流速が音速に達せず亜音速であること、および空気孔の拡大により、噴霧の外端部に塗料密度の薄いエア流を形成することである。以上の特性のため、(5) 式で算出される微粒化効率 η は従来ガン対比約 0.5 と低下する¹³⁾。

$$\eta = \frac{6 \sigma Q_p}{(P_a Q_a + P_p Q_p) d} \quad (5)$$

ここに、 σ : 塗料の表面張力、 P_a : 空気圧力、 P_p : 塗料圧力、 Q_a : 空気流量、 Q_p : 塗料流量、 d : 粒子径である。また、塗着ノンボラ値 (塗面塗着時の不揮発分含有

外部混合 HVLP タイプ
キャップ内圧 $P_c=62$ kPa

内外部混合 LVLP タイプ
キャップ内圧 $P_c=62$ kPa

図-6 低圧スプレーガンにおける塗料の微粒子化状態
メラミン樹脂塗料 vis=0.051 Pa·s,
 $Q_p=200$ ml/min

率)が従来ガンに比し、幾分低下する。

内・外部混合霧化構造の LVLP ガンは、工業分野での HVLP ガン同様コンプレッサーエアを空気源とする。しかし、塗料霧化に機能する中心空気噴流を、外部混合のように自由表面空間で作用させるのではなく、キャップ内部の拘束空間で作用させて塗料を変形・分断し、気液混合噴流を、開口部が唇形の中心孔より噴出させて微粒化する。この噴霧流に、さらに従来ガン同様角空気噴流を衝突させて、噴霧の拡大と端部粒子の微粒化促進を与えている。(5)式で算出される微粒化効率¹³⁾は、低空気圧でありながら従来ガン対比 1.05 と従来ガンとほぼ同等¹³⁾の微粒化効率特性をもつ。また、従来ガン、HVLP 低圧ガンに比し、スプレー音が約 10 dB 低い低騒音特性をもつ。

5. エアレススプレー

高粘度塗料、あるいは大噴出量の塗装に適するエアレススプレーは、エアレススプレーガンとして、エアスプレーガンほどの数量はないものの工業塗装分野で広く使用されている。粘度 $0.06 \sim 0.4 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ と比較的高粘度の塗料を、プランジャーポンプや油圧式ダイアフラムポンプで加圧し、圧力 $10 \sim 30 \text{ MPa}$ 、流量 $200 \sim 2,000 \text{ ml/min}$ で噴霧、塗着させる。

微粒化形態は、一般にいわれる無気噴霧であり、霧化ノズルは、開口部が長楕円形状のファンノズルを用い

上から見る

横から見る

図-7 エアレススプレーにおける塗料の微粒化(極低圧)
メラミン樹脂塗料 $\text{vis} = 0.06 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $P_p = 1 \text{ MPa}$

る。エアレス(無気)といっても、真空中でのエアレス噴射では塗料の微粒化は生ぜず、塗料は限りなく薄膜化¹⁴⁾して塗着する。それゆえ、大気空気存在が微粒化に不可欠であり、そのエアレスの意味するところは、微粒化のために、空気噴射等積極的には空気をうけないという意味である。微粒化のメカニズムを明示するため図-7に、低圧力で噴射した場合の塗料の変形・分裂の様子を示す。塗料は、粘性や表面張力により、開口部形状に準じた扇形より小さい角度で噴出し塗料薄膜を形成する。その後薄膜は、波状の振動を起し、やがて噴出口を中心とした同心円状に破れた後、紐状に寄り集り、分裂して微粒化する。薄膜の振動は、空気存在すなわち相対的空気流によって急激にその振幅を増加し破膜するが、その振動の源は、ノズルから噴出する塗料流れの中に内包されている。

無気噴霧の場合も生成粒子径は、本質的には気液の相対速度に依存する¹⁵⁾。図-8に示すように、塗料圧力を増加させると、塗料流量が増加するにもかかわらず、大気に対する塗料の相対速度が増加し、生成粒子径は減少する。

また、生成粒子径分布も基本的には二流体噴霧同様、抜山・棚沢の分布式で表わすことができる¹⁶⁾。一般にその生成粒子は、エアスプレーに比べて決して粗大ではなく、その分布領域幅もエアスプレーに比べて狭く、均一な粒子が生成される⁹⁾¹⁶⁾。したがって、一般には、エアレススプレーによる塗面は、エアスプレーによる塗面に比べ劣ると認識されているが、それは、塗料噴出量や使用塗料の性状によるところが大きいといえる。

生成粒子径に対する塗料の表面張力の影響は小さく、

図-8 塗料圧力とザウター平均粒径との関係

塗料圧力 $P_p=2\text{ MPa}$ $P_p=5\text{ MPa}$ 図-9 エアレススプレーにおけるテール状況
メラミン樹脂塗料 vis=0.055 Pa·s

また、塗料密度の増加により生成粒子径は減少するが、その程度は小さく、粘度が大きく影響する¹⁷⁾。塗料圧を10~30 MPa 程度かけると、噴出する塗料には、 10^6 l/sec オーダーのシェアがかかり、一般に非ニュートン性をもつ高粘度塗料の見かけの粘度は低下する¹⁸⁾。が、ニュートン流動表示の1ファクターであるカッソン降伏値が微粒化に与える影響は不明¹⁷⁾で、エアスプレー同様、非ニュートン性が微粒化に与える影響の明確化は、必ずしも十分ではない。

エアレススプレーを低圧力で噴霧すると、図-9 に示すように、魚の尾びれに似ているところからテールと呼ばれる塗料のリムが扇形噴霧の両端に発生して、塗装的

に望ましくない局所的粗粒子を発生する。このテールの発生原因については、境界層速度欠損による低圧化という考え方がある。しかし、これはむしろ、ノズル内の全体的フローパタンに起因するものと考えられ、ノズルの内部形状を変えてテールの軽減や防止を計る工夫¹⁹⁾がなされている。

なお、開口部の形状を変化させて、パタンの特性やつまりを除去する構造のフリーパタンチップと呼ばれるエアレスノズルが、約20年ほど前から実用化されているが、これは末だ特殊で、一般のエアレススプレーではパタン幅が可変できず、また、つまりやすいという短所を持っている。

エアレススプレーの塗着効率 は、平板上で70~85%であり、その値は、ノズルチップのパタン幅や塗料の噴出量密度によって変化する。空気を噴出せず、塗料を液圧だけで噴射するエアレススプレーでも、塗料粒子が、その運動量を大気空気に移管して随伴気流を誘引²⁰⁾し、塗料粒子を運び去るため、塗着効率は上記値にとどまる。

6. エアエアレススプレー

エアエアレススプレーガンは、エアレススプレーに霧化用空気を付加し、エアスプレーとエアレススプレー相方の良さを合わせ持つ約20年前に実用化された比較的新しい塗装機である。エアスプレーに比べると、最大噴出量の増加および低飛散が長所である。エアレススプレーとの比較では、パタン調節機能付加や、塗料の低圧化に伴うノズルチップ開口部の拡大によるつまりの減少および耐久性向上などが長所として上げられる。具体的には、プランジャーポンプで圧力5~10 MPaに加圧された粘度0.05~0.17 Pa·sec、流量150~1500 ml/minの塗料をファンノズルから噴出させ、これに圧力0.05~0.3 MPa、流量50~200 l/minの空気流を、液膜に垂直あるいは平行に噴出させて微粒化を促進させる。

微粒化形態は、無気噴射が基本となる。図-10に、空気を付加してエアエアレスにした場合と、空気を付加せずエアレスのままの状態の微粒化状況を示す。空気を付加することにより、液圧だけの噴霧と比較し液膜長さは短くなり、その後の塗料の変形も、エアレスの同心円状変形に対し網目状の変形となると同時に、扇形両端のテールは消去される。塗料薄膜は、網目状変形になることにより細長さが増す。したがって細径が減少して生成粒子径は減少する。液膜長さおよび生成粒子径は、付加空気圧力の増加に従って減少すると同時に、生成粒子径分布幅も減少する²¹⁾。

塗料圧力 $P_p = 4.9 \text{ MPa}$
 空気圧力 $P_a = 0.15 \text{ MPa}$

$P_p = 4.9 \text{ MPa}$ $P_a = 0$

図-10 エアエアレススプレーにおける塗料の微粒化
 メラミン樹脂塗料 $\text{vis} = 0.055 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

エアエアレスの塗着効率率は、平板上で約 75~85% であり、エアレスにくらべ、ほぼ同等あるいはそれ以上となる。また、凹部への入り込みも良く²²⁾飛散も少ない。これは、付加した空気流が微粒化を促進させると共に、特に噴出量密度の小さいノズルチップで塗料の粒子速度の減衰をおさえ、粒子の直進性の維持と飛散の抑制に働くものと考えられる。

7. お わ り に

以上、微粒化と塗面および、静電塗装機を除いた一般のスプレー塗装機について、その特徴、微粒化機構、霧化特性、塗着効率等について解説した。基本的には、その塗面の仕上りの良さ、手軽さから、スプレー塗装機は今後も、工業塗装分野で使われ続けていくものと考えられる。ただ、低圧スプレーに見られるように、地球規模の視点からの環境改善が実際に動き始め、具体的に米国の一部の地域では、VOC 規制から、エアスプレーガンの使用空気圧力規制がすでに始められている。その意図するところは塗着効率の向上であり、それはそのまま、スプレー塗装機の本質的短所の改善へとつながる。同じく

VOC 規制の流れの中で、自動車ラインを中心に、水性塗料使用の動きが見られる。水性塗料をスプレーした場合、その高い潜熱により、塗料粒子の飛行中の溶剤蒸発は、約 2 パーセント程度に減少し、微粒化のもつ本来的作用の一つである粘度コントロールが十分に作用し得ない状況も生まれてきている。したがって、これからのスプレー塗装は、依然根強く使用されていながらも、今後種々の特性をもって開発されるであろう各種塗料に対応しながら、塗着効率の向上を計る方向にあるものと考ええる。

参 考 文 献

- 1) 森田信義：88/3 接着と塗装研究会講演要旨集，高分子学会主催，9 (1988)
- 2) 例えば，米国カリフォルニア州 SCAQMD RULE 1136, RULE 1151 etc.
- 3) 吉田豊彦他 3 名編：塗装の辞典，朝倉書店，56 (1980)
- 4) 剣持雄治，久能和俊：塗装の技術，5[5]，31 (1970)
- 5) 樋口徹雄：色材，42[4]，156 (1969)
- 6) 館 和幸，奥田匠昭，鈴木正一：色材，58[5]，257 (1985)
- 7) 森田信義：微粒化，2 [3]，22 (1993)
- 8) 熊川彰長，永井伸樹，梅原正彦：液体の微粒化に関する講演会講演論文集，第 4 回，1 (1975)
- 9) 森田信義：液体の微粒化に関する講習会テキスト，燃料協会燃焼部会主催，62 (1976)
- 10) 抜山四郎，棚沢 泰：日本機械学会論文集，5 [18]，136 (1939)
- 11) 森田信義，水落郷継，村田 悟：色材，60[10]，543 (1987)
- 12) 抜山四郎，棚沢 泰：日本機械学会論文集，5 [18]，131 (1939)
- 13) 森田信義，鈴木正人：塗装工学，26[4]，180 (1991)
- 14) 森田信義他 4 名：塗装工学，14[12]，482 (1979)
- 15) 棚沢 泰，豊田章一郎：日本機械学会論文集，15 [52]，9 (1949)
- 16) 菊田真人，三宅和重：色材，60[10]，536 (1987)
- 17) 神浦真帆，安井敏之，樋口 久：色材，53[10]，573 (1980)
- 18) T. GINSBERG : Fatipecc, 497 (1974)
- 19) 特公昭 47-4799
- 20) 伊藤郁男：日本機械学会論文集，36 [285] 759 (1970)
- 21) 森田信義，水落郷継，村田 悟：色材研究発表会講演要旨集，色材協会主催，66 (1989)
- 22) 沼田和幸：工業塗装，[83]，37 (1987)