解説

色材, 71 [8], 517-525 (1998)

UVC コーティングの最近の動向

岸 直行*

1. はじめに

1960 年後半に、木材の目どめ塗装として、不飽和ポリエステル系樹脂が利用されたのが、UV 硬化塗料の実用化の始めである。その後 1970 年頃から、アクリル系オリゴマーあるいは高沸点アクリル系モノマーの応用が盛んになり、UV 硬化塗料はプラスチックや金属など、木工以外の分野でも広く採用されるようになってきた¹⁾。

最近では、カチオン重合性の非アクリル系樹脂や光開始剤、増感剤などの開発において著しい発展が見られる。また一方、UV ランプや硬化システムなどにも大きな進展があり化学面と装置面両者の発展により、最近の UV 硬化技術には目覚ましい進歩が見られる。

このところ、わが国の景気は停滞しているが、1996 年の UVC コーティングの需要は、一般的に安定していて好調であった。特に、フロアリング用コーティング、光ファイバーコーティング、グラビアコーティング、半導体レジスト、シルクスクリーンレジストインキおよび接着剤分野などは活発に伸びている。CMC 社の調査によるマーケットサイズは 3 万トンに達している²⁾。半世紀に近い地道な研究努力がようやく実り、着実な成果を収めつつあり、1970 年代に、初期の開発に携わった者の一人としてひとしおの感がある。

以下昨年、横浜で開催された RadTech Asia' 97 で発表された報告を³⁾主として参照し、最近の UVC コーティングの開発動向について概要を述べる。

2. 組成物の進歩

2.1 ラジカル重合系

現在、市場で利用されている UVC コーティングの大半は(メタ)アクリル系で、ラジカル重合による反応を利用している。アクリル系は反応性が高い上に、官能基の種類が豊富で、多様な組み合わせの組成物が得られる。また、低エネルギーで、高速で硬化するという特徴を有し、塗膜性能も優れている。しかし臭気、皮膚刺激性など衛生面での欠点と、重合反応が酸素によって阻害されやすいため表面硬化不良、硬化収縮による寸法精度不良、密着性不良など多くの問題を抱えている。

最近のアクリル系の開発動向としては、皮膚刺激性など衛生面での改良と物性面での改良があげられる。皮膚刺激性の改良については、エチレンオキシドなどを付加して、粘度を上げることなく分子量を大きくしたり、モノマーの環構造、分岐等により、エステル基の骨格を変えるなどにより、皮膚刺激性を低下させようとする試みがなされている⁴⁾。耐薬品性、耐熱性等物性面の改良については、たとえば、カリックスアレン骨格を有する(メタ)アクリレートが耐熱性良好な組成物であるとの報告がある⁵⁾。また最近、(メタ)アクリレートオリゴマー/モノマー系の UV 硬化による、高屈折率($n_D = 1.56$)のプラスチックレンズが発表されている⁶⁾。

〔氏名〕 きし なおゆき

〔現職〕 キン経営リサーチ所長

〔趣味〕 絵画、園芸

〔略歴〕 昭和 23 年大阪大学理学部卒業、昭和 23-52 年三菱レイヨン株式会社、昭和 52 - 平 6 年アトム化学塗料(現アトムクス)株式会社、平 6 年より現職、理学博士、市村賞受賞、(社)色材協会名誉会員元会長。

平成 10. 4. 2 受理

Recent Progress in the Study of UV Curable Coatings

Naoyuki KISHI

* キン経営リサーチ

神奈川県鎌倉市腰越 1588-121 (〒248-0033)

メタクリレートは、アクリレートに比べ皮膚刺激性が低い利点があるにもかかわらず、反応性が低く適当な希釈剤が無いため、今までの UVC コーティングとしてあまり利用されてこなかった。最近、メタクリレートオリゴマーの希釈剤として単官能性 N-ビニルフォルムアミドなどを用いると、オリゴマーの反応性が高まるとの報告が発表されている⁷⁾。今後は希釈剤等の開発により、従来以上にメタクリレート系の応用範囲が広まると期待される。

2.2 カチオン重合系

酸素による重合阻害を受けやすいというアクリル系の本質的な問題点を改善するため、カチオン系 UVC コーティングの開発が最近特に盛んである。

2.2.1 ビニルエーテル系

光カチオン重合は有用な反応ではあるが、反応速度が遅い点と、レジンと相容性良好な希釈剤の選択が制限されているため、今まで実用化が遅れていた。しかし最近、各種レジンとの相容性が良好なビニルエーテル系モノマーが、幅広く反応性希釈剤として利用可能であることが明らかになり、カチオン系重合の実用性が飛躍的に高まってきた。

ビニルエーテルの二重結合は、高度に電子陰性度が高く安定なカチオンを形成するため、酸触媒重合を引き起こす。また一方、ビニルエーテルの二重結合は、電子吸引性の高いマレートまたはフマレートなどが存在すると、電荷移動体を形成しラジカル重合を開始する。従って、ビニルエーテル系モノマーは、ラジカル重合におい

ても、カチオン重合においても極めて有用である。

ビニルエーテル系化合物を使用する UV 重合システムは、脂環式エポキシ樹脂の光カチオン重合に比べ、低粘度、低臭、低皮膚刺激性、高反応性という点で大きな特徴を有しているため、最近特に、関心を集めている。昨年、横浜で開催されたラドテックアジアの会議においても、ビニルエーテル系化合物についての研究が多数発表されている⁸⁾。

2.2.2 エポキシ系

エポキシ系のカチオン重合は、一般にラジカル重合に比べて重合速度が遅いという欠点があるが、図-1 に示すような、エポキシヒドロピランは、市販のエポキシドに比べ、反応性が高いといわれる⁹⁾。

2.3 ハイブリッド系

ビニルエーテル系樹脂の開発や、開始剤の進歩に伴い、従来のラジカル反応、カチオン反応による光重合のほかに、ラジカルとカチオン重合が同時並行的に進行するハイブリッド系の研究が、最近、注目されるようになってきた。

ラジカル、カチオンおよびハイブリッド3種の光重合反応の一般的特徴を比較すると、表-1 に示す通りで、ハイブリッド系は、硬化速度が速く、酸素による重合阻害もなく、さらに重合収縮も少なく極めて大きな特徴を有している。

図-2 に示すビニルエーテル誘導体の内、3 と 5 は光カチオン重合性である。しかし 7 と 9 は、主鎖中にラジカル重合性の C=C 基を、側鎖にはカチオン重合性のビニルエーテルグループを有するためハイブリッド性を示し、カチオン開始剤とラジカル開始剤を用いれば、バルクの状態で効率よく光重合を起こす。また、図-3 に示す Si-ビニルエーテル誘導体についても同様に、14 はハイブリッド重合性を示す¹⁰⁾。

アクリレートオリゴマー／ビニルエーテルモノマーのハイブリッド系は、アクリレートオリゴマーの選択範囲の広さと、ビニルエーテルの広い用途に適応可能な希釈性という両者の特徴をあわせ持つ、高反応性 UVC コー

図-1 エポキシヒドロピラン

表-1 各種光重合反応の特徴

項目	ラジカル重合	カチオン重合	ハイブリッド
硬化速度	速い	遅い	速い
酸素による重合阻害	あり	なし	なし
重合収縮	あり	なし	少ない

図-2 光重合性多官能ビニルエーテル

図-3 光重合性珪素含有多官能ビニルエーテル

ティングとして極めて有望である。

たとえば、図-4 に示すビニルエーテル系モノマーをアクリルシリコンオリゴマーの希釈剤として用いた場合、有効に粘度を低下させることができ、反応性の高い組成物となる。特に、ビニルエーテルを多量に含む配合 (DDVE/CHVE/アクリルシリコン=80/10/10) では、ラジカル開始剤とカチオン開始剤の両者を添加することにより、空気中でも迅速に硬化し、離型紙用コーティングとして優れた性能を示す¹¹⁾。

2.4 直接光開始重合

ドナー (D) とアクセプター (A) の混合系に光を照射すると、エキサイプレックスを経て水素の引抜き反応が起こり、ラジカルを生成する。このようにして生成したラジカルは、C=C 二重結合との反応性の高いラジカルで、ケチルラジカルのような反応性の低いラジカルを

CHVE

(cyclohexanedimethanol divinylether)

CVE

(cyclohexylvinylether)

EHVE

(ethylhexylvinylether)

DDVE

(dodecylvinylether)

図-4 光重合性ビニルエーテルモノマー

図-5 アクリル酸マレイミドの光重合の機構

含まない。電子受容能が高く、かつ水素引抜き反応を容易に起こすアクセプターを選択すれば、酸素による重合阻害が少なく、高能率で光重合を開始する。特に、マレイミド/ビニルエーテルの組み合わせでは、極端に酸素分子によるラジカルの消光を妨げるので、重合速度と重合率において、開始剤を含むアクリレート of 空気中 UV 硬化より優れている。このように水素の引抜き反応による重合開始は、酸素による重合阻害が少ないため、光開始剤なしでの UV 硬化が可能で、光開始剤の開裂残基による臭素、毒素の心配が無いという大きな特徴がある。

マレイミド基を有するアクリル酸も、図-5 に示すように、UV 照射により励起され、水素引抜き反応を起こして連鎖重合を開始するので、光開始剤を用いない直接光開始重合の可能性があると期待されている¹²⁾。

S. Jonsson らによれば、ドナーとアクセプターを当量混合した系に、紫外線を照射したときの重合発熱を示す図-6 から明らかなように、CHVE/ECEMI, NVP/ECEMI および NVP/ECEMI 系は、光開始剤がなくても、空気中で光重合を開始する。さらに図-7 に示すように、窒素中では、光重合開始剤を添加したアクリレート系と同様の反応性を示す¹³⁾。

図-6 D/A = 1/1 混合物の直接光重合による発熱（空气中）

図-7 D/A = 1/1 混合物の直接光重合による発熱（窒素中）

3. 開始剤系の進歩

3.1 ラジカル系

着色系コーティングの UV 硬化は、良く知られているように顔料の光吸収または散乱により反応効率が低下する。オフセットやスクリーン印刷インキのような薄膜

の場合は、 α -アミノケトンを開始剤として用いることにより、着色インキの硬化も可能であるが、数 μm 程度の膜厚が限度である。

一方、白色塗料では膜厚 50-100 μm の範囲で、モノアシルホスフィンオキサイド (MAPO) が有用であるとされている。しかし最近、さらに効率の良い開始剤と

図-8 新しいラジカル開始剤

図-9 カチオン系光開始剤 (Rhône-Poulenc 社)

して、ビスアシルホスフィンオキサイド (BAPO) が紹介されている (図-8 参照)¹⁴⁾。

3.2 カチオン系

光潜在性触媒についての最近の研究として、ベンジールスルホニウム塩、ベンジールピリジニウム塩、ベンジールホスホニウム塩などの報告が見られる¹⁵⁾。通常、このような塩に用いられる対イオンとして、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- などがあるが、中でも SbF_6^- は最も活性が高いためよく用いられている。しかし、最近、Rhône-Poulenc 社から新しいアニオンとして、図-9 に示すような、テトラキスペンタフルオロフェニールボレート [B] が発表されている¹⁶⁾。このアニオン [B] は、 SbF_6^- よりもさらに求核性が弱いため、これを対イオンとするジアルキルヨードニウム塩によるカチオン重合は、反応性が非常に高く、厚膜の白色コーティングの光硬化をも可能にする¹⁷⁾。

3.3 長波長高感度化

最近では、グラフィックアート印刷や立体造形などで、強力なレーザー光源が用いられるようになってきた。たとえば、Ar レーザーでは、488nm または 514.5 nm と可視領域の光であるため、従来の開始剤では効率が悪い。そこで光源の波長に同調する開始剤 “tuned photoinitiators” の研究が盛んになってきている。

3.3.1 2元系複合開始剤

開始剤の長波長高感度化のため、増感剤としてローズベンガルやメチレンブルー等のキサンテン系色素などを利用する 2 元系¹⁸⁾、チオピリリウム塩、メロシアン、キノリン、スチルキノリン系色素などを用いる 2 元

図-10 3元系複合開始剤 {D/A/S} の光重合開始反応機構

系複合開始剤など¹⁹⁾、多くの研究がなされている。

3.3.2 多元系複合開始剤²⁰⁾

色素/アミンなどの 2 元系複合開始剤では、電荷移動反応により生じたラジカル中には、ケチルタイプのラジカルが含まれ、ターミネーターとして働くので反応効率が低下する。そこで、第 3 の化合物を添加しケチルラジカルを捕捉することにより、さらに反応効率を上げようとする試みがなされている。

D/A/S の 3 元系複合開始剤に光を照射すると、図-10 に示すように、まず、光を吸収して励起した D^* と A との間の電荷移動反応によって、ラジカル $\text{R}^\bullet$ と $\text{R}_1^\bullet$ を生成する。 $\text{R}^\bullet$ は開始ラジカルとして重合反応にあずかるが、 $\text{R}_1^\bullet$ はターミネーターとして働き重合反応を停止させる。しかし、第 3 成分 S が存在する場合には、S はラジカルスカベンジャーとして働き、ラジカル $\text{R}_1^\bullet$ を消光して別のあたらしい開始ラジカルを生成し、あらためて重合反応を開始する。

このような 3 元系複合開始剤に関しては、表-2 に示すような組み合わせについて数多くの研究がなされている。なお、J. P. Fouassier は、鉄アレーン錯体/アミン/色素/ハイドロパーオキシドの 4 元系の複合開始剤は、高感度で特に、木工用厚膜着色塗料に有用であると述べている。

4. 水性 UV 硬化塗料²¹⁾

不飽和ポリエステル、ポリエステルアクリレート、エポシアクリレートあるいはウレタンアクリレートを界面活性剤を用いて強制乳化し、エマルジョンとして用いたのが、水性 UV 硬化塗料の始めである。その後、親

表-2 3元系複合開始剤の例

番号	開始剤システム			文献
1	ケトクマリン	アミン	オニウム塩	1)
2	エオシン	アミン	オニウム塩	2)
3	エオシン	アミン	ケトン	2)
4	ベンゾフェノン	アミン	オニウム塩	3)
5	ケトン	アミン	臭素化合物	4)
6	色素	鉄アレーン錯体	フェニールグリシン誘導体	5)

〔文献〕

- 1). J. P. Fouasster et al. : *J. Imaging Sci. Tech.*, **37**, p. 208-210 (1993)
- 2). J. P. Fouasster et al. : *Makromol. Chem.*, **192**, p. 1307-1315 (1991)
- 3). J. P. Fouasster et al. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, p. 2245-2248 (1993)
- 4). J. P. Fouasster et al. : *Makromol.*, **27** (12), p. 3349-3356 (1994)
- 5). J. P. Fouasster et al. : *J. of Polym. Sci.*, **62**, p. 1877-1885 (1996)

水基を有するアルキレングリコールアクリレート、脂肪族エポキシアクリレートなど水溶性オリゴマーが用いられたが、UV 硬化性が低いため単独での使用は困難であった。ついでカルボキシル基を含有するアニオン性アクリレートを塩基性化合物で中和することにより、硬化性と耐水性が優れた水溶性 UVC コーティングが出現した。さらに、ポリウレタンアクリレートやポリエステルアクリレートの骨格中に親水性基やイオン性基を導入することにより、平均粒子径が 100nm 以下と小さいコロイダルディスパーションを調整し、UVC コーティングとして利用されるようになった。

ウレタンアクリレートディスパーションは、予備乾燥により容易に表面がタックフリーとなるので、光造形分野などで大きな利点となっている。また、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどを界面活性剤を用いて分散させたディスパーションは、オリゴマーのまま利用する場合より、硬化反応が早く、硬度、柔軟性などに優れた塗膜性能が得られる²²⁾。

水性 UVC コーティングでは、①VOC を使用しないで、粘度調整や器具の洗浄が可能である。②臭気並びに硬化塗膜からの抽出成分などによるトラブルが少ない。③一見、水性 UVC コーティングの欠点と考えられる予備加熱は、むしろ光硬化反応の促進や付着性向上など大きな利点ともなっている。

しかし反面、水性 UVC コーティングは、一般に耐水性、耐薬品性が良くないが、側鎖にアンモニウム塩を有するアクリル樹脂は、耐薬品性良好な水溶性 UVC コーティングとしての適性を有している²³⁾。また、主鎖の末

端と側鎖にビニル基を有するポリウレタンエマルションに対し、多官能アクリレートオリゴマーを併用すれば、耐 MEK 性が向上する²⁴⁾。

5. UV 硬化形粉体塗料²⁵⁾

熱硬化性粉体塗料は、被塗物表面に散布された粉末状の塗料を、加熱により流動化と架橋反応を同時に進行させるため、一般に表面がゆず肌となり平滑性が良くないという大きな欠点がある。

これに対し、UV 硬化形粉体塗料は、予備加熱の過程で十分に流動化させた後、UV 照射によって硬化させることができるので平滑性が良好となる。さらに、製造に当たっても混練時の加熱によるゲル化の心配が無く、硬化反応形式の選択幅が広がるという大きな特徴がある。

UV 硬化形粉体塗料には、フマル酸不飽和ポリエステルとウレタンアクリレートの混合物、不飽和ポリエステルとビニル基を有するポリウレタンとの混合物、メタクリレート基を有する結晶性ポリエステル、ビスフェノール系エポキシ樹脂などが用いられる。

UV 硬化形粉体塗料の一例として、オランダの DSM 社ではバインダーとして、マレイン酸またはフマル酸の二重結合を含むポリエステルとビニルエーテル形の活性基を含むウレタンを用いている。UV 硬化粉体塗料の硬化工程は、溶融とフローのための赤外線照射と、硬化反応のための UV 照射の 2 段に分けて行われる。現状では、クリアーでは満足すべき塗膜性能を示すが、顔料を配合した系では、液状の UV 硬化塗料と同様にまだ改良の余地が残されている。しかし近い将来、光重合開始剤の開発によっては、顔料配合 15~20wt% のレベルの

着色塗装の可能性があるといわれる²⁶⁾。

UV 硬化粉体塗料と“cloud chamber”(荷電した粉体塗料を浮遊させたチャンパー内に、反対荷電を表面に与えたコイルを通して高速で均一に塗布する)方式とを組み合わせることにより、高速コイルコーティングの可能性も考えられ今後の発展が期待される。

6. デンドリマー

樹木状に高度に分岐した骨格を持ち、三次元的な立体構造を示すデンドリマーは、その表面に多くの官能基を有する新しい機能性物質である。そのバルキーな形状から、分子量が大きくても直鎖状高分子に比べ、粘度が低いこと、表面に官能基が密度高く分布している点から、最近、有用な光硬化性物質として注目されている。

一般的に、ヒドロキシル基、酸基、エポキシ基、メタクリレート基などが官能基として用いられるが、特に、図-11 に示すような 8 個から 16 個のメタクリレート基を有するポリエステルデンドリマーは、光重合性が優れ

図-11 デンドリマーの構造

ている²⁷⁾。

なお最近、アゾベンゼンをコアにしたアルコキシベンジルユニットからなるデンドリマーの光学的特異性について、相田らによって興味ある報告がなされている²⁸⁾。それによると、デンドリマーには光アンテナ効果による光エネルギーの増幅作用もあると考えられるので、単に表面の官能基を重合反応に利用するという点のみでなく、光増感剤としての応用も含めて、デンドリマーに関する今後の研究展開が大きく期待される。

7. その他トピックス

7.1 缶コーティング

米国では 3 ピース缶の装飾印刷と 2 ピース缶のリムコート用の UVC コートが急激に増加している。この 2 年間に、UVC コートを採用した製缶ラインは 26% も増加している。缶コーティングではラジカル反応がいまだに優勢であるが、カチオンおよびハイブリッド反応への切り替えについても目下進行中とのことである²⁹⁾。

7.2 ホワイトコートの UVC

良く知られているように、酸化チタンは 200-380nm 領域での吸収が強いためホワイトコートの UV 硬化は困難である。これを改善するため米国の Fusion UV System 社は、ルチル形酸化チタンの吸収と反射挙動に、図-12 に示すような“光透過の窓”が存在することを見だし、390-430nm の領域での出力を向上させた UV ランプを開発することにより、カチオン重合性のエポキシ系組成物をバインダーとした白色インキの硬化に成功している³⁰⁾。

7.3 グラフトコート

木材、紙、有機ガラス、プラスチックあるいはコンジットなど有機物の耐候性を向上させるためには、UV 吸収剤を含んだ保護コートを施せば良いのは当然であ

図-12 ルチル形酸化チタンの吸収と反射スペクトル
(403nm 付近に光透過の窓がある)

図-13 UV 保護コートによる透明 PVC 板の耐候性向上

る。しかし UV 吸収剤により UV の透過が極端に悪くなり付着性が悪くなる。そこでまず、ベースコート（ヘキサジオールジアクリレート／ベンゾフェノン）を塗布し、基板との間にグラフトポリマーのネットワークを形成させた後、トップコート（ポリウレタンアクリレート／開始剤／光吸収剤）を塗布すれば、付着性の良好な保護コートが可能となる（図-13 参照）³¹⁾。

7.4 液晶ディスプレイへの応用

高度に配向させた液晶ポリマープレートは、最近の電子機器のディスプレイ、オプティカルスイッチなどに広く利用されているが、最近、このようなディスプレイ関連用途で、UV 硬化技術が盛んに利用されるようになってきている。UV 硬化性のある液晶と反応性モノマーの混合物に、偏向 UV を照射して高度に配向したポリマープレートを作成する方法について、各方面で多くの研究がなされている³²⁾。

8. むすび

上述のような、反応性モノマー、オリゴマーあるいは開始剤、増感剤など化学面での進歩と同時に忘れてはならないのは、最近のハード面での進歩である。たとえば、光源についてみても、ケミカルランプから高圧水銀灯、メタルハライドランプ、さらにはレーザー光源の利用へと発展し、ランプ出力も、初期の時代の 80W/cm から 120W/cm、160W/cm、280W/cm、300W/cm と段々と大きくなってきている。

また、発光システムも最近の電子回路の進歩により、重くて大きなトランスを用いることなく、さらにスイッチ一つで、明るさの制御などが可能になってきている。最近では、採用する重合系や開始剤系に対して、適合性

の高い特殊ランプの開発も進んできている。

今後は、ソフト面の進歩とハード面の進歩があいまいち、カスタマイズされた化学系と装置の組み合わせにより、より効率の高い光重合システムが展開されると期待される。

なお、本稿の執筆に当たり適切な情報、資料、文献等について、三菱レイヨン(株)樹脂化学品事業部、事業部長中本英夫氏を始め、関係者各位にお世話になったことを付記し感謝の意を表する。

文 献

- 1) a) 岸直行, 小林敬: ラバーダイジェスト, No. 11, p. 38 (1974)
b) 岸直行, 小林敬: 高分子, 23, No. 263, p. 130 (1974)
c) 岸直行: 金属表面技術, 28, p. 134 (1977)
- 2) N. Imai: Proc. RadTech Asia '97, p. 1-6 (1977)
- 3) Proc. RadTech Asia '97, in Yokohama, Sponsored by RadTech Japan, Nov. 4-7 (1997)
- 4) a) ラドテック研究会編: 新 UV・EB 硬化技術と応用展開, シーエムシー (1997)
b) UV 硬化技術の進歩, 技術情報協会
c) R. Golden: J. Coating Technology, 69 (871), p. 83 (1997)
- 5) a) M. Iyo et al.: Proc. RadTech Asia '97, p. 349-352 (1997)
b) 伊豫昌己他: Polymer preprints, Jpn., 45 (3), p. 448 (1996)
- 6) A. Motonaga et al.: Proc. RadTech Asia '97, p. 730-733 (1997)
- 7) K. Kanagawa et al.: Proc. RadTech Asia '97, p. 259-262 (1997)
- 8) a) T. Otsuka et al.: *ibid.*, p. 64-67 (1997)
b) たとえば H. Tojo et al.: *ibid.*, p. 68-71 (1997)
- 9) S.-T. Lee et al.: *ibid.*, p. 345-348 (1997)
- 10) H. Itoh et al.: *ibid.*, p. 55-58 (1997)
- 11) J. A. Dougherty & J. McKittrick: *ibid.*, p. 28-36 (1997)
- 12) a) S. C. Clark et al.: Polymer Preprint, 37 (2), p. 348-349 (1996)
b) E. Okazawa et al.: Proc. RadTech Asia '97, p. 353-356 (1997)
- 13) S. Johnsson et al.: *ibid.*, p. 255-258 (1997)
- 14) K. Dietliker et al.: *ibid.*, p. 292-304 (1997)
- 15) a) T. Endo et al.: *ibid.*, p. 24-27 (1997)
b) A. Kmeyama et al.: *ibid.*, p. 60-63 (1997)

- 16) J-M Frances : *ibid.*, p. 560-563 (1997)
17) A. Carry : *ibid.*, p. 41-45 (1997)
18) a) Y. Ren et al. : *Macromolecules*, **29**, p. 3751 (1996)
b) Y. Be et al. : *ibid.*, **27**, p. 3684 (1994)
19) 山岡亞夫他 : 高分子学会第 35 回年次大会, **35** (3), p. 477 (1986)
20) J. P. Fouassier : Proc. RadTech Asia '97, p. 232-236 (1997)
21) a) M. Lokai et al. : *ibid.*, p. 535-538 (1997)
b) 中本英夫 : 工業塗装, No. 128, p. 17 (1994)
22) Z. J. Wang et al. : *Journal of Coatings Technology*, **68**, No. 862, p. 33-36 (1996)
23) a) H. Ishida et al. : Proc. RadTech Asia '97, p. 539-542 (1997)
b) Y. Yamashina et al. : *ibid.*, p. 220-223 (1997)
24) M. Hirose et al. : *ibid.*, p. 535-538 (1997)
25) a) *Industrial Paint & Powder*, **72**, (12), Dec., p. 14-17 (1996)
b) D. Fink, G. Brindopke : *European Coating Journal*, Sept. p. 606-608 (1995)
c) 岸直行 : 色材協会誌, **71**, p. 121-47 (1998)
26) G. Hardeman : 粉体塗装, **23**, 1, p. 31 (1997)
27) a) W. Shi et al. : *J. Applyd. Polym. Sci.*, **59**, p. 1937, p. 1945, p. 1951 (1996)
b) Johansson et al. : *Coat. Techn.*, **67**, No. 849, p. 35, (1995)
28) a) 江 東林他 : 高分子論文集, **54**, No. 10, p. 674-683 (1997)
b) 相田卓三他 : オプトニュース, No. 6, p. 25-26 (1997)
29) D. E. Blake : Proc. RadTech Asia '97, p. 530-534 (1997)
30) R. Bao, R. McCartney : *ibid.*, p. 180-183 (1997)
31) C. Decker et al. : *ibid.*, p. 518-521 (1997)
32) たとえば Creed et al. : *ibid.*, p. 92-95 (1997)