

# ポリエステル/メラミン樹脂系塗膜における メチル化メラミン樹脂の塗膜表面への濃化挙動

金井 洋\*・岡 襄二\*2

Surface Enrichment Behavior of Highly Methylated Melamine-formaldehyde Resin in Polyester Films Cured by Melamine-formaldehyde Resin

Hiroshi KANAI and Joji OKA

**Synopsis :** Surface structure of polyester film cured by melamine-formaldehyde resin (MF) was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. We found that paints containing polyester resin having low hydroxyl values, highly methylated MF and strong acid catalyst neutralized by volatile amines gave film surface having higher nitrogen concentration, which meant higher MF concentration. A mechanism for MF enrichment in the surface was proposed as the following. In the paints containing volatile amines, as amines vaporized easily near the surface in the curing period, acidity near the surface increased with decreasing amine concentration. High acidity near the surface accelerated self-condensation reaction of highly methylated MF having high reaction rate under existence of strong acid catalyst. MF diffused from the bulk of the film to the surface because MF concentration near the surface decreased, and then MF condensates are concentrated in the surface.

**Key words :** prepainted product ; surface analysis ; melamine enrichment in film surface ; self-condensation reaction of melamine ; X-ray photoelectron spectroscopy.

## 1. 緒言

家電製品用のプレコート鋼板には、高いレベルの加工性と硬度のほか、その表面性状として十分な耐汚染性が要求され、これらの要求を満足させることのできる塗膜が求められている。一般的に用いられている、メラミン樹脂で架橋された、分子量が大きく官能基数の少ない直鎖状のポリエステル樹脂は、加工性には優れているが、硬度や耐汚染性の面に難点があった。最近、ポリエステル樹脂とメラミ

ン樹脂とは、必ずしも塗膜中に均一に存在するのではないこと<sup>1,2)</sup>、メラミン樹脂が塗膜表面に配向すると、塗膜表面の耐汚染性や接着剤との親和性が改善されることが報告された<sup>1)</sup>。このことは、塗膜の表面のみを改質することで、加工性を維持したまま耐汚染性を向上できる可能性があることを示している。本報では、ポリエステル樹脂をメラミン樹脂で架橋させる場合、メラミン樹脂および反応触媒の種類が、塗膜表面の構造に及ぼす影響について、X線光電子分光(XPS)を用いて調べた。その結果、特定の樹脂と触媒とを組み合わせることによって、メラミン樹脂が塗膜表面に濃化することが明らかになった。

Table 1. Polyester resins used.

No	Type	OH value	Tg <sup>1)</sup>	Molecular weight	
		mgKOH/g	°C	Mn <sup>2)</sup>	Mw <sup>3)</sup>
A	Linear	8	18	19000	59000
B	Branched	25	22	15000	60000
C	Branched	40	20	4000	29000
D	Linear	8	11	19000	56000

1) Glass transition temperature

2) Number averaged molecular weight

3) Weight averaged molecular weight

## 2. 実験

### 2.1 塗料の配合

試料として用いたポリエステル樹脂は、モノマー組成やガラス転移点はほぼ同じで、水酸基価が異なる3種類と、モノマー組成とガラス転移点が他の3種類とは異なる1種類とである。いずれのポリエステル樹脂も、窒素原子は含んでおらず、炭素、酸素、水素のみから構成されている。水酸基価が低いことは、分子中の水酸基濃度が低いことを表している。Table 1は、使用したポリエステル樹脂の仕様

平成9年4月23日受付 平成9年7月19日受理 (Received on Apr. 23, 1997; Accepted on July 19, 1997)

\* 新日本製鐵(株)君津技術研究部 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

\* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(現: 日鐵建材工業(株)) (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Nippon Steel Metal Products Co.)

である。

メラミン樹脂としては、官能基の種類異なる3種類を用いた。メラミン樹脂は、官能基の比率によって、反応性が異なることが知られている<sup>3,4)</sup>。Table 2は、使用したメラミン樹脂の仕様である。

硬化触媒としては、強酸性のドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)をイソプロパノールに溶解し、45mass%溶液としたもの、及びこの溶液中の酸(DBSA)をアミンで中和した触媒を用いた。アミンとしては2-ジメチルアミノエタノール(DMEA)を用いたが、比較のため、一部の実験水準ではn-デシルアミンも用いた。アミンは、酸を中和するのに必要な当量数の105mass%の量を加えた。触媒は、塗料中の樹脂固形分に対して、DBSAの固形分として1.5mass%を添加した。

ポリエステル樹脂に、塗膜中の顔料重量濃度が50mass%となるように、市販のルチル型酸化チタン(石原産業社製CR-95)を混合し、ペイントシェーカーで分散した。この分散液に、架橋剤であるメラミン樹脂と硬化触媒とを加えて塗料とした。シクロヘキサノン(試薬1級)とソルベッソ150(エクソン社製)とを重量比で1:1に混合したものを、希釈用シンナーとして必要に応じて用いた。樹脂固形分中のポリエステル樹脂とメラミン樹脂との重量比は、7:3を標準とした。また、比較のため、ポリエステル樹脂Aのみの塗料と、メラミン樹脂HMのみの塗料も作成した。

以下では、Table 1と2に記載してある略号を用いた。また、アミンで中和した触媒はAN、中和していない触媒はSを略号とした。

2・2 塗膜の作成

塗布型クロメート処理を施した、厚みが0.6mmの電気亜鉛めっき鋼板(亜鉛付着量は片面当たり20g/m<sup>2</sup>)を塗装原板として用いた。この上に、市販の高分子量ポリエステル樹脂系の下塗り塗料を、乾燥膜厚が5μmとなるようにバーコーターで塗布し、板温が30秒で220°Cとなる条件で乾燥・硬化させた。この上に、2.1で配合した上塗り塗料を、乾燥膜厚が18μmとなるようにバーコーターで塗布し、45秒で板温が最高到達板温(PMT)の230°Cに達する条件で乾燥・硬化した。PMTを変更した場合には、その都度、条件を示した。

Table 2. Melamine-formaldehyde resins used.

No	Type	Degree of polymerization	Relative reaction rate	
			without catalyst	Under strong acid
HM	Highly methylated	1.75	Slow	Fast
I	High imino	2.30	Middle	Slow
PM	Partially methylated	2.60	Fast	Middle

なお、下塗り塗膜の有無や種類が、塗膜の表面の構造に影響する可能性を考慮して、下塗り塗膜も形成した。

塗膜の乾燥・硬化のために、3種類の炉を用いた。下塗り塗膜の乾燥・硬化には、板の表面に風速2m/秒の熱風を吹き付けて温度を上げる熱風循環型の炉を用いた。上塗り塗膜の硬化も、特にことわりの無い限りこの炉を用いたが、この他に、炉壁からの輻射熱で温度を上げる電気炉と、銅板に誘導電流を発生させて昇温させる高周波誘導加熱炉も比較のために用いた。

2・3 XPSによる塗膜表面構造の分析

作成したプレコート鋼板の塗膜表面を、島津製作所製ESCA850型X線光電子分光装置を用いて分析した。X線源としてMgKα線を7kV-30mAの条件で用いた。塗膜に薄く金を蒸着してから測定を行い、Au4f7/2のスペクトルの位置を83.7eVとして、C-HのC1s結合エネルギーが285.0eVとなるように、各スペクトルの位置を補正した後、ポリエステル樹脂とメラミン樹脂に含まれている、C、O、Nのスペクトルを測定した。塗膜表面の組成は、C1s、O1s、N1sの各ピークの面積から、次式により計算した。

$$C_A = (I_A/S_A) / \sum_i (I_i/S_i)$$

ここで、C<sub>A</sub>は元素Aの原子濃度、I<sub>A</sub>は元素Aのピーク面積、S<sub>A</sub>は元素Aの相対感度係数、I<sub>i</sub>は元素iのピーク面積、S<sub>i</sub>は元素iの相対感度係数である。相対感度係数として、C1sは1.0、O1sは2.85、N1sは1.77の値を用いた。

また、コンピューターを用いて、C1sスペクトルを、285.0eVのC-H、286.5eVのC-O、287.2eVのC=NとC-N、289.0eVのC=Oの4つのピークに波形分離した。

3. 実験結果

ポリエステル樹脂Aのみおよびメラミン樹脂HMのみに、顔料と触媒ANとを配合し、PMT230°Cで乾燥・硬化した塗膜のXPSを測定し、塗膜表面の、C、O、Nの各原子のモル濃度を求め、Table 3に示した。

ポリエステル樹脂Aのみからなる塗膜(a)では、Nのピークは観測されず、ポリエステル樹脂中に含まれるC、Oのピ

Table 3. Mol concentration of C, O, N in the surface of the films.

No	Polyester mass%	After or before baking	Measured			Calculated		
			C	O	N	C	O	N
a	100	after	73	25	2	75	25	0
b	0	after	58	20	22	55	19	25
		before	-	-	-	56	22	22
c	70	after	-	-	-	69	24	7
		before	-	-	-	70	23	7

ークのみが観測された。メラミン樹脂HMのみを配合した(b)では、C, O, Nのピークが観測された。Nは、メラミン樹脂と、触媒の中和用に加えたアミンの両者に含まれているが、(a)の塗膜ではNのピークは観測されないので、試料(b)で観測されたNはアミン化合物ではなくメラミン樹脂に由来するものである。ただし、(a)でも、スペクトルの面積比から計算した窒素濃度は2.0mol%となり、この値がバックグラウンド値である。

塗膜(a)および(b)のC1sスペクトルとその波形分離の結果とをFig. 1に示した。波形分離の結果を比較すると、メラミン樹脂からなる塗膜(b)のスペクトルでは、287.2eVのCN結合に由来するピーク的面積が大きいことがわかる。一方、ポリエステル樹脂からなる塗膜(a)では、このCN結合に由来するピークは極めて小さく、C-H結合による285.0eVのピークのみが大きい。

次に、ポリエステル樹脂A~Dと3種類のメラミン樹脂とを、いずれも重量比7:3で混合し、これにSおよびANの2種類の触媒を1.5mass%加え、PMT230°Cで乾燥・硬化した塗膜表面のXPSを測定した。この時の乾燥膜厚は18μmであった。その結果、塗膜表面の窒素濃度は、Fig. 2が示すように、樹脂や触媒の種類によって大きく異なることがわかった。メラミン樹脂HMと、触媒ANとを同時に使用したときに、塗膜表面の窒素濃度が高くなっている。メラミン樹脂としてPMやIを用いた場合や、メラミン樹脂HMを用いても触媒としてSを用いた場合には、塗膜表面の窒素濃度は高くない。また、水酸基価の低いポリエステル樹脂ほど、窒素濃度が高くなる傾向が見られる。樹脂のガラス転移点

や組成よりも、水酸基価が窒素濃度に及ぼす影響が大きい。

Fig. 2の中から窒素濃度の高いA-HM-ANおよびB-HM-ANとの塗膜のC1sスペクトルを、Fig. 1中に示したメラミン樹脂のみからなる塗膜(b)のC1sスペクトルの下に並べて示した。窒素濃度の高い塗膜では、CN結合による287.2eVのピークが大きく、塗膜表面のメラミン樹脂濃度が高いことがわかる。また、塗膜表面の窒素濃度の低いA-HM-SおよびA-I-ANとの塗膜のC1sスペクトルを、Fig. 1中に示したポリエステル樹脂のみからなる塗膜(a)のC1sスペクトルの下に並べて示した。CN結合によるピークがほとんどなく、ポリエステル樹脂単独のときのスペクトルに近く、塗膜表面のメラミン樹脂濃度は低いことがわかる。

Table 3の結果を用い、塗膜全体が均一であると仮定してポリエステル樹脂濃度70mass%のときの塗膜表面の窒素濃度を計算すると、約7mol%となる。従って、これより窒素濃度の高い塗膜は、メラミン樹脂が平均濃度以上に塗膜表面に存在し、たとえば塗膜表面の窒素濃度が20mol%以上の塗膜は、表面のほとんどがメラミン樹脂で覆われていると考えられる。塗膜表面の窒素濃度が7mol%より低い塗膜の場合は、メラミン樹脂の塗膜表面の濃度は塗膜中の平均濃度より低いことになる。

なお、Fig. 2で、中和していない触媒Sとメラミン樹脂HMとの組み合わせでも、塗膜表面の窒素濃度がやや高くなっている。これは、メラミン樹脂HM中に、製造工程で中和のために用いられた低分子量の揮発性アミンが残留しているためであることが、液体クロマトグラムによって確認された。残留しているアミンによって、酸触媒を中和するためのアミンを添加したのと同じ状況が生じている。中和しない酸触媒を用いた塗料に、あとからアミンを加えても、アミンで中和した酸触媒を用いた場合と同様に、塗膜表面の

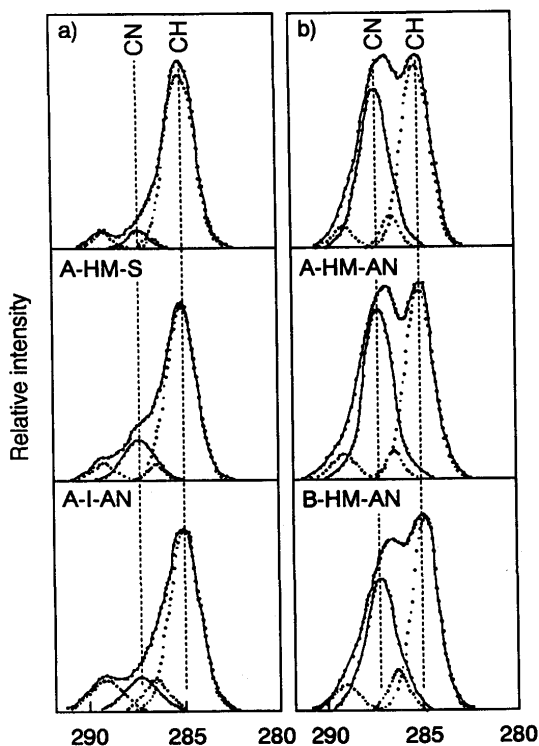


Fig. 1. C1s spectra for the surface of films.

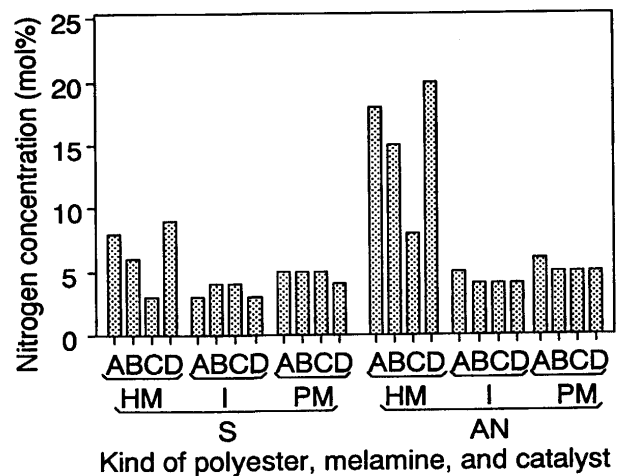


Fig. 2. Effect of kind of polyester resin, melamine resin and catalyst on nitrogen concentration in the surface of films: A,B,C,D; polyester resins, HM, I, PM; melamine resins, AN, S; catalyst.

メラミン樹脂濃度が高くなることを確認した。

## 4. 考察

### 4.1 XPS測定結果の計算値との比較

ポリエステル樹脂Aやメラミン樹脂HMの組成から計算される各原子の濃度をTable 3に示した。ポリエステル樹脂の水酸基は、塗膜の乾燥・硬化過程でメラミン樹脂と反応する。しかし、水酸基価が最も多いポリエステル樹脂Cでも、水酸基当量は1425g/当量であり、分子量17の水酸基が仮に脱離しても、原子濃度はほとんど変化しない。従って、ポリエステル樹脂Aの乾燥・硬化後の原子濃度は、表中の値とほとんど同じである。

一方、ポリエステル樹脂を含まない、メラミン樹脂の単独塗膜中では、メラミン樹脂の自己縮合反応のみが起こる。このときに、水、アルコール、ホルマリンなどC、Oを含む低分子量物質が系外に出るため、相対的にN濃度が高くなると思われる。そこで、メラミン樹脂の自己縮合反応が進んだときに、C、O、Nの濃度がどの程度変化するか計算した。この計算に当たっては、メラミン樹脂HMは単核体で、官能基6個すべてが $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ であり、これらのすべてが別のメラミン樹脂HMの官能基 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ と反応するものと仮定した。HMの分子式は $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6$ 、分子量は390である。この自己縮合反応としては、メラミン環同士がメチレン結合( $-\text{CH}_2-$ )で連結される反応と、メチレンエーテル結合( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ )で結合される反応とが知られている。後者はさらに反応が進んで、前者と同じメチレン結合に変化することが知られているので、ここでは、すべての反応はメチレン結合を生成すると仮定した。上述の反応についてFig. 3にまとめた。これらの仮定に基づいて、反応の進行によってC、O、Nの原子濃度がどの程度変化するかを計算した。メラミン樹脂HMの1個の官能基が、もう1つのHMの官能基1個と反応することによって、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (分子量76)が脱離する。HMの官能基1個と他のHMの官能基1個とが反応すると、HM 2個分よりも、分子量は76、Cは3分子、Oは2分子それぞれ少なくなることになる。HM中の官能基6個すべてが反応するとして、この計算を繰り返し、反応終了後のC、O、Nの原子濃度を求めた結果をTable 3中に示した。反応が進むことによって、メラミン樹脂HM中の窒素濃度は増加して、約25mol%となることがわかる。実際には、官能基6個すべてが反応することは無く、窒素濃度の増加

はこの計算値よりはやや少ないと思われる。このことと、XPSの定量精度が必ずしも十分なものでないことを考慮すると、Table 3の実測値と計算値はよく一致していると言える。

次に、ポリエステル樹脂Aとメラミン樹脂HMとを重量比7:3で配合した場合の、塗膜中の窒素濃度を、前述の仮定に加えて、メラミン樹脂の自己縮合反応のみが進行するという仮定を加えて計算した。この計算の場合には、メラミン樹脂の塗膜中の重量が反応の進行によって減少することを考慮する必要がある。反応前のC、O、Nの原子濃度の計算値をTable 3に示した。反応の進行によるメラミン樹脂の重量減少を考慮して、反応後の原子濃度を計算した結果もTable 3に示した。窒素濃度を見ると、反応前も反応後もほとんど変化せず、約7mol%である。ポリエステル樹脂とメラミン樹脂を重量比7:3で配合した塗膜では、塗膜中の平均窒素濃度は反応前後でほとんど変化しないと言える。また、この7mol%という値は、Table 3のメラミン樹脂単独塗膜の反応後の窒素濃度22mol%から計算した値である7mol%と良く一致している。

以上のように、XPSによる実測値は、樹脂の組成から計算される値と良く一致しており、XPSによる塗膜表面の原子濃度の測定は妥当であると判断できる。

### 4.2 メラミン樹脂HMの塗膜表面への濃化機構

水酸基価の低いポリエステル樹脂と、メラミン樹脂HMおよびアミンで中和された触媒ANとを組み合わせることで、塗膜表面のメラミン樹脂濃度の高い塗膜を形成できることがわかったので、このメラミン樹脂の濃化機構を考察した。

ポリエステル樹脂とメラミン樹脂との塗膜中での反応について考える。塗料中のポリエステル樹脂の水酸基とメラミン樹脂の官能基とのモル比を、ポリエステル樹脂A、B、Cとメラミン樹脂HMとを重量比7:3で配合した場合について計算した結果をTable 4に示した。メラミン樹脂HMは単核体で、メトキシ基6個すべてが反応すると仮定し、メラミン樹脂HMの官能基当量を65として計算した。この結果から、ポリエステル樹脂の水酸基価が小さいほど、ポリエステル樹脂の水酸基とメラミン樹脂の官能基との反応は少なく、メラミン樹脂の自己縮合反応の割合が多くなることがわかる。

今回実験に用いたメラミン樹脂の自己縮合反応の反応速度については、すでにいくつかの研究が知られている。無触媒の場合や弱酸性の触媒が存在する場合には、最も反応

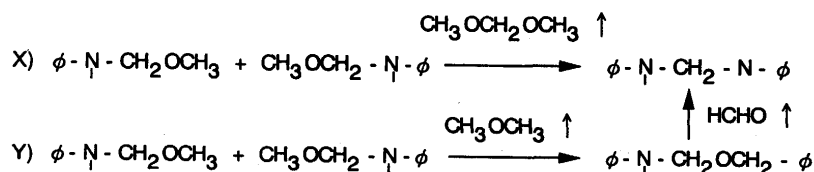


Fig. 3. Self-condensation reactions of highly methylated MF resin:  $\phi$ ; triazine ring.

が速いのがメラミン樹脂PMで、ついでIが速く、HMは最も遅い。しかし、強酸性触媒が存在する場合には、HMが最も速く、次いでPM、Iの順序となる<sup>4)</sup>。

アミンで中和した触媒ANの存在が、メラミン樹脂の塗膜表面への濃化には必須である。実験で中和に使用したDMAEは、沸点が121°Cであり、塗膜の乾燥・硬化過程で温度が上がると、DBSAから解離した後、塗膜の表面から揮発し、系外に出ると考えられる。

これらを考慮して、水酸基価が低いポリエステル樹脂と、メラミン樹脂HM、触媒ANとを含む塗膜で、メラミン樹脂HMが塗膜表面へ濃化する機構を以下のように推定した。また、この様子をFig. 4に模式的に示した。

1) 塗膜が加熱されると、中和剤のアミンが酸触媒から解離する。塗膜の表面付近では解離したアミンが空気中に揮発しやすいため、アミンが解離して活性になった酸触媒濃度が高くなる。塗膜内部では、解離したアミンが系外に出にくいいため、活性な酸触媒濃度は塗膜表面付近に比べて低い。つまり、塗膜の表面から内部に向かって、酸性度の勾配を生じる。

2) 塗膜の表面付近では、強酸触媒の存在で反応の速くなるメラミン樹脂HMの反応が起こりやすくなる。逆に、塗膜の内部では酸性度が塗膜表面より低いため、メラミン樹脂HM

の反応は起こりにくい。このため、塗膜表面付近でメラミン樹脂HMの自己縮合層が形成されやすい。

3) 表面付近で、メラミン樹脂が消費される(反応する)ので、塗膜中の未反応のメラミン樹脂が表面に拡散し、表面のメラミン樹脂濃度は高くなる。塗膜の温度が上がると、塗膜の表面付近の酸性度が高くなってメラミン樹脂の自己縮合反応が始まる時点では、塗膜内部の酸性度はまだ低く、メラミン樹脂はほとんど反応していないと考えられる。このため、表面に移動可能な未硬化のメラミン樹脂が、塗膜内部には多く存在し、このメラミン樹脂が表面付近でのメラミン樹脂の反応の進行と共に、表面に拡散すると考えられる。

アミンで中和していない触媒Sを用いると、塗膜の内部と表面に酸性度の差を生じないため、メラミン樹脂の表面濃化は起こらない。メラミン樹脂IやPMは、メラミン樹脂HMとは異なり、触媒が存在しなくても自己縮合反応を起こすし、また、酸性度が高くなる塗膜表面付近では、かえって反応が遅くなることもある<sup>4)</sup>。そのため、表面への濃化は見られない。水酸基価が高いポリエステル樹脂を使用した場合にも、メラミン樹脂の表面濃化は起こりにくい。水酸基価の高いポリエステル樹脂を用いると、ポリエステル樹脂の水酸基とメラミン樹脂の官能基との反応の割合が増える。この反応は、メラミン樹脂の自己縮合反応よりも速いことが知られており<sup>4)</sup>、メラミン樹脂が表面付近で自己縮合反応を起こす前に、ポリエステル樹脂の水酸基との反応に消費されるため、表面への濃化が起こりにくいものと考えられる。

触媒を中和するアミンの塗膜表面からの揮発が、メラミン樹脂の濃化に大きな役割を果たしていることを確認するために、2つの実験を行った。まず、乾燥・硬化過程での、塗膜表面の空気の流速を変化させ、アミンの揮発しやすさを変化させた。到達板温は230°Cで一定として、熱風循環炉で鋼板の直上での風速を、0.5から2.0m/秒まで変化させた。また、炉内の風速がほぼ0である電気炉あるいは高周波誘

Table 4. Ratio of number of functional group in paints.

Polyester No.	Ratio of number of functional groups in paints (Polyester concentration : 70 mass%)
	Polyester / Melamine
A	1 / 108
B	1 / 35
C	1 / 22

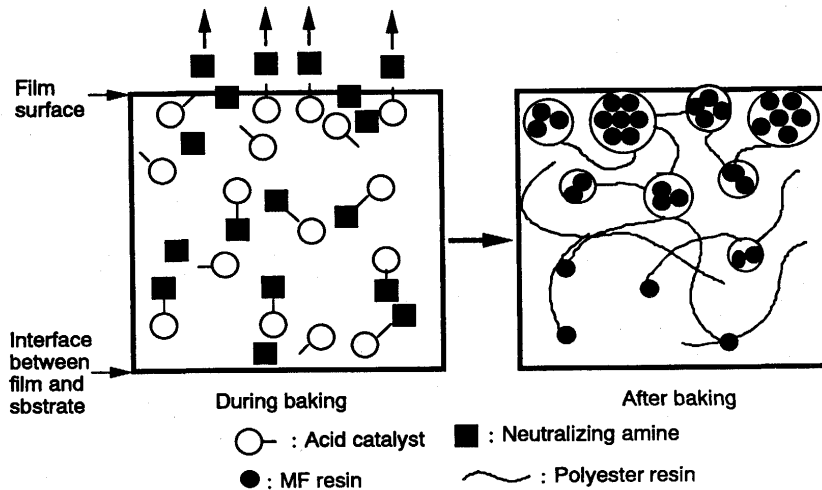


Fig. 4. Proposed mechanism of increase of nitrogen concentration near the surface of the film composed of polyester having low hydroxyl value, highly methylated MF, and catalyst neutralized by amine.

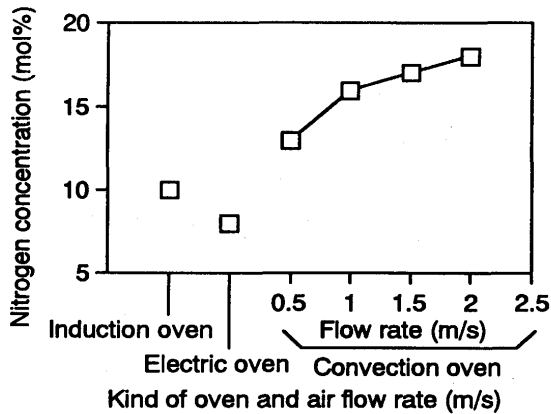


Fig. 5. Effects of kind of oven and air flow rate in the oven on nitrogen concentration in the surface of films.

導加熱炉を用いて、塗膜を乾燥・硬化させた。塗膜表面付近の風速が速いほうが、アミンは揮発しやすいと考えられる。ポリエステル樹脂Aとメラミン樹脂HMを重量比7:3で配合し、DMAEで中和した触媒を1.5mass%加えた塗料を用いた。その結果、Fig. 5に示すように、熱風循環炉では、到達板温が230°Cと同じであっても、風速が高いほど、塗膜表面の窒素濃度は高かった。また、電気炉や高周波誘導加熱炉で乾燥・硬化した塗膜では、塗膜表面の窒素濃度が、熱風循環炉で風速が低いときよりもさらに低かった。

また、中和のためのアミンとして、n-デシルアミン(NDA)を用いて、塗膜表面のメラミン樹脂濃度への中和剤であるアミンの沸点の影響を調べた。これまで用いたDMAEは沸点が121°Cであるが、NDAは沸点が215°Cであり、塗膜の乾燥・硬化過程で酸から解離しても蒸発しにくい。NDAを用いて、これまでと同じ到達板温230°Cの条件で乾燥・硬化したところ、塗膜表面の窒素濃度は約5 mol%と低い値であった。また、雰囲気温度200°Cの熱風循環炉で15分乾燥・硬化

を行って比較したところ、アミンとしてDMAEを用いると、塗膜表面の窒素濃度は約20 mol%となったが、NDAを用いた場合には7 mol%と低かった。沸点の高いNDAは、200°Cの乾燥・硬化温度では塗膜表面から揮発しにくいいため、塗膜表面の酸性度が塗膜内部に比べて充分あがらないために、窒素濃度も高くないと考えられる。

以上、2つの実験結果は、塗膜の乾燥・硬化過程におけるアミンの塗膜表面からの揮発が、メラミン樹脂の表面への濃化に深く関係すると考える、前述の推定機構を支持している。

## 5. 結言

水酸基価の低いポリエステル樹脂に、メチル化度の高いメチル化メラミン樹脂と、揮発性のアミンで中和した強酸触媒を組み合わせることで、表面のメラミン樹脂濃度が高い塗膜を形成できることを見いだした。この機構について、乾燥・硬化過程において、塗膜表面から中和のためのアミンが揮発し、塗膜表面の酸性度が内部に比べて高くなるため、メラミン樹脂が塗膜表面付近で自己縮合反応を起こしやすくなることによる、と推定した。

(本報の内容の一部は、平成3年度日本分光学会春季講演会<sup>5)</sup>と、1993年鉄鋼協会秋季講演大会討論会<sup>6)</sup>で発表した。)

## 文 献

- 1) 壱岐島健司, 薄木智亮, 須藤妙子, 八内昭博, 塩田俊明: 色材協会誌, **64** (1991), 780.
- 2) 多留康矩, 高岡 京: 高分子論文集, **43** (1986), 549.
- 3) 川西勝次, 薄木智亮: 日本接着学会誌, **30** (1994), 258.
- 4) 西村 勉: 色材協会誌, **63** (1990), 19.
- 5) 金井 洋, 野村広正, 岡 襄二: 日本分光学会春季講演会講演要旨集, (1991), 7.
- 6) 金井 洋, 岡 襄二, 濱田 健, 布田雅裕: 材料とプロセス, **6** (1993), 1494.