

メラミン樹脂表面濃化塗膜の構造とその性能

金井 洋*・長瀬 孫則*・布田 雅裕*²・濱田 健*³・小池 俊夫*³

Structure and Performance of Polyester Films Having High Melamine Concentration in the Surface

Hiroshi KANAI, Magonori NAGASE, Masahiro FUTA, Takeshi HAMADA and Toshio KOIKE

Synopsis : Structures of polyester films having high melamine-formaldehyde resin (MF) concentration in the surface were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transformation infrared spectroscopy, and high frequency glow discharge spectroscopy. In films in which methylated MF enriched in the surface, MF concentration had a gradient from the surface to the interface with primer film. This structure of the film gave excellent stain resistance and excellent formability because of high MF concentration in the surface and low MF concentration in the bulk of the film. A mechanism proposed in the previous paper seemed correct from the film structure. In films in which butylated MF enriched in the surface, MF concentration was very high only in the surface of the film and constant in the bulk. This structure gave excellent stain resistance because of high surface MF concentration, but not so good formability. Butylated MF seemed to be enriched in the surface of the film because of low surface tension compared with that of polyester resin or solvents in paints. In combination of methylated MF and non-neutralized catalyst, the film had uniform MF concentration through the depth. This film didn't show good formability and stain resistance because of both low surface concentration of MF resin and uniform concentration of MF resin in the bulk.

Key words : prepainted product ; surface and phase analysis ; melamine enrichment in film surface ; X-ray photoelectron spectroscopy ; glow discharge spectroscopy ; FT-IR.

1. 緒言

これまでに、ポリエステル/メラミン樹脂系塗膜において、水酸基価の低いポリエステル樹脂と、メチル化度の高いメチル化メラミン樹脂との混合物に、揮発性のアミンで中和した触媒を加えると、メラミン樹脂が塗膜表面に濃化することを、X線光電子分光(XPS)による塗膜表面の分析によって明らかにした¹⁾。また、このメチル化メラミン樹脂の濃化塗膜を持つプレコート鋼板は、加工性と耐汚染性に優れていることを報告した²⁾。しかし、この塗膜の内部構造は明確でなく、加工性と耐汚染性がなぜ両立できるのかは明らかにされていない。本報では、メチル化メラミン樹脂が塗膜表面に濃化している塗膜と、別に報告されているブチル化メラミン樹脂の表面濃化塗膜³⁾とを作成し、これらの構造をXPS、フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)、高周波放電式グロー放電発光分光分析(高周波GDS)を用いて調べた。さらに、それらの構造と、加工性や耐汚染性などの実用性能との関係についても考察した。

2. 実験

2・1 塗料の配合とプレコート鋼板の作成

試料として用いたポリエステル樹脂は、水酸基価が8 mgKOH/gで、数平均分子量が19000の高分子量のものである。メラミン樹脂としては、メチル化度の高いメチル化メラミン樹脂(重合度1.75)とブチル化メラミン樹脂(重合度3以上)とを用いた。実用性能を評価するための塗料には、酸化チタン(石原産業製CR-95)を、塗膜中の顔料重量濃度が50 mass%となるように配合した。XPS, FT-IR, および高周波GDSを測定するための塗膜には、解析を容易にするために顔料を配合しなかった。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とした。硬化触媒としては、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)の70mass%イソプロパノール溶液を用いた。また、2-ジメチルアミノエタノールを加えて酸を中和した触媒も、メラミン樹脂の表面濃化塗膜を作成するために用いた¹⁾。メチル化メラミン樹脂を配合した塗料には、DBSAまたはDBSAをアミン

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

* 2 新日本製鐵(株)八幡技術研究部 (Yahata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

* 3 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

で中和した触媒を、樹脂固形分に対してDBSAの固形分として1.5mass%添加した。ブチル化メラミン樹脂は、触媒が無くても、反応性が高いことが知られているので、ブチル化メラミン樹脂を配合した塗料には、触媒を添加しなかった。シクロヘキサノン(試薬1級)とソルベツト150(エクソン社製)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。

塗布型クロメート処理を施した、厚さが0.6mmの電気亜鉛めっき鋼板(亜鉛付着量は片面当たり20g/m²)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、熱風乾燥炉を用いて乾燥・硬化させた。この上に、前述の塗料を、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、熱風乾燥炉を用いて乾燥・硬化した。なお、XPS, FT-IRおよび高周波GDSの測定を行うための塗膜は、下塗り塗膜なしで、膜厚が18μmになるように直接鋼板上に塗布され、PMT230°Cで乾燥・硬化されたものである。

2・2 XPSによる塗膜の表面の構造解析¹⁾

作成したプレコート鋼板の塗膜表面のXPSを、島津製作所製ESCA850型X線光電子分光装置を用いて測定した。X線源としてMgK α 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。塗膜表面のC, OおよびNの濃度を、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_Aは元素Aの原子濃度、I_Aは元素Aのピーク面積、S_Aは元素Aの相対感度係数、I_iは元素iのピーク面積、S_i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を用いた。

2・3 FT-IRによる塗膜内部の構造解析^{4,5)}

JEOL社製JIR-5500を用い、ATR法でプリズムの種類を変更することによって、赤外光の塗膜内部への到達深さを変化させて、塗膜表面から赤外光の到達深さまでの平均のメラミン樹脂濃度の深さ方向の分布を測定した。高誘電体プリズムとしてKRS-5とGeとを用い、測定の入射角を60度と45度としたときの、測定深さをTable 1にまとめた。ここで、測定深さとは、赤外光が塗膜内部へ浸透する深さである。塗膜表面へのメラミン樹脂の濃化度 $\beta_{M/PE}(dp)$ は次の式で評価した。

$$\beta_{M/PE}(dp) = [S_M(dp)/S_{PE}(dp)] / [S_M(B)/S_{PE}(B)]$$

ここで、S_M(B), S_{PE}(B)はおのおの膜厚が1μm以下の塗膜の透過法での赤外吸収スペクトルから求めた塗膜全体のメ

Table 1. Depth in measurement of FT-IR.

Kind of prism	Incident angle	Measureable depth
	degree	μm
KRS-5	45	1.2
Ge	60	0.6
	45	0.3

ラミン樹脂由来の1550cm⁻¹近傍のピーク面積、およびポリエステル樹脂由来の1700cm⁻¹近傍のピーク面積である。また、S_M(dp), S_{PE}(dp)はそれぞれ、ATR法で測定した赤外吸収スペクトルから求めた、塗膜表面から深さdpまでの領域を平均したメラミン樹脂、およびポリエステル樹脂由来のピーク面積である。

2・4 高周波GDSの測定

理学電機工業社製System3860を用いて、塗膜表面から鋼板との界面付近までの高周波GDSを測定した。放電電力は30W, サンプリング間隔2秒, フォトマル電圧(V)はC: 480, O: 900, N: 640とし、C, O, Nの原子の積分強度から、以下の式で窒素濃度を計算し、深さ方向の窒素濃度の分布を調べた。

$$\text{窒素濃度(mol\%)} = (N\text{の積分強度}) \times 100 / (N, C, O\text{の積分強度の和})$$

2・5 プレコート鋼板の実用性能の評価

作成したプレコート鋼板の耐汚染性および、T折り曲げ加工性を評価した。耐汚染性の評価を、油性の黒インクで塗膜に線を引き、20°Cの部屋に24時間放置した後に、エタノールでふき取り、インキの残り具合を目視で判定する方法で行った。評価基準は、インキの跡が残らないときを4点、跡が全く消えないときを1点とし、その間を跡が残らない方から3点、2点とした。T折り曲げ加工性は、20°CでJIS.K.5400の方法でT折り曲げ試験を行い、変形を受けた折り曲げ部の塗膜を20倍のルーペで観察し、塗膜に割れの入らない限界のTの数で評価した。

3. 実験結果

3・1 XPSの測定結果

XPSの測定によって求めた各塗膜の表面の窒素濃度をFig. 1に示した。HM-ANがメチル化メラミン樹脂+アミン中和触媒、HM-Sがメチル化メラミン樹脂+中和なしの触媒、

Bがブチル化メラミン樹脂の場合である。すでに報告¹⁾したように、ポリエステル樹脂を配合しないメラミン樹脂単独塗膜の表面の窒素濃度は約22mol%であるから、ポリエステル樹脂とメラミン樹脂とを重量濃度7:3で混合した塗膜の、平均窒素濃度は約7mol%となるはずである。しかし、メチル化メラミン樹脂とアミンで中和した触媒とを用いた塗膜(HM-AN)の場合、メチル化メラミン樹脂が塗膜表面に濃化するため、塗膜表面の窒素濃度は23mol%となった。この値は、前報¹⁾で報告した値とほぼ同じである。また、中和していない触媒を用いた塗膜(HM-S)の表面の窒素濃度は、9mol%で、前報と同様にややメラミン樹脂の表面濃化が見られた。ブチル化メラミン樹脂を用いた塗膜(B)の表面の窒素濃度は、17mol%であった。今回使用したポリエステ

ル樹脂とブチル化メラミン樹脂との組み合わせでも、壱岐島らが報告したような³⁾ブチル化メラミン樹脂の表面への濃化が起こっていることを確認した。

3・2 FT-IRの測定結果

Fig. 2に、FT-IRで塗膜表面から深さ1.2 μ m付近までのメラミン樹脂の濃化挙動を調べた結果を示す。メチル化メラミン樹脂とアミンで中和した触媒とを組み合わせた場合(HM-AN)には、メラミン樹脂の濃化度は塗膜の表面付近で高く、内部に向かって低くなっていて、メラミン樹脂の濃化度 $\beta_{M/PE}$ (dp)は表層から0.3 μ mの深さで4以上、表面から1.2 μ mのところでも2.8とかなり大きい。

メチル化メラミン樹脂を用いても、中和されていない触媒を用いた場合(HM-S)には、アミンで中和した触媒を用いた場合に比べ、メラミン樹脂の濃化度が小さく、塗膜表層で付近で1.5、表面から1.2 μ mの深さでは1.2と、1に近くなっている。表面付近でややメラミン樹脂濃度が高いものの、表面から1.2 μ mより深いところでは、メラミン樹脂の濃度はほぼ塗料中のメラミン樹脂濃度と同じである。

ブチル化メラミン樹脂を用いた場合(B)には、メラミン濃化度は塗膜の表面から0.3 μ mの深さでは2.4となっていて、かなりブチル化メラミン樹脂が濃化している。しかし、塗膜内部では、このブチル化メラミン樹脂濃度は塗料中の平均濃度に近くなっていて、このことは中和しないアミンとメチル化メラミン樹脂を組み合わせた場合とほぼ同じであった。なお、この測定方法では、表面から深さ1.2 μ mのスペクトルは、表面から1.2 μ mまでの間の平均のスペクトルである。従って、塗膜表面のメラミン樹脂の濃化度が高い場合には、塗膜内部のスペクトル強度はこの影響を受けて高くなる。

3・3 高周波GDSの測定結果

Fig. 3に高周波GDSで求めた塗膜中の窒素濃度の深さ方

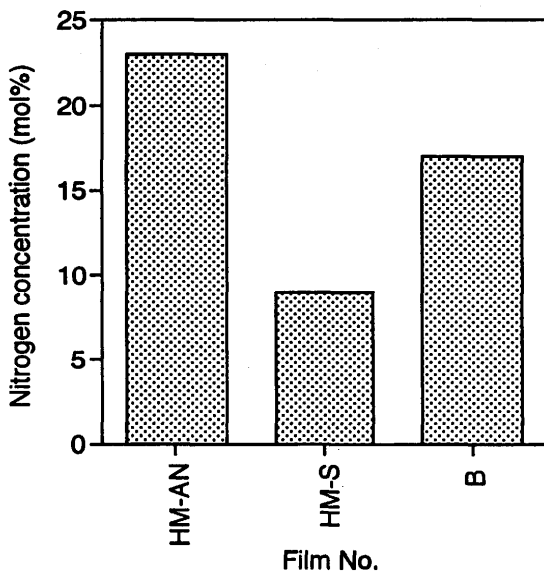


Fig. 1. Nitrogen concentration in the surface of films measured by XPS.

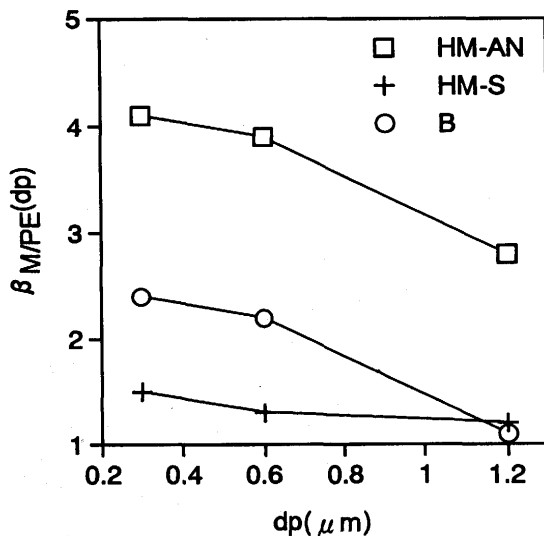


Fig. 2. Melamine resin enrichment degree near the surface of films measured by FT-IR. \square ; HM-AN, +; HM-S, \circ ; B

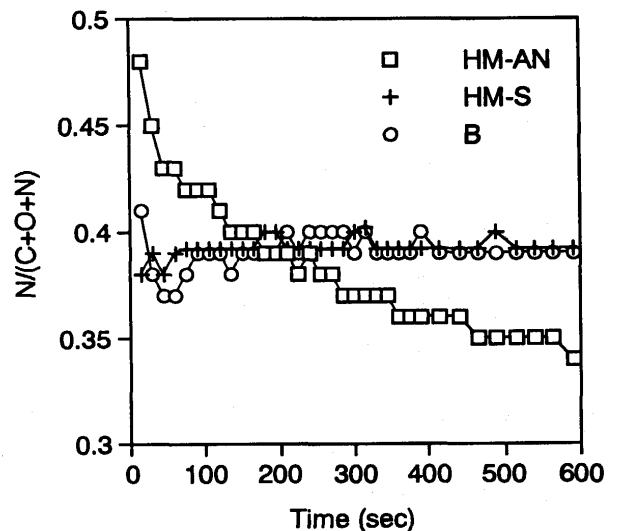


Fig. 3. Depth profile of nitrogen concentration measured by HF-GDS. \square ; HM-AN, +; HM-S, \circ ; B

Table 2. Structural characteristics of films and performance of prepainted steel sheets.

No	Content		Structural characteristics of films			Performance	
	MF resin	Catalyst	XPS	FT-IR	High frequency GDS	Stain resistance rating 1)	T-bend ability
			Nitrogen	MF resin	Nitrogen		
HM-AN	Highly methylated	Neutralized	High in the surface	Concentration gradient from the surface to the bulk	Concentration gradient from the surface to the interface	3.5	0T
HM-S	Highly methylated	Non-neutralized	Low in the surface	Averaged concentration near the surface	Averaged concentration through the film	1.5	1T
B	Highly butylated	Without catalyst	High in the surface	Slight concentration gradient near the surface	High only near the surface and averaged concentration through the film	3.5	3T

1) Black oil-based marking ink was drawn on the paint film of the specimen. After the specimen was left to stand at 20 C indoor, it was wiped with ethylalcohol and visually examined to determine the degree of the stain. Rating: 4; without stain, 3; slight stain, 2; remarkable stain, 1; same as before wiping

向の分布を示した。塗膜表面から鋼板との界面までの測定には、約700秒を要したが、ブチル化メラミン樹脂を使用した塗膜の場合には、鋼板との界面近くで放電の不安定を生じたため、Fig. 3には測定開始から600秒までのデータを示した。メチル化メラミン樹脂と中和触媒とを組み合わせさせた場合(HM-AN)には、塗膜の表面から内部に向かって窒素濃度が徐々に減少している。メチル化メラミン樹脂と中和されていない酸触媒とを組み合わせさせた塗膜(HM-S)では、表層から内部まで、窒素濃度はほとんど変化がなく、一定の値となっている。両者を比較すると、中和触媒を用いた塗膜の表面に近い部分では、中和されていない触媒を用いた場合よりも窒素濃度が高い。逆に、下塗り塗膜との界面に近い部分では、中和触媒を用いた塗膜の窒素濃度の方が、中和されていない触媒を用いた塗膜の窒素濃度よりも低くなっている。このことは、中和触媒を用いた塗膜では、メラミン樹脂がより表層に濃化するため、塗膜内部のメラミン樹脂は低くなっていることを示している。ブチル化メラミン樹脂の場合(B)には、塗膜の表面に最も近い1点で窒素濃度が高くなっているが、そこよりも内部では窒素濃度は下がり、さらに深いところではまた少し高くなっている。全体として見ると、メチル化メラミン樹脂と中和されていない触媒を組み合わせさせた場合と同様に、窒素濃度は塗膜内部ではほぼ一定である。いずれの塗膜でも、Fig. 3から求めた窒素濃度の積分値(窒素濃度の分布曲線と軸で囲まれた面積)はほぼ一定であった。このことは、メラミン樹脂の配合濃度が同じであることに対応している。

3・4 実用物性の評価結果

Table 2に各塗膜が形成されたプレコート鋼板の実用物性を示した。メチル化メラミン樹脂が塗膜表面に濃化してい

る塗膜(HM-AN)では、前報²⁾で報告したように、耐汚染性と加工性とは共に良かった。また、メチル化メラミン樹脂を用いても、中和されていない触媒と組み合わせさせた場合(HM-S)には、耐汚染性は悪く、加工性もメチル化メラミン樹脂の濃化塗膜に比べて悪い²⁾。ブチル化メラミン樹脂を用いた場合(B)には、耐汚染性は良好であるが、加工性が悪かった。

4. 考察

4・1 塗膜構造と性能の関係

メチル化メラミン樹脂とアミンで中和された触媒を用いた塗膜(HM-AN)では、塗膜表面のメラミン樹脂濃度が高く、かつ表面から下塗りとの界面に向かってメラミン樹脂濃度の勾配ができています。表面付近のメラミン樹脂濃度が高い分、下塗りとの界面に近い部分ではメラミン樹脂濃度は、平均よりも低くなっています。この塗膜は、耐汚染性と加工性ともに良好であった。塗膜の耐汚染性が良いのは、硬質なメラミン樹脂の濃化層が塗膜の最表層近くにあるためである。塗膜内部では硬質なメラミン樹脂の濃度が低いため、塗膜の伸びが確保され、全体として良好な加工性を持つものと考えられる。

メチル化メラミン樹脂と中和されていない触媒とを用いた塗膜(HM-S)では、XPSの測定深さではメラミン樹脂濃度が若干高いものの、全体としては、塗膜の表面から内部までメラミン樹脂濃度はほぼ一定である。耐汚染性を決める表面付近のメラミン樹脂濃度^{2,3)}は高くないため、耐汚染性は良くない。また、加工性もHM-ANに比べて劣っている。HM-ANのような構造が³⁾、HM-Sのように塗膜全体にメラミン樹脂が均一に分布している構造よりも、加工性に

優れていることがわかる。なお、HM-Sの塗膜では、XPSの測定によると、塗膜表面へのメラミン樹脂の濃化が若干起こっているが、この原因は、前報¹⁾で述べたように、メチル化メラミン樹脂中に製造工程で使用されるアミンが残留しているためである。

ブチル化メラミン樹脂を用いた塗膜(B)は、塗膜の表面から1 μ m以内までにはメラミン樹脂が濃化している。このため、耐汚染性は良好である。しかし、1 μ mよりも深い部分では、メラミン樹脂濃度はほぼ一定であるために、加工性はHM-Sと同様に良くない。BとHM-Sとは、塗料中のメラミン樹脂濃度が同じであるが、Bのほうが加工性は悪い。これは、ポリエステル樹脂の種類によらず一般的に見られる現象である。ブチル化メラミン樹脂が、メチル化メラミン樹脂に比べて自己縮合反応を起こしやすく、メラミン樹脂の自己縮合物による硬質のクラスターを形成しやすいためと言われている⁶⁾。ブチル化メラミン樹脂は、もともとの重合度がメチル化メラミン樹脂よりも高く、自己縮合反応が少し起こっても大きなクラスターが形成されることも一因であると思われる。

Table 2は、以上の結果がまとめられたものである。

4・2 メラミン樹脂の塗膜表面への濃化機構

HM-ANやBの塗膜で、メラミン樹脂が塗膜表面に濃化する機構については、すでに議論されている^{1,3)}。HM-ANについては、乾燥・硬化過程において塗膜表面の酸性度が高くなるために、メチル化メラミン樹脂の自己縮合反応が促進され、塗膜内部からメラミン樹脂が拡散することで表面に濃化するという機構が提案されている。Fig. 3から、メラミン樹脂が塗膜内部から表面に向かって拡散した形跡が見られ、提案された機構を支持している。ブチル化メラミン樹脂については、XPSの測定深さの範囲でのみメラミン樹脂が濃化していることは、表面に関係する物理量が濃化に関与していることを示しているものと思われる。このことは、ブチル化メラミン樹脂の表面エネルギーがポリエステル樹脂の表面エネルギーよりも小さいことによって濃化する、という従来の説³⁾を裏付けるものである。HM-ANとBの両塗膜について、乾燥・硬化過程のどの段階でメラミン樹脂が表面に濃化するのかを確認するために、塗料を塗布後、種々の温度で塗膜を乾燥・硬化させ、XPSで塗膜表面の窒素濃度を測定した。乾燥・硬化の条件は、40 $^{\circ}$ Cの温度に設定した真空乾燥機で1時間乾燥、100 $^{\circ}$ C 5分、150 $^{\circ}$ C 2分、200 $^{\circ}$ C 1分、230 $^{\circ}$ C 1分(いずれも到達板温と到達時間)とした。結果をFig. 4に示した。Bの場合には、40 $^{\circ}$ Cで真空乾燥した時点で、すでに表面の窒素濃度が高くなっている。一般にメラミン樹脂の反応開始温度は少なくとも100 $^{\circ}$ C以上であるので、この塗膜中では、メラミン樹脂は全く反応していないと考えられる。この結果から、少なくともブチル化メラミン樹脂の塗膜表面への濃化は、反応によるものではないことがわかる。表面濃化のドライビングフ

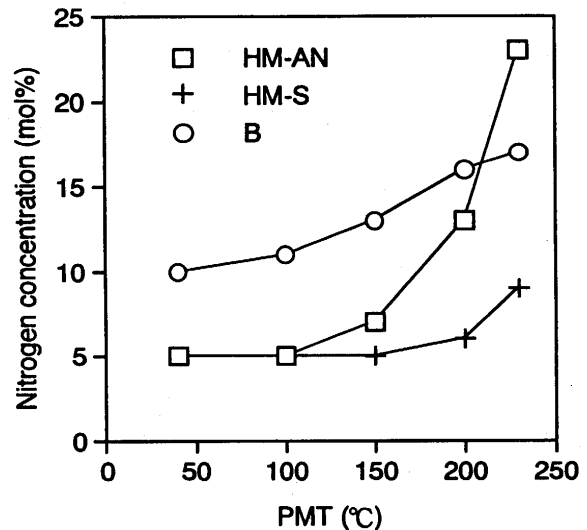


Fig. 4. Effect of PMT on nitrogen concentration in the surface of films measured by XPS. □; HM-AN, +; HM-S, ○; B

ースとしては、ブチル化メラミン樹脂と塗膜中の他の成分との表面エネルギー差が有力である。吉田らは、ブチル化メラミン樹脂の表面濃化は、メラミン樹脂とポリエステル樹脂の表面自由エネルギー差のみでは整理できないことを指摘しているが⁷⁾、溶剤の表面エネルギーとの関連も考慮すべきではないかと考えられる。塗膜が塗布された直後には、溶剤とポリエステル樹脂の混合物と、ブチル化メラミン樹脂との表面エネルギーの大きさの関係で、ブチル化メラミン樹脂が表面に留まろうとするかどうかが決まる。今回の実験では、溶剤が完全に揮発する前に、ブチル化メラミン樹脂は表面に濃化していることから、ブチル化メラミン樹脂の表面エネルギーは、この乾燥条件における塗膜(ポリエステル樹脂、メラミン樹脂と溶剤の混合物)の表面エネルギーよりも小さいと考えられる。また、乾燥温度が高くなると、塗膜表面の窒素濃度が高くなっている。これは、ブチル化メラミン樹脂は自己縮合反応を起こしやすいことが知られており⁶⁾、メチル化メラミン樹脂と同様に、反応の進行とともに分子中の窒素濃度が高くなるためと思われる¹⁾。また、表面エネルギーが表面へのブチル化メラミン樹脂の濃化のドライビングフォースだとすると、一般的に表面エネルギーが樹脂よりも低い溶剤が塗膜の温度上昇と共に揮発すると、塗膜の表面エネルギーは高くなり、低表面張力のブチル化メラミン樹脂の表面への濃化は一層促進される。これらの効果で、温度上昇とともに塗膜表面の窒素濃度が高くなるものと考えられる。

一方、HM-ANによる塗膜では、100 $^{\circ}$ C以下の温度で乾燥しても塗膜表面の窒素濃度は低いままであった。150 $^{\circ}$ C 2分の乾燥・硬化でやや窒素濃度の上昇が見られ、200 $^{\circ}$ C以上で急激に窒素濃度が上がった。この結果も、反応の進行とともにメラミン樹脂が塗膜表面に濃化するという推定機構¹⁾を支持している。

5. 結言

これまでに報告された方法で、塗膜表面にメチル化メラミン樹脂とブチル化メラミン樹脂が濃化した塗膜を作成し、その塗膜構造をXPS, FT-IR, 高周波GDSで調べた。その結果、メチル化メラミン樹脂の濃化塗膜では、塗膜表面から内部に向かってメラミン樹脂の濃度勾配ができていること、ブチル化メラミン樹脂の濃化塗膜では、塗膜の最表層にのみメラミン樹脂の濃化層があり、塗膜の内部ではメラミン樹脂濃度は一定であることがわかった。これらの塗膜構造は、これまで述べられているメラミン樹脂の表面への濃化機構を支持する。メチル化メラミン樹脂の濃化塗膜は、表面のメラミン樹脂濃度が高く、かつ塗膜内部のメラミン樹脂濃度が低いことで耐汚染性と加工性に優れている。ブ

チル化メラミン樹脂の濃化塗膜は、表面のメラミン樹脂濃度は高いが、塗膜内部のメラミン樹脂濃度は均一であるため、耐汚染性には優れているが加工性は良くない。

文 献

- 1) 金井 洋, 岡 襄二: 鉄と鋼, **83** (1997), 725.
- 2) 金井 洋, 岡 襄二, 堤 正也: 鉄と鋼, **83** (1997), 731.
- 3) 壺岐島健司, 薄木智亮, 須藤妙子, 八内昭博, 塩田俊明: 色材協会誌, **64** (1991), 780.
- 4) 濱田 健, 小池俊夫, 金井 洋, 布田雅裕: 材料とプロセス, **8** (1995), 1408.
- 5) T.Hamada, H.Kanai, T.Koike, and M.Futa: Progress in Organic Coatings, **30** (1997), 271.
- 6) サイメルカタログ, 三井サイテック(株)
- 7) 吉田 究, 壺岐島健司, 川西勝次, 薄木智亮: 塗装工学, **31** (1996), 30.