

UDC 669.148.4-415 : 678.4 : 620.193

技術資料

耐久性合成樹脂被覆鋼板について*

藤井 治城**・金沢 靖郎**・宮脇 勇夫**

The Long-life Organic Coatings on Steel Sheet

Haruki Fujii, Yasurō KANAZAWA, and Isao MIYAWAKI

1. 緒 言

我国の外装用合成樹脂被覆鋼板は、1959年に生産が開始された着色亜鉛鉄板がその代表的な製品であり、年間約80万t前後生産されている。ついで1969年には、耐候性能を改良し耐食性を重視した外装用塩ビ鋼板が出現し、1978年には年間の販売実績は16万8000t。そのうち外装用に使用されたもの5万8000tに達するまで需要を伸ばしている。さらに最近は、15年または20年も製品寿命を保証する外装用耐久性合成樹脂被覆鋼板が出現し注目を集めつつある。本稿は、これらの製品について、その性能および製造方法の概要について報告するとともに今後の開発の方向について考察することにした。

2. 外装用被覆鋼板の現状

表1には、現在生産されている外装用被覆鋼板の一覧表を示す。

これらの外装用被覆鋼板のうち15年以上の耐久性を保証している耐久性合成樹脂被覆鋼板は次の6品種が生産販売されている。

- (1) ふつ化ビニルフィルム積層鋼板
- (2) アクリルフィルム積層鋼板
- (3) ふつ素樹脂塗装鋼板
- (4) 塩ビゾル塗装アクリルフィルム複合積層鋼板
- (5) 塩ビふつ化ビニル複合フィルム積層鋼板
- (6) 瀝青質含浸アスベスト積層鋼板

以下各製品の内容について説明するが、その前に製品の耐久性を論ずる基盤となるその評価方法について述べる。

3. 耐久性の評価試験方法

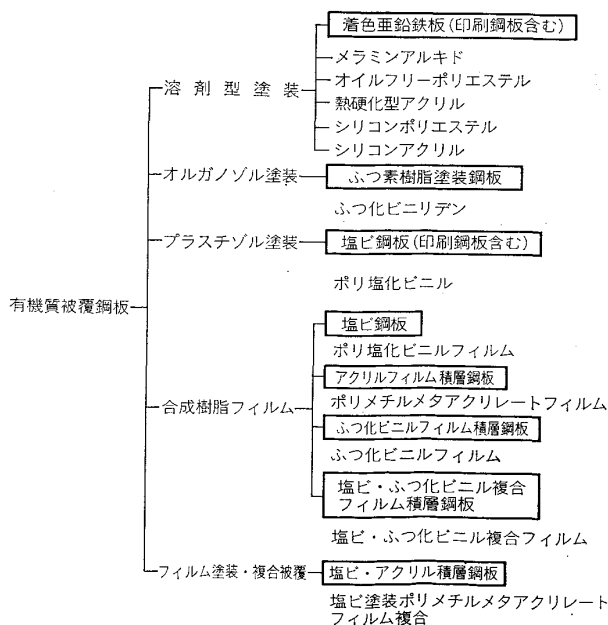
20年以上の長期耐久性能を前提とした開発製品ともなると、20年の自然暴露試験を実施して、実用性能を確

認した上で商品化するという事は事実上不可能である。従つて、比較的短期間で判定ができる各種の促進試験結果を参考に実用性能を推定評価する方法が採用されることになるが、各研究機関、メーカーによりその評価の考え方も異なるので、本稿で紹介する内容は著者らの一つの試論であることはいうまでもない。

3.1 耐候性

耐候性の評価は、自然暴露と人工促進暴露によつて行う。いずれも長期耐久性を前提とする開発製品においては重要な役割を持つ試験である。ことに有機被膜の劣化は、光、熱、水の影響要因が複雑に作用して進行するといわれており、これらの外的影響を受けた有機被膜で、なんらの変化も起こさないものはない。従つて、その耐久性は、どの程度の期間信頼しうる性能を持続するかという意味であり、この観点より20年の長期耐久性を

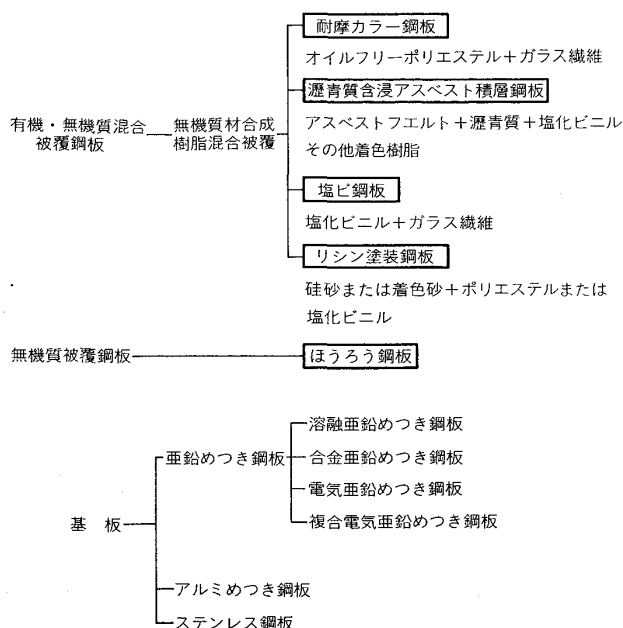
表 1-1



* 昭和54年10月18日受付 (Received Oct. 18, 1979)

** 大同鋼板(株) (Daido Steel Sheet Corporation, 22 Aza-Umashinden Kuise Amagasaki 660)

表 1-2



保証するには、少なくとも自然暴露で5年以上、人工促進暴露試験においては、サンシャインウェザーメータで10000h以上、エマカ試験で600d以上のデータで総合的に判断がなされねばならないと考える。

3.1.1 自然暴露試験

有機被膜の耐候性能を知る場合、自然暴露によつて判定するのが最も実際的かつ信頼できる。しかしながら自然暴露試験は条件が必ずしも一定しないため、気象条件、地域環境、暴露時期などによつてその劣化状況が変わることを考慮に入れなければならない。また試験板の大きさや最近のように鋼板の裏面に断熱材（例えばポリエチレンフォーム、ポリウレタンフォームなど）を裏打ちする断熱屋根工法が通例になっている状況では、鋼板1枚の暴露と断熱材の裏打ちした暴露では、熱影響を受けやすいポリマーの試験結果に相当のへだたりが見られる場合がある。従つてできる限り開発段階で地域性を考慮して1ヶ所の暴露ではなく数ヶ所にわけて実際の建築物で行うのがよい。著者らは原則として実際の建築物に施工して暴露経過1年ごとに暴露部を取りはずして下記の項目について調査している。

自然暴露調査項目

(1) マクロ的な調査

- ① 褪色（色差）
- ② 光沢変化
- ③ 白亜化
- ④ クラック
- ⑤ ふくれ
- ⑥ 錆

(イ) 端面の腐食

(ロ) 塗膜の密着性

(ハ) 疵部の腐食

(ニ) 補修塗装部の状況および色相変化

(2) ミクロ的な調査

- ① 走査型電子顕微鏡
- ② 赤外線分光分析
- ③ X線光電子分析

この調査により長期耐久性を知る上で重要な情報が得られる。しかしこのような調査は、実用試作試験、施工工事費を含めて試験費用も当然多額を要するため、一般には、暴露台を構築して自然暴露試験を実施している例が多い（JIS A 1410、プラスチック建築材料の屋外暴露試験法）。この場合、暴露試験板の裏面には腐食対策からアルミ板などの熱伝導率の大きい基板を使用する場合があるが、放熱作用が働き熱的影響を受けやすい樹脂系では、かなり異なつた試験結果をもたらす場合があるので注意を要する。また暴露台は、鉄骨か木造で構築され試験板を取り付けるだけの簡単な構造が多いが、試験板の表裏を常時風により冷却されることになり、前述の実際の建築物による試験結果より劣化の程度が緩慢となることは避けられない。従つて最近では、ブラックボックスによる暴露試験が注目されてきた¹⁾。

3.1.2 サンシャインウェザーメータ

自然暴露は、地域、緯度、気候、環境などの影響により、太陽光線といえども一定条件のもとでの試験は不可能である。それゆえ、自然暴露とサンシャインウェザーメータとの間の相関を得ようとしても異なつた結果が出る場合が多い。しかしながら自然暴露で悪い結果のもものは、必ずサンシャインウェザーメータでも悪い結果が出るため、サンシャインウェザーメータは、使用顔料などのスクリーニングテストとして有効な試験であり、比較的短期間でその結果が判明するため利用している。JIS A 1415（プラスチック建築材料の促進暴露試験方法）によれば、サンシャインウェザーメータのブラックパネル温度は、 $63 \pm 2^\circ\text{C}$ と規定されているが、試験板の色相の違い、つまり濃色でも淡色でもほぼ同じ表面温度となり有機被膜の受ける熱影響が変わらないという問題がある。実際には、夏期の屋根で濃色系（茶）と淡色系（クリーム）の間には約 25°C の差があり、濃色系になればその表面温度は 80°C に達する場合がある。従つて、サンシャインウェザーメータのブラックパネル温度は、この温度に近い高温型サンシャインウェザーメータ（例えば $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 以上）を採用することが望ましい。

3.1.3 デューサイクルウェザーメータ

デューサイクルウェザーメータは、ウェザーメータに通常自然暴露で発生する夜間の温度低下と結露条件を付加した試験に近いものである。一般には、 7°C の冷水を試験片にスプレーし、試験面に結露させカーボンアークによる紫外線を照射する方法をとるため、サンシャインウェザーメータより促進倍率の高い試験となる。しかし

樹脂の種類によつては、劣化を引き起こす紫外線の吸収波長領域が異なるので単純に促進倍率を決めることは危険である。それは、地表に届く太陽光線の紫外線領域が 300~400 m μ であるのに対し、デューサイクルウェザーメータは、300 m μ 以下の太陽光線に含まれない短波長の紫外線の照射がなされるため、樹脂の種類によつてはまったく自然暴露と対応しない場合がある²⁾ (例えばポリメチルメタアクリレートなど)。

3.1.4 エマカテスト

樹脂の種類によつては、紫外線の最大劣化波長が異なるため自然暴露と人工促進暴露との相関性がとりがたいことを述べたが、この弱点を補う目的で、最近エマカテストが注目されてきた。エマカテストは、太陽光線を集光させて試験面に照射するため、カーボンアークを使用したウェザーメータより自然暴露結果に近い相関性の高いデータが得られるようである。

EMMAQUA 法とは、米国のアリゾナ州にある D. S. E. T. Laboratories, Inc. が行っているもので下記に同社の試験方法を紹介する。(写真 1 参照)

- (1) 10 枚の高純度アルミ反射板で集光した太陽光

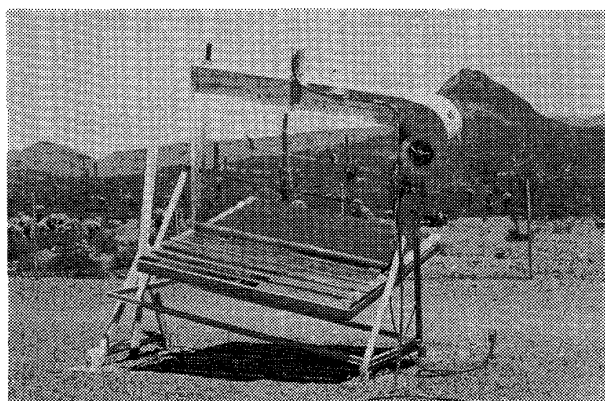


写真 1 DSET Laboratories, Inc. における EMMAQUA TEST

表 2. 耐久性合成樹脂被覆鋼板をエマカテストに供した場合の表面温度

測定月日・時間	気温 (°C)	合成樹脂被覆鋼板の 表面温度	
		白系塗膜 (°C)	茶系塗膜 (°C)
8月4日 12°15'	34.4	60	82
11月7日 13°50'	24.4	40	52
2月19日 14°00'	30.0	44	71

表 3 全国主要都市における水平面全日射積算量 (1974年)

積算量		緯 度	経 度	年間積算量 (Langley)	年平均日間 積 算 量 (Langley)	計測の欠け ている日数 ()
地方名	緯 度	N	E			
旭 札 根	川 幌 室	43°46'	142°22'	91 370	250	
		43°03'	141°20'	101 166	277	
		43°20'	145°35'	107 940	296	
青 秋 仙 富	森 田 台 山	40°49'	140°47'	86 242	236	
		39°43'	140°06'	94 404	258	
		38°16'	140°54'	104 777	287	
		36°42'	137°12'	101 530	278	
高 東 名 米	田 京 屋 子	37°06'	138°15'	99 251	272	
		35°41'	139°46'	82 211	225	(1)
		35°10'	136°58'	114 022	312	
		35°26'	133°21'	98 945	271	(1)
大 奈 福 熊 松	阪 良 岡 本 山	34°39'	135°32'	103 409	283	(2)
		34°41'	135°50'	106 050	291	
		33°35'	130°23'	85 759	235	
		32°49'	130°43'	101 496	278	
		33°50'	132°47'	118 839	326	
高 那	松 覇	34°19'	134°03'	110 818	304	
		26°14'	127°41'	103 668	284	

線を上方 1000 mm の位置に取り付けられた試験板に照射する。

- (2) 太陽高度と方位の 2 方向について太陽運行軌道に従って追跡する機構を持ち年間を通じ常に太陽を追跡し集光する。

- (3) 試料面と反射板の間にスプレーノズルがあり、一定周期 (8 min/h) ごとに試料面にスプレーする。

- (4) 試料面の温度上昇を抑えるため、送風機により空冷し試料面温度を自然暴露時の温度になるよう調整される。

表 2 は、エマカテストに供した試料の表面温度を測定した結果であるが、自然暴露時の温度にほぼ対応する。

エマカテストと自然暴露の相関性は、エマカテストの全日射積算量 (Langley: 1Langley=1 cal/cm²=10 kcal/m²) により行われる。すなわち我国においては、毎年気象庁より発表される全国主要都市水平面全日射積算量 (表 3 参照) によれば、約 10~12 万 Langley/年であるが、エマカテストでは季節の変動はあるが、おおむね約 20 日間の試験で同じ被暴エネルギーを受けることになる。促進倍率は、約 18 倍となり表 4 のとおり自然暴露データとの対応も高いようである。しかしこのエマカテストも下記の問題点があることを付記しておきたい。

エマカテストの問題点

- (1) 試料面を送風機により空冷するため、冷却むらを生じやすく試験面が一様に劣化しない。

表 4 アリゾナエマカテストと自然暴露の相関性

供試材	色 相	膜 厚 (μ)	エマカテスト (アリゾナ)				自然暴露 (甲子園)			
			日射量 Langley	外 観	色 差 ($\Delta\epsilon$)	光 沢 保持率	経過年数	外 観	色 差 ($\Delta\epsilon$)	光沢保持率
I	赤 茶	150	330 000	×	9.5	7	3	×	10.3	4
II	茶	〃	〃	×	7.1	7	〃	×	5.4	3
III	グレー	〃	〃	×	5.0	8	〃	×	14.0	13
IV	青	〃	650 000	×	9.5	5	5	△	14.4	15
V	黒	〃	〃	×	10.2	4	〃	△	8.5	14
VI	茶	〃	1 200 000	△	12.2	18	8	○	14.2	16
VII	黒	〃	〃	△	9.5	19	〃	○	10.8	16

注 1 上表の結果は、すべて塩化ビニル樹脂系塗膜の試験結果である。

2 外観判定は次のとおり。×：全面クラック，△：局部クラック：○：異席なし

(2) 同じ被暴量でも季節によつて劣化状態がやや異なる場合があり、試験時期としては4月～9月が最もよいようである。

3.2 耐食性

我国は、島国であるだけになんらかの形で塩害を受ける環境にあり、前述の耐候性ととも耐食性も重要な調査項目といえる。一般に自然暴露試験と合わせて塩水噴霧試験、湿潤試験、耐ガスおよび耐薬品試験などの性能により総合的に判定がなされる。

3.2.1 塩水噴霧試験

外装用合成樹脂被覆鋼板の場合、製造時の塗膜状態そのままで施工されることはほとんどないため、加工部、疵付部、端面および裏面などを含めた試験を実施しなければならない。また補修塗料や塗り替えなどの方法についても検討しておく必要がある。このような観点から耐久性合成樹脂被覆鋼板の実用性能を考えるならば、少なくとも下記の耐食性は必要と思われる。

塩水噴霧試験 試験方法は JIS Z 2371 による。

平面部 4 000 h 以上。
加工部 (2T 折曲げ) 2 000 h 以上。
疵付部 2 000 h 以上。
端面 1 000 h 以上。

補修塗料 (2 回塗り、約 30 g/m² 以上) 1 000 h 以上。

3.2.2 耐ガス、耐薬品および耐湿性

最近のように大気汚染の程度がひどくなつてくると、それに対応する塗膜性能も重要になつてくる。特に有機被膜を構成している塗膜にピンホールなどの欠陥がある場合、素地の亜鉛が電気化学的にイオン化して長年月の間に被膜中を移動して流出したり、雨水中の不純物が蓄積され、太陽光線中の紫外線、熱、空気中の酸素により、劣化分解が促進されたりするので、耐久性合成樹脂被覆鋼板の場合ピンホールなどの被膜欠陥の少ない有機被膜で構成する必要がある。表 5 は、各種有機被膜をピンホールテスターで測定した結果である。それによれば、耐ピンホール性をアップさせるためには、有機被膜の膜厚を厚くするか、または、塗装タイプよりフィルム

表 5 各種有機被膜の耐ピンホール性

供 試 材	仕 様		印加電圧 (kV)
	色	膜厚 (μ)	
ふつ化ビニル樹脂フィルム ラミネート鋼板	イエロー系	38	2.2
	グ レー	〃	2.0
	ブ ラック	〃	1.7
アクリル フィルム ラミネート鋼板	ブ ラウン	75	4.7
	グ レー	〃	5.5
	ブ ルー	〃	4.5
塩 ビ 鋼 板	ブ ルー	200	5.0
	ブ ラウン	〃	5.0
	ホ ワイト	〃	4.7
ふ つ 素 樹 脂 塗 装 鋼 板	ゴ ー ル ド	30	1.5
	ホ ワイト	〃	2.0
着色 亜 鉛 鉄 板	ブ ラウン	20	1.3
	ブ ルー	〃	1.7
	ホ ワイト	25	1.3

注 1 供試材はふつ化ビニル樹脂フィルムラミネート鋼板以外はすべて市販品を用いた。

ふつ化ビニル樹脂フィルムラミネート鋼板は、下記の方法にて製作した。

基 材 亜鉛鉄板 0.4mm, Z 25

前処理 焼酸亜鉛処理、皮膜量 1.0g/m²

接着剤 デュポン社製 2 液型変性アクリル系

塗布量: DRY 8 μ

焼付温度: 板温 200°C×80s

フィルム デュポン製テドラーフィルム 38 μ

ラミネート 接着剤焼付け後ただちに加圧力 2kg/cm² でフィルムをラミネートした。

2 試験装置: ハダ電器製作所製ピンホールテスター

印 加 電 圧 AC 0~10 kV

電 極 長 1 200mm

電 極 幅 4 ϕ 金めつき

電極間距離 可 変

ラミネートタイプにすることが有利のようである。なお耐ガスおよび耐薬品、ならびに耐湿性は、下記のごとき性能が必要と考える。

(1) 耐ガス性

試験方法 試験片 (端面をシールする) を入れたデシケータの中に、試験ガスを連続注入し、試験ガスと完全置換後密封し、所定の時間経過後、塗膜の変化を観察する。

表 6 耐久性合成樹脂被覆鋼板として必要な耐ガス性能

試験ガス	試験条件			結果
	濃度(%)	温度(°C)	試験期間(h)	
亜硫酸ガス	100	20	300	異常なし
硫化水素ガス	100	20	300	〃
アンモニアガス	100	20	300	〃

表 7 耐久性合成樹脂被覆鋼板として必要な耐薬品性能

試薬	試験条件			結果
	濃度(%)	温度(°C)	試験期間(h)	
硫酸	10	20	800	異常なし
塩酸	10	20	800	〃
酢酸	10	20	800	〃
水酸化ナトリウム	10	20	800	〃

必要性能 表 6 に示す。

(2) 耐薬品性

試験方法 試験片(端面をシールする)を試薬中に浸漬し、所定の時間経過後、塗膜の外観変化を観察する。

必要性能 表 7 に示す。

(3) 耐湿性

試験方法 JIS Z 0236 (錆止め油一般試験方法)に規程する湿潤試験による。

必要性能

平面部 2000 h 以上

疵付部 2000 h 以上

端面(シールなし) 2000 h 以上

3.3 経時密着性

有機被膜の劣化にともない、基板とプライマー層、または有機被膜とプライマー層の界面で密着性が低下する。経時密着性が悪くなる原因としては、下記の問題点が考えられる。

(1) プライマー(接着剤)と基板、または有機被膜との相性が悪い。

(2) 有機被膜の耐候性劣化にともないプライマー層への紫外線の影響力が増大し、プライマー層そのものが劣化する。

(3) 冷熱の温度差の繰り返し(昼⇄夜)により、有機被膜、プライマー層、基板の3者の体積変化によつて密着力が低下する。

(4) 基板が亜鉛鉄板の場合、亜鉛イオンの流出と水酸化物の生成によつて密着性が低下する。

特に積雪地域においては、最悪の場合、雪おろしの際に有機被膜が脱落するというトラブルが発生する場合がある。

従つて、異種の有機被膜の複合品およびラミネート品などについては、重要な調査項目となる。耐久性合成樹脂被覆鋼板の経時密着性については、一般に下記の調査を行う。

(1) デューサイクルウェザーメータ

先に述べたとおり、冷熱サイクル、紫外線、高湿度(結露)の3者の交互作用により、有機被膜の劣化促進にもなるが、有機被膜と基板の密着性の経時劣化に有効な知見を与える。試験法の一つとして、5 mm クロスカット、エリクセン8 mm 押し出し後、本試験を行い強制剥離により判定する。耐久性合成樹脂被覆鋼板としては、2000 h 以上で有機被覆が剥離しないことが望ましい。

(2) 温水または沸騰水クロスカットエリクセン

5 mm クロスカット、エリクセン8 mm 押し出し加工後、80°C 温水、または沸騰水に6 h 浸漬後、18 h 室温水に浸漬するのを1サイクルとして、通常10サイクル以上行う。この試験は、日常の品質管理としても重要であり、開発初期の接着剤スクリーニングに欠かせないものである。しかしこの試験は、経時密着力を推定する手段としては有効とはいえない。

(3) 冷熱クロスカットエリクセン

5 mm クロスカット、エリクセン8 mm 押し出し加工後、-20°C×3 h 80°C×3 h 室温水 18 h 浸漬を1サイクルとする強制剥離試験であるが、経時密着性試験としては、相関性の上では明確でない。

(4) 湿潤試験とサンシャインウェザーメータとの組み合わせ試験

この方法は、前述の湿潤試験とサンシャインウェザーメータを一定サイクルで交互に行う試験であり、最近自動車業界で注目されている。

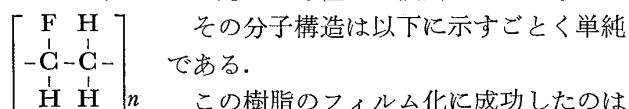
耐久性合成樹脂被覆鋼板の評価方法について述べてきたが、これらの調査と並行に、有機被膜の劣化のメカニズムを調べるミクロ的な調査も重要なことである。ミクロ的な調査としては、自然暴露や各種の人工促進暴露試験後の試験板を走査型電子顕微鏡により有機被膜の状況を調査したり、赤外分光分析計を用いてポリマーの変化を調査したり、またX線光電子分析装置を用いて化学変化の調査などを行っている⁹⁾。写真2は、耐久性合成樹脂被覆鋼板の一部の製品について、走査型電子顕微鏡で撮影した有機被膜表面の写真であり、参考までに示しておく。

4. 耐久性合成樹脂被覆鋼板の各論

4.1 ふつ化ビニル樹脂フィルム積層鋼板

ふつ化ビニル樹脂は、塩化ビニル樹脂の塩素原子団が置換された構造の樹脂で、塩化ビニル樹脂より優れた耐熱性、耐薬品性、耐候性をもつと考えられている。ポリふつ化ビニルフィルムとして最初の商品化は、米国のデュポン社の「TEDLAR」という名称で、1963年に発表

されている⁴⁾。テドラーフィルムが紫外線の外、化学的・物理的な攻撃に強力な抵抗性を有するのは C-F の結合エネルギーが 119 kcal/mol であり、C-Cl の結合エネルギー 78 kcal/mol⁵⁾ に比しても極めて強固なためである。



この樹脂のフィルム化に成功したのはテドラーしかなく、これを金属板とラミネートした被覆製品は、亜鉛鉄板またはアルミ板との組み合わせがある。フィルムの厚さは 12~100 μ までであるが、金属板用としては通常 38 μ が使用されている。代表的な例として亜鉛鉄板にラミネートしているのは、西独の Hoesch 社および米国の Seaway 社がある。我国でも 1971 年頃から数社で試作が行われたが、1979 年に 1 社が商品化を発表した。

4.1.1 製造方法

亜鉛鉄板（ミニマイズドスパンクルかゼロスパンクルの亜鉛付着量 Z-25（最小付着量 250 g/m²）をリン酸亜鉛系の化成処理をし、ついでデュボン社指定の 2 液型接着剤でアクリル系とビスフェノール系エポキシで防錆顔料としてカルシウムモリブデートが添加されている⁶⁾ ものをロールコートで塗布し、鋼板温度 195~250°C で焼付け、ただちに 38 μ 厚さのフィルムをラミネートする（製造工程図は図 1, 2 参照）。ラミネート条件は、175

°C 以上およびラミネートロール圧は、9~18 kg/cm である。ライン速度は通常 25~60 m/min で行われている。一般的には加工施工時の疵付防止のため保護フィルムが使用され、粘着剤のない熱融着タイプのポリエチレンフィルムが使用されている。

4.1.2 性能

表面フィルムのクラック、変褪色、剝離について 20 年保証。

代表的性能

耐食性、塩水噴霧試験 2000 h 平坦部異状なし。

2000 h OT 折曲部異状なし。

耐候性 実暴 8 年異状なし、色 灰白色、色差

$\Delta E=2.06$, 光沢 GR=17.5%

サンシャインウェザーメータ 10000 h 異状なし。

色 灰色、色差 $\Delta E=1.0$ 光沢 GR=35%

アリゾナエマカテスト 400 d 異状なし、ただし

400 d 以上継続中。色 茶色、色差 $\Delta E=6.2$, 光沢 GR=29%。

耐熱性 100°C×6000 h 異状なし、130°C×200 h 異状なし。

耐薬品性 10% 塩酸、10% 硫酸、10% 水酸化ナトリウム 1000 h 浸漬 異状なし、耐溶剤性能はアセトンを除いて良好。

補修塗料 デュボン社の特製のものがあるが耐候性は

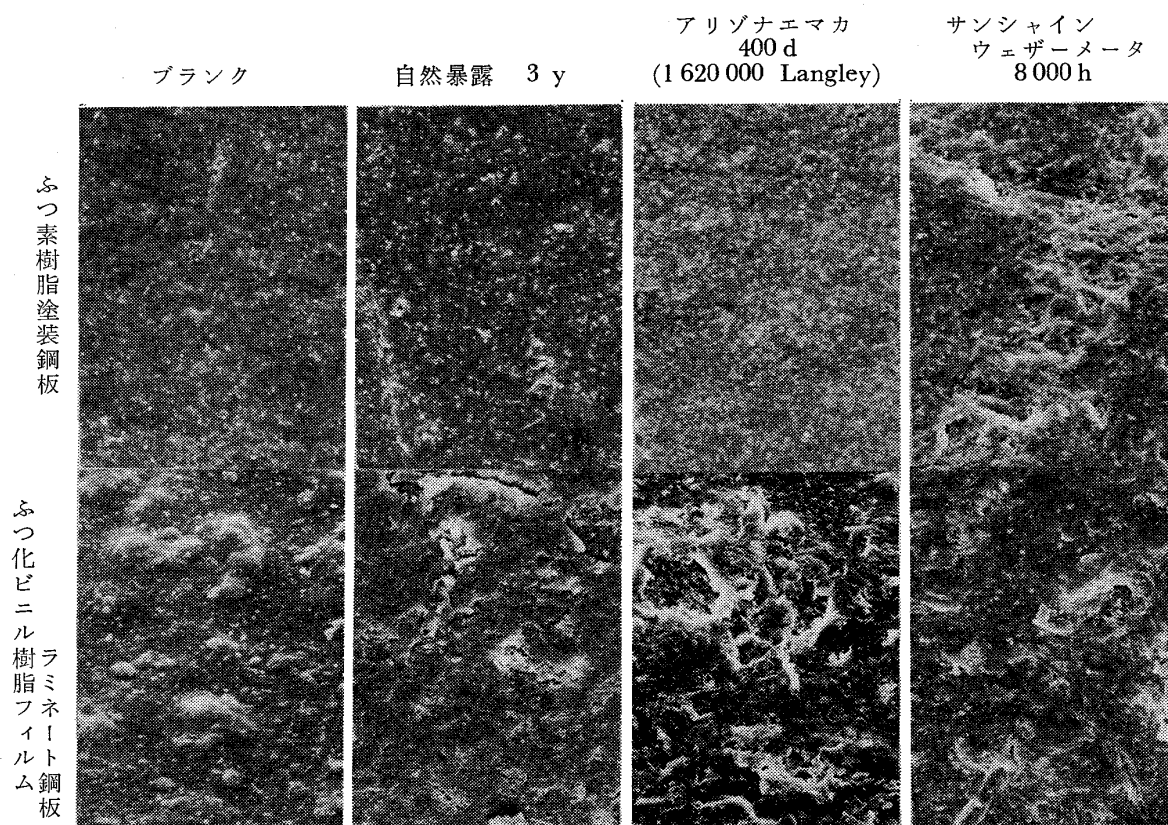
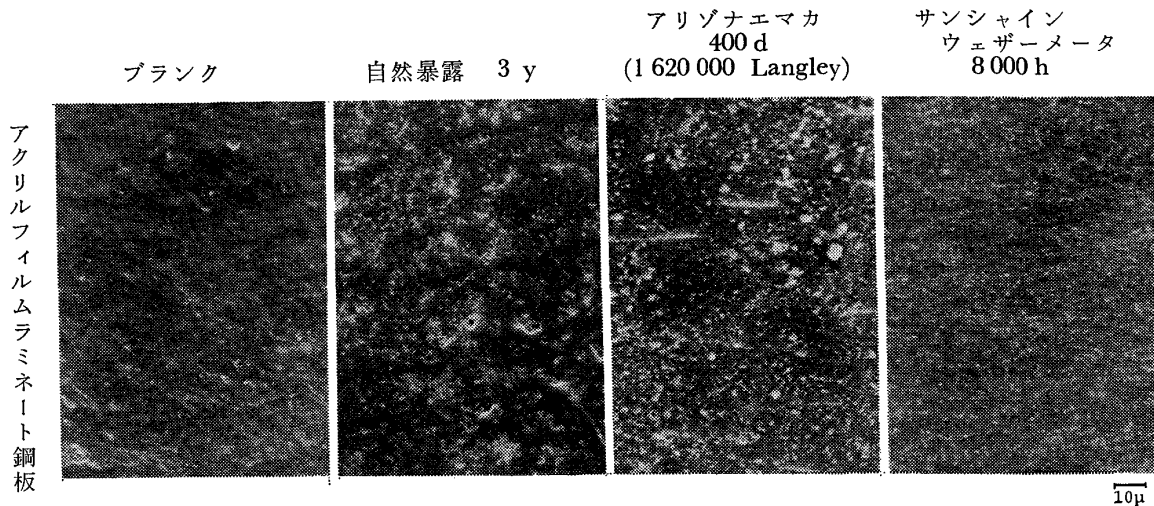


写真 2-1 耐久性合成樹脂被覆鋼板の走査型電子顕微鏡 ($\times 800 \times 6/13$) における有機被膜表面の写真



注 1. 供試材

供 試 材	膜厚	色
ふつ素樹脂塗装鋼板	30 μ	青系
ふつ化ビニル樹脂フィルムラミネート鋼板	38 μ	〃
アクリルフィルムラミネート鋼板	75 μ	〃

2. 試料調整方法

検体を 5 mm×5 mm にカッティングした後、金を検体に真空蒸着し撮影用試料とした。

3. 撮影条件

機種 日本電子 JSMU-3 型
撮影倍率 800 倍
加速電圧 1.5 kV
試料撮影角度 30°

写真 2-2 耐久性合成樹脂被覆鋼板の走査型電子顕微鏡 (×800×6/13) における有機被膜表面の写真

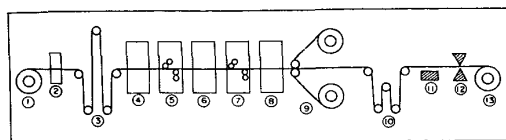
よくないようである。

4.1.3 評価

これらの優秀な性能の反面、フィルムが国産化されておらず高価であり、また膜厚が 38 μ と薄いため疵付防止の保護フィルムが必要であり、さらに価格面で不利となつている。つぎに補修塗料にフィルムに匹敵する常乾型のものが得難い欠点がある。ただし後述のように他の樹脂塗膜のフィルムとの複合化やその他の周辺技術の進歩改良により将来を期待できる製品である。

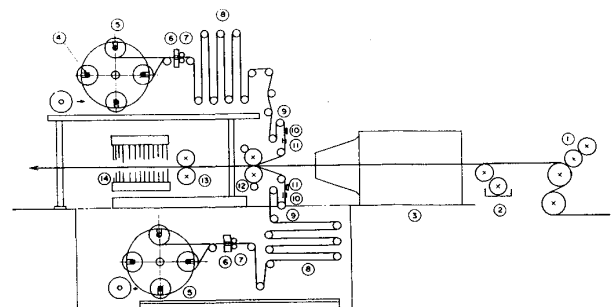
4.2 アクリルフィルム積層鋼板

ポリメチルメタアクリレートは 1936 年に米国の ROHM & HAAS 社で工業的に樹脂板が製造されて以



- ① ペイオフリール ② ジョイナー ③ ルーパー
④ 前処理 ⑤ コーター ⑥ オープン ⑦ コーター
⑧ オープン ⑨ ラミネーター ⑩ ルーパー
⑪ 検定台 ⑫ シャー ⑬ 巻取りリール

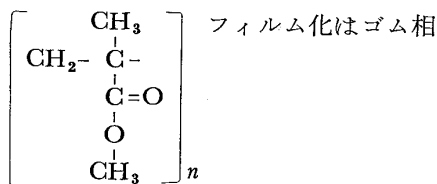
図 1 製造工程



- ① 塗装装置
② 裏面塗装装置
③ オープン
④ バックテンションコントロール電磁ブレーキ
⑤ ターレット型フィルムアンコイラー
⑥ フィルム熱線切断装置
⑦ フィルム接続装置
⑧ フィルムルーパー
⑨ テンションメータ
⑩ 静电除去装置
⑪ E P C
⑫ ラミネートマシン
⑬ エンボスロール
⑭ 冷却帯

図 2 ラミネーター

来, その耐候性, 透明性, 光沢のよいところから航空機の風防ガラスに使用され, 戦後は看板, 照明器具, 建築物の明かり採り, 自動車のテールランプなどに多く使用されている. この樹脂を他の性能を低下させることなく, フィルム状に成形可能にするための開発が, 1965 年に ROHM & HAAS 社で行われ, 1967 年に外装建材のはり合わせ材料として「Korad」なる商品名で発売された⁷⁾. 亜鉛鉄板, アルミ板とラミネートして 20 年保証の耐久性外装用被覆金属板は英国の国营製鉄所, 米国の各コイルコーターから商品化されている. 我国でも樹脂メーカー数社がフィルム化に成功し, 1974 年から試用販売を開始した. ポリメチルメタアクリレート⁸⁾の分子構造は次のごとくである.



導入による二相構造型の樹脂に改良するもので数多くの特許が見られる⁸⁾⁹⁾. 代表的な例としてはゴム成分としてアクリル酸エステルを主成分とする単量体を重合する方法があり, ポリメタアクリル酸エステル系となる¹⁰⁾. 「Korad」, 国産品ともフィルムは, 硬質と軟質の 2 種類があり, 国産品は, 現在厚さ 50, 75, 100, 150 μ , 幅は, 最大 1000 mm である. 亜鉛鉄板にラミネートするのは, フィルムの厚さが 75 μ であり, 我国では直接ラミネートの製品を 1977 年より 1 社が商品化している.

4.2.1 製造方法

亜鉛鉄板 (ミニマイズドスパングルかゼロスパングルの亜鉛付着量 Z-25 (最小付着量 250 g/m²) をリン酸亜鉛系の化成処理をし, ついでアクリル, エポキシ系 2 液型接着剤をロールコートし¹¹⁾, 鋼板の焼付温度 220~230°C, 裏面はエポキシ系を 2 コート 2 ベークで厚さ 15 μ に塗装し, アクリルフィルム厚さ 75 μ を 200°C 以上, ラミネート加圧力 2 kg/cm² 以上で圧着する. ラミネート速度は 40~60 m/min で行われ, 膜厚 75 μ は, 傷付防止の保護フィルムを必要としない. 製造工程はふつ化ビニル積層鋼板と同じである.

4.2.2 性能

表面フィルムのクラック, 変褪色, 剥離について 20 年保証.

代表的な性能

耐食性 塩水噴霧試験 4000 h 平坦部 異状なし.
2000 h OT 折曲部 軽微なふくれ.
2000 h 2T 折曲部 異状なし.

耐候性 実暴屋根 5 年 異状なし. 色青色 色差 $\Delta E = 4.36$, 光沢 GR = 38%.

サンシャインウェザーメータ 10000 h 異状なし

色 茶色 色差 $\Delta E = 1.52$, 光沢 GR = 25.9%.

アリゾナエマカテスト 400 d 異状なし, 色 茶色 色差 $\Delta E = 4.07$, 光沢 GR = 23.9%.

アリゾナエマカテスト 600 d 異状なし, 色 茶色 色差 $\Delta E = 6.3$, 光沢 GR = 37.5%.

耐熱性 100°C × 6000 h 異状なし, 140°C × 48 h 異状なし.

耐薬品性 10% 塩酸, 10% 硫酸, 10% 水酸化ナトリウム 1000 h 浸漬 異状なし.

耐ガス性 100%SO₂, 100%H₂S, 1000 h 異状なし. 100%HCl 200 h 軽微なプリスター発生.

経時密着性 80°C 温水 × 6 h → 室温水 18 h 浸漬後 ゴバン目エリクセン 8 mm 押し出しテープ剥離 10 サイクル 異状なし.

湿潤クロスカットエリクセンテスト クロスカット 8 mm 押し出し後 50°C × 98%RH 2000 h 異状なし.

耐溶剤性 塗膜上に 5 cc 滴下し時計皿をかぶせ 24 h 後判定, ベンジン, 灯油, エチルアルコールには良好. アセトン, 酢酸エチル, シンナー, MEK, トルエンには溶解.

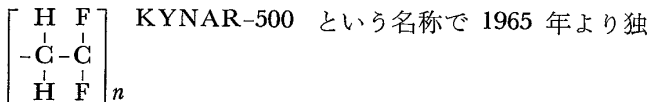
補修塗料 フィルムと同じ樹脂を塗料化した常乾型の塗料が用意され, 疵付部, 端部の補修, 塗替してもフィルム性能に近い耐候性, 耐食性を保持できる.

4.2.3 評価

アクリルフィルムは, 有機溶剤に弱いため, 施工時の取り扱い, 特に裏面に断熱材を接着剤ではる場合には注意を要する. 溶剤に弱い欠点は, 逆に補修塗料や塗替の場合フィルム膜とのなじみ性のよさが長所となる. 膜厚が 75 μ あるので成形時や施工時基板に達する疵が防げる. 表面が軟らかいので, 今後硬質と軟質の複合フィルムの開発が望まれる.

4.3 ふつ素樹脂塗装鋼板

耐候性, 耐熱性, 耐摩耗性の優れたふつ化ビニリデン樹脂塗料は, 米国の Penwalt, Corporation が開発した 2 ふつ化の樹脂で, その分子構造は,



占的に塗料製造業者に供給されている. この樹脂は乳化重合法で合成されたふつ素を 59% 含むポリマーであり¹²⁾, このカイナ 500 をベースにした塗料は同樹脂とこれと相溶する高沸点可塑剤 (アクリル樹脂), 顔料, 低沸点溶剤とから成るデスパーション塗料, いわゆるオルガノゾル塗料である¹³⁾¹⁴⁾. 米国市場では 1965 年に始めて紹介され, 耐久性のある建築材料として工場, 倉庫などの建物の屋根, 壁用に亜鉛鉄板, アルミ板に塗装されプレコートコイルとして使用され, 以来 15~20 年保証を条件に販売されている. 我国では 1970 年頃より着色亜鉛鉄板メーカー各社で試験生産がされ, 実際の屋

根、壁に成形加工の上施工され、暴露テストの評価が継続されているが、1973年に一部のメーカーより20年保証を前提に商品化されている。

4.3.1 製造方法

亜鉛鉄板（ミニマイズドスパングルかゼロスパングルの亜鉛付着量 Z-25（最小付着量 250 g/m^2 ）をスキンパス圧延により亜鉛層を平滑にしたものをリン酸亜鉛系またはクロム酸系の化成処理をし、ついでプライマーをロールコート（ $7 \sim 10 \text{ g/m}^2$ ）して、板温 $200 \sim 210^\circ\text{C}$ で焼付け冷却後カイナール 500 樹脂を溶液型アクリルと低沸点溶剤で粘度調整した塗料を $39 \sim 42 \text{ g/m}^2$ にロールコートし、板温 $240 \sim 250^\circ\text{C}$ に焼付け、 200°C 以下でミストクーラーで冷却する。塗膜厚さは 25μ が標準であるが、一般的には成形加工や施工時の疵付防止のため粘着剤付のポリエチレン保護フィルムがラミネートされている。

4.3.2 性能

表面の塗膜のひび割れ、剝離について20年保証。（メーカーによつては保証されていない場合がある。）

代表的な性能

耐食性 塩水噴霧試験 2000h 平坦部 異状なし。
2000h 2T 折曲部著しい塗膜ふくれ。

耐候性 実暴屋根5年 異状なし、色 青色 色差 $\Delta E = 7.7$ 、光沢 GR=65%。

サンシャインウェザーメータ 5000h 異状なし、色 青色 色差 $\Delta E = 4.2$ 、光沢 GR=39%。

アリゾナエマカテスト 300d 異状なし、
300d 以上継続中、色 茶色 色差 $\Delta E = 1.6$ 、光沢 GR=74%。

耐熱性 $100^\circ\text{C} \times 6000\text{h}$ 異状なし、 $150^\circ\text{C} \times 200\text{h}$ 異状なし

耐薬品性 10% 塩酸、10% 硫酸、10% 水酸化ナトリウム 1000h 浸漬 異状なし

耐ガス性 100% SO_2 、100% H_2S 、1000h 異状なし
100% HCl 200h 変色

耐溶剤性 アセトン、MEK、酢酸エチル以外は良好

4.3.3 評価

ふつ化ビニリデン樹脂そのものの耐候性、耐食性は優れ、特に耐熱性は各合成樹脂系の中では一番優れている。しかしながら経時密着性があまりよくないと塗膜が 25μ では薄いため加工時、施工時に疵が付きやすいので保護フィルムが必要である。それに加工性がやや劣るので加工部の耐食性がよくない。さらに補修塗料が通常乾型ではふつ素系はなくアクリル系であるため耐候性がよくないようである。今後は亜鉛めつき鋼板以外の Al-Zn 合金めつき鋼板やアルミめつき鋼板などとの組み合わせによる耐食性加工性の改良が考えられているようである。

4.4 塩化ビニルアクリル複合積層鋼板

前述のポリメタアクリル酸エステル系フィルムを、いわゆる外装用塩化ビニル鋼板の塗膜上に熱融着方式でラミネートした製品である¹⁵⁾。塩化ビニル樹脂の優れた耐食性、加工性とアクリルの耐候性、耐汚染性のよさを組み合わせたもので、単色品と木目などの印刷柄の製品が我国で1978～1979年に2社から商品化されている。

4.4.1 製造方法

外装用塩化ビニル鋼板と同様亜鉛鉄板、合金亜鉛めつき鋼板をリン酸亜鉛、又はクロム酸などの化成処理を行い、アクリルエポキシ系などの接着剤で塗装焼付した上に、塩化ビニルプラスチックを $80 \sim 200 \mu$ の厚さに塗布し同時に裏も裏面用塗料を塗装し同時焼付けをし $200 \sim 220^\circ\text{C}$ の温度で厚さ $50 \sim 75 \mu$ の透明または塩化ビニル塗料と同色の着色アクリルフィルムをラミネーターロールにて熱融着し、必要によつてはさらに被膜にエンボス模様を施す方式で製造される¹⁶⁾。なお木目などの柄物印刷製品を製造する場合は透明なアクリルフィルムに耐候性のよいインクを使用して骨柄を印刷し、それを塩化ビニルゾル面に熱融着する。製品の断面構成は図3に示す。アクリルフィルムは鋼板に直接積層するものより、やや硬質で軟化点の高いものが使用される。裏面は他の製品と同様にエポキシ樹脂系の1コート1ベークまたは2コート2ベークの塗装であり製造工程は図1、2と同じである。

4.4.2 性能

表面被膜のクラック、変褪色、剝離について20年保証。代表的な性能、亜鉛鉄板（亜鉛付着量 Z-25（最小付着量 250 g/m^2 ）を使用し塩化ビニル膜厚 100μ 、アクリルフィルム（塩化ビニル塗膜と同色）厚さ 50μ 、複合被膜厚さ 150μ 茶色の場合：耐食性、塩水噴霧試験 4000h、平坦部 異状なし、2000h、OT 折曲部 異状なし。耐候性 実暴2年 異状なし、色 茶色 色差 $\Delta E = 0.99$ 、光沢 GR=83.2、実暴5年 異状なし、色 青色 色差 $\Delta E = 4.36$ 、光沢 GR=38%、サンシャインウェザーメータ 5000h 異状なし 色 青色 色差 $\Delta E = 4.1$ 、光沢 GR=6.3%。アリゾナエマカ試験 300d 異状なし 300d 以上継続中、色 茶色 色差 $\Delta E = 4.35$ 、光沢 GR=36.8%、耐熱性 $100^\circ\text{C} \times 1000\text{h}$ 黒変（塩化ビニルの耐熱性に準ず）。耐薬品性 10% 塩酸、10% 硫酸、10%

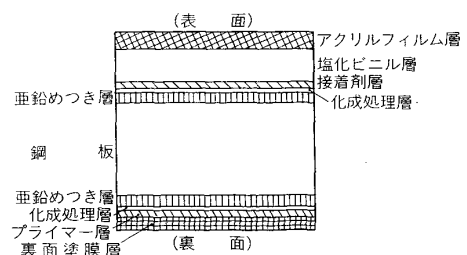


図3 塩ビゾル塗装アクリルフィルム複合積層鋼板の断面構成図

水酸化ナトリウム 1000 h 浸漬 異状なし. 耐ガス性 100%SO₂, 100%H₂S 1000 h 異状なし, 100%HCl 300 h 異状なし. 耐溶剤性 アクリルフィルム 積層鋼板と同じ.

4.4.3 評価

アクリルフィルム積層鋼板と同じく有機溶剤に弱い。施工時の溶剤の取り扱い、特に裏面に断熱材をはる場合に注意を要する。耐熱性の悪いのは塩化ビニル塗膜が下層にあるため常用 80°C 以上では問題がある。従つて太陽熱を吸収し表面温度の上昇する濃色のものは使用地域の制限が必要である。なお経時密着試験によると塩化ビニル塗膜とアクリルフィルムの間の密着性にも問題があるようであり、塩化ビニル塗膜中の可塑剤の移行により、アクリルフィルムにおよぼす影響に留意すべきであろう。

4.5 塩化ビニルふつ化ビニル複合フィルム積層鋼板

前述のポリふつ化ビニルフィルムを、塩化ビニルフィルム上に接着剤を介してラミネートした製品で塩化ビニル樹脂の優れた耐食性と、ふつ化ビニルフィルムの耐候性、耐汚染性のよさを組み合わせた製品であり、単色品と印刷柄のものが商品化されている。

4.5.1 製造方法

亜鉛鉄板、電気亜鉛めつき鋼板を前述のごとく化成処理をし、アクリルエポキシ系などの接着剤を塗布焼付けをして 200~230°C の温度で着色、または印刷をした塩化ビニルフィルムをラミネートし、ついで二液型の透明な特殊接着剤を塗布して焼付け、175°C 以上でポリふつ化ビニルをラミネーターロールで圧着する。なお塩化ビニルフィルムとポリふつ化ビニルフィルムを先に塩化ビニルフィルムとはり合わせたものを亜鉛鉄板に接着剤で塩化鋼板と同じ方法でラミネートしてもよい。

4.5.2 性能

外装用化粧板などの建材用のため保証なし。商品化されているものの性能不明。

4.5.3 評価

耐熱性は塩化ビニル被膜の影響を受けるので 80°C 以上の温度では褪色劣化のおそれがある。ふつ化ビニルフィルムが透明なので厚さ 25.4 μ 程度では太陽光線中の紫外線遮断が十分でないと思われる。

4.6 瀝青質含浸アスベスト積層鋼板

アスベスト積層鋼板と言われるもので米国の H. H. ROBERTSON 社が開発した「GALBESTOS」なる製品が代表的なもので世界各国で生産販売されている。我国でも 1952 年より類似のものが商品化されているが、この製品は今まで紹介してきたものとは異質な製品である。すなわち亜鉛鉄板に瀝青を含浸させたアスベストフェルトを、接着剤を介してラミネートしその表面に瀝青系、ギルソナイト系、ポリエステル系、塩化ビニル系などの着色上塗り塗料を塗装したもので、両面被覆で片面

の被膜がアスベストフェルトを含めて厚さ 450~550 μ もある製品である。しかもメーカーからは雨樋用以外の材料としては販売されず、メーカー自身で成型加工、責任施工の形で販売されているので詳細は不明のため概要を述べるにとどめる。

4.6.1 製造方法

亜鉛鉄板をリン酸亜鉛系、またはクロム酸系の化成処理をして芯材とし、酢酸ビニルフェノール系などの接着剤を両面に塗布焼付けをし、次いでブロンアスファルトにポリブデンを添加したアスファルトコンパウンドを加熱溶解して、石綿紙（フェルト）またはガラスウール不織布に含浸させたものを両面にラミネーターロールで圧着する。つぎにその表面に着色塗装するがアスファルトコンパウンドを溶解し、ロールコートしたものは黒色であり、ギルソナイト、可塑剤、ポリブデン、無機添加物からなる組成の塗料を塗布した特別の色彩（マルン色）のものがある。一般の着色製品はポリエステル系、塩化ビニル系塗料をロールで塗布する。この場合それぞれロービング模様をつけている。

4.6.2 性能

保証は条件により表面被膜の剝離、ふくれなど責任工事を前提に 10~20 年保証をしているようである。

耐食性 塩水噴霧試験 4000 h 平坦部 異状なし

2000 h 2 T 折曲部 ふくれ

白錆。波板、折板程度の加工部は異常ないが 2 T 折曲部クラック発生のため他の製品とは比較できない。

耐候性 実暴 黒色はアスファルト、マルン色はギルソナイトのため色差、光沢判定は困難。他の標準色 6 色は着色亜鉛鉄板並の色差、光沢保持率である。

サンシャインウェザーメータ 5000 h 異常なし

ただし色差、光沢は判定不能（クラック、剝離、しわ判定）。

耐熱性 100°C×1000 h 異状なし、ただし表面軟化

耐薬品性 10% 塩酸、10% 硫酸、10% 水酸化ナトリウム 1000 h 浸漬 異状なし、ただし黒色フェルト層膨潤。

耐ガス性 100%SO₂, 100%H₂S, 100%HCl, 1000 h 異状なし、ただし表面着色層は変色するものあり。

耐溶剤性 アスファルトコンパウンドのため表面溶解

4.6.3 評価

前述の製品とは異質のもので表面着色部は、ポリエステル系塗料のため耐候性は着色亜鉛鉄板並である。耐食性はアスファルトコンパウンドとアスベストの厚い被膜のため基板の腐食を防ぐ形となるが、成形加工性は極めて悪く、特に低温加工は不可能である。当然のことながらアスファルトコンパウンドのため耐熱性は悪い。経時密着性も前述の試験方法では判定困難である着色部に塩化ビニル塗装、さらにその上にアクリルフィルムの熱融着などをして、品質の改良が行われているようである。

以上 6 品種の製品の概要を紹介したが、瀝青質含浸アスベスト積層鋼板はその被膜の大半がアスファルト含浸のアスベスト不織布の膜厚効果により、耐疵付き性を含めて耐食性を受けもっており、上塗の塗料の耐候性は一般着色亜鉛鉄板並である。従つて他の 5 品種がプライマーや下塗り塗膜にある程度の耐食性を分担させてはいるが、本質的には表層のふつ化ビニリデン樹脂被膜や、ふつ化ビニル樹脂被膜、それにポリメチルメタアクリレート樹脂被膜のもつている安定した耐候性、耐食性などの特性に依存しているのとは異質のものである。もちろん基板の亜鉛鉄板の亜鉛めつき層が耐食性を受けもち、合成樹脂被膜とともに、総合的な耐久性を発揮するものである。このことはそれぞれの樹脂被膜のもつている長所、欠点が製品の性能差となつていゝのはやむをえない。塩化ビニル被膜と他の樹脂フィルムとの複合製品は塩化ビニルの耐食性と、膜厚効果を生かし同樹脂の紫外線に弱い点をふつ化ビニル樹脂フィルムやアクリル樹脂フィルムを上層に積層することにより紫外線を遮蔽して性能を改良したものであるが、耐候性と耐熱性については完全に補うことはできないようである。著者らは前述の各製品を商品化したり試作をし、その評価試験を行つたものである。各製品の性能比較を一覧表に示すべきであるが耐候性については顔料の耐候性を試験しているような面もあり、また耐食性についても膜厚効果やピンホールの有無など微妙な結果が出る場合もあり誤解をまねくおそれがあるようなので省略する。実際の使用に当たつては、環境や用途に応じた確かな材料の選定をしなければならぬが、注意すべきことは、施工時の屋根、壁の断面形状や取り付け方法、付属部材などの点である。すなわち取り付けボルトを外に出さない屋根、壁の形状、たとえばボルトレス折板の採用とかステンレスボルト、ナット、合成樹脂被覆のキャップナットを使用し、それに端面の補修塗装や、耐久性のよいコーキング材料などを十分検討しなければ、せつかく高級な材料を採用しても被膜の疵部分や、他の部分から腐食してしまうので設計者や施工工事業者に十分に理解をしてもらわなければならない。

5. 今後の展望

新技術による耐候性、耐食性の、より優れた合成樹脂が開発され商業ベースで塗料化やフィルム化がなされれば、より耐久性のよい合成樹脂被覆鋼板が登場するであろう。しかしながら、ここ当分の間は既述のごときふつ素樹脂系、ポリメチルメタアクリレート、それにポリエステル系においては、シリコン含有量の高い、いわゆるシリコンポリエステルなどの樹脂系の改良品か、異樹脂混合型たとえば塩化ビニルとポリメチルメタアクリレートの混合材料や¹⁹⁾、異樹脂のフィルムの複合化、さらに塗装とフィルムの組み合わせした被膜製品が出現する

ものと思われる。つぎに施工時や使用中の疵による被膜破壊や基板金属の腐食を防止するため膜厚効果と耐疵付き性に依存する瀝青質含浸アスベスト被覆鋼板のように被膜の強度を上げる方法としては、ガラス繊維やフレークなどの無機質の繊維や粒子、フレークを塗料に混入させて塗装した製品^{20)~22)}、またはフィルムにガラス繊維を混入した製品がある。その外ガラス繊維などの不織布を亜鉛鉄板やターンシートに接着剤でラミネートした上に、既述の耐久性樹脂系の塗装やフィルムをラミネートした製品^{23)~25)}、先に不織布とフィルムを複合化したものをラミネートしたもの、不織布の上に塩化ビニル塗料を塗布した上に、アクリルフィルムやふつ化ビニルフィルムを接着したものなど²⁶⁾²⁷⁾、傷付防止を考慮した製品の開発が進められている。一方基板となる鋼板の耐食性を向上させた被膜には、主として着色と耐候性を分担させるタイプとしては既にステンレスカラー鋼板が商品化されており、被膜としては現在やや耐候性がよいシリコンポリエステル塗料が使用されている。これも既述のふつ素系などの塗料や、フィルムなどの組み合わせが考えられ、前処理や接着剤の研究がなされているものと思われる。なお基板としては含銅鋼、耐海水鋼などの耐候性鋼に亜鉛めつきやターンめつきなどを施したり、鋼板めつき層の耐食性を向上させたもの、すなわち Al-Zn 合金めつき、亜鉛と他金属 Co, Mo, Mn, Ni などの複合めつき鋼板、ターンめつき鋼板などを基板として使用する研究も進められている。このように今後は基板と有機合成樹脂被膜の耐久性能の向上と、それぞれの組み合わせの製品がつぎつぎと登場してくるであろう。

6. 結 言

10 年以上メンテナンスフリーで使用できる耐久性のよい合成樹脂被覆鋼板は、瀝青質含浸アスベスト積層鋼板を除いては、我国ではこの数年前から生産が開始されたばかりで使用実績も少ないが、ふつ化ビニルフィルム積層鋼板、アクリルフィルム積層鋼板、ふつ素樹脂被膜鋼板はいずれも欧米では十数年の使用実績があり、外装材として十分な評価が期待される。省力、省エネルギーの製品として例えばボルトを外に出さないなど屋根、壁の新工法の採用と相まつて、これらの製品が普及して行くものと思われる。複合合成樹脂被膜や、無機質繊維を補強材に利用した被膜と新しい基板との組み合わせによる新製品の開発が予想され、また実暴に対する耐候性、耐食性の促進試験法の的確さを求めてミクロ的な評価方法の研究も進むものと思われる。

文 献

- 1) 岡 樹生：亜鉛鉄板，22 (1978) 11, p. 15
- 2) 北開試 工業技術院，10 (1977) 4, p. 2 (北海道工業開発試験所)
- 3) 高村久雄，竹島鋭機，加藤繁道：日新製鋼技報，

- 38 (1978), p. 23
- 4) 高橋儀作: 「プラスチックフィルム」 (1974) p. 107 [日刊工業新聞社]
- 5) 沖 慶雄: 表面, 10 (1972), p. 474
- 6) テドラー加工資料 TM-9
- 7) 三洋貿易(株)化学薬品部: 接着, 14 (1970) 2, p. 108
- 8) 原沢 勇, 三由和夫, 高村義正: 特公昭 52-14734
- 9) 原沢 勇, 針木勇喜雄: 特公昭 52-26901
- 10) 青井 孝: プラスチック分科会資料(高分子学会) 76/1 (1976)
- 11) "Korad, Technical, Notes" ROHM & HAAS, Co. (1970)
- 12) 谷 岩夫: 塗装の技術 (1972) 8, p. 35
- 13) F. FRANK, KOBLITZ, ERDENHEIM and G. ROLERT: Petrella, U. S. Patented., 3324069
- 14) 楠野秀晃: 塗装の技術 (1969) 7, p. 39
- 15) 藤井治城, 松田 稔, 宇野隆秋: 特公昭 54-5836
- 16) 関本和郎, 竹島鋭機, 遠藤孝一: 日新製鋼技報, 37 (1977) p. 85
- 17) 津村芳仁: 特公昭 39-16947
- 18) 津村芳仁: 特公昭 39-5346
- 19) ハンス・ベッスラー, ペーター・クイス: 特公昭 53-144950
- 20) 山田光二, 米野 実: 特公昭 50-25485
- 21) 山田光二, 米野 実: 特公昭 51-8128
- 22) 山田光二, 金沢靖郎, 佐々木昌平: 特公昭 53-33977
- 23) 藤井治城, 宮脇勇夫: 特開昭 54-105175
- 24) 藤井治城, 前田克実: 特開昭 54-105143
- 25) 藤井治城, 宮脇勇夫: 特開昭 54-112946
- 26) 藤井治城, 筏 祥児: 特開昭 54-105176
- 27) 藤井治城, 宮脇勇夫: 特開昭 54-105177