

環境対応塗料技術

—光硬化塗料—

Paint Technologies for Environmental Protection

—Photocurable Coatings—



調達本部
原料部
瀬古健治
Kenji
Seko

1. はじめに

1960年代後半に、木工用塗料として光硬化塗料が使用され始めた。1970年代以後、アクリレートモノマー、アクリレートオリゴマー、不飽和樹脂が開発され、さらに光照射装置の進歩により、光硬化技術は著しく進展した。

現在光硬化技術による製品生産量は36000トン／年を超え、塗料、インキ、接着剤、電子材料など多くの分野で利用されており、光硬化塗料は木工、PVCフローア、プラスチック、金属、缶等多くの用途に使用されている。

光硬化塗料は無溶剤化が可能な塗料であり、大気汚染がなく環境に対して極めて良好な硬化乾燥システムである。硬化時間が秒単位と短いため、設備がコンパクトになり、省スペースで生産性が高い。また、光のエネルギーを利用するため熱がほとんどかからず、硬化乾燥が省エネルギータイプである。このため、VOC、炭酸ガス放出の問題などの面から大きく注目されている塗料である。

本稿では、光硬化塗料分野における環境対応技術および製品のいくつかを紹介する。

2. 光硬化塗料の特徴

光硬化塗料の特徴としては次のようなことがあげられる¹⁾。

- ① 室温で塗料が硬化乾燥する
 - ・ 感熱素材に適用が可能
 - ・ 硬化乾燥後の被塗物のハンドリングが容易
 - ・ 省エネルギー
- ② 硬化乾燥時間が非常に短い
 - ・ 塗料のタレが少ない
 - ・ 素材への吸い込みが少ない
- ③ 無溶剤型塗料ができる (VOC=0)
- ④ 肉持ち感に優れる
- ⑤ 高光沢で、高硬度を有する塗膜性能が得られる
- ⑥ UV照射設備はコンパクトであり、省スペース型の乾燥設

備である

- ⑦ 運転は、ON、OFFだけで容易にでき、メンテナンスも簡単である

3. 光硬化型の種類と光重合開始剤

光硬化にはラジカル硬化タイプとカチオン硬化タイプとがある。市場の光硬化塗料はラジカル硬化タイプがほとんどであり、カチオン硬化タイプはまだ少ない。図1にラジカル硬化タイプとカチオン硬化タイプの光硬化機構及び特徴を示す。

3.1 光ラジカル硬化タイプ

通常、光ラジカル硬化塗料は不飽和化合物と光重合開始剤からなり、必要に応じて顔料、添加剤などを加えて構成されている。不飽和化合物は、主に塗膜物性に関与する樹脂と希釈に関与する低分子量のモノマーとがある。不飽和基として、アクリレート、メタアクリレート、ビニルエーテルなどがあり、硬化の速さからアクリレートが多く使用されている。表1に代表的な不飽和樹脂の特徴を示す。

表1 代表的な不飽和樹脂の特徴

タイプ	特徴
不飽和ポリエステル樹脂	安価・硬化性は遅い
エポキシアクリレート	密着性・耐薬品性
ウレタンアクリレート	強靱性・フレキシビリティ
ポリエステルアクリレート	高硬度・耐汚染性
ポリエーテルアクリレート	フレキシビリティ
不飽和アクリル樹脂	耐候性・耐薬品性・耐汚染性

3.2 光カチオン硬化タイプ

ヨードニウム塩やスルホニウム塩などに光を当てると酸が発生する。発生した酸が触媒になり、エポキシやオキセタンな

	光ラジカル重合反応	光カチオン重合反応
硬化機構	<p>光ラジカル開始剤 $\xrightarrow{\text{光}}$ $X\cdot$</p> <p> $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{不飽和基} \end{array} \xrightarrow{2 X\cdot} \begin{array}{c} X-C-C\cdot \\ \quad \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \quad \\ X-C-C-C\cdot \\ \quad \quad \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ \quad \quad \\ X-C-C-C-C\cdot \\ \quad \quad \quad \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \end{array}$ </p> <p>架橋反応の進行</p>	<p>光カチオン重合開始剤 $\xrightarrow{\text{光}}$ H^+ X^-</p> <p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \text{エポキシ基} \end{array} \xrightarrow{H^+ X^-} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}^+ \\ \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \text{X}^- \end{array}$ </p> <p>架橋反応の進行</p>
長所	<ul style="list-style-type: none"> ● 開始剤、樹脂、モノマーの種類が多い ● 組成変動により塗膜物性の調整が容易 ● 厚膜でも硬化が速い ● 酸、塩基、水分等による硬化阻害がない 	<ul style="list-style-type: none"> ● 酸素による重合阻害がなく、表面硬化性に優れる ● 硬化時の体積収縮の程度が小さい ● 照射後も重合が進行する
短所	<ul style="list-style-type: none"> ● 酸素による重合阻害→表面硬化性が劣る ● 硬化時の体積収縮の程度が大きい 	<ul style="list-style-type: none"> ● 開始剤、樹脂、モノマーの種類が少ない ● 塩基性雰囲気下では硬化しない ● 厚膜では硬化が遅い

図1 光硬化系のタイプ

どの環状エーテル、ビニルエーテルがカチオン重合する。カチオン重合はラジカル重合に比べ硬化速度が遅いが、照射後、放置または加熱により硬化が進む。

3.3 光重合開始剤

代表的な光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤の構造式を図2に示す。

光ラジカル重合開始剤は数多く市販されており、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、アセトフェノン系、アシルフォスフィン系の開始剤がある。これらの光ラジカル重合開始剤は、通常、塗料中に

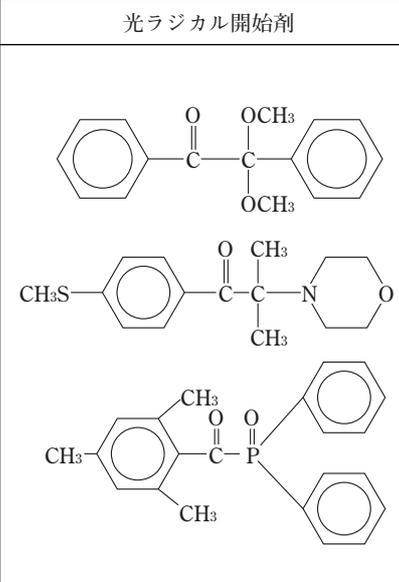
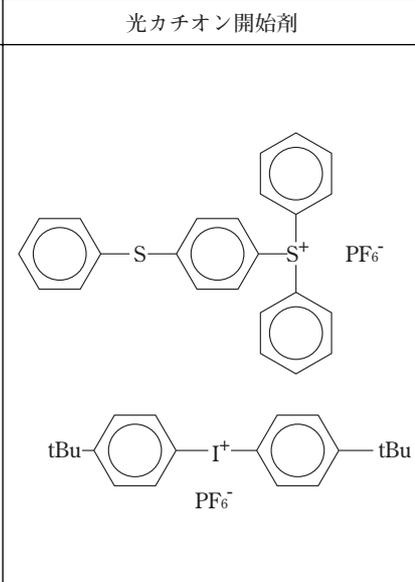
光ラジカル開始剤	光カチオン開始剤
	

図2 代表的な光重合開始剤

1~5%位添加され、使用するUV照射装置や塗料の光吸収波長、コストなどにより選択される。アシルフォスフィン系の開始剤は、紫外線領域の長波長側に吸収があり、着色塗料に有効である。

光カチオン重合開始剤はまだ市販されている数が少ない。アリルジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩などがある。これらの塩のカウンターアニオンとして、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- などが用いられている。 SbF_6^- が最も感度は高いが、毒性があるので使用には考慮を要する。感度と安全性のバランスから PF_6^- が好ましい。

4. 環境対応技術

4.1 有機溶剤フリー

光硬化塗料は無溶剤化が極めて容易であり、塗料による大気汚染の問題を解決する有力手段になりうる。以下に光硬化塗料の形態について述べる。

4.1.1 反応性希釈剤型塗料

光硬化塗料は、塗装するための希釈剤として、有機溶剤の代わりに反応性希釈剤を用いることができる。反応性希釈剤は、①光硬化性に優れる、②低粘度である、③希釈性が高い、④臭気がないかまたは低い、⑤付着性がよい、⑥安全衛生上取り扱いが容易で毒性が低い、⑦貯蔵安定性がよいことなどを考慮して使用される。

1) 光ラジカル硬化タイプ

光ラジカル硬化タイプの反応性希釈剤には、光硬化の速さからアクリレートモノマーがよく使用される。環境、安全衛生性から臭気と皮膚刺激性に注意を要する。皮膚刺激性はPII値 (Primary Skin Irritation Index) で示され、0~8の値のうち、通常、2以下が皮膚刺激性の低いモノマーである。

最近では皮膚刺激性の低いモノマーが多く市販されてきている。表2に代表的な皮膚刺激性の低いモノマーを示す。

次に、当社で実用化されているこのタイプの塗料について紹介する。

●木工用塗料

当社の無溶剤光ラジカル硬化型木工用塗料は、不飽和樹脂、モノマー、光開始剤からなる有効成分100%の塗料である。不飽和ポリエステル系の「ゾネ上塗W2000」、「ゾネ中塗W2050」、ポリエステルアクリレート系の「W1155」、不飽和ウレタン樹脂系の「ゾネ下塗W5350」、真空塗装機対応の下塗・上塗兼用の「ゾネVCM #200」は、いずれも、塗装後ノンセットでUV照射ができる、硬化が早く発泡しにくい、肉持ち感が良く平滑な仕上がりが得られるなどの特徴を有している。表3に不飽和ウレタン樹脂系の下塗・上塗兼用「ゾネVCM #200」の塗料性状と塗膜性能を示す。有効成分100%で塗装でき、有害物質は含まず、良好な塗膜性能を有している。

●自動車補修用パテ

当社が開発した光硬化を利用した自動車補修用パテ「OPT LUC」は、1液型で取り扱いが容易であり、下地工程時間の短縮と簡略化ができ、速硬化であるなどの特徴を持つ簡易自動車補修用塗料である。硬化成分はエポキシアクリレートとモノマーからなり、800nmの近赤外に感光する光開始剤を使用することで、光源として人体にやさしいハロゲンランプを用いて照射するシステムとした。表4に光硬化パテと従来の不飽和ポリエステルパテの比較を示す²⁾。光硬化パテは、上記特徴のほか、臭気ほとんどなく作業環境に適しており、仕上がりが良い特徴を有している。

表2 代表的なアクリレートモノマー

一般名	構造式	粘度 (25℃)	PII値
フェノールEO 変性アクリレート	$\text{CH}_2=\text{CHCO}-(\text{OC}_4\text{H}_9)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	10~18mPa・s	0.7
ポリエチレングリコールジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CHCO}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	30~60mPa・s	0.4~0.9
トリプロピレングリコールジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CHCO}-(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	8~16mPa・s	1.4
トリメチロールプロパンPO 変性トリアクリレート	$(\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	70~150mPa・s	0.1~1.1
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	$(\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2)_4\text{C}$	60~80mPa・s (50℃)	0.4

表3 ゾンネVCM #200の塗料性状と塗膜性能

塗料性状	加熱残分	97% (有効成分100%)	
	粘度 (#4FC/20℃)	17秒	
	劇物表示	該当せず	
	有害物表示	該当せず	
	有機溶剤予防規則	該当せず	
	消防法区分	第4種 第3石油類 (非水性)	

塗膜性能	試験項目	試験結果	試験条件 JIS規格 (塗装7日放置後テスト)
	付着性 (2×2mm)	100/100	
	2類浸漬はくり試験	異状なし (材ワレは除く)	70℃温水×2時間+60℃×3時間
	寒熱繰り返しB試験	異状なし (材ワレは除く)	[80℃×2時間+−20℃×2時間] ×2サイクル
	耐水B試験	異状なし (材ワレは除く)	[60℃温水×1時間+60℃×2時間] ×2サイクル
	汚染B試験	異状なし	速乾性インキ、赤色クレヨン：2時間 (溶剤または洗剤で拭き取り)
	アクメ退色試験	異状なし	アクメ退色試験 48時間
	耐熱性	異状なし	80℃ 5日

表4 光硬化パテの特徴

	光硬化パテ	不飽和ポリエステルパテ
荷 姿	1液	2液
作 業 性	○ (可使時間：制限なし)	× (可使時間：10分以内)
季 節 対 応	○ (1品種で可能)	× (3液タイプ)
硬 化 時 間	○ (5分)	× (30分)
上塗りの仕上がり	○ (上塗りの吸い込みなし)	× (ブラサフが必要)
臭 気	○ (ほとんどなし)	× (スチレン臭)
一 般 塗 膜 性 能	○ (良好)	○ (良好)

●光ファイバー用塗料

光ファイバー用塗料は、高速生産性の点から無溶剤光ラジカル硬化型塗料が使用されている。塗装方法にはダイスコーターが用いられている。光が通過していく石英コアの保護、曲げ性の付与、伝送損失を抑えるなどの点から高弾性率の塗膜が好ましい。これらの条件を満足する光ファイバー塗料組成は、不飽和ウレタン樹脂、アクリレートモノマー、光開始剤及び添加剤から構成されている。光ファイバーの構成を図3に示す。

当社の「ゾンネOFC」は、一本一本の光ファイバーを識別するための着色インキと、光ファイバーを何本か束ねるために必要なバインドテープに使用されている。「ゾンネOFC着色インキ」は、窒素雰囲気中で塗布速度1000m/min以上

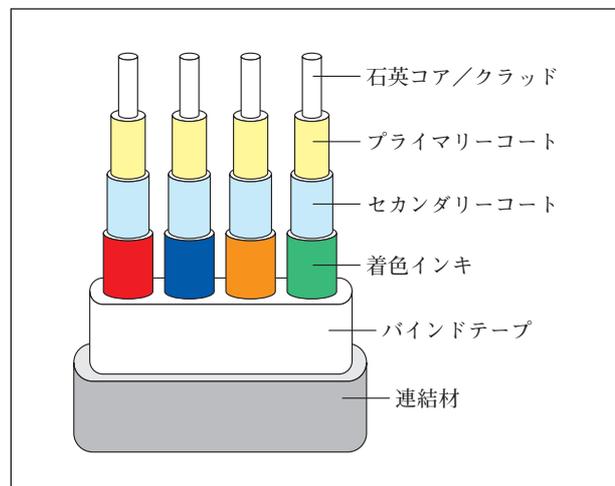
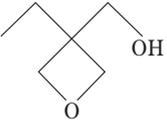
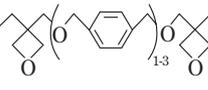
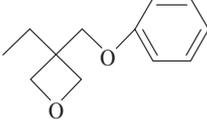
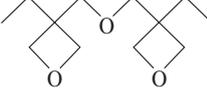
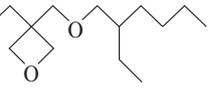


図3 光ファイバー用被覆材の構造

表5 代表的なオキシタンモノマー³⁾

化学式					
略号	EOXA	XDO	POX	DOX	EHOX
粘度 (25℃)	22.4mPa・s	150±20mPa・s	13.8mPa・s	12.8mPa・s	5.0mPa・s
P II 値	0.2	2.6	1.9	1.0	—

の高速でも硬化塗膜が形成できる省エネルギーインキである。厚さ5μm以下の膜厚でも各色とも鮮やかな色相を有し、また、ファイバー連結時に一本ずつバラバラにするため上層膜と容易に剥がせるなど信頼性の高い塗膜を提供している。「ゾンネOFCバインドテープ」は、薄膜で光ファイバーを保護できる硬くてしかも曲げに耐えられる高弾性率の塗膜である。さらに、ケーブル化までの生産効率を向上するため滑り性を付与させた塗膜である。

2) 光カチオン硬化タイプ

光カチオン硬化タイプの反応性希釈剤には、脂環式エポキシ化合物、ビニルエーテルモノマー、オキシタン基含有化合物などがあげられる。オキシタン基含有化合物は低粘度でかつ光硬化性を向上させる利点があり、最近、種々の化合物が開発されつつある。表5に市販及び開発中のオキシタン化合物の粘度、皮膚刺激性を示す³⁾。

光カチオン硬化は、空気中での表面硬化性、加工性に優れているため、缶外面のコーティングに適用し、国内においても無溶剤光カチオン硬化塗料が実用化されている。

●缶外面用塗料

当社の無溶剤光カチオン硬化型缶外面ベースコートは、優れた光硬化性のため生産性が高く、艶や光輝感が良い、優れた衛生性を示すなどの特徴を有した塗料である。

図4に脂環式エポキシ化合物としてUVR-6110(UUC社製)、オキシタン化合物としてXDO(東亜合成社製OXT-121)を用いた場合のエポキシ(EP)/オキシタン(OX)配合比とレトルト抽出率を示す⁴⁾。オキシタンを併用することにより、約120mJ/cm²(365nmプローブ)の少ない照射量でもレトルト抽出率が低く、優れた衛生性を示すことが判る。これは、ラインの高速化(生産効率向上)という観点からも、重要な機能であると考えられる。また、高価な光開始剤が少量でも十分な硬化が得られるメリットもある。

4.1.2 水性塗料

UV硬化型水性塗料は、通常のエマルジョンにエチレン性不飽和基を後から付加して導入した不飽和基含有エマルジョンと、一分子中にエチレン性不飽和基と親水性基を最初から有する水溶性またはディスパーションのものがある。いずれも有機溶剤フリーにできる。一般的に、水性UV硬化塗料は、臭気がほとんど無く、皮膚刺激性が低い、非危険物であるなどの特徴がある。しかし、水系であり素材への濡れが劣り、水分除去のプレヒートを必要することから普及率が低い。

●木工用塗料

当社のUV硬化生地ステインである「VCMステイン」及び着色用「ゾンネKPWステイン」は、塗装後にプレヒートなしのノンセットでUV照射できる、有機溶剤を含まないために作業環境が良い、塗装機が水で洗浄できるなどの特徴を有した水性塗料である。表6に「ゾンネKPWステイン」の塗料性状を示す。「ゾンネUVWシーラー」は、プレヒート工程を必要とするが、木材への吸い込みを止めて着色ムラを防ぎ、塗装機が水で洗浄できるなどの特徴を有した水性UV硬化塗料である。

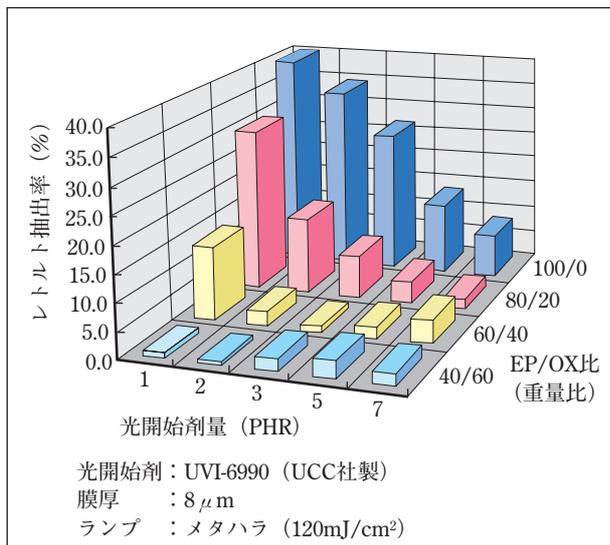


図4 エポキシ/オキシタン配合比・光開始剤量とレトルト抽出率

表6 ゼンネKPWステインの塗料性状

	色種	ステインベース	カラーレスファイラー
加熱残分(%)	41	77	44
劇物表示	該当せず	該当せず	該当せず
有害物表示	該当せず	該当せず	該当せず
有機溶剤予防規則	該当せず	該当せず	該当せず
消防法区分	非危険物	非危険物	非危険物

4.1.3 粉体塗料

UV硬化粉体塗料は1997年に初めてヨーロッパで実用化されたが、それは光ラジカル硬化塗料を中密度ファイバーボードに1コートで塗装するシステムである。UV硬化粉体塗料の硬化工程は、塗装後、プレヒートでフローさせ、UV照射により硬化させるため、熱硬化粉体塗料に比べて平滑な塗面が得られる。

UV硬化粉体塗料の特徴は、①臭気がない、②VOCが0である、③皮膚刺激性がない、④塗料がこぼれても簡単に掃き集めることが可能である、⑤オーバースプレーしたものを回収できること、が利点としてあげられる。

現在、ヨーロッパ、北米で、木工、ビニル床材、電気モーター、自動車用ホイール、金属などの用途に使用されている。

4.2 省エネルギー化

光硬化塗料はその硬化乾燥に多大のエネルギーを要する熱の代りに光エネルギーを利用するため、省エネルギー化の有力手段となり得る。

光は電磁波の一部であり、光量子と呼ばれる一定のエネルギー単位で吸収または放射され、そのエネルギーEは波長λ(nm)によって決まる。

$$E(\text{kcal/mol}) = Nhc / \lambda = 2.86 \times 10^4 / \lambda$$

N:アボガドロ数 h:プランク定数 c:光速

図5に光硬化で使用される近紫外及び可視光範囲の各波長域と光量子エネルギーを示す。

4.2.1 照射装置

光硬化塗料のほとんどはUV光で硬化する。光硬化塗料のUV照射ランプとしては、高圧水銀灯、SnやFeのハロゲン化物を封入して近紫外波長領域をまんべんなく発光させるメタルハライドランプ、405nm付近の光を特に強く発光するガリウムを封入したスーパーメタルハライドランプが市販され使用されている。これらのランプを発光する方式には有電極方式とマイクロウェーブ方式がある。また、パルスで発光する方式もあり、サイズ、出力も各種のものが市販されている。

4.2.2 熱硬化と光硬化のエネルギー比較

表7~10は、冷間圧延鋼に塗料を塗装した場合、ガス対流オープンを用いた熱硬化とUV硬化とのエネルギーの比較をしている⁵⁾。比較のため、エネルギー所要量はすべてBTU(British Thermal Unit)に換算されている。表7は熱硬化コーティングとUV硬化コーティングのオープン排気所要量をまとめたものである。表8は加熱された部品、コンベアー、およびハンガー取付具のエネルギー分布を示すもので、オープン形状による損失およびオープンの壁・天井からの放射損

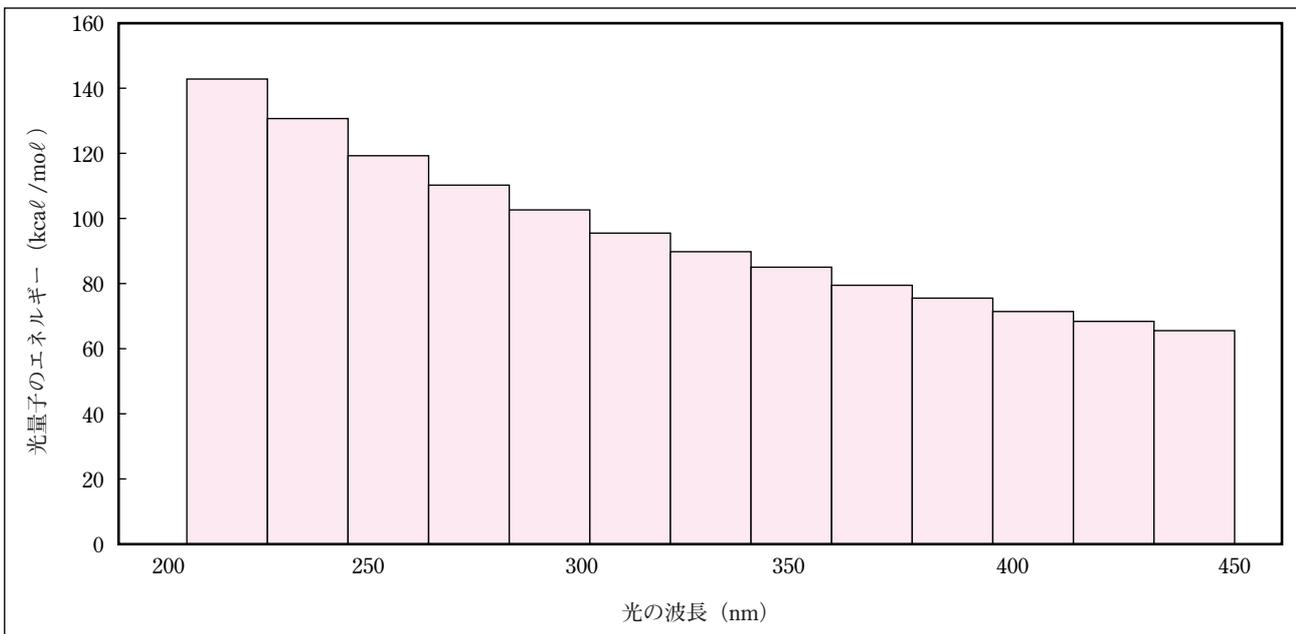


図5 各波長とエネルギーとの関係

失を示している。UV硬化コーティングでは、コンベアーまたはハンガー取付具の加熱にエネルギーを必要としないうえ、出入口の形状やオープンな壁・天井による熱損失もないことに注意すべきである。

この例では、熱硬化コーティングはUV硬化コーティングよりも非常に多くのエネルギーを使用している。

表9は溶剤焼却に必要な熱エネルギーを示している。溶

剤を使用しないUV硬化コーティングではそのエネルギーは必要としない。

表10は表7～9をまとめた硬化オープン及び焼却エネルギーの単位時間当たりの必要総量を表している。UV硬化コーティングは、熱硬化コーティングよりも非常に少ないエネルギーで硬化することがわかり、省エネルギータイプの塗料といえる。

表7 硬化オープンから排出されるエネルギー⁵⁾

	熱硬化コーティング	UV硬化コーティング
単位時間当たりの生産量 (ft ²)	3750	5000
1ガロン当たりの実際上塗布面積 (ft ² /gal.)	296	936
塗布量 (gal./時)	12.67	5.34
溶剤量 (gal./時)	8.7	0.1
最小必要排気量 (CFM)	1450	18
硬化温度 (°C)	163	—
工場の気温 (°C)	21	21
温度差 (°C)	142	—
排出されるエネルギー量 (BTU/時)	613,175	—
オープンエアーの加熱エネルギー (BTU/時)	40,875	500
排出されるエネルギー総量	654,050	500

表8 硬化オープンに必要なその他の熱エネルギー⁵⁾

	熱硬化コーティング	UV硬化コーティング
硬化温度 (°C)	163	—
工場の気温 (°C)	21	21
温度差 (°C)	142	—
コンベアー及びハンガーの負荷 (lbs./時)	7,200	—
パーツの負荷 (lbs./時)	3,800	5,100
総負荷 (lbs./時)	11,000	5,100
負荷の平均比熱	0.125	0.125
負荷の所要熱量 (BTU/時)	602,950	—
オープンの熱損失 (壁や影部)	590,400	—
UV硬化に必要なエネルギー量 (BTU/時)	—	368,200
単位時間当たりに必要なエネルギー総量 (BTU/時)	1,193,350	368,200

表9 溶剤焼却に必要なエネルギー⁵⁾

	熱硬化コーティング	UV硬化コーティング
1時間当たり8.7ガロンの溶剤を燃焼させるのに必要な熱エネルギー量 (BTU/時)	2,923,100	—

表 10 硬化オープン及び焼却エネルギーの単位時間当たりの必要総量⁵⁾

	熱硬化コーティング	UV硬化コーティング
硬化オープンから排出されるエネルギー量 (BTU)	654,050	500
その他、硬化オープンに必要なエネルギー量 (BTU)	1,193,350	368,200
溶剤焼却に必要なエネルギー量 (BTU)	2,923,100	—
単位時間当たりに必要なエネルギーの総量 (BTU)	4,770,500	368,700

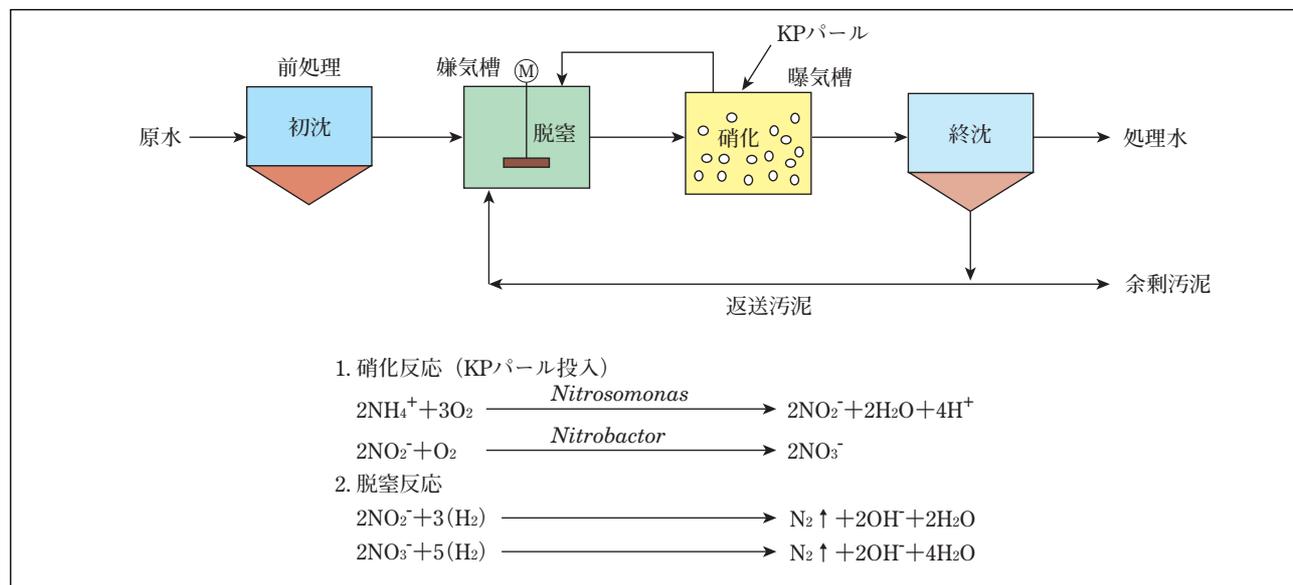


図 6 高度廃水処理システム

5. 光硬化技術を利用した高度廃水処理

塗料とは異なる分野であるが、光硬化技術を駆使して廃水処理の高速化を計ることができる。

近年、湖沼および閉鎖海域などにおいて富栄養化が進行し、水質保全上問題となっている。富栄養化の原因物質の一つである窒素化合物の除去を高速で行うため、効率的に微生物濃度を高める含水ゲル担体法が開発され、すでに実用化されている。

当社の「KPパール」は、不飽和ウレタン樹脂水溶液をUV硬化させた標準直径約4mmの粒状の含水ゲル担体である。図6は曝気槽に「KPパール」を使用している高度廃水処理システムである⁵⁾。「KPパール」は微生物が高密度に付着し、好気槽内での硝化活性が非常に高い。「KPパール」を用いた廃水処理システムは、公共下水、埋立て浸出水、発電所、尿尿、各種産業排水など多くの用途で稼働している。

6. おわりに

光硬化塗料は、ワレ、黄変などの耐候性の問題からほとん

ど屋内用途に限られてきた。最近、紫外線領域の長波長側に吸収をもつ光重合開始剤が開発され、またUV照射機も紫外線領域の長波長側に強く発光するランプが開発され、これらを組み合わせることにより、紫外線吸収剤やHALSを併用しても光硬化できるようになった。この系は耐候性も良好であることが実証されつつあり、屋外用途への展開の可能性がでてきた。

今後、VOC、二酸化炭素などの環境問題に対応する塗料の硬化乾燥システムとして、光硬化塗料は注目の1つである。

参考文献

- 1) 丸山孜:接着の技術、**19**[3]、p.56-60 (1999)
- 2) 的場隆夫:塗装工学、**35**[12]、p.466-470 (2000)
- 3) Akira Kuriyama:Rad. Tech. Japan 2000 Symposium、p.141-144 (2000)
- 4) 高見誠司:エポキシ樹脂技術協会特別講演 (2000)
- 5) Fusion News No.35 (2001)
- 6) 泉田仁、高寺高秀、杉浦敦子:ECO INDUSTRY、**8**[8]、p.43-50 (2001)