

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4493464号
(P4493464)

(45) 発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月16日(2010.4.16)

(51) Int.Cl.		F I	
B05D 5/12	(2006.01)	B05D 5/12	B
B05D 1/02	(2006.01)	B05D 1/02	Z
C23C 24/04	(2006.01)	C23C 24/04	

請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-308767 (P2004-308767)	(73) 特許権者	391048016 アルファ工業株式会社 神奈川県横浜市鶴見区末広町1-1-51
(22) 出願日	平成16年10月22日(2004.10.22)	(74) 代理人	100082647 弁理士 永井 義久
(65) 公開番号	特開2005-144446 (P2005-144446A)	(72) 発明者	浜木 治雄 東京都墨田区東駒形四丁目5番11号
(43) 公開日	平成17年6月9日(2005.6.9)	(72) 発明者	大井川 幸彦 神奈川県横浜市鶴見区末広町1-1-51 アルファ工業株式会社内
審査請求日	平成19年7月4日(2007.7.4)	審査官	横島 隆裕
(31) 優先権主張番号	特願2003-364683 (P2003-364683)		
(32) 優先日	平成15年10月24日(2003.10.24)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性粗面の形成方法および導電性粗面形成材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒子径500μm以下の導電性粒子としてアルミニウム粉末及び亜鉛粉末を、二液硬化型エポキシ樹脂に対して90～700容量%分散させてなり、JIS K 6833に準じて測定される粘度が400～1200 mPa・sかつJIS K 5600-3-2に準じて測定される表面乾燥性(バロチニ法)が2～30分の導電性粗面形成材を用い、

鉄素材上に前記粗面形成材を、吹付け圧力0.3～1.0 Mpaかつ吹付け距離50～400 mm、吹付け角度45～135度とし、かつ運行速度を20～120 cm/secの条件下でスプレー塗布して、前記金属材上に前記粗面形成材からなり、粗面皮膜中の前記導電性粒子相互が前記樹脂を介さず直接に接触している導電性粗面皮膜を形成し、

その粗面皮膜上に前記鉄素材よりも卑なる金属がアーク溶射される、あるいはジンクリッチペイントが塗装されるものである

ことを特徴とする導電性粗面の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶射皮膜やジンクリッチペイント等の防食皮膜の形成に好適な導電性粗面の形成方法および導電性粗面形成材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

橋梁や鋼材構造物等の建築・建設用鋼材においては、鋼材より卑なる金属、亜鉛、アルミニウム、これらの合金等を溶射したり、ジンクリッチペイントを塗装したりすることによって、犠牲防食作用による防食・防錆が図られている。

【 0 0 0 3 】

例えば、金属溶射による防食技術としては、ブラスト処理等の機械的前処理を施さずに、鋼材上に、アルミニウム、亜鉛、アルミナ、酸化ケイ素、炭化珪素等の各種粒子を含有する樹脂粗面形成材を塗布して、粗面皮膜を形成し、この粗面皮膜上に金属を溶射する技術が知られている（特許文献1）。

【 0 0 0 4 】

しかし、本発明者らが鋭意研究したところ、この先行技術において亜鉛やアルミニウム等の導電性粒子を用いたとしても、溶射膜と鋼材と間に導通不良が発生し、犠牲防食作用が不十分となることが判明している。また、この先行技術では、粗面皮膜の厚さに限界があり、あるレベル以上の膜厚になると樹脂の流動性による平滑化が起こり、粗面が形成されないという問題点もある。これは、換言すれば、正確な膜厚管理や作業者の熟練を要求することを意味する。

【 0 0 0 5 】

一方、ジンクリッチペイントは、乾燥塗膜の大部分が亜鉛粉末からなり、僅かな無機・有機バインダーにより結合されているものであり、犠牲防食作用を有し、塗装業界では鋼材の防錆塗料として有望視されているものである。しかし、ジンクリッチペイントは、亜鉛含有量を高くすればするほど犠牲防食作用は高まるが、ブラスト処理等の機械的前処理を行ったとしても対象材に対する付着性が悪化するという問題を抱えている。このため、ジンクリッチペイント用と称する様々なプライマーが開発されているものの、付着性・犠牲防食作用の両立を考えると十分なものは開発されていない。また、特許文献1記載の技術を利用することも考えられたが、溶射の場合と同様の問題点が発生することには変わりはない。

【特許文献1】特公平2 - 5 4 4 2 2号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、付着性・犠牲防食作用を高度に両立すること、膜厚の影響を受けないようにすること等にある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決した本発明は、粒子径500μm以下の導電性粒子としてアルミニウム粉末及び亜鉛粉末を、二液硬化型エポキシ樹脂に対して90～700容量%分散させてなり、JIS K 6833に準じて測定される粘度が400～1200mPa・sかつJIS K 5600-3-2に準じて測定される表面乾燥性（バロチニ法）が2～30分の導電性粗面形成材を用い、

鉄素材上に前記粗面形成材を、吹付け圧力0.3～1.0Mpaかつ吹付け距離50～400mm、吹付け角度45～135度とし、かつ運行速度を20～120cm/secの条件下でスプレー塗布して、前記金属材上に前記粗面形成材からなり、粗面皮膜中の前記導電性粒子相互が前記樹脂を介さず直接に接触している導電性粗面皮膜を形成し、

その粗面皮膜上に前記鉄素材よりも卑なる金属がアーク溶射される、あるいはジンクリッチペイントが塗装されるものである

ことを特徴とする導電性粗面の形成方法である。

【 0 0 0 8 】

本発明における導電性粒子としては、アルミニウム、亜鉛粒子が好適である。

【 0 0 0 9 】

本発明のポイントは、粗面形成材として特定の粘度および乾燥性を有するものを用いること、及び特定の吹付け圧力および吹付け距離でスプレー塗布することを組み合わせたと

10

20

30

40

50

ころにある。すなわち、粗面形成材をスプレー塗布する場合、図1に模式的に示すように、粒子の周囲を樹脂で覆った状態の滴が金属材または先着粒子に衝突し、慣性力により樹脂が金属材側に移動し、粒子はこの移動した樹脂を介して金属材または先着粒子と接着する。このとき、衝突力が弱いと、飛来粒子が先着粒子表面の樹脂皮膜を破ることができず、粒子相互が接触する状態とならない。したがって、この点およびスプレー塗布のし易さを考慮すると樹脂母液は粘度が低く、乾燥の遅いものが適しているように考えられる。

【0010】

しかし、低粘度で乾燥の遅い樹脂母液を用いると、一旦は粒子相互が接着しても樹脂母液が表面張力により粒子表面を被覆するように流動し、粒子と金属材との間もしくは粒子間に流入してしまい、粒子相互は導通しない。またこの場合、樹脂母液は金属材の吹付け面に沿って流動し、表面が平滑になり、粗面を形成するのが困難になる。

10

【0011】

これに対して、本発明の範囲の高粘度・速乾性樹脂母液を使用すると、樹脂母液の流動性が小さく乾きも早いいため、上述のような流動による粒子間への流入ならびに表面の平滑化を防止でき、しかも本発明の範囲の吹付け圧力および吹付け距離であれば、樹脂を突き破って金属材または先着粒子と確実に接触させることができる。よって、本発明によれば、確実に粗面を形成でき、また導電性粒子相互を確実に接触堆積できるので、金属材と粒子との導通を確実に確保できる。

【0012】

このような本発明において膜厚の影響を確実に排除するためには、前記スプレー塗布に際し、吹付け角度を45～135度とし、かつ運行速度を20～120cm/secとするのが好ましい。かかる吹付け角度および運行速度の範囲内においては、先着粒子及び樹脂による粗面がある程度固定化した後に、先着粒子に対して後続粒子が堆積していくようになるため、膜厚が増しても構造が多孔質になるだけで、表面粗さが膜厚に依存しなくなる。また多孔質であっても粒子相互の接触は確保されるため金属材と粒子との導通も確実に確保されるようになる。なお、本発明における吹付け角度とは、吹付け面に対する吹付け方向の角度を意味し、また運行速度とは、吹付け面に沿ってスプレー位置を移動させる速度を意味する。

20

【0013】

【発明の効果】

30

【0014】

以上のとおり、本発明によれば、良好な粗面形成および確実な導通の確保により、付着性・犠牲防食作用を高度に両立できるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態について詳説する。

本発明が対象とする金属材としては、ガル鋼板、みがき鋼板、黒皮鋼板、ケレン済みの錆鋼板、溶接鋼板、ブリキ板等の鉄素材、特に、鋼板への適用が好ましい。

【0016】

本発明では、かかる鉄素材に対して、先ず機械的前処理を行うのが望ましい。機械的前処理としては、ショットブラスト、グリッドブラスト、サンドブラスト等のブラスト処理、パレル研磨処理、グラインダー研磨、ワイヤーブラシによる研磨等を用いることができる。かかる機械的前処理により、スケール等の付着物が除去されるとともに、表面の粗面化が図られる。本発明では、かかる機械的前処理を施す限り、酸洗等の化学的前処理を併用することもできる。機械的前処理の程度は、適宜設定できるが、日本造船研究会による塗装前鋼材表面処理基準のSs若しくは1（下級処理）程度は確保するのが好ましく、状況に応じて2（中級処理）、3（上級処理）まで確保するのが好ましい。

40

【0017】

次いで、本発明では、かかる鉄素材に対して、特定の導電性粗面形成材をスプレー塗布により特定の吹付け条件で塗布し、粗面皮膜を形成する。本発明の粗面形成材で用いる導

50

電性粒子としては、アルミニウム、亜鉛粒子を好適に用いることができる。

【0018】

導電性粒子の粒子径は、少なくとも500 μm 以下であることが必要である。特に粒子径が70 μm 以下で、且つ30~70 μm の範囲の粒子が50%以上の粒径分布を有しているのが好ましい。粒子径が30 μm 未満であると表面粗さが不十分となり易く、溶射膜や塗膜の付着性が低下し、また粒子径が70 μm よりも大きくなると、粗面形成材中で沈殿を生じたり、スプレー塗布が容易でなくなったりする。

【0019】

また、樹脂に対する導電性粒子の含有割合は、少なくとも90~700容量%の範囲にあることが必要であり、150~500容量%の範囲にあるのが好ましい。導電性粒子の含有量が90容量%未満であると、樹脂の割合が多いために、導電性粒子相互の接触による粗面皮膜表裏間の電氣的導通が確保されなくなり、また500容量%よりも多くなると、樹脂バインダーによる結合力が低下し、皮膜が脆弱化する。

【0020】

本発明の導電性粗面形成材に用いる樹脂としては、硬化することにより、溶射膜または塗膜の付着性を確保しうる硬度、密着性、耐久性を有するものであれば特に限定されない。例えば、熱可塑性アクリル樹脂、ビニル樹脂、塩化ゴム、アルキド樹脂等の一液常温硬化型樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル-ウレタン樹脂、ポリエステル-ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の二液硬化型樹脂、メラミン-アルキド樹脂、メラミン-アクリル樹脂、メラミン-ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アクリル-ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂、ならびにこれらの混合物を用いることができる。かかる樹脂を溶剤や水と混合し、溶解若しくは分散し、さらに導電性粒子を分散させることによりスプレー塗布可能な液状の粗面形成材を製造することができる。

【0021】

本発明の導電性粗面形成材は、溶剤系、水溶性系、水分散系、溶剤分散系の形態を採ることができる。また、必要に応じて、分散剤、発砲防止剤、ダレ防止剤(チキソトロピック性付与剤)等の各種の添加剤を添加することもできる。

【0022】

そして、本発明の導電性粗面形成材は、JIS K 6833に準じて測定される粘度が400~1200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ とされる。特に好ましい粘度範囲は、800~1050 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。また本発明の導電性粗面形成材は、JIS K 5600-3-2に準じて測定される表面乾燥性(パロチニ法)が2~30分であることを要する。特に好ましい表面乾燥性の範囲は、5~7分である。これら粘度範囲および表面乾燥性の範囲を外れると、吹付けた樹脂が流動し易くなり粗面形成が困難になる。

【0023】

他方、粗面の形成に際しては、上述の導電性粗面形成材を吹付け圧力0.3~1.0 MPa かつ吹付け距離50~400 mm の条件下でスプレー塗布することが必要になる。この条件外では、吹付け力の低下により、粒子が樹脂膜を破って鉄素材または先着粒子と接触し難くなる。特に好ましい吹付け圧力は0.5~0.7 MPa であり、また吹付け距離は100~300 mm である。

【0024】

また本発明では、スプレー塗布における吹付け角度を45~135度、特に80~100度とし、かつ運行速度を20~120 cm/sec 、特に50~90 cm/sec とするのが好ましい。この範囲内であれば、塗布量の影響を殆ど受けなくなり、塗布量を多くしても十分な粗さ及び電氣的導通性を有する粗面皮膜を確実に形成できる。もっとも、この吹付け角度および運行速度範囲外であっても、粗面形成材の塗布量を、10~300 g/m^2 の割合、特に20~150 g/m^2 の割合で塗布すれば、粗さ及び導通性を確保できる。粗面皮膜は、局所的に鉄素材表面が露出するような不連続部分を有していても良いし、対象部位全体を連続的に被覆していても良い。連続膜であっても、導電性粒子相互の接触により電氣的導通が確保されるのは前述のとおりである。

10

20

30

40

50

【0025】

本発明により形成された導電性粗面皮膜の表面粗さ(Rz)は、30~250 μ mの範囲内となり、好ましい範囲では、60~120 μ mの範囲内となる。表面粗さが30 μ m未満では溶射膜または塗膜の付着性が極端に低下し、また250 μ mを超えるとその粗さが溶射膜または塗膜の表面に現れてしまい、また連続膜を形成するのが困難になる。

【0026】

本発明により形成した粗面皮膜上には、鉄素材よりも卑なる金属をアーク溶射等により溶射する、あるいはジंकリッチペイントを塗装することによって、犠牲防食作用を有する溶射皮膜または塗膜を形成することができる。溶射する金属としては、対象鉄素材に対して犠牲防食作用を奏するものであれば特に限定されず、亜鉛、アルミニウム、亜鉛-アルミニウム合金等、公知の材料を使用できる。異なる材質、例えば亜鉛線材とアルミニウム線材とを同時に溶射して擬合金溶射膜を形成するのは特に好ましい。溶射の後には必要に応じて封孔処理を行うことができる。他方、ジंकリッチペイントとしては、公知のものを好適に用いることができ、特に無機ジंकリッチペイントのように付着性の確保が困難なものに好適である。

【0027】

かくして得られる鉄素材表面は、図2に示されるように、鉄素材1、粗面皮膜2および犠牲防食作用を有する溶射膜または塗膜3からなる三層構造を有し、鉄素材1における機械的前処理による粗面に対して粗面皮膜2の裏面が強固に食い付いており、また粗面皮膜2の表面に溶射膜または塗膜3が強固に食い付くようになる。また図3に示すように、粗面皮膜2中の導電性粒子2a相互が樹脂を介さず直接に接触しているため、鉄素材1と溶射膜または塗膜3とが導電性粒子2aを介して確実に導通され、犠牲防食作用を有する溶射膜または塗膜3の犠牲防食作用が確実に発揮される。

【実施例】

【0028】

表1に示すように、導電性粒子径、粘度(JIS K 6833)、粒子の樹脂に対する含有割合、表面乾燥性(JIS K 5600-3-2「パロチニ法」)、吹付け圧力、吹付け距離、吹付け角度、ならびに運行速度の異なる多種の粗面形成材を用意し、これら用いて鋼材表面に粗面を形成して供試体を作製した。粗面形成材は、エポキシ樹脂(主剤)、変性ポリアミドアミン(硬化剤)、キシレン(主剤溶剤)、亜鉛粉末(導電性粒子)、アルミニウム粉末(導電性粒子)、メチルイソブチルケトン(硬化剤溶剤)、およびイソブタノール(硬化剤溶剤)を配合して製造した。なお、他の条件については試験条件を含めて全供試体で共通とした。また、表面乾燥性は、粗面形成材中の硬化剤の配合比率を変化させることにより調整した。

【0029】

そして、No.1~12の供試体については、粗面形成材における粒子及び樹脂の分離状態の観察、混合性の評価、塗装作業性の評価、表面粗さRsm/Rz(ミットヨ製サーフテスター)の測定、ならびに総合評価を行った。また、番号10~12の供試体については、施工性を評価するとともに、皮膜の付着力(JIS K 5600-5-7)を測定した。これらの評価結果は表2に示した。

【0030】

また、No.13~28の供試体については、表面粗さRsm/Rz(ミットヨ製サーフテスター)の測定、付着性の評価、皮膜強度の評価(テープ付着の有無)ならびに導電性の測定を行った。なお、これらの供試体における付着性の評価は、JIS K 5400-1990 8.5.1「碁盤目法」に準じて行い、表18及び図52の点数により、良(9~10点)、可(7~8点)、不可(6点以下)の三段階で評価した。また皮膜の強度を評価する目的で、切り込み等の無い一般部分にテープ(碁盤目法で使用したものと同様のものを使用)を貼り付けた後剥離し、粗面皮膜片の付着を確認し、付着有りを×とし、付着無しを○として評価した。また、導電性の測定においては、粗面皮膜の表面をサンドペーパーで軽く擦り、樹脂皮膜を除去して導電性粒子を表面に露出させた後、常温溶射用導電テスター(土木構造物常温

10

20

30

40

50

溶射研究会監修、エムエスエンジニアリング社製)を用い、粗面皮膜の表面に対して、直径約2cm、幅1mmの円環状接触面を有する電極を軽く面接触させるとともに、裏面の鋼材表面に針状の電極を接触させて導通を確認した。粗面皮膜の表面における電極接触位置を変更しながら10回導通を確認し、そのうち導通が確認された回数の割合を導電性(%)とした。これらの評価結果は表3に示した。

【0031】

【表1】

No.	導電性粒子径 (μm)	粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	粒子/樹脂分散割合 (容量%)	表面乾燥性 (分)	吹付け圧 (MPa)	吹付距離 (mm)	吹付角度 (度)	運行速度 ($\text{cm}/\text{秒}$)	膜厚 (μm)
1	600※	484	110	25	0.7	200	90	60	—
2	200	520	110	25	0.7	200	90	60	84.5
3	70	540	110	25	0.7	200	90	60	62.1
4	70	371※	110	25	0.7	200	90	60	—
5	70	1150	110	25	0.7	200	90	60	102
6	70	1373※	110	25	0.7	200	90	60	90.3
7	70	436	80※	25	0.7	200	90	60	70.4
8	70	500	110	25	0.7	200	90	60	65.4
9	70	1130	800※	25	0.7	200	90	60	90.2
10	70	581	110	1.3※	0.7	200	90	60	43.5
11	70	505	110	25	0.7	200	90	60	66.7
12	70	472	110	40※	0.7	200	90	60	69.2
13	70	524	110	25	0.7	200	90	60	59.4
14	70	524	110	25	0.7	200	90	60	65.8
15	70	524	110	25	0.7	200	90	60	102.5
16	70	524	110	25	0.25※	200	90	60	81.7
17	70	524	110	25	1.05※	200	90	60	63.7
18	70	524	110	25	0.7	45※	90	60	63.5
19	70	524	110	25	0.7	500※	90	60	119
20	70	524	110	25	0.7	200	40※	60	97.5
21	70	524	110	25	0.7	200	40※	60	83
22	70	524	110	25	0.7	200	40※	60	49.1
23	70	524	110	25	0.7	200	90	18※	108.3
24	70	524	110	25	0.7	200	90	18※	77.6
25	70	524	110	25	0.7	200	90	18※	60.1
26	70	524	110	25	0.7	200	90	125※	94.8
27	70	524	110	25	0.7	200	90	125※	90.5
28	70	524	110	25	0.7	200	90	125※	53.6

(註) ※は本発明の範囲外を示す

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】
【 表 2 】

No.	分散状態	混合性	塗装作業性	施工性	表面粗さ (s_m / r_z)	付着力 (N / mm^2)	総合評価	備考
1	分離有	均一混合不可	ノズル詰り発生	—	—	—	不可	
2	分離有	均一混合可	スプレー可	—	1.93	—	可	
3	分離無	均一混合可	スプレー可	—	1.61	—	可	
4	分離有	均一混合不可	スプレーノズル詰り発生	—	—	—	不可	
5	分離無	均一混合可	スプレー可	—	1.86	—	可	
6	分離無	均一混合可	スプレー可 (要機器調整)	—	3.07	—	不可	
7	分離有	均一混合不可	スプレー可	—	36	—	不可	
8	分離無	均一混合可	スプレー可	—	1.86	—	可	
9	分離無	均一混合可	スプレー可 (要機器調整)	—	3.07	—	不可	
10	分離無	均一混合可	スプレー可	殆ど付着せず	4.21	1.02	不可	粗さのばらつき大、付着力弱
11	分離無	均一混合可	スプレー可	可	1.93	9.7	可	
12	分離無	均一混合可	スプレー可	ダレ発生	1.76	9.5	不可	ダレによる粗さ低下あり

10

20

30

40

【 0 0 3 3 】

50

【表 3】

No.	表面粗さ (sm/rz)	付着性	テーパー付着の有無	導電性 (%)	総合評価	備考
13	2.7	良	○	100	優	
14	3.31	良	○	100	優	
15	4.07	可	○	10	可	
16	3.4	可	×	10	不可	
17	5.3	可	○	10	不可	表面粗さにより総合評価を不可とした。
18	7.4	可	○	10	不可	表面粗さにより総合評価を不可とした。
19	1.9	不可	×	0	不可	
20	3.67	不可	×	0	不可	
21	2.73	可	○	0	不可	両例より、膜厚が60 μm 程度であれば、導電性が10%になり、テーパー付着が○になり、総合評価が可になることが予測される。
22	3.09	可	×	30	不可	
23	3.54	可	○	0	不可	
24	4.17	可	○	20	不可	
25	3.07	可	○	30	可	
26	3.38	不可	○	0	不可	
27	2.95	可	○	0	不可	両例より、膜厚が60 μm 程度であれば、導電性が10%になり、テーパー付着が○になり、総合評価が可になることが予測される。
28	3.07	可	×	10	不可	

10

20

30

40

【0034】

表2及び表3の結果からも明らかとなり、本発明に係るNo. 2, 3, 5, 8, 11,

50

13 - 15のものは、総合的に不足無い性能を示している。また、No. 20 - 22 (吹付角度40度)、No. 23 - 25 (運行速度18 cm / 秒)、ならびにNo. 26 - 28 (運行速度125 cm / 秒)では、膜厚の影響が強く現れ、膜厚が60 μmのNo. 25 (運行速度18 cm / 秒)を除き、総合評価は不可となった。また、その他のものは、表面粗さ、付着力および導電性のうち少なくとも一つは不十分であり、総合評価は不可となった。

【産業上の利用可能性】

【0035】

本発明は、橋梁や鋼材構造物等の建築・建設用鋼材等の鉄素材の防食・防錆を目的とした防食皮膜を形成する際に適用できるものである。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】粗面皮膜形成原理を示す模式図である。

【図2】本発明に係る処理を行った金属表面の層構造説明図である。

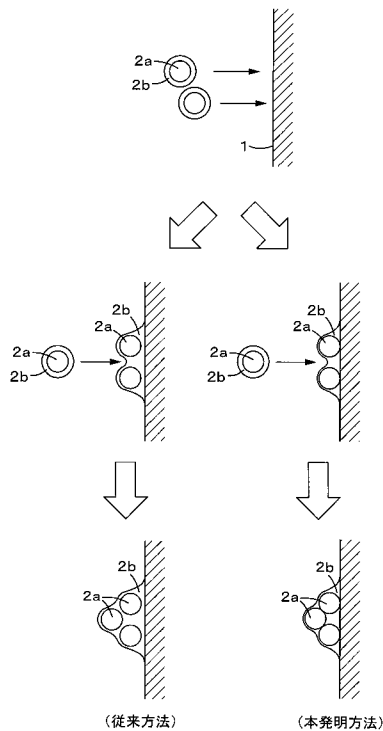
【図3】本発明に係る層構造の要部拡大説明図である。

【符号の説明】

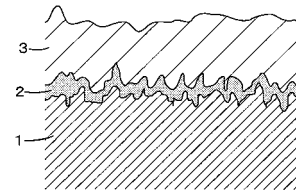
【0037】

1 ...鉄素材、2 ...粗面皮膜、2a ...導電性粒子、3 ...犠牲防食作用を有する溶射膜または塗膜。

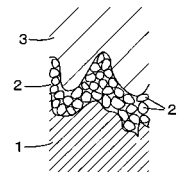
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09-003614(JP,A)
特開平02-026674(JP,A)
特公平02-054422(JP,B2)
商品カタログ,塗布型粗面形成剤 BLASNON プラスノン#21,日本,大日本塗料株式会社,1989年12月,プラスノン#21の機能、使用方法、使用上

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B05D 1/00-7/26