

塗料の艶消し剤用含水無定形シリカ

武 本 勝 雄*
 松 本 芳 明**
 村 山 浩**

Precipitated Amorphous Silica as Flatting Agent for Coating

Katsuo TAKEMOTO
 Yoshiaki MATSUMOTO
 Hiroshi MURAYAMA

Various kinds of precipitated amorphous hydrated silicas have been studied as flatting agent for coating, and modificanting their flatting efficiency has been made by grinding the silicas. The flatting efficiency of unground silica increases with decreasing particle size and increasing surface area. However, unground silica with BET specific surface area above 150 m²/g shows nearly constant value in efficiency. When this silica is finely ground so as to obtain a smaller particle size distribution, its flatting efficiency is much improved to such a level as Syloid 244 has, the latter being well known as a high grade of flatting agent. The micropowdered silica in varnish resin solid shows higher flatting efficiency when dispersed by low-shear agitations than by high-shear ones. Moreover, the silica increases viscosity of non-polar or weak polar solvents remarkably when dispersed in these solvents, giving the viscosity values similar to those attained by pyrogenic silica, i.e., Aerosil #200.

1. 緒 言

塗膜の艶消しは塗膜表面に存在する微粒子表面からの光の散乱によって起こるとされており、粒子表面の幾何形状、粒径、粒度分布、凝集体の分散性、沈降性などが艶消し剤性能を左右する重要な因子であることは古くから知られている。艶消し現象の解析が複雑であるために、艶消し性能が粒径に比例して増加すること¹⁾、分散性は構成粒子の表面エネルギーによって支配されていること²⁾、さらに艶消し性能および分散性が二次凝集粒子の微細構造と関係のあること³⁾などが報告されているにすぎない。しかしながら、艶消し剤としての含水ケイ酸はケイ酸ナトリウムを酸により分解する直接法、生成ゲルを機械粉碎する方法等によって古くから製造されており、製造に関する特許は多数見られる⁴⁾。一般に艶消し剤としては後者の方で製造された微粉含水ケイ酸の方

が前者の方法で製造された微粉含水ケイ酸よりも優れているとされている。前者の含水ケイ酸の方が後者の含水ケイ酸よりもコスト的に安価なことより、前者の方法で得られた含水ケイ酸の艶消し剤適応性を機械的微粉碎によって改良する試みが古くからなされていた⁵⁾⁶⁾。しかしながら、近年艶消し剤として要求される性質が単なる微粉碎によっては十分には賦与されず、製造条件を変えることにより賦与されるとの考え方から⁷⁾、微粉碎による艶消し剤の製造はほとんど行なわれていない。本報告では、先づ艶消し性能および分散性におよぼす粒径（粒度分布）、比表面積の影響を調べ、次で得られた結論に基づいて、ケイ酸ナトリウムを酸分解して製造した含水ケイ酸を機械的に微粉碎して得られた微粉碎シリカの艶消し剤としての評価および特徴について述べる。

* 樹脂開発室

** 化成品開発室

2. 実験

[1] 試料

実験に用いた含水ケイ酸（以下シリカと略記する）はケイ酸ナトリウムの酸分解により製造されたニップシール E（以下 N-E と略記する）、ニップシール N（以下 N-N と略記する）およびこれらのシリカを微粉碎して得た、ニップシール E220（以下 N-E 220 と略記する）、ニップシール N 300 A（以下 N-N 300 A と略記する）である。さらに、市販の艶消し剤サイロイド244（富士デヴィソン社製）、ミズカシル P526（水沢化学社製）を比較品として用いた。

[2] 粉体の物性測定

(1) 表面積の測定法

簡易型 BET 表面積測定器 MONOSORB MS-4 型（QUANTA CHROME 社製）を用いて、150°C で 30 分間加熱処理した後に窒素（29.9%）—ヘリウム混合ガスを使用して表面積を測定した。

(2) 粒度分布の測定法

光透過式粒度分布測定器 SKN-1000 型（セイシン企業社製）を用いて、23°C で分散媒に蒸留水を使用して粒度分布を測定した。粒径と重量累積分布率の関係から、重量累積分布率が 50% の場合の粒径を求め、平均粒径とした。

[3] 塗料および塗膜の物性測定

(1) ワニスの種類

塗料化に用いたワニスは

- ① 硝化綿クリヤーラッカー（セルバ #26：関西ペイント社製）
- ② アクリル樹脂ワニス（アクリック #2026：関西ペイント社製）
- ③ 焼付型メラミン樹脂ワニス（メラミ #1：日本油脂社製）

である。

(2) 塗料調製法

内容積 240 ml の広口瓶に所定量のシリカ、ワニスおよび必要に応じてシンナーを精秤し、高速羽形攪拌機 T.K. ラボミキサー M 型（特殊機化工業社製）あるいはペイントシェーカー（3 mmφ ガラスビーズ球を共存、東洋精機社製）を用いてシリカをワニスに分散させて塗料を調製した。

(3) 塗膜の作製法

常乾型塗料（(1)の①および②）の塗膜は両面磨き板ガラスに 4 ミルのドクターブレードを用いて塗布し、室温、空気中に 1 昼夜放置して作製した。一方、焼付型塗料の塗膜は塗布した塗膜を 130°C の焼付炉に 30 分間放置

して作製した。

(4) 粘度および最大粒子径の測定法

B L 型回転粘度計を用いて、23°C で、回転数 6 rpm の粘度を測定した。グラインドメーター（0~100 μ, 大佑機材社製）を用いて JIS K-5101 に準拠して塗料中のシリカの最大粒子径を測定した。

(5) 塗膜の光沢度の測定法および塗膜表面の顕微鏡写真の撮影法

光沢計 GM-3M（村上色採技術研究所製）を用いて JIS K 5400 に準拠して 60 度鏡面反射により塗膜の光沢度を求めた。ニコン光学顕微鏡 SUR-Ke III 型（日本光学社製）を用いて、倍率 200 倍で反射法により塗膜表面の顕微鏡写真を撮影した。

3. 結果および考察

[1] ニップシール E および N の艶消し性能

N-E と N-N の粒度分布をサイロイド244（以下 S244 と略記する）とミズカシル P 526（以下 MP 526 と略記する）と対比して Fig. 1 に示す。N-E, N-N の粒度分布は S 244, MP 526 の粒度分布よりも大粒径側にあ

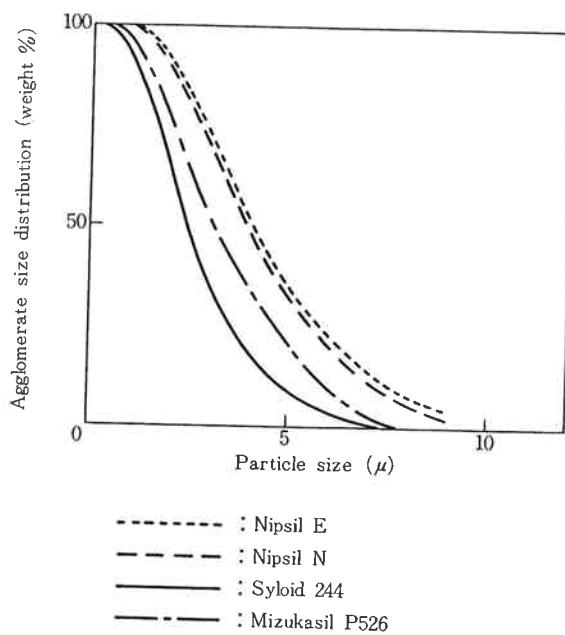


Fig. 1 Particle size distribution of Nipsil E and Nipsil N

り、N-E および N-N の粒径が S244, MP 526 よりも大きいことがわかる。

これらの粒度分布を有するシリカを含有するアクリル樹脂および硝化綿塗膜の光沢度を平均粒子径、BET 比表面積および最大粒子径（分散機：ペイントシェーカー）と合せて Table 1 に示す。平均粒子径が大きくかつ最

Table 1 Typical physical properties of Nipsil E, Nipsil N and flattening efficiency in acrylic and nitrocellulose resin solids

Flattening agent	Mean particle size (μ)	BET specific surface area (m^2/g)	Maximum particle size (μ)		Light reflection (60° Gloss)	
			Acrylic varnish*	NC lacquer**	Acrylic varnish	NC lacquer
Nipsil E	4.1	140	15	15	46.6	36.7
Nipsil N	4.0	200	20	22	40.6	35.0
Mizukasil P 526	3.1	150	9	10	35.2	29.4
Syloid 244	2.3	300	5	5	24.6	26.7

* Acrylic varnish containing with 1.1 wt% of flattening agent

** NC (nitrocellulose) lacquer containing with 1.1 wt% of flattening agent, flattening agent dispersed in lacquer by shaking with paint shaker for 4 minutes

大粒子径の大きい N-E および N-N を含有する塗膜の光沢度は平均粒径の小さい S 244 あるいは MP 526 を含有する塗膜の光沢度よりも大きくなつた。これらのシリカを含有する塗膜のうち、最も大きい BET 比表面積を有する S 244 を含有する塗膜の光沢度が N-E, N-N, MP 526 を含有する塗膜よりも小さくなることがわかつた。これらの事実は、平均粒径、BET 比表面積、最大粒子径などがシリカの艶消し性能と何らかの関係のあることを示唆している。

S 244 を分散機を用いてワニスに配合した場合の塗料中のシリカの最大粒子径は約 100μ であり、この塗膜の光沢度は著しく大きいことがわかつた。しかしながら、S 244 を分散機を用いて分散させた場合には、最大粒子径は 5μ 以下となり、塗膜の光沢度が小さくなつた。一方、N-E および N-N の最大粒子径は分散前後ではほとんど変化せず、これらのシリカを含有する塗膜の光沢度も分散前後においてほとんど変化しなかつた。N-E, N-N, MP 526 および S 244 をそれぞれ含有する硝化綿塗膜の表面の顕微鏡写真(Photo. 1~4)から、N-E および N-N の分散状態が S 244, MP 526 の場合と著しく異なつてゐることがわかる。この事実は、シリカの艶消し性能は塗料中でのシリカの分散性との間にも何らかの関係のあることを示している。

平均粒径(粒度分布)、BET 比表面積の異なるシリカを用いて、塗膜の光沢度および分散性によよぼす平均粒径、BET 比表面積の影響について検討した結果について次に述べる。

[2] 塗膜の光沢度によよぼす BET 比表面積および平均粒径の影響

塗膜の光沢度と BET 比表面積との関係を Fig. 2 に示す。塗膜の光沢度は BET 比表面積が $150 m^2/g$ 前後

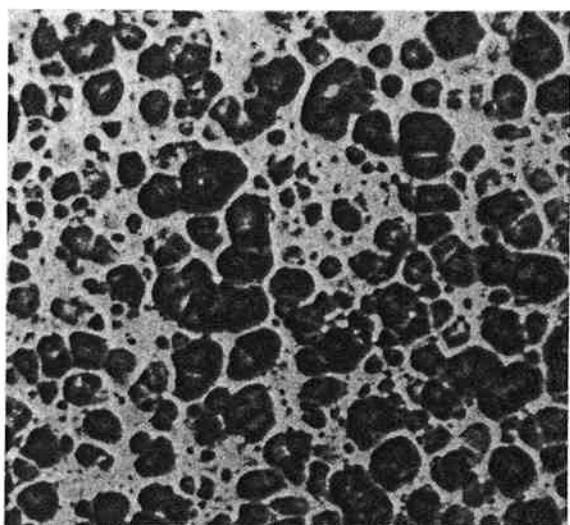


Photo. 1 Optical microscopic photograph of nitrocellulose resin solid with Nipsil E

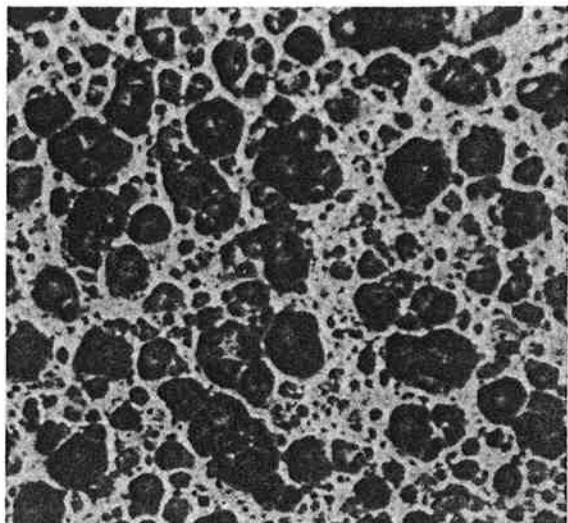


Photo. 2 Optical microscopic photograph of nitrocellulose resin solid with Nipsil N

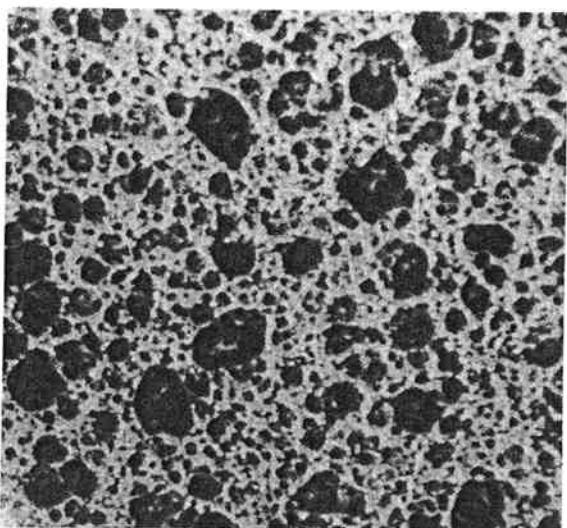


Photo. 3 Optical microscopic photograph of nitrocellulose resin solid with Mizukasil P526

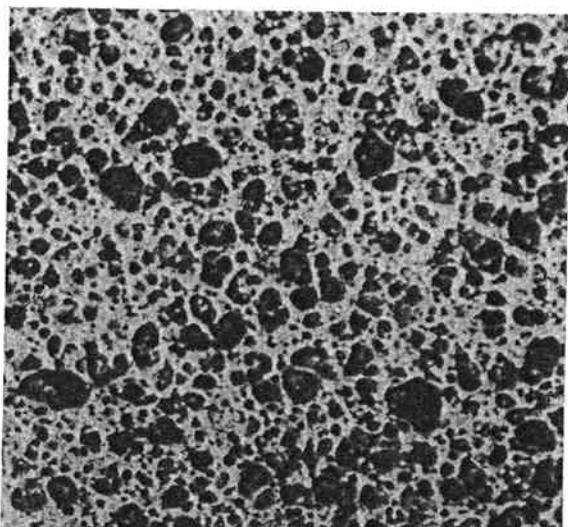
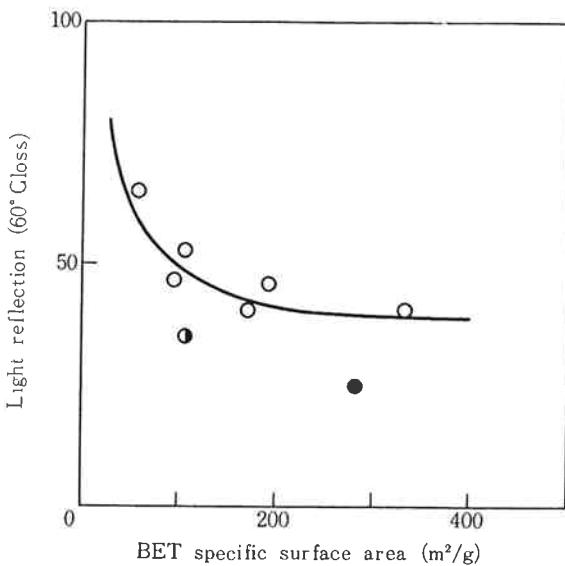


Photo. 4 Optical microscopic photograph of nitrocellulose resin solid with Syloid 244

までは比表面積の増加とともに急激に低下するが、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上ではほとんど一定であった。この結果から、BET 比表面積の小さいシリカの艶消し性能は比表面積を大きくすることによって高め得るが、比表面積の大きいシリカの艶消し性能は比表面積を大きくしても改良できないことがわかる。

塗膜の光沢度と平均粒径との関係を **Fig. 3** に示す。塗膜の光沢度は平均粒径の大きい程大きくなり、シリカの艶消し性能は平均粒径の小さい程大きいと言える。一般にシリカの粒度分布のパターンはいずれのシリカの場合においても類似しており (**Fig. 1** 参照)、平均粒径の小さいシリカの粒度分布は平均粒径の大きいシリカのそれよりも小粒径側に位置している。粒径が可視光線の波



Paint : Acrylic varnish containing with 1.1 wt% of flattening agent
Dispersion : Paint shaker for 4 minutes
Measurement of BET surface area : pre-heating at 110°C for 5 minutes

Fig. 2 Relation between light reflection (60° Gloss) and BET specific surface area

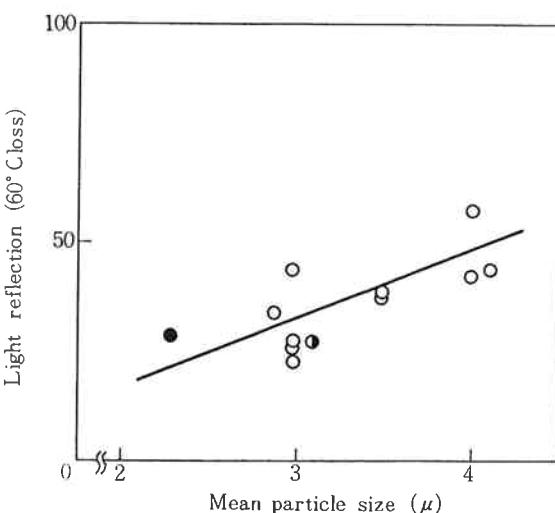


Fig. 3 Relation between light reflection (60° gloss) and mean particle size, flattening agent dispersed by paint shaker for 4 minutes in acrylic varnish (1.1 wt%)

長(0.3~0.7μ)よりも小さくなると、シリカは艶消し性を喪失するために、粒径は可視光線の波長よりも大きいことが必要である。平均粒径が小さくなると、粒径の小さい粒子の密度が相対的に増大することより、塗膜の光沢度は増加する。これらの事実から、シリカの艶消し性能は粒度分布と密接に関係しており、高い艶消し性能を有するシリカの粒度分布は可視光線の波長よりも小さい粒径をもつ粒子の密度が出来るだけ少なくて、平均粒径の小さいものが適当であると考えられる。

[3] 分散性によばず BET 比表面積および平均粒径の影響

BET 比表面積、平均粒径の異なるニップシールをアクリル樹脂ワニスにペイントシェーカーを用いて分散させたときの分散前後の最大粒子径の比と BET 比表面積および平均粒径との相関を調べたところ、最大粒子径の比は BET 比表面積および平均粒径に関係なくほぼ一定であった。この事実より、シリカの分散性は、BET 比表面積および平均粒径には、あまり影響を受けていないことがわかる。

S 244 および MP 526 の最大粒子径は分散によって著しく減少するにもかかわらず、N-E および N-N の最大粒子径は剪断力の強い分散機で分散させてもほとんど減少しなかった。分散性は凝集粒子を構成している二次粒子間の相互作用力に依存していることより、ニップシールの二次粒子間の凝集力が S 244 および MP 526 の場合よりも大きいものと考えられる。先に述べたように、分散性の大きいシリカの方が艶消し性能の高いことより、二次粒子間の相互作用が強くて、分散しにくいシリカに高い艶消し性能を賦与するためには、凝集粒子径ができるだけ小さくしておく必要があると考える。

3.2 および 3.3 で得られた結論に基づいて、BET 比表面積 150 m²/g 以上を有する N-E および N-N の艶消し性能を改良するために、微粉碎を行なった。以下に微粉碎によって得られた N-E 220 および N-N 300 A の

艶消し性能および特徴について述べる。

[4] 微粉碎ニップシールの N-E 220 および N-N 300 A の艶消し性能

N-E 220 および N-N 300 A の粒度分布を Fig. 4 に示す。N-E 220 および N-N 300 A の粒度分布は微粉碎前の N-E, N-N の粒度分布よりも小粒径側に移動している。N-E 220 は S 244 とほぼ同等の粒度分布を有し、N-N 300 A は MP 526 よりも小粒径分布を示した。N-E および N-N が微粉碎によって容易に小粒径化することがわかる。

これらの粒度分布を有する N-E 220 および N-N 300 A をアクリル樹脂ワニス、硝化綿クリヤーラッカーにペイントシェーカーを用いて分散させたときの塗膜の

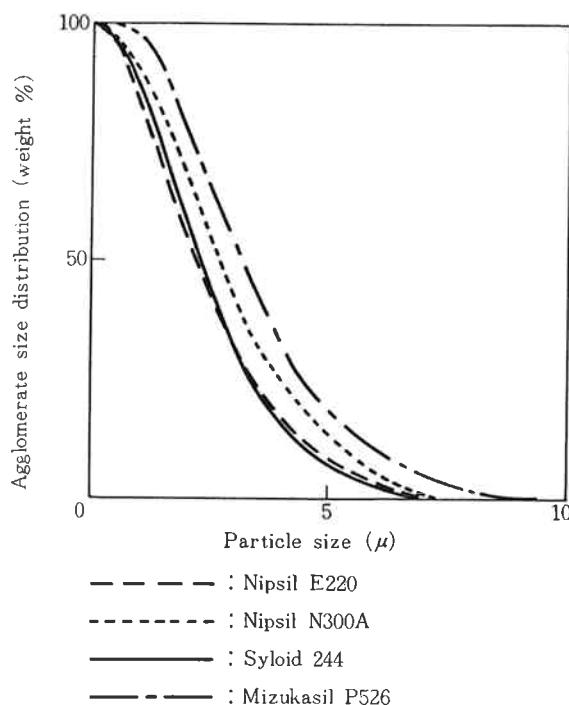


Fig. 4 Particle size distribution of micro-powdered Nipsils

Table 2 Typical physical properties of micro-powdered Nipsils (N-E 220, N-N 300 A) and flattening efficiency in acrylic and nitrocellulose resin solids

Flattening agent	Mean particle size (μ)	BET specific surface area (m ² /g)	Maximum particle size (μ)		Light reflection (60° Gloss)	
			Acrylic varnish	NC lacquer	Acrylic varnish	NC lacquer
Nipsil E 220	2.3	150	7	6	30.2	30.1
Nipsil N 300 A	2.8	200	7	8	38.7	28.9

Micro-powdered Nipsils were dispersed in varnish or lacquer by shaking with paint shaker for 4 minutes.

光沢度を BET 比表面積、平均粒径、最大粒子径とともに Table 2 に示す。いずれの微粉碎ニップシールとも、塗膜の光沢度は微粉碎前よりも小さくなつた。N-N 220 の平均粒径は S 244 とほぼ同等であり、N-N 300 A の平均粒径が MP 526 より小さいにもかかわらず、これらのシリカを含有する塗膜の光沢度が S 244 の場合よりも大きく、MP 526 の場合とほぼ同等となつた。一方、微粉碎ニップシールの最大粒子径が S 244 の最大粒子径よりも大きく、MP 526 の最大粒子径とほぼ同程度であることより、微粉碎ニップシールを含有する塗膜の光沢度が MP 526 の場合とほぼ同等になつたものと考えられる。粒度分布がほぼ同等であるにもかかわらず

、艶消性能が異なつてゐるのは、粒子表面の幾何形状、分散性などに違いがあるためであると考える。

N-E 220 を蒸留水にスパチュラで攪拌、高速羽形攪拌機で攪拌、ペイントシェーカーで振盪などの方法により分散した懸濁液中の N-E 220 の粒度分布を Fig. 5 に示す。微粉碎前の N-E の粒度分布は上記の分散方法によって著しく異なつたが、N-E 220 の場合には分散方法による粒度分布の違いは非常に小さいものであった。N-E 220 は分散機の剪断力の大小にかかわらずほぼ同一の粒径にまで分散し得る凝集粒子を有していることがわかる。

N-E 220 および N-N 300 A を焼付型メラミン樹脂ワニスに剪断力の異なる高速羽形攪拌機およびペイントシェーカーを用いて分散したときの塗膜の光沢度と塗膜中のシリカ濃度との関係を Fig. 6 に示す。いずれのシリカの場合にも、塗膜の光沢度は高剪断力のペイントシェーカーを用いて分散させた場合よりも、低剪断力の高速羽形攪拌機を用いて分散させた場合の方が小さくなつた。また、高速羽形攪拌機を用いて分散させたときには、塗膜の光沢度は攪拌の回転数および時間を変えてほとんど変化しなかつた。しかしながら、ペイントシェーカーを用いて分散させたときには、塗膜の光沢度は振盪時間およびガラスビーズ球の充填量の増加とともに増大した。微粉碎ニップシールの艶消し性能が高剪断力の分散によって低下するのは、粒子表面の幾何形状が高剪断力の分散によって破壊されるためではないかと考えられる。

これらの結果から、微粉碎ニップシールの艶消し性能を低下させないためには、低剪断力の分散機で分散させる方がよいと言える。

これまででは、分散機としてペイントシェーカーを用い

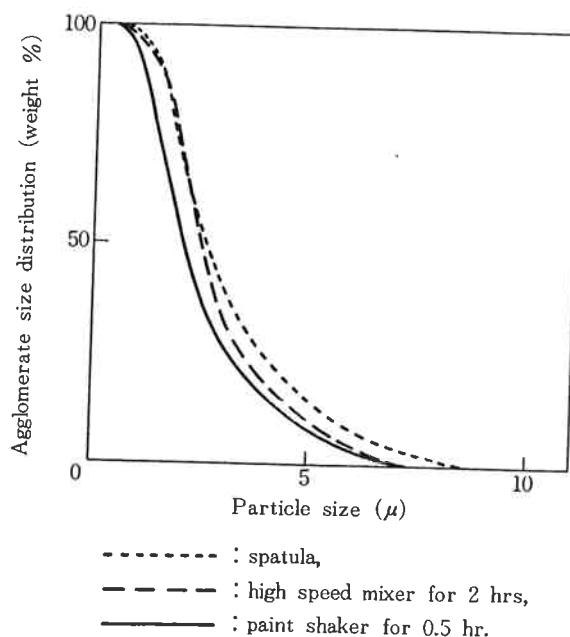


Fig. 5 Effect of dispersion method on particle size distribution of micro-powdered Nipsil E220 the flattening agent dispersing with

Table 3 Light reflection (60° Gloss) of various kinds of resin solids containing with micro-powdered Nipsil (N-E 220, N-N 300 A)

Flattening agent	Light reflection (60° Gloss)					
	Nitrocellulose lacquer		Acrylic varnish		Thermoset melamine varnish	
	Concentration in resin solid (%)					
	3.0	5.8	3.0	4.7	4.7	8.5
Nipsil E 220	48.1	22.2	41.2	25.7	61.2	20.6
Nipsil N 300 A	56.1	30.7	45.5	27.1	66.7	32.3
Mizukasil P 526	52.0	22.2	51.1	28.7	68.0	30.7
Sylloid 244	45.5	20.2	46.7	23.5	54.7	26.2

Flattening agents were dispersed in varnish or lacquer by stirring with high speed mixer (Labo-mixer Type M) at ca. 600 rpm for 20 minutes.

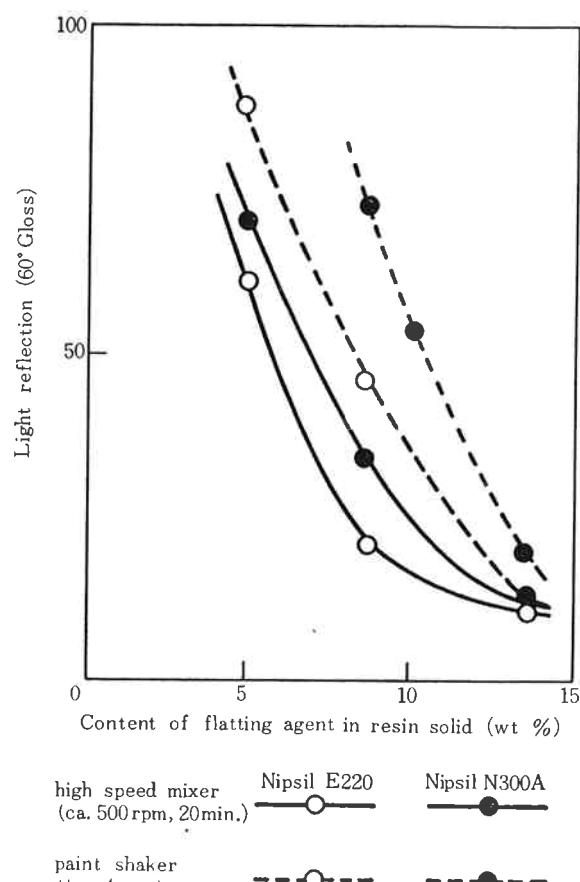


Fig. 6 Relation between light reflection (60° Gloss) and concentration of micro-powdered Nipsil in thermoset melamine resin solid, micro-powdered Nipsil dispersed by micro-powdered Nipsil

て分散させた場合の艶消し性能について述べてきたが、高速羽形攪拌機を用いて分散させた場合の艶消し性能について以下に述べる。

N-E 220 および N-N 300 A を高速羽形攪拌機を用いて硝化綿クリヤーラッカー、アクリル樹脂ワニスおよび焼付型メラミン樹脂ワニスに分散させたときの塗膜の光沢度を **Table 3** に示す。いずれの塗膜においても、N-E 220 を含有する塗膜の光沢度はペイントシェーカーを用いて分散した場合と異なって、S 244 の場合よりも若干高いが、MP 526 の場合よりも低くなった。一方 N-N 300 A の場合には、硝化綿の塗膜では MP 526 よりも若干劣るが、アクリル樹脂およびメラミン樹脂塗膜ではほぼ同等であることがわかった。これらの事実から、N-E 220 の艶消し性能は S 244 よりも若干劣るが MP 526 よりも良く、N-N 300 A の艶消し性能は MP 526 とほぼ同等であることがわかる。

N-E 220 および N-N 300 A を含有する硝化綿塗膜の表面の顕微鏡写真を **Photo. 5, 6** に示す。N-E 220 およ

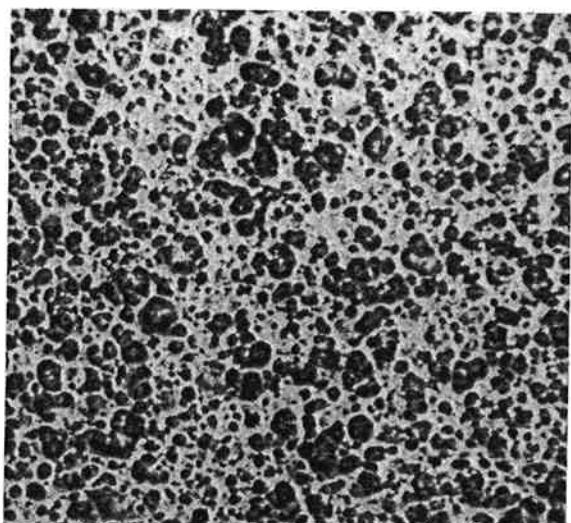


Photo. 5 Optical microscopic photograph of nitrocellulose resin solid with Nipsil E220

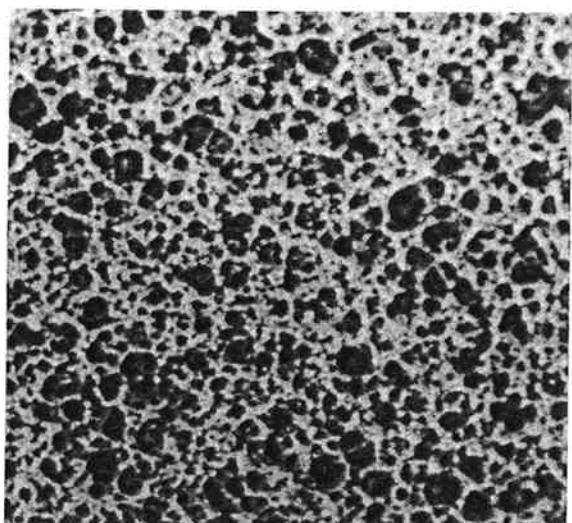


Photo. 6 Optical microscopic photograph of nitrocellulose resin solid with Nipsil N300A

び N-N 300 A の粒径および分散状態が微粉碎前の N-E および N-N に比較して著しく改良されていることがわかる (**Photo. 1, 2** 参照)。とくに、N-E 220 の分散状態は S 244 の場合に似ていることがわかった。

[5] 微粉碎ニップシールの特徴

シリカをワニスに分散させて艶消し剤として使用する場合には、シリカの沈降安定性、増粘性などの性質が非常に重要である。

N-E 220 および N-N 300 A を硝化綿クリヤーラッカーに高速羽形攪拌機を用いて分散させたときの、貯蔵時間と塗膜の光沢度との関係を **Fig. 7** に示す。塗膜の光沢度は塗料を所定時間放置後、攪拌せずに表面部分の塗料

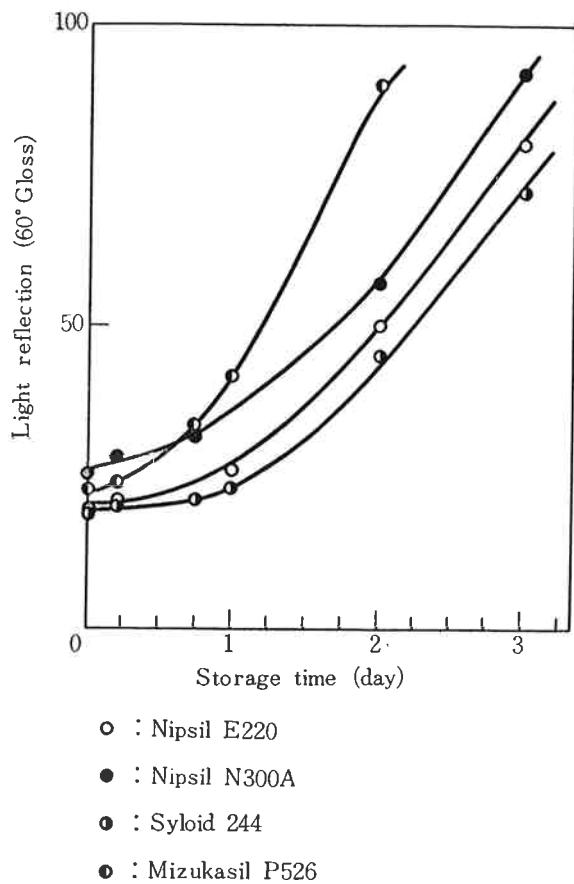


Fig. 7 Relation between light reflection (60° Gloss) and storage time, the flattening agent dispersed by high speed mixer (ca. 700 rpm) for 20 minutes in nitrocellulose lacquer (1.1 wt%)

の一部を採取して作製した塗膜について測定したものであり、貯蔵時間とともに大きくなつた。塗膜の光沢度の変化はシリカの沈降に関係していることより、N-E 220 および N-N 300 A の沈降速度は S 244 の沈降速度よりも大きく、MP 526 よりも小さいことがわかる。微粉碎前の N-E および N-N の沈降速度がいずれも MP 526 の沈降速度よりも大きかつたことから、N-E および N-N の沈降安定性が微粉碎によって著しく改良されたものと考えられる。この事実から、N-E, N-N の沈降安定性もまた微粉碎によって著しく改良されることがわかる。

微粉碎シリカを含有する塗料を一週間以上放置すると、塗料中のシリカは完全に沈降する。シリカが完全に沈降した塗料をさらに10日間放置した後、スパチュラで攪拌して再分散したときの塗膜の光沢度は塗料調製直後の光沢度とほぼ同等であった。N-E 220 および N-N 300 A の沈降状態は塗料の充填剤として不適当なアグリゲーション状態ではなくて、塗料適性の良いフロキュレーション状態であると考える。

一般にシリカを塗料に添加して使用する場合、増粘を

目的とするものと、増粘させないものとがある。艶消し剤として使用する場合には、一般に増粘させずに使用する場合が多い。シリカの増粘作用は粒度分布、吸油量、比表面積などと関係のあることは知られている。N-E 220 の粒径は微粉碎によって N-E よりも小さくなっているが、吸油量および比表面積は微粉碎前と変わらないことより、N-E 220 の増粘作用は微粉碎前の N-E の増粘作用とほとんど変わらなかった。N-E 220 の粒度分布は S 244 の場合とほぼ同一であるが、比表面積が S 244 の場合より小さいことより、N-E 220 の増粘作用は S 244 の場合よりも小さいことがわかった。これらの事実から、N-E 220 は粘度の上昇を嫌う用途、例えば艶消し剤用途に適していると考えられる。

一方、N-N 300 A の粒径は N-E 220 よりも大きいにもかかわらず、比表面積が大きいことより、N-N 300 A の増粘性は N-E 220 よりも大きいことがわかった。N-N 300 A を極性の大きい酢酸エチル、酢酸エチレングリコールおよび極性の小さいトルエン、アマニ油に分散させた場合の粘度と添加量との関係を乾式法シリカのエロジル #200 (日本エロジル社製) と対比して、それぞれ Fig. 8, 9 に示す。極性の大きい酢酸エチル、酢酸エチレングリコールに添加した場合には、N-N 300 A の増

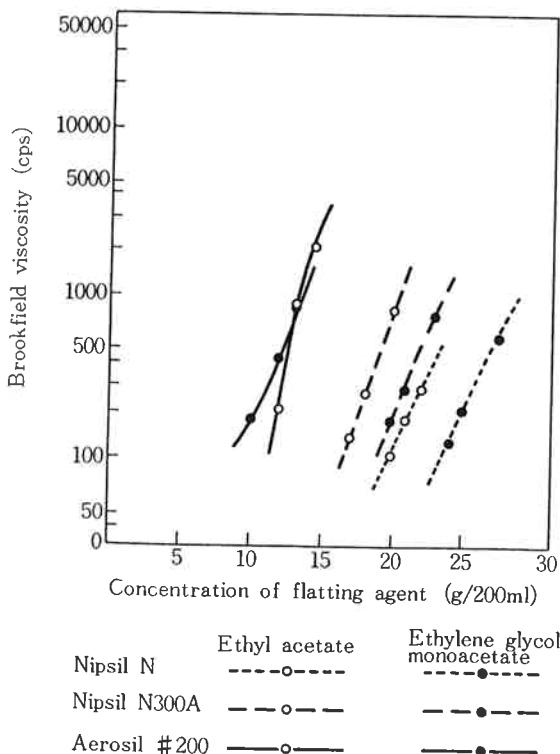


Fig. 8 Relation between Brookfield viscosity and concentration of flattening agent in ethyl acetate and ethylene glycol mono-acetate, the flattening agent dispersed by stirring with glass rod

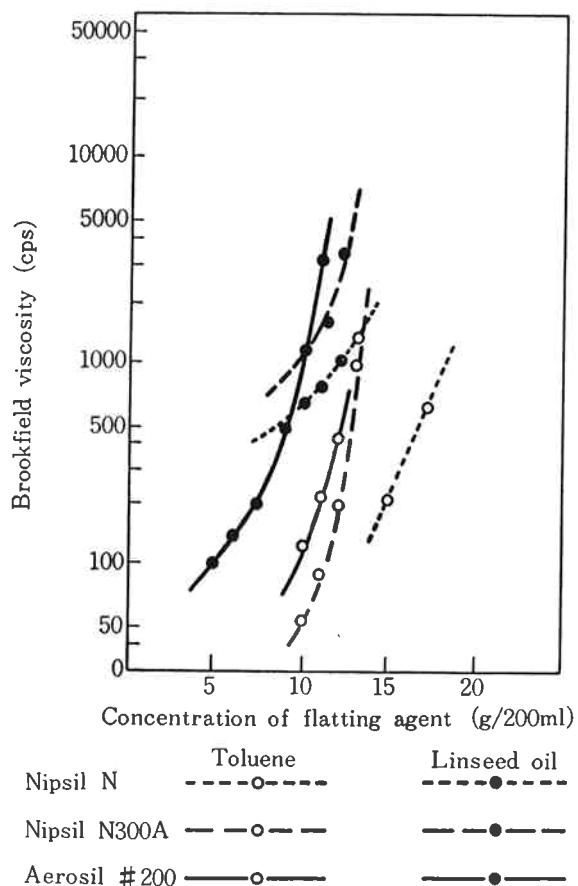


Fig. 9 Relation between Brookfield viscosity and concentration of flattening agent in toluene and linseed oil, flattening agent dispersed by stirring with glass rod

粘効果は微粉碎前の N-N よりも大きくなるが、アエロジル#200よりも著しく小さかった。一方、弱極性のトルエン、アマニ油に添加した場合には、N-N 300 A の増粘効果は N-N より著しく大きくなり、アエロジル#200とほぼ同等であった。四塩化炭素、流動パラフィンに添加した場合にもトルエン、アマニ油に添加した場合と同様

に著しい増粘効果を示した。

これらの事実から、比表面積の小さいシリカは微粉碎して粒径を小さくしても増粘効果を示さないが、比表面積の大きいシリカは微粉碎によって粒径を小さくすることによって著しく増粘効果を賦与されると結論できる。

4. まとめ

含水無定形シリカの艶消し性能は粒径、粒度分布に著しく依存しており、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の BET 比表面積を有してはいるが、粒径が大きいために艶消し性能の低いシリカは二次加工による微粉碎によって艶消し性能の高いシリカに容易に改質し得ることがわかった。さらに、微粉碎することによって、沈降安定性が改良され、かつ比表面積の大きいシリカに対しては、増粘性が著しく賦与されることもわかった。

本研究は日本シリカ工業株式会社からの受託研究契約に基づいて昭和52年10月から昭和54年3月までに実施したものである。本研究に御援助、御協力を賜り、本研究の発表を承諾された同社に対し、謝意を表するものである。

文 献

- 1) P. Feig; *Farbe Lack*, **74**, 877 (1968).
- 2) F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
- 3) 坂口雅一、平林孝蔵、笠原博信; “塗装の技術”, **10**, (3), 4 (1975).
- 4) 久保輝一郎編; 新しい工業材料の化学—工業用粉体材料、金原出版(株), 119(1966).
- 5) P. Feig; *Paint Manuf.*, **37**, (5), 35 (1967).
- 6) “特開昭53—50093”.
- 7) “特開昭53—50095”.