フッ素ポリマーを分散安定剤とする 非水ポリマーディスパーション

奴 間 伸 茂*

1. は じ め に

溶剤可溶型フッ素ポリマーを分散安定剤として用い、サブミクロンオーダーのアクリルポリマー微粒子を有機溶剤中に安定に分散させた非水ポリマーディスパーション^{1~8)}の特徴と応用について述べる。

非水ポリマーディスパーション(Non-Aqueous Polymer Dispersion: 以下 NAD と略記する)に関しては Barret 等の成書⁹⁾をはじめ多くの文献^{10~11)}、特許^{12~19)}が提出されている。すでに自動車塗料、建築用塗料の分野では、アルミ顔料の配向コントロール、クリアー塗料のたれ落ち抵抗性の付与、耐候性向上を目的として、主としてアクリルポリマーを分散安定剤とする NAD が多量に使用されている²⁰⁾。常温乾燥塗料分野では、酸化硬化型アルキドポリマーを分散安定剤とする NAD が開発され、塗膜の乾燥性、機械的性質の向上、塗り重ね時の縮み現象防止に効果のあることが報告されている²¹⁾。

溶剤可溶型フッ素ポリマーについては、山辺、小島、宗像らから文献^{22~24)}、特許²⁵⁾が提出されている。これは、旭硝子(株)により開発され昭和58年に商品化された、フルオロエチレン/ビニルエーテル共重合体(Fluoroethylene/vinyl ether copolymer: 以下 FEVE と略記する)である。水酸基をもつ FEVE をポリイソシアナート、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂等の架橋剤で硬化させた塗膜は、従来のアクリルポリオール硬化塗膜に比べ、耐候性、耐酸性に優れていることが確認されている。

また FEVE 以外にも各社で溶剤可溶型フッ素ポリマーが開発されており^{26~29)}いずれも耐候性

に優れている点を特徴としている。

今回、FEVE を分散安定剤とする NAD(以下 FEVERAD と略記する: FEVE Reinforced with Acrylic Dispersion)を開発・商品化した背景には塗料に要求される性能の絶えざる高度化、多様化がある。例えば高耐候性だけではなく鏡面仕上げのような高級感あふれる外観を与える塗料、最近問題視されるようになった酸性雨におかされず、かつ、人手不足の世情を反映して熟練塗装技能者でなくとも高品位な仕上がりが得られる塗料に対するニーズ等が挙げられる。もちろん、このような要求を満たすために塗膜の機械的特性をはじめとする他の諸性能を犠牲にすることは許されない。

このような達成困難な課題をポリマーの面から克服していくには従来用いられているポリマーの改良、複合化だけでは限界がある。従来型ポリマーの限界を超えた新規ポリマーの開発、利用が不可欠となってくる。

このような状況のもと筆者らは従来型ポリマーの耐候性、耐酸性等の耐化学薬品性の限界を超えるポリマーとして FEVE に着目し、更に機械的特性、レオロジー的特性等の制御をできる限り自由に行えるよう従来型ポリマーとしてアクリルポ

* 関西ペイント株式会社技術研究所(〒254 神奈川県平塚市東八幡 4-17-1)第1部課長。昭和47年、東京大学理学部化学科卒業。48年、関西ペイント株式会社入社、アクリルポリマー、各種複合系ポリマーの開発に従事。〈趣味〉ウォーキング、ゴルフ

表1 FEVERAD の合成に使用した FEVE の例

グレード	フッ素含有量 (WT.%)	水酸基価 mgKOH/g-ポリマー	酸 価 mgKOH/g-ポリマー	平均分子量* MN MW		ガラス転移点 (°C)
#200	27	52	0	19000	49000	38
#400	27	47	5	21000	95000	38
#4006	27	100	5	11000	29000	38

* GPC 測定による

図1 FEVE/アクリルポリマー複合塗膜概念図

図2 FEVE の化学構式概念図

R:アルキル基, シクロアルキル基, ヒドロキシアルキル基, カルボキシアルキル基

リマーを選び両者の複合化を目指した。

複合化にあたり、塗膜のマイクロ構造が図1の概念図のような姿になることを目指した。基本的な考え方を以下にまとめる。

- ① FEVE の最大の特徴である、耐候性・耐化学薬品性等を損なうことなく最大限発揮させるため塗膜の連続相(海相)はFEVEとする。必然的に表面層もFEVEとなる。
- ② アクリルポリマーには、機械的特性を補強し、かつレオロジー特性をより広い範囲で制御可能とする役割をもたせることにしたが、上記①を実現するためアクリルポリマーを分散相(島相)とする。分散相であるアクリルポリマーの機械的特性^{20),30)}、レオロジー的特性¹¹⁾に及ぼす効果については従来のNADの知見から充分期待できる。

- ③ 塗料の貯蔵安定性、塗面の高仕上り性、クリヤーフィルムの透明性の観点から、安定な不均一系であり、かつ粒径の制御が自在にできることが必須である。そこで、これらの条件を満たす最適の手法としてNADの合成手法を用いることとする。

これにより分散相を形成するアクリルポリマーを高分子量あるいは架橋構造をもつものとしてもディスパーションの粘度を高めることなく塗料のハイソリッド化にも有利となる¹¹⁾。

以上の考え方に基づいて開発、実用化することができたFEVERADについて以下述べる。

表2 FEVERAD 合成配合例

原 材 料	重量部	
FEVE#400(60%)	108	I
酢酸エチル	8	
ヘプタン	102	
アクリルモノマー混合物	100	II
重合開始剤	1.5	
酢酸エチル	11	III
重合開始剤	0.15	

分散安定剤/分散粒子ポリマー(アクリルポリマー)
:40/60 固型分重量比
分散安定剤のSP:8.80
アクリルポリマーのSP:9.84
分散媒のSP:8.10
平均粒子径:0.8 micrometer

2. FEVERAD の合成

2.1 合成の概要

表1に今回FEVERADの合成に使用したFEVE(旭硝子[®]製)の代表例を、図2にFEVEの構式を示す。

表2にはFEVERADの合成配合例を示す。反応容器にIを仕込み、一定温度まで昇温後、IIを一定時間で供給、残存モノマーをIIIで重合させる。詳細は特許⁵⁾にゆずるが、分散安定剤ポリマー、粒子を形成するアクリルポリマー、分散媒の

図3 FEVEのグラフトサイト量とFEVERADの平均粒子径(動的光散乱法に基づくコールターN4(コールター社製)により測定)

溶解性パラメーター(SP)の設定が重要となる。表2の例においては、反応温度(80~90°C)でSP=8.80の分散安定剤は、SP=8.10の分散媒に溶解する。アクリルモノマー(及び重合開始剤)は、この分散媒に溶解するが、これらモノマーが重合したSP=9.84のアクリルポリマーは溶解しない。

2.2 粒子径の制御

表2の例では、分散安定剤ポリマーと分散アクリルポリマー粒子とは物理的親和力により結合している。粒子径は分散安定剤ポリマーの割合を増加させることにより、更に小さなものとする事が可能である。しかしながら、粒径制御に最も有効な手段は、分散安定剤ポリマーとアクリルポリマーとのグラフト化の程度の調整である。

図3に表2の例のFEVEに導入した重合性二重結含量と、得られたFEVERADの平均粒子径の関係を示した。グラフトサイトの増加とともに平均粒子径は小さくなっていくことがわかる。ただし図3の例では、重合性二重結含量が0.2 mol./mol. polymerを超えるとFEVERADの粘度は上昇し、やがてゲル化にいたる。これは、FEVE 1分子中に複数の重合性二重結合が入る確率が高くなるためである。

図4 FEVEの重合性二重結合の導入

図5 FEVERAD 生成概念図

重合性二重結合の導入法は種々の方法があるが、図4にその一例を示す。

なお、図3から分散媒のSPと平均粒子径の関

係もわかる。重合性二重結合量 $0.12 \text{ mol./mol. polymer}$ の点で、 $SP=8.15$ の分散媒を用いた方が、 $SP=8.08$ の分散媒を用いたものより小さな平均粒子径のものが得られる。これは $SP=8.15$ の分散媒中においてFEVEが分散安定剤ポリマーとしてより有効に働くためである。すなわち、FEVEがより良く溶解され、より厚い立体反発層を形成するためである。SPが8以下になるとFEVE自体が十分に溶解しないため、立体反発層が薄くなり粗大粒子の発生が見られるようになる。逆にSPが9以上になるとアクリルポリマーの膨潤が起こり、FEVERADの増粘、プリン化につながる。

図5にFEVERAD生成の概念図を掲げる。

3. FEVERAD の特性

3.1 FEVERAD のミクロ構造

図6にディスパージョン状態の粒径分布(コールターN4にて測定)及びポリイソシアナート架橋剤で硬化させたフィルムの透過型電顕(TEM)写真を示す。比較に掲げた従来型のアクリルポリマーを分散安定剤とするNADに比べ、粒径分布がより狭いことがわかる。

図7には小粒径タイプ(平均粒子径 $0.05 \mu\text{m}$ 級)のFEVERADの硬化フィルムのTEM写真を示す。比較のアクリルポリマーを分散安定剤とするNADは、同一条件で合成されたものであり、分散安定剤ポリマーのSP、平均分子量等は同程度

図6 FEVERAD とアクリルポリマーを分散安定剤とする NAD のミクロ構造の比較

*: コールター N4 による

図7 小粒径タイプ NAD の TEM 写真

—アクリルポリマーを分散安定剤とする NAD との比較

図8 FEVERAD の凍結状態の SEM 写真

図9 FEVERAD 硬化フィルム破断面の SEM 写真

に設定したものである。FEVERAD の粒子のほうが真球に近いものであることがわかる。

この点に関しては、静的光散乱測定の結果得られた慣性自乗半径の比較から、FEVE のほうが同程度の SP、平均分子量、 T_g 点を持つアクリルポリマーに比べ、より厚い立体反発層を持つこと、更に FEVE とアクリルポリマーの表面エネルギーの差(図10)から FEVE のほうが分散安定剤としてはより有効に働くためと推察している。

図8には FEVERAD の凍結状態の SEM 写真を、図9には、FEVERAD をポリイソシアナート架橋剤で硬化させて得られたフィルムの破断面の SEM 写真を示す。ディスパージョン状態にお

ける分散粒子が硬化フィルムにおいてもそのまま粒子状になっているのがよくわかる。TEM 写真では、試料フィルムの超薄切片—本報の TEM 写真の場合 $400 \text{ \AA}$ ($0.04 \mu\text{m}$) 程度—を観察するため、分散粒子のどの部分が切断されているか実際にはわからない。(それでも図6では FEVERAD 硬化フィルム中の粒径はそろっているように見えるが)一方、硬化フィルムの破断面の SEM 写真で

図10 FEVERAD 塗膜と FEVE/アクリルポリマーブレンド塗膜上の水、パラフィン接触角の比較
FEVERAD：分散安定剤；FEVE #200分散安定剤/分散粒子ポリマー=40/60, 50/50, 75/25(固型分重量比)，分散粒子ポリマーのガラス転移点=52℃
アクリルポリマー：水酸基価=82，ガラス転移点=63℃，重量平均分子量=16000

は各粒子の全体像が観察できる．図9からもFEVERADの分散粒子径はよくそろっていることが直観できる．

なお，FEVERAD 硬化フィルムのモルホロジーに関しては，静的光散乱による解析も行っている．分散相を真球と仮定したデバイプロットによる解析の結果得られた平均粒径はTEM 写真から得られた平均粒径と非常に良く一致していることがわかっている³¹⁾．

3.2 FEVERAD 塗膜の表面の性質

図10に，FEVERAD より得られた乾燥塗膜と，FEVE/アクリルポリマーブレンド系より得られ

表3 FEVERAD, FEVE 硬化フィルム*の帯電特性

	FEVERAD		FEVE	
電荷の正負	+	-	+	-
帯電量(KV)	1.10	1.55	1.75	2.25
半減期(min)	1.1	1.5	85	80

相対湿度：60％．温度：20℃
印加電圧：8.0 KV(5 min)
プローブと試験の距離：20.0 mm
* ポリイソシアナート架橋剤により硬化したフィルム
FEVERAD：分散安定剤：FEVE#200,分散安定剤/アクリルポリマー=40/60(固型分重量比)
FEVE：#200/#400=80/20(固型分重量比)

た乾燥塗膜上の水及び流動パラフィンの接触角を観察した結果を示す．横軸はFEVERADの場合は分散アクリルポリマー粒子の含有量であり，ブレンド系の場合はアクリルポリマーの含有量である．

FEVERAD より得られた塗膜の接触角は，いずれの場合も，分散安定剤として用いたFEVE乾燥塗膜の接触角と同様の値を示した．一方，ブレンド系では，FEVE 単独塗膜とアクリルポリマー単独塗膜の接触角の中間の値を示した．

このことからFEVERADの連続相，したがって，乾燥塗膜の表面層は，設計当初に意図したようにFEVEからなることがわかる．

この点に関しては，FEVERADを超遠心分離機にかけて(50000回転×1時間)得られた上澄液のIR分析からも裏付けられている³¹⁾．

3.3 FEVERAD フィルムの帯電特性

表3に，フィルムに8.0 kVの高電圧を印加した場合の帯電圧と，その半減期について測定結果を示した．測定は図11に示す帯電電荷減衰度測定器スタティックオネストメーター(シンド静電気(株)製)を用いた．測定雰囲気は，20℃，相対湿度60％．印加プローブと試料フィルムの間隔は20 mm，印加時間は5分間であった．

FEVERAD から得られた硬化フィルムは，分散安定剤に用いたFEVEから得られた硬化フィルムに比べ，帯電しにくく，しかも半減期が非常に短いことがわかる．アクリルポリマーから得られる硬化フィルムはFEVEと同様の傾向をとることから，FEVERAD 硬化塗膜特有のマイクロ構造に起因するものと推察している．

図11 エレクトロスタティックオネストメーター概念図(ターンテーブル式)

図12 FEVERAD 硬化フィルムの水蒸気透過係数
*ポリイソシアナート架橋剤により硬化

図13 酸素透過係数比較

試料：ポリイソシアナート架橋剤による硬化フィルム

FEVERAD：分散安定剤；FEVE #200分散安定剤/分散粒子ポリマー=40/60(固型分重量比)，分散粒子ポリマーガラス転移点=52°C

FEVE: #200/#400=80/20(固型分重量比)

アクリルポリマー：水酸基価=82，ガラス転移点=63°C，重量平均分子量=16000

3.4 FEVERAD フィルムのガス透過性

図12に FEVERAD 硬化フィルムの水蒸気透過係数が，アクリルポリマー粒子分の増加とともに大きくなっていく様子を示した．アクリルポリマー粒子分50 wt.%程度迄は，緩やかに上昇していくが，60 wt.%程度から急激に上昇する．これは，TEM 写真からもわかるように，比較的透過係数の大きいアクリルポリマー粒子が，かなり接近してくるためと考えられる．

アクリルポリマー粒子分50 wt.%のところで，同一アクリル含有量の，FEVE/アクリルポリマーブレンド系，グラフト系と比較すると FEVERAD 硬化塗膜のほうが水蒸気透過係数はより FEVE に近いことがわかる．これは FEVERAD の連続相が FEVE よりなることに起因する．

図13では，FEVERAD 硬化フィルムの酸素透過係数を FEVE，アクリルポリマーおのの硬化フィルムと比べた結果を示す．FEVERAD は他2者の中間の値を示している．

4. FEVERAD の応用

4.1 機械的特性的補強

一般に硬く、伸び率の小さい硬い硬化塗膜を与える系に NAD を配合することにより、伸び率、剛性率ともに増加させることができ、一方破断抗張力が小さく柔らかい、ひ弱な塗膜を与える系に NAD を配合すると、破断抗張力、伸び率、剛性率ともに増大して、強靱な塗膜に改良されることが報告されている^{(20), (32), (33)}。

図14で、FEVERAD から得られた硬化塗膜の

図14 硬化塗膜の引張り特性比較

試料：ポリイソシアナート架橋剤による硬化フィルム(図13に同じ)

図15 硬化塗膜の表面硬度比較

試料：ポリイソシアナート架橋剤による硬化フィルム(図13に同じ)

破断抗張力と伸び率を、FEVE、アクリルポリマーから得られた硬化塗膜の値と比較した。

この実験に用いた FEVE 硬化塗膜はよく伸びるが破断抗張力の小さいものであった。これを図中のアクリルポリマー硬化塗膜と同程度の破断抗張力とするために、FEVERAD の設計を行った例であるが、粒子のアクリルポリマー T_g を 52°C 、アクリルポリマー粒子含有量 60 wt.% とすることで、破断抗張力、伸び率ともアクリルポリマー硬化塗膜の値を上回るものが得られた。同時に表面硬度も大幅に向上させることができた(図15)。

この FEVERAD 硬化塗膜の引張試験による破断箇所の TEM 写真を図16に示す。アクリルポリマー粒子の変形が観察されるが、このような変形による外部からのエネルギー吸収も機械的特性向上に一役かっているものと考えている。

4.2 紫外線透過率の制御

通常 FEVERAD は、粒径及び、連続相と分散相の屈折率差を調節することにより透明性を制御している。図17は FEVE 乾燥フィルム(90%以上か以下か)で判定一に及ぼす、FEVERAD の平均粒径と分散安定剤である FEVE と粒子アクリルポリマーの屈折率差の影響を図示したものである。

一般に透明フィルムを得るためには、平均粒径は $0.3\ \mu\text{m}$ 以下、屈折率差は 0.03 以下となるよ

図16 引張り試験、破断箇所の TEM 写真

図17 FEVERAD フィルムの透明性と平均粒子径、粒子-連続相屈折率差の関係

試料フィルムの膜厚： $50 \pm 5 \mu\text{m}$

Δn : 分散粒子ポリマーの屈折率-FEVE の屈折率

図18 硬化塗膜の紫外線透過率

試料：ポリイソシアナート架橋剤による硬化フィルム(図13に同じ)

う設計している。

一方、図18より紫外領域の光線に対しては FEVE フィルム ($50 \mu\text{m}$ 厚) は、 300 nm の光線の

図19 FEVERAD フィルムが素地を保護する効果
 Δb : 黄変の尺度 (SM カラーコンピュータ (スガ試験機株) にて測定)

試料：ポリイソシアナート架橋剤による硬化フィルム，膜厚 $50 \mu\text{m}$

△：クリアーコートなし，◇：FEVE，▲：ブレンド系 (アクリルポリマー=50 wt%)，●：FEVERAD (分散粒子含有量=25 wt%)，○：FEVERAD (分散粒子含有量=50 wt%)，◆：アクリルポリマー

70%程度を透過させるが，FEVERAD フィルム ($50 \mu\text{m}$ 厚) では同じ厚さのアクリルポリマーフィルム並の50%程度しか通さないことがわかる。

これを実用的見地から評価した結果を図19に示す。ニトロセルロース/アクリル系塗料 (白エナメル) は紫外線にさらされることにより黄変しやすい。そのものの塗膜は殺菌灯照射100時間で $\Delta b=4$ 程度の黄変を示す。これに膜厚 $50 \mu\text{m}$ となるように各種透明塗料を塗装し同一条件で殺菌灯照射を行った。FEVE 単独では Δb は半分程度となるものの確実に黄変した。一方 FEVERAD では、アクリル粒子分が50 wt.%の場合、アクリルポリマー単独系同様 $\Delta b \div 0$ であり殆んど黄変が認められなかった。ちなみに FEVERAD とアクリルポリマー含有量を同一にした FEVE/アクリルポリマーブレンド系では Δb は1近くなり黄変が認められた。アクリルポリマーが粒子として存在することが、紫外線の透過を一層抑制し、素地を保護する効果を発揮している^{20), 34)}。

4.3 耐汚染性の向上

耐汚染性の評価については、汚染の原因となる物質、気象条件、汚染の受け方一流雨水によるものか、或は軒下の汚れか etc. 等により結果が大きく左右される場合がある。図20は、図21のような促進汚染試験機を用いて、FEVERADとFEVE 各硬化塗膜の汚染性を比較したものである。エロージョン処理とは、汚染物質(カーボン、

図20 塗膜表面汚染性の比較
汚染物質：カーボン、クレイ、コットン
試料：ポリイソシアナート架橋剤による硬化フィルム(図13に同じ)

図21 促進汚染試験機
試験片は汚染物質とともに密閉された筒内にセットされ、一定時間回転運動を受ける。

粘土、木綿繊維系)にガラスビーズを加えたものであり加熱処理とは促進汚染試験後、試験片を70℃で1時間熱処理した後、汚染物質をエアブローで除き色差 ΔE を測定したものである。いずれの条件でもFEVEよりもFEVERADのほうが汚染されにくいことを示している。この傾向は東京都太田区南六郷における1年間の実際曝露試験の結果ともよく一致している。静電気の帯電性(表3)、表面硬度(図15)等の影響が考えられるが更に原因究明中である。

4.4 塗装作業性の向上

表4にFEVERAD、FEVE各塗料の粘度特性を示す。市場では、FEVERAD塗料(建築上塗り用として“アレスフロン・シリーズ”として上市)は、ローラー、ハケによる塗装作業性が良く、塗装後タレ難いという評価を受けている。FEVERAD塗料では、降伏応力がより大きくタレ難いことを表わしており、残留粘度がより低いことはローラー、ハケの塗装時の軽さを表わして

表4 粘度特性

	降伏応力	残留粘度
FEVERAD 塗料	39 dyne/cm ²	6 poise
FEVE 塗料	9 dyne/cm ²	33 poise

Cone & Plate 型粘土計(30 rpm, sweeptime 30秒)

図22 促進耐候性試験結果
試料：ポリイソシアナート架橋剤による硬化フィルム(図13に同じ)
○：FEVERAD, ◇：FEVE, △：FEVE/アクリルポリマーブレンド系(50/50), ●：アクリルポリマー

図23 屋外耐候性試験結果(沖縄)
試料は、図22に同じ

いるといえる。

このように NAD 型とすることで粘度特性調節の幅が広くなり、より広い用途に展開可能となる。

5. ま と め

以上、FEVERAD の特性、実用的な優位性の一端を紹介した。もちろん、図22、図23に示すように、FEVE 本来の耐候性は維持しており、更に酸性雨に対する抵抗性も FEVE の高いレベルを維持していることが確認されている。

今後は、高性能だけではなく高度な機能を発揮するような FEVERAD の開発へ進みたいと考えている。

本稿が関連業務、研究に携わる方々にとって参考になれば幸いである。

引 用 文 献

- 1) Sasaki, Y., Numa, N., Hirata, N.: *3rd Chemical Congress of North America, the Division of Fluorine Chemistry Meeting* (1988, 195th ACS)
- 2) 奴間伸茂, 平田信人: 1988年度色材研究発表会要旨集, p. 78 (1988)
- 3) Numa, N., Hirata, N.: *Proceedings of XXth Congress of FATIPEC (Fédération d'Association de Techniciens des Industries des Peintures, Vernis, Emaux et Encres d'Imprimerie de l'Europe Continentale)*, p. 473 (1990)

- 4) 奴間伸茂, 平田信人: 高分子学会予稿集, 39-11, 4184 (1990)
- 5) 関西ペイント: 特開昭62-25103
- 6) 関西ペイント: U. S. Pat. 4, 732, 941
- 7) 関西ペイント: Brit. Pat. 2, 179, 047
- 8) 関西ペイント: W. G. Pat. 3, 622, 566
- 9) K. E. J. Barrett: "Dispersion Polymerization in Organic Media", John Wiley & Sons, London (1975)
- 10) 柴田 稯: 高分子加工, 21, 331 (1972)
- 11) 村田耕一郎: 最新工業塗装技術, 幸書房(1977) p. 136
- 12) ICI: 特公昭 40-7047, 40-19186, 43-23350他
- 13) Rohm & Haas: 特公昭 36-10488, 38-16760他
- 14) Du Pont: U. S. Pat. 3, 405, 087他
- 15) BASF: U. S. Pat. 3, 551, 525他
- 16) Celanese Coating: 特開昭46-5237他
- 17) Cook Paint and Varnish: U. S. Pat. 3, 365, 414他
- 18) Ford Motors: 特公昭 47-8537, 47-11838他
- 19) 関西ペイント: 特公昭 57-46445他
- 20) 薮田元志: 色材協会誌, 63 [4] 209 (1990)
- 21) 柴田輝一, 河村允文: 塗料の研究, No. 118, Sept. p. 17 (1990)
- 22) Yamabe, M.: *Proceedings of 9th International Conference in Organic Coatings Science and Technology*, p. 357 (1983)
- 23) Kojima, G.: *Proceedings of 11th International Conference in Organic Coatings Science and Technology*, p. 113 (1985)
- 24) Munekata, S.: *Progress in Organic Coatings*, 16 p. 113 (1988)
- 25) 旭硝子: 特開昭 57-34107他
- 26) 大日本インキ化学工業: 特開昭 59-102962
- 27) セントラル硝子: 特開昭 61-57609他
- 28) 三井石油化学工業: 特開昭 61-141713他
- 29) 日本メクトロン: 特開昭 63-213508他
- 30) 奴間伸茂(共著): アクリル樹脂の合成・設計と新用途開発, 中部経営開発センター出版部(1985), p. 82
- 31) 奴間伸茂: 色材協会誌「フッ素ポリマーを分散安定剤とする非水ポリマーディスパーションのモルロジー」(投稿中)
- 32) Numa, N., Murata, K., Sasaki, Y.: *Eleventh International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Volume 9-Advances in Organic Coatings Science and Technology Series*, Technomic Publishing Company Inc. (1987) p. 85
- 33) Yabuta, M., Sasaki, Y.: *Organic Coatings, Science and Technology*, 8, Marcel Dekker Inc. (1986) p. 329
- 34) 薮田元志: 1988年度色材研究発表会要旨集, p. 62, p. 124 (1988)