解 説 (テーマ/情報の記録表示方式における最近の進歩)

色材, 66 (8), 494-500 (1993)

磁 気 記 録 材 料

——磁性粒子の分散を中心にして——

竹 内 節*

1. は じ め に

高密度磁気記録の実現に磁性粒子の果たす役割は重要である。磁性粒子の設計は磁気特性を向上させることおよび粒子径を小さくするとか、粒径を揃えるといった粒子の形状を適性化することの2つの方向から行われる。

磁気記録技術の進歩は磁気メディア、磁気ヘッド、回路設計、ドライブ系の精密化等の総合的な改良により、記録の高密度化、信頼性向上を達成させるものである。磁気メディアの磁気特性は特に記録の高密度化のために重要な役割を果たす。

磁気記録システムの記録密度を向上させるために、磁気メディアにどのような磁性粒子が使用されてきたかを図-1に示した。

第2次世界大戦中ドイツにおいて開発された磁気テープの記録波長は約 $100\ \mu\text{m}$ であったが、現在実用されている磁気メディアで最も短いものは $0.4\ \mu\text{m}$ で約 $1/250$ になっている。図には示されていないが、トラックピッチも著しく短くなっており、面記録密度は 10^5 倍のオーダーで向上している。

磁気記録密度はさらに向上していくと予想されるが、記録波長が約 $0.2\ \mu\text{m}$ が塗布型メディアの限界と推定されている。メッキ、スパッター法による金属薄膜メディアを使用すること、記録方式として垂直記録システムを採用することなどにより、さらに高密度記録技術が展開されるであろう。現在金属薄膜系の磁気メディアは実用化されているが、ここでは現在最も多く使われている塗布型磁気メディアの高密度化技術に関し、特に磁性粒子

とその分散技術について述べる。

2. 各種磁性粒子

磁性粒子の磁石としての強さを示す量に飽和磁化 σ_s

図-1 磁気記録システムと記録密度の変遷¹⁾

〔氏名〕 たけうち たかし
〔現職〕 花王(株)栃木総合研究所部長
〔趣味〕 ゴルフ、庭いじり
〔経歴〕 1965年東北大学大学院博士課程卒、同年花王(株)入社、東京研究所、和歌山研究所を経て、1978年より栃木研究所勤務。専門は界面化学、コロイド化学

平成 5.6.1 受理

Materials for Magnetic Media—Magnetic Particles and its Dispersion Technology—
Takashi TAKEUCHI

* 花王(株) 栃木総合研究所
栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2606 (〒321-34)

と抗磁力 H_c がある。飽和磁化は物質定数であり磁性粒子を構成する化学組成により一義的に決まり、粒子の大きさや形状が変わっても一定の値を有する。ガンマ-酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) であれば 78 emu/g, アルファ-鉄 ($\alpha\text{-Fe}$) であれば 216 emu/g という固有の値をもつ。一方、抗磁力は粒子の形状によって変わり、磁気記録に必要な大きさの抗磁力を得るため針状とか板状の特定の粒子形として用いる。

磁気メディア上に記録される1ビット当たりの磁化量は使用する磁性粒子の飽和磁化の大きさに比例し、高密度記録のためには磁化量が多い方が有利である。最近の最密度記録対応の磁気メディアでは、その多くに主要成分が $\alpha\text{-Fe}$ からなる金属粉を使用している。周知のように $\alpha\text{-Fe}$ は空気中の酸素により酸化されやすいので、 $\alpha\text{-Fe}$ の粒子表面にナノメートルオーダーの薄い酸化被膜の保護層を形成させる技術が重要になる。

酸化鉄系化合物で強磁性を有するものはマグネタイト (Fe_3O_4) およびガンマ-酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) であるが、これらはいずれも立方晶であり、これらを直接針状粒子として合成することはできない。鉄を含む化合物の針状粒子を作り、この形状を保ちながら化学変化させて Fe_3O_4 または $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とする技術が開発された²⁾。現在、工業的に生産されている針状の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は第1鉄塩の水溶液にカセイソーダを添加して結晶を析出させる際、温度、各種イオン種の濃度、pH、搅拌条件等をコントロールして結晶形が斜方晶形の針状のゲーサイト微粒子 ($\alpha\text{-FeOOH}$) を作り、これを還元して Fe_3O_4 として、さらにこれを酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ としている。

針状の粒子径の揃った $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得るためには、出発物質の $\alpha\text{-FeOOH}$ の粒度分布がシャープでさらに還元、酸化の工程で変形、破砕等が起きにくい特性をもつものを合成することが重要である。

現在、工業的に最も多く使用されているコバルト被着ガンマ-酸化鉄 (Co 被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は CoCl_2 , FeCl_2 等の水溶液に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を懸濁させた後アルカリを添加して粒子表面上に水酸化物を均一に析出させ、ろ過、乾燥、水酸化物のコバルトフェライト化反応、粉碎して得られる。

高密度磁気記録メディアに使用される金属粉の製造法はいろいろあるが、一般的には針状の酸化鉄粒子を高温下で水素還元して製造される。この金属粉の製造では、高温下の還元工程で粒子の融着による形状の変化を防止する技術、および還元終了後 $\alpha\text{-Fe}$ 粒子表面に薄くて緻密な酸化物被覆を形成させ、内部の鉄の酸化を防止するための技術が重要である。

鉄系磁性粉は形状が針状であるが、高密度磁気メディア用に開発されたバリウムフェライトは六角板状である。これはガラス中で粒子を析出させる製法上により、板径 0.1 μm 程度の粒子径のそろったものが調整できるといわれている。バリウムフェライトは磁化容易軸が板面に対して垂直方向にあり、塗布型磁気メディアを作製したとき、粒子の板面を塗布面に平行に並べて配向するため垂直記録メディアになる。バリウムフェライトの磁気特性は飽和磁化が約 63 emu/g であり、低周波における記録再生の出力は大きくないが、垂直磁化成分が大きいため高周波領域での出力の低下が小さく高密度記録に適した磁気メディアとなる。3.5 インチのフロッピーディスクで 4 MB の記録容量のものが開発されている。

塗布型磁気メディアに使用されている磁性粒子および研究されている主要な磁性粒子について、その特性とどのような種類の磁気メディアに使用されているかを表-1 に示した。

既に述べたように、鉄系の磁性粒子は軸比 5~10 の針状であり、バリウムフェライトは板状の微粒子である。高密度磁気記録に適した磁気メディアを作製するため、これら磁性粉はますます微粒子化しなければならない。これらを磁性塗料中によく分散させ、磁性塗膜中の充填度を大きくし、適当な配向をさせなければ磁性粒子の持っている特性を十分に発揮させることができない。磁性粒子が著しく小さいこと、特殊な形状をしていることは、高分散させるためには不利になっており高分散化技術の開発が必要である。

3. 高密度磁気メディア用磁性粒子の設計

磁気記録システムは記録密度と記録再生時の信頼性の向上を目指して開発が進められてきており、今後さらに改良されていくであろう。高密度磁気記録メディアの設計に磁性粒子は重要な役割を果たす。磁気メディア上での記録波長が数 μm のオーダーより短くなると、磁性層の表層に形成される S-N 磁石が隣接する磁石と反発し合う減磁界の影響が急激に増大する (記録減磁)。磁気記録の再生では磁性層表面のもれ磁束はサブミクロンのオーダーであり、ヘッドメディア間の空隙を十分に小さくしなければ磁気ヘッドでもれ磁束を感知することができない。磁性層表面の平滑性を向上させ、ヘッドタッチを良好にしてスペーシング損失といわれる再生出力の低下を小さくする努力がなされる (スペーシング損失低減)。また、磁気メディアの不均一性から生じる記録エラーを少なくするため S/N 比 (S は記録信号の出力, N はノイズ出力) を向上させる必要があるが、この

表-1 磁気記録媒体用磁性粒子の特性と用途

材料 特性	酸 化 物					非 酸 化 物		
	γ -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Co- γ -Fe ₂ O ₃	CrO ₂	BaO·6 Fe ₂ O ₃	Fe ₄ N	Fe ₃ C ₂	メタル (Fe)
結 晶 構 造	スピネル	スピネル	スピネル	ル チ ル	ヘキサゴナル	ペロプスカイト	C 2/c Mn ₅ C ₂	立 方 晶
粒 子 形 状	米粒状・針状	針 状	針 状	針 状	板状・針状	針 状	針 状	針 状
粒径 (μm)	0.4~0.8	0.4~0.8	0.2~0.6	0.2~0.6	0.1~0.3	0.2~0.4	0.2~0.8	0.1~1.0
色	茶	黒	黒 茶	黒	赤 茶	黒	黒	黒
耐食性 (安定性)	良	やや不良	良	やや不良	良	やや不良	不 良	不 良
磁 性	フェリ	フェリ	フェリ	フェロ	フェリ	フェロ	フェロ	フェロ
キュリー点 (K)	948	858	793	393	723	761	<523	1043
保磁力 (O _e)	~450	~500	~1000	~700	~2000	~1000	~800	700~2100
飽和磁化 (emu/g)	~72	~82	~78	~80	~58	~130	~100	~150
用 途	オーディオ (N) FD	オーディオ (N)	オーディオ (H) VTR テープ FD HD	オーディオ (H) VTR テープ	FD 8mm VTR テープ	開発段階	開発段階	オーディオ (M) DAT 8mm VTR テープ コンピューター テープ ビデオフロッピー

表-2 高密度磁気記録のための磁性層の設計

高密度記録のためのポイント	磁性粒子, 磁性層の設計
記録減磁低減	抗磁力 H_c の向上 飽和磁化 σ_s の向上 磁性層の薄膜化
ヘッド-メディア間 スペーシング損失低減	磁性粒子の微粒子化 磁性層表面の平滑化
S/N 比向上	磁性粒子の微粒子化 飽和磁化 σ_s の向上 磁性粒子の配向 磁性粒子の高充填

ためには磁性粒子の磁気特性を向上させると同時に微粒子化して、その微粒子の磁性塗膜中での充填度を大きくすることが有効である (S/N 比向上)。

高密度磁気記録に適したメディアの設計のポイントとそのための磁性層, 磁性粒子に必要なとされる特性について表-2 にまとめて示した。磁石としての特性の大きい磁性粒子を微粒子として、これを高分散させて使うことがさまざまな点から高密度記録メディアの作製に有効であることがわかる。

針状磁性粒子を使用したメディアでは、ヘッドの走行方向に針状粒子を整然と並べて充填密度を大きくするのがよい。たとえば、針状磁性粉をマッチ棒と考え

たとき、これをマッチ箱に並べて入れて一杯に詰め込むような状態が理想的である。現実には磁性粒子は著しく小さく、自発磁化やその他の相互作用による凝集力のため完全に単分散させることは困難であり、さらに磁場配向が十分にできないなどのことにより充填, 配向は不十分である。市販されている 8mm VTR テープのうち、性能がよいとされているものの磁性層の断面の SEM 写真を図-2 に示したが、針状粒子の分散, 配向は理想的な状態からは程遠いことがわかる。磁性粒子の製造, 磁性塗料の配合および塗料化, 塗工, 磁性粒子の磁場配向など技術改良の余地の大きいことがわらう。

4. 磁性粒子の分散

塗布型磁気メディアはいわゆる溶剤型塗料に属する磁性塗料をポリエステルフィルム等の基板に塗布, 乾燥後表面平滑化処理をして製造される。磁性粒子の分散は塗料中の顔料の分散と同様の考え方で行われるが、先にも述べたように粒子径が小さく、特殊な形状をしていることと要求される分散度が極めて高いため種々の工夫が必要となる。

磁性粒子の分散には油性分散剤の添加は有効であるが、分散に必要な量を安易に添加すると塗膜物性を劣化させるから使用量は厳しく制限を受ける。分散剤は塗膜中でその一部は磁性粒子表面に吸着し、残りがバインダーマトリックス中に溶解しないしはコロイド状に分散し磁

図-2 8mmVTR テープの磁性層断面の SEM 写真

性塗膜の物性を変化させる。分散剤添加量が多いほどバインダーマトリックス中に存在する割合が、大きくなるから塗膜物性への影響が顕著になる。

分散剤分子を磁性粉表面に化学的に反応させて固定した表面処理磁性粉も開発されている。磁性粉表面のヒドロキシル基または活性点にシランカップリング剤のような反応性表面処理剤を適当な反応条件下で反応させることにより、塗料および塗膜中で表面処理剤が脱着しない表面処理磁性粒子を調整することができる。十分な分散効果を得るためには通常のシランカップリング剤ではできず、磁性塗料の配合組成に応じた特別に分子設計した表面処理剤が必要である。

磁性塗料のバインダーとしてはポリウレタン、各種変性塩ビ酢ビポリマー、ニトロセルロース等から2種類以上を組み合わせ使用されることが多い。バインダーの極性は磁性粒子の分散に大きな影響をおよぼす。またその分子量によっても影響を受け、塗膜物性が許容できる範囲内で分子量を小さくすることも分散性を向上させるために有効である。

磁性塗料の製造は高分散のための多くの混練工程およびろ過工程を経て行われる。標準的なプロセスは次のようである。

最初のプロセスは堅練りと呼ばれるが、磁性粒子および帯電防止剤として配合されるカーボンブラック等の粉体粒子を少量のバインダー、溶剤と混合して、高粘度配合物をニーダー等を用いて高剪断力で混練して、堅い凝集体を解砕する。このプロセスで解砕されなかった凝集体は、後続の混練プロセスで時間をかけても解砕されないため、塗料配合に応じて粘度、混練時間、混練機の最適化を行い、十分に凝集体を解砕しておく必要がある。

次いで、この混練物を適当な粘度になるよう希釈してからサンドミル等により高剪断速度で混練して、磁性粒子および他の粉体粒子の分散を進める。一般に混練時間とともに分散度が向上するが、一定時間を過ぎると再凝集が起こり分散度が低下するから塗料配合、混練機種に応じた最適混練時間を選定しておく。次に塗工に適した粘度まで希釈を行うが、希釈時に磁性粒子の凝集が起こるので、これを防ぐため適当な混練を続ける。以上の混練工程を踏んでも未分散物が少量残るので、これを最小1 μm 程度の孔径のフィルターでろ過して磁性塗料ができ上がる。

最初に高粘度配合物を高剪断力で混練すること、そして最後に微少な孔径のフィルターでろ過することなどが磁性塗料製造上の特徴である。

磁性塗料の分散度の評価はいろいろな方法の中から目的に応じて適当なものを選んで行われる。1つの方法だけでは正確な評価ができず、2つ以上の方法による評価により総合的に判定することが多い。主に評価法は次のようなものがある。

電顕法：塗膜の表面および断面を2万倍程度のSEMで観察する。手数がかかるが、かなり正確な評価ができる。

光学顕微鏡法：塗膜表面を200倍程度の顕微鏡で観察する。全体の分散状態と未分散物(凝集体)の有無の評価ができる。

光沢度：塗膜表面の反射率を測定する。最も簡単な評価法であるが、同一塗料の分散度の相対評価に有効である。

塗料粘度：磁性粒子の分散が進行するとともに、塗料粘度が変化する。磁性塗料中の分散の進行をチェックするために利用できる。磁性粒子分散系の粘度のズリ速度による変化等を調べて凝集構造を推定する研究に利用されることも多い。

塗膜の磁気特性：磁性塗膜の印加磁場-磁化曲線(B-H曲線)を測定して磁性粒子の配向充填状態を評価する。磁性塗料の分散の良否の推定もできる。

電磁変換特性：出力、S/N比、出力の周波数変化等さまざまな特性値により塗膜中での磁性粒子の充填状態、塗膜表面の平滑性を評価できる。また磁性塗料の分散の良否の推定もできる。

5. 磁性粒子の分散に関する研究

磁性粒子の分散性向上に関する技術開発は多く行われ

ているが、これを定量的に扱った研究の報告は意外に少ない。企業内での研究が多いこと、分散技術の蓄積が職人的な経験に依存するところが大きいこと、磁性粒子の種類が絶えず更新され、データーの積み重ねができないことなどが、その理由であると思われる。

ここでは、網羅的な調査によるものでなく断片的になるが、磁性粒子の分散に関する興味あるいくつかの研究について述べる。

磁性塗料中の高分子バインダー分子の磁性粒子表面への吸着が、その分散に大きな影響を与えることが角谷らによって指摘され、これを実証する多くの研究が報告されており、既にその一部は本誌でも紹介されている³⁾。

磁性塗料に 50 Oe 程度の弱い磁場を数分間隙で印加したときの磁性粒子の磁場方向への配向速度、および配向が終了したときの磁化の強さを測定して分散の良否を評価する方法を考案し、磁性粒子の分散が高分子バインダーの分子構造にどのように関係するかを詳しく調べバインダーの吸着量に大きく依存することを確認した。

磁性粒子表面への高分子バインダー分子の吸着は分子に導入した親水性置換基の種類と置換度によって変わり、分散のための最適の置換度は $-\text{SO}_3\text{H}$ では 0.1~1.0 モル%, $-\text{COOH}$ では 0.5~2.0 モル%, また、 $-\text{OH}$ では 4~6 モル%であり、 $-\text{SO}_3\text{H}$ の導入が分散の向上にきわめて有効であることを見出した。

これらの研究は磁性塗料用高分子バインダーの分子設計に大変役立つものと考えられる。

油性分散剤の添加により、分散性の向上を計ることはできるが、これを安易に使うと塗膜物性を悪化させることは前節で述べた。この問題点を克服するため磁性粒子表面へ吸着して、脱着しない表面改質剤を用いて磁性

粒子の分散性を向上させる技術開発がされている⁴⁾。表面改質剤の粒子表面への固着させるために、たとえばシランカップリング剤のトリエトキシシラン基を利用し、分散性向上のために疎水残基の分子構造を種々変化させるものである。末端にアミノ基、エポキシ基等の官能基をもつシランカップリング剤をカルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基等をもつ分子量数百~数千の各種化合物と反応させて表面処理剤として用いて磁性粒子の表面改質を行えば磁性塗料の分散性を著しく向上させることができる。分散性の向上に主眼をおくときは比較的低分子量の表面処理剤を使用し、塗膜物性の向上に主眼をおくときは比較的高分子量の変性剤が適しているといわれる。

これらの研究の展開としては疎水残基とマトリックスポリマー分子との相互作用を強くするための研究が待たれる。

4 節においても述べたように磁性塗料の製造では混練プロセスが重要である。特に、ニーダー、プラネタリーミキサー等で堅練りといわれる、磁性粒子に対して少量のバインダーと溶剤を加えて高粘度配合物を高剪断力で練るプロセスをどのような条件で行うかが最終塗料の特性に影響する。寺下らにより Co 被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、メタル粉等の分散に与える混練条件の影響が調べられている⁵⁾。

磁性粒子懸濁液中では粒子間引力により凝集体を形成している。金井らはその凝集構造がどのような性質のものであるか調べるためレオロジー的な解析を行っている⁶⁾。磁性粒子および同じ磁性粒子を熱処理によって非磁性化した粒子のそれぞれの懸濁液につき、貯蔵弾性率の濃度依存性は図-3a に示す通りである。これを次式に従ってプロットすると図-3b のようになる。

図-3a

図-3b

図-3 粒子懸濁液貯蔵弾性率の濃度依頓性
◆: 磁性粒子, ◇: 非磁性粒子

$$G' = K \left(\frac{C - C_c}{C_c} \right)^n$$

ここで G' は貯蔵弾性率, C は粒子濃度, C_c は系に弾性の発現する濃度 (いわゆる限界濃度) である。

図-3 b の二本の直線の縦軸方向の差が, 磁性粒子の凝集体と非磁性粒子のその凝集体の堅さの差違であると推定される。

この結果は, これら懸濁液は剪断下でフロックという構造単位を形成していて, 凝集ネットワークもこのフロック単位で起こると仮定するネットワークの統計理論 (percolation 理論) によって説明されることを示している⁷⁾。

金井らはさらに, 非常に高い剪断力を磁性粒子懸濁液に印加すると, 凝集構造の一部が分断し, それに伴ってフロックが広がり, 系の粘弾性が増大することをレオロジー測定の結果を用いて示している⁸⁾。体積分率の増大したフロック構造は, 静置下には粒子間結合形成とともに再び収縮する。構造の収縮は緩やかな撹拌により促進される。分散安定化の不十分な磁性塗料でこれは特に顕著に現われる現象として, しばしば低剪断速度での撹拌がむしろ磁性塗料の劣化を加速することがある。高剪断による分散状態は, 放置すれば直ちに網目構造を形成し, その網目に支えられて一時的に安定化する。しかし, ゆるい撹拌下においては, その支えが崩壊して磁性粒子懸濁液のより安定な状態, すなわちより緊密な凝集に移行してしまう⁹⁾。この凝集構造モデルは凝集懸濁液の以上のような挙動について定性的な説明を与えている。

高密度記録対応の磁性粒子としてメタル粉やバリウムフェライトがあるが, これらは一層微粒子化されるであろう。メタル粉の粒径は長軸径 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$, 短軸径 $0.02 \mu\text{m}$ 程度のものも実用化されつつある。これらの微粒子を十分に分散させて, すぐれた性能を引き出すためには単一の技術ではできず, 配合成分, 配合処方, 塗料化条件等を最適化しなければならない。

本節の始めに, 磁性粒子の分散を向上させるための高分子バインダーの設計の研究を紹介したが, これをさらに実用的な観点から, 種々の問題点を克服して, 高分散のための高分子バインダーの研究開発が行われている¹⁰⁾。

この高分子バインダーの基本骨格は, ポリ塩化ビニル樹脂に適当量のスルホン酸基とヒドロキシル基をペンダントに導入したものである (図-4)。通常のポリ塩化ビニル樹脂では加熱時に脱塩酸反応を起こし, これは特にメタル粉を使用した磁気メディアの劣化を促進するが,

図-4 高分散バインダーの基本構造 (モデルポリマーによる検討の結論)

この脱塩酸反応を抑えるため主鎖中の二重結合を極力少なくすること, また, 主鎖から連結基を介してスルホン酸基を導入することにより脱塩酸反応への影響をなくしている。さらに, ヒドロキシル基についても適当な連結基を介して主鎖につなぐことによってポリイソシアナートによる硬化反応をしやすくするなど多くの工夫がなされている。

この変性ポリ塩化ビニル樹脂は微粒磁性粒子を使用する磁気メディア用高分子バインダーとして優れた特性を示すといわれている。

6. おわりに

塗布型磁気メディアに使用される磁性粒子につきその磁気特性, 形状の特徴を述べた。また, その分散に関し高度の分散技術が必要であることを述べた。ここでは記述を省いたが, 磁性塗料には磁性粒子以外の微粒子に研磨材としてアルミナ, 帯電防止剤としてカーボンブラック等が必ず配合される。いうまでもなく, これらの微粒子についても厳しい分散のコントロールが必要である。カーボンブラックの最適の分散はむずかしく, できるだけ少量の配合で最大の効果を得るため慎重に分散工程が検討される。磁性粒子の分散に関する研究については特徴的なものをいくつか紹介した。

磁性粒子は磁気特性, 粒形および粒径に関し, さらに高密度対応のものが設計され開発されるであろう。これらは十分に分散させる技術をはじめ, 使いこなす技術が伴わなければその優れた性能を引き出すことができない。この両技術が平行して開発されていくことが, 一層重要になっていくであろう。

引用文献

- 1) 玉井公則: 精密工学会誌, 56, 2182 (1990)
- 2) 特公昭 26-7776
- 3) 角谷賢二, 松本恒隆: 色材, 58, 211 (1985)
K. Sumiya, K. Nakamae, T. Matsumoto, S. Watatani and F. Hayama: FERRITES, Proceeding of the 3rd International Conference, 566 (1980)

- 特開昭 58-67758
K. Sumiya, N. Hirayama, F. Hayama and T. Matsumoto : INTERMAG '84, BP-14 (1984)
K. Nakamae, K. Sumiya, T. Matsumoto : *Progress in Organic Coating*, 12, 143 (1984)
松本恒隆 : 高分子, 33, 637 (1984)
中前勝彦 : 表面, 25, 401 (1987)
- 4) 特開昭 58-155703, 特開昭 59-79433, 特開昭 59-139134, 特開昭 59-139135, 特開昭 59-180830
5) 寺下敬次郎, 宮南 啓 : 化学工学論文集, 15, 747 (1989)
御堂勇治, 鈴木 宏, 坂本和徳, 寺下敬次郎 : 粉体工学会誌, 29, 676 (1992)
- 6) 金井宏行 : 塗装工学, 24, 330 (1989)
7) H. Kanai, R. C. Navarrete, C. W. Macosco and L. E. Scriven : *Rheol. Acta*, 31, 333 (1992)
A. S. Michaels and J. C. Bolger : *I & EC Fundam*, 1, 153 (1962)
8) 金井宏行, 甘利武司 : 日本レオロジー学会誌, 19, 214 (1991)
9) 金井宏行 : 塗装工学, 27, 242 (1992)
10) 中村栄太郎 : 日化協月報, 45, No. 10, 24 (1992)
日本ゼオン技術資料 MR-110 (磁気テープバインダー用樹脂)
-